

D: 8209066242

Wiederaufarbeitung von KNK II-Brennstäben in der MILLI

H.-J. Bleyl, W. Ochsenfeld, Institut für Heiße Chemie,
Kernforschungszentrum Karlsruhe

932853266 DE 358400

Der Karlsruher Natriumgekühlte Kernreaktor II ist ein schneller Reaktor. Es wird dort oxidischer Brennstoff verwandt. Das im Institut für Heiße Chemie aufgearbeitete Material bestand vor der Reaktorstandzeit im Bereich des Cores aus Uran- und Plutoniumoxid (U-Anreicherung 93%, Pu-Anteil 30%) und im Bereich des Blankets aus Uranoxid abgereicherten Urans. Hergestellt wurde der Brennstoff von den Firmen ALKEM und Belgo Nucleaire Anfang der 70er Jahre durch mechanisches Mischen der Oxide nach einem aus heutiger Sicht veralteten Verfahren. Die untersuchte Charge stammte aus einem Brennelement, das im Juni 1979 entladen wurde. Bis dahin war ein Abbrand von 1,3% erreicht. Die Wiederaufarbeitung begann 23 Monate später.

Mit der Wiederaufarbeitung des KNK-Brennstoffs war vor allem ein Ziel verbunden: Uran und Plutonium sollten rezykliert werden. Dabei ging es nicht um die Rückführung großer Mengen, sondern um die Demonstration der Rezyklierbarkeit und um den geschlossenen Brennstoffkreislauf. Es konnte nicht das Ziel der Arbeiten sein, die Eignung des PUREX-Prozesses für die Wiederaufarbeitung von Brüterbrennstoffen zu überprüfen. Dazu machte die relativ kleine spezifische Aktivität, wie sie sich aus den oben genannten Angaben über Abbrand und Kühlzeit ergibt, den Brennstoff wenig geeignet. (Thermischer Brennstoff mit einer um den Faktor 5 höheren spezifischen Aktivität wurde in der MILLI schon erfolgreich aufgearbeitet)

Der Brennstoff wurde nach dem PUREX-Prozeß aufgearbeitet. Dabei hat man als ersten Schritt das feste Material in eine Lösung zu überführen. Als Lösemittel wurde 7 M Salpetersäure angewandt. Die folgenden Schritte beinhalten das Verfahren der Flüssig-flüssig-Extraktion in sog. Extraktionszyklen mit dem Zweck, die Spaltprodukte von Uran und Plutonium, sowie diese Elemente voneinander zu trennen. Angewandt wurden 3 Extraktionszyklen, nämlich

- ein Kodekontaminationszyklus, der ein U + Pu-Produkt ergab,
- ein U/Pu-Trennzyklus, mit der Pu-Fraktion als Endprodukt,
- ein U-Feinreinigungszyklus für das U-Endprodukt.

Im Folgenden sollen manche Einzelheiten der Wiederaufarbeitung näher erläutert und zugleich Ergebnisse vom Ablauf des Verfahrens berichtet werden.

Beim 1. Extraktionszyklus (vgl. Abb.1) wurden 3 Extraktoren eingesetzt: HA (10), HS (14) und HC (16), in Klammern deren Stufenzahl. In den Extraktor HA wurde die wäßrige Lösung (blau-grün) des Brennstoffs (HAF) in der angegebenen Zusammensetzung eingespeist, zugleich die nicht wäßrige Lösung (rot) des Extraktionsmittels (HAX). Ein weiterer wäßriger Zulauf kam aus dem benachbarten Extraktor HS. Was spielte sich im Extraktor HA bezüglich der eingeführten Lösungsbestandteile ab? Dazu die Erweiterung der Abbildung in Form einer Graphik. Aufgetragen sind die Konzentration (g/l) von U, Pu und HNO_3 in den beiden Lösungen als Funktion der Stufe des Extraktors zu einem einzigen Zeitpunkt (Konzentrationsprofile). Der Zeitpunkt wurde während des stationären Zustandes des Verfahrens gewählt, gibt also die über ca. 50 Stunden andauernden Verhältnisse wieder. Man erkennt, daß die Brennstofflösung schon in der Eingangsstufe in ihrem Gehalt an U (Kreise) und Pu (Quadrate) deutlich reduziert wurde (U von 227 auf 20 g/l, Pu von 27 auf 4 g/l). Die Konzentration dieser Stoffe nimmt im Weiterfluß der wäßrigen Lösung bis auf ca. $1,5 \cdot 10^{-3}$ g/l ab. In der Extraktionsmittellösung lag die U- und Pu-Konzentration immer etwas höher als in der wäßrigen Lösung, sie erreichte am Auslauf ca. 100 g/l für U und ca. 20 g/l für Pu. Vergleicht man die Konzentrationen in den beiden Ausläufen, dann sieht man, daß diese Elemente den Extraktor nahezu

vollständig mit der Extraktionsmittellösung verlassen haben. Die sog. Pu-Verluste in den hochaktiven Waste betragen $< 0.01\%$. Die Spaltprodukte andererseits wurden zu $\geq 99\%$ mit der wäßrigen Lösung ausgeführt (die Abb. enthält keine Angaben darüber).

Im 1. Extraktionszyklus folgte dem Extraktor HA der Extraktor HS. Dort wurde die Extraktionsmittellösung mit 3 M Salpetersäure kontaktiert. Das bewirkte für die gelösten Bestandteile: in der Extraktionsmittellösung reduzierte sich die Konzentration des Urans auf ca. 70 g/l, die des Plutoniums auf ca. 8,5 g/l, in die frisch eingespeiste Salpetersäurelösung wurden Uran und Plutonium aufgenommen. In der Graphik sind außerdem Angaben über 4 Spaltprodukte als Bestandteile der Extraktionsmittellösung enthalten. Die Dreiecke markieren die Anteile (%) von Zr-95, Ru-106, Cs-137 und Ce-144 bezogen auf die mit der Brennstofflösung in den Extraktor HA eingeführten Mengen. Die Anteile waren unterschiedlich hoch und nahmen mit dem Weiterfluß der Extraktionsmittellösung noch deutlich ab. Am Auslauf betrug sie ungefähr 0,5% für Zr und Ru, 10^{-2} % für Cs und Ce.

Schließlich endete der 1. Extraktionszyklus im Extraktor HC. Hier wurden der Extraktionsmittellösung 0,02 M Salpetersäure, die im vorderen Bereich durch Zufuhr von 3 M Salpetersäure auf eine Molarität von ca. 0,25 aufgestockt wurde, gegenübergestellt. Die Wirkung zeigte sich daran, daß die auslaufende Extraktionsmittellösung nur noch $< 0,1$ g U/l und $< 10^{-3}$ g Pu/l enthielt. Uran und Plutonium waren, zusammen mit dem Rest der Spaltprodukte, aus der Extraktionsmittellösung in die Salpetersäurelösung reextrahiert worden. Das hier angewandte Verfahren der Rückextraktion nur mit Salpetersäure, nicht mit Hilfe eines Reduktionsmittels, führte zu einem im nächsten Schritt wiederum gut extrahierbaren Plutonium.

Im 2. Extraktionszyklus ging es um eine weitere Reduzierung der verbliebenen Spaltprodukte und um die Trennung der Elemente Uran und Plutonium selbst. Der Zyklus bestand aus 5 Extraktoren: 1A (9), 1AS (7),

1BX (12), 1BS (4) und 1C(16). Im Folgenden wird nur auf den Betrieb der Extraktoren für die U/Pu-Trennung eingegangen, vgl. Abb.2. Dem Extraktor 1BX wurden die zu trennenden Elemente mit der Extraktionsmittellösung (1BXF) zugeführt. Als Gegenstrom wurde eine wäßrige Lösung von 0,10 M Salpetersäure und 0,21 M Hydrazin eingespeist. Durch alle 12 Stufen des Extraktors wurde elektrischer Strom geleitet, abgestuft zwischen 50 und 250 mA. Es wurde also das elektrochemisch initiierte U/Pu-Trennverfahren durchgeführt. Aus der graphischen Darstellung der Konzentrationsprofile ist zu erkennen, daß in der Extraktionsmittellösung beim Fluß durch den Extraktor die Konzentration des Urans etwa konstant blieb (ca. 40 g/l), während die des Plutoniums von 5 auf 10^{-4} g/l reduziert wurde. Das entspricht einem Trennfaktor von mehr als 4 Größenordnungen. Die wäßrige Lösung enthielt bei ihrem Auslauf ca. 6 g U/l und 16 g Pu/l. Diese Zusammensetzung wurde im sich anschließenden 1BS-Extraktor verändert. Hier wurde die wäßrige Lösung mit frischer Extraktionsmittellösung kontaktiert, wobei sich bei etwa gleichbleibender Konzentration des Plutoniums die des Urans auf ca. 0,1 g/l reduzierte.

Der wäßrige Auslauf des 1BS-Extraktors entsprach bezüglich seiner Aktivität der Spaltprodukte den Spezifikationen der Fa. ALKEM. Lediglich der Anteil des Urans lag darüber (1280 anstatt 300 ppm). Das war im vorliegenden Fall ohne Bedeutung, weil die Refabrikation zu Mischoxid nach einem Kopräzipitationsverfahren durchgeführt werden sollte. Nach Aufkonzentrieren wurde die Lösung ausgeliefert. Sie hatte die in Tab.1 angegebene Zusammensetzung.

Ein 3. Extraktionszyklus war notwendig, um das Uran spezifikationsgerecht herzustellen. Gegenüber dem Produkt aus dem Trennzyklus mußte eine weitergehende Abreicherung des Plutoniums und der Spaltprodukte erreicht werden. Dazu wurde in etwa der 2. Zyklus wiederholt, allerdings mit dem Unterschied, daß das Reduktionsmittel Uran-VI als Lösung eingespeist wurde. Das Produkt des Uranfeinreinigungszyklus hatte nach dem Durchlaufen eines Verdampfers die in Tab.2 angegebene Zusammensetzung.

In der Zwischenzeit läuft die Refabrikation des Urans und des Plutoniums zu einem Mischoxid-Brennstoff, wiederum für den KNK II. Als Termin für seinen Einsatz ist die Abschaltpause 1982 vorgesehen.

Beiträge zum Gelingen der Arbeit kamen aus vielen Bereichen der KfK, angefangen von KTB/ HZ und der Gruppe Analytik des IRCh bis zur Betriebsanalytik des IHCh und den Mitarbeitern von der MILLI-Anlage.

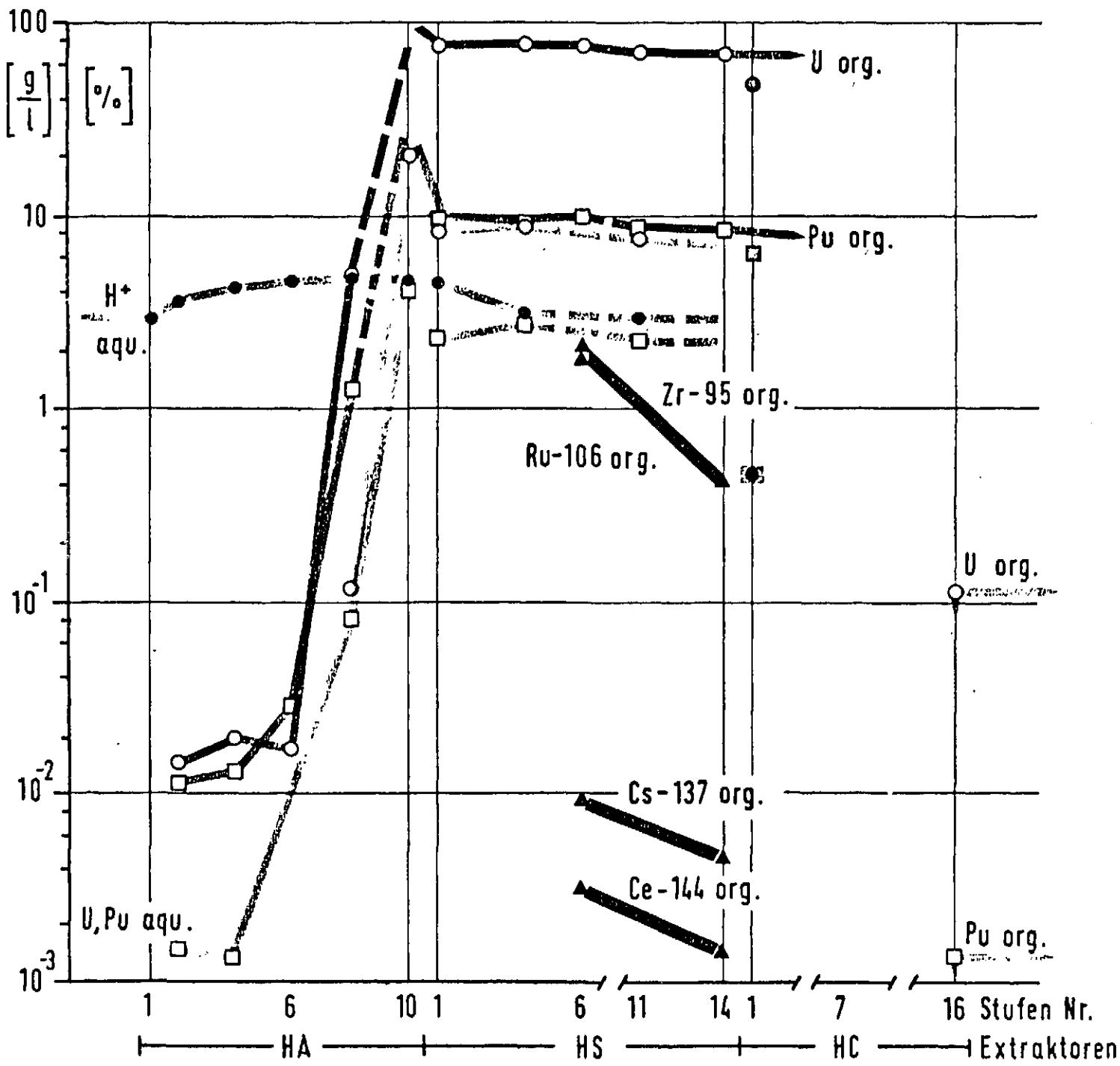
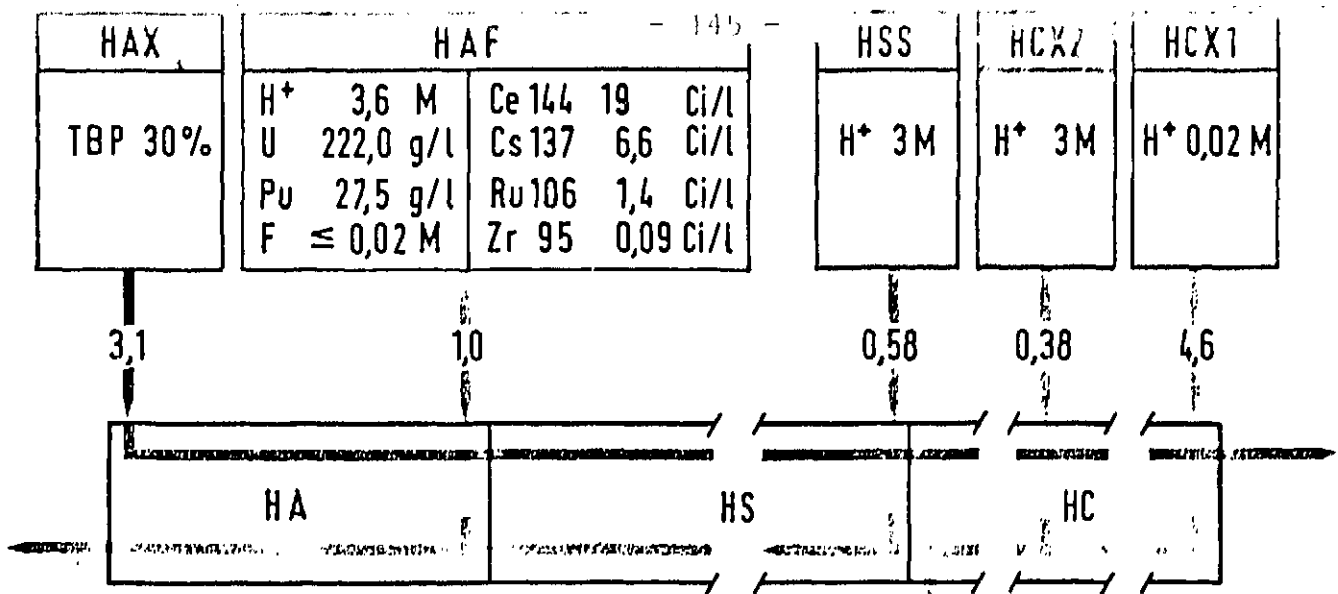


Abb. 1



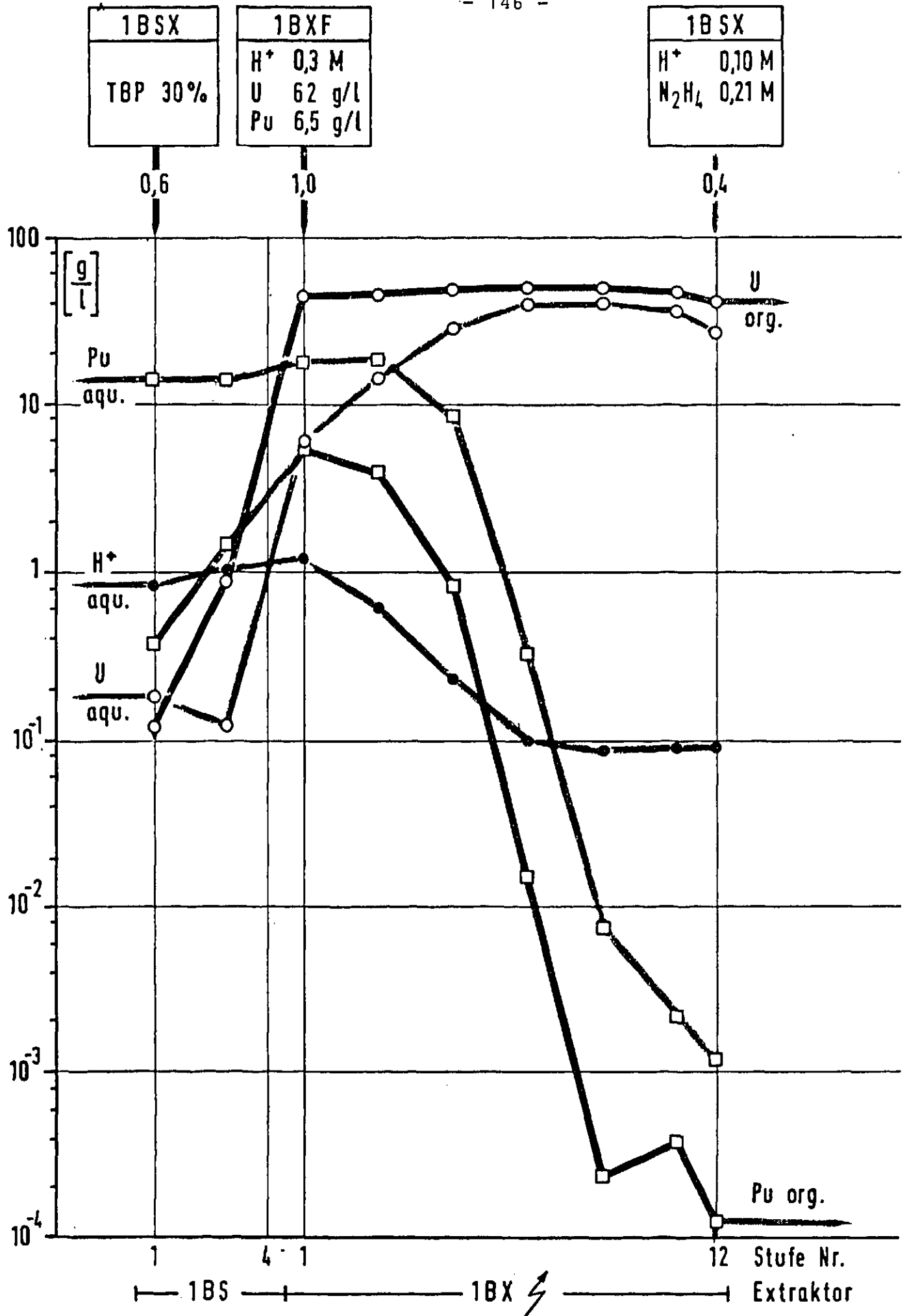


Abb. 2



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

Tab. 1:

Plutonium - Produktlösung

U	388 g/l
Pu	0,3 mg/l
HNO ₃	0,1 M
Cs-137	0,9 µCi/l
Ce-144	0,3 µCi/l
Fe	20 ppm
Co, Ni	< 10 ppm



Tab. 2:

Uran - Produktlösung

D: 8209066250

VERSUCHE ZUM STOFFAUSTAUSCH UND ZUR HYDRAULISCHEN
OPTIMIERUNG EINER ORIGINALMISCHABSETZERKAMMER FÜR
DIE TRITIUMABTRENNUNG IN EINER WIEDERAUFARBEITUNGSANLAGE

H. Bauer
K. Eiben
H. Evers
L. Finsterwalder
H. Klönk
B. Schieferdecker

I n h a l t

1. Einleitung
2. Hydraulische Versuche
3. Stoffübergangsversuche

7935 10143

WIEDERAUFARBEITUNGSANLAGE KARLSRUHE, Betriebsgesellschaft m.b.H.