

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM**

**KARLSRUHE**

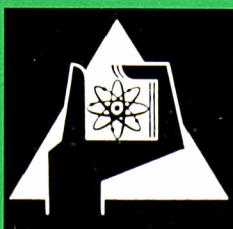
Juli 1967

KFK 673  
EUR 3704 d

Institut für Heiße Chemie

Über die Auflösung von  $\text{PuO}_2$ -haltigen Brüterbrennstoffen in  
Salpetersäure für die wäßrige Wiederaufarbeitung  
nach dem Purex-Verfahren

W. Bähr, Th. Dippel



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.  
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Juli 1967

KFK 673

EUR 3704 d

Institut für Heiße Chemie

Über die Auflösung von  $\text{PuO}_2$ -haltigen Brüter-  
brennstoffen in Salpetersäure für die wäßrige  
Wiederaufarbeitung nach dem Purex-Verfahren.

von

W. Bähr und Th. Dippel <sup>+)</sup>

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M.B.H., KARLSRUHE

<sup>+)</sup>  Diese Arbeit wurde im Rahmen der Assoziation zwischen der  
EUROPÄISCHEN ATOMGEMEINSCHAFT und der GESELLSCHAFT FÜR  
KERNFORSCHUNG M.B.H., KARLSRUHE, auf dem Gebiet der schnellen  
Reaktoren durchgeführt.



## Einleitung

Oxidische Brennstoffe mit hohen Plutoniumgehalten wie sie bei schnellen Brutreaktoren zur Anwendung kommen, lassen sich bei der wäßrigen Wiederaufarbeitung nur unter bestimmten Voraussetzungen vollständig auflösen. Das bis heute vorherrschende Verfahren für die Aufbereitung von bestrahlten Brennstoffen nach dem sogenannten Purex-Prozeß arbeitet mit Tributylphosphat. Hier wird vorzugsweise Salpetersäure zum Auflösen der Brennstoffe verwendet. Alternativen für schwer lösliche Brennstoffe wie sie z.B. die Mischoxyde von Uran und Plutonium darstellen, sind Säuregemische wie Salpetersäure-Flußsäure, die wesentlich aggressiver sind, aber wegen ihrer korrosiven Eigenschaften auf Behältermaterialien weniger gerne angewendet werden.

Experimentelle Untersuchungen über das Auflöseverhalten von  $\text{PuO}_2$  und  $\text{PuO}_2\text{-UO}_2$  wurden schon früher an verschiedenen Stellen unternommen. So haben Rainey und Uriarte<sup>1)</sup> in Laborversuchen die Auflöseraten von unbestrahltem  $\text{PuO}_2$  und  $\text{PuO}_2\text{-UO}_2$ -Pellets in Salpetersäure mit und ohne Zusätze bestimmt.

G. Valentini<sup>2)</sup> usw. untersuchten den Einfluß verschiedener Faktoren wie Temperatur, mechanisches Rühren und unterschiedlicher Salpetersäure-Flußsäurekonzentrationen auf die Auflöseraten von  $\text{PuO}_2$ -Pulver. Von Wilson<sup>3)</sup> erschien ein Patent über die katalytische Wirkung von Ce-IV-Ionen auf die Auflöseraten von  $\text{PuO}_2$ .

Andere Autoren wie Goode<sup>4)</sup> und Ševčenko<sup>5)</sup> berichten über die Auflösung von bestrahlten und unbestrahlten  $\text{PuO}_2$  und  $\text{PuO}_2\text{-UO}_2$ -Proben in Salpetersäure und Salpetersäure-Gemischen. Auch W. W. Schulz<sup>6)</sup> hat im Labormaßstab Auflösestudien an unbestrahltem und bestrahltem  $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$  (0,5-1 %) durchgeführt. Einen kurzen Überblick über andere Möglichkeiten des Auflösens von  $\text{PuO}_2$  gibt W.S. Gilman<sup>7)</sup>.

In der vorliegenden Arbeit wurde, über die bisherigen Untersuchungen hinausgehend, das Auflösungsverhalten in  $\text{HNO}_3$  von  $\text{PuO}_2$ - $\text{UO}_2$ -Sinterpellets mit 15 % Pu-Gehalt in Abhängigkeit verschiedener, streng eingehaltener Sinterbedingungen studiert. Außerdem wurden einige Daten bestimmt, die bei der Wiederaufarbeitung solcher Brennstoffe von Wichtigkeit sind.

## Untersuchungen an $\text{PuO}_2$ -Pulver

### Ausgangsmaterial

Das für unsere Untersuchungen verwendete  $\text{PuO}_2$ -Pulver wurde durch Kalzination von Pu-Oxalat erhalten. 14 Chargen - von 300 bis  $1600^\circ\text{C}$  geglüht - bildeten das Ausgangsmaterial für die Löseversuche. Bei 2 Stunden Kalzinationsdauer lag die Teilchengröße des Materials unter  $60 \mu$ . Die spez. Oberfläche, die nach der BET-Methode<sup>8)</sup> bestimmt wurde, nimmt wie Abb. 1 zeigt mit zunehmender Kalzinationstemperatur ab. Über  $1100^\circ\text{C}$  gelangt man bereits in den Sinterbereich des  $\text{PuO}_2$ , so daß hier nicht mehr exakt von spez. Oberfläche gesprochen werden kann.

### Auflöseversuche mit $\text{PuO}_2$

Das auf obigem Wege erhaltene  $\text{PuO}_2$  wurde auf sein Löseverhalten in 14 M Salpetersäure und in 14 M Salpetersäure-0,05 M Flußsäure-Gemisch untersucht. Es wurde eine Auflöszeit von 8 Stunden festgelegt und danach der gelöste Pu-Anteil durch  $\alpha$ -Zählung bestimmt. Der Säureüberschuß für die Versuche mit 14 M  $\text{HNO}_3$  hatte bis zu 100 Mol Pro Mol  $\text{PuO}_2$  betragen. Wie Abb. 2 zeigt, nimmt mit zunehmender Kalzinationstemperatur der in Lösung gehende Teil des  $\text{PuO}_2$  stark ab. Bei  $\text{PuO}_2$ -Pulvern, die höher als bei  $700^\circ\text{C}$  kalziniert wurden, lösen sich nur noch 0,7 % des eingesetzten Oxides. Dieser lösliche Anteil wurde bereits nach 10 Minuten Lösezeit erzielt, so daß ein weiteres Kochen bei  $120^\circ\text{C}$  keine merkliche Zunahme mehr brachte.

Das Löseverhalten desselben Ausgangsmaterials in 10 M  $\text{HNO}_3$  - 0,05 M HF war gegenüber dem in reiner 14 M  $\text{HNO}_3$  wesentlich besser. Zwar steigen die Auflösezeiten mit steigender Kalzinationstemperatur wie Abb. 3 zeigt an, das  $\text{PuO}_2$  konnte aber vollständig gelöst werden. Auch hier hat der Säureüberschuß bis zu 100 Mol pro Mol  $\text{PuO}_2$  betragen. Nach erfolgter Auflösung des  $\text{PuO}_2$  wurde in den erhaltenen Lösungen die Wertigkeit des Plutoniums bestimmt. Es hat sich gezeigt, daß bei längerem Kochen der Lösungen ein Teil des Plutonium IV in die sechs-wertige Stufe übergeht. So erreicht der Plutonium-VI-Anteil nach 15 Stunden ca. 6 - 8 % bei einer Säurekonzentration von ca. 10 M. Die Untersuchungen wurden mit einem selbstregistrierenden Spektralphotometer, Modell Cary 14 R, durchgeführt.

## 2. Untersuchungen an $\text{UO}_2$ -15 % $\text{PuO}_2$ -Sinterpellets

### 2.1. Herstellung

Bei der Auflösung von mechanisch gemischten  $\text{UO}_2$ - $\text{PuO}_2$ -Sinterpellets in Salpetersäure ist die Menge des unlöslichen Rückstandes weitgehend vom Grad der Mischkristallbildung zwischen  $\text{PuO}_2$  und  $\text{UO}_2$  abhängig. Die Mischkristallbildung selbst ist wiederum abhängig von der Sintertemperatur und von der Sinterzeit. Um nun Aussagen über die Eigenschaften der Sinterpellets durch Auflöseversuche machen zu können, ist es erforderlich, große Sorgfalt bei der Herstellung des Ausgangsmaterials zu verwenden.

Die Herstellung der Pellets erfolgt in Anlehnung an ein für keramische Kernbrennstoffe erprobtes Verfahren. Dabei wurde besonders auf eine gleichmäßige Preßdichte der Pellets hingearbeitet. 9)10)

Tab. I Kenndaten der Ausgangspulver

Material	BET-Oberfläche	Rütteldichte	Korngröße
	$\text{m}^2/\text{g}$	$\text{g}/\text{cm}^3$	$\mu\text{m}$
$\text{UO}_2$	3,6-3,8	ca. 2,0	125
$\text{PuO}_2$	5,5-5,8	2,7-2,9	25-30

Zur Zerlegung der Agglomerate wurde die Mischung anschließend durch ein Sieb, Maschenweite 0,125 mm, getrieben. Danach wurde als Gleitmittel 12 %-ige wäßrige Polyvinylalkohollösung und als Bindemittel 14 %-ige alkoholische Stearinsäurelösung in Teilmengen in das Oxidgemisch eingetragen, bis der Gehalt an Polyvinylalkohol 1,2 %, der der Stearinsäure 1,0 % bezogen auf das Oxidgewicht erreicht hatte. Nach jeder Zugabe wurde kurz durchgemischt. Das feuchte Granulat wurde erneut durch ein Sieb (Maschenweite 0,5 mm) getrieben und bei 50°C und 50-200 Torr sieben Sekunden im Trockenschrank ausgeheizt. Die Siebanalyse des trockenen Produktes ergab, daß das Granulat nur Partikel unter 0,125 mm enthielt. Davon waren 69,2 % kleiner als 0,063 mm. Aus dem Granulat konnten insgesamt 187 Pellets ( $\emptyset$  10 mm, h = 10 mm) gepreßt werden. Davon besaßen 40 Stück die Dichte  $6,704 \pm 0,004 \text{ g/cm}^3$ .

Diese Pellets mit einheitlicher "Grünlingsdichte" wurden unter strömendem CO<sub>2</sub>-Gas sorgfältig entwachst. Bei 400°C verflüchtigt sich zunächst die Hauptmenge des Gleit- und Bindemittels, verbleibende Reste werden durch Steigerung der Ofentemperatur auf 750°C ausgetrieben. Zur Sinterung wurden die entwachsenen Pellets in Molybdänschiffchen gelegt und mit gesinterten UO<sub>2</sub>-Körnern abgedeckt. Man vermeidet so das Reißen bzw. das Verformen der Pellets während der Sinterung.

Alle Sinterungen wurden unter Ar-6 % H<sub>2</sub>-Gemisch vorgenommen und so ausgeführt, daß jede Sinterung stets mit ungesinterten Pellets aufgenommen und während der angegebenen Sinterzeiten nicht unterbrochen wurden (Tab. II).

Tabelle II

Sinterergebnisse

Sinterzeit h	Sintertemp. 1500°C Sinterdichte % th. Dichte <sup>x)</sup>	Sintertemp. 1600°C Sinterdichte % th. Dichte <sup>xx)</sup>
1	95,8	95,5
2	96,0	96,1
4	97,1	96,0
8	96,9	93,1
16	95,7	92,1
32	95,5	90,5

x) Mittelwert aus 2 Pellets,

xx) Mittelwert aus 4 Pellets



Die gesinterten Pellets hatten ein Gewicht von ca. 5,2 - 5,3 g und eine Oberfläche von 3,5 cm<sup>2</sup>.

## 2.2. Auflösung in 14 M HNO<sub>3</sub>

Die Untersuchungen über das Auflöseverhalten der Mischoxyd-Pellets in 14 M Salpetersäure hatten zwei Ziele. Erstens sollten die Auflöserversuche zeigen, unter welchen Sinterbedingungen das PuO<sub>2</sub> mit dem UO<sub>2</sub> weitgehend eine feste Mischphase bildet oder nicht, und zweitens sollten die für den Head-end-Prozeß wichtigen Auflösedaten bestimmt werden. Unter der Annahme, daß pro Mol Oxyd 4 Mol Salpetersäure zur Auflösung nötig sind, wurden für alle Versuche ein 100 %-iger Überschuß an Säure verwendet. Da die Auflöserraten und somit die Gesamtauflösezeiten des Brennstoffes von der Säurekonzentration abhängig ist und mit steigenden Säurekonzentrationen die Auflösengeschwindigkeit größer wird, erschien es uns naheliegend, unsere Versuche auf eine hohe Säurekonzentration zu beschränken. Würde man von geringeren Säurekonzentrationen ausgehen, müßte man sehr lange Auflöseseiten in Kauf nehmen und damit den Aufarbeitungsprozeß weiter verteuern.

Zuerst bestimmten wir die Auflöserraten der Mischoxydpellets in Abhängigkeit von der Sinterzeit und der Sintertemperatur. Wie die Versuche zeigten, nehmen die Auflöserraten mit steigenden Sinterzeiten und steigenden Sintertemperaturen ab (Abb. 4).

Mit den Auflöserraten in 14 M Salpetersäure bestimmten wir von der 1500°C-Serie das U:Pu Verhältnis der in Lösung befindlichen Menge Brennstoff. Das U:Pu Verhältnis der Mischoxyde beträgt 5,65:1.

Wie aus Tab. III zu ersehen ist, nimmt das Verhältnis U:Pu mit steigenden Sinterzeiten ab.

Tabelle III

Sintertemp. °C	Sinterzeit h	R mg cm <sup>-2</sup> min <sup>-1</sup>	U/Pu
1500	1	64	11
"	2	60	8
"	4	22	6
"	8	13	6
"	16	10	5
"	32	4	(4)

Bereits nach 16 Stunden Sinterzeit scheint hier das Mischoxyd stöchiometrisch in Lösung zu gehen.

Bei kurzen Sinterzeiten ist noch keine echte Mischphase zwischen  $UO_2$  und  $PuO_2$  eingetreten, so daß in den Pellets zunächst in Salpetersäure leicht lösliches  $UO_2$  neben unlöslichem  $PuO_2$  vorliegt. Es löst sich zuerst mehr  $UO_2$  als  $PuO_2$ , was in dem hohen U:Pu-Verhältnis bei niedrigen Sinterzeiten zum Ausdruck kommt. Mit steigenden Sinterzeiten tritt mehr und mehr Mischkristallbildung ein, so daß das Verhältnis U:Pu, des in Lösung gehenden Brennstoffanteiles mehr und mehr mit dem wirklichen Molverhältnis beider Komponenten übereinstimmt. Eine gleichmäßige und vollständige Auflösung von Uran und Plutonium aus dem Gitterverband des Mischoxydes lassen, wie auch andere Autoren berichten<sup>11)</sup>, auf eine weitgehende Mischphase zwischen Uran- und Plutoniumoxid schließen.

Ausgehend von dieser Überlegung haben wir unsere Sinterpellets in 14 M Salpetersäure 8 Stunden bei  $120^\circ C$  Ölbadtemperatur gekocht. Nach 8 Stunden - diese Zeit erschien uns für einen Auflöseprozess optimal - wurde die Lösung rasch abgekühlt und über Membranfilter abfiltriert. Der Rückstand wurde anschließend mit verdünnter  $HNO_3$  gewaschen, getrocknet und analysiert. Wie aus Abb. 5 zu ersehen ist, werden die Rückstände mit steigenden Sinterzeiten und Sinter-temperaturen geringer. Während bei einer Sintertemperatur von  $1500^\circ C$  und 32 Stunden Sinterzeit die Rückstände um 0,05 % lagen, betragen sie bei  $1600^\circ C$  und 16 Stunden Sinterung zwischen 0 und 0,1 %. Bei  $1700^\circ C$  wurden diese Werte schon nach 8 Stunden Sinterzeit gefunden.

In den Fällen, bei denen das Oxydgemisch nicht vollständig gelöst war, wurden die Rückstände analysiert und das Pu/U-Verhältnis bestimmt.

Tab. IV gibt das Pu:U-Verhältnis in Abhängigkeit der Sintertemperatur und der Sinterzeit wieder.

Tabelle IV

Sinterzeit h	Sintertemp.		
	$1500^\circ C$	$1600^\circ C$	$1700^\circ C$
1	6	3,6	3,3
2	5,2	4,4	3,1
4	5,6	3,2	3,2
8	5,4	3	3,2
16	5,2	1,3	-

Die gefundenen Werte zeigen, daß die Rückstände hauptsächlich Pu enthalten. Bei längeren Sinterzeiten und höheren Sintertemperaturen nimmt das Pu:U-Verhältnis mehr und mehr ab; d.h. im Idealfall müßte der nicht ganz gelöste Rest einer echten Mischoxidphase das Pu:U-Verhältnis von 0,177 aufweisen.

Die in Tabelle IV gefundenen Werte stellen wiederum Mittelwerte aus je 3 Versuchsreihen dar. Die Rückstände wurden mit einer oxydierenden alkalischen Schmelze aufgeschlossen und Pu auf radio-metrischem Wege durch  $\alpha$ -Zählung und Uran polarographisch analysiert.

Aus den Ergebnissen kann man schließen, daß bei den genannten Sinterdaten, nämlich 1500°C 32 Std., 1600°C 16 Std., und 1700°C 8 Std. weitgehend Mischkristallbildung eingetreten sein muß. Diese Ergebnisse decken sich mit den Ergebnissen von Theissen und Vollath<sup>12)</sup>, die mit Hilfe der Elektronenstrahlmethode die Verteilung des PuO<sub>2</sub> in UO<sub>2</sub> untersuchten.

#### 2.4. Erzielte Endkonzentrationen an Brennstoff und Säure

Für den Extraktionszyklus ist eine bestimmte Einstellung der Brennstoff- und Salpetersäurekonzentration erforderlich. Die optimalen Verteilungsdaten von Spaltstoffen und Spaltprodukten liegen bei Säurekonzentrationen zwischen 2 und 4 M. Nach dem Auflöseprozeß werden aber Säurekonzentrationen erzielt, die wesentlich höher liegen. Wie aus Tabelle V hervorgeht, schwanken die Säurekonzentrationen zwischen 7 und 8 M, während die Brennstoffkonzentrationen um 1,7 - 1,9 M liegen. In den Fällen, bei denen das Mischoxid vollständig gelöst wurde, liegen die Konzentrationen zwangsläufig am günstigsten, da die Brennstoffkonzentrationen relativ hoch und die Säurekonzentrationen relativ niedrig sind. Durch einfache Verdünnung auf das doppelte des Volumens könnte man auf diesem Wege in den für die Extraktion günstigsten Konzentrationsbereich gelangen.

Tabelle V

Erzielte Endkonzentrationen nach dem Auflösen von  $\text{UO}_2$ -15 %  $\text{PuO}_2$ -Sinterpellets in 14 M  $\text{HNO}_3$ , Auflösezeit 8 Stunden.

Sintertemp./ Sinterzeit	$\text{H}^+$ Ende (M)	$\text{UO}_2^{++}$ (M)	$\text{Pu}(\text{U}^+)$ (M)	U/Pu
1500/1	7,8	1,55	0,204	7,6
1500/2	7,9	1,56	0,246	6,3
1500/4	8,1	1,55	0,218	7,1
1500/8	8,2	1,53	0,230	6,6
1500/16	7,3	1,61	0,264	6,1
1500/32	7,7	1,59	0,279	5,7
1600/1	8,41	1,64	0,244	6,7
1600/2	8,18	1,54	0,232	6,65
1600/4	7,65	1,64	0,265	6,2
1600/8	7,62	1,65	0,280	5,4
1600/16	7,87	1,64	0,288	5,7
1600/32	7,6	1,64	0,288	5,7

Wie Absorptionsspektren der erhaltenen salpetersauren Uran-Plutoniumlösungen zeigen (Abb. 6), enthalten diese beträchtliche Mengen sechswertiges Plutonium. I. H. Crocker<sup>13)</sup> hat den Einfluß von Temperatur, Plutonium-Salpetersäure- und Urankonzentration auf die Oxidationsrate des Plutoniums untersucht und dabei festgestellt, daß mit steigender Temperatur und steigender Plutoniumkonzentration der Pu-VI-Anteil zunimmt. Umgekehrt wird mit steigender Salpetersäurekonzentration weniger Pu-VI gebildet, während die Konzentration von Uran in Abhängigkeit von der Salpetersäure unterschiedlichen Einfluß auf die Oxydation zeigte.

Wir haben in Anlehnung an die Arbeit von I. H. Crocker das Oxidationsverhalten des Plutoniums auch in 8 M Salpetersäure untersucht. Eine 0,28 m Plutonium-Lösung wurde 16 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach 8 Stunden zeigte das Spektrum einen Pu-VI-Anteil von 12 %, der nach 16 Stunden auf 16 % angestiegen war. In Gegenwart von Uran (1,6 M) erhöhte sich das sechswertige Plutonium von 21 % nach 8 Stunden auf 27 % nach 16 Stunden Kochdauer. Die nach der Auflösung von  $UO_2$ -15 %  $PuO_2$  erhaltenen Lösungen wie sie in Tabelle V angeführt sind, enthielten nach 8 Stunden Lösezeit durchschnittlich 15 bis 16 % Plutonium VI. Wie Löseversuche mit dem gleichen Ausgangsmaterial in Gegenwart von Luftsauerstoff zeigten, wird der Plutonium VI-Gehalt nur unwesentlich verändert (13 %).

Das sechswertige Plutonium ist aus zweierlei Gründen für den Extraktionszyklus von Nachteil. Erstens sind die Verteilungskoeffizienten von Pu-VI niedriger als bei Pu-IV und zweitens erfolgt die Reduktion des Pu-VI zum Pu-III in der Uran-Plutonium-Trennkolonne wesentlich langsamer als die Reduktion von Pu-IV zu Pu-III. Es ist daher notwendig, vor der Extraktion das Plutonium in die vierwertige Stufe zu überführen.

Der Verbrauch an Salpetersäure beim Auflöseprozess des Mischoxids lag wie aus der folgenden Tabelle VI zu ersehen ist um 4 Mole  $H^+$  pro Mol Mischoxid.

Tabelle VI

<u>Sintertemp./</u> <u>Sinterzeit</u>	<u>Mol H</u> <u>Mol Pellet</u>	<u>Sintertemp./</u> <u>Sinterzeit</u>	<u>Mol H</u> <u>Mol Pellet</u>
1500/1	3,9	1600/1	3,8
1500/2	3,8	1600/2	3,8
1500/4	3,8	1600/4	4,0
1500/8	3,6	1600/8	4,0
1500/16	4,1	1600/16	3,9
1500/32	3,9	1600/32	3,9

Die Säurebestimmungen wurden nach der Jodatmethode<sup>14)</sup> durchgeführt.

Die Auflöserversuche von  $\text{UO}_2$ -15 %  $\text{PuO}_2$ -Sinterpellets in 14 M Salpetersäure wurden in einer Glasapparatur (Abb. 7) durchgeführt. Die Löserversuche von  $\text{PuO}_2$ -Pulvern in Gegenwart von Flußsäure erfolgt in einer Teflonapparatur (Abb. 8).

Die Verfasser danken den Herren Hamburger und Flory für die sorgfältige Ausführung der Untersuchungen und Herrn Triemer für die Herstellung des Sintermaterials.

## Zusammenfassung

Es wurde das Auflöseverhalten von unbestrahltem  $\text{PuO}_2$ -Pulver und  $\text{UO}_2$ -15 %  $\text{PuO}_2$ -Sinterpellets in Abhängigkeit verschiedener Sinterdaten untersucht.

Von einheitlich definierten Ausgangsmaterialien, deren Sinterereigenschaften wie Dichte, Sintertemperatur und Sinterzeit festgelegt waren, wurden Auflöseraten und Rückstände nach 8 Stunden Auflöszeit in 14 M  $\text{HNO}_3$  bestimmt.

Aus dem U:Pu-Verhältnis des nach 1 Minute Lösezeit in Lösung gegangenen Menge Mischoxids und dem U:Pu-Verhältnis des nach acht Stunden Lösezeit verbliebenen ungelösten Anteil an  $\text{UO}_2$ - $\text{PuO}_2$  wurden auf den Grad der Mischkristallbildung geschlossen. Hierbei wurde gefunden, daß  $\text{UO}_2$ -15 %  $\text{PuO}_2$ -Pellets bei  $1500^\circ\text{C}$  nach 32 Std., bei  $1600^\circ\text{C}$  nach 16 Stunden und bei  $1700^\circ\text{C}$  nach 8 Stunden weitgehend Mischphasen aufweisen und daher vollständig gelöst werden.

Bei der Auflösung eines bestrahlten Brennstoffes kommt die radiolytische Belastung des Brennstoffes im Reaktor hinzu. Sie begünstigt zusätzlich die Auflösung.

Damit ist eine wesentliche Frage für die Wiederaufarbeitung von Brüterbrennstoffen positiv beantwortet. Werden bei der Herstellung des Brennstoffes entsprechende Sinterbedingungen berücksichtigt, so daß weitgehend Mischkristalle zwischen  $\text{PuO}_2$  und  $\text{UO}_2$  vorliegen, ist eine Auflösung ohne besondere Schwierigkeiten und ohne Zusatz von Hilfsmitteln zu erreichen.

Die nach dem Löseprozeß resultierenden Lösungen können durch Verdünnung etwa auf das Doppelte ihres Volumens als Speiselösung für den Purexprozeß direkt nach erfolgter Reduktion des Pu-VI verwendet werden.

Literaturverzeichnis

- 1) A. L. Uriarte, R. H. Rainney ORNL-3695
- 2) G. Valentin, N. Mostin, G. Stroo BN-6212-03
- 3) A. S. Wilson US-Pat.3.005.682
- 4) J. H. Goode ORNL-3754
- 5) V. B. Ševčenko, L. M. Borisov usw. Brüsseler Konferenz  
SM-88/61, März 1967 IAEA
- 6) W. W. Schulz BNWL-204 PT2
- 7) W. S. Gilman MLM-1264
- 8) S. Brunauer, P. H. Emmet u. E. Teller Journ. Amerc.Chem.Soc.  
60, 309, 1938
- 9) Th. Dippel, K.H. Walther KFK 564
- 10) Th. Dippel, K. H. Triemer PSB-Bericht Nr. 235
- 11) A. L. Uriarte, R. H. Rainney ORNL-3695
- 12) R. Theissen u. P. Vollath Brüsseler Konferenz  
SM 88/51
- 13) I. H. Crocker CRDC-697
- 14) W. Bähr und D. Thiele KFK 503



Abb. 1

Spezifische Oberfläche von  $\text{PuO}_2$  in  
Abhängigkeit von der Kalzinationstemperatur

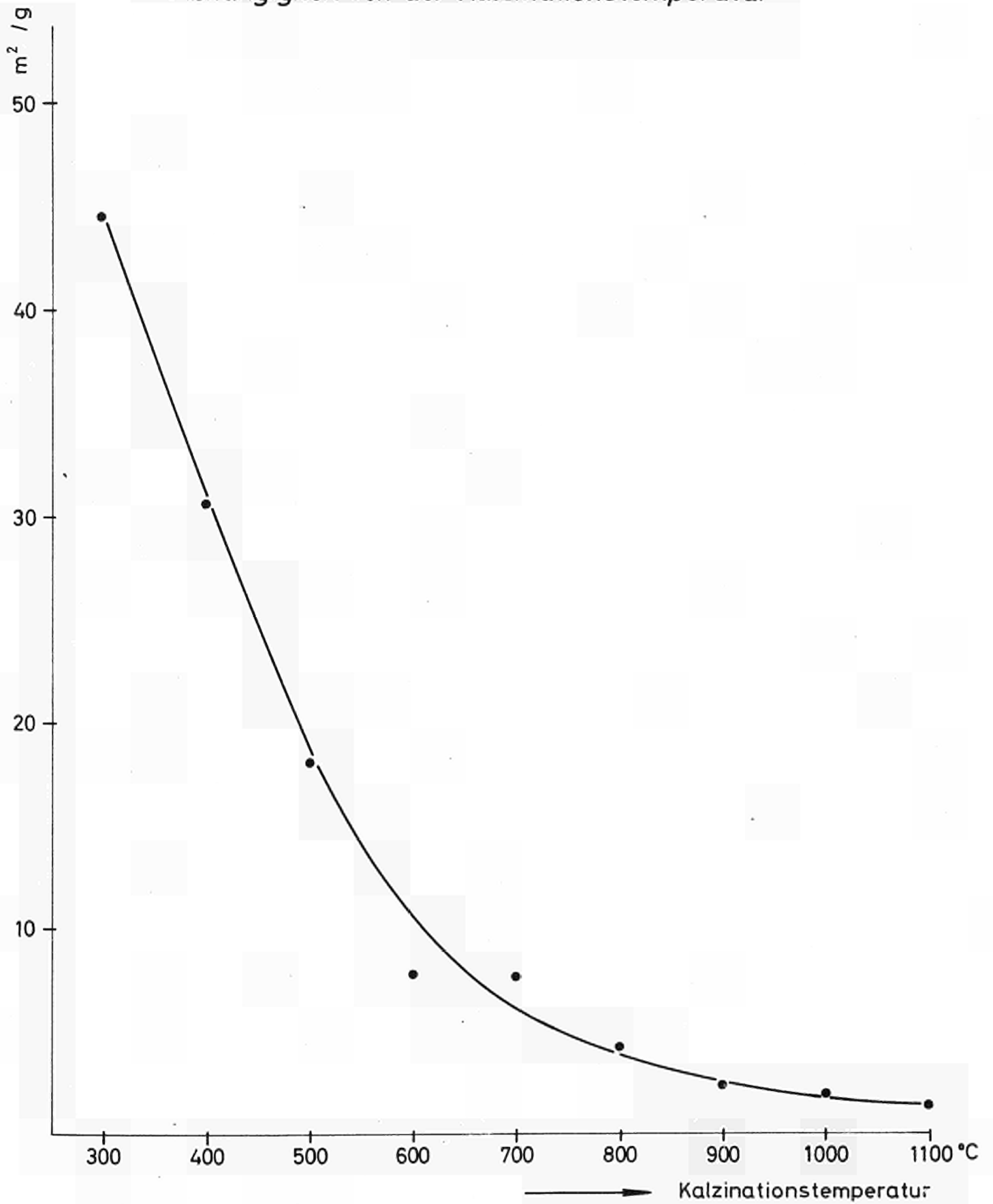


Abb. 2

*Gelöste Menge  $\text{PuO}_2$  nach 6 Std.  
Lösezeit in 14 M  $\text{HNO}_3$  in Abhängigkeit  
von der Kalzinationstemperatur*

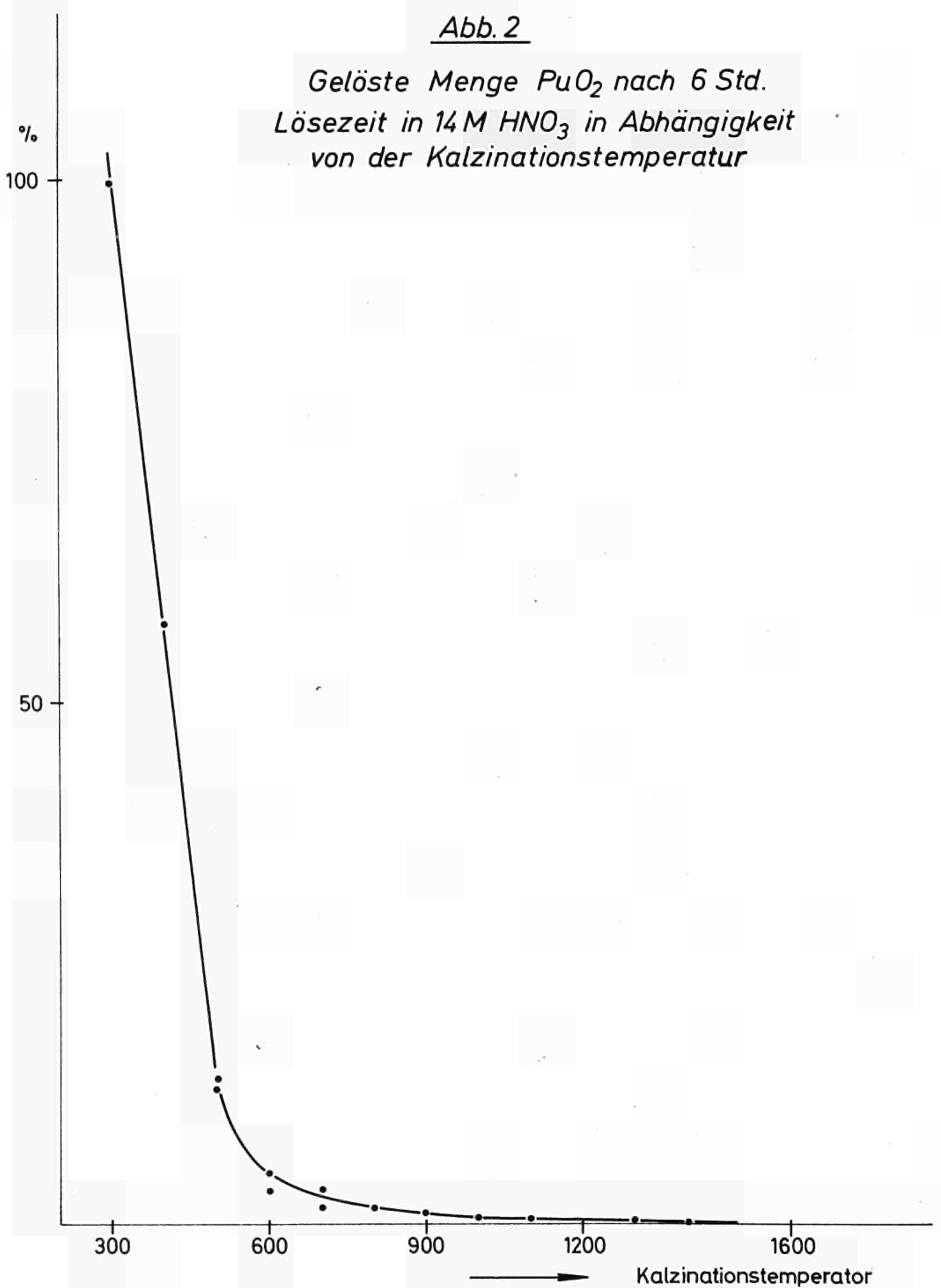


Abb. 3

*Auflösung von Pu O<sub>2</sub>-Pulver in 14 M HNO<sub>3</sub> - 0,05 M HF  
in Abhängigkeit von der Kalzinationstemperatur*

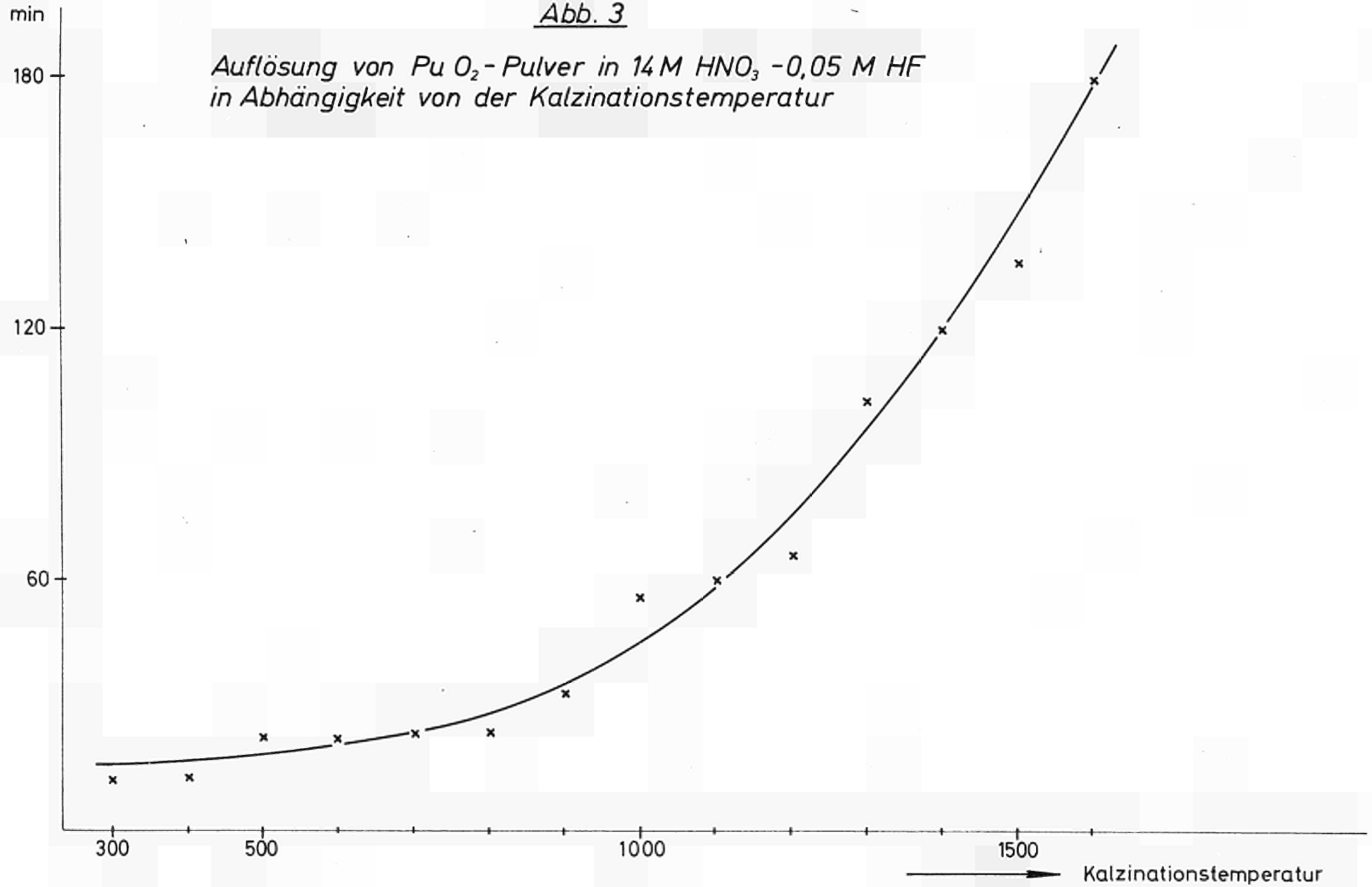


Abb. 4

*Auflöseraten von  $UO_2$ -15%  $PuO_2$  in  
14M  $HNO_3$  in Abhängigkeit von Sinterzeit  
und Sintertemperatur*

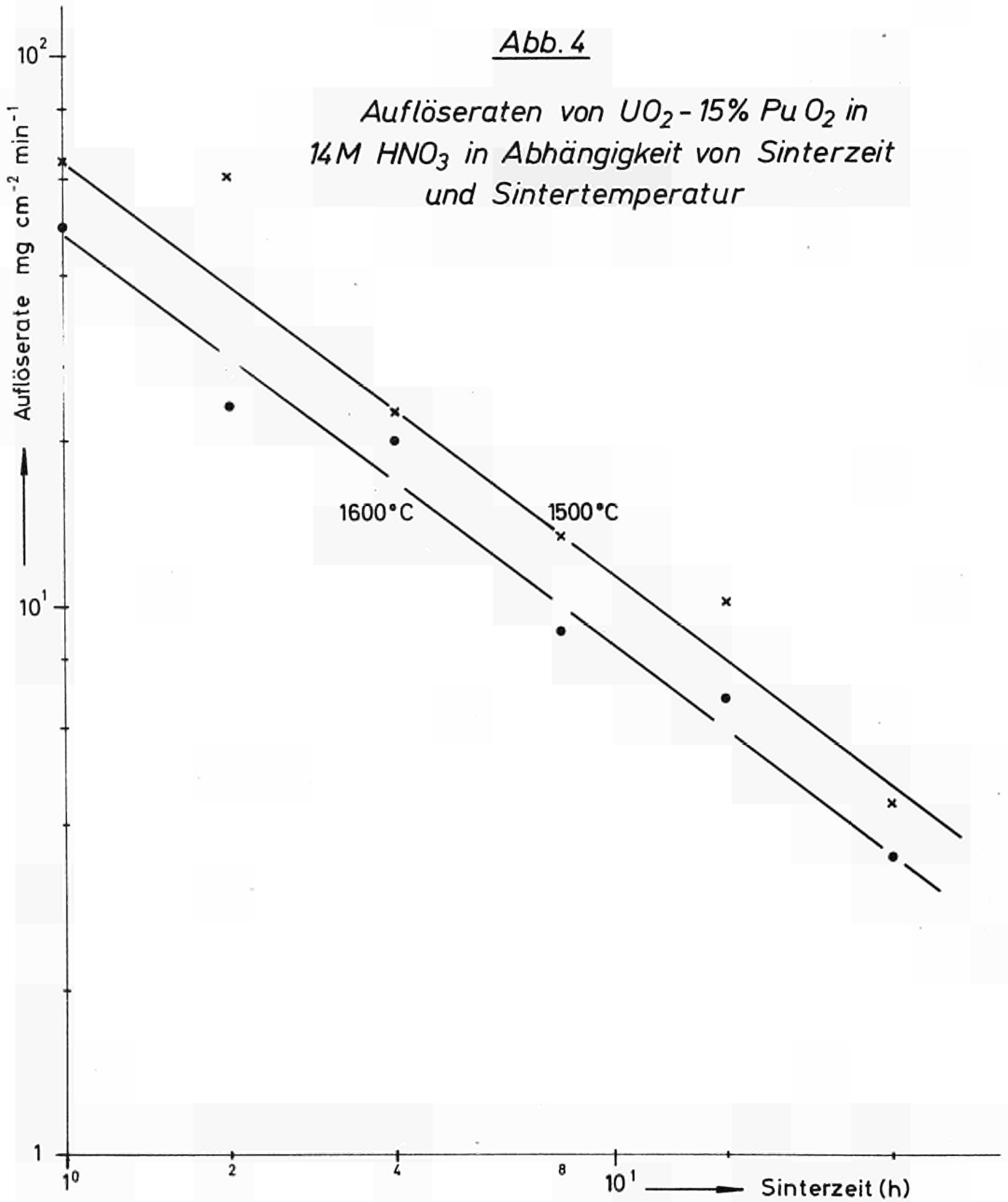


Abb : 5

% Rückstand nach 8 Stunden Auflösung von  $UO_2$ -15%  $PuO_2$ -Sinterpellets in 14M  $HNO_3$

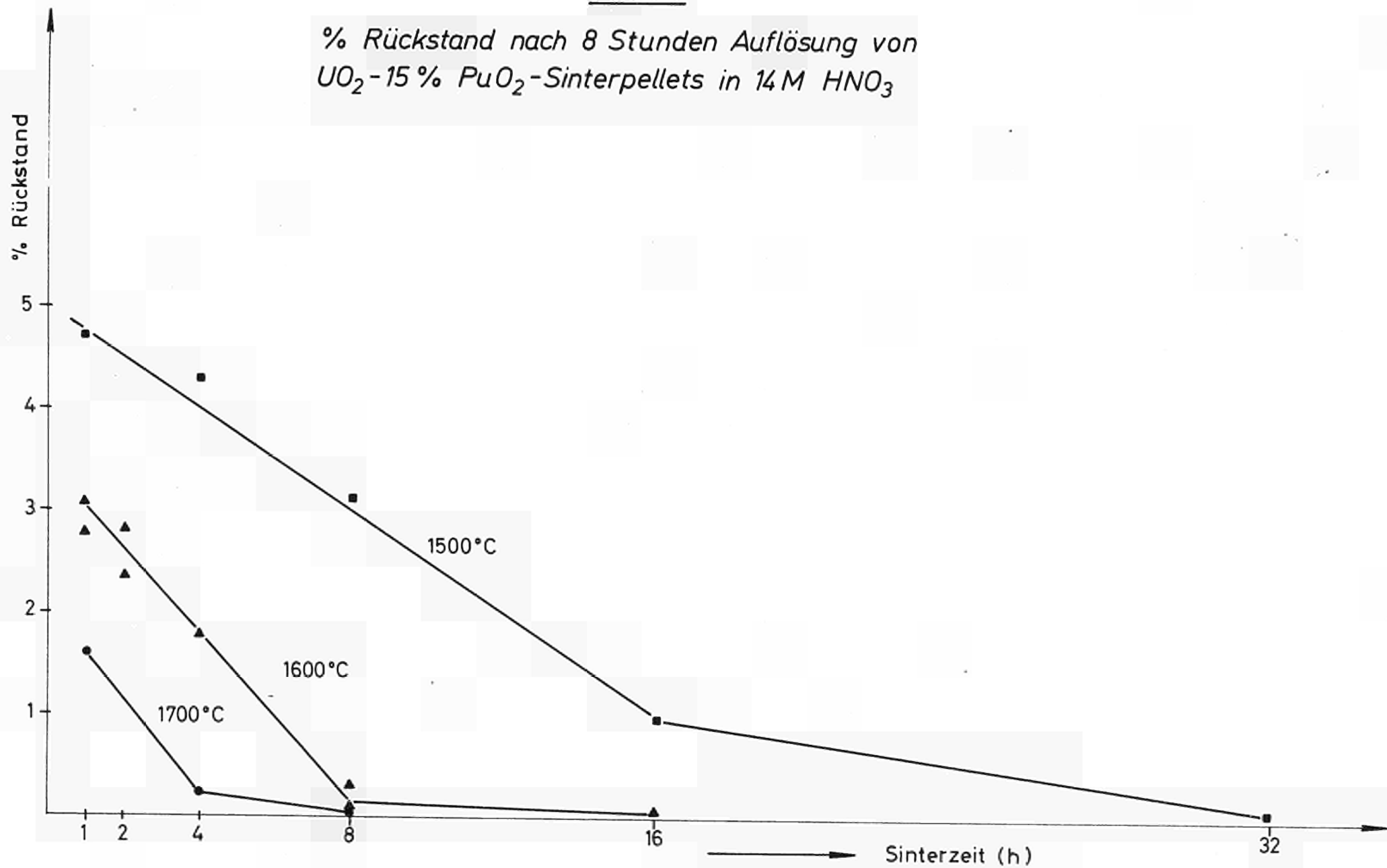


Abb. 6: Absorptionsspektrum einer nach der Auflösung von  $UO_2$ - (15%)  $PuO_2$  erhaltenen salpetersauren Uran-Plutoniumlösung

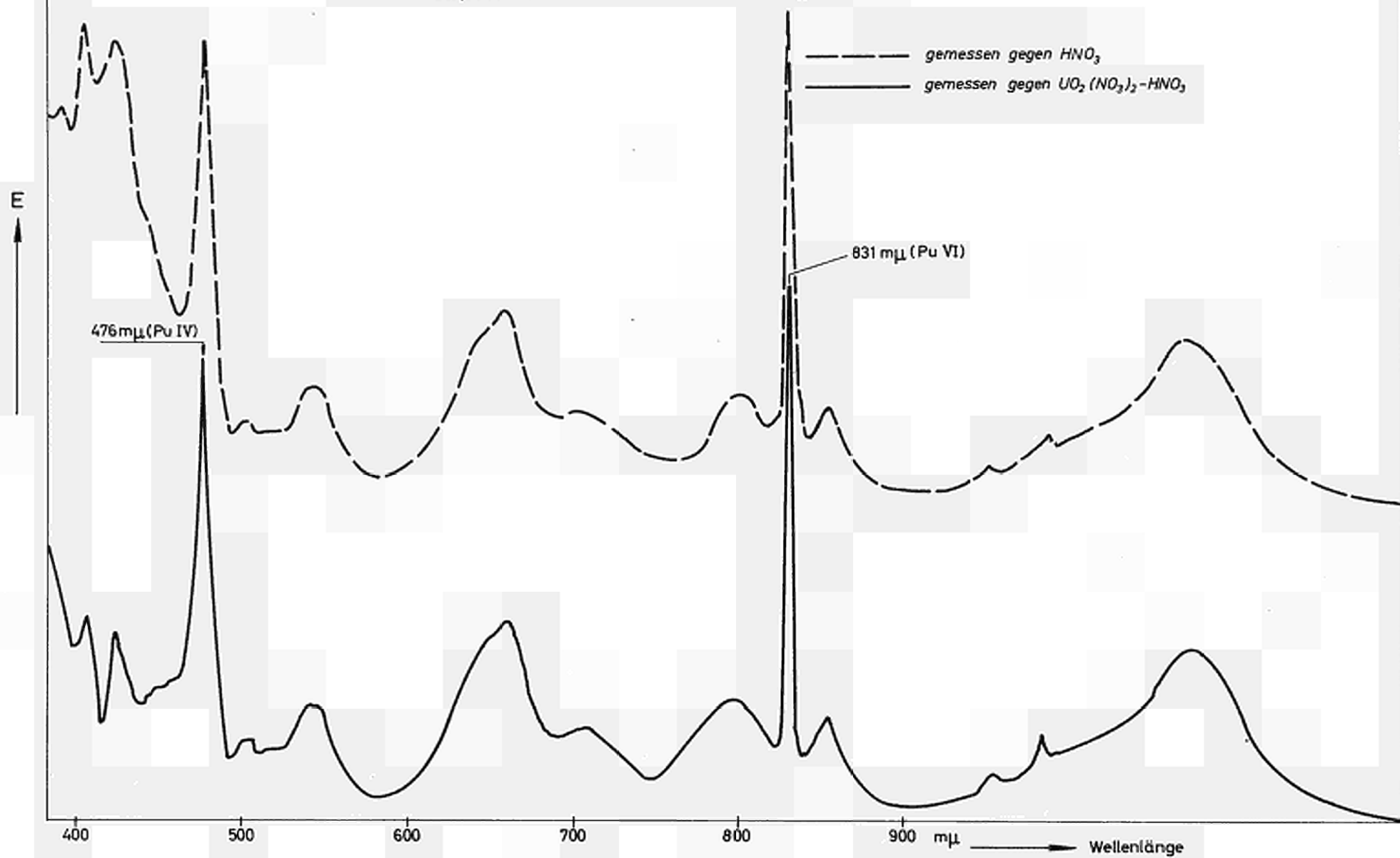


Abb. 7

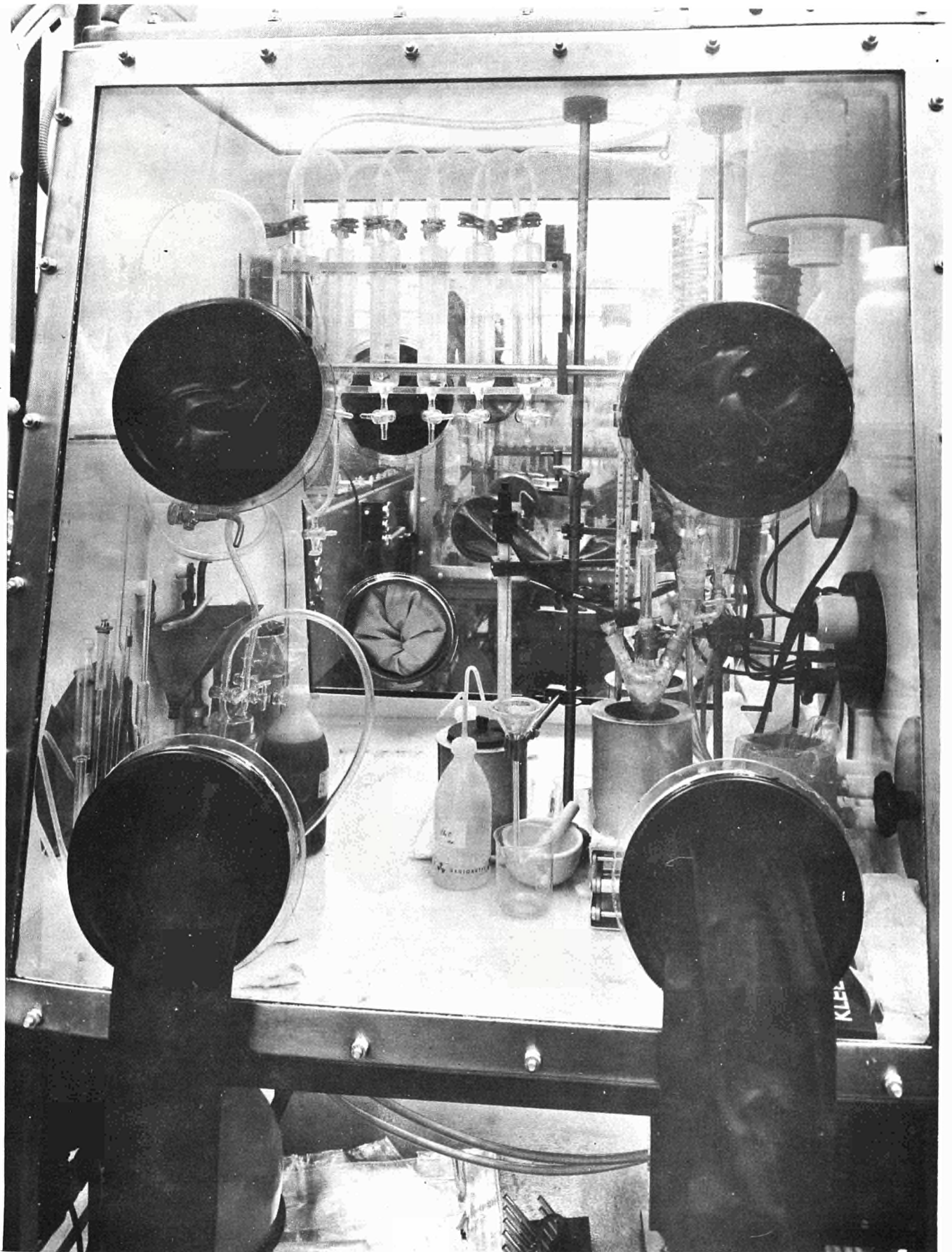


Abb. 8







CDNA03704DEC