

Die Wiederaufarbeitung von Brennstoff aus dem ersten
defekten KNK II-Brennelement in der MILLI

H.-J. Bleyl

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH

Institut für Heiße Chemie

Postfach 3640, D-7500 Karlsruhe

Zusammenfassung

Der Brennstoff aus 32 KNK II-Brennstäben wurde in der MILLI nach dem PUREX-Prozeß wiederaufgearbeitet. Zur Anwendung kamen 3 Extraktionszyklen: Kodekontamination, Uran-/Plutonium-Trennung und Uran-Feinreinigung. Die Produkte wurden zwecks Weiterverarbeitung zu neuem KNK II-Brennstoff an die Firmen Nukem und Alkem weitergegeben.

Abstract

In MILLI reprocessing of fuel from 32 KNK II-pins was carried out. 3 extraction cycles were applied: co-decontamination, U-/Pu-separation and purification of uranium. The products were shipped to refabrication of KNK II fuel by Nukem and Alkem companies.

Zur Wiederaufarbeitung standen 32 Stäbe aus dem Brennelement NY 208 BN zur Verfügung. Der Brennstoff war 65 Vollasttage im Einsatz gewesen und hatte dabei einen Abbrand von im Durchschnitt 11.650 Mwd/t erreicht. 25 Monate später erfolgte die Wiederaufarbeitung des Core- und Blanket-Materials.

Das Ziel der Wiederaufarbeitung bestand vor allem darin, Uran und Plutonium für eine erneute Verwendung bereitzustellen. Mit deren Wiederaufarbeitung zu neuem Brennstoff sollte das Schließen des Brennstoffkreislaufs demonstriert werden.

Die Wiederaufarbeitung erfolgte nach dem PUREX-Prozeß. Dessen Eignung für Brennstoffe aus thermischen Reaktoren ist in der MILLI bis zu hohen spezifischen Aktivitäten nachgewiesen worden. Im vorliegenden Fall waren Vergleiche mit Brennstoff eines schnellen Reaktors nur auf relativ niedrigem Aktivitätsniveau möglich und daher keine Schwierigkeiten zu erwarten, was sich als zutreffend erwies. Nach der Auflösung des Brennstoffs in 7 M Salpetersäure wurden 3 Extraktionszyklen angewandt, um die Produkte zu erhalten:

- ein Kodekontaminationszyklus,
- ein Uran-/Plutonium-Trennzyklus und
- ein Uran-Feinreinigungszyklus.

Im Folgenden werden manche Einzelheiten des Vorgehens näher erläutert und zugleich über die Ergebnisse berichtet.

Beim Kodekontaminationszyklus wurden 3 Extraktoren eingesetzt: HA(10), HS(14) und HC(16), in Klammern deren Stufenzahl. Die Brennstofflösung (HAF) hatte die in Abb. 1 angegebene Zusammensetzung, darüberhinaus war ihr wegen des Fluoridgehaltes noch Aluminium bis zur gleichen Molarität zugesetzt worden. Hingewiesen sei noch auf die 3 M Salpetersäure von HSS und HCX2, sowie auf die genannten Flußverhältnisse.

Verlauf und Ergebnisse des Kodekontaminationszyklus sind aus den Konzentrationsprofilen in Abb. 1 abzulesen. Für Uran, Plutonium und Protonen gilt der Ordinatenmaßstab [g/l], für die Spaltprodukte ist dort deren mit

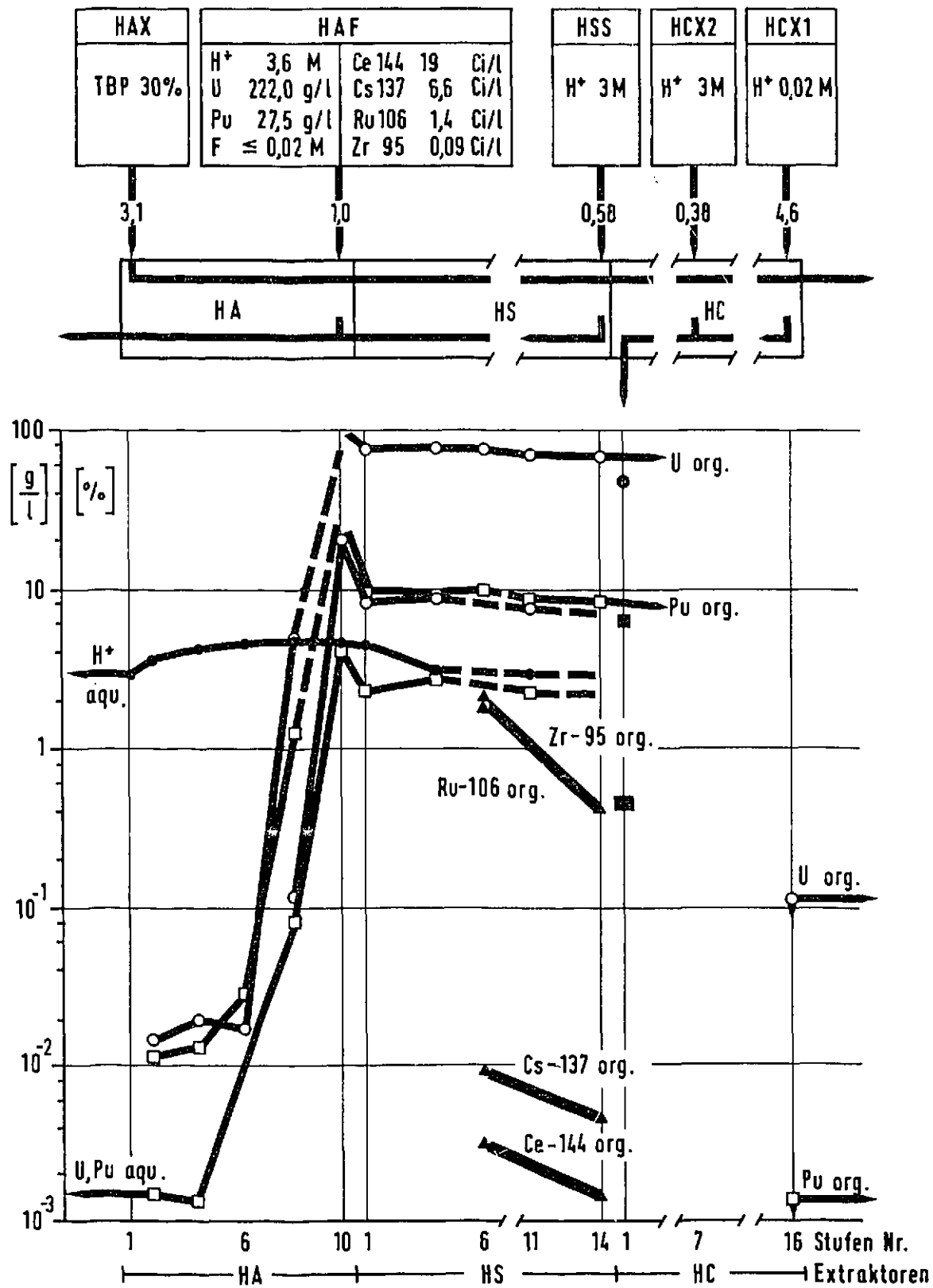


Abb. 1: Fließschema und Konzentrationsprofile des Kodekontaminationszyklus

Uran bzw. Plutonium noch vergesellschafteter Anteil [%] angegeben. Es ist zu erkennen, daß Uran und Plutonium bei einem Säureprofil zwischen 3 und 4 M weitgehend extrahiert werden. Die Plutonium-Konzentration von ca. 1 mg/l am Auslauf der wässrigen Lösung bedeutet einen Verlust in den Waste von <0,01 %. Die Spaltprodukte andererseits sind in der Extraktionsmittellösung beim Verlassen des Extraktors HS bis auf kleine Anteile von Uran bzw. Plutonium abgetrennt worden. Für 4 Nuklide ergaben die Messungen: von Zirkon-95 und Ruthen-106 verblieben 0,4 %, für Cäsium-137 und Cer-144 wurden noch 10^{-2} bis 10^{-3} % festgestellt. Schließlich geht aus den eingetragenen Konzentrationen von Uran und Plutonium in den Ausläufen des Extraktors HC hervor, daß die Rückextraktion der Metalle weitgehend erfolgte. Die Säurestärke der Produktlösung betrug 0,5 M.

Nach Erhöhen der Salpetersäurekonzentration auf 2 M wurde die Produktlösung des 1. Extraktionszyklus in den Uran-/Plutonium-Trennzyklus eingespeist. Hier ging es neben der Trennung dieser Elemente auch um die weitergehende Reinigung von den Spaltprodukten. Der Zyklus umfaßte 5 Extraktoren: 1A(9), 1AS(7), 1BX(12), 1BS(4) und 1C(16). Bemerkenswert an den Betriebsergebnissen des Extraktors 1A war, daß die Plutoniumverluste in den Waste <0,1 % betragen. Damit erwiesen sich die Bedingungen des Extraktors HC auch bezüglich der Wieder-Extrahierbarkeit des Plutoniums als günstig. Bei den Spaltprodukten Zirkon-95 und Ruthen-106 lagen die Trennfaktoren bei 10^2 .

Die Verfahrensweise bei der Uran-/Plutonium-Trennung ist in Abb. 2 wiedergegeben. Der Extraktor 1BX war mit Elektroden ausgestattet, so daß die Reduktion der Wertigkeit des Plutoniums elektrochemisch initiiert werden konnte. Die angewandten Stromstärken betragen zwischen 250 mA in Stufe 1 und 50 mA in Stufe 12. Mit der Lösung 1 BXS wurden nur 0,2 M Hydrazin und 0,1 M Salpetersäure zugeführt.

Die Profile im Extraktor 1BX (Abb. 2) zeigen eine steile Abnahme der Plutoniumkonzentration über mehr als 4 Größenordnungen bei etwa gleichbleibender Konzentration des Urans. Das in die wässrige Lösung überführte Plutonium wurde anschließend im Extraktor 1 BS erneut mit Extraktionsmittellösung kontaktiert, wobei das mitgeführte Uran um etwa 2 Größenordnungen abgereichert werden konnte. Für den Umfang der Uran-/Plutonium-Trennung ist das ebenfalls wiedergegebene Profil der Salpetersäure von großer Bedeutung.

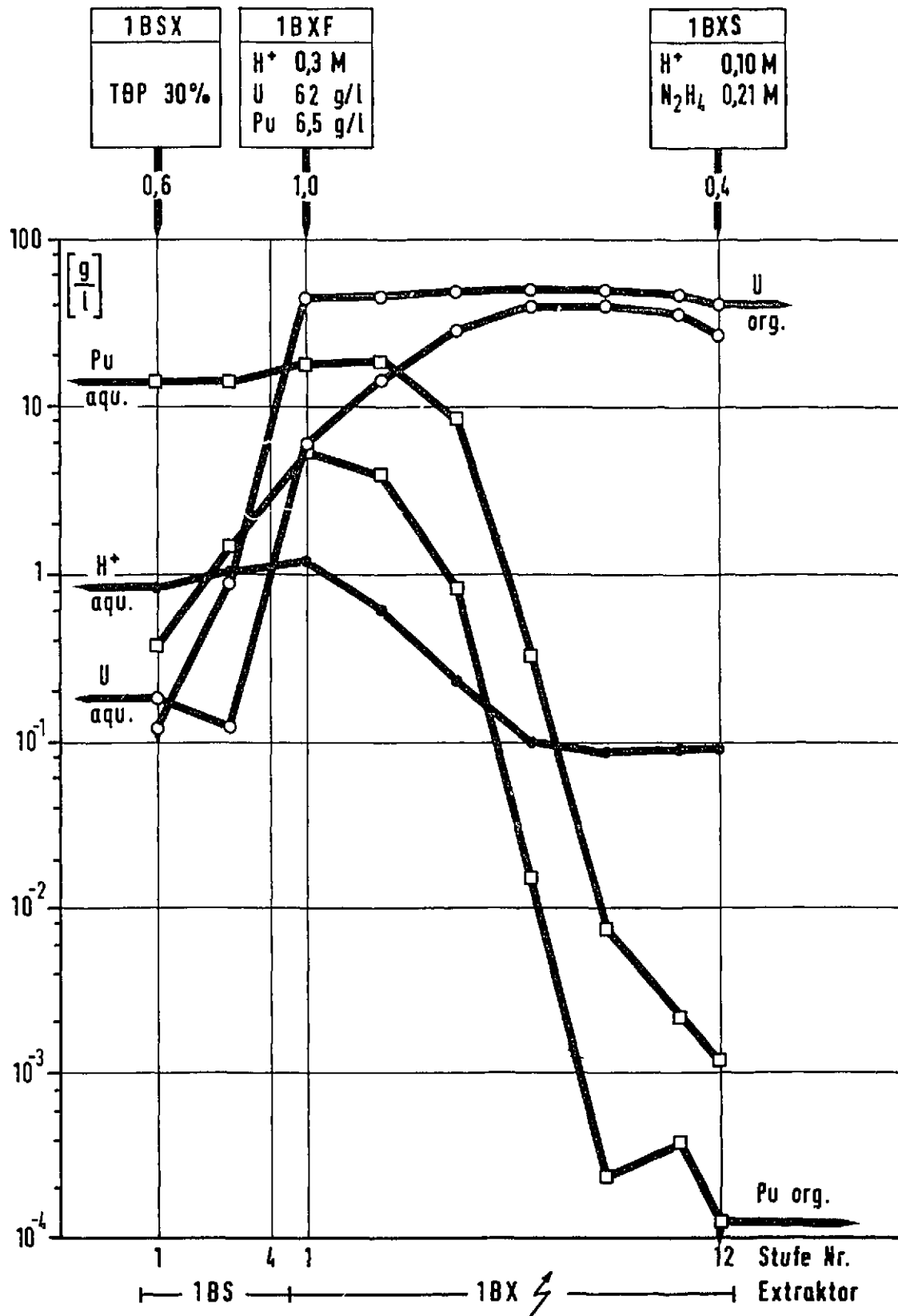


Abb. 2: Fließschema und Konzentrationsprofile der Extraktoren 1BS und 1BX des Uran-/Plutonium-Trennzyklus

Die aus dem Extraktor 1 BS erhaltene wässrige Plutoniumlösung entsprach bezüglich ihrer Aktivität an Spaltprodukten den gewöhnlich festgelegten Spezifikationen für das Endprodukt. Lediglich der Anteil des Urans mit 1,3 % übertraf das Ziel von 0,3 %, was aber hier keine Bedeutung hatte, da die Weiterverarbeitung bei der Brennstoffherstellung ohnehin nach einem Kopräzipitationsverfahren für Uran und Plutonium vorgesehen war. Die Zusammensetzung der Plutonium-Produktlösung nach deren Aufkonzentrieren ist in Tab. 1 aufgelistet, zusammen mit den gegenüber der Brennstofflösung erreichten Trennfaktoren. Die Lösung wurde von der Firma Alkem übernommen.

Tab. 1: Plutonium-Produktlösung sowie Trennfaktoren in Bezug auf die Brennstofflösung

		Trennfaktoren
Pu	234 g/l	-
U	3,0 g/l	$6,3 \cdot 10^2$
HNO ₃	6,2 M	-
Ru-106	100 µCi/l	$1,2 \cdot 10^5$
Zr-95	30 µCi/l	$2,6 \cdot 10^4$
Cs-137	20 µCi/l	$1 \cdot 10^6$
Sm, Eu, Gd, Dy	< 1 ppm	
Nb, Mo, Ag, Sn	≥ 10 ppm	

Im Uran-Feinreinigungszyklus mußten wiederum Uran-/Plutonium- und Uran-/Spaltprodukt-Trennungen durchgeführt werden. Der Zyklus bestand aus den Extraktoren 2D(9), 2DS(7) und 2E(16). Vom chemischen Fließschema ist vor allem die in den Extaktor 2DS eingespeiste und zum Extraktor 2D weitergeführte Uran-IV-Lösung charakteristisch. Das Verfahren führte zu einem spezifikationsgerechten Produkt. Die konzentrierte Uran-Produktlösung hatte die in Tab. 2 angegebenen Bestandteile und wurde an die Firma Nukem weitergegeben. Die genannten Trennfaktoren sind wegen der hohen Werte als Bereiche aufgeführt.

Tab. 2: Uran-Produktlösung, sowie Trennfaktoren in Bezug auf die Brennstofflösung

		Trennfaktoren
U	388 g/l	-
Pu	0,3 mg/l	$1,6 \cdot 10^5$
HNO ₃	0,1 M	-
Cs-137	0,9 μ Ci/l	10^6 - 10^7
Ce-144	0,3 μ Ci/l	10^7 - 10^8
Fe	20 ppm	-
Co, Ni	< 10 ppm	-

An der Wiederaufarbeitung des Kernbrennstoffs aus dem KNK II waren seitens des Instituts für Heiße Chemie Herr Dr. W. Ochsenfeld sowie die Mitarbeiter der MILLI und der Prozeßanalytik beteiligt. Weitere Beiträge leisteten Kollegen von den Heißen Zellen und aus der Gruppe Analytik des Instituts für Radiochemie.