

PROCEEDINGS OF THE THIRD INTERNATIONAL CONFERENCE  
ON THE PEACEFUL USES OF ATOMIC ENERGY

Volume 10

NUCLEAR FUELS — I. FABRICATION AND REPROCESSING

---

ACTES DE LA TROISIÈME CONFÉRENCE INTERNATIONALE  
SUR L'UTILISATION DE L'ÉNERGIE ATOMIQUE À DES FINS PACIFIQUES

Volume 10

COMBUSTIBLES NUCLÉAIRES — I. FABRICATION ET RETRAITEMENT

---

ТРУДЫ ТРЕТЬЕЙ МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ  
ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ В МИРНЫХ ЦЕЛЯХ

Том 10

ЯДЕРНОЕ ТОПЛИВО — I. ИЗГОТОВЛЕНИЕ И ПЕРЕРАБОТКА

---

ACTAS DE LA TERCERA CONFERENCIA INTERNACIONAL  
SOBRE LA UTILIZACIÓN DE LA ENERGÍA ATÓMICA CON FINES PACÍFICOS

Volumen 10

COMBUSTIBLES NUCLEARES — I. FABRICACIÓN Y TRATAMIENTO

The designations employed and the presentation of the material in this publication do not imply the expression of any opinion whatsoever on the part of the Secretariat of the United Nations concerning the legal status of any country or territory or of its authorities, or concerning the delimitation of its frontiers.

Les désignations utilisées dans cette publication et la présentation des données qui y figurent n'impliquent de la part du Secrétariat de l'Organisation des Nations Unies aucune prise de position quant au statut juridique de tel ou tel pays ou territoire, ou de ses autorités, ni quant au tracé de ses frontières.

Употребляемые здесь обозначения и оформление материала не должны рассматриваться как выражение какого бы то ни было мнения со стороны Секретариата Организации Объединенных Наций относительно правового статуса той или иной страны или территории или ее властей, или относительно делимитации ее границ.

Las denominaciones empleadas en esta publicación y la forma en que aparecen presentados los datos que contiene no implican, de parte de la Secretaría de las Naciones Unidas, juicio alguno sobre la condición jurídica de ninguno de los países o territorios citados o de sus autoridades, ni respecto de la delimitación de sus fronteras.

A/CONF.28/1, Vol. 10

UNITED NATIONS PUBLICATION

Sales No.: 65. IX. 10

Price: \$U.S. 12.50  
(or equivalent in other currencies)

PRINTED IN ENGLAND

**Proceedings of  
the Third International Conference  
on the Peaceful Uses of Atomic Energy**

**Held in Geneva  
31 August–9 September 1964**

**Volume 10  
Nuclear Fuels – I. Fabrication and Reprocessing**

MULTILINGUAL EDITION  
ÉDITION MULTILINGUE  
МНОГОЯЗЫЧНОЕ ИЗДАНИЕ  
EDICIÓN PLURILINGÜE



**UNITED NATIONS**  
New York  
1965

## EXPLANATORY NOTE

The Proceedings of the Third International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy comprise a single, multilingual publication of sixteen volumes. This form was prescribed by the General Assembly of the United Nations in approving the Conference budget.

Papers accepted for consideration at the Conference are accordingly printed herein only in the original language of submission, each being followed by its abstract in the other three languages of the Conference.\*

The budgetary arrangements for the Conference required also that Governments provide abstracts and papers in two of the Conference languages. One of the three abstracts following each paper is, therefore, in a translation provided by the Government concerned. The abstracts were translated into the other two languages either by the Division of Language Services, International Atomic Energy Agency (IAEA) in Vienna, or, with its assistance, through the intermediary of the national atomic energy authorities in London, Paris, Moscow and Madrid.

The Foreword by the Secretary-General of the United Nations, the Preface by the Director General of IAEA, and this Explanatory Note, together with the records of discussion at each of the six scientific general sessions and thirty-six technical sessions of the Conference, are published in all four languages. All other material, which is largely of a formal nature and is confined to Volumes 1 and 16, is published in the language of submission or delivery, followed in the case of French, Russian and Spanish originals by the English translation.

Governments whose national tongue is not one of the four Conference languages were consulted as to their preference for the language in which their papers should appear in these Proceedings.

The Table of Contents in each volume gives the titles of papers in the original language, or language of choice, followed in the case of French, Russian and Spanish titles by the English translation.

Starting from the 992 abstracts submitted by Governments, specialized agencies and IAEA, the Scientific Secretariat, working under the guidance

of the United Nations Scientific Advisory Committee, finally chose 747 papers for inclusion in the Programme of the Conference; of these, 358 were selected for oral presentation at the 42 working sessions.

In arranging the programme, the Scientific Secretariat aimed at achieving a balanced schedule, providing for the oral presentation of as many papers as possible at each session while still leaving adequate time for discussion of the material presented. Two afternoons were left entirely free, to enable informal groups to discuss matters arising out of discussions at the formal sessions of the Conference. No records were taken of such informal meetings.

Wherever possible, the author, or authors, of papers were consulted during the Conference by members of the Scientific Secretariat, who acted as secretaries of session, or by the team of editors made available for the purpose by IAEA,\*\* to ensure maximum accuracy.

The records of discussion at the various sessions, based on notes taken in the meetings by IAEA records officers,\*\* and checked where necessary against the sound recordings made of all sessions, were prepared by the Division of Language Services of IAEA in English, and subsequently translated into French, Russian and Spanish through the intermediary of the atomic energy authorities in the three countries concerned (see third paragraph of the present note).

The editing of the English, French and Spanish papers was carried out at the United Nations Office at Geneva under United Nations supervision by a team of editors, whose services, also, were made available by the atomic energy authorities of their respective countries, with some help from outside consultants. The editing of the Russian papers was done in Moscow in similar circumstances. The following served as editors: Mr. A. de Calmès, Dr. C. E. Granados, Mr. D. H. Hill, Mr. V. F. Kalinin, Cand. Tech. Sc., Dr. R. Lapage, Mr. E. T. Marles, Dr. J. D. C. Mole, Mr. C. Ségot, Mr. J. J. Stobbs, Mr. C. R. Symons and Mr. J. Williamson.

The task of printing this large collection of scientific information has been shared by printers in

\* The languages of the Conference were English, French, Russian and Spanish.

\*\* The names of the scientific secretaries, editors and records officers will be found in the list of the Conference Secretariat in Annex 1, Volume 1, of this series.

Belgium, Canada, France, Switzerland, the Union of Soviet Socialist Republics and the United Kingdom.

Full titles of the sixteen volumes of these Proceedings, together with the sessions covered by each volume, are as follows:

<i>Volume No.</i>		<i>Sessions included</i>
1	Progress in Atomic Energy.....	A, B, 1.6, C, H
2	Reactor Physics .....	3.1
3	Reactor Studies and Performance .....	3.2, 3.3
4	Reactor Control .....	3.4, 3.5
5	Nuclear Reactors — I. Gas-cooled and Water-cooled Reactors .....	1.1, 1.2, 1.3
6	Nuclear Reactors — II. Fast Reactors and Advanced Concepts.....	1.4, 1.5, 1.7
7	Research and Testing Reactors.....	D, 1.9, 1.8
8	Reactor Engineering and Equipment .....	1.10, 1.11, 3.7
9	Reactor Materials .....	2.8, 2.9, 2.4
10	Nuclear Fuels — I. Fabrication and Reprocessing .....	2.3, 2.6, 2.7
11	Nuclear Fuels — II. Types and Economics .....	2.5, 2.1, 2.2
12	Nuclear Fuels — III. Raw Materials .....	2.11, 2.12, 2.10
13	Nuclear Safety .....	3.9, 3.8 3.6
14	Environmental Aspects of Atomic Energy and Waste Management .....	3.10, 3.11
15	Special Aspects of Nuclear Energy and Isotope Applications .....	E, 4.1, F, G, 4.2
16	List of Papers and Indexes	

## NOTE EXPLICATIVE

Les Actes de la troisième Conférence internationale sur l'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques sont publiés ici sous la forme d'une édition unique, multilingue, en seize volumes. Cette présentation a été décidée par l'Assemblée générale lorsqu'elle a approuvé le budget de la Conférence.

En conséquence, les mémoires qui ont été acceptés pour la Conférence sont reproduits ici dans la langue originale dans laquelle ils ont été soumis et sont suivis d'un résumé dans les trois autres langues de la Conférence\*.

Aux termes des dispositions budgétaires prises en vue de la Conférence, les gouvernements devaient fournir les résumés et les mémoires dans deux des langues de la Conférence. Ainsi, sur les trois résumés qui suivent chaque mémoire, un est une traduction fournie par le gouvernement intéressé. La traduction des résumés dans les deux autres langues a été faite soit par la Division des services linguistiques de l'Agence internationale de l'énergie atomique (AIEA), à Vienne, soit avec son concours, par les soins des organismes nationaux compétents en matière d'énergie atomique à Londres, Paris, Moscou et Madrid.

L'avant-propos du Secrétaire général de l'Organisation des Nations Unies, la préface du Directeur général de l'AIEA et la présente note explicative, ainsi que les comptes rendus de chacune des six séances scientifiques générales et des trente-six séances techniques de la Conférence, sont publiés dans les quatre langues. Tous les autres textes, qui pour la plupart sont d'un caractère non technique et figurent dans les volumes 1 et 16, sont publiés dans la langue dans laquelle ils ont été présentés par écrit ou oralement et sont suivis, lorsque cette langue est l'espagnol, le français ou le russe, d'une traduction en anglais.

Les gouvernements des pays dont la langue officielle n'est pas l'une des quatre langues utilisées à la Conférence ont été consultés pour savoir dans quelle langue ils préféreraient voir paraître leurs mémoires.

La table des matières de chaque volume donne les titres des mémoires dans la langue originale ou dans la langue choisie; ces indications sont suivies,

pour les titres en espagnol, en français et en russe, de la traduction en anglais.

Sur les 992 résumés présentés par les gouvernements, les institutions spécialisées et l'AIEA, le Secrétariat scientifique, travaillant sous la direction du Comité consultatif scientifique des Nations Unies, en a finalement retenu 747 pour les inscrire au programme de la Conférence; sur ce nombre, 358 ont été présentés oralement aux 42 séances de travail.

En établissant le programme de la Conférence, le Secrétariat scientifique a cherché à réaliser un équilibre: il s'est efforcé de ménager un temps suffisant pour la présentation du plus grand nombre possible de mémoires tout en laissant du temps pour leur discussion. Deux après-midi avaient été laissés entièrement libres afin de permettre aux participants d'organiser des réunions non officielles et de discuter en petits groupes des questions qui se posaient à la suite des séances officielles de la Conférence. Ces réunions n'ont pas fait l'objet de comptes rendus.

Toutes les fois que cela a été possible, l'auteur ou les auteurs des mémoires ont été consultés pendant la Conférence par les membres du Secrétariat scientifique, qui ont assuré le secrétariat des séances, ou par l'équipe d'«éditeurs» que l'AIEA\*\* avait mis à cet effet à la disposition de la Conférence, afin d'assurer l'exactitude la plus grande.

Les comptes rendus des discussions aux réunions, établis d'après les notes prises en séance par les rédacteurs de comptes rendus de l'AIEA\*\* et comparés toutes les fois qu'il le fallait avec les enregistrements sonores, ont été rédigés en anglais par la Division des services linguistiques de l'AIEA, puis traduits en espagnol, en français et en russe par les soins des organismes compétents en matière d'énergie atomique des trois pays intéressés (voir le troisième alinéa de la présente note).

Les mémoires rédigés en anglais, en espagnol et en français ont été mis au point pour l'impression à l'Office européen des Nations Unies à Genève, sous le contrôle de l'ONU, par une équipe de rédac-

\* Les langues de la Conférence étaient l'anglais, l'espagnol, le français et le russe.

\*\* On trouvera les noms des secrétaires scientifiques, des «éditeurs» et des rédacteurs de comptes rendus dans la liste des membres du secrétariat de la Conférence à l'annexe 1 du volume 1.

teurs mis à la disposition de la Conférence par les organismes compétents en matière d'énergie atomiques des pays intéressés, avec l'aide de quelques consultants extérieurs. La mise au point définitive des mémoires rédigés en russe a été faite à Moscou dans les mêmes conditions. Voici les noms des rédacteurs qui ont assuré la mise au point des mémoires: M. A. de Calmès, M. C. E. Granados, M. D. H. Hill, M. V. F. Kalinin, M<sup>lle</sup> R. Lapage, M. E. T. Marles, M<sup>lle</sup> J. D. C. Mole, M. C. Ségot,

M. J. J. Stobbs, M. C. R. Symons et M. J. Williamson.

Des entreprises de Belgique, du Canada, de France, du Royaume-Uni, de Suisse et de l'Union des Républiques socialistes soviétiques se sont partagé la tâche que représentait l'impression de cette masse importante de documents scientifiques.

Les titres complets des seize volumes des Actes de la Conférence, ainsi que les numéros des séances sur lesquelles porte chaque volume, figurent ci-après:

<i>Numéro du volume</i>	<i>Séances</i>
1 Progrès accomplis dans le domaine atomique .....	A, B, 1.6, C, H
2 Physique des réacteurs .....	3.1
3 Etude des réseaux et performance des réacteurs .....	3.2, 3.3
4 Contrôle des réacteurs.....	3.4, 3.5
5 Réacteurs nucléaires — I. Réacteurs refroidis par un gaz et réacteurs refroidis à l'eau .....	1.1, 1.2, 1.3
6 Réacteurs nucléaires — II. Réacteurs à neutrons rapides et réacteurs d'avant-garde .....	1.4, 1.5, 1.7
7 Réacteurs de recherche et réacteurs d'essai de matériaux.....	D, 1.9, 1.8
8 Technologie et équipement des réacteurs .....	1.10, 1.11, 3.7
9 Matériaux pour réacteurs .....	2.8, 2.9, 2.4
10 Combustibles nucléaires — I. Fabrication et retraitement .....	2.3, 2.6, 2.7
11 Combustibles nucléaires — II. Caractéristiques et aspects économiques .....	2.5, 2.1, 2.2
12 Combustibles nucléaires — III. Matières premières .....	2.11, 2.12, 2.10
13 Sûreté nucléaire .....	3.9, 3.8, 3.6
14 Influence sur le milieu de l'emploi de l'énergie nucléaire. Traitement et élimination des déchets .....	3.10, 3.11
15 Aspects particuliers de l'énergie nucléaire et applications des radioéléments..	E, 4.1, F, G, 4.2
16 Liste des mémoires et index	

## ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Труды третьей Международной конференции по использованию атомной энергии в мирных целях представляют собой единое многоязычное издание из шестнадцати томов. Такая форма была предусмотрена Генеральной Ассамблеей Организации Объединенных Наций при одобрении ею бюджета Конференции.

Принятые к рассмотрению Конференцией доклады соответственно опубликованы здесь лишь на языке оригинала; при этом каждый доклад сопровождается аннотацией на других трех языках Конференции\*.

Бюджетные постановления в отношении проведения Конференции также предусматривали, что правительства представят аннотации и доклады на двух языках Конференции. Поэтому одна из трех аннотаций, сопровождающих каждый доклад, является переводом, представленным соответствующим правительством. Аннотации были переведены на другие два языка либо Отделом переводов Международного агентства по атомной энергии (МАГАТЭ) в Вене, либо с его помощью при сотрудничестве национальных органов, ведающих вопросами атомной энергии, в Лондоне, Париже, Москве и Мадриде.

Введение и предисловие Генерального Секретаря Организации Объединенных Наций и Генерального директора МАГАТЭ, соответственно, и настоящая пояснительная записка, наряду с протоколами каждого из шести научных пленарных заседаний и тридцати шести секционных заседаний Конференции, публикуются на всех четырех языках. Все другие материалы, которые по своему характеру в основном относятся к числу официальных и содержатся в томах 1 и 16, публикуются на языке оригинала; и когда речь идет о французских, русских и испанских оригиналах, то к ним приложен английский перевод.

С правительствами стран, язык которых не относится к числу четырех языков Конфе-

ренции, были проведены консультации по поводу того, на каком языке было бы желательнее, по их мнению, опубликовать в настоящих трудах представленные ими доклады.

В содержании каждого тома указаны заглавия докладов на языке оригинала либо на другом избранном языке, и в том случае, когда речь идет о французских, русских и испанских заглавиях, их сопровождает английский перевод.

Из 992 аннотаций, представленных правительствами, специализированными учреждениями, а также МАГАТЭ, Ученый секретариат, работая под руководством Научного консультативного комитета Организации Объединенных Наций, в итоге отобрал 747 докладов для включения их в программу Конференции; из них 358 были отобраны для представления в устной форме на 42 рабочих заседаниях.

При составлении программы Ученый секретариат ставил целью добиться сбалансированного расписания, которое дало бы возможность представить в устной форме максимальное количество докладов на каждом заседании при обеспечении достаточного времени для проведения дискуссии по поводу представленного материала. В двух случаях имеющееся во второй половине дня время оставили нераспределенным, с тем чтобы дать возможность неофициальным группам обсудить вопросы, возникшие в ходе дискуссии на официальных заседаниях Конференции. На таких неофициальных заседаниях протоколы не составлялись.

По мере возможности, с автором или авторами докладов консультировались в ходе Конференции члены Ученого секретариата, которые выполняли функции секретарей заседаний, либо такие консультации проводились группой редакторов, которые были выделены МАГАТЭ\*\* для этой цели, с тем чтобы обеспечить максимальную точность.

\* Языками Конференции являлись: английский, французский, русский и испанский.

\*\* Фамилии ученых секретарей, редакторов и протоколистов приведены в перечне сотрудников секретариата Конференции в приложении 1-ом к тому 1-му настоящей серии.



Протоколы дискуссии на различных заседаниях, составленные на основе записей, сделанных в ходе заседаний протоколистами МАГАТЭ\*, и проверенные, по мере необходимости, путем сравнения со звуковой записью, которая велась на всех заседаниях, были подготовлены Отделом переводов МАГАТЭ на английском языке и впоследствии переведены на французский, русский и испанский языки при сотрудничестве национальных органов, ведающих вопросами атомной энергии, в трех заинтересованных странах (смотри третий абзац пояснительной записки).

Работа по редактированию документов на английском, французском и испанском языках была проведена в Европейском отделении Организации Объединенных Наций, в Женеве, под руководством Организации Объединенных Наций группой редакторов,

\* Фамилии ученых секретарей, редакторов и протоколистов приведены в перечне сотрудников секретариата Конференции в приложении 1-ом к тому 1-му настоящей серии.

услуги которых были также предоставлены по линии органов, ведающих вопросами атомной энергии в соответствующих странах, с использованием в некоторой степени помощи приглашенных со стороны консультантов. Русские документы редактировались в Москве в таких же условиях. Нижеследующие лица осуществляли работу в качестве редакторов: д-р К. Э. Гранадос, кандидат технических наук В. Ф. Калинин, г-н А. де Кальмэс, д-р Р. Лепейдж, г-н Э. Т. Марлз, д-р Дж. Д. К. Моул, г-н Ч. Р. Саймонс, г-н Дж. Дж. Стобз, г-н Ш. Сэго, г-н Дж. Уильямсон, г-н Д. Х. Хилл.

В выполнении задачи по печатанию этой обширной научной информации принимали участие типографии в Бельгии, Канаде, Соединенном Королевстве, Союзе Советских Социалистических Республик, Франции и Швейцарии.

Ниже приводятся полные заглавия шестнадцати томов настоящих Трудов, а также указывается, какие сессии охватываются каждым томом:

Номер Тома	Заседания, включенные в том
1	Прогресс в работах по атомной энергии . . . . . А, В, 1.6, С, Н
2	Физика реакторов . . . . . 3.1
3	Изучение реакторов и их характеристики . . . . . 3.2, 3.3
4	Регулирование реакторов . . . . . 3.4, 3.5
5	Ядерные реакторы — I. Реакторы с водяным и газовым охлаждением . . . . . 1.1, 1.2, 1.3
6	Ядерные реакторы — II. Реакторы на быстрых нейтронах и усовершенствованные реакторы . . . . . 1.4, 1.5, 1.7
7	Исследовательские и испытательные реакторы . . . . . D, 1.9, 1.8
8	Технология и оборудование реакторов . . . . . 1.10, 1.11. 3.7
9	Реакторные материалы . . . . . 2.8, 2.9, 2.4
10	Ядерное топливо — I. Изготовление и переработка . . . . . 2.3, 2.6, 2.7
11	Ядерное топливо — II. Типы и экономика . . . . . 2.5, 2.1, 2.2
12	Ядерное топливо — III. Сырьевые материалы . . . . . 2.11, 2.12, 2.10
13	Ядерная безопасность . . . . . 3.9, 3.8, 3.6
14	Исследование окружающей среды и удаление радиоактивных отходов . . . . . 3.10, 3.11
15	Специальные аспекты применения ядерной энергии и изотопов . . . . . Е, 4.1, F, G, 4.2
16	Список докладов и указатели

## NOTA EXPLICATIVA

Las Actas de la tercera Conferencia Internacional sobre la Utilización de la Energía Atómica con Fines Pacíficos están constituidas por una publicación única y plurilingüe compuesta de dieciséis volúmenes, en conformidad con lo dispuesto por la Asamblea General de las Naciones Unidas al aprobar el presupuesto de la Conferencia.

Por consiguiente, las memorias aceptadas para ser examinadas en la Conferencia sólo figuran impresas en el idioma original en que se presentaron, y cada una de ellas va seguida de un resumen de la misma en los otros tres idiomas de la Conferencia\*.

En los arreglos presupuestarios para la Conferencia se dispuso también que los gobiernos tenían asimismo que presentar resúmenes y memorias en dos de los idiomas de la Conferencia. En consecuencia, uno de los tres resúmenes que siguen a cada memoria es una traducción facilitada por el gobierno interesado. Los resúmenes fueron traducidos a los otros dos idiomas, ya por la División de Idiomas del Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA) de Viena, o, con su asistencia, por conducto de las autoridades nacionales de energía atómica de Londres, París, Moscú y Madrid.

La introducción del Secretario General de las Naciones Unidas, el prefacio del Director General del OIEA y la presente nota explicativa, junto con las actas de los debates celebrados en cada una de las seis sesiones científicas generales y las treinta y seis sesiones técnicas de la Conferencia, se publican en los cuatro idiomas. El resto del material, que reviste en su mayoría un carácter oficial y está contenido exclusivamente en los volúmenes 1 y 16, se publica en el idioma en que fue presentado o entregado, seguido para los originales en español, francés y ruso, de la traducción en inglés.

Se consultó a los gobiernos cuyo idioma nacional no es uno de los cuatro idiomas de la Conferencia para saber en cuál de ellos preferían que se publicaran sus memorias en estas Actas.

El índice de cada volumen contiene los títulos de las memorias en el idioma original, o en el idioma elegido, seguidos, cuando se trata de títulos en español, francés y ruso, de la traducción en inglés.

De los 992 resúmenes presentados por gobiernos, organismos especializados y el OIEA, la Secretaría

Científica, bajo la dirección del Comité Científico Consultivo de las Naciones Unidas, escogió por último 747 memorias que debían ser incluidas en el programa de la Conferencia; de éstas, 358 fueron seleccionadas para ser presentadas oralmente en las 42 sesiones de trabajo.

Al preparar el programa de actividades, la Secretaría Científica trató de conseguir un justo equilibrio, y así se previó la presentación oral del mayor número posible de memorias en cada sesión, pero dejando todavía tiempo suficiente para examinar la información presentada. Se dejaron dos tardes totalmente libres, a fin de que los grupos oficiosos pudieran examinar las cuestiones que surgieran en las sesiones oficiales de la Conferencia. No se levantó acta de tales reuniones.

Siempre que fue posible, el autor, o los autores, de las memorias fueron consultados en el curso de la Conferencia por miembros de la Secretaría Científica, que actuaron de secretarios de sesión, o por un grupo de editores facilitado a dicho efecto por el OIEA\*\*, a fin de asegurar la máxima exactitud.

Las actas de los debates celebrados en las diversas sesiones, basadas en notas tomadas en las reuniones por redactores de actas del OIEA\*\*, y verificadas siempre que fue necesario mediante las grabaciones efectuadas en todas las sesiones, fueron preparadas por la División de Idiomas del Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA) en inglés, y traducidas después al español, el francés y el ruso por conducto de las autoridades de energía atómica de los tres países interesados (véase el tercer párrafo de la presente nota).

La preparación para la publicación del texto de los documentos en español, francés e inglés se efectuó en la Oficina de Ginebra de las Naciones Unidas, bajo la fiscalización de las Naciones Unidas, por un equipo de editores cuyos servicios fueron también proporcionados por las autoridades de energía atómica de sus respectivos países, con alguna ayuda de consultores del exterior. La preparación para la publicación de los documentos en ruso se efectuó en Moscú en circunstancias análogas. Actuaron de editores las personas siguientes: Sr. A. de Calmès, Dr. C. E. Granados, Sr. D. H. Hill,

\* Los idiomas de la Conferencia fueron el español, el francés, el inglés y el ruso.

\*\* Los nombres de los secretarios científicos, editores y redactores de actas figuran en la lista de la Secretaría de la Conferencia, en el anexo 1, volumen 1, de esta serie.

Sr. V. F. Kalinin, Dra. R. Lapage, Sr. E. T. Marles, Dra. J. D. C. Mole, Sr. C. Ségot, Sr. J. J. Stobbs, Sr. C. R. Symons y Sr. J. Williamson.

En la impresión de esta gran recopilación de información científica han participado impresores

de Bélgica, el Canadá, Francia, el Reino Unido, Suiza y la Unión de Repúblicas Socialistas Soviéticas.

Los títulos completos de los dieciséis volúmenes de estas Actas, junto con las sesiones comprendidas en cada volumen, son los siguientes:

<i>Número del volumen</i>		<i>Sesiones</i>
1	Progresos realizados en el dominio atómico .....	A, B, 1.6, C, H
2	Física de los reactores.....	3.1
3	Estudios sobre reticulados. Funcionamiento de reactores .....	3.2, 3.3
4	Control de los reactores.....	3.4, 3.5
5	Reactores nucleares—I. Reactores refrigerados por gas y por agua.....	1.1, 1.2, 1.3
6	Reactores nucleares—II. Reactores rápidos y conceptos más avanzados.....	1.4, 1.5, 1.7
7	Reactores de investigación y de ensayo .....	D, 1.9, 1.8
8	Tecnología y equipo de los reactores .....	1.10, 1.11, 3.7
9	Materiales de los reactores .....	2.8, 2.9, 2.4
10	Combustibles nucleares—I. Fabricación y tratamiento .....	2.3, 2.6, 2.7
11	Combustibles nucleares—II. Características y estudios económicos.....	2.5, 2.1, 2.2
12	Combustibles nucleares—III. Primeras materias .....	2.11, 2.12, 2.10
13	Seguridad nuclear .....	3.9, 3.8, 3.6
14	Influencia del empleo de la energía nuclear sobre el ambiente. Evacuación de residuos .....	3.10, 3.11
15	Aspectos especiales de la energía nuclear y empleo de los radioelementos....	E, 4.1, F, G, 4.2
16	Lista de documentos e índices	

# TABLE OF CONTENTS

Volume 10

Page

## Session 2.3: Fuel element fabrication and experience

### *Pool-type reactors*

P/442	Huberlant <i>et al.</i> . . . . .	Etude et fabrication en Belgique d'éléments combustibles pour réacteurs à eau pressurisée . . . . .	3
		<i>Design and fabrication of PWR fuel elements in Belgium</i>	
P/443	Leblanc . . . . .	Irradiation dans le réacteur de puissance BR3 de barreaux combustibles céramiques enrichis au plutonium . . . . .	12
		<i>Plutonium enriched ceramic fuel rod irradiation in the BR3 power reactor</i>	
P/485	de Souza Santos <i>et al.</i> . . . . .	Developments in fuel fabrication for research reactors in Brazil . . . . .	26
P/486	de Souza Santos <i>et al.</i> . . . . .	Experimental studies on the fabrication of thin fuel plates with U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> -Al cermet . . . . .	32
P/493	Pedregal <i>et al.</i> . . . . .	La producción de elementos combustibles en la Junta de Energía Nuclear . . . . .	38
		<i>Fuel element studies at the Junta de Energía Nuclear</i>	
P/716	Planquart <i>et al.</i> . . . . .	Eléments combustibles à pelures concentriques . . . . .	45
		<i>Fuel elements in the form of concentric tubes</i>	
P/837	Araoz <i>et al.</i> . . . . .	Fabricación de elementos combustibles para reactores de investigación . . . . .	56
		<i>Fabrication of fuel elements for research reactors</i>	

### *Light and heavy water-cooled reactors*

P/18	Page <i>et al.</i> . . . . .	Engineering and performance of UO <sub>2</sub> fuel assemblies . . . . .	65
P/608	Mogard <i>et al.</i> . . . . .	Fuel development for Swedish heavy-water reactors . . . . .	75

### *Gas-cooled reactors*

P/60	Salesse <i>et al.</i> . . . . .	Développements récents des éléments combustibles français de la filière uranium naturel-graphite-gaz carbonique . . . . .	86
		<i>Recent developments concerning French fuel elements used in natural uranium-graphite-carbon dioxide reactor systems</i>	
P/147	Hughes <i>et al.</i> . . . . .	The development and evaluation of uranium Magnox fuel elements . . . . .	93
P/148	Greenwood, Sharpe . . . . .	Post-irradiation examination of CEGB fuel elements . . . . .	104
P/149	Greenough <i>et al.</i> . . . . .	Progress towards the design of AGR fuel elements for power reactors . . . . .	114
P/426	Sagane <i>et al.</i> . . . . .	The design and development of the Tokai hollow rod fuel element . . . . .	123
P/560	Stewart <i>et al.</i> . . . . .	Review of progress of development, manufacture, and performance of Magnox fuel elements in the United Kingdom . . . . .	132

# TABLE OF CONTENTS

(Continued)

		Page
<i>Fast reactors</i>		
P/58	Bussy <i>et al.</i> .....	Etudes et fabrications de combustibles au plutonium.... 142 <i>Study and manufacture of plutonium fuel</i>
P/150	Cottrell <i>et al.</i> .....	Development and performance of Dounreay Fast Reactor metal fuel ..... 151
P/151	Smith <i>et al.</i> .....	Development of a large-scale manufacturing process and plant for plutonium fast reactor fuel ..... 161
P/153	Frost <i>et al.</i> .....	Fabrication and irradiation studies of UO <sub>2</sub> -stainless steel and (U,Pu)O <sub>2</sub> -stainless steel cermet ..... 170
P/238	Macherey <i>et al.</i> .....	Fabrication of solid fuels for fast reactors..... 180
Record of session 2.3 .....		190
Compte rendu de la séance 2.3 .....		195
Протокол заседания 2.3 .....		200
Acta de la sesión 2.3 .....		206
Session 2.6: Fuel reprocessing (I)		
<i>Design and experience with reprocessing plants</i>		
P/67	Jouannaud .....	Expérience de six années de fonctionnement de l'usine de retraitement de Marcoule..... 215 <i>Six years' working experience of the Marcoule plant for treatment of irradiated fuel</i>
P/160	Warner <i>et al.</i> .....	The development of the new separation plant, Windscale 224
P/161	Corns <i>et al.</i> .....	The new separation plant Windscale: design of plant and plant control methods..... 233
P/704	Gaudernack <i>et al.</i> .....	Preliminary study of a fuel reprocessing pilot plant..... 242
P/761	Gaudernack <i>et al.</i> .....	Operational experience from the Kjeller reprocessing pilot plant ..... 253
P/773	Detilleux <i>et al.</i> .....	Quelques études d'application réalisées à Eurochemic.... 262 <i>Some development studies at Eurochemic</i>
P/786	Sethna, Srinivasan .....	Fuel reprocessing plant at Trombay ..... 272
P/787	Ghosh-Mazumdar <i>et al.</i> ..	Chemistry of separation of plutonium from irradiated fuel 286
<i>Aqueous process development</i>		
P/65	Faugeras, Chesne .....	Le traitement des combustibles irradiés — amélioration et extension du procédé utilisant les solvants..... 295 <i>The reprocessing of irradiated fuels: improvement and extension of the solvent extraction process</i>
P/237	Ferguson <i>et al.</i> .....	The sol-gel process for the remote preparation and fabrication of recycle fuels ..... 307
P/249	Culler Jr., Blanco .....	Advances in aqueous processing of power reactor fuels.. 316
P/344	Пушленков <i>et al.</i> .....	Экстракционная переработка облученного ядерного топлива с использованием смеси трибутилфосфата с четыреххлористым углеродом..... 330 <i>Pushlenkov et al. .... Processing of irradiated fuels by extraction using a mixture of tributylphosphate and carbon tetrachloride</i>
P/346	Розен <i>et al.</i> .....	Процессы экстракции и их математическое описание 338 <i>Rozen et al. .... Extraction processes and their mathematical description</i>
P/347	Гуреев <i>et al.</i> .....	Экстракция некоторых элементов фосфорсодержащ- ими одноосновными кислотами..... 358 <i>Gureev et al. .... Extraction of certain elements with phosphorus-containing monobasic acids</i>

## TABLE OF CONTENTS

(Continued)

			Page
P/418	Haeffner <i>et al.</i>	A reprocessing alternative for Zircaloy clad natural or slightly enriched uranium oxide fuel elements.....	370
P/562	Hall <i>et al.</i>	Research in British universities related to nuclear fuel reprocessing .....	382
P/755	Kertes, Habousha	Miscibility gap in extraction systems involving alkylamines.....	392
P/758	van Ooyen <i>et al.</i>	Extraction studies on selected problems in reprocessing..	402
P/760	Havelka, Kyrš	Czechoslovak laboratory-scale research in spent fuel reprocessing .....	412
P/767	Bobleter	Experiments on the reprocessing of uranium fission product solutions by the exclusive use of ion exchangers	421
P/804	Siekierski	The role of diluent in extraction processes.....	430
P/818	Epstein <i>et al.</i>	Electrochemical reduction of dilute nitric acid.....	436
P/821	Awwal.....	The solvent extraction of thorium from sulphuric acid solutions by amines.....	443
P/823	El-Guebeily	On the behaviour of nitrosylruthenium nitrate complexes in TBP-HNO <sub>3</sub> system.....	452
P/861	Maxia <i>et al.</i> .....	Radiometric assay of tracer amounts of plutonium in depleted uranium.....	460
	Record of session 2.6 .....		462
	Compte rendu de la séance 2.6.....		466
	Протокол заседания 2.6 .....		470
	Acta de la sesión 2.6 .....		475

### Session 2.7: Fuel reprocessing (II)

#### *Non-aqueous processes development*

P/66	Bourgeois, Faugeras.....	Le traitement des combustibles irradiés par les halogènes et leurs composés.....	483
		<i>The reprocessing of irradiated fuels by halogens and their compounds</i>	
P/250	Vogel <i>et al.</i> .....	Fluoride volatility processes for the recovery of fissionable material from irradiated reactor fuels.....	491
P/251	Burriss, Jr. <i>et al.</i> .....	Pyrometallurgical and pyrochemical fuel processing....	501
P/345	Вдовенко <i>et al.</i> .....	Экстракционно-хроматографическое выделение америция и кюрия.....	511
	Vdovenko <i>et al.</i> .....	<i>Separation of americium and curium by extraction and chromatography</i>	
P/771	Schmets <i>et al.</i> .....	Retraitement de combustibles nucléaires par volatilisation	520
		<i>Reprocessing of nuclear fuels by volatilization</i>	
P/798	Ishihara, Hirano .....	Chlorination distillation processing of irradiated uranium dioxide and uranium dicarbide .....	530

#### *Fission product recovery*

P/100	Raggenbass .....	Progrès récents de la séparation des produits de fission..	538
		<i>Recent progress in fission product separation</i>	
P/252	Tomlinson <i>et al.</i> .....	Large-scale fission product recovery.....	544
P/348	Гуреев <i>et al.</i> .....	Методы извлечения и некоторые химические свойства трансплутониевых элементов.....	553
	Gureev <i>et al.</i> .....	<i>Extraction and some chemical properties of transplutonium elements</i>	

# TABLE OF CONTENTS

(Continued)

		<i>Page</i>
P/349	Спицын <i>et al.</i> ..... Химические и электрохимические свойства технеция в водных растворах.....	561
	<i>Spitsyn et al.</i> ..... <i>Chemical and electrochemical properties of technetium in aqueous solutions</i>	
P/609	Ahrland, Holmberg ..... Processes for the recovery and purification of fission products from irradiated uranium.....	571
P/772	Baetslé <i>et al.</i> ..... The use of inorganic ion exchangers in acid medium for the recovery of Cs and Sr from reprocessing solutions..	580
P/819	Marcus <i>et al.</i> ..... The chemistry of the trivalent actinides in aqueous solutions and their recovery.....	588
	Record of session 2.7 .....	599
	Compte rendu de la séance 2.7 .....	604
	Протокол заседания 2.7 .....	609
	Acta de la sesión 2.7 .....	615

## Session 2.3

### FUEL ELEMENT FABRICATION AND EXPERIENCE

#### LIST OF PAPERS

	Page
Pool-type reactors	
P/442 Etude et fabrication en Belgique d'éléments combustibles pour réacteurs à eau pressurisée ..... M. Huberlant <i>et al.</i>	3
<i>Design and fabrication of PWR fuel elements in Belgium</i>	
P/443 Irradiation dans le réacteur de puissance BR3 de barreaux combustibles céramiques enrichis au plutonium ..... J. M. Leblanc	12
<i>Plutonium enriched ceramic fuel rod irradiation in the BR3 power reactor</i>	
P/485 Developments in fuel fabrication for research reactors in Brazil ..... T. D. de Souza Santos <i>et al.</i>	26
P/486 Experimental studies on the fabrication of thin fuel plates with U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> -Al cermets ..... T. D. de Souza Santos <i>et al.</i>	32
P/493 La producción de elementos combustibles en la Junta de Energía Nuclear ..... J. D. Pedregal <i>et al.</i>	38
<i>Fuel element studies at the Junta de Energía Nuclear</i>	
P/716 Eléments combustibles à pelures concentriques ..... J. Planquart <i>et al.</i>	45
<i>Fuel elements in the form of concentric tubes</i>	
P/837 Fabricación de elementos combustibles para reactores de investigación ..... C. Araoz <i>et al.</i>	56
<i>Fabrication of fuel elements for research reactors</i>	
Light and heavy water-cooled reactors	
P/18 Engineering and performance of UO <sub>2</sub> fuel assemblies ..... R. D. Page <i>et al.</i>	65
P/608 Fuel development for Swedish heavy-water reactors ..... H. Mogard <i>et al.</i>	75
Gas-cooled reactors	
P/60 Développements récents des éléments combustibles français de la filière uranium naturel-graphite-gaz carbonique ..... M. Salesse <i>et al.</i>	86
<i>Recent developments concerning French fuel elements used in natural uranium-graphite-carbon dioxide reactor systems</i>	
P/147 The development and evaluation of uranium Magnox fuel elements ..... J. W. Hughes <i>et al.</i>	93
P/148 Post-irradiation examination of CEGB fuel elements ..... G. W. Greenwood, B. F. Sharpe	104
P/149 Progress towards the design of AGR fuel elements for power reactors ..... G. B. Greenough <i>et al.</i>	114



LIST OF PAPERS  
(Continued)

		<i>Page</i>
P/426	The design and development of the Tokai hollow rod fuel element .....	R. Sagane <i>et al.</i> 123
P/560	Review of progress of development, manufacture, and performance of Magnox fuel elements in the United Kingdom .....	J. C. C. Stewart <i>et al.</i> 132
	<b>Fast reactors</b>	
P/58	Etudes et fabrications de combustibles au plutonium..... <i>Study and manufacture of plutonium fuel</i>	P. Bussy <i>et al.</i> 142
P/150	Development and performance of Dounreay fast reactor metal fuel.....	S. A. Cottrell <i>et al.</i> 151
P/151	Development of a large-scale manufacturing process and plant for plutonium fast reactor fuel.....	S. E. Smith <i>et al.</i> 161
P/153	Fabrication and irradiation studies of UO <sub>2</sub> -stainless steel and (U,Pu)O <sub>2</sub> -stainless steel cermets .....	B. R. T. Frost <i>et al.</i> 170
P/238	Fabrication of solid fuels for fast reactors.....	R. E. Macherey <i>et al.</i> 180

# Etude et fabrication en Belgique d'éléments combustibles pour réacteurs à eau pressurisée

par M. Huberlant\*, J. Wertz\*, A. de Streele\*\* et J. Van Mulders\*\*

L'industrie belge porte une attention toute particulière à la filière des réacteurs à eau pressurisée et à oxyde d'uranium.

Dès 1955, la décision a été prise d'installer un prototype appelé BR3 qui a été érigé à Mol. Ce réacteur de 41 MW (th) est en fonctionnement depuis la fin de 1962; la configuration du cœur a été modifiée en octobre 1963 de façon à prolonger sa vie jusqu'en juillet 1964. A la fin de cette période, le réacteur sera transformé en vue de l'expérience BR3-VULCAIN.

Un autre réacteur à eau pressurisée, d'une puissance thermique de 905 MW, est construit à Chooz, près de Givet, par un groupe de sociétés américaines, françaises et belges pour le compte de la Société d'énergie nucléaire franco-belge des Ardennes (SENA).

Dès sa fondation, en 1958, la société Métallurgie et mécanique nucléaires (MMN) s'est intéressée à la production industrielle d'éléments combustibles pour ce type de réacteurs. Elle a mis au point et fabriqué jusqu'à présent:

La part belge de la charge de l'expérience critique VÉNUS dans le cadre du projet VULCAIN;

La part belge de la charge de l'expérience en puissance BR3-VULCAIN;

Un élément expérimental pour le réacteur BR3; cet élément a été introduit au centre du cœur lors de la modification de la configuration en octobre 1963.

Les problèmes liés à la fabrication et à l'étude du comportement de cet élément dans le réacteur font l'objet particulier de cette communication.

L'élément expérimental a été dessiné et construit par MMN en 1963 alors que les éléments originaux, fabriqués par Westinghouse, datent de 1958 à 1959. Cet élément est une adaptation au réacteur BR3 du type d'élément de combustible prévu par Westinghouse pour équiper les réacteurs de grande puissance du type PWR actuellement en construction. Le Centre d'étude de l'énergie nucléaire (CEN), propriétaire du réacteur BR3, a donné à MMN l'occasion de mettre à l'épreuve, dans les conditions normales d'exploitation d'un réacteur de puissance, un produit entièrement conçu et fabriqué en Belgique.

Simultanément, dans le cadre du projet Plutonium, la réalisation de cet élément a permis d'introduire, en

lieu et place de barreaux standards centraux, une douzaine de barreaux combustibles expérimentaux enrichis au plutonium et fabriqués suivant diverses techniques. La conception et la réalisation de ces barreaux, la détermination de leur teneur en plutonium et l'étude nucléaire d'épuisement dans le réacteur BR3 ont été effectuées par Association belgo-nucléaire-CEN dans le cadre d'un contrat conclu avec la Commission de l'EURATOM.

L'introduction de cet élément expérimental a exigé une étude théorique importante pour vérifier la sécurité du fonctionnement en puissance du réacteur. Cette étude, comprenant la détermination de la distribution nucléaire de puissance ainsi que l'analyse du comportement hydraulique et thermique du cœur, a été effectuée par le Bureau d'études nucléaires (BEN).

## FABRICATION

### Description générale

L'élément expérimental se distingue essentiellement des éléments initiaux par la suppression du compartimentage à l'intérieur des barreaux combustibles et par la réalisation d'un support permettant la libre dilatation des barreaux. Ces modifications présentent des avantages incontestables pour les cœurs de grandes dimensions à performances élevées diminution du prix de fabrication, économie de neutrons et améliorations des facteurs technologiques de canal chaud.

L'élément compte 108 barreaux disposés en un réseau carré dont le pas est de 11,75 mm. Ils sont enfermés dans un boîtier constitué d'une enveloppe et de grilles d'écartement et de support. Deux barres de remplissage, occupant les 2 cellules tronquées, ont été insérées dans le boîtier, dans le prolongement des bras de la barre de contrôle. Elles avaient été prévues en un alliage de zirconium, mais en raison de difficultés d'approvisionnement, elles ont été réalisées en acier inoxydable. Le boîtier est équipé de deux pièces d'extrémité assurant le positionnement correct de l'élément dans le réacteur et permettant le passage du réfrigérant (fig. 1).

### Combustible

Le combustible est de l'oxyde d'uranium enrichi à 3,7% en poids de  $^{235}\text{U}$  provenant d'un élément de réserve du réacteur BR3. Il a été réduit en poudre

\* SA Métallurgie et mécanique nucléaires, Dessel.

\*\* SA Bureau d'études nucléaires, Bruxelles.

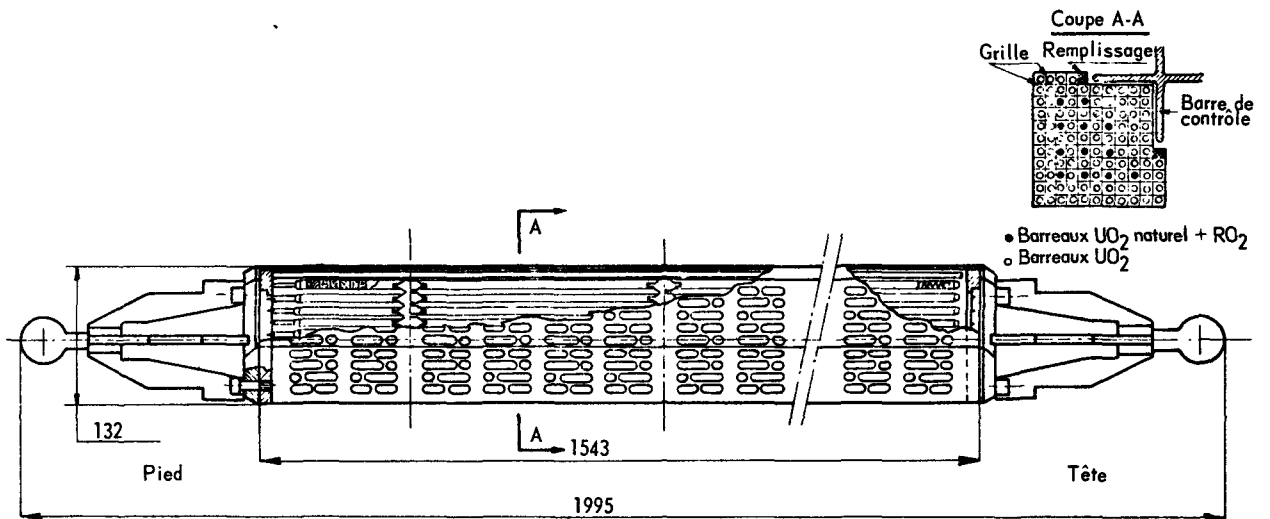
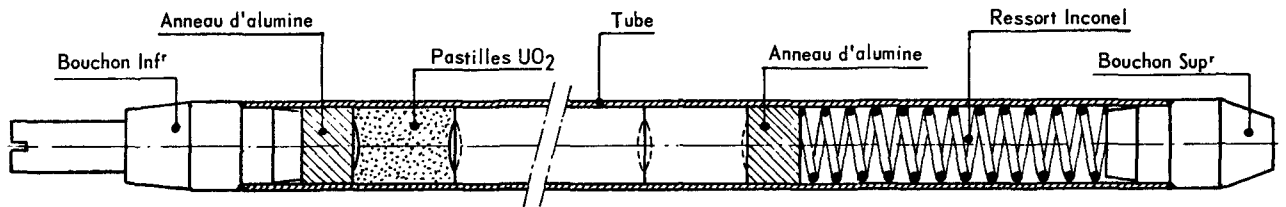


Figure 1. BR3. Élément expérimental. Vue d'ensemble

Figure 2. Barreau à  $UO_2$  enrichi à 3,7%

fritté par Métallurgie Hoboken et finalement fritté, à la MMN, en pastilles de 7,57 mm de diamètre, de 10 mm de hauteur et d'un poids spécifique moyen de  $10,55 \text{ g/cm}^3$ .

Les pastilles présentent des ménisques concaves aux deux faces d'extrémité; ces ménisques, calculés pour répartir 643 grammes d'oxyde sur une longueur active identique à celle des barreaux initiaux à compartimentage, sont suffisants pour répondre aux buts suivants: a) éviter le déplacement des pastilles sous l'action de la température; b) permettre le gonflement et la déformation plastique des pastilles soumises à de longues irradiations.

#### Barreau combustible

La longueur totale du barreau est de 1515 mm et son diamètre extérieur est de 8,43 mm. Il comprend une colonne de pastilles longue de 1415 mm, un anneau inférieur et un anneau supérieur en alumine, un espace libre de 30 mm avec un ressort à la partie supérieure, le tout enfermé dans une gaine en acier inoxydable avec deux bouchons d'extrémité soudés à l'arc en atmosphère d'argon.

Le diamètre des pastilles est resté inchangé par rapport aux barreaux originaux; cependant l'aminçissement de la paroi du tube de gaine a entraîné une réduction du diamètre extérieur du barreau.

Les pastilles d'oxyde sont comprimées au moyen du ressort en Inconel dont la pesée est de l'ordre de 3 kg à la température ambiante. Cette pesée est suffisante pour

maintenir les pastilles en place lors des manipulations et éviter la formation de vides qui influenceraient défavorablement les facteurs technologiques. En réalité, ces vides sont peu probables, même dans les très longues colonnes, en raison des précautions prises au remplissage et dans toutes les opérations ultérieures. De plus, à la mise en service du réacteur, au cours du premier réchauffage, la gaine se dilate quelque peu et les pastilles se remettent facilement en place. Le ressort s'oppose également à l'écrasement de la gaine dans l'espace destiné à l'accumulation des gaz de fission. Le volume de cet espace est suffisant pour limiter la pression intérieure, en fin de vie, à celle du circuit primaire. Le gaz initial de remplissage est l'hélium à la pression atmosphérique, afin d'améliorer le coefficient de transmission calorifique en début de vie et de faciliter la détection des fuites. Le ressort est isolé de la colonne de pastilles par un anneau en alumine pure; les bouchons d'extrémité sont en acier AISI 304 recuit, dont la composition chimique particulière a été choisie de façon à obtenir une excellente liaison lors du soudage avec la gaine.

#### Tube de gaine

Le choix du tube de gaine a imposé de longues recherches qui ont mis en évidence les qualités de l'acier inoxydable AISI 304 sous forme de tubes soudés et étirés à froid, avec un taux d'érouissage de 8 à 12%. L'épaisseur, 0,38 mm, a été calculée pour rendre la gaine autorésistante dans les conditions de pression et

de température imposées par l'exploitant, c'est-à-dire 175 kg/cm<sup>2</sup> et 350 °C ou 195 kg/cm<sup>2</sup> à froid. Les conditions d'exploitation du réacteur sont 140 kg/cm<sup>2</sup> et 280 °C.

La spécification des tubes imposait une méthode d'élaboration très soignée, teneur en cobalt limitée à 0,03 %; double fusion sous vide; soudage des ébauches sans métal d'apport, à l'arc automatique sous argon; taux de déformation total suffisant pour assurer la recristallisation complète de la zone fondue; recuits intermédiaires, en atmosphère contrôlée, pour limiter le taux d'érouissage final à 10% environ. De nombreux essais ont été imposés pour vérifier les propriétés mécaniques des tubes: essais de traction, d'évasement, d'aplatissement et mesure de la dureté. La qualité de la matière de départ et du tube fabriqué a été contrôlée par la mesure de la grosseur des grains, par le comptage et la mesure des inclusions, par des essais de corrosion intergranulaire, par le dosage du carbone au dernier stade de la fabrication et par la mesure du fini des surfaces intérieure et extérieure. La contamination par les produits chlorés a également été mesurée.

Les essais suivants ont été effectués à 100%: a) pression hydrostatique interne à 240 kg/cm<sup>2</sup>; b) examen par courants de Foucault et ultrasons et comparaison avec défauts standards.

De plus, des essais d'éclatement et d'écrasement d'échantillons soudés ont été effectués sur une base statistique. Ainsi des échantillons vides ont parfaitement résisté à 400 °C à une pression externe de 250 kg/cm<sup>2</sup>.

#### Boîtier et grilles

Le boîtier a été fabriqué à partir de feuillards de 0,6 mm d'épaisseur. Ceux-ci ont été perforés, ébavurés, pliés et finalement mis à largeur. Pour cette première application, le choix s'est porté sur l'acier inoxydable AISI 304 recuit.

Cependant, pour des applications futures, l'acier écroui est envisagé pour diminuer les risques dus aux manipulations ou pour réduire le volume des matériaux absorbants dont la répartition dans la partie active de l'élément est la suivante:

108 tubes de gainage: 1 500 cm<sup>3</sup> (71,5%)

6 grilles: 330 cm<sup>3</sup> (16%)

enveloppe perforée à 40%: 260 cm<sup>3</sup> (12,5%)

Ces chiffres montrent qu'il y a peu à gagner du côté enveloppe, tandis qu'une réduction du nombre de grilles aurait un effet plus sensible. L'emploi de tubes en alliage de zirconium constituerait évidemment un progrès majeur.

Les grilles sont formées de tôles découpées, mises à forme, entées les unes dans les autres et brasées à haute température. Deux types de brasures ont été essayés et ont donné d'excellents résultats; ce sont les alliages Ni-Cr-P et Ni-Cr-Si. Ces brasures ont été réalisées en atmosphère d'hydrogène sec. Les barreaux sont localisés au centre des alvéoles carrés par quatre doigts flexibles. De plus, des bossages ont été prévus pour limiter l'excentricité des barreaux. Pour fixer les grilles à l'enveloppe, on a utilisé le soudage par points.

Des plaques épaisses évidées dans leur partie centrale sont fixées aux deux extrémités du boîtier par points de soudure à l'arc sous argon, après introduction des barreaux combustibles périphériques. Des grilles d'extrémités amovibles sont emboîtées au centre de ces plaques et maintenues par boulonnage des pièces d'extrémités de l'élément. Les barreaux au plutonium, tous situés dans la partie centrale, ont pu être ainsi introduits après achèvement et contrôle complet du reste de l'élément. Il sera donc possible de les retirer pour examen après irradiation de même que 45 barreaux voisins à uranium enrichi. Les autres barreaux périphériques resteront enfermés dans le boîtier jusqu'à son démontage en cellule chaude.

Malgré leurs avantages, les boîtiers de ce genre ont aussi leurs défauts. Ils exigent la mise au point d'un outillage d'assemblage extrêmement précis, car une retouche ultérieure n'est guère possible. De plus, les parois latérales assez minces peuvent être déformées par des manipulations trop brutales. L'emploi d'acier écroui donnerait probablement plus de garanties pour le chargement dans le réacteur.

#### Contrôles

##### *Contrôle des barreaux combustibles*

La charge d'oxyde d'uranium a été pesée avec précision au moment du remplissage. La longueur de la colonne de pastilles a été contrôlée après soudage par radiographie des extrémités. La radiographie a aussi permis l'examen des soudures, la vérification de la présence et de la position des anneaux d'alumine et du ressort. De plus 35 barreaux ont été complètement radiographiés pour s'assurer de l'inexistence de vides importants entre pastilles.

Les extrémités des barreaux ont été décapées pour enlever toute contamination par l'oxyde d'uranium et pour permettre l'examen visuel des soudures. La contamination de surface a été mesurée et s'est révélée inférieure à 80 µg d'uranium par m<sup>2</sup>. L'examen des soudures a été fait au microscope binoculaire.

L'étanchéité des barreaux a été vérifiée au spectromètre à hélium immédiatement après soudage des bouchons. L'hélium constituant 90% du gaz de remplissage, il suffit de placer les barreaux dans une enceinte sous vide reliée au spectromètre.

Tous les barreaux ont subi un contrôle dimensionnel complet comprenant la mesure de leur flèche et de leur diamètre à la soudure. Des examens destructifs ont été réalisés sur des barreaux complets pour vérifier la qualité des soudures et le contenu d'hélium.

##### *Contrôle après assemblage*

Un contrôle minutieux a été effectué après assemblage afin de déterminer la valeur réelle des facteurs technologiques de canal chaud. Les résultats des mesures ont été excellents et, à titre d'exemple, signa- lions que l'erreur sur la position d'un barreau n'a pas dépassé 0,3 mm latéralement.

##### *Autres essais*

Le temps a manqué pour réaliser un essai en boucle destiné à s'assurer de la bonne tenue de l'élément dans

le réacteur. Un tel essai, qui était considéré comme extrêmement utile pour donner toute garantie à l'exploitant, aurait retardé l'expérience au point de lui faire perdre tout intérêt. La fréquence propre de vibration des barreaux combustibles a cependant été mesurée; cette mesure a été jugée utile pour apprécier l'influence des vibrations induites par les pompes du circuit primaire.

D'autres éléments combustibles seront bientôt mis en boucle pour des essais d'endurance, de cyclage thermique et même de chocs thermiques. Un programme a été élaboré et est déjà appliqué aux productions actuelles de la MMN. Ce programme comprend:

- a) essai d'endurance de 1000 heures au débit nominal et dans les conditions de température et pression des réacteurs à eau pressurisée;
- b) essai de cyclage thermique au taux de 3 °C par minute, entre 295 et 345 °C pendant 250 heures;
- c) essais de chocs thermiques d'amplitudes variables de 15 à 60 °C; le nombre proposé est de 1000 à 3000 chocs.

### ETUDES THEORIQUES

Le nouvel élément a été introduit au centre du cœur BR3 parmi les éléments du modèle initial fabriqués par Westinghouse. Toute hétérogénéité dans un cœur de réacteur crée des perturbations qui ont en général tendance à réduire sa puissance maximale. Ces perturbations influencent d'une part les pointes nucléaires locales de puissance, et, d'autre part, modifient la distribution du débit du fluide réfrigérant et par conséquent les possibilités d'extraction de la chaleur dégagée. D'où la nécessité d'effectuer des études théoriques sous ces différents aspects nucléaire, hydraulique et thermique, pour vérifier la sécurité de fonctionnement de la nouvelle configuration du cœur à la puissance nominale de l'installation.

#### Etude nucléaire

L'étude nucléaire a pour but la détermination des courbes de distribution de puissance en cours de vie afin d'analyser la perturbation apportée par le nouvel élément et de déterminer les pointes de puissance affectant les différents canaux de refroidissement de caractéristiques hydrauliques différentes. Elle tient compte de la présence du nouvel élément avec 12 barreaux au plutonium et des éléments initiaux dont la majeure partie était déjà partiellement appauvrie au moment de l'établissement de la nouvelle configuration.

Les constantes nucléaires des différentes régions de combustible en fonction du temps de fonctionnement à pleine puissance sont calculées à partir des compositions isotopiques déterminées au préalable par une étude d'appauvrissement effectuée en géométrie cylindrique équivalente, en tenant compte des 2 périodes de fonctionnement du cœur avec configurations différentes.

L'insertion du nouvel élément modifie principalement la distribution de puissance et les pointes locales dans la direction radiale, c'est-à-dire dans une coupe transversale du cœur. La distribution axiale d'ensemble, qui n'est que peu modifiée par la présence du nouvel assemblage, a été déterminée à partir des résultats d'une étude précédente effectuée en fonction de l'épuisement du combustible et du programme adopté pour les barres de contrôle (retrait progressif de 2 barres de contrôle centrales).

La distribution de puissance a été étudiée principalement dans la direction radiale à 2 dimensions  $X-Y$  pour la partie inférieure du cœur ne contenant pas de barres de contrôle. En effet, c'est alors que l'élément expérimental est le plus sollicité et la pointe radiale de puissance  $y$  correspond avec la pointe axiale. Afin de déterminer la distribution de puissance la plus défavorable en cours de vie, l'étude a été effectuée au moment du chargement et en fin de vie du cœur. Le code Hassitt [1], résolvant les équations de la théorie de la diffusion à deux dimensions, a été utilisé avec deux groupes d'énergie. Les calculs ont été effectués au moyen de la calculatrice digitale Ferranti Mercury du CEN à Mol.

La figure 3 représente la distribution de puissance radiale comparée entre le nouvel élément et l'élément Westinghouse remplacé, dans une coupe transversale partielle à travers le cœur autour de l'élément considéré. Les distributions représentées correspondent au moment du chargement. Des courbes similaires ont été obtenues en fin de vie avec cependant une réduction des pointes de puissance, relativement faible pour les barreaux à l'uranium mais beaucoup plus importante pour les barreaux enrichis au plutonium par suite de l'appauvrissement plus rapide de ces derniers.

L'examen de la fig. 3 montre que la perturbation introduite par l'élément expérimental se limite au voisinage immédiat de cet élément. Par suite de la présence du boîtier périphérique, il y a un léger excès de modérateur sur le pourtour de l'élément, compensé par une réduction de la quantité de modérateur dans les cellules de combustible. Il s'ensuit un relèvement de la puissance vers les bords et une réduction vers le centre de l'élément. C'est pourquoi les pointes de puissance radiales au voisinage du boîtier sont légèrement augmentées en présence de l'élément MMN. La valeur maximale de la pointe nucléaire radiale de 2,35, qui se produit dans un élément Westinghouse adjacent à l'élément MMN au droit d'une allonge de barre de contrôle en Zircaloy, serait réduite à 2,29 en l'absence de l'élément expérimental, soit une différence de 3% seulement. La puissance moyenne des barreaux de l'élément MMN est légèrement plus faible, d'environ 3%, que celle de l'élément initial remplacé.

L'effet de l'insertion du nouvel élément sur la réactivité du cœur a été évaluée et est relativement peu important. Sur la base d'une diminution de réactivité de 1% par 1000 h de fonctionnement à pleine charge, la réduction de la durée de vie du cœur n'est que d'environ 100 h. Cette réduction de durée de vie est attribuable environ pour moitié à l'épuisement plus

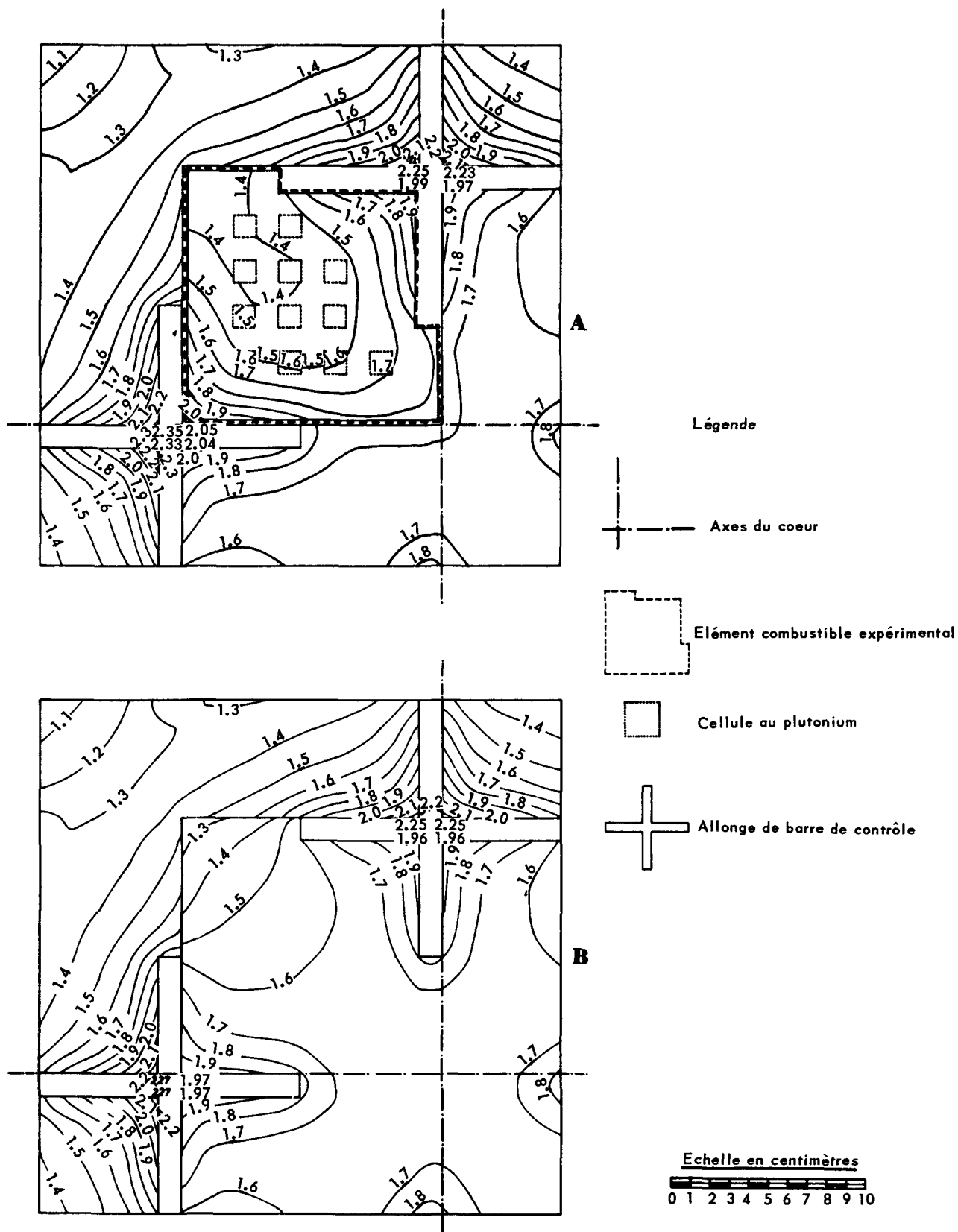


Figure 3. Distribution radiale de puissance en début de vie  
 A: Avec élément combustible expérimental; B: Avec élément combustible initial

rapide des barreaux au plutonium et, pour l'autre moitié, à la réalisation en acier inoxydable plutôt qu'en alliage de zirconium des deux barres de remplissage. Ces dernières ont pour but de réduire les pointes de puissance dues à l'excès local de modérateur et d'éviter une dérivation du fluide réfrigérant. L'étude permet de conclure que la perturbation d'ordre nucléaire dans le cœur du BR3 est relativement faible. La perturbation principale, qui est d'ordre hydraulique est examinée ci-après.

#### Etude hydraulique

Initialement il avait été envisagé de réaliser un essai hydraulique du nouvel élément combustible MMN. Cependant, vu l'indisponibilité de cet élément en cours de fabrication et étant donné le programme d'exploitation du réacteur BR3, il aurait été difficile de résoudre, dans les limites du temps imparti, tous les problèmes inhérents à la mise au point de cette expérience. Elle a donc été remplacée par une étude théorique détaillée.

La confiance dans une telle étude est étayée par des essais réalisés par Westinghouse [2] pour déterminer la perte de charge de différents types d'éléments combustibles. Les résultats de ces essais confirment une bonne correspondance entre la théorie et l'expérience.

Une première partie de l'étude hydraulique est dévolue à l'évaluation de la distribution de vitesse dans les éléments initiaux BR3 fabriqués par Westinghouse. On en déduit la vitesse moyenne dans les éléments et la valeur de la perte de charge dans les pièces d'extrémités.

La deuxième partie de l'étude est consacrée à l'élément combustible MMN. Celui-ci ayant des caractéristiques géométriques et hydrauliques différentes, il est nécessaire d'évaluer la distribution de vitesse qui résulte de son introduction parmi les éléments initiaux BR3. A cet effet, on divise la section de passage de l'eau dans les différents éléments en canaux parallèles de refroidissement limités par les surfaces métalliques des barreaux combustibles et des parois adjacentes.

Il suffit dès lors d'étudier la distribution de vitesse dans l'ensemble de ces canaux en se limitant aux plaques d'extrémités qui soutiennent les barreaux combustibles.

Pour y arriver on évalue en premier lieu grossièrement les coefficients de frottement individuels de chacun des canaux, ce qui conduit à une distribution approchée des vitesses. Ensuite on utilise ces vitesses pour parfaire le calcul des coefficients de frottement, ce qui permet d'évaluer les résistances hydrauliques des divers canaux en y incluant l'influence des changements de section aux extrémités ainsi que dans les plans de grille pour les éléments MMN et les rangs de ferules pour les éléments initiaux BR3.

Pour ces calculs, on a supposé les canaux isolés les uns des autres, c'est-à-dire qu'aucun transfert d'eau ne se produit entre canaux voisins. Cette hypothèse est pessimiste. En effet, comme les canaux sont effectivement ouverts, ces échanges ont lieu et tendent à

diminuer la perte de charge des canaux les plus résistants.

Une importante perturbation est due au fait que l'élément MMN est enfermé dans un boîtier formé de tôles perforées. Il est donc nécessaire d'évaluer l'influence de ces perforations sur la distribution des vitesses dans les canaux situés en bordure de l'élément MMN, au voisinage des grilles à ressorts. Cette influence se traduit par un contournement du débit, entraînant une diminution de vitesse dans les plans de grille et une augmentation de celle-ci dans les tronçons de canaux MMN situés entre ces grilles.

Par rapport à des tôles pleines, l'effet de perforation est favorable. En effet, il se traduit pour les canaux de l'élément MMN considéré par une augmentation relative du débit. On constate que l'augmentation d'enthalpie y est effectivement plus faible malgré des pointes locales peu importantes dues à la réduction de vitesse dans les plans de grille.

D'autre part, on vérifie que la perte de charge dans les extrémités de l'élément MMN n'est pas supérieure à celle des éléments initiaux BR3. A cet effet, on calcule la vitesse moyenne dans l'élément MMN et on en déduit, après évaluation de la résistance hydraulique des différentes parties constituant les têtes d'extrémité, la perte de charge dans celles-ci. Cette perte de charge, étant plus faible que dans le cas des éléments initiaux BR3, justifie l'hypothèse pessimiste concernant l'égalité des pertes de charge dans les deux types d'éléments.

En conclusion les vitesses trouvées sont environ 10 % plus faibles dans l'élément MMN que dans les éléments BR3. Il en résulte que la réduction du débit total d'eau dans le réacteur est de l'ordre de 0,3 %, ce qui est négligeable comparé à l'incertitude sur la connaissance du débit du circuit primaire BR3 (absence de dispositif de mesure).

#### Etude thermique

Cette étude est basée sur les critères suivants :

L'ébullition locale ou de surface est permise ;  
L'ébullition de masse n'est pas permise pendant le fonctionnement à la puissance nominale de l'installation ;

La marge de sécurité vis-à-vis de l'apparition du DNB (*departure from nucleate boiling*) tient compte d'une part des surpuissances possibles dues aux transitoires (réglage du point d'arrêt d'urgence) et aux erreurs imputables à l'instrumentation, et, d'autre part, de la dispersion inhérente aux corrélations de DNB utilisées pour la vérification de cette sécurité.

Pour déterminer les canaux thermiquement défavorisés, on combine les données suivantes :

Dégagement calorifique maximal évacué par chaque canal individuel ;

Distribution des vitesses fournies par l'étude hydraulique ;

Résultats des études nucléaires donnant la distribution fine de la puissance relative produite par les barreaux entourant chacun des canaux de refroidissement.

Les canaux défavorisés ainsi sélectionnés sont les suivants:

Canal de référence dans un élément initial Westinghouse enrichi à 4,43 %;

Canal normal de l'élément MMN affecté de la pointe maximale de puissance se produisant dans l'angle adjacent à une barre de contrôle;

Canal de l'élément MMN bordé par un des barreaux enrichis au plutonium.

Se basant sur une étude de R. W. Bowring [3] et sur l'évolution de l'enthalpie le long des canaux les plus défavorisés, on évalue en outre la réduction de vitesse due à l'ébullition partielle dans ces canaux, pour les conditions de fonctionnement les plus désavantageuses, c'est-à-dire:

Température moyenne dans le réacteur, erreurs d'instrumentation comprises: 511°F (266°C)

Pression maximale, limitée par l'ouverture des soupapes de sûreté: 2 200 psia (154 kg/cm<sup>2</sup>)

Pression minimale, limitée par l'arrêt d'urgence à basse pression: 1 590 psia (111 kg/cm<sup>2</sup>)

Facteur de surpuissance due aux erreurs d'instrumentation: 105 %

Réglage du point d'arrêt d'urgence de surpuissance: 120 %

L'enthalpie locale ainsi que le flux calorifique moyen dans les canaux défavorisés sont calculés pour trois configurations axiales différentes du flux calorifique local correspondant au début, au milieu et à la fin de vie du cœur.

En combinant la distribution axiale la plus défavorable et les résultats de l'étude nucléaire et en tenant compte, pour les barreaux au plutonium, d'une dispersion d'enrichissement de l'ordre de  $\pm 20\%$ , on trouve les puissances spécifiques maximales suivantes en régime stationnaire:

Barreau	kW/ft	W/cm	W/cm <sup>2</sup>
Westinghouse . . .	11,7	383	140
MMN normal . . .	12,3	403	152
Plutonium . . .	10,1	330	125

Ces valeurs étant inférieures au maximum admis actuellement par Westinghouse (14,7 kW/ft = 482 W/cm), la sécurité des barreaux est donc garantie.

Pendant le fonctionnement en régime, à la puissance nominale de l'installation (1,05 × 40,9 MW = 43 MW), l'ébullition massive ne se produit pas. En effet, la puissance pour laquelle l'ébullition débute à l'extrémité des canaux défavorisés vaut 49,6 MW pour l'élément Westinghouse et 43,5 MW pour l'élément MMN.

Enfin, pour vérifier la sécurité du fonctionnement du réacteur BR3 au point de vue claquage (*burn-out*) de la gaine des barreaux combustibles, on utilise les dernières corrélations de DNB présentées par Westinghouse [4] en tenant compte de la présence de l'élément expérimental MMN.

La première corrélation fournit la valeur maximale de l'écart d'enthalpie admissible tandis que la seconde corrélation fournit la valeur maximale, soit du flux calorifique local, soit du flux calorifique moyen jusqu'au point de DNB. L'état des connaissances actuelles ainsi que l'interprétation des résultats des nombreuses expériences entreprises à ce sujet ne permet pas encore de discerner exactement l'origine du phénomène de DNB.

Ces corrélations sont appliquées au cas où le réacteur est soumis à la surpuissance maximale déclenchant un arrêt d'urgence.

Dans ces conditions, la marge de sécurité minimale du réacteur est donnée par les facteurs suivants:

	Canal Westinghouse	Canal MMN
Début de vie . . . .	1,38	1,28
Milieu de vie . . . .	1,38	1,28
Fin de vie . . . . .	1,37	1,16

## CONCLUSION

L'utilisation des corrélations de DNB les plus récentes et de méthodes de calcul détaillées a permis de déterminer théoriquement qu'il n'y avait pas lieu de réduire la puissance nominale ni de modifier les points de réglage d'arrêt d'urgence de la centrale.

L'irradiation sera conduite jusqu'à épuisement du cœur actuel du BR3, ce qui correspond à un taux de combustion moyen de l'élément expérimental de l'ordre de 5 000 MWj/t. Cet essai d'environ 4 000 heures de fonctionnement à pleine puissance sera cependant d'une valeur suffisante pour s'assurer du comportement mécanique de ce type d'élément dans un réacteur de puissance.

L'exploitation en puissance du réacteur, sans aucun incident dû à la présence du nouvel élément, a confirmé le bien-fondé des méthodes de fabrication et les résultats des études théoriques effectuées.

## BIBLIOGRAPHIE

1. Hassitt, A., *A Program for Solving the Multigroup Neutron Diffusion Equations in Two-Space Dimensions on the Ferranti Mercury Computer*, AERE T/R 2487 (1958); *Additional Notes on a Two-Space Dimension Multigroup Program for the Mercury Computer*, AERE T/R 2859 (1959).
2. Berringer, R. T., et Bishop, A. A., *Model Study of the Pressure Drop Relationships in a Typical Fuel Rod Assembly*, YAEC 75 (février 1959).
3. Bowring, R. W., *Physical Model, Based on Bubble Detachment, and Calculation of Steam Voidage in the Subcooled Region of a Heated Channel*, HPR 10, OECD Halden Reactor Project (décembre 1962).
4. Tong, L. S., Currin, H. B., et Thorp II, A. G., *New Correlations Predict DNB Conditions*, Nucleonics, 43-47 (mai 1963).



## ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/442 Belgium

## Design and fabrication of PWR fuel elements in Belgium

By M. Huberlant *et al.*

Belgium is particularly interested in the development of uranium oxide PWR reactors. This trend has been followed since the decision to build the BR3 and SENA reactors. The development of the VULCAIN project has stimulated the interest in this type of reactor.

In this field, MMN has developed and fabricated up to now:

(a) the Belgian part of the fuel loading for the VENUS critical experiment in relation with the VULCAIN project;

(b) the Belgian part of the loading of the VULCAIN power experiment in the BR3;

(c) a prototype fuel element for the BR3 reactor.

The latter element, built according to the latest design and engineering methods evolved for the SENA core, includes twelve plutonium fuel rods developed by the Association BelgoNucléaire-CEN and is of a different type to the original elements. It has been introduced in the central part of the BR3 core amongst elements of the original design. BEN has carried out the theoretical studies relative to its behaviour in the reactor from the various nuclear, hydraulic and thermal points of view. The problems encountered in the fabrication and the study of this fuel element are the subject of this paper.

The fabrication is based on the following principles: the fuel rods, consisting of uranium oxide pellets enclosed in thin walled stainless steel tubes, form a bundle held in an independent perforated can, allowing free thermal expansion of the rods. The tubes are positioned by six intermediate spacing grids with integral spring clips. Stainless steel is used for the tubes, can and grids. The element will be irradiated until depletion of the present BR3 core, corresponding to a burn-up of approximately 5000 MWd/t for the experimental fuel element. This test of about 4000 full power hours will provide a check of the mechanical behaviour of this type of element in a power reactor.

The introduction of an element so different from the original ones results in a heterogeneity which in general tends to reduce the maximum power capability of the core. It was therefore necessary to perform a theoretical study to verify the operating safety of the new core configuration at the plant rated power. The following aspects have been investigated:

(a) a nuclear study to determine the local power peaks and their variations during core life;

(b) a hydrodynamic study to analyse the coolant flow distribution between the various coolant channels.

(c) a thermal study combining the results of the two

previous studies to locate the thermal hot channels. Its main purpose is to check, by means of the latest DNB (departure from nucleate boiling) correlations published by Westinghouse, the operating safety of the core at rated power.

The operation of the reactor at full power, without any incident due to the presence of the new fuel element, has corroborated the suitability of the fabrication methods and the validity of the theoretical results.

A/442 Бельгия

## Изучение и производство в Бельгии тепловыделяющих элементов для реактора с водой под давлением

М. Йберлан *et al.*

Бельгия уделяет особое внимание реакторам с водой под давлением и окисью урана в качестве топлива.

Она вступила на этот путь с момента принятия решения о строительстве реактора BR-3 и реактора фирмы SENA. Разработка проекта VULCAIN вызвала увеличение интереса к этому типу реакторов.

В этой области фирма MMN разработала и изготовила к настоящему времени:

— бельгийскую часть загрузки топлива для критической сборки VENUS в рамках проекта VULCAIN;

— бельгийскую часть загрузки реактора VULCAIN для испытания на мощности в реакторе BR-3 и

— прототипный тепловыделяющий элемент для реактора BR-3.

Этот последний элемент, изготовленный с учетом последних достижений науки и техники, предусматриваемый для активной зоны реактора фирмы SENA, состоит из 12 плутониевых прутков, изготовленных ассоциацией «Бельгонюклеэр — CEN»; он отличается от первоначальных элементов. Он был введен в центр активной зоны реактора BR-3 среди тепловыделяющих элементов начальной модели.

Фирма «Бюро д'этюд нюклеэр» провела теоретическое исследование его поведения в реакторе с ядерной, гидравлической и термической точек зрения.

Особое внимание в настоящем докладе уделяется проблемам, связанным с изготовлением и изучением этого тепловыделяющего элемента.

Производство тепловыделяющих элементов основывается на следующих принципах: топливные прутки из таблеток окиси в оболочке располагаются в форме пучка в отдельной ко-

робке, которая не препятствует их тепловому расширению. Установка прутков обеспечивается промежуточными решетками с гибкими пластинами. Оболочки и составные части коробки изготовлены из нержавеющей стали.

Облучение будет проводиться до истощения настоящей активной зоны реактора BR-3, что соответствует глубине выгорания экспериментального тепловыделяющего элемента около 5000 *Mwt · сутки/t*. Это испытание, которое будет длиться около 4000 ч работы на полной мощности, позволит проверить механическое поведение тепловыделяющего элемента такого типа в энергетическом реакторе.

Введение тепловыделяющего элемента, сильно отличающегося от тепловыделяющих элементов начальной модели, создает гетерогенность, которая имеет тенденцию уменьшать максимальную мощность активной зоны. Поэтому возникает необходимость проведения теоретического изучения с целью проверки безопасности работы новой конфигурации активной зоны на номинальной мощности установки. Были проведены следующие исследования:

- ядерное исследование определяет локальные точки мощности и их изменение в течение срока службы;
- гидродинамическое исследование дает анализ распределения расхода теплоносителя между различными охлаждающими каналами;
- термическое исследование объединяет результаты двух предыдущих исследований с целью определить охлаждающие каналы, находящиеся в наиболее неблагоприятных условиях. Оно имеет целью проверить с помощью соотношений DNB (отклонение от пузырьчатого кипения), недавно опубликованных фирмой «Вестингауз», тот факт, что работа на номинальной мощности является безопасной.

Эксплуатация реактора на мощности без каких-либо аварий, вызванных присутствием нового элемента, подтвердила обоснованность методов изготовления и результатов проведенных теоретических исследований.

A/442 Belgica

## Estudio y fabricación en Bélgica de elementos combustibles para reactores de agua a presión

por M. Huberlant *et al.*

Bélgica presta una atención muy especial al tipo de reactores de agua a presión y óxido de uranio. Se ha ocupado de estas cuestiones desde que se decidió construir los reactores BR3 y SENA. El desarrollo del proyecto VULCAIN produce un aumento del interés por este tipo de reactores.

En este campo, la MMN ha desarrollado y fabricado hasta el presente:

- a) la parte belga de la carga de la experiencia crítica VENUS, que pertenece al proyecto VULCAIN;
- b) la parte belga de la carga de la experiencia de potencia VULCAIN en el BR3;
- c) un prototipo de elemento para el reactor BR3.

Este último elemento, fabricado según los conceptos y técnicas más recientes previstos para el núcleo del reactor SENA, contiene doce barras de plutonio preparadas por la Asociación BelgoNucléaire-CEN, es diferente de los elementos originales y se ha introducido en el centro del núcleo del BR3 entre elementos del modelo inicial. El BEN ha realizado el estudio teórico de su comportamiento en el reactor desde los puntos de vista nuclear, hidráulico y térmico. Los problemas relacionados con la fabricación y el estudio de este elemento constituyen el objeto de este informe.

La fabricación del elemento se basa en los siguientes principios: las barras de combustible formadas por pastillas de óxido dentro de una vaina están dispuestas en forma de haz en un soporte independiente que permite su dilatación térmica libre. Las barras se mantienen en posición mediante rejillas intermedias constituidas por laminillas elásticas. Las vainas y las demás partes que forman el soporte son de acero inoxidable. Su irradiación continuará hasta el agotamiento del núcleo actual del BR3, lo que corresponde a un grado de quemado del elemento experimental de, aproximadamente, 5000 MWd/t. Este ensayo, de unas 4000 horas de funcionamiento a plena potencia, permitirá comprobar el comportamiento mecánico de este tipo de elemento en un reactor de potencia.

La introducción de un elemento tan diferente de los del modelo inicial crea una heterogeneidad que, en general, tiende a reducir la potencia máxima del núcleo. De aquí la necesidad de efectuar un estudio teórico para verificar la seguridad de funcionamiento de la nueva configuración del núcleo o la potencia nominal de la instalación. Los aspectos examinados son los siguientes:

- a) el estudio nuclear determina los picos locales de la potencia y sus variaciones a lo largo del período de irradiación;
- b) el estudio hidrodinámico analiza la distribución del caudal del líquido refrigerante entre los distintos canales de refrigeración;
- c) el estudio térmico combina los resultados de los dos estudios precedentes a fin de determinar los canales de refrigeración más perjudicados. Tiene por objeto verificar, con ayuda de las correlaciones de DNB (*departure from Nucleate boiling*) más recientes, publicadas por Westinghouse, que está garantizada la seguridad del reactor a la potencia nominal de funcionamiento.

El funcionamiento del reactor a potencia, sin ningún incidente debido a la presencia del nuevo elemento, ha confirmado el sólido fundamento de los métodos de fabricación y también los resultados de los estudios teóricos efectuados.

# Irradiation dans le réacteur de puissance BR3 de barreaux combustibles céramiques enrichis au plutonium

par J. M. Leblanc\*

Les travaux entrepris sur le plutonium, dès 1957, par la BelgoNucléaire, et poursuivis en association avec le Centre d'étude de l'énergie nucléaire (CEN), depuis 1958, ont conduit à la conclusion de contrats avec la Commission de l'EURATOM, contrats ayant comme buts principaux la fabrication et l'utilisation de combustibles enrichis au plutonium dans les réacteurs de puissance refroidis à l'eau. Ces travaux, orientés principalement vers les combustibles céramiques à oxydes, portent d'une part sur l'étude des propriétés des matériaux utilisés et des différentes techniques de fabrication et, d'autre part, sur la définition des caractéristiques diverses des réseaux optimisés pour le plutonium.

L'expérience réalisée dans le réacteur BR3 constitue un des premiers objectifs des recherches entreprises. Elle devait permettre de soulever et de résoudre les problèmes technologiques inhérents à la fabrication par vibration et rétreinte des barreaux combustibles enrichis au plutonium. Par ailleurs, cette expérience fournira les données utiles sur le comportement de ces combustibles dans les conditions de fonctionnement des réacteurs à eau et, grâce à elle, les connaissances physiques en ce qui concerne l'évolution isotopique, le taux de combustion, etc., seront complétées.

## CONDITIONS DE FONCTIONNEMENT DU RÉACTEUR BR3 ET DÉTERMINATION DES MODALITÉS EXPÉRIMENTALES

Le réacteur BR3 est du type à eau sous pression (PWR). Rendu critique le 29 août 1962, et en fonctionnement industriel normal depuis le 3 janvier 1963, le réacteur a fonctionné durant 3800 EFPH\*\* avec la configuration initiale du noyau (cœur) représentée à la figure 1. Durant cette première période de marche, c'est-à-dire jusqu'au 21 août 1963, le BR3 a fourni environ 41 000 000 kWh au réseau électrique belge. A cette date le réacteur a été arrêté.

Suivant les modalités expérimentales définies au préalable, le réacteur devait être arrêté après 3800 EFPH dans le double but de:

1° Permettre un réarrangement de la configuration du noyau du réacteur afin d'augmenter l'excès de

\* Société belge pour l'industrie nucléaire SA (BelgoNucléaire), et Centre d'étude de l'énergie nucléaire (CEN), Mol.

\*\* EFPH: *Equivalent full power hour* (équivalent en heures à pleine puissance).

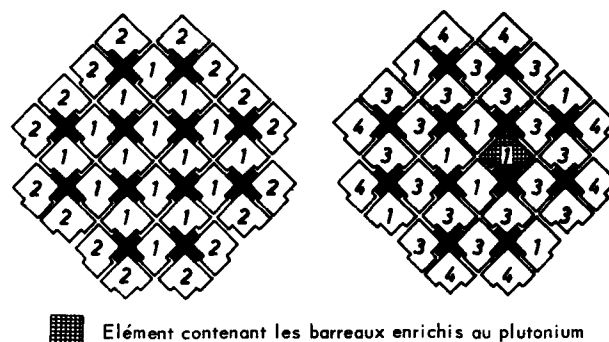
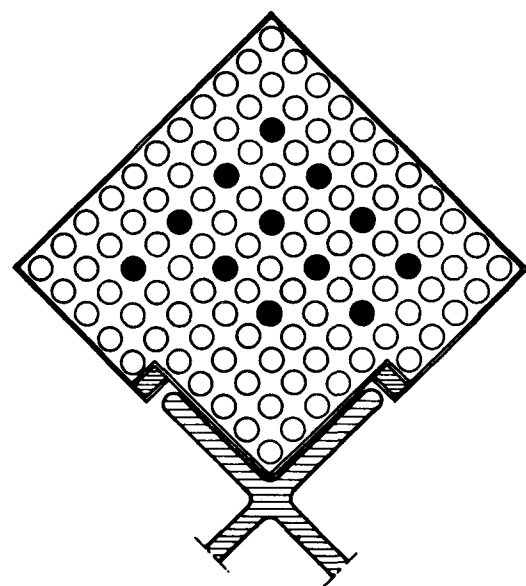


Figure 1. Configurations du noyau du réacteur BR3

A: configuration initiale de noyau; B: configuration du noyau après 3800 EFPH—1. 3,7 %  $^{235}\text{U}$  neuf; 2. 4,43 %  $^{235}\text{U}$  neuf; 3. 4,43 %  $^{235}\text{U}$  usagé; 4. 3,7 %  $^{235}\text{U}$  usagé



● Barreaux combustibles à oxyde mixte  $\text{UO}_2$ -0,96 m/o  $\text{PuO}_2$

○ Barreaux à  $\text{UO}_2$  enrichi à 3,7 pour cent

▨ Barreaux en acier inoxydable

Figure 2. Emplacement des barreaux enrichis au plutonium

réactivité et, par conséquent, accroître la durée de vie;  
 2° Introduire, au centre du noyau, un élément neuf (enrichi à 3,7 %  $^{235}\text{U}$ ) contenant 12 barreaux combustibles céramiques enrichis au plutonium.

Les travaux théoriques réalisés ont permis de conclure que, compte tenu du type et du nombre d'éléments combustibles neufs disponibles, ainsi que des impératifs expérimentaux, la configuration du noyau représentée à la figure 1 est celle qui permet le gain de réactivité le plus élevé. La figure 2 donne l'emplacement des barreaux combustibles au plutonium à l'intérieur de l'élément enrichi à 3,7 %  $^{235}\text{U}$ .

### DÉTERMINATION DES CARACTÉRISTIQUES DES BARREAUX COMBUSTIBLES AU PLUTONIUM ET DU TYPE D'ASSEMBLAGE

Etant donné que les barreaux enrichis au plutonium remplacent dans le noyau des barreaux combustibles à oxyde d'uranium enrichi à 3,7 %  $^{235}\text{U}$ , les caractéristiques de ces derniers ont dû, dans la mesure du possible, être maintenues. Les modifications apportées concernent d'une part l'enrichissement en plutonium et la densité du matériau combustible dépendant de la technique de fabrication (vibration et rétreinte) et, d'autre part, le mode d'assemblage de ces barreaux.

Les caractéristiques générales des barreaux combustibles sont groupées dans le tableau 1.

#### Enrichissement en plutonium

Le calcul de l'enrichissement en plutonium des barreaux combustibles a été réalisé par approches successives en étudiant la répartition des puissances dans la nouvelle configuration du noyau du réacteur pour différents enrichissements en plutonium, et en adoptant comme critère de sécurité que la puissance (W/cm) engendrée par les barreaux au plutonium soit identique à celle des barreaux voisins enrichis à 3,7 %  $^{235}\text{U}$ . Les courbes de répartition axiale et radiale des puissances ont été obtenues à l'aide d'un modèle géométrique idéalisant le cœur du réacteur et en utilisant un code à une dimension multirégions basé sur la théorie de la diffusion à deux groupes de neutrons.

Pour ce calcul, la densité adoptée pour le mélange  $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$  est de 9,98 g/cm<sup>3</sup> (91,05 % densité théorique), quel que soit le mode de densification des barreaux, la composition isotopique du plutonium étant la suivante:  $^{239}\text{Pu}$ : 93,72 %;  $^{240}\text{Pu}$ : 5,70 %;  $^{241}\text{Pu}$ : 0,58 %;  $^{242}\text{Pu}$ : 0,58 %.

L'enrichissement en plutonium obtenu est de 0,96 m/o.

#### Type d'assemblage

Dans les éléments combustibles constituant le premier noyau du réacteur BR3, les barreaux sont assemblés par l'intermédiaire de férules brasées à l'alliage Ni-10 % P à 1010°C [1]. On a constaté, au cours des travaux de mise au point, que les barreaux combustibles densifiés par rétreinte de poudres denses de  $\text{UO}_2$  gonflent lors de chauffage à 1000°C. Ce

phénomène est dû probablement à la libération des tensions internes induites durant l'opération de rétreinte. En vue d'éviter les difficultés inhérentes au maintien des spécifications dimensionnelles, cette technique d'assemblage par férules brasées a été abandonnée.

L'assemblage mécanique adopté, de même que les barreaux combustibles à oxyde d'uranium enrichi à 3,7 %  $^{235}\text{U}$  ont été construits par la Société belge de Métallurgie et mécanique nucléaires (MMN). Dans cet élément, l'écartement entre les barreaux est assuré par des grilles intermédiaires à lamelles élastiques soudées à une tôle-enveloppe ajourée servant de support. Des grilles amovibles logées dans les plaques d'extrémités assurent le passage de l'eau de refroidissement et s'opposent au déplacement longitudinal des barreaux.

### FABRICATION DES BARREAUX COMBUSTIBLES

Etant donné le but fixé par l'expérience entreprise dans le réacteur BR3, les barreaux combustibles céramiques enrichis au plutonium ont été préparés suivant différents processus de fabrication schématisés à la figure 3.

Lors de la mise au point des procédés de fabrication représentés, les grands principes suivants ont été retenus:

1° Etant donné les difficultés inhérentes au travail en boîtes à gants, les quantités de matières à traiter dans celles-ci doivent être limitées à un maximum. Pour cette raison, les procédés de fabrication adoptés sont ceux qui retardent au maximum le mélange des composés uranifères et plutonifères;

2° La densité moyenne des barreaux devant être la plus élevée possible, les poudres utilisées doivent être denses et de granulométries bien déterminées, spécialement dans le cas des éléments fabriqués par vibration seule (tableau 1);

3° Les barreaux fabriqués par rétreinte à froid sont préalablement vibrés afin d'atteindre par martelage la densité désirée, tout en évitant au gainage des sollicitations trop importantes. Les poudres utilisées à cet effet sont constituées de  $\text{UO}_2$  dense de granulométries non sélectionnées pour la fabrication des barreaux par vibration seule (tableau 1);

4° L'oxyde de plutonium est incorporé dans la fraction fine de la poudre sous forme de mélange physique avec  $\text{UO}_2$  ou sous forme d'oxyde mixte  $(\text{U-Pu})\text{O}_2$  afin d'éviter le recyclage de  $\text{PuO}_2$  ou  $(\text{U-Pu})\text{O}_2$  dont les grains seraient trop fins par rapport à la dimension choisie.

Chacune des étapes de fabrication des barreaux combustibles enrichis au plutonium a fait l'objet d'études détaillées publiées précédemment [2-7].

### CONTRÔLES DES BARREAUX COMBUSTIBLES ENRICHIS AU PLUTONIUM

Etant donné le caractère expérimental de l'essai en cause, les contrôles destructifs et non destructifs

Tableau 1. Caractéristiques générales des barreaux combustibles enrichis au plutonium

	Barreaux vibrés			Barreaux rétreints		
	(V39-V40-V41-V42-V43-V44)			(R283-R284-R286-R289-R298-R307)		
<i>Dimensions:</i>						
Longueur totale . . . . .	1516,0 ± 1,0 mm			1515,5 ± 1,5 mm		
Longueur active . . . . .	1431,0 ± 2,0 mm			1432,0 ± 5,0 mm		
Diamètre extérieur . . . . .	8,70 ± 0,02 mm			8,70 ± 0,05 mm		
Épaisseur du gainage . . . . .	0,500 ± 0,025 mm			0,590 ± 0,040 mm		
<i>Gainage:</i>						
Matériau . . . . .	Acier inoxydable AISI 348					
Qualité . . . . .	Nucléaire sans soudure					
Origine . . . . .	Superior Tube					
<i>Bouchons:</i>						
Matériau . . . . .	Acier inoxydable AISI 304 L					
<i>Matériaux combustibles</i> . . . . .						
	UO <sub>2</sub> -0,96 m/o PuO <sub>2</sub>					
	<i>Gros</i>	<i>Moyen</i>	<i>Fin</i>	<i>Gros</i>	<i>Moyen</i>	<i>Fin</i>
Granulométrie des poudres et pour-cent en poids des diverses fractions . . . . .	- 7 + 8 mesh 2,4 à 2,8 mm 60 %	- 70 + 80 mesh 180 à 110 μ 25 %	- 400 mesh < 30 μ 15 %	- 18 + 20 mesh 0,8 à 1 mm 65 %	- 120 + 140 mesh 100 à 125 μ 18 %	- 400 mesh < 30 μ 17 %
Composition des diverses fractions de poudres						
<i>Gros</i> . . . . .	UO <sub>2</sub> nat. fondu dégazé (KMG) <sup>a</sup>			UO <sub>2</sub> nat. fondu dégazé (KMG) ou UO <sub>2</sub> nat. Dynapak <sup>b</sup> (R298 et R307)		
<i>Moyen</i> . . . . .	UO <sub>2</sub> nat. fondu dégazé (KMG)			UO <sub>2</sub> nat. fondu dégazé (KMG) ou UO <sub>2</sub> nat. Dynapak (R298 et R307)		
<i>Fin</i> . . . . .	UO <sub>2</sub> nat. fondu dégazé (KMG) + (U-10 m/o Pu)O <sub>2</sub> fritté			UO <sub>2</sub> nat. fondu dégazé (KMG) + (U-10 m/o Pu)O <sub>2</sub> fritté ou UO <sub>2</sub> nat. Dynapak + PuO <sub>2</sub> fritté (R307) ou (U-5,65 m/o Pu)O <sub>2</sub> fritté (R298)		
Composition isotopique du plutonium . . . . .						
	<i>Lot D</i>			<i>Lot E<sup>c</sup></i>		
	<sup>239</sup> Pu: 93,72 %			<sup>239</sup> Pu: 91,538 %		
	<sup>240</sup> Pu: 5,70 %			<sup>240</sup> Pu: 7,720 %		
	<sup>241</sup> Pu: 0,58 %			<sup>241</sup> Pu: 0,716 %		
	<sup>242</sup> Pu: —			<sup>242</sup> Pu: 0,025 %		
O/(U + Pu) . . . . .				2,010 ± 0,005		
<i>Barreaux combustibles:</i>						
Densité moyenne . . . . .	85,5 ± 1,5 % DT			90,5 ± 1,5 % DT		
Poids UO <sub>2</sub> -0,96 m/o PuO <sub>2</sub> . . . . .	624,5 ± 3,5 g			626,5 ± 1,5 g		
Contamination de surface . . . . .	3 × 10 <sup>-7</sup> g Pu/100 cm <sup>2</sup>			7 × 10 <sup>-7</sup> g Pu/100 cm <sup>2</sup>		

<sup>a</sup> KMG: KERR McGEE.

<sup>b</sup> UO<sub>2</sub> Dynapak: UO<sub>2</sub> compacté par la méthode «Dynapak».

<sup>c</sup> Le lot E de plutonium a été utilisé pour la fabrication des barreaux R298 et R307.

réalisés sur les matériaux mis en œuvre et sur les barreaux combustibles finis, en cours de fabrication et après, ont été aussi poussés et complets que possible, ceci afin d'avoir toutes les données d'interprétation du comportement du combustible en cours de fonctionnement.

#### Contrôles de réception des matériaux de départ

Les essais de réception portent sur UO<sub>2</sub> fondu et UO<sub>2</sub> fritté, sur le nitrate de plutonium, les bouchons et les tubes de gainage. Ces contrôles consistent essentiellement en analyse des gaz, vérification du titre en oxygène et de la densité des poudres de UO<sub>2</sub> fondu, analyse des impuretés dans UO<sub>2</sub> et dans le nitrate de plutonium, détermination de la composition isotopique du plutonium et de l'uranium, et évaluation de la qualité des tubes de gainage (résistance mécanique, composition, état, défauts de fabrication, etc.) A l'exception des techniques de contrôles non destructifs

des tubes de gainage exposées ci-dessous, les méthodes utilisées pour l'évaluation de la qualité des produits de départ sont connues et couramment employées.

#### Contrôles en cours de fabrication

Les contrôles réalisés en cours de fabrication visent d'une part à vérifier certaines propriétés de produits intermédiaires de fabrication (surface spécifique de poudres calcinées destinées au frittage, étanchéité des barreaux vibrés avant rétreinte, etc.) et, d'autre part, à déterminer les caractéristiques du matériau et des barreaux combustibles, compte tenu des spécifications établies (poids des poudres, O/(U + Pu), enrichissement en plutonium, contamination de surface, etc.).

#### Contrôles des barreaux combustibles finis

Les essais réalisés sur barreaux combustibles finis ont essentiellement pour but de contrôler l'étanchéité,

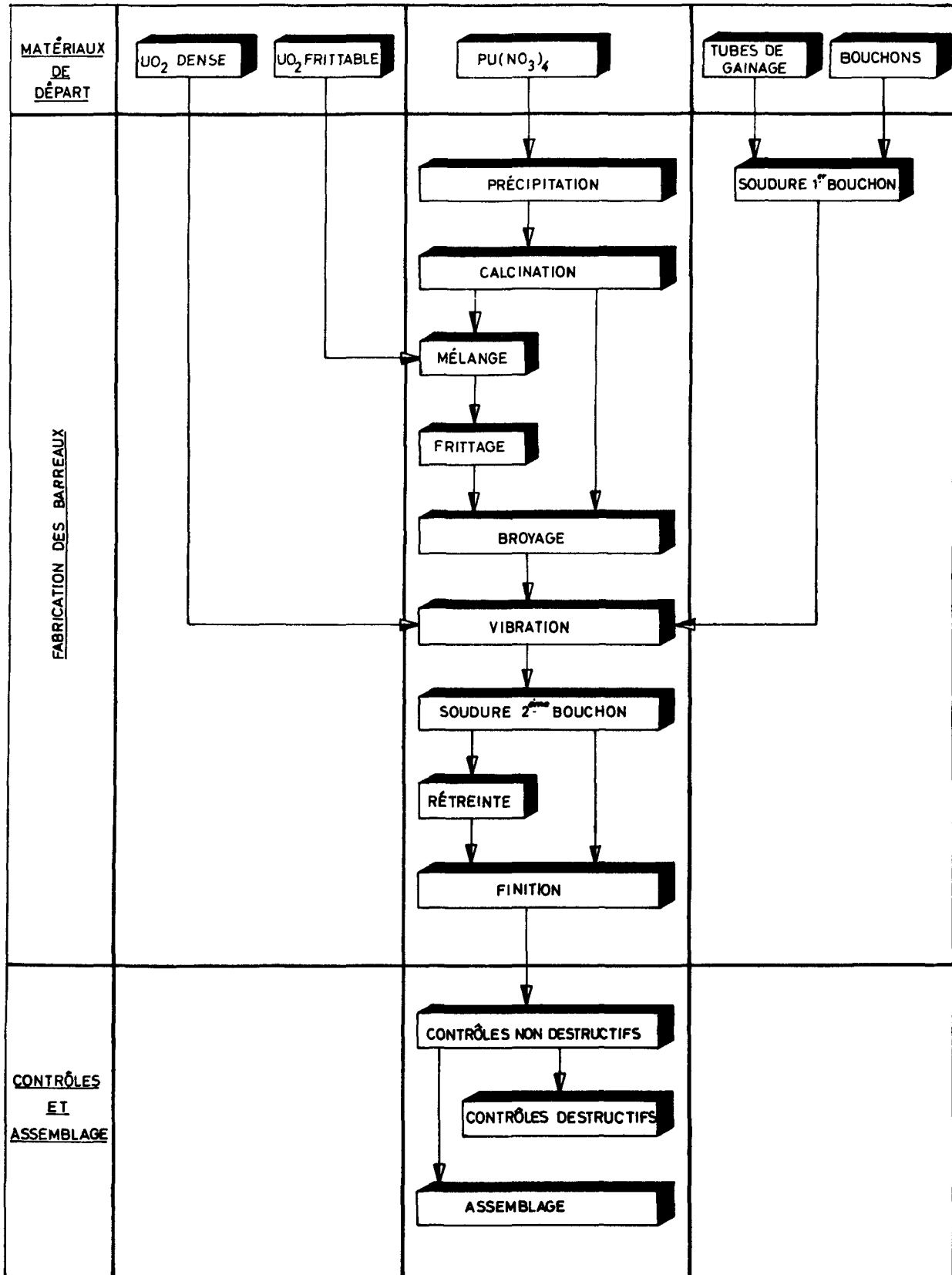


Figure 3. Schéma de fabrication des barreaux combustibles céramiques à oxyde mixte d'uranium et de plutonium

Tableau 2. Contrôles destructifs et non destructifs de barreaux combustibles enrichis au plutonium

Contrôles	Techniques adoptées	Type	Critères de rejet adoptés pour les barreaux enrichis au plutonium introduits dans le réacteur BR3
A) <i>Contrôle de la contamination de surface en plutonium</i>	Contrôle discontinu (3 génératrices à 120° surface compteur: 50 cm <sup>2</sup> )	N.D. <sup>a</sup>	Contamination de surface inférieure à $2 \times 10^{-7}$ g Pu/100 cm <sup>2</sup>
B) <i>Contrôle étanchéité</i>	1. Contrôle en boîte à gants par immersion dans glycol sous dépression 2. Contrôle par immersion dans l'hélium sous pression et ressuage	N.D. N.D.	Aucun dégagement de bulles Ressuage hélium inférieur à celui obtenu sur tube vide Procédure de contrôle établie avec fuite étalon de $5 \times 10^{-10}$ cm <sup>3</sup> atm/s
C) <i>Contrôle des soudures</i>	1. Contrôle visuel (binoculaire) 2. Contrôle radiographique (3 plans à 60°) 3. Contrôle par pénétrants fluorescents 4. Contrôle métallographique (statistique de fabrication)	N.D. N.D. N.D. D. <sup>b</sup>	Les barreaux dont les soudures présentent des fissures, inclusions ou piqûres sont éliminés La pénétration de la soudure doit être égale à l'épaisseur du gainage
D) <i>Contrôle de l'intégrité des gaines</i>	1. Contrôle visuel (binoculaire) 2. Contrôle par pénétrants fluorescents 3. Contrôle continu par ultra-sons (application de la réflexion des ondes)	N.D. N.D. N.D.	Les barreaux dont le gainage présente des fissures internes ou externes supérieures à 20 μ sont éliminés
E) <i>Contrôle dimensionnel</i>			
Épaisseur de gaine	Contrôle continu par ultra-sons (application du phénomène de résonance)	N.D.	Tout barreau dont les dimensions ne sont pas conformes aux spécifications est éliminé
Diamètre extérieur	Contrôle par comparateur	N.D.	
F) <i>Contrôle de la densité</i>			
Densité moyenne	Contrôle par immersion dans l'eau	N.D.	Tout barreau dont la densité moyenne n'est pas conforme aux spécifications est éliminé
Homogénéité de la densité	Contrôle continu gammagraphique avec source extérieure ( <sup>137</sup> Cs) (collimateur de diamètre = 4 mm)	N.D.	Tout barreau présentant une variation locale de densité supérieure à 5 % de la densité moyenne est éliminé
G) <i>Contrôle de l'enrichissement en plutonium</i>			
Homogénéité radiale	Contrôle autoradiographique (statistique de fabrication)	D.	Aucune localisation importante du plutonium près du gainage
Homogénéité axiale	Contrôle discontinu autogammagraphique (Comptage du rayonnement gamma de 384 keV du plutonium - Collimateur: 5 mm; Temps de mesure: 2 min)	N.D.	Tout barreau présentant une variation locale en plutonium supérieure à 20 % de l'enrichissement moyen est éliminé

<sup>a</sup> N.D.: contrôle non destructif.

<sup>b</sup> D.: contrôle destructif.

l'intégrité des gainages, la qualité des soudures, les dimensions, la densité et son homogénéité axiale, les répartitions axiale et radiale de l'enrichissement et la contamination de surface. Les techniques non destructives et destructives utilisées, de même que les critères adoptés lors de ces contrôles pour l'agrégation des barreaux à introduire dans le réacteur BR3, sont repris au tableau 2. Les contrôles non destructifs ont été réalisés systématiquement sur chaque barreau, les contrôles destructifs étant effectués d'une manière statistique afin d'évaluer la qualité de la fabrication.

Les techniques de fabrication utilisées rendent certains contrôles particulièrement importants. Ils sont brièvement décrits ci-dessous:

#### Détection des fissures dans les tubes de gainage par ultra-sons

La technique consiste à envoyer dans le tube, en rotation autour de son axe, des ondes circonferentielles; à un signal d'envoi correspondent plusieurs échos fixes. Si l'onde rencontre une fissure, celle-ci la réfléchit et un signal mobile est perçu sur l'oscilloscope étant donné que la fissure tourne avec le tube et que, par conséquent, la distance palpeur-fissure varie. Cette technique permet de détecter simultanément les fissures de l'ordre de 10 μ sur les parois internes et externes des tubes de gainage, l'amplitude du signal enregistré étant pratiquement de même grandeur pour les deux types de fissures.

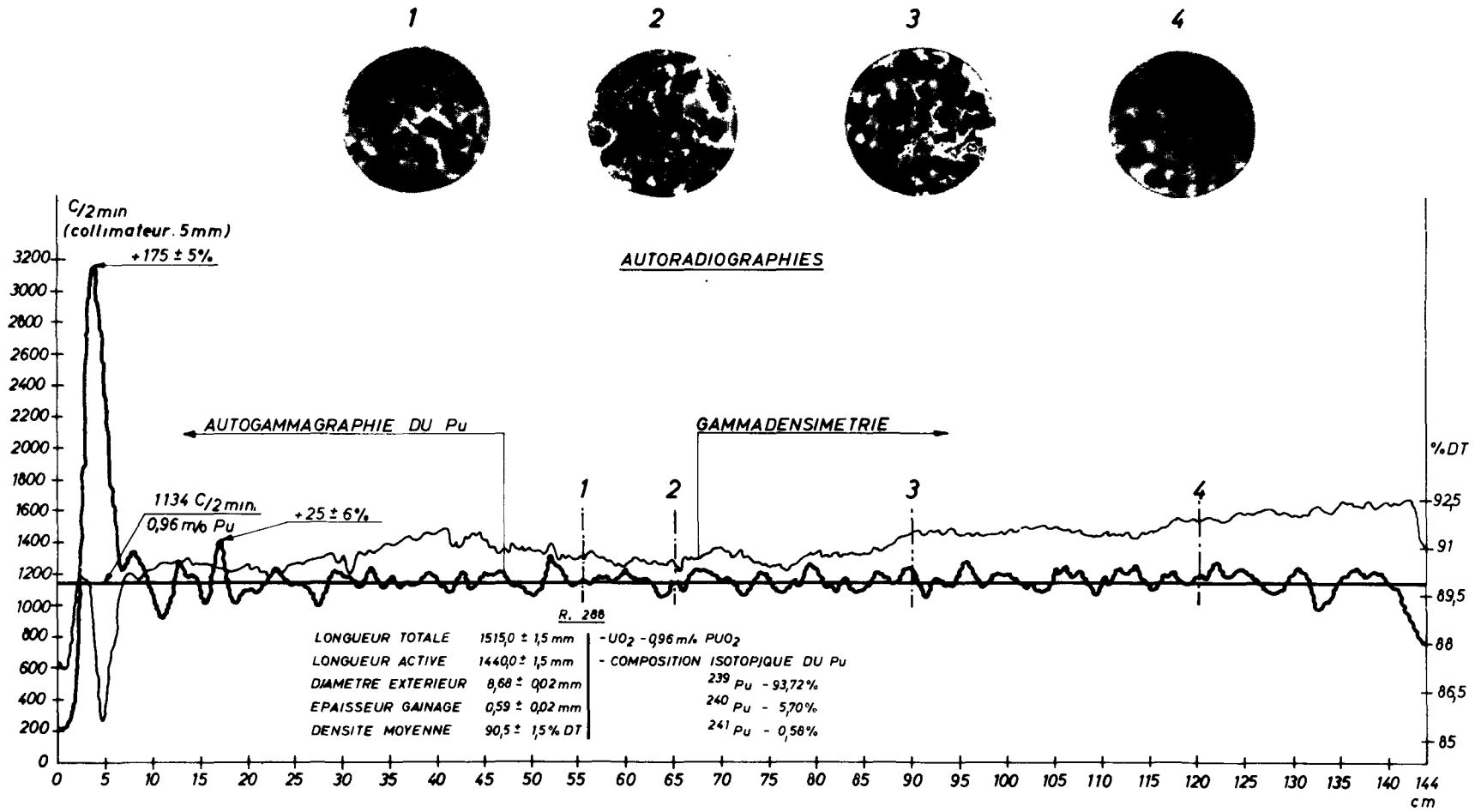


Figure 4. Répartition de la densité du matériau combustible et de l'enrichissement en plutonium



### Détermination de la répartition longitudinale de la densité

Le principe de la technique consiste à collimater un faisceau de rayonnement gamma émis par une source ( $^{137}\text{Cs}$ , 660 keV) et à mesurer la variation de l'intensité de ce rayonnement après que celui-ci ait traversé l'échantillon à tester. L'intensité du faisceau émergent est une fonction de la densité du matériau. Cette technique permet de détecter des variations axiales de densité de l'ordre de 0,5 % (figure 4).

### Détermination de la répartition longitudinale du plutonium

Les barreaux étant fabriqués par vibration et rétreinte de mélanges physiques de poudres, il est impératif de contrôler l'homogénéité de l'enrichissement (le mélange physique des poudres est réalisé pendant l'opération de vibration proprement dite). La technique non destructive utilisée pour ce contrôle consiste à compter tous les 5 mm, suivant une ou quatre génératrices, le rayonnement gamma (384 keV) émis par  $^{239}\text{Pu}$ . La moyenne des comptages correspondant à l'enrichissement nominal, la comparaison d'un résultat avec cette moyenne permet de déterminer la concentration locale du plutonium. La figure 3 reprend la variation axiale de l'enrichissement en plutonium dans un barreau non introduit dans le réacteur BR3. Pour la présente expérience, cette variation a été mesurée avec une erreur de l'ordre de  $\pm 6\%$ , compte tenu de l'hétérogénéité radiale de l'enrichissement. La répartition radiale du plutonium est évaluée d'une manière destructive par des essais autoradiographiques (fig. 4); ces essais statistiques visent principalement à contrôler la technique de fabrication.

## ÉVALUATION DES CONDITIONS DE FONCTIONNEMENT DES BARREAUX COMBUSTIBLES DANS LE RÉACTEUR BR3

### Puissances maximales et taux de combustion\*

L'étude de la distribution radiale de puissance dans le nouveau noyau (fig. 5) a été réalisée à deux dimensions  $x, y$  à l'aide du code HASSIT multigroupes déterminant la distribution du flux neutronique au moyen de la théorie de la diffusion. Les compositions isotopiques ont été établies par l'étude du taux de combustion effectuée en géométrie cylindrique en assimilant les différentes régions de combustibles et les barres de contrôle à des régions concentriques de surface et de constantes nucléaires correspondant à celles du noyau. Le code VARMO utilisé pour cette dernière étude était à une dimension et à trois groupes de neutrons. La répartition radiale de puissance a été évaluée en supposant les barres de contrôle extraites; il apparaît donc que les courbes de distribution donnent une valeur du facteur nucléaire radial de chenal chaud pour la partie du noyau ne contenant pas de

barres de contrôle. En ne considérant aucune hétérogénéité de l'enrichissement en plutonium, la pointe de puissance nucléaire radiale ponctuelle est de 1,70 pour le barreau de plutonium le plus sollicité.

Les distributions axiales de puissance dans le réacteur BR3 (fig. 5) ont été évaluées précédemment à partir du programme des barres de contrôle [8].

Dans le réacteur BR3, la puissance moyenne fournie par centimètre de longueur est de 82,6 W. Le facteur global de chenal chaud pour le barreau de plutonium le plus défavorisé étant de l'ordre de 4,0, la puissance maximale au régime nominal est de 330 W/cm. Le facteur de chenal chaud mentionné tient compte, entre autres, d'un facteur technologique proportionnel à la variation axiale de l'enrichissement en plutonium; dans le cas présent, cette variation, mesurée suivant la technique décrite, était de 20 %.

La réactivité du noyau permettant le fonctionnement du réacteur durant approximativement 4000 heures au régime nominal de 40,9 MW(th), on peut considérer que les taux de combustion atteints en fin de vie du noyau par les 12 barreaux s'échelonnent de 3500 à 4800 MWj/t.

### Température centrale maximale

La température centrale maximale dépend de la puissance spécifique maximale engendrée (W/cm), de la température de surface et de la conductivité thermique du matériau combustible; elle peut être déterminée à partir de l'équation  $\int_{T_1}^{T_2} k dT = W/4\pi$ . La détermination de la courbe  $\int k dT = f(T_2)$  a fait l'objet de nombreuses mesures, spécialement dans le cas de barreaux fabriqués par vibration de poudres denses. Ces essais consistaient à chauffer axialement les barreaux combustibles à l'aide d'une tige en tungstène traversée par un courant de haut ampérage et à relever par thermocouples les températures à différents rayons. Les résultats des essais réalisés sur des barreaux de densités comprises entre 85 et 88 %, densité théorique, de même que certains fournis par la littérature, sont donnés à la figure 6. De l'examen des courbes représentées, il ressort que:

1° Les conductivités thermiques de poudres de  $\text{UO}_2$  et de mélanges physiques de  $\text{UO}_2$  et de  $\text{PuO}_2$  sont sensiblement identiques. Cette conclusion est confirmée par les résultats antérieurs obtenus sur pastilles [9] et par ceux relevés dans la littérature [10];

2° La conductivité de poudres de  $\text{UO}_2$  mesurée dans le cadre du programme BelgoNucléaire-CEN est, aux basses températures, sensiblement identique à celle fournie d'une part par J. L. Daniel *et al.* [11], et, d'autre part, par W. E. Roake [12]; les seules différences proviennent plus que probablement de la densité des poudres;

3° Dans le domaine des températures élevées, les résultats acquis lors d'essais de simulation thermique ne concordent pas avec ceux de W. E. Roake obtenus à partir d'essais d'irradiation. Cette différence peut provenir, soit d'une surévaluation du transfert de

\* Cette étude théorique a été réalisée conjointement avec le Bureau d'études nucléaires (BEN) à Bruxelles.

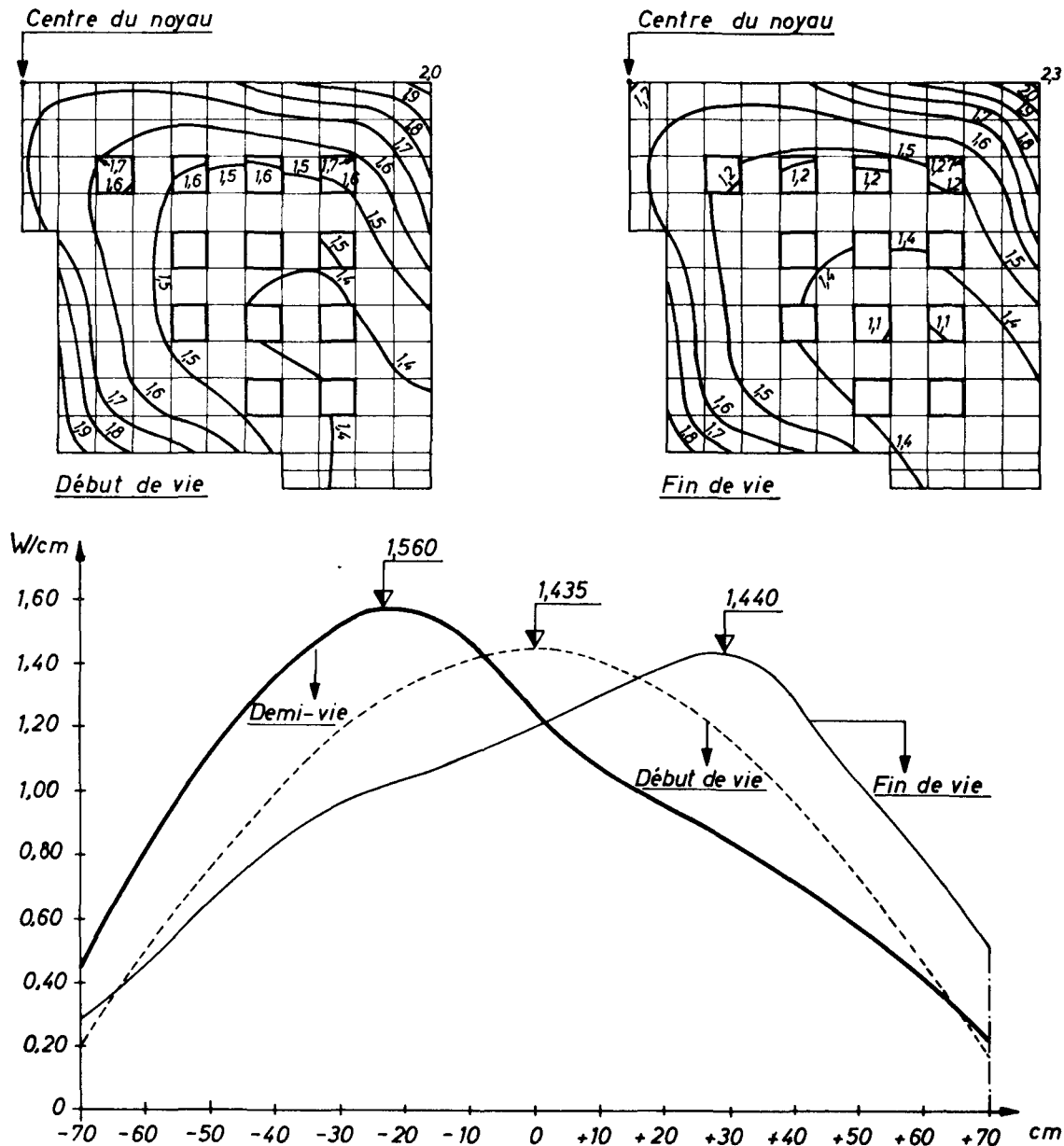


Figure 5. Distribution des puissances dans l'élément combustible  
 En haut: Distribution radiale; en bas: Distribution axiale

chaleur par radiation [13], soit d'un accroissement de la conduction de chaleur du fait d'une formation plus généralisée de la structure basaltique à grains orientés radialement [14-15].

Il ressort de ces conclusions que, compte tenu de la puissance maximale produite (330 W/cm) et de la température maximale de surface du matériau combustible (400°C), la température centrale maximale des barreaux combustibles en cours de fonctionnement du réacteur sera de l'ordre de 1900°C.

#### IRRADIATION PRÉLIMINAIRE D'ÉCHANTILLONS DE COMBUSTIBLES ENRICHIS AU PLUTONIUM DANS LE RÉACTEUR BR2

Afin de s'assurer de la stabilité des barreaux combustibles fabriqués, trois échantillons ont été irradiés dans le réacteur BR2. Ces échantillons (2 vibrés: V16 et V17; 1 rétreint: F6) de 9 mm de diamètre extérieur, de 0,5 mm d'épaisseur de gaine (acier inoxydable AISI 348), de 15 cm de longueur et enrichis à 3 m/o en

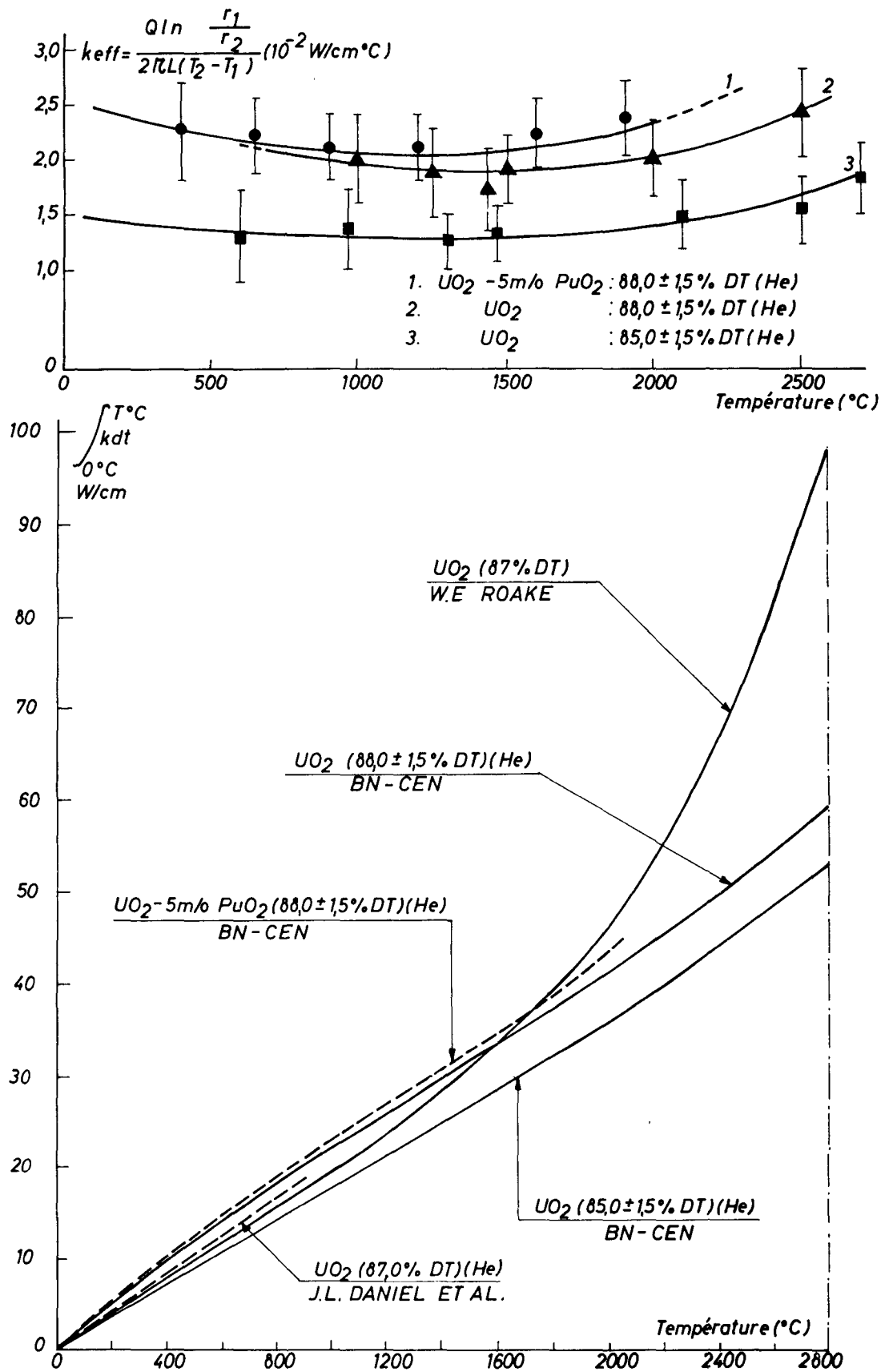


Figure 6. Conductivité thermique effective en fonction de la température centrale; intégrale de la conductivité thermique  $\int k dt$  en fonction de la température

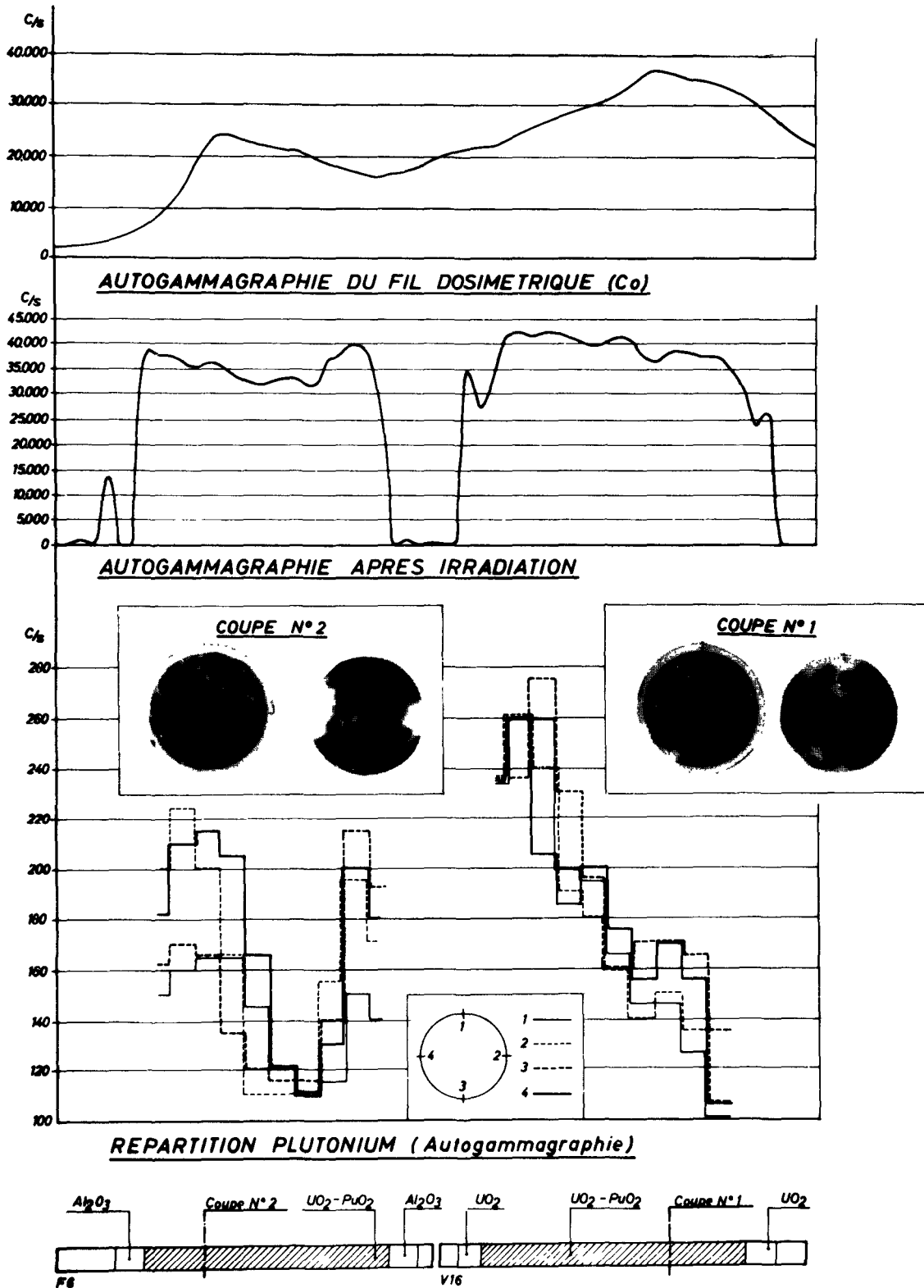


Figure 7. Résultats d'irradiation d'échantillons combustibles  $UO_2-3\text{ m/o } PuO_2$

plutonium\*, étaient fabriqués suivant les mêmes procédés, schématisés à la figure 2. Il faut signaler toutefois que, lors de la préparation de ces échantillons, les trois granulométries de poudres étaient prémélangées avant remplissage, contrairement à la méthode adoptée pour la fabrication des barreaux du BR3 où ces trois fractions déversées simultanément dans le tube étaient, par conséquent, mélangées au cours du remplissage et de l'opération de vibration. Ce mélange préalable des trois granulométries a conduit à des hétérogénéités longitudinales et radiales de l'enrichissement en plutonium dans les trois échantillons en cause (figure 7).

Malgré ces hétérogénéités, aucun défaut n'a été observé après irradiation à un taux de combustion maximal de l'ordre de 1000 MWj/t, la puissance spécifique maximale se situant au voisinage de 380 à 400 W/cm. Compte tenu de la température de surface du matériau combustible (140°C), la température centrale maximale est évaluée à 1800°C.

### CONCLUSIONS

Rendu critique à la fin du mois de novembre, le réacteur fonctionne en puissance depuis le 4 décembre 1963. Jusqu'à présent, aucun incident n'a perturbé la bonne marche de la centrale électrique.

A son stade actuel, l'expérience a déjà permis de soulever certains problèmes technologiques et autres concernant la fabrication et le contrôle de barreaux combustibles enrichis au plutonium. A l'état actuel des connaissances, chacun des procédés de fabrication adoptés pourrait être approprié à la fabrication de combustible à base de plutonium; industriellement, le choix d'une technique particulière ne pourrait dépendre que des spécifications (enrichissement, densité, diamètre, etc.). Il faut signaler toutefois que, par ces procédés, des pointes locales d'enrichissement apparaissent (fig. 4). Si l'amélioration des techniques de remplissage des tubes permet, dès à présent, de réduire cette hétérogénéité, il est néanmoins vrai que ces concentrations locales du plutonium auront toujours pour effet d'accroître le facteur de chenal chaud du réacteur et, par conséquent, d'affecter le prix de revient du kilowattheure. Une solution à ce problème serait d'incorporer le plutonium dans les trois fractions de poudres denses sous forme d'oxyde mixte d'uranium et de plutonium; dans ce cas, toutefois, la quantité de matière traitée en boîte à gants étant plus grande, le coût de fabrication sera plus élevé. L'expérience en cours dans le réacteur BR3 permettra en partie d'orienter les travaux vers la solution optimale. Dès à présent, il semble que des barreaux à enrichissement profilé en plutonium seraient, à ce point de vue, d'une application des plus intéressantes; ces barreaux, en effet, peuvent, dans le cas du plutonium, être fabriqués aisément par les techniques adoptées.

En ce qui concerne les contrôles, les techniques non destructives mises au point permettent d'évaluer, avec

une très bonne approximation, la qualité des combustibles finis. Toutefois, afin de réduire le prix de revient du combustible, il est particulièrement important, dans le cas de la fabrication de barreaux par les procédés décrits précédemment, d'accroître les contrôles en cours de préparation et de standardiser cette dernière afin de limiter les essais finals à un contrôle statistique.

Au cours des essais de détermination de la conductivité thermique des poudres, il a été démontré que l'orientation radiale préférentielle de la structure basaltique avait pour effet d'accentuer le transfert de chaleur dans le matériau combustible. Du fait de la migration radiale de matière (formation d'un vide central) et de l'amélioration progressive du transfert de chaleur, la programmation de la montée initiale en puissance des noyaux fonctionnant à puissance spécifique élevée semble essentielle pour conserver au combustible céramique la stabilité requise au bon fonctionnement du réacteur.

Au stade actuel, l'expérience réalisée a déjà fourni un certain nombre de données utiles; les examens qui seront effectués après irradiation permettront de compléter ces connaissances, tant au point de vue du comportement du combustible, qu'au point de vue physique neutronique. Il s'avère en effet que, grâce aux analyses qui seront réalisées, il sera possible de comparer les résultats obtenus avec les données fournies par les études théoriques préliminaires concernant l'enrichissement en plutonium, le taux de combustion, l'évolution de la composition isotopique, etc.

L'expérience entreprise constitue un des premiers objectifs des recherches sur le plutonium effectuées par l'Association BelgoNucléaire-CEN; elle revêt une importance particulière dans la voie de l'utilisation du plutonium dans les réacteurs de puissance refroidis à l'eau.

### REMERCIEMENTS

Les divers travaux et études décrits dans le présent document ont été réalisés par M. E. Vanden Bemden (Chef du projet Plutonium BelgoNucléaire-CEN), MM. L. Aerts, H. Andriessen, H. Bairiot, J. Beullens, P. Defrance, P. De Meester, J. J. Huet, I. Lafontaine, J. M. Leblanc, A. Lhost, P. Libotte, G. Luyten, Mme N. Mostin, MM. A. Pieterse (EURATOM), L. Renard, G. Stroo, P. Van Asbroeck, G. Van Hellemont, B. van Outryve d'Ydewalle, R. Vinchent, M. Yunus (Pakistan, stagiaire AIAE) et E. Zamorani (EURATOM).

L'auteur de la présente communication, de même que les participants aux travaux effectués, remercient M. J. Goens, Directeur général du Centre d'étude de l'énergie nucléaire, et M. J. Van der Spek, Administrateur-Directeur général de la Société belge pour l'industrie nucléaire, pour leurs précieux encouragements.

L'Association BelgoNucléaire-CEN remercie la Commission de l'EURATOM pour lui avoir permis de réaliser cette étude.

\* Composition isotopique du plutonium:  $^{239}\text{Pu}$ : 93,72 %;  $^{240}\text{Pu}$ : 5,7 %;  $^{241}\text{Pu}$ : 0,58 %.

## BIBLIOGRAPHIE

- d'Amore, M., *PWR Fuel Element Manufacture—Techniques Evolved by Westinghouse*, Nucl. Eng., 5, 54, 501–504 (nov. 1960).
- Lafontaine, I., Sari, C., Vanden Bemden, E., et Zamorani, E., *Corrélation entre les méthodes de précipitation des sels de plutonium et le frittage de leurs oxydes*, Rapport n° BN-6306-01, BelgoNucléaire, 8<sup>e</sup> Congrès nucléaire, Rome (juin 1963).
- Lafontaine, I., et Vanden Bemden, E., *Etude du frittage des mélanges  $UO_2$ - $PuO_2$* , Rapport n° BN-6203-13/Blg 100, BelgoNucléaire et Centre d'étude de l'énergie nucléaire, Bruxelles (1962).
- Lafontaine, I., *Etude du frittage des oxydes d'uranium et de plutonium*, Communication présentée à l'EAES Symposium on Fundamental Aspects of the Preparation of Uranium Oxides, Arnhem, Pays-Bas, (mai 1962).
- Servais, J., et Descamps, Cl., *Sonic and Ultrasonic Compaction of  $UO_2$* , Report n° BN-6111-05, BelgoNucléaire, Bruxelles (1961); communication présentée par E. Vanden Bemden, au Joint US-EURATOM Research and Development Symposium on Powder Packed Uranium Dioxide Fuel Elements, Combustion Engineering, Inc. Windsor, Conn., USAEC Report CEND-153, Vol. I.
- Bairiot, H.,  *$UO_2$  Compaction by Swaging*, Report n° BN-6112-03, BelgoNucléaire, Bruxelles (1961); Communication présentée par E. Vanden Bemden au Joint US-EURATOM Research and Development Symposium on Powder Packed Uranium Dioxide Fuel Elements, Combustion Engineering, Inc. Windsor, Conn., USAEC Report CEND-153.
- Fossoul, E., et Vanden Bemden, E., *Fabrication par vibration et vibration-rétreinte de combustibles nucléaires enrichis au plutonium pour réacteurs à eau*, rapport n° BN-6309-09, BelgoNucléaire; communication présentée au Colloque élargi sur les cycles de combustibles pour les réacteurs de puissance, Société européenne d'énergie atomique, Baden-Baden (9–14 sept. 1963).
- de Streef, A., *BR3 Control Rod Programming and Burnout Study*, WCAP-1236, Westinghouse Electric Corp., Atom. Power Depart., Pittsburgh, Pa. (juin 1959).
- Emploi du plutonium comme combustible dans les réacteurs nucléaires*, rapport trimestriel d'avancement n° BN-6311-03, BelgoNucléaire et Centre d'étude de l'énergie nucléaire, Bruxelles (nov. 1963).
- Sayers, J. B., et Worth, J. H., *Comparison of the Irradiation Behaviour of 1%  $PuO_2$  in  $UO_2$  and Stoichiometric  $UO_2$* , Symposium on Power Reactor Experiments, Vienne, 23–27 Oct. 1961, Vol. I, AIEA, Vienne (1962).
- Daniel, J. L., et al., *Thermal Conductivity of  $UO_2$* , USAEC Report HW-69945, Hanford Atomic Products Operation, Richland, Wash. (sept. 1962).
- Roake, W. E., *Irradiation Alteration of  $UO_2$* , USAEC Report HW-73072, Hanford Atomic Products Operation, Richland, Wash. (mars 1962).
- Myers, H. P., et Gyllander, J. A., *The Transmission of Infra-Red Radiation through Sintered Uranium Dioxide*, Conference on New Nuclear Materials including Non-Metallic Fuels, Prague, 1–5 July 1963; Vol. I, AIEA, Vienne (1963).
- Andriessen, H., et Leblanc, J. M., *Comportement thermique d'éléments combustibles à oxyde d'uranium densifiés suivant différentes techniques*, Rapport n° BN-6306-02, BelgoNucléaire, Conférence sur la technologie des matières nucléaires nouvelles, notamment des cartouches de combustible non métallique, Prague (1–5 juillet 1963).
- de Halas, D. R., et Horn, G. R., *Evolution of Uranium Dioxide Structure during Irradiation of Fuel Rods*, HW-SA-2650, Hanford Atomic Products Operation, Richland, Wash. (25 juin 1962).

## ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/443 Belgium

## Plutonium enriched ceramic fuel rod irradiation in the BR3 power reactor\*

By J. M. Leblanc

Twelve plutonium-uranium oxide fuel rods have been introduced into the Belgian BR3 reactor. The main objective of this experiment was to determine and to solve the technological problems occurring during the fabrication of plutonium enriched fuel rods and to study their behaviour under pressurised-water power reactor operating conditions.

The fuel rods have been prepared by vibratory and swaging compaction of physically mixed dense  $UO_2$  and  $UO_2$ - $PuO_2$  powders. The main characteristics of these fuel rods are as follows:

Fuel material:  $UO_2$ -0.96 mol %  $PuO_2$

Density:

vibrated rods: 86 % TD

swaged rods: 91 % TD

Dimensions:

length: 150 cm

outside diameter: 0.870 cm

thickness of the cladding (stainless steel AISI 348)  
0.050 cm.

At each fabrication step, destructive and non-destructive tests have been made to estimate the quality of the materials. The non-destructive tests on the finished fuel rods consisted essentially of controlling the end cap welds and the can tightness, the homogeneity of the density and the plutonium enrichment, the integrity and the thickness of the cladding, the surface contamination, etc.

The twelve plutonium enriched rods have been distributed amongst 96 rods containing uranium oxide enriched to 3.7 %  $^{235}U$  and assembled with these latter by means of grids provided with springs. The assembly was introduced into the core centre in the beginning of November 1963. It will remain in the reactor core for at least 9 months — 4 000 hours at the equivalent full power of 40.9 MW(th).

The computation of the plutonium enrichment (0.96 mol %) in the rods has been done using a geometrical model idealizing the reactor core when the

\* Work performed in the framework of the Joint United States/EURATOM Research Programme.

fuel rods are introduced. The safety criterion adopted is the uniformity of the radial specific power distribution in the core. The nuclear study made it possible to estimate the maximum specific power generated by each rod at the beginning and at the end of the core life. At the standard power of 40.9 MW(th), the maximum specific power in the plutonium loaded rods is about 330 W/cm and the average burn-up of the most highly rated rod will be close to 4800 MWd/t.

Prior to the introduction of the fuel rods in the reactor, different studies were carried out. Out-of-pile experiments were made to determine the thermal conductivity of physically mixed  $UO_2$ - $PuO_2$  powders densified by vibration and swaging. From the results of the measurements, the maximum central temperature of  $1900^\circ C \pm 75^\circ C$  has been evaluated in the plutonium fuel rods during the BR3 operation. Fuel samples prepared by the same techniques and irradiated in the BR2 high flux reactor indicated that this type of fuel may tolerate thermal heat fluxes of about 380–400 W/cm and burn-ups close to 1000–1100 MWd/t.

The reactor has been in operation since November 25, 1963. The experiments still going on are one of the first objectives being pursued in plutonium research by the BelgoNucléaire-CEN Association.

A/443 Бельгия

## Облучение в энергетическом реакторе BR-3 керамических топливных стержней, обогащенных плутонием Ж. М. Леблан

Двенадцать керамических топливных стержней из окисей урана и плутония были помещены в бельгийский реактор BR-3. Основными задачами этого исследования были постановка и решение технологических проблем, связанных с изготовлением топливных стержней, обогащенных плутонием, и исследование свойств этих стержней в условиях действующих энергетических реакторов, охлаждаемых водой под давлением.

Топливные стержни были изготовлены методом вибрации и обжатия физической смеси плотных порошков окиси урана и окиси урана — окиси плутония. Эти стержни имеют следующие основные характеристики:

- делящийся материал: окись урана с 0,96% мол. окиси плутония;
- плотность: стержни, изготовленные вибрацией: 86% теоретической плотности, стержни, изготовленные обжатием: 91% теоретической плотности;
- размеры: длина 150 см, наружный диаметр 0,870 см, толщина оболочки 0,050 см (сталь AISI 348).

На каждой стадии изготовления стержней производили испытания с разрушением и без разрушения образца с целью определить качество материалов в процессе их переработки. Испытания без разрушения образца готовых топливных стержней в основном должны были обеспечить контроль сварных швов пробок и герметичности стержней, однородную плотность и обогащение плутонием, целостность и равномерную толщину оболочки, чистоту поверхности и т. д.

Двенадцать стержней, обогащенных плутонием, были размещены среди 96 стержней из окиси урана, обогащенной 3,7%  $U^{235}$ , и собраны с ними с помощью промежуточных решеток из упругих пластин. Сборка, помещенная в центре активной зоны реактора в начале ноября 1963 года, должна была находиться там в течение по крайней мере девяти месяцев работы реактора (4000 ч при номинальной тепловой мощности 40,9 Мвт).

Расчет обогащения плутонием (0,96 мол. %) стержней произвели с помощью геометрической модели, представляющей активную зону реактора в момент введения топливных стержней, приняв в качестве критерия безопасности однородность радиального распределения удельных мощностей. Ядерно-физическое исследование позволило определить удельные мощности, максимально генерируемые каждым стержнем в начале эксперимента и к концу жизни активной зоны. При номинальной тепловой мощности 40,9 Мвт максимальная мощность стержней, обогащенных плутонием, составляет примерно 330 вт/см; средняя глубина выгорания составит примерно 4800 Мвт·сутки/т.

Перед введением стержней в реактор были выполнены различные исследования. Были проведены опыты вне реактора с целью определить теплопроводность физических смесей окиси урана и окиси урана — окиси плутония, уплотненных с помощью вибрации и обжатия. Результаты этих измерений позволили установить, что максимальная рабочая температура в середине топливных стержней в реакторе BR-3 составляет  $1900 \pm 75^\circ C$ . Испытания образцов топлива, изготовленных тем же самым методом и облученных в экспериментальном реакторе BR-2, позволили сделать вывод о стабильности этого топлива при степени тепловыделения порядка 380–400 вт/см и при глубине выгорания в пределах 1000–1100 Мвт·сутки/т.

К настоящему времени реактор работает начиная с 25 ноября 1963 г. Осуществляемый эксперимент является одной из первых целей исследовательских работ по плутонию, проводимых в Бельгии фирмой «Бельгонюклеэр» и Научно-исследовательским центром по атомной энергии.

A/443 Bélgica

## Irradiación en el reactor de potencia BR3 de barras combustibles cerámicas enriquecidas con plutonio\*

por J. M. Leblanc

Se han introducido doce barras combustibles cerámicas de óxido de uranio y de plutonio en el reactor belga BR3. Los fines principales de esta experiencia eran el suscitar y resolver problemas tecnológicos inherentes a la fabricación de barras combustibles enriquecidas con plutonio y estudiar el comportamiento de éstas en las condiciones de funcionamiento de los reactores de potencia de agua a presión.

Las barras combustibles fueron preparadas por vibración y compactado de mezclas físicas de polvos densos de  $\text{UO}_2$  y de  $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ . Las principales características de dichas barras son las siguientes:

Material combustible:  $\text{UO}_2\text{-0,96 m/o PuO}_2$

Densidad:

barras vibradas: 86 % DT

barras compactadas: 91 % DT

Dimensiones:

longitud: 150 cm

diámetro exterior: 0,870 cm

espesor de la vaina (acero AISI 348): 0,050 cm.

En cada fase de la fabricación, se han efectuado controles destructivos y no destructivos para valorar la calidad de los materiales empleados. Los ensayos no destructivos llevados a cabo sobre los combustibles terminados consisten esencialmente en controlar las soldaduras de los tapones y la estanqueidad de los cartuchos, la homogeneidad en densidad y del enriquecimiento en plutonio, la integridad y el espesor de la vaina, la contaminación superficial, etc.

Las doce barras enriquecidas con plutonio fueron colocadas entre 96 barras de óxido de uranio enriquecido al 3,7 %  $^{235}\text{U}$  y unidas a estas últimas por medio de un emparrillado intermedio de láminas elásticas. El conjunto, colocado en el centro del núcleo a principios del mes de noviembre de 1963 debe continuar en él por lo menos durante nueve meses de funcionamiento del reactor—4 000 horas de potencia nominal de 40,9 MW(t).

El cálculo del enriquecimiento en plutonio (0,96 m/o) de las barras fue realizado con ayuda de un modelo geométrico idealizando el núcleo del reactor en el momento de la introducción de las barras combustibles y adoptando, como criterio de seguridad, la uniformidad en la distribución radial de potencias específicas. El estudio nuclear ha permitido valorar las potencias específicas máximas generadas por cada una de las barras al comienzo de la experiencia y al final de la vida del núcleo. En régimen nominal de 40,9 MW(t), la potencia máxima en las barras de plutonio es del orden de 330 W/cm; el grado de quemado medio en la barra más afectada estará próximo a 4800 MWd/t.

Antes de introducir las barras en el reactor, se realizaron diversos estudios. Se llevaron a cabo ensayos fuera de pila, para determinar la conductividad térmica de mezclas físicas de  $\text{UO}_2$  y de  $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$  densificadas por vibración y forja rotativa. Los resultados de estas medidas han permitido estimar en  $1900 \pm 75^\circ\text{C}$  la temperatura máxima central de las barras combustibles en operación en el reactor BR3. Muestras de combustibles fabricadas según las mismas técnicas e irradiadas en el reactor de ensayo BR2 han permitido llegar a conclusiones sobre la estabilidad de estos combustibles para niveles de generación de calor del orden de 380 a 400 W/cm y para grados de quemado comprendidos entre 1000 y 1100 MWd/t.

En el momento actual, el reactor está en operación desde el 25 de noviembre de 1963. La experiencia en curso es uno de los primeros objetivos de las investigaciones sobre plutonio llevadas a cabo actualmente en Bélgica por la Asociación BelgoNuclear-CEN.

\* Trabajo efectuado dentro del programa común de investigación EURATOM/Estados Unidos.



# Developments in fuel fabrication for research reactors in Brazil

By T. D. de Souza Santos, H. M. Haydt and C. T. de Freitas\*

The Divisão de Metalurgia Nuclear of the Instituto de Energia Atômica is presently engaged in the actual fabrication of the fuel elements for the ARGONAUT reactor, Instituto de Engenharia Nuclear, Rio de Janeiro, and for the subcritical assembly known as "Re-Suco", Instituto de Energia Atômica, for lattice studies.

The fuel elements for the ARGONAUT reactor comprise some novel features which will be mentioned in a later section. The "Re-Suco" assembly utilizes rather large  $UO_2$  pellets, which presented some fabrication difficulties due to their size.

Extensive development work had to be carried out before the fabrication procedures were properly worked out. The chief aims were: (a) to determine the influence of the main variables on the properties and behaviour of the cermets and pellets; (b) to establish the fabrication procedure which would best fit the existing laboratory facilities; (c) to afford a reasonably cheap and straightforward fabricating procedure; (d) to supply the required data from which the metallurgical units could be designed and built under short notice by local manufacturers; (e) to provide on-the-job training for the operating staff.

Many difficulties had to be overcome in the earlier stages of the development work which was started early in 1962. These difficulties were related mainly to irregular and erratic behaviour in the roll bonding of picture-frame sets for the ARGONAUT plates and to cracks attributed to thermal stresses in the pre-sintering of the large  $UO_2$  pellets.

The paper describes the main features of the experimental work done on fabrication of fuel plates containing a cermet of 54.4%  $U_3O_8$  of natural isotopic content and 45.6% aluminium powder. Two complete mock-up fuel elements with a natural isotopic content were produced and the actual fuel elements with 20% enriched  $U_3O_8$ -Al cermets of the same composition are being fabricated. The paper describes further the production of the large  $UO_2$  pellets for the subcritical assembly, and stresses the influence of most important variables on the properties of those pellets.

## ARGONAUT FUEL PLATE FABRICATION

As it was proposed to operate the Instituto de

Engenharia Nuclear ARGONAUT reactor at 10 KW (th), it was considered necessary to provide a totally clad plate instead of a strip obtained by extrusion, from which the actual plates could be cut.

Two fabricating alternatives were extensively studied, namely, roll bonding of picture-frame sets with a thick cermet inside; and cast cladding the cermet with a suitable aluminium alloy in a specially designed ingot mould, following the idea developed by Bergua *et al.* [1] at Argonne National Laboratory. Although some excellent plates were obtained, the rather strict specification for face cladding thickness did not encourage the use of the cast cladding alternative.

After a considerable amount of development work on the roll bonding of picture frame sets a safe and reliable fabricating procedure has been established which fully meets the dimensional, physical, structural and corrosion resistance requirements for the ARGONAUT fuel assemblies.

## Plate specifications

The final plate specifications were as follows: "meat" composition 54.4%  $U_3O_8$  (20% enriched) and 45.6% Al powder;  $U_3O_8$  124.5 g per plate; total Al 216.4 g max. per plate; total weight 340.9 g per plate; final dimensions of the "meat" 585 to 600 mm long, 68 mm wide and 2.0 mm thick; final plate dimensions 610 mm long, 73 mm wide and 2.40 to 2.44 mm thick.

## Production of the compacts

The compacting behaviour of charge mixtures containing various proportions of natural isotopic content  $U_3O_8$  produced from ammonium diuranate has been thoroughly investigated by varying the calcining temperature and time, the grain sizes of the  $U_3O_8$  and the aluminium powder, the conditioning step, the charge and die lubrication and the compacting pressure [2].

The results have shown that strict control of the temperature and time of the calcining operation was essential to secure reproducible densities in the compacting operation, which was done in hydraulic presses in large hardened steel dies.

The conditioning step is also of prime importance, as it determines the ability of the cermet to withstand the hot and cold rolling operations during the plate fabrication. The best results are obtained by preparing

\* Instituto de Energia Atômica São Paulo.

the charge for 24 hours in a 3.5 l rubber lined jar, tightly closed, which contained a constant load of hard rubber balls.

Pressing is done in a 100 mm × 65 mm die at a compacting pressure of 0.54 ton/cm<sup>2</sup> to give a 11.4 mm thick cermet. The dies are fully lubricated with a solution of stearine in carbon tetrachloride. It has been found that the presence of even small fissures in the compact impair the plastic behaviour during the roll bonding operations. Therefore attention must be paid at the pressing step to avoid such cracks.

#### Pre-sintering of the compacts

An important step to ensure plasticity during the roll bonding operation is the pre-sintering of the cermet which is done in argon at 580°C, in a multi-zone electric tubular furnace (Fig. 1).

Slow heating to the sintering temperature and slow cooling to room temperature is important to avoid thermal stresses and related cracks. This operation is done in large rib-bottomed graphite boats of a special design to avoid distortions during the operation.

The pre-sintering does not alter substantially the cermet density but improves appreciably its high temperature plasticity during the hot roll bonding operation.

#### Assembly of picture frame components and roll bonding

The pre-sintered cermets are wrapped in dead soft annealed 0.10 mm-thick 1100 aluminium foil before they are hand set into the frame component which is machined from 1100 11.5-mm thick aluminium alloy plate. Special precautions are adopted to ensure complete freedom from surface defects both in the frame and in the cover sheets which are cut from 2.0 mm-thick 1100 aluminium alloy plate. The frame is carefully machined to ensure a tight fit of the wrapped cermet in the opening.



Figure 1. Charging the cermets into the continuous electric sintering furnace under an argon atmosphere

The cermets are 100 × 64 × 11.4 mm and contain 124.5 g U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (54.4%)

A special jig was designed to assemble the frame with its core insert and the two cover plates in the proper position before welding under an argon arc with a tungsten tip. The welding is satisfactory and metallographic examination did not show any cracks or entrapped oxide.

Once welded, the assemblies are soaked for 45 minutes in a specially designed electric muffle furnace, at a temperature of 590°C. Strict control of the temperature, soaking time and location of the assembled set within the furnace, are necessary to avoid defects during the hot roll bonding operations.

The hot and cold rolling operations are done in a Stannat Mann four-high rolling mill. The roll bonding schedule is as follows: 59% reduction by hot rolling, furnace anneal for 20 minutes, 61% reduction by hot rolling, a second furnace anneal, 61% reduction by hot rolling and then cooling down to room temperature for edge and end cutting. The plates are X-rayed at this stage to check the proper location of the "meat" so as to ensure the proper final cutting of the plate once the cold rolling is completed.

#### Cold rolling, finishing and inspection of the final plates

After annealing for 10 minutes, the cut plates are finally cold rolled down to the 2.40 to 2.44 mm final thickness in the rolling mill. Before they are cut to the final dimensions through a die, the plates are subjected to X-ray and blister tests, which are done at 590°C for 45 minutes.

The final trimming and punching operations are done in proper jigs and fixtures to achieve the dimensional tolerances of the assembled fuel elements. Figure 2 shows two of the assembled fuel elements.

#### UO<sub>2</sub> PELLETS FOR THE "RE-SUCO" ASSEMBLY

The sub-critical assembly will contain 217 aluminium alloy tubes loaded with UO<sub>2</sub> pellets of natural

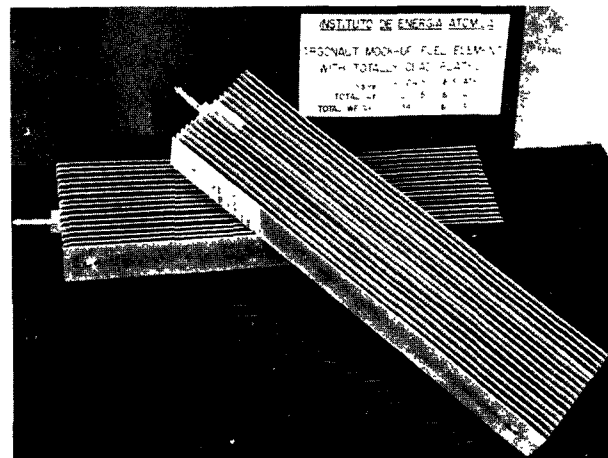


Figure 2. View of two assembled ARGONAUT fuel elements of 17 plates with a cermet "meat" of 54.4% U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-45.6% Al

isotopic content, of  $40.0 \pm 0.2$  mm diameter and  $39.8 \pm 0.3$  mm height. Mass requirements for the assembly called for a pellet density of  $6.6 \pm 0.1$  g/cm<sup>3</sup>. The total length of the aluminium tube is 1269 mm and the pellets are loaded into the 910 mm upper section which has a  $44.0 \pm 0.2$  mm outside diameter and a  $40.5 \pm 0.2$  mm inside diameter. Each tube will hold 22 pellets of 330.4 g each. The total weight of UO<sub>2</sub> will be 1812.4 kg and 5962 pellets will be required.

A fabricational procedure has been established which ensures good reproducibility of the properties of the powders and pellets and keeps the investment and fabricating costs within reasonable limits. Very extensive preliminary studies were necessary to determine the influence of the main variables and to establish the fabricational procedure [3,4].

### Calcining

Calcining the ammonium diuranate is done in an electric muffle furnace at a temperature of 875°C for 3 hours. The uranium salt is loaded into alloyed cast iron trays which hold 2.5 kg each. There is appreciable grain coarsening during the calcining.

### Reduction

The reduction is carried out under hydrogen in electric furnaces with two independently controlled reduction zones and a long water cooled chamber to allow proper cooling of the reduced powder before exposure to the atmosphere.

The charge is loaded into graphite boats of special design which are coupled together to form a train which is moved along the furnace at scheduled time intervals. The lower reduction zone is set at 300°C and the upper at 700°C, the boat remains about one hour in each zone. The entrance and discharge ends of the furnace can be isolated from the central part through the closing of special intermediate doors, the end spaces can then be purged with argon.

### Conditioning

In order to meet the density requirements with the minimum compacting pressure and with the minimum pre-sintering time, the charge should be conditioned with extreme precautions.

Conditioning is done in hard rubber lined steel containers of 5 l capacity running at 80 rpm over a large rack. Twelve containers can operate concurrently. The reduced UO<sub>2</sub> load in each container is 3 kg and as grinding medium 6 kg of hardened steel balls of 12 mm diameter are used. The total conditioning time is 48 hours.

For a powder obtained by reduction under fixed conditions, the powder density increases with the conditioning time tending asymptotically to a well defined value, which depends upon the speed of rotation, the UO<sub>2</sub> and the ball charge. The initial tap density of the reduced powder is 1.6 g/cm<sup>3</sup>; this increases with time to 4.5 g/cm<sup>3</sup> after 48 hours. The

container is emptied and the conditioned charge is passed through a 20 mesh screen to break up the powder lumps.

The conditioned powder is then hand mixed with 2% camphor dissolved in alcohol. The charge is spread in an enamelled tray and allowed to dry in an electric oven set at 50°C. As lubricant, 0.5% zinc stearate is added to the dried charge.

### Compacting

Low compacting pressures are used to minimize die wear and consequently pellet production costs. The charge per pellet is 337.1 g, weighed on a Mettler scale in a glove box. After removal of the binder and lubricant, the net weight of the pellet will be 330.4 g. The expected green density is 6.70 to 6.72 g/cm<sup>3</sup>.

The die is a double floating-plunger type made of air hardened alloy steel, which is set into a special fixture which does not allow height fluctuations of more than 0.5 mm. The compacting force, exerted through two hydraulic presses operating at the same time, can vary from 22 to 28 tons. It has been found that these fluctuations can be attributed to irregular driving off of the camphor binder. Under the prescribed operating conditions, the scatter of the densities obtained is within 0.1 g/cm<sup>3</sup>, which complies fully with the specification presented in the beginning of this section.

Figure 3 shows the influence of the compacting pressure on the green densities of 40.1 mm pellets produced from charge mixtures of increasing tap densities.

### Pre-sintering

The pre-sintering is done at a fast rate in a specially built tubular electric furnace, with eight independently-

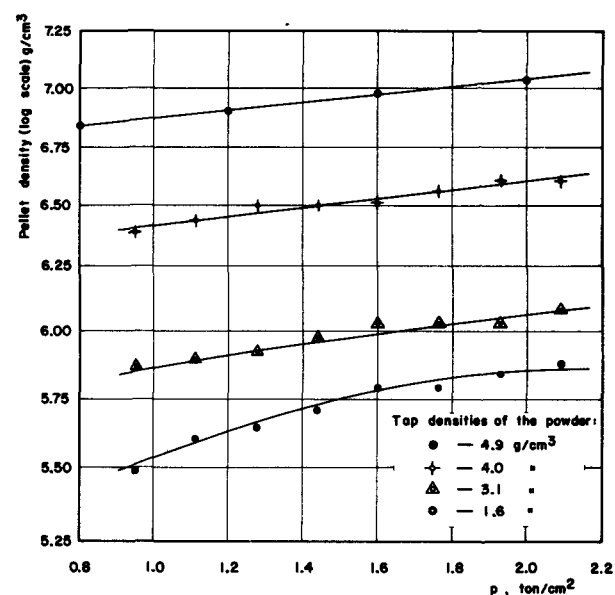


Figure 3. Influence of the compacting pressure on the densities of as-pressed pellets, for powders conditioned to variable tap densities



Figure 4. Charging the graphite boat with 330.4 g  $\text{UO}_2$  pellets into the continuous electric furnace for pre-sintering under argon

controlled hot zones, under an argon atmosphere. At the discharge end a long water cooled section allows proper cooling of the sintered charge in the graphite boats, thus avoiding skin oxidation of the pellets.

Figure 4 shows the charging entrance to the furnace and the adjustable-speed feeder which pushes the first graphite boat. The usual feed rate is 60 cm/h. The present maximum temperature is  $400^\circ\text{C}$  in the central part of the furnace, which is about 60 cm long. During this fairly fast pre-sintering the binder and lubricant are completely driven off.

The final pellet density is  $6.6 \pm 0.1 \text{ g/cm}^3$ . The diameter is  $40.05 \pm 0.05 \text{ mm}$  and the height is  $39.8 \pm 0.3 \text{ mm}$ . The reproducibility of these properties is very good and regular routine tests on the compaction of the conditioned charge are carried out.

#### Assembly of the pre-sintered pellets in the Al-alloy tubes

The pellets have a shiny appearance and are free

from cracks or folds. As they are insufficiently hard to withstand further loading into the aluminium alloy tubes which form the fuel assemblies, they are wrapped in 0.05-mm aluminium foil and the bundles are then lowered into the aluminium tubes. The final assembly is then argon arc welded in a rotary jig to ensure good uniformity of the welded seams.

#### CONCLUSIONS

The procedure for the fabrication of fully clad fuel plates for ARGONAUT reactor containing a "meat" of 54.4%  $\text{U}_3\text{O}_8$  and 45.6% aluminium powder has been described.

The pressing of the conditioned  $\text{U}_3\text{O}_8$ -Al powder mixture and the pre-sintering of the cermet are done in equipment which has been designed and built locally. Good reproducibility of the fuel properties is obtained.

An extensive investigation has been conducted on the influence of the important variables on the properties of large (40.1 mm diameter and 39.8 mm height) and heavy (330.4 g)  $\text{UO}_2$  pellets for a sub-critical assembly.

The accurate control of the characteristics of the powder produced from nuclear grade ammonium diuranate, allows for a simple fabrication procedure based on pressing under low pressure with a floating-plunger die and fast pre-sintering under argon in a continuous eight zone furnace of local construction.

#### REFERENCES

1. Bergua, H., Friddle, R., Diaz, J., and Baird, J., *Fabrication of the ISNSE Fuel Element for Low Power Research Reactors. Nuclear Fuel Elements*. Reinhold Publishing Co., New York, 184 (1959).
2. Souza Santos, T. D., Haydt, H. M., and Freitas, C. T., *Development Studies for ARGONAUT Fuel Plates Fabrication*. Paper 37. Session III, Study Group Meeting on the Utilization of Research Reactors, IAEA, São Paulo, 1963 (to be published).
3. Souza Santos, T. D., Bidwell, R. M., Haydt, H. M., Freitas, C. T., and Pereira da Silva, P. S. C., *Estudo experimental das principais variáveis para o programa de produção de pastilhas de  $\text{UO}_2$  para o reator sub-crítico "Re-Suco"*. Paper presented to the XVIII Annual Congress of the Associação Brasileira de Metais, 1963 (in press).
4. Pereira da Silva, P. S. C., Souza Santos, T. D., and Freitas, C. T., *Contrôle dimensional de pastilhas de urânio para o reator "Re-Suco"*. Paper presented to the XVIII Annual Congress of the Associação Brasileira de Metais, 1963 (in press).

## ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/485 Brésil

## Fabrication du combustible des réacteurs de recherche brésiliens

par T. D. de Souza Santos *et al.*

Les auteurs décrivent la mise au point de la fabrication des éléments combustibles du réacteur ARGONAUT de l'Institut de Engenharia Nuclear, Rio de Janeiro, et du Re-Suco, un assemblage sous-critique utilisant des pastilles de  $UO_2$  de 40,1 mm, de l'Institut de Energia Atômica.

Dans les deux cas, on a choisi le procédé de fabrication de façon à pouvoir utiliser un équipement susceptible d'être construit rapidement par l'industrie locale.

Avant d'entreprendre la fabrication des plaques combustibles du réacteur, on a fait de nombreuses études expérimentales avec des cermet contenant 54,4 % de  $U_3O_8$  à teneur isotopique naturelle et 45,6 % de poudre d'aluminium. Avec  $U_3O_8$  en poudre ayant la même taille de grain que l'oxyde enrichi à 20 %, on a pu définir correctement les variables essentielles du procédé de fabrication. Après avoir étudié le procédé de gainage par coulée, on a mis au point le procédé de liaison par laminage des cadres contenant le cermet, préalablement fritté sous argon. On a réalisé deux éléments combustibles fictifs à uranium naturel pour contrôler la reproductibilité des résultats avant d'entreprendre la fabrication des plaques combustibles réelles.

Les cadres sont conçus de façon à assurer un gainage complet, y compris les extrémités des plaques, pour l'âme mince. Chaque élément combustible comprend 17 plaques de 2,42 mm d'épaisseur, 73,0 mm de largeur et 610 mm de longueur, avec un gainage sur les faces de 0,30 mm d'épaisseur. Chaque plaque contient 21,0 g de  $^{235}U$ . Le travail expérimental a essentiellement compris: la préparation de la charge; le compactage sous différentes pressions dans des moules de géométries différentes; le frittage sous argon; l'assemblage des composants du cadre; le laminage à chaud des ensembles soudés, et les opérations de laminage à froid pour amener les plaques aux spécifications dimensionnelles et physiques.

L'assemblage sous-critique Re-suco contient 271 éléments combustibles, 1100 tubes en alliage d'aluminium de 44 mm de diamètre extérieur, 40,5 mm de diamètre intérieur, 1269 mm de longueur totale, chacun contenant 22 pastilles de 40,1 mm de diamètre et pesant 330,4 g. La charge totale nécessite 5962 pastilles pesant 1812,4 kg.

La fabrication des pastilles est partie de diuranate d'ammonium de pureté nucléaire, produit par l'IEA. Le procédé de fabrication a été étudié de façon à minimiser la coût de l'opération. Grâce au contrôle précis des opérations de calcination, de réduction et de

conditionnement, on a obtenu une charge facile à compacter, permettant la production de pastilles à la densité voulue de  $6,6 \pm 0,1$  g/cm<sup>3</sup> avec une pression de compactage de 1,9 t/cm<sup>2</sup> seulement; ces pastilles sont ensuite frittées sous argon dans un four de frittage continu à huit zones, à chauffage électrique. La reproductibilité des dimensions et de la densité des pastilles frittées a été excellente.

A/485 Бразилия

## Разработки в области изготовления топлива для исследовательских реакторов в Бразилии

Т. Д. де Суза Сантос *et al.*

Авторы описывают экспериментальные исследования и разработки по изготовлению тепловыделяющих элементов для реактора ARGONAUT Института ядерной техники в Рио-де-Жанейро и подкритической сборки RE-SUCO, содержащей таблетки из двуокиси урана диаметром 40,1 мм, Института атомной энергии.

В обеих разработках выбор метода изготовления тепловыделяющих элементов определялся с учетом использования оборудования, которое могло бы быть изготовлено за короткий срок местными предприятиями.

Перед тем как начать серийное производство топливных пластин для реактора ARGONAUT, были проведены обширные экспериментальные исследования на керметах, содержащих 54,4%  $U_3O_8$  (из природного урана) и 45,6 алюминиевого порошка. Используя порошок  $U_3O_8$  с тем же размером зерен, что и размер зерен окиси с 20-процентным обогащением (по  $U^{235}$ ), можно было правильно определить наиболее важные особенности метода изготовления. После завершения исследования процесса очехловки твэлов литьем производилось изучение метода соединения кермета с оболочкой путем прокатки рамочныхборок, наполненных керметом, который предварительно спекался в среде аргона.

Два полных подобных тепловыделяющих элемента из природного урана были изготовлены для проверки воспроизводимости результатов, перед тем как начать серийное производство топливных пластин.

Рамочные сборки были сконструированы с таким расчетом, чтобы обеспечить полную очехловку, включая концы топливных пластин с окончательно деформированным тонким сердечником. Каждый тепловыделяющий элемент состоит из 17 пластин толщиной 2,42 мм, шириной 73,0 мм и длиной 610 мм. Толщина обо-

лочки в плоской части пластины составляет 0,30 мм. Каждая пластина содержит 21,0 г  $U^{235}$ . Экспериментальная работа включала следующие основные операции: изготовление смеси окиси урана и порошка алюминия; прессовка этой смеси под различными давлениями в штампах различной формы; предварительное спекание спрессованной смеси порошков в среде аргона; сборку компонентов прессуемой рамки; горячую прокатку собранных и заваренных рамочных сборок и окончательную холодную прокатку для доведения топливных пластин до нужных размеров и физических спецификаций.

Подкритическая сборка RE-SUCO содержит 271 тепловыделяющих элементов, 1100 труб из алюминиевого сплава наружным диаметром 44 мм, внутренним диаметром 40,5 мм и общей длиной 1269 мм. Каждый тепловыделяющий элемент содержит 22 таблетки диаметром 40,1 мм и весом 330,4 г. Общая загрузка составляет 5962 таблеток и весит 1812,4 кг.

Диуранат аммония ядерной чистоты, приготовленный Институтом атомной энергии, был исходным материалом для изготовления таблеток. Процесс изготовления этих таблеток был тщательно исследован, чтобы свести к минимуму эксплуатационные расходы. Благодаря точному контролю за операциями прокаливании, восстановления и доведения материала до нужных характеристик была достигнута высокая степень прессовки порошка, которая обеспечивает производство таблеток требуемой плотности  $6,6 \pm 0,1$  г/см<sup>3</sup> при сжимающем давлении только 1,9 т/см<sup>2</sup>. Эти таблетки далее быстро спекаются в среде аргона в восьмизонной непрерывно действующей печи с электрическим нагревом. Воспроизводимость размеров и плотности спеченных таблеток была найдена очень хорошей.

A/485 Brasil

### Progresos realizados en la fabricación de elementos combustibles para reactores de investigaciones en el Brasil

por T. D. de Souza Santos *et al.*

Los autores describen los estudios experimentales de desarrollo realizados para la fabricación de los elementos combustibles del reactor ARGONAUTA del Instituto de Engenharia Nuclear, Río de Janeiro, y para el Re-Suco, un conjunto subcrítico dotado de pastillas de  $UO_2$  de 40,1 mm, para estudios de reticulados en el Instituto de Energia Atômica.

En ambos desarrollos, la selección del proceso de fabricación fue examinada críticamente a fin de utilizar el equipo que podía ser construido por fabricantes locales.

Se realizaron estudios experimentales con cermet con 54,4 % de  $U_3O_8$  natural y 45,6 % de polvo de aluminio. Las variables principales del proceso de fabricación pudieron ser determinadas utilizando polvo de  $U_3O_8$  natural con la misma granulometría del polvo enriquecido a 20 %, antes que fuese iniciada la producción de las chapas para el reactor. El procedimiento evolucionó hasta el proceso de soldadura por laminación de los conjuntos de moldura conteniendo el cermet, previamente sinterizado bajo argón. Se fabricaron dos modelos completos de elementos combustibles con uranio natural para comprobar la fidelidad de los resultados antes de comenzar a producir las placas de combustible.

Los conjuntos de moldura fueron proyectados a fin de garantizar revestimiento continuo y perfecto del núcleo delgado deformado, inclusive las extremidades de las chapas. Cada elemento combustible comprende 17 placas de 610 mm de longitud, de 2,42 mm de espesor por 73,0 mm de ancho y con un revestimiento en las caras de 0,30 mm de espesor. Cada chapa contiene 21,0 g de  $^{235}U$ . El trabajo experimental consistió principalmente de: preparación de la carga; compactación a presión y geometría de matriz variables; presinterización de los compactados bajo argón; montaje de los componentes; laminación en caliente de los conjuntos soldados y las operaciones finales de laminación en frío para obtener las chapas dentro de las especificaciones.

El conjunto subcrítico Re-Suco contiene 271 elementos en tubos de aleación 1100, con 44,0 mm de diámetro externo, 40,5 mm de diámetro interno, longitud total de 1269 mm, cada uno de ellos con 22 pastillas de 40,1 mm de diámetro y 330,4 g de masa. La carga total necesita de 5962 pastillas que pesan 1812,4 kg.

El material de partida para la producción de las pastillas fue diuranato de amonio de pureza nuclear producido en el IEA. El proceso de fabricación fue estudiado completamente, con miras a reducir al mínimo los costos de fabricación. A través del control preciso de las etapas de calcinación, de reducción y de acondicionamiento, se consiguió obtener mezcla de gran compactibilidad, a partir de la cual pudieron ser producidas las pastillas con las densidades deseadas de  $6,6 \pm 0,1$  g/cm<sup>3</sup>, a presiones de compactación de solamente 1,9 t/cm<sup>2</sup>; esas pastillas fueron seguidamente sinterizadas bajo argón en un horno eléctrico continuo dotado de 8 zonas de calentamiento, a alta velocidad. Fue excelente la reproductibilidad de dimensiones y la densidad de las pastillas sinterizadas.

# Experimental studies on the fabrication of thin fuel plates with $U_3O_8$ -Al cermets

By T. D. de Souza Santos, H. M. Haydt and C. T. de Freitas\*

In the course of the experimental studies carried out to establish the fabrication procedure for the fuel elements of the ARGONAUT reactor of the Instituto de Engenharia Nuclear, Rio de Janeiro, Brazil, it has been found necessary to investigate the effect of the main variables on the hot and cold workability of the totally clad fuel plates.

In order to properly evaluate the behaviour of the cermet, which during the rolling operations constitutes the "meat" of each fuel plate, it was found to be desirable to take both the hot and cold rolling operations far beyond the final specified thickness of the mock-up plates. These studies lead then to the actual production, for experimental purposes, of very thin, only 0.70 mm thick, fuel plates, which were totally clad with aluminium alloy. Such thin fuel plates are considered to have some interest for some advanced research reactors.

The paper describes the essential features of the development work done on the production of such thin fuel plates, containing a "meat" which is a plastically deformed cermet of a mixture of  $U_3O_8$  (natural  $^{235}U$  content) and aluminium. Plates of different widths and lengths were produced, including some which were widened to allow further shaping into corrugated sheets, giving a better geometry and higher fuel volumetric densities in the final fuel element assemblies.

## SUMMARY OF THE EXPERIMENTAL STUDIES

Two different procedures were investigated for the production of the thin clad fuel plates. Namely, roll bonding of picture frame sets with a cermet inside the frame component and cast cladding of the cermet with a suitable aluminium alloy into a specially designed ingot mould, following the successful idea developed by Bergua *et al.* [1] which was used for fuel plates in a materials testing reactor [2].

Considerable attention was paid to the cermet preparation, which has required the study of the following variables: (a) the production of  $U_3O_8$  from ammonium diuranate with properties suitable for dispersion; (b) the selection of the proper aluminium powder to be used in the charge; (c) the conditioning of the charge

mixture; (d) the pressing of the compacts into dies under hydraulic pressure; (e) sintering the compacts; (f) mounting the compacts for further processing.

The cermets obtained were to be used further, either in picture-frame sets for roll bonding and final rolling to the desired thickness, or for the production of a cored ingot by a cast cladding technique which was subsequently rolled into the finished thin plates.

The plates produced by both processes were evaluated by metallographic examination of cut specimens, by auto-radiography, by blister testing and by accelerated corrosion tests in de-ionized water at 70°C for 100 hours.

## CERMET PREPARATION

Figure 1 depicts the main steps of the cermet preparation as evolved from the experimental development work, carried out at the Institute's laboratories [3,4]. The details of the most important operations are presented in the following sections.

The compacting behaviour of the charge mixtures made from various proportions of  $U_3O_8$  and aluminium powder has been investigated by varying: (a) the time, temperature and mass of the ammonium diuranate in the calcining operation; (b) the fineness of the produced  $U_3O_8$ ; (c) the fineness of the aluminium powder; (d) the conditioning operation, which was done in large rubber-lined jars with hard rubber balls; (e) the charge and die lubrication; (f) the die geometry and compacting pressure of the hydraulic presses.

The results have shown that strict control of the calcining variables was essential to obtain reproducibility of powder properties for the further fabrication steps. It was found that the best set of conditions was 875°C for two hours with 2 kg loads in the charging trays in the electric muffle furnace. Once cooled the charge was unloaded and classified with a 325 mesh sieve, the oversize fraction was retained for other purposes. Experience has shown that a lower calcining temperature and shorter times lead to an undesirable formation of blisters in the final annealing of the cold rolled plates. The aluminium powder used was imported from France and only the minus 100 mesh fraction was used. The aluminium powder had the following composition: 0.36 % Fe, 0.07 % Si, 0.12 % Cu, 0.22 % Zn and 0.098 % Mg. Metallographic

\* Instituto de Energia Atômica, São Paulo.

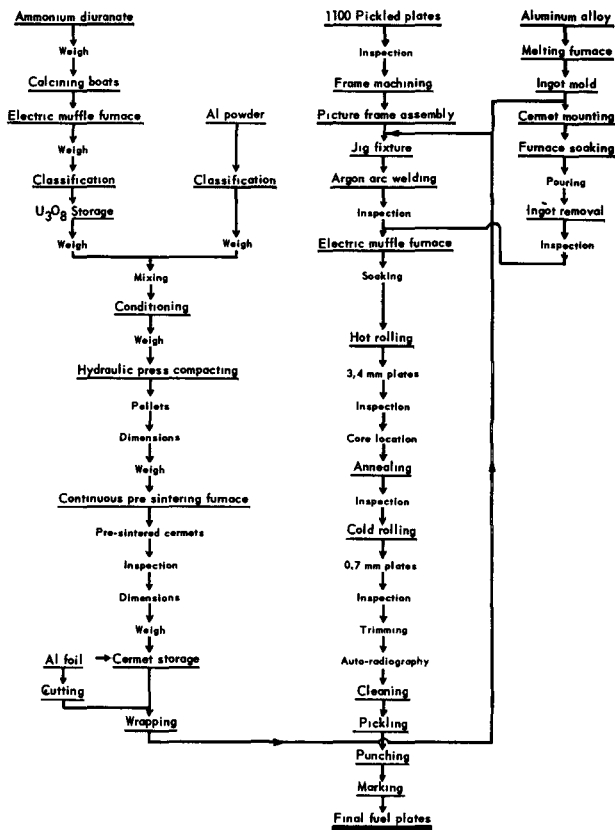


Figure 1. Flowsheet of the fabrication procedure

examination shows that coarser powder tends to produce an uneven distribution of the constituents.

The conditioning step is also of prime importance. The first tests were done in polyvinyl jars with hardened steel balls and gave erratic behaviour in the final rolling of the fuel plates, resulting in irregular bonding of the cermet with the cladding. This was particularly severe with the picture-frame technique. The best results were obtained by preparing the charge in a 3-l polyvinyl jar, tightly closed, with a constant load of hard rubber balls. Wilkinson [5] has shown the superiority of rubber balls over steel balls in the charge preparation of  $U_3O_8$  and aluminium.

The pressing step was done in dies fully lubricated with a solution of stearine in carbon tetrachloride.

The dies used allowed the production of compacts of variable heights (from 6 to 12 mm) and of rectangular cross sections,  $32 \times 64$  mm,  $65 \times 50$  mm or  $65 \times 100$  mm.

The influence of the compacting pressure on the apparent densities of the compacts has been determined for various proportions of minus 325 mesh  $U_3O_8$  and/or minus 100 mesh aluminium powder. The results are shown in Fig. 2. There was no measurable influence of the cross section of the die on the density for the same pressure and same charge composition, for the range of thicknesses indicated above.

The experimental results for the mixtures from 40%  $U_3O_8$ -60% Al to 60%  $U_3O_8$ -40% Al can be represented by the equation  $\log d = \log a + 0.141 \log p$ ,

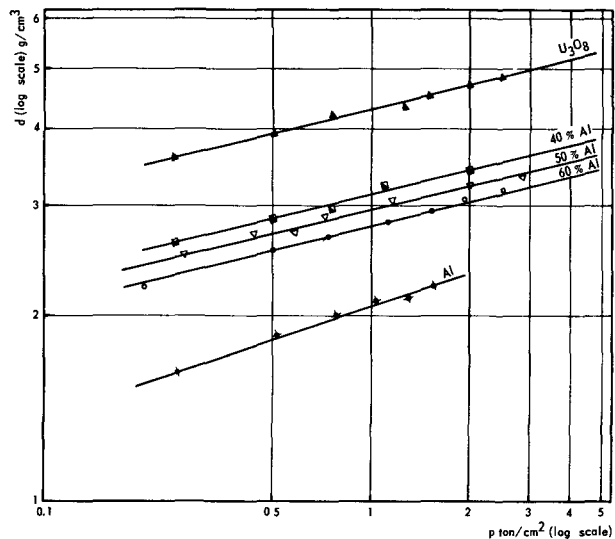


Figure 2. Variation of the density of compacts with composition and compacting pressure

where  $d$  represents the apparent density in  $g/cm^3$ ,  $a$  is a constant for each charge composition (apparent density for 1  $t/cm^2$  compacting pressure) and  $p$  the compacting pressure, in  $ton/cm^2$ .

It has been found that the presence of even small fissures in the compact impaired the plastic behaviour of the pre-sintered cermet during hot rolling. Due attention was therefore paid at the conditioning and pressing steps to prevent the cermet losing its inherent hot plasticity while still reaching the required density in the final rolled plate.

The last important step in the fabrication procedure was the pre-sintering of the compacts in an argon atmosphere at  $580^\circ C$  in a continuous multi-zone tubular electric furnace. This furnace was designed and built by a local manufacturer.

Slow heating to the sintering temperature and slow cooling to room temperature, at the rates of  $200^\circ C/h$  and  $150^\circ C/h$  respectively, have been provided to avoid cracks due to thermal gradient stresses. The operation was done in large rib-bottomed graphite boats of special design to avoid distortions. The pre-sintering did not alter substantially the cermet density, but does improve appreciably its high temperature plasticity during the hot rolling operations. It is also effective in driving off residual moisture and volatile constituents present in the conditioned charge.

Metallographic examination of the cermets after pre-sintering did not show any evidence of reaction having taken place between the  $U_3O_8$  and aluminium.

#### PICTURE-FRAME CLADDING

The pre-sintered cermets were wrapped with dead annealed 0.10 mm thick 1100 aluminium foil before they were hand set into the frame component, machined from 1100 pickled aluminium plate, 11.5 mm thick. Special precautions were adopted to ensure complete freedom of surface defects both in the frame and in the two cover sheets, cut from 2.0 mm thick 1100



aluminium plates. The composition of the aluminium plates is: 0.37 % Fe, 0.092 % Zn, 0.034 % Si, 0.032 % Mn; traces of Mg and Cu were not found. The frame was machined carefully to assure a tight fit of the wrapped cermet in the frame opening. At first, residual air was evacuated from the inner space through a hole drilled at the trailing end of the frame. It was found later that this step was unnecessary.

A special jig was designed and built to assemble the frame with the cermet inside and the two cover plates in the proper position before welding under an argon arc with a tungsten tip. The welding was satisfactory and the metallographic examinations of the seam welds did not disclose cracks or clusters of entrapped oxide.

### CAST CLADDING

To avoid the erosion of the cermet by the impingement of the metal stream during pouring into the ingot mould, the cermet was wrapped with a 0.25 mm thick aluminium foil.

The alloyed cast iron ingot mould comprised three parts, an inner U-shaped part, which determined the dimensions of the ingot, and two outer plates. These parts were assembled together with C-clamps. To avoid sticking, all the surfaces which were to be in contact with the molten alloy were thoroughly coated with a thin suspension of calcined bone ash. The inner part had holes, through which positioning stainless steel screws could slide ensuring the proper position of the cermet during the pouring operation. Some auxiliary devices were provided to set the cermet at its precise location. Any off-centring of the cermet caused difficulties in the hot rolling operations and unevenness in the cladding thickness of the final plates.

After the cermet was set in the ingot mould, it was transferred to an electric oven furnace for soaking at 500 °C for 30 minutes.

Most of the experimental heats were produced with aluminium of the following composition: 0.23 % Fe, 0.024 % Si, 0.084 % Zn, 0.014 % Mn; traces of Mg and Cu were not found. Further work is under way with other aluminium alloys. The metal charge was melted in a graphite crucible in an electric furnace kept at 790–800 °C; this was found to be the most convenient temperature for the experimental set-up utilized. Pouring was done carefully to assure a fast and uniform rate of filling the ingot mould up to the top. After filling, more hot metal was poured into the shrinkage cavity to fill it properly and to avoid casting defects in the upper zone of the ingot.

Soon after the pouring was completed and the upper zone had solidified, the positioning screws were removed, the C-clamps unfastened and the ingot removed from the inner part. The holes left by the removal of the positioning screws were immediately welded electrically with aluminium of the same composition, in an argon arc. After cooling to room temperature, the ingots were inspected for residual minor surface and casting defects, which, if localized (small

cross inclusions or small punctures), were removed by light hand filing.

### HOT AND COLD ROLLING

It must be stressed that the actual welding by diffusion of the components of picture-frame assemblies is done by the hot roll bonding, which requires proper heating and soaking and an adequate rate of deformation. For the cored ingots obtained by cast cladding, the hot rolling is also a very important step, as it determines the properties for further mechanical processing.

Using the conventional picture frame cermet, the assembled set was 150 mm × 115 mm × 15.4 mm thick, with an enclosed cermet of 100 mm × 64 mm × 11.4 mm. The cast ingot, when the cermet was 64 mm × 32 mm × 12.5 mm, was 130 mm × 62 mm × 29.5 mm, with a taper of 4° along its thickness. Larger cast clad ingots were also used, with a cross section of 64 mm × 50 mm and of the same thickness, and still larger ones are to be used in further work.

Ingot and picture-frame assemblies were soaked in a muffle electric furnace at temperatures of 590–600 °C for 20 and 30 minutes respectively, before removal to the rolling mill. Intermediate anneals and blister tests after completion of the rolling schedule were also done in this temperature range, for 10 to 20 minutes, depending upon the thickness of the plate being processed.

The hot and cold rolling operations were carried out in a Stannat-Mann high precision rolling mill. It has been found experimentally that, in the breaking down phase, passes giving more than a 12 % reduction tended to warp the stock unduly and that much lighter reductions between passes impaired the roll bonding or the initial breaking down of the cast structure of the clad metal.

For picture-frame assemblies the treatment schedule was as follows: 59 % reduction by hot rolling, a furnace anneal for 20 minutes, 61 % reduction by hot rolling, a second furnace anneal, 61 % reduction by hot rolling, followed by cooling to room temperature for edge and end cutting. After a 10-minute furnace anneal, a 30 % reduction by cold rolling was followed by a 10-minute anneal and a final 72 % reduction by cold rolling to the required 0.7 mm thickness. This was followed by a blister test for 45 minutes at 590 °C. The thickness of the processed plate is 3.4 mm at the end of the hot rolling stage and the trimming is done when the plate reaches 2.5 mm. Final trimming gives the thin plate with the final dimensions of 0.5 mm side cladding and an end cladding of 5 to 8 mm.

The reduction schedule required for the cast clad ingots was heavier so as to break down the cast structure, cross rolling was used to achieve the final specified width of the "meat". After furnace soaking for 30 minutes, the ingot was hot rolled to a 66 % reduction, annealed for 20 minutes, hot rolled again to a 64 % reduction and reheated for 10 minutes, hot rolled once more to a 56 % reduction, annealed for 10 minutes and finally hot rolled down to 3.2 mm.

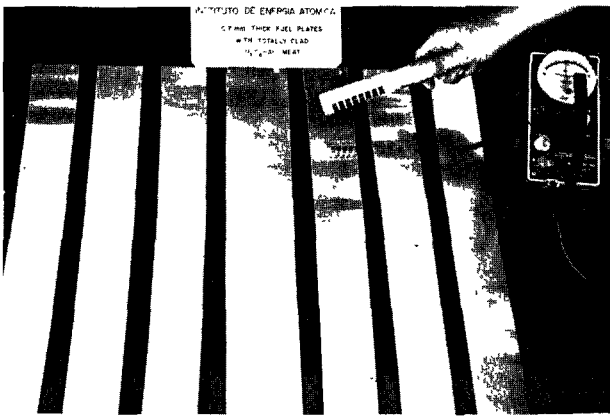


Figure 3. 0.7 mm thick fuel plates (ends of the plates)

The central wider plate was obtained by the picture-frame technique and has a 0.5 mm thick and 103 mm wide "meat", with 0.1 mm cladding. The others were obtained by cast cladding and have a 0.4 mm thick and 34 mm wide "meat", with 0.2 mm cladding

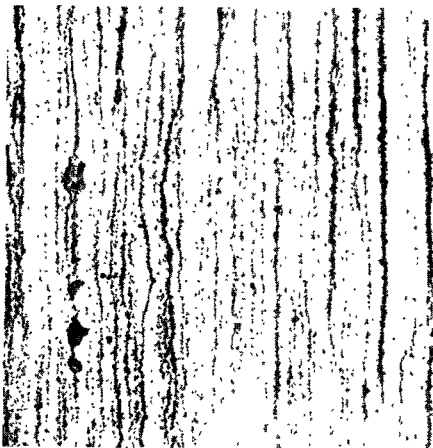


Figure 4. Micrograph of a longitudinal section of a 0.7 mm thick fuel plate with 54.36%  $U_3O_8$ -45.64% Al showing the dispersion of the "meat" and the bonding with cladding ( $\times 260$ )

After cooling to room temperature and edge and end trimming, it was annealed for 10 minutes, cold rolled down to 2.2 mm, once more annealed for 10 minutes and finally rolled down to the final 0.7 mm thickness. A final blister test annealing was then carried out for 45 minutes at 590°C. The final dimensions of the cladding material were substantially the same as that of the thin plates from the picture-frame process.

Figure 3 shows the extremities of some of the long thin plates produced.

Some of the wider plates obtained with cross rolling in the earlier stages of hot working were subsequently corrugated in a die in a hydraulic press, with waves 20 mm long and 6 to 8 mm deep.

### EVALUATION OF THE PLATES

Many of the thin plates produced were cut and the mounted specimens were examined under a Leitz

MM5 metallographic microscope, after suitable polishing and etching, to disclose the "meat" structure and the bonding with the cladding material. At the beginning of the development work on the picture-frame technique, bonding defects caused considerable difficulty. These defects were removed when the individual operations were examined in detail.

Figure 4 shows one of the micrographs of a 0.7 mm cast clad plate, with a 0.15 mm aluminium alloy cladding and a final deformed "meat" of 0.40 mm thickness. The uniformity of the dispersion and the good bond achieved should be noted. Blister tests did not disclose unwanted defects.

Accelerated corrosion tests were performed on several end sections of the thin plates in de-ionized water at 70°C for 100 hours. The mean rate of mass increase was 0.036 mg/cm<sup>2</sup>/d. A more extensive programme of testing at higher temperatures will be carried out.

Auto-radiographic examinations are carried out as a routine inspection, both for determining the precise location of the "meat" and for checking the uniformity of the dispersion. The density of the "meat" at the edges is, as expected, slightly lower than the mean core value. No major irregularities were found at the ends of the "meat" in the plate, its contour line being rather sharp and not showing the "dog boning" effect.

### CONCLUSIONS

The fabrication of 0.7 mm thin fuel plates completely clad at their ends was studied extensively, both by roll bonding of picture-frame sets and by cast cladding, using a cermet with 40 to 60%  $U_3O_8$  dispersed in aluminium powder.

The compaction of the properly conditioned charges was studied and the obtained results show that the densities varied with the compacting pressure according to Fig. 2.

The pre-sintering of the compacts, which was done under argon in a continuous electric furnace of local construction, assured freedom from blisters in the fabrication steps and improved the hot plasticity of the cermet during hot rolling.

The structure of the thin clad plates was homogeneous and no major irregularities were found by metallographic examination of cut specimens. The cladding is regular and the corrosion tests done at 70°C during 100 hours in de-ionized water have not disclosed unexpected abnormalities.

### ACKNOWLEDGEMENT

The authors acknowledge the valuable assistance rendered by Mr. P. S. Carvalho Pereira da Silva, of the Instituto de Pesquisas Tecnológicas, Divisão de Metalurgia, on the metallographic examination of a large number of specimens cut from the experimental plates.

## REFERENCES

1. Bergua, H., Friddle, R., Diaz, J., and Baird, J., *Fabrication of the ISNSE Fuel Element for Low Power Research Reactors. Nuclear Fuel Elements*, Reinhold Publishing Co., 184-192, New York (1959).
2. Tytgat, D., *Etude pour le réacteur BRI d'un prototype d'un élément combustible à uranium naturel avec liaison nickel et gainage aluminium*, Proceedings of the Symposium on Fuel Element Fabrication, May 10-13, 1960, Vienna, vol. 2, IAEA (1961).
3. Souza Santos, T. D., Haydt, H. M., and Freitas, C. T., *Development Studies for ARGONAUT Fuel Plates Fabrication*, Paper 37, Session III, Study Group Meeting on the Utilization of Research Reactors, São Paulo, 1963, IAEA (to be published).
4. Bidwell, R. M., Haydt, H. M., Freitas, C. T., and Souza Santos, T. D., *Nota preliminar sobre propriedades e estruturas de dispersões  $U_3O_8$ -Al* (paper presented to the XVIII Annual Congress of the Associação Brasileira de Metais, São Paulo) (1963) (in press).
5. Wilkinson, W. D., *Uranium Corrosion and Alloys*, vol. 2, 1037, *Uranium Metallurgy*, Interscience, New York (1962).

## ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/486 Brésil

### Etude expérimentale de la fabrication de plaques de combustible minces avec des cermets $U_3O_8$ -Al

par T. D. de Souza Santos et al.

Le mémoire décrit l'étude expérimentale de la fabrication de plaques de combustible, de 0,7 mm d'épaisseur, gainées d'un alliage d'aluminium et contenant un cœur en cermet de  $U_3O_8$ , en vue de leur utilisation pour les ensembles combustibles de réacteurs de recherche de type poussé. La fabrication de plaques de combustibles aussi minces, entièrement gainées, présente de nombreuses difficultés, que l'on a pu surmonter grâce à l'étude systématique des variables de fabrication.

Les plaques avaient une longueur de 75 à 110 mm, avec un gainage des faces de 0,15 à 0,20 mm d'épaisseur sur un cœur déformé plastiquement de 0,30 à 0,40 mm, qui contenait de 40 à 60 % de  $U_3O_8$  dispersé dans de l'aluminium.

Les recherches ont porté sur la liaison par laminage de cadres (*picture frame*) ainsi que sur le gainage par coulée. Les expériences relatives à la liaison par laminage de cadres concernaient l'assemblage des cermets après frittage sous argon, l'assemblage des composants du cadre, la soudure sous argon des ensembles assemblés; la liaison par laminage à chaud et le laminage à froid final destiné à donner aux plaques les dimensions et propriétés physiques voulues. Les expériences relatives au gainage par coulée concernaient la préparation des cermets après frittage sous argon, l'influence des variables de coulée des alliages les plus intéressants, le conditionnement et le traitement thermique des lingots contenant l'âme, le laminage à chaud et le laminage à froid final. Les plaques minces ainsi préparées ont été soumises à un examen par autoradiographie et par des procédés métallographiques, ainsi qu'à des essais de corrosion dans de l'eau chaude désionisée.

On a également étudié le façonnage de larges bandes minces en ondulés destinés à former des éléments de combustible de conception simple permettant d'obtenir des rapports  $U_3O_8/Al$  élevés.

Les résultats obtenus prouvent que les deux procédés peuvent être utilisés, le gainage par coulée convenant pour la production de plaques minces de très grande largeur.

A/486 Бразилия

### Экспериментальные исследования методов изготовления тонких топливных пластин из керметов на основе закиси-окси урана и алюминия

Т. Д. де Суза Сантос et al.

В докладе описаны экспериментальные работы по изготовлению топливных пластин в оболочке из алюминиевого сплава толщиной 0,7 мм с сердечником из кермета на основе закиси-окси урана. Такие пластины представляют интерес для изготовления топливных сборок усовершенствованных исследовательских реакторов. Производство таких очень тонких пластин, полностью покрытых оболочкой, представляет большие трудности, которые были в конце концов преодолены благодаря систематическому изучению производственных параметров.

Пластины имели ширину от 75 до 110 мм. Толщина оболочек в плоской части пластины составляет от 0,15 до 0,20 мм. Пластически деформированный сердечник имеет толщину от 0,30 до 0,40 мм. Сердечник содержит от 40 до 60%  $U_3O_8$ , диспергированной в алюминии.

Исследование включало изучение метода очеловки твэлов литьем и метода соединения оболочки с топливом путем прокатки рамки, наполненной топливом и закрытой с обеих сторон пластинами из алюминия.

В отношении метода соединения оболочки с топливом путем прокатки рамки изучалось приготовление кермета после спекания в среде аргона, сборка компонентов рамки, аргоно-дуговая сварка деталей сборки, соединение топлива с оболочкой горячей прокаткой и окончательная холодная прокатка с целью определе-

ния размерных и физических характеристик пластин. В отношении метода очехловки топливных пластин литьем изучалось приготовление кермета после спекания в среде аргона, влияние характеристик литья на получение наиболее подходящих сплавов, условия литья и термообработка слитков, горячая прокатка и окончательная холодная прокатка. Полученные таким образом тонкие пластины исследовались радиоавтографическим и металлографическим методами, а также подвергались испытаниям на коррозию в горячей деионизированной воде.

Проводились исследования по получению широких тонких полос рифленой формы для последующей сборки тепловыделяющих элементов простой конструкции с высоким отношением окиси-закиси урана к алюминию.

Полученные результаты показали, что могут быть приняты оба метода. Для изготовления очень широких пластин подходит метод очехловки твэлов литьем.

A/486 Brasil

### Estudios experimentales sobre fabricación de placas delgadas que contengan cermet de $U_3O_8-Al$

por T. D. de Souza Santos *et al.*

La memoria describe los estudios experimentales realizados con miras a la fabricación de placas de 0,7 mm de espesor, con revestimiento de aleación de aluminio, y que contengan un cermet de  $U_3O_8$  y aluminio, destinadas a formar parte de los elementos combustibles de reactores de investigación de pro-

yecto avanzado. La producción de tales placas delgadas y totalmente revestidas presenta muchas dificultades, que fueron superadas finalmente después de estudiar con carácter sistemático las principales variables de fabricación.

Las placas debían tener entre 75 y 110 mm de ancho con revestimiento de 0,15 a 0,20 mm de espesor sobre el núcleo deformado plásticamente a partir del cermet de 0,30 a 0,40 mm de espesor. El núcleo debía estar constituido por mezclas de 40 a 60 % de  $U_3O_8$  con aluminio.

La investigación comprendió tanto el colingotaje de conjuntos de molduras como la soldadura por laminación. En el caso del colingotaje, el trabajo experimental incluyó la preparación del cermet, después de sinterizado bajo argón; el montaje de los componentes de los conjuntos de molduras; la soldadura del conjunto al arco eléctrico en atmósfera de argón; la soldadura por laminación en caliente y la laminación final en frío para satisfacer las especificaciones dimensionales y físicas de las placas. En el caso de la soldadura por laminación, el trabajo incluyó el montaje del cermet, después de sinterizado bajo argón; la influencia de las variables de fundición en las aleaciones más convenientes; el acondicionamiento y tratamiento térmico de los lingotes y operaciones de laminación en caliente, así como la laminación final en frío. Las chapas producidas fueron examinadas mediante autorradiografía, estudios metalográficos y se sometieron a ensayos de corrosión realizados en agua desonizada caliente.

Se efectuaron estudios sobre la conformación de las chapas delgadas en elementos corrugados destinados a su montaje en elementos combustibles de diseño simple que permitan una relación  $U_3O_8-Al$  favorable.

Los resultados obtenidos muestran que los dos procedimientos pueden ser adoptados y que el proceso de colingotaje es el más conveniente para la fabricación de chapas anchas y delgadas.

# La producción de elementos combustibles en la Junta de Energía Nuclear

por J. D. Pedregal, H. Bergua, J. Díaz, A. D. Beltrán y E. Aparicio\*

La División de Metalurgia de la Junta de Energía Nuclear, como consecuencia de sus cometidos, se ocupa de diversos problemas, unos de producción y otros de investigación, de los elementos combustibles, cuya resolución es necesaria para su fabricación. En este trabajo se da una reseña breve de las principales actividades de la División relacionadas con los elementos combustibles, con una indicación de los equipos fundamentales existentes, señalando las técnicas empleadas y su evolución.

## MATERIALES PARA NÚCLEOS

### Metal

#### Tetrafluoruro de uranio

En un trabajo previo [1] dimos a conocer el proceso de fluoruración directa utilizado en la JEN para la obtención de  $UF_4$ , el cual estriba en la fluoruración y reducción simultáneas del  $U_2O_7(NH_4)_2$  por acción del  $F_2HNH_4$  gaseoso. La reacción se lleva a efecto en un horno de lecho móvil, que ha sido objeto de numerosos estudios y experiencias para llegar a su proyecto, y construcción, definitivo. En la figura 1 se señalan las distintas partes del conjunto, en donde desciende el uranato en contracorriente con el bifluoruro amónico, vaporizado en una caldera aparte.

El reactor está construido en grafito, el cual se pasiva con una capa de tetrafluoruro y no da lugar a contaminaciones apreciables, pero en cambio tiene el inconveniente de su porosidad, sus bajas características mecánicas y la necesidad de protegerlo de la oxidación. Como, por otra parte, es necesario atravesar el cuerpo del reactor para la introducción del gas de refrigeración, es más conveniente emplear Inconel, pues si bien sus características a la corrosión, por el bifluoruro de amonio, son inferiores a las del magnesio, en cambio son muy superiores las ventajas de orden constructivo y, en definitiva, resulta más económico su empleo.

La carga está constituida por uranato en forma de pastillas, las cuales son imposibles de obtener en máquinas normales, pues es material que agarra los punzones, pero esta dificultad se solventa efectuando alternativamente pastillas de uranato y de bifluoruro amónico, pues éste sirve para limpiar los elementos que el otro deja recubiertos.

En el proceso se desprende gran cantidad de calor que se elimina con la introducción de nitrógeno, con objeto de que nunca se puedan tener temperaturas superiores a  $600^\circ C$ , pues esto proporciona fenómenos de sinterización, total o parcial, que interfieren gravemente con la marcha del proceso. La presión de nitrógeno sirve también para separar distintas regiones del horno, evitando válvulas y condensaciones inoportunas.

La instalación actual, con una altura total de 8 metros, produce 12 kg de  $UF_4$  por hora. Para ello se requiere: dos hombres por turno de 8 h;  $0,3 m^3$  de  $N_2$ ,  $0,7 kg$  de bifluoruro y 4 kWh por kg de  $UF_4$ . Se ha proyectado un nuevo horno, de acuerdo con la experiencia del anterior y la que, en estos equipos, tiene la casa Degussa.

#### Calciotermia. Fusión en vacío

El tetrafluoruro se reduce con calcio, desarrollándose la reacción en bomba cerrada e iniciándose mediante disparo eléctrico de una mezcla de clorato potásico y aluminio, de gran temperatura de llama.

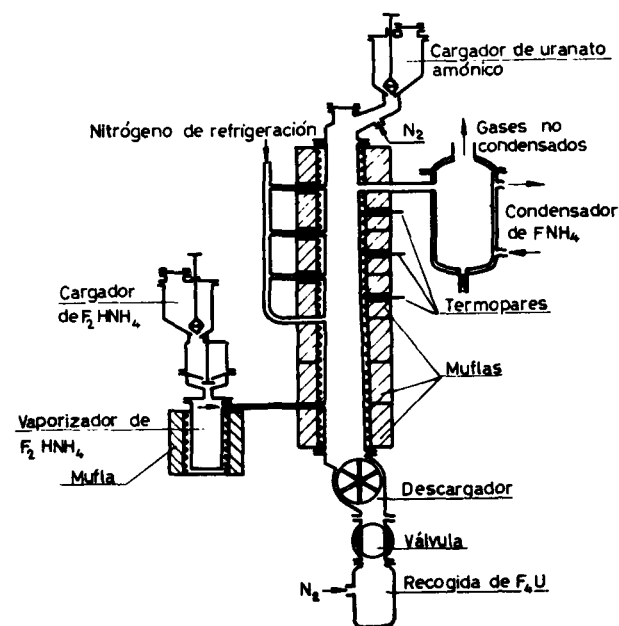


Figura 1. Horno de fluoruración directa

\* Junta de Energía Nuclear, Madrid.

Se producen lingotes de 80 kg de peso, de forma ligeramente cónica y con una parte final cilíndrica de menor diámetro, para el manejo del lingote y su introducción en el crisol del horno de fusión en vacío. El revestimiento interior de la bomba se hace con fluorita, moldeando *in situ* todo el conjunto incluso la parte inferior, que actúa de crisol.

Una vez decapado el lingote, éste se refunde y cuela en vacío en un horno de inducción, cuyo crisol es de grafito enlucido con circonato magnésico y en donde se estudiaron las condiciones de fusión y colada en todos sus aspectos.

Las barras obtenidas son de diversos tipos, con arreglo a las distintas necesidades de otros departamentos de la JEN. Las formas han variado desde barras cilíndricas de 11 mm de diámetro, hasta cuadradas de 50 por 50 mm de sección y 1000 mm de longitud.

Los moldes son en grafito o en acero. Cuando se trata de barras cilíndricas el recubrimiento interior se efectúa mediante un enlucido, con suspensión de alúmina con agua y uniformando la película depositada por giro de la lingotera y secado con aire caliente. En caso de barras de sección rectangular el procedimiento anterior no da resultado y entonces se realiza un primer recubrimiento de alúmina en polvo, mediante pistola oxiacetilénica, seguido de otro enlucido, con alúmina en suspensión, utilizando una pistola normal de pintura.

La temperatura de colada es de 1250°C, pero manteniendo el metal unos minutos a 1400°C, con un vacío de  $10^{-4}$  torr. Las lingoteras tienen un gradiente de temperatura que va desde 400°C en el pie hasta 800°C en la cabeza para las de grafito, y de 400°C a 650°C para las de acero. La colada se realiza por vuelco del crisol sobre un distribuidor cuyo orificio de colada, respecto al diámetro de la lingotera, está en la relación, en diámetro, de uno a dos.

### Aleaciones

Independientemente de las coladas destinadas a producir uranio sin alear, para distintos fines, se han llevado a cabo otras para el estudio de aleaciones, el cual se inició con los sistemas U-Al y U-Si. En el primero se consideraron de interés las dos formas extremas, es decir aleaciones ricas en U o ricas en Al. Dadas las malas características, desde un punto de vista tecnológico, de la fase  $UAl_4$ , se efectuaron ensayos térmicos con objeto de conocer todo lo referente a su constitución y cinética, determinándose los tratamientos más adecuados.

En el sistema U-Si se consideraron concentraciones inferiores a 6,5% de Si, por ser de mayor interés nuclear; dentro de este intervalo se estudió con particular detalle y detenimiento el compuesto  $U_3Si_2$ , realizándose un trabajo experimental extenso para determinar su formación y transformación, tanto en función del tiempo como de la temperatura, con medidas del aumento del espesor del anillo metálico.

También se han considerado las adiciones de Fe, especialmente unidas a las de Al.

Para las necesidades de calciotermia, fusión y aleaciones, se dispone, además de los reactores para la calciotermia con sus equipos auxiliares, de un horno de fusión en vacío, de calefacción por inducción con una potencia de 40 kVA, crisol de 5 litros, y un equipo de vacío constituido por una bomba difusora de 2500 l/s, una mecánica tipo « roots » de 1500 m<sup>3</sup>/h, y una mecánica de paletas de 150 m<sup>3</sup>/h; otro, también de inducción, de 200 kVA y crisol de 0,5 l; una prensa de extrusión vertical de 160 t; otra prensa horizontal de 10 t; horno para tratamientos de recocido, en vacío, o desgasificado de piezas de grandes dimensiones y los necesarios baños de sales y tanques para tratamientos térmicos.

Para el examen metalográfico se cuenta con microscopios, aparatos de difracción de rayos X, dilatómetros y máquinas de ensayos mecánicos de dureza, tracción y fluencia.

### Calcio

El calcio necesario para la reducción de  $UF_4$  se produce en la propia División, obteniéndose por vía térmica mediante la reducción del CaO con Al en polvo. Se efectúa una mezcla de ambos componentes, en pastilladora, la cual se introduce en un horno que trabaja a 1300°C y  $10^{-2}$  torr, en donde se realiza la reducción, con un rendimiento de 70%. El calcio bruto es purificado por sublimación a 800°C y  $10^{-3}$  torr, con un rendimiento de 95%.

La instalación comprende: dos hornos de reducción con una producción de 12 kg de Ca al día por unidad, y una mufla con dos condensadores, para la purificación, cada uno de los cuales produce 22 kg/d de Ca sublimado, además cuenta con los equipos necesarios para el triturado de la cal, su mezcla y pastillado con el Al y una troceadora final, para lograr granalla de Ca.

### Oxido

#### Producción de $UO_2$

Para la producción del  $UO_2$  se siguieron los procedimientos clásicos de calcinación del peróxido y reducción del trióxido en hidrógeno, en hornos de lecho fijo [2], pero en la actualidad se está terminando la construcción de un horno con la técnica de lechos fluidizados. Para ello después de un estudio inicial [3] se realizaron experiencias en un pequeño reactor, en el cual se determinaron las características, no sólo de cinética de la operación en sí, sino de todos los dispositivos de carga, descarga, introducción del hidrógeno, regulación de temperaturas y caudales, placas difusoras, etc., todo lo cual sirvió para el proyecto y construcción de un reactor que consta de 3 lechos de 170 mm de diámetro y 500 mm de altura útil, efectuándose la distribución del gas por placas porosas sinterizadas. El funcionamiento puede considerarse que es en serie respecto al sólido, ya que éste ha de atravesar los tres lechos desde la alimentación hasta la salida, y en paralelo respecto al gas, pues la

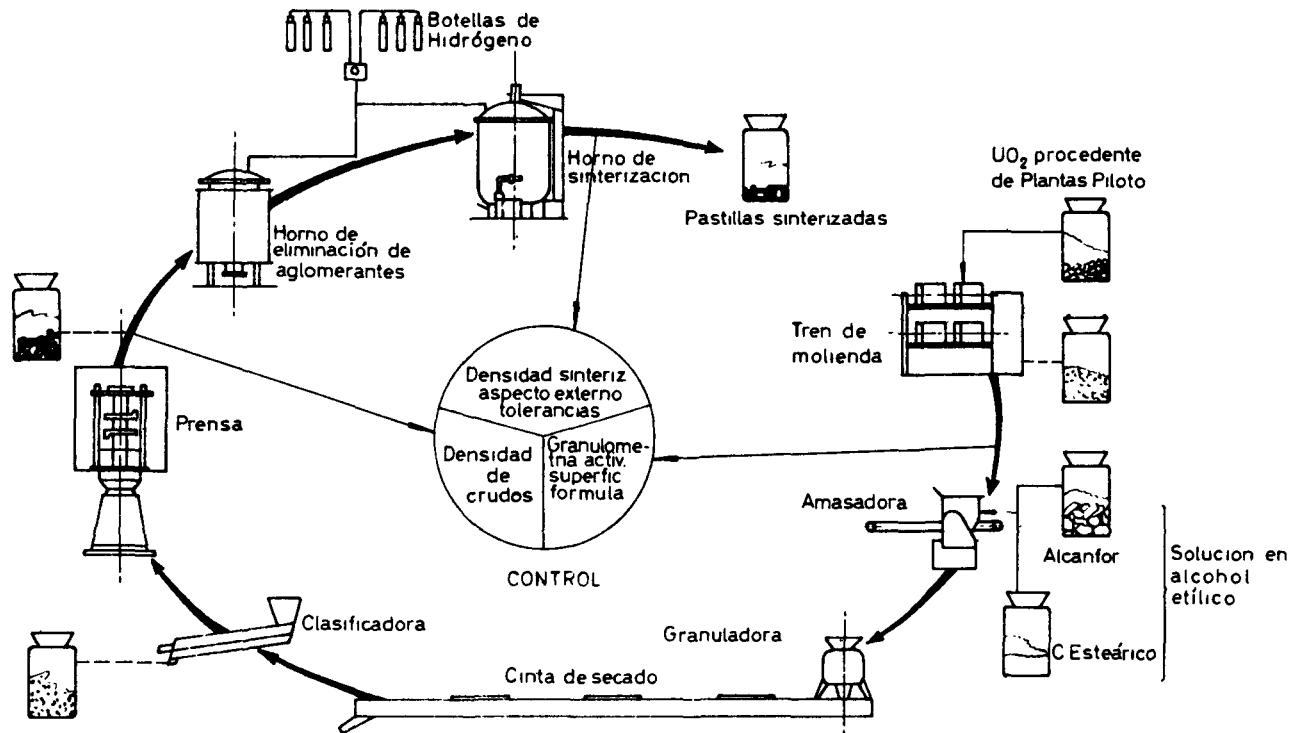


Figura 2. Planta de uranio. Esquema del proceso de fabricación

introducción de éste es independiente en cada uno de los lechos.

La capacidad de producción de este horno, con una potencia instalada de 50 kW, será de 2000 kg/d.

#### Sinterización

La labor desarrollada en escala de laboratorio [4], juntamente con otros estudios sobre influencia de lubricantes [5] y de los parámetros de la historia previa [6], permitió realizar el proyecto e instalación de una planta de fabricación de pastillas de  $UO_2$ , con una capacidad de producción de 10 t/año. Sus elementos esenciales de fabricación pueden apreciarse en la figura 2; sus equipos de laboratorio están constituidos por: pipetas de Andreassen, con sus aparatos auxiliares, para determinaciones granulométricas; aparatos B.E.T. y « Sorptemeter », con determinación automática en flujo continuo por cromatografía de gases, para la determinación del área superficial; balanza registradora termogravimétrica y dispositivos de análisis térmico diferencial.

Con la puesta a punto de la planta se inició un trabajo sobre la sinterización de diferentes tipos de  $UO_2$ , considerando su sinterabilidad y las características del material de origen. De él se dedujo: a) la influencia de la historia previa de la materia prima, b) la amplitud de aplicaciones del proceso de planta adoptado, y c) la selección de tipos de uranio de características óptimas.

Estudiada la sinterización de cinco tipos de uranio [7], se sacaron consecuencias prácticas con la selección de una, procedente de peróxido calcinado en lecho fijo

y reducido en lecho fluidizado, con características adecuadas de sinterabilidad [8].

En lo referente a la sinterización de polvos de  $UO_2$  se han seguido dos direcciones: refiriéndose a la historia previa del  $UO_2$  y a la aplicación de mecanismos de activación.

De los diferentes caminos para la producción de la urania se eligió, en primer lugar, el de precipitación de peróxido con agua oxigenada, realizándose hasta la fecha el estudio completo de la etapa de precipitación determinándose la influencia de variables sobre el rendimiento y características del precipitado y la existencia de estabilidad, en relación con la temperatura, de los diferentes hidratos [9, 10].

Como primeros objetivos del empleo de métodos de activación se han considerado: la sinterización de uranias de acusada pasividad, puesta a punto de métodos de reciclado de pastillas y obtención del máximo rendimiento en la sinterización de uranias procedentes de  $UF_6$ .

En la preparación de uranias se ha tenido en cuenta la producción de las de baja actividad, destinadas a la fabricación de UC, aplicando distintos procedimientos de pasivado de óxido.

#### Carburo

La mayor parte de la producción de carburo se ha efectuado a partir de  $UO_2$ , cuyo proceso de fabricación [11] es el siguiente: polvo de  $UO_2$  de características apropiadas se mezcla en húmedo con polvo de grafito nuclear y un aglomerante. La pasta resultante se filtra rápidamente, para eliminar el exceso de agua, y las

tortas de filtrado se granulan con una máquina de paletas; el granulado, que tiene unos dos milímetros de tamaño medio, se deja secar en bandejas y en la misma vitrina en donde se hacen las operaciones anteriores.

La mezcla granulada se pastilla en pastilladora automática, en comprimidos de 13 mm de diámetro y 8 mm de altura, que se recogen directamente en los mismos crisoles de grafito que se utilizan para la sinterización, antes de la cual se elimina el aglomerante en vacío. Todas las operaciones anteriores se realizan en una línea de equipos, instalados en vitrinas, que constan de los siguientes componentes: un molino de bolas de 50 l, de porcelana; una mezcladora de paletas, de acero inoxidable, de 20 kg de capacidad; una granuadora de acero inoxidable; una serie de filtros de vacío; una pastilladora de 40000 comprimidos/hora y 3 t de presión máxima y 2 hornos de vacío de 60 l de capacidad útil.

Las pastillas, formadas de  $UO_2 + C$ , se sinterizan en vacío a 1700 °C en hornos de inducción, existiendo dos instalaciones para este fin: una comercial con una capacidad de 40 kg /día (el tiempo de enfriamiento es de 16 horas) y otra semicontinua, en la que la reacción y el enfriamiento se hacen en dos recipientes distintos, evitándose de esta forma el tiempo de enfriamiento, su capacidad es de 6 kg/hora. Para el funcionamiento de los hornos anteriores se utiliza un generador de 10 kHz y 50 kW. La capacidad de aspiración de los equipos de vacío es de 6000 m<sup>3</sup>/h la del horno discontinuo y de 1600 m<sup>3</sup>/h la del horno semicontinuo.

Como las pastillas de UC sinterizadas reaccionan rápidamente con la atmósfera y, además, el polvo de UC arde espontáneamente, todo el manejo de carburo sinterizado se efectúa en atmósfera inerte, es decir desde las operaciones de descarga de los hornos de inducción, con todas las intermedias, hasta la carga de los alimentadores del horno de arco. El almacenamiento del carburo, sinterizado o colada, se hace en atmósfera inerte estática, con H<sub>2</sub>O menor de 20 ppm y O<sub>2</sub> menor de 10 ppm, en recipientes de acero refractario que pueden utilizarse para recocer en vacío; o en atmósfera inerte, la carga hasta 600 °C.

Existe, además, una pequeña instalación para producir polvo de uranio finamente dividido por hidruración, con una capacidad de 20 kg/día. La instalación, acoplada en un sistema de cajas de argón, consta de dos hornos de 100 mm de sección circular per 1000 mm de longitud, separados por una válvula de compuerta. Uno de ellos sirve para formar el hidruro, en tanto que en el otro se efectúa la deshidruración, para lo que se dispone de una bomba tipo « roots » de 150 m<sup>3</sup>/hora. Originalmente esta instalación se utilizaba para aprovechar los residuos de mecanizado de las barras de uranio, que se reducían a polvo y se mezclaban íntimamente con grafito para producir UC, que sirviera de alimentación a los hornos de argón. Actualmente se emplea principalmente para llevar a cabo estudios experimentales de otros compuestos de uranio, como UN y US.

El UC sinterizado se funde en horno de arco, dentro del cual se cuela, disponiéndose de dos hornos: uno de

2500 A y otro de 7500 A; el primero es una modificación de un horno industrial y el segundo ha sido proyectado específicamente en colaboración entre la casa Heraeus y la JEN, para este uso. Sus características son las siguientes:

	7500 A	2500 A
Intensidad máxima, A . . . . .	7500	2500
Intensidad mínima, A . . . . .	200	200
Capacidad, kg UC/colada . . . . .	10-15	1,0
Coladas sin abrir el horno . . . . .	18	6
Cambio electrodos sin abrir el horno . . . . .	sí	no
Alimentación sin abrir el horno . . . . .	sí	sí
Cambio moldes sin abrir el horno . . . . .	sí	sí
Pre calentamiento de los moldes . . . . .	sí	sí <sup>a</sup>
Equipo de aspiración « Roots » . . . . .	3000 m <sup>3</sup> /h <sup>b</sup>	1000 m <sup>3</sup> /h
Sistema de colada . . . . .	por vertido	por vertido

<sup>a</sup> Pero solo una colada sin abrir el horno.

<sup>b</sup> Y difusión de 4000 l/s.

Las barras son, finalmente, cortadas al largo y rectificadas ligeramente, para garantizar que su diámetro máximo no excede de un determinado valor. El corte se realiza con disco de diamante refrigerado con aceite « Huile 200 » de la Houghton Española. Igualmente se hace al aceite el rectificado, que se lleva a cabo con muelas de carborundum.

Antes de almacenar las barras se limpian con hexano o tolueno seco en Shoxlet y se desgasifican en vacío.

## CERÁMICA

Los productos cerámicos necesarios para los procesos anteriores, sobre todo los de características especiales, se producen en el Grupo de Cerámica de la División, el cual inició su trabajo con la fabricación de los elementos necesarios para el proceso de obtención de tetrafluoruro [12] por el método del fluoruro doble [2]. A continuación se estudiaron materiales resistentes al ácido fluorhídrico, para aplicarlos al nuevo proceso de fluoruración directa, lográndose una serie de materiales utilizables [13], entre ellos uno a base del eutéctico CaF<sub>2</sub>-MgF<sub>2</sub> y otros a base de UF<sub>4</sub>, totalmente compactos y más resistentes, mecánicamente, que los sinterizados de fluorita.

Sus puntos de fusión son algo inferiores a 1000 grados, realizándose su colada entre 1000 y 1100 °C, en crisoles y moldes de grafito. Dados sus coeficientes de dilatación y su gran pasividad química a la temperatura de fusión, ambos materiales pueden aplicarse sobre acero inoxidable los de eutéctico y sobre grafito los UF<sub>4</sub>.

El grupo de Cerámica cuenta no solo con el taller sino con un laboratorio provisto de los hornos, máquinas de ensayos y equipos auxiliares necesarios para el análisis y examen de sus métodos.

## ELEMENTOS PLACA

Todo el trabajo sobre estos elementos se ha concentrado en la preparación de placas, con núcleo de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-Al, por el método del enmarcado. Los núcleos se hacen en una prensa de 100 t, acoplada a un sistema



de cajas secas ( $H_2O$  menor de 100 ppm), en el que hay también un horno de mufla de acero refractario y en donde se realizan todas las operaciones. Para la laminación se dispone de un laminador de 125 mm de diámetro de rodillo y se ha adquirido otro de 300 mm, que aún no está en funcionamiento.

Se prepararon dos cargas de elementos para reactores tipo Argonaut [14-18] y actualmente se está iniciando la fabricación de una carga para el reactor piscina JEN1, para lo cual se estudian algunas variantes, sobre todo referentes a laminación, de los métodos seguidos hasta ahora.

### COMPATIBILIDAD

Las experiencias de compatibilidad, entre materiales de núcleos y de envueltas, se desarrollan en una instalación constituida por una batería de 12 hornos, con regulación de temperatura en un intervalo de 400 a 650°C, con desviación máxima de  $\pm 5^\circ C$ , y los aparatos necesarios para la preparación y control de nuestras. El programa que se sigue actualmente es el estudio de las reacciones entre el UC y el SAP.

### SOLDADURA

Se adquirió una primera experiencia con el estudio y fabricación de unos elementos de uranio metálico [19], que utilizó la División de Física en un pequeño reactor subcrítico. A continuación se realizó una investigación para soldar, de forma automática, tapas de Magnox A12 a vainas del mismo material, llevándose a cabo estudios de la soldabilidad metalúrgica, estructural y operatoria, ampliando su programa a otras aleaciones a base de magnesio. Para la fabricación de elementos combustibles destinados a la experiencia exponencial del reactor DON, se proyectaron los ciclos de soldadura convenientes, una de cuyas dificultades consistía en soldar tapones a una vaina de aluminio con un espesor de pared inferior a 0,5 mm, por lo que hubo de realizarse una serie de experiencias, hasta llegar a establecer las condiciones correctas que permitieron soldar adecuadamente 1442 cartuchos.

Para los trabajos de soldadura se dispone de una serie de equipos entre los que se destacan los siguientes:

3 generadores de corriente, uno de alterna con cebado de alta frecuencia, otro con intensidad regulable y estabilización del arco por el sistema « surge-inyector », y un grupo motor-generador para corriente continua con regulación de la corriente de soldadura, cebado por una unidad « Seirion ». Un banco de soldadura con velocidad de giro regulable y otro con mando a distancia, así como un detector de fugas, para detectar iones de helio, con una sensibilidad de  $10^{-8}$  atm.  $cm^3 s^{-1}$  y estando pendiente de llegada otro con sensibilidad de  $5 \times 10^{-14}$  atm.  $cm^3 s^{-1}$ .

### ENSAYOS NO DESTRUCTIVOS

La inspección de elementos combustibles tipo placa se hace mediante un equipo de rayos X de 50 kW, el cual se utiliza de forma rutinaria para la localización de núcleos, después de la etapa de laminación. Los mayores espesores de uranio, tanto metal como en la forma de  $UO_2$  y UC, se examinan mediante gamma-grafía.

Los ultrasonidos, por la técnica de transmisión, se emplean para el examen rutinario del *bonding*, con equipos automáticos provistos de registro.

Están realizándose ensayos para utilizar las corrientes de Foucault, en la inspección de tubo provisto de aletas y se ha iniciado la construcción de un sistema automático utilizando esta técnica.

### CELDA

Para poder llevar a cabo ensayos con materiales activos, se ha proyectado una celda de 1000 c, cuyas paredes son de hormigón de barita, de densidad 3  $g/cm^3$ , y la ventana con un vidrio de densidad 3,2  $g/cm^3$ . Está dotada por un par de manipuladores y un puente grúa de 2 t.

Adosada a esta celda se instalará una cadena de celdas de plomo, de 10 c, para metalografía y ensayos físico-químicos del material irradiado, en tanto que la grande se utilizará para operaciones de tipo general. Tanto la celda de 1000 c como la línea de celdas de plomo están situadas en un edificio dotado de todos los servicios necesarios y cuya construcción está prácticamente terminada.

### BIBLIOGRAFIA

- Pedregal, J. D., y Aguilar, F., *Método de fluoruración directa de compuestos de uranio*. Actas de la segunda Conferencia internacional sobre la utilización de la energía atómica con fines pacíficos, P/1418, vol. 3, pág. 88, Naciones Unidas (1958).
- Pedregal, J. D., *Energía Nuclear*, 1, 7-24 (1957).
- Rodrigo Otero, A., y Rodríguez Solano, R., *Energía Nuclear*, 13, 44-64 (1960).
- Terraza, J., Cerrolaza, J., y Aparicio, E., *Sinterización de  $UO_2$  a temperaturas medias*. Actas de la segunda Conferencia internacional sobre la utilización de la energía atómica con fines pacíficos, P/2368, vol. 4, pág. 254, Naciones Unidas (1958).
- Carrasco, F., Aparicio, E., Cerrolaza, J., y Bergua, H., *Simposio de materiales nucleares*, Estocolmo (1959).
- Alonso, J. A., Cordero, S., Carrasco, F., y Aparicio, E., *Anales Real Soc. españ. Fis. Quím.*, 59 (B), 619 (1963).
- Aparicio, E., Alonso, J. A., y Pedregal, J. D., *Nuevos materiales nucleares incluyendo combustibles no metálicos*, vol. 1, págs. 191-203, IAEA, Viena (1963).
- Solano, R. R., y Aparicio, E., *Simposio sobre aspectos fundamentales de la preparación de óxidos de uranio*, Arnhem, Holland (1962).
- Arroyo, J., Lora, E., Aparicio, E., Solano, R. R., Alonso, J. A., y Gerbolés, L., *Hidratos de peróxido de uranio*, XI Reunión Bienal de la Real Soc. españ. Fis. Quím., Bilbao (octubre 1963).
- Alonso, J. A., Aparicio, E., Arroyo, J., Gerbolés, L., Lora, F., y Solano, R. R., *Preparación de dióxido de uranio*, JEN 126.

11. Bergua, H., y Fornes, A., *Nuevos materiales nucleares incluyendo combustibles no metálicos*, vol. 1, págs. 447-506, IAEA, Viena (1963).
12. Aparicio, E., 3ª Reunión Internacional Reac. Sol., Madrid (1956).
13. Pedregal, J. D., y Aparicio, E., *Science of Ceramic* (editor: Stewart, G. H.), vol. 1, págs. 305-315, Academic Press, London (1962).
14. Terraza, J., Bergua, H., y López Rodríguez, M., *Energía Nuclear*, 8, 117-126 (1958).
15. López Rodríguez, M., *Energía Nuclear*, 21, 87-94 (1962).
16. Bergua, H., Fornes, A., Gerbolés, G., Redondo, J., y de las Rivas, A., *Energía Nuclear*, 21, 95-104 (1962).
17. Díaz, J., y Maroto, J., *Energía Nuclear*, 21, 105-112 (1962).
18. Cerrolaza, J., y Marín, A., *Energía Nuclear*, 21, 113-122, (1962).
19. Pedregal, J. D., y Díaz Beltrán, A., *Energía Nuclear*, 13, 4-18 (1960).

## ABSTRACT—RÉSUMÉ—АБХОТАЦІЯ—RESUMEN

A/493 Spain

### Fuel element studies at the Junta de Energía Nuclear

By J. D. Pedregal *et al.*

This paper describes the main lines of effort at the Metallurgy Division of the JEN. As far as core materials are concerned, metallic uranium, uranium dioxide and uranium monocarbide production techniques have been developed. There is also small group working on the fabrication of aluminium clad fuel plates for the JEN research reactors of the ARGONAUT and swimming pool type.

Work on metallic uranium has covered the production of UF<sub>4</sub>, preparation of uranium ingots by calcium reduction of uranium tetrafluoride, and fabrication of uranium bars by vacuum casting and by extrusion. Some work has been also carried out on the effect of thermal and mechanical treatments on uranium bars and on the influence of minor alloying constituents.

Work on UO<sub>2</sub> has dealt with the preparation of suitable powders for sintering purposes and production of uranium monocarbide by carbothermic reduction of UO<sub>2</sub>. Different powder properties are required for the different purposes. The effect of fabrication variables on the final characteristics of the powders have been evaluated.

Uranium carbide production by arc melting and casting has been studied. UC feed stock is prepared either from UO<sub>2</sub> or from uranium scrap from the machining of uranium bars.

Work on aluminium clad fuel plates has been restricted to elements with U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-Al dispersion cores.

Some effort has been expended on the preparation of refractory ceramic materials. Special ceramic materials resistant to corrosion by gaseous hydrofluoric acid have been developed.

Welding studies have been concerned mainly with aluminium and aluminium alloys, magnesium-base alloys and stainless steel.

For non-destructive testing, X-ray and ultrasonic facilities are available. Work on eddy current methods is also in progress.

Hot cell laboratories will be in operation in 1964-65. They will include a 1000 curie cell and a line of lead shielded glove boxes.

The paper describes the facilities available at present or in the near future, with an emphasis on the technical characteristics of the equipment and production capacity.

A/493 Espagne

### La production des éléments combustibles à la Junta de Energía Nuclear

par J. D. Pedregal *et al.*

Les auteurs décrivent dans leurs grandes lignes les travaux de la Division de métallurgie de la Junta de Energía Nuclear (JEN). En ce qui concerne les matériaux du cœur, la Division a mis au point des techniques de production de l'uranium métallique, du bioxyde d'uranium et du monocarbure d'uranium. Il existe également un petit groupe chargé de la préparation d'éléments combustibles du type plaque, gainés d'aluminium, pour les réacteurs de recherche de la JEN, des types ARGONAUT et piscine.

Les travaux sur l'uranium métallique comprennent la production de UF<sub>4</sub>, la préparation de lingots d'uranium par réduction thermique du tétrafluorure d'uranium et la fabrication de barres d'uranium par coulée sous vide et par extrusion.

La Division s'est occupée également de l'étude des traitements thermiques et mécaniques des barres d'uranium et de l'influence de petites quantités d'éléments alliés.

Les études relatives à UO<sub>2</sub> ont porté principalement sur la préparation de poudres convenant au frittage et sur la préparation de monocarbure d'uranium par réduction au carbone. Chacun de ces types de poudres doit avoir des propriétés différentes, et on a évalué l'influence des paramètres de fabrication sur les caractéristiques finales des poudres.

On a étudié la production du carbure d'uranium par fusion et moulage sous vide. On obtient UC d'alimentation à partir de UO<sub>2</sub> ou des déchets d'usinage des barres d'uranium métallique.

Les travaux relatifs aux éléments combustibles du type plaque, gainés d'aluminium, n'ont porté que sur des combustibles dont l'âme était constituée par une dispersion de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> dans de l'aluminium.

La Division a cherché à préparer des matières

céramiques réfractaires ou de type spécial, qui résistent à la corrosion par l'acide fluorhydrique gazeux.

Les études relatives au soudage ont porté principalement sur l'aluminium et ses alliages, les alliages à base de magnésium et l'acier inoxydable.

Pour les essais non destructifs, la Division dispose d'une installation de radiographie et d'ultrasons. Elle met actuellement au point des méthodes d'essai utilisant les courants induits.

Les laboratoires «chauds» entreront en service en 1964–65. Ils comprendront une cellule de 1000 Ci et une série de boîtes à gants blindées.

Les auteurs décrivent les installations qui sont actuellement disponibles ou le seront prochainement et ils indiquent les caractéristiques du matériel et sa capacité de production.

A/493 Испания

### Производство тепловыделяющих элементов в Испании

Х. Д. Педрегал *et al.*

В докладе описываются основные направления работы Отдела металлургии Комиссии по ядерной энергии в Испании. Разработаны методы производства материалов активной зоны: металлического урана, двуокиси урана и монокарбида урана. Небольшая группа работает также над изготовлением топливных пластин в алюминиевой оболочке для исследовательских реакторов типа «Аргонавт» и погружного типа.

Работы по металлическому урану охватывают производство тетрафторида урана, восстановление его кальцием и изготовление урановых стержней путем отливки в вакууме и экструзии. Проведены также некоторые исследования влияния термической и механической

обработки урановых стержней и небольших легирующих добавок.

Работы по двуокиси урана охватывают получение порошков для спекания и производства монокарбида урана карботермическим восстановлением двуокиси урана. От каждого из этих порошков требуются различные свойства. Оценивается влияние различных методов изготовления на окончательные характеристики порошков.

Изучалось также производство карбида урана дуговой плавкой и литьем. Исходный монокарбид урана получали или из двуокиси урана, или из урановых стружек после механической обработки урановых стержней.

Работы по топливным пластинам в алюминиевой оболочке ограничивались элементами с сердечниками из диспергированного  $U_3O_8 - Al$ .

Некоторые работы проведены по получению огнеупорных керамических материалов. Разработаны керамические материалы особого типа, обладающие стойкостью к коррозии в газообразном фтористом водороде.

Исследования вопросов сварки касались главным образом алюминия и алюминиевых сплавов, сплавов на магниевой основе и нержавеющей стали.

Для работы в области анализа без разрушения образца имеется соответствующее испытательное рентгенографическое и ультразвуковое оборудование. Ведутся также работы по методам вихревых токов.

Лаборатории горячих камер начнут работать в 1964–1965 годах. В них будут установлены камеры с температурой  $1000^\circ C$  и ряд боксов с манипуляторами, имеющими свинцовую защиту.

В докладе описывается оборудование, имеющееся в настоящее время или которое будет поступать в ближайшем будущем, указываются технические характеристики оборудования и его производственная мощность.

# Éléments combustibles à pelures concentriques

par J. Planquart\*, M. Huberlant\*\*, F. Mathieu\*\*\*, D. Tytgat\* et P. De Meester\*

Les éléments combustibles à pelures concentriques fines constituées de plaques composites contenant de l'uranium enrichi, destinés à des réacteurs de recherche refroidis par eau, peuvent être utilisés sous différentes configurations; ils présentent de grandes possibilités d'adaptation et peuvent répondre aux exigences sévères des exploitants de réacteur.

De tels types d'éléments combustibles ont été choisis pour le réacteur BR2 et constitueront les cellules nourricières du réacteur ESSOR (fig. 1). Des performances technologiques très élevées peuvent être obtenues avec de tels éléments pour autant que la réalisation de ces derniers réponde à des spécifications bien déterminées, basées sur les calculs, sur les mesures effectuées et sur l'expérience acquise.

C'est le fruit de plusieurs années de recherche, de mise au point et d'exploitation qui est résumé dans le

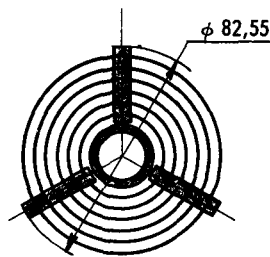
présent document; deux autres communications reprennent les essais et mesures effectués sur les éléments à BR2 et à BRO2 [13-14].

## LES ÉLÉMENTS TYPE BR2

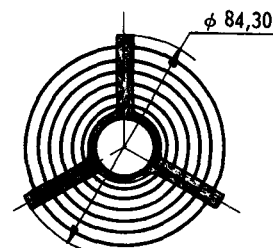
Les éléments combustibles à pelures concentriques constituent les cellules nourricières du réacteur BR2. Ce dernier est un réacteur à très haut flux neutronique permettant de réaliser une grande variété d'essais de matériaux et d'éléments combustibles ainsi que d'effectuer des mesures sur faisceaux neutroniques; c'est un réacteur hétérogène, modéré à l'eau légère et au béryllium, et refroidi à l'eau légère: il est exploité à Mol, conjointement par le Centre d'étude de l'énergie nucléaire (CEN) et la Commission de la Communauté européenne de l'énergie atomique (EURATOM).

L'élément combustible est constitué de plaques composites comprenant une âme fissile d'un alliage d'aluminium et d'uranium enrichi à 90% enrobée d'une fine gaine d'aluminium; il est décrit en détail dans les documents repris en référence [1 à 5].

- \* Centre d'étude de l'énergie nucléaire de Mol.  
 \*\* Métallurgie et mécanique nucléaires, SAMMN, Dessel.  
 \*\*\* Communauté européenne de l'énergie atomique, EURATOM.



Coupe élément  
BR 2



Coupe élément  
ESSOR

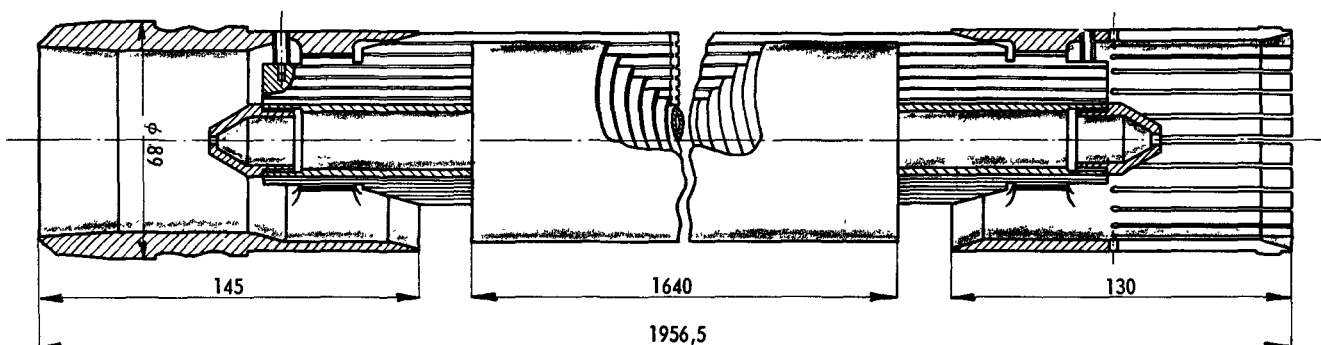


Figure 1. Éléments combustibles nourriciers BR2 et ESSOR

Depuis la mise en service du réacteur BR2, en août 1962, ces éléments ont donné entière satisfaction pour un flux de chaleur de 200 W/cm<sup>2</sup>. Dès septembre 1963, le flux de chaleur a été porté à 400 W/cm<sup>2</sup>. Des essais récents [6 et 13] ont montré que les éléments peuvent développer de façon sûre 600 W/cm<sup>2</sup> et, vraisemblablement plus encore, une valeur de 800 W/cm<sup>2</sup> entrant dans le domaine du possible, à court terme.

### SPÉCIFICATION

Les performances de plus en plus élevées exigées de ces éléments ont conduit les exploitants du réacteur à imposer au fabricant un cahier des charges très sévère, dans l'intention d'assurer la bonne tenue mécanique de l'élément et d'éliminer les points chauds [15].

Les facteurs de qualité sur lesquels la spécification insiste particulièrement sont les suivants:

- l'uniformité de la charge en <sup>235</sup>U des différentes plaques de même format (à chaque pelure correspond un format de plaques);
- l'uniformité de la teneur spécifique pour toutes les plaques et pour toute leur surface;
- la perfection de la liaison entre la partie active et les couvertures d'aluminium.

La charge totale en <sup>235</sup>U de l'élément standard est fixée à 244 ± 5 g. Cette charge est répartie dans les 18 plaques formant les six pelures concentriques de l'élément, proportionnellement à leur diamètre respectif. La charge réelle d'une plaque quelconque ne peut s'écarter que de 3 à 5 %, suivant le format de la plaque, de la charge nominale correspondante.

L'uranium 235 doit être réparti dans tous les éléments d'une manière très uniforme. L'écart maximal par rapport à la valeur nominale de 36,8 mg/cm<sup>2</sup> est fixé à 15 % en plus ou en moins. Cet écart doit englober les erreurs dues à la méthode de mesure.

Aucun défaut de liaison dont la surface est supérieure à 1 mm<sup>2</sup> n'est toléré.

La spécification est basée sur des études théoriques qui ont permis d'évaluer l'élévation de la température des plaques dues aux écarts de chacun de ces paramètres par rapport à leur valeur nominale [7,8].

### PROCÉDÉS DE CONTRÔLE EN FABRICATION

Ces diverses exigences ont nécessité la mise au point de méthodes de contrôle particulièrement sensibles et fidèles. Ce travail est le fruit d'une étroite collaboration entre le CEN et la SAMMN.

On trouvera ci-après un rapide aperçu des caractéristiques particulières des méthodes de contrôle utilisées en fabrication pour s'assurer du respect de la spécification.

#### Détermination de la charge en uranium des plaques

La charge en <sup>235</sup>U de chaque plaque est déterminée par une mesure très précise de la teneur en uranium des plaquettes d'alliage aluminium-uranium avant gainage.

La spécification du CEN propose de déterminer la quantité de <sup>235</sup>U contenu à partir d'une mesure de rayonnement gamma (184 keV) émis par l'ensemble de

Tableau 1. Calcul de la teneur en uranium. Valeurs maximales des corrections

Facteur	Correction + % U total	Correction - % U total
Densité de l'aluminium . . . . .	0,06	0,25
Densité de UAP <sub>4</sub> . . . . .	0,27	—
Porosités . . . . .	0,10	—
Présence de UAP <sub>3</sub> . . . . .	—	0,05
Présence d'impuretés . . . . .	—	0,12
Mesure de densité . . . . .	0,045	0,045
	+0,475	-0,475

la plaquette uranifère. Cette spécification est inspirée des méthodes décrites dans le document [9]. L'application de cette méthode aux contrôles en fabrication est trop récente pour en publier les résultats.

La réalisation des étalons de référence a nécessité une étude approfondie des diverses méthodes de détermination de la teneur en uranium des alliages aluminium-uranium et notamment de la méthode densimétrique décrite dans la communication [10]. La relation établie par les auteurs de cette étude a été adaptée aux caractéristiques des plaquettes BR2: (poids, 30 à 100 g; teneur en U, 24 % environ; enrichissement, 90 %).

On a déterminé l'influence sur la précision du calcul de divers facteurs tels que variation de la densité de l'aluminium et de UAl<sub>4</sub>, présence de porosités, de UAl<sub>3</sub> et d'impuretés, précision des pesées. Le tableau 1 indique l'erreur introduite dans le calcul par ces différents facteurs. Il s'ensuit que cette méthode permet de connaître la teneur totale en uranium de l'alliage avec une précision de ± 0,47 % absolu.

Comme les erreurs principales sont dues à l'incertitude sur les densités de l'aluminium et de UAl<sub>4</sub>, une analyse chimique complémentaire permet de ramener la correction à ± 0,3 % absolu environ.

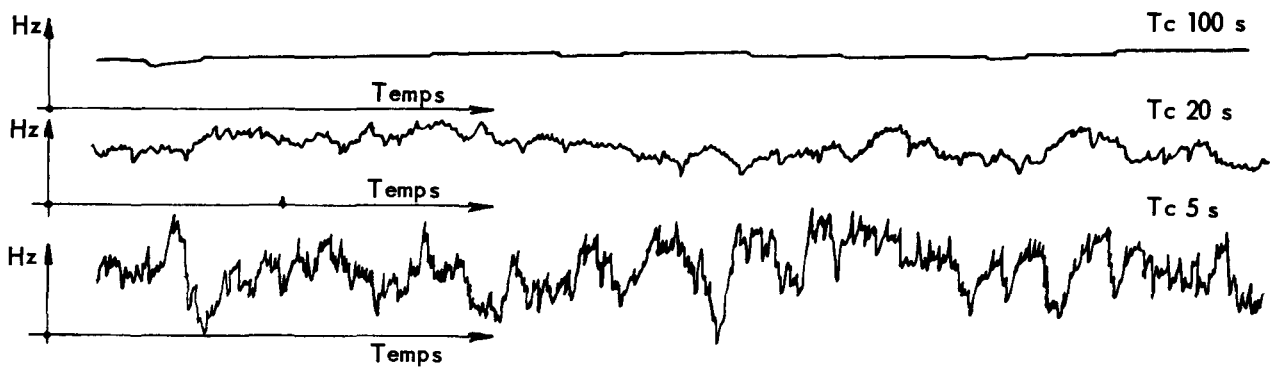
#### Détermination de la teneur spécifique des plaques

La régularité de la répartition de l'uranium dans la plaque laminée est contrôlée par radiographie et par comptage gamma.

Le film radiographique donne une image globale de la forme et de l'uniformité de la partie active et permet de déceler la présence de certains défauts. Cette méthode se prête toutefois difficilement à une analyse quantitative. Celle-ci est possible quand on utilise la technique du comptage de l'émission gamma de <sup>235</sup>U [11-12].

Le comptage gamma peut se faire suivant deux procédés: le comptage en continu et le comptage ponctuel. Le premier est moins précis mais présente l'avantage de donner une information plus complète sur la répartition de l'uranium; le second sera donc réservé à la mesure de certaines plages suspectes.

La chaîne de comptage conçue par le CEN comporte un collimateur (1 ou 0,1 cm<sup>2</sup>), un cristal scintillateur NaI couplé à un photomultiplicateur. L'électronique associée est celle d'un spectromètre gamma muni d'un discriminateur monocanal réglé sur l'énergie de 184 keV. L'étalonnage de l'appareil se fait

Figure 2. Comptage  $\gamma$ -Enregistrement

une fois par jour. On centre d'abord la fenêtre du discriminateur sur la valeur de 184 keV avec une erreur inférieure à  $\pm 6$  keV puis on règle l'ordonnée de l'enregistrement sur un étalon.

L'hétérogénéité de la teneur spécifique est limitée à  $\pm 15\%$  autour de la valeur nominale donnée par l'étalon. La chaîne de comptage possède un paramètre important qu'il faut fixer: la constante de temps du débitmètre. On peut voir sur la figure 2 un enregistrement typique obtenu au comptage ponctuel sur l'étalon en fixant la constante de temps à des valeurs croissantes. En comptage continu, la constante de temps doit être choisie de façon à réduire l'influence de la variation statistique tout en conservant une bonne sensibilité. Celle-ci est également fonction de la dimension du collimateur et de la vitesse de balayage.

Pour le contrôle de la production, les caractéristiques suivantes ont été fixées: diamètre du collimateur: 11 mm ( $S = 1 \text{ cm}^2$ ), vitesse de déplacement du compteur: 25 mm/s, constante de temps: 20 s. Ces conditions qui entraînent une erreur statistique voisine de 3% laissent 12% pour les variations d'épaisseur et de teneur de la partie active. Les zones d'extrémité où l'épaisseur de la partie active a tendance à être plus

forte (*dog-boning*) font l'objet d'un contrôle ponctuel. La durée de ce contrôle local est suffisamment longue pour obtenir une précision de l'ordre de 2%.

#### Détermination des défauts de liaison

Le contrôle connu sous le nom de *blister test* ne permet d'écarter que des plaques affectées de défaut de liaison dus à des occlusions de gaz. Pour détecter les autres défauts, on utilise la technique de la transmission d'ultra-sons à travers la plaque à examiner.

L'appareil de contrôle utilisé par la SAMMN est constitué des parties suivantes (fig. 3):

- un dispositif électromécanique (I) qui déplace les transducteurs (émetteur et récepteur) de façon à balayer complètement la surface utile de la plaque immergée dans l'eau (H);
- un générateur d'ultra-sons Krautkrämer USIP 10 (A);
- un moniteur-enregistreur Krautkrämer (B), relié au générateur, permettant d'isoler et de mesurer exclusivement le signal émis par le transducteur récepteur. A la sortie du moniteur, on obtient un signal alternatif proportionnel au signal sélectionné;
- un enregistreur sur papier électrosensitif (G) relié à la sortie du moniteur par l'intermédiaire d'un discriminateur (E) permettant le réglage d'un seuil de détection et d'un amplificateur (F).

La sensibilité désirée est obtenue en choisissant judicieusement les valeurs des paramètres examinés ci-dessous.

La transmission des ondes ultra-sonores est influencée par l'épaisseur de la plaque traversée lorsque cette épaisseur est inférieure à quelques longueurs d'onde. Elle est maximale pour une épaisseur multiple d'une demi-longueur d'onde et minimale pour une épaisseur multiple impaire d'un quart de longueur d'onde. Pour diminuer l'influence des variations d'épaisseur des plaques à contrôler, on a choisi une fréquence (6 MHz) telle que l'épaisseur nominale soit voisine de  $5/4$  de la longueur d'onde des ultra-sons dans l'aluminium.

Pour que le faisceau ultra-sonore soit notablement affaibli par un défaut de liaison affectant une surface de  $1 \text{ mm}^2$ , il est indispensable de le focaliser. On a mis au point des lentilles en plexiglas adaptables à des

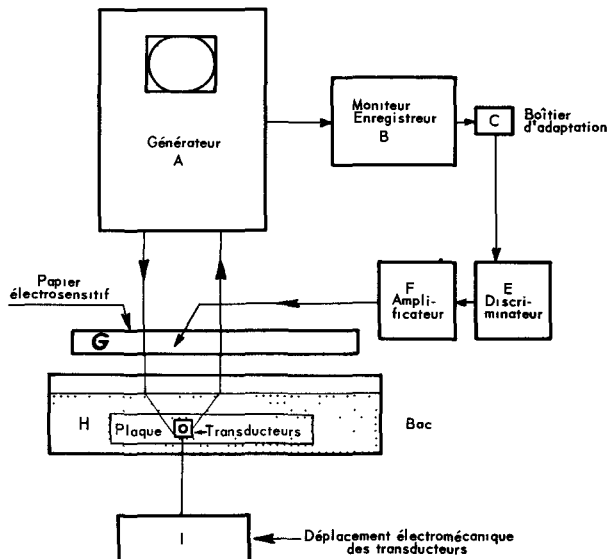


Figure 3. Bloc schéma de l'installation d'inspection par ultra-sons

transducteurs de 10 mm de diamètre. Le faisceau ainsi focalisé a un diamètre de 1,6 mm et donc une surface de 2 mm<sup>2</sup>. Comme l'installation permet de détecter aisément un affaiblissement de 25 % de l'amplitude du signal émis, on peut déceler des défauts de 0,5 mm<sup>2</sup>.

Le recouvrement de deux zones de balayage successives est de 1 mm. De cette façon tout défaut exclu par la spécification est détecté au moins une fois. La vitesse de déplacement des transducteurs est fixée à 50 mm/s. Cette vitesse est suffisamment faible par rapport à la fréquence de répétition des ondes ultrasonores (360 Hz) pour que chaque zone de 1 mm<sup>2</sup> soit inspectée pendant le temps de passage du faisceau.

Le réglage du seuil de détection se fait sur un défaut standard. Il est répété pour chaque examen de façon à éviter toute perte de sensibilité due au positionnement variable des transducteurs.

### MESURES ET ESSAIS HYDRODYNAMIQUES HORS PILE

Les essais hydrodynamiques hors pile sont effectués sur des éléments prototypes ne contenant pas de matière fissile; à l'exception des plaques composites remplacées par des plaques en aluminium, toutes les autres parties constitutives de l'élément prototype sont semblables à celles de l'élément fissile; les procédés de fabrication et les techniques de contrôle utilisés sont également les mêmes.

Les essais sont effectués dans une boucle à eau à une

température moyenne de 40°C et à une pression nominale de 5 kg/cm<sup>2</sup>; les éléments ne sont pas chauffés et aucun gradient thermique n'est réalisé.

La section d'essais est verticale. La géométrie interne et les conditions d'environnement sont identiques à celles d'un chenal standard du réacteur BR2. L'élément est suspendu comme dans le réacteur et est soumis aux mêmes conditions de fonctionnement à froid. L'installation d'essais est décrite dans un document repris en référence [3].

Sur chaque élément prototype on effectue des mesures et des essais d'endurance aux vitesses nominales et à certaines survitesses, notamment suivant des spécifications reprises en référence [15].

Les mesures sont effectuées pour diverses différences de pression aux bornes du chenal d'essais; on relève le débit global et on mesure les vitesses dans les différents espaces annulaires au moyen de tubes de Pitot montés à l'extrémité aval de l'élément.

Cette mesure statistique des vitesses constitue un des buts principaux du programme, les résultats obtenus permettent de vérifier que les conditions de refroidissement adéquates sont respectées.

Au cours des essais de survitesse, on réalise des débits de 110 % et 120 % du débit nominal correspondant à des différences de pression de l'ordre de 20 % et 40 % supérieures à celles rencontrées en fonctionnement normal dans le réacteur. Au cours de certains essais, la survitesse atteinte a été de 140 %.

Tableau 2. Résumé des principaux résultats obtenus sur les éléments combustibles du réacteur BR2  
Conditions d'essai: Pression statique, 5 kg/cm<sup>2</sup>; Température de l'eau, 40 °C; Différence de pression: entre les couvercles du réacteur, 3 kg/cm<sup>2</sup>; sur le noyau du réacteur, 2,8 kg/cm<sup>2</sup>.

(1) Type	(2) Différence de pression autour de l'élément [kg/cm <sup>2</sup> ]	(3) Vitesse moyenne dans l'élément combustible [m/s]	(4) Vitesse à l'intérieur du tube support [m/s]	(5) Ecart maximum des vitesses (3)	(6) Débit [l/min]	Remarques
SVI Li	2,04	10,6 — 2%	7 — 2%		2 200 — 2%	Monté dans un chenal 3½ in étranglé contenant le tube de sécurité [chenal 3½ in = chenal standard 85 mm nominal]
„	2,12	10,6	7	+ 7% — 9%	2 150 a) 45 b)	Monté dans un chenal 3½ in étranglé, sans tube de sécurité ou chenal non étranglé contenant un tube de sécurité
„	2,2	10,6 + 2%	7 + 2%		2 200 + 2%	Monté dans un chenal non étranglé et sans tube de sécurité
M VI	2,09	9,9	7		2 150 a) 46 b)	Monté dans un chenal 3½ in étranglé, sans tube de sécurité ou chenal non étranglé contenant un tube de sécurité.
BW VI	2,08	9,9	7		2 230 a) 46 b)	Monté dans un chenal 3½ in étranglé, sans tube de sécurité ou chenal non étranglé contenant un tube de sécurité.
S VI n <sup>c</sup>	2,1	10,4		+ 13% — 12%	2 140	Monté dans un chenal 3½ in étranglé et sans tube de sécurité.
S V n	1,51	9 à 9,2		+ 13% — 10%	1 760	Monté dans un chenal non étranglé sur la boucle IPCTL avec diamètre — à l'intérieur de l'élément = 34 mm — à l'intérieur du tube-support du chenal 3½ in = 57 mm
M II <sup>c</sup>	1,82	10,1			1 560	Monté dans un chenal étranglé, sans tube de sécurité (ø du bouchon intérieur = 44 mm)
S II <sup>c</sup>	1,86	10,3			1 530	Monté dans un chenal étranglé, sans tube de sécurité (ø du bouchon intérieur = 44 mm)

<sup>a</sup> Débit à l'extérieur du tube-support.

<sup>b</sup> Débit à l'intérieur du tube-support avec bouchon en béryllium.

<sup>c</sup> Données provisoires. S: élément à plaques serties. M: élément à pelures soudées. BW: élément à tubes coextrudés.

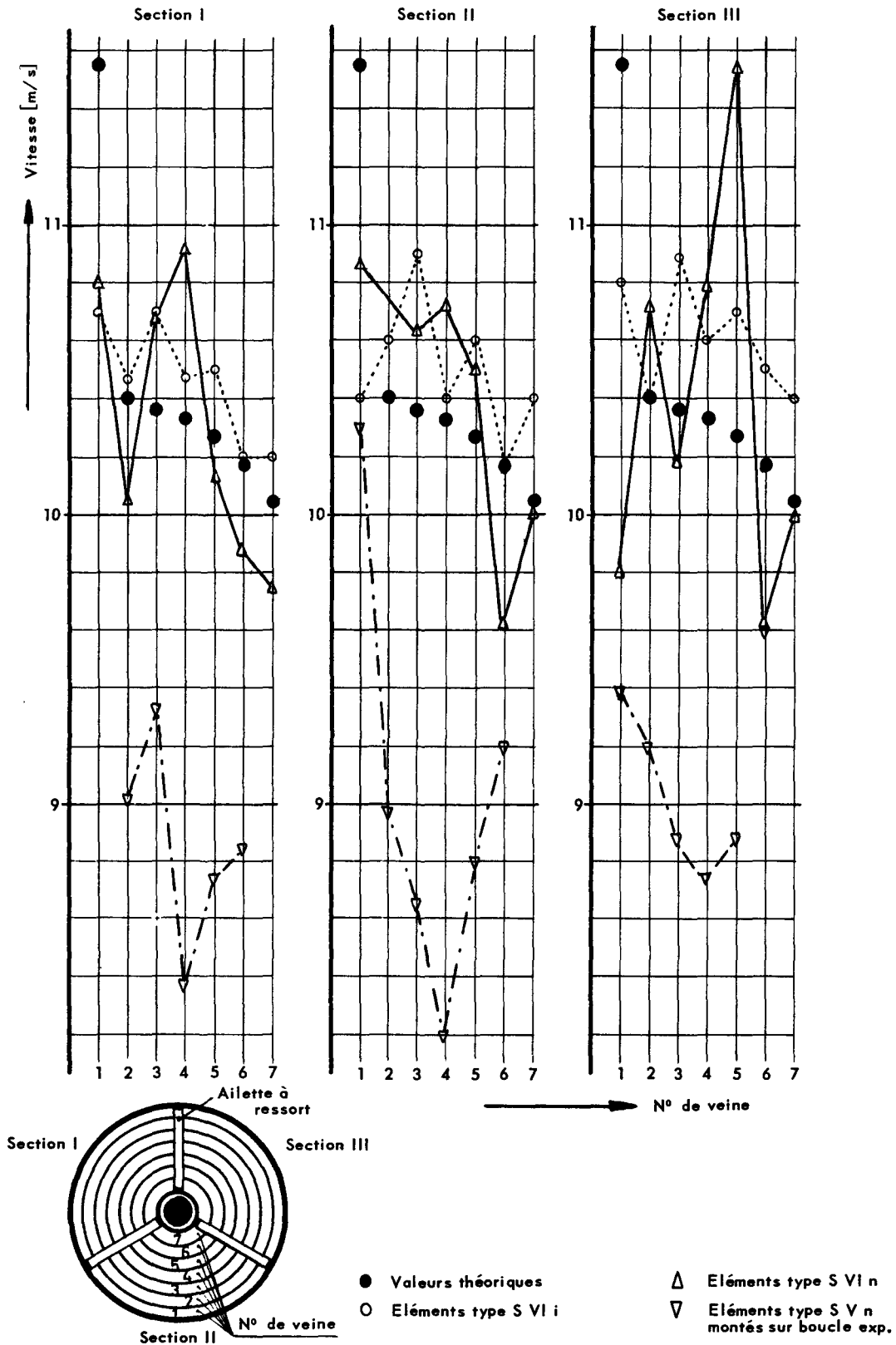


Figure 4. Vitesses moyennes dans les veines 1 à 7 des éléments combustibles du réacteur BR2



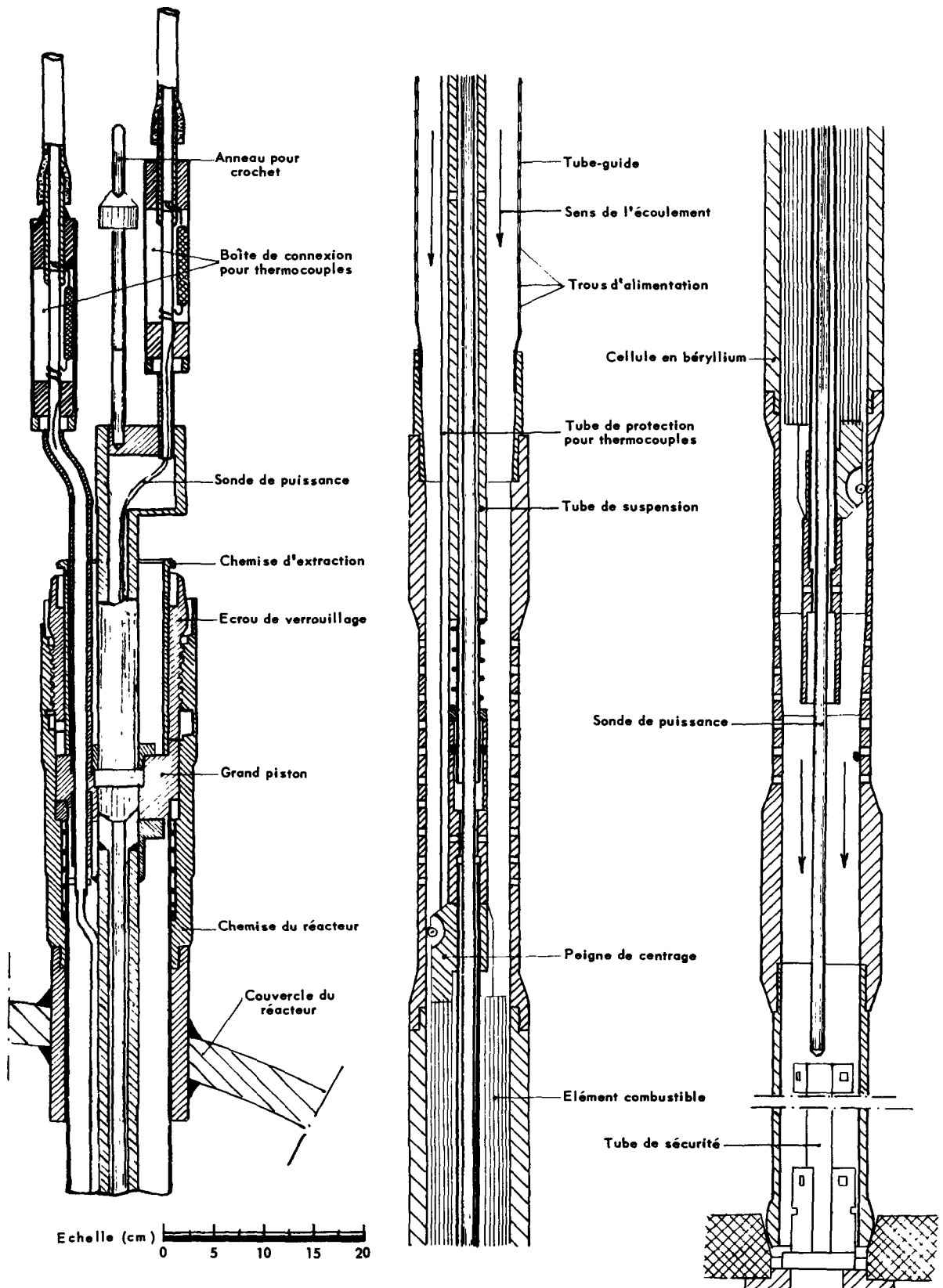


Figure 5. Coupe schématique à travers un canal standard avec élément combustible

Les essais d'endurance comportent un fonctionnement ininterrompu de l'ordre de 600 h minimum à la vitesse nominale.

En ce qui concerne les éléments BR2, les mesures et essais ont été effectués sur des éléments prototypes à six pelures concentriques, avec (S VI i) ou sans (S VI n) tube-support central, à cinq pelures concentriques avec (S V i) et sans (S V n) tube-support central, à deux pelures concentriques avec tube-support central (S II i).

Les caractéristiques d'essais sont reprises au tableau 2; les vitesses relevées dans les différents espaces annulaires sont données à la fig. 4.

Les résultats globaux du programme effectué peuvent se résumer comme suit:

- a) les essais ont permis la mise au point de toutes les parties constitutives des éléments soumis à des essais; fin 1963, trois types (S VI i, S V i et S V n) sont opérationnels dans le réacteur et aucune difficulté ne semble se faire jour pour les deux autres types (S VI n et S II i);
- b) le comportement de longue durée des éléments à plaques serties est très bon; il en est de même des éléments à tubes concentriques formés de plaques cintrées et soudées longitudinalement par point suivant une technique récente (type M);
- c) l'utilisation d'un peigne de centrage avec ressort de rappel, utilisé pour les éléments à tubes, semble prometteuse;
- d) en allant de l'extérieur vers l'intérieur de l'élément combustible, les vitesses moyennes dans les sections annulaires diminuent; la variation est faible, de l'ordre de quelques pour-cents, sauf pour les anneaux extérieur et intérieur où les diamètres hydrauliques diffèrent des diamètres hydrauliques des anneaux intermédiaires;
- e) les vitesses moyennes mesurées s'écartent des vitesses calculées de  $\pm 7\%$ ;
- f) dans tous les essais effectués, les vitesses extrêmes mesurées pour un type d'élément s'écartent au maximum de  $\pm 12\%$  des vitesses calculées. Ces écarts peuvent facilement se justifier si l'on tient compte notamment des tolérances admises sur la distance entre les plaques combustibles et les défauts de parallélisme;
- g) les éléments combustibles sans tube intérieur exigent un noyau expérimental convenablement centré.

Il y a lieu de noter également que:

- i) quelle que soit la configuration du noyau du réacteur BR2, le débit moyen d'un élément combustible ne varie pas plus de  $2\%$ ;
- ii) le chargement du chenal et de l'élément peut faire varier la vitesse moyenne du fluide dans l'élément; pour des configurations réalisées, cette variation peut atteindre  $15\%$ .

Pour permettre une exploration plus précise de la veine fluide dans un canal fin limité par deux pelures

combustibles et deux raidisseurs, on a mis au point une jauge de mesure permettant de relever le diagramme polaire des pressions en un endroit de la veine; on déduit la vitesse du fluide à partir de la différence entre le maximum et le minimum de pression.

De bons résultats sont obtenus en utilisant des jauges de 3 mm de diamètre extérieur avec un trou de prise de pression de 0,25 mm.

La mise au point et l'étalonnage du dispositif de mesure sont faits sur une boucle indépendante dans des canaux transparents en plexiglas de section rectangulaire.

Le dispositif utilisé permet un balayage radial de l'élément au travers des différents passages d'eau; il mesure la vitesse locale du fluide de refroidissement et permet également de chiffrer les différences de pression sollicitant des plaques adjacentes.

Un dispositif permettant le relevé des lignes piézométriques est en cours de mise au point, il doit permettre d'établir la variation de vitesse du fluide dans une veine sur toute la hauteur de l'élément.

#### MESURES HYDRAULIQUES ET THERMIQUES EN PILE

Pour obtenir des renseignements au sujet du comportement thermique en pile des éléments combustibles, une instrumentation particulière a été développée.

En collaboration avec la société SNECMA (France), une technique a été mise au point qui permet de loger des thermocouples miniatures dans la gaine en aluminium des pelures des éléments; on peut ainsi relever sans erreur appréciable la température de paroi. Les réalisations actuelles sur des éléments terminés permettent de disposer les thermocouples le long d'une génératrice du tube extérieur de l'élément et cela au niveau désiré; la technique de mise en œuvre est décrite en référence [13].

Pour avoir un contrôle du bilan thermique global d'un élément combustible, on utilise un dispositif spécial appelé sonde de puissance. Ce dernier permet de connaître la puissance instantanée dissipée par l'élément à partir de la mesure du débit et de la différence de température moyenne de l'eau. Le débit est fonction de la différence de pression mesurée autour de l'élément combustible; un étalonnage préalable est effectué dans une boucle indépendante du réacteur [3]. La précision des mesures obtenues dépend du choix judicieux de l'emplacement des prises de pression et des thermocouples.

La configuration générale d'un chenal occupé par un élément combustible standard chargé d'une sonde de puissance est donnée à la fig. 5; le profil des températures le long de la génératrice extérieure de l'élément est donné à la fig. 6.

On a constaté, à la suite des mesures faites, que le débit nominal dans un élément combustible augmente régulièrement avec la puissance thermique de réacteur et que cette variation est de l'ordre de 5 à 8% de la valeur nominale pour la gamme envisagée (de 0 à

## Paramètres hydrauliques :

- Température de l'eau à l'entrée du réacteur : 35° C
- Différence de pression au réacteur : 3,5 kg/cm<sup>2</sup>.
- Pression du circuit : 12 à 13 kg/cm<sup>2</sup>.

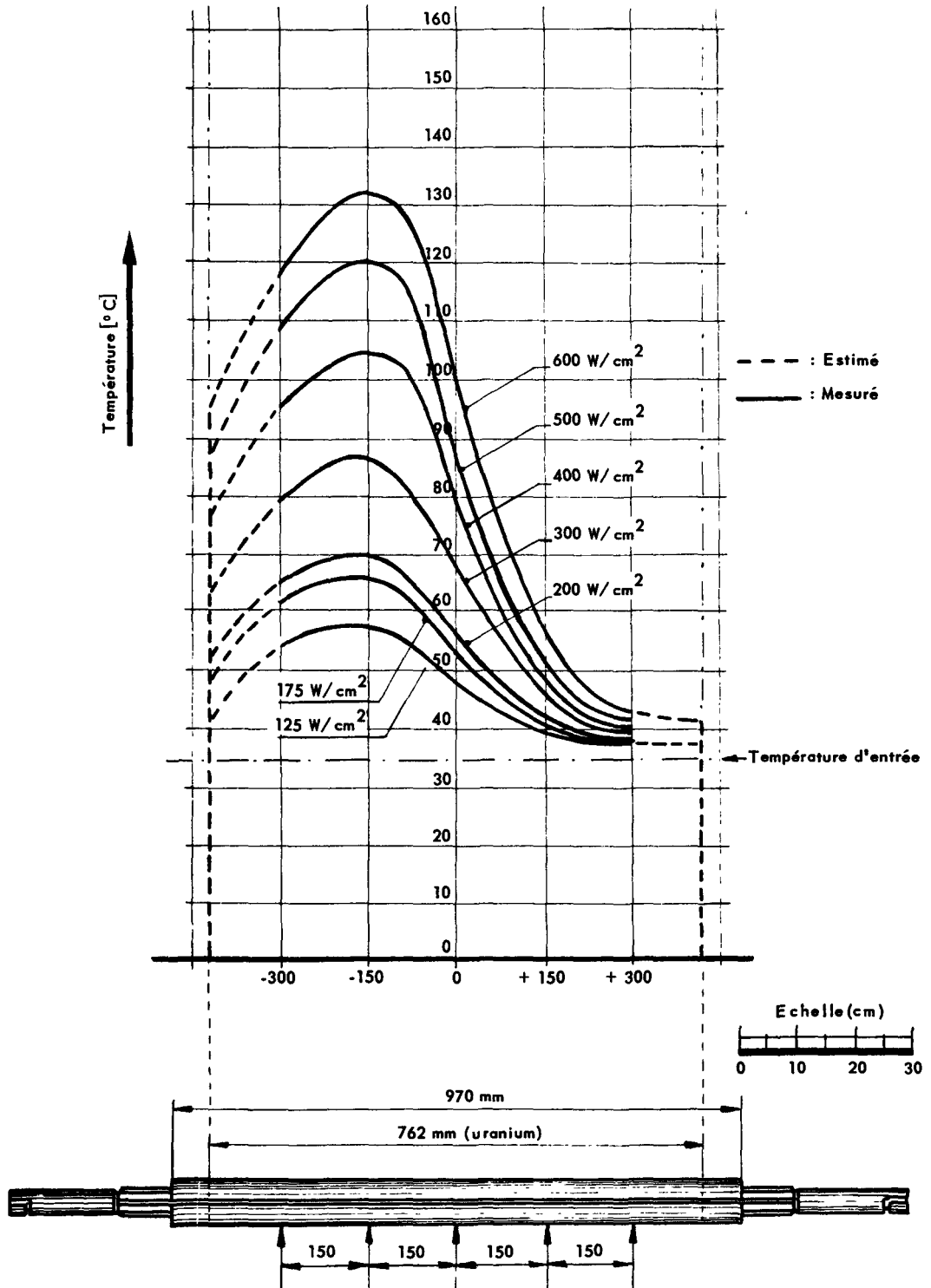


Figure 6. Profils des températures de l'élément SC-75 placé dans le canal GO à différents régimes de puissance

400 W/cm<sup>2</sup>). Par contre, à puissance de fonctionnement constante du réacteur, on n'a pas observé de variation notable du débit en fonction du temps.

#### ÉLÉMENT COMBUSTIBLE NOURRICIER « ESSOR »

En vue de la mise en service du réacteur ESSOR (Essai ORGEL), EURATOM a estimé que la configuration des éléments BR2 pouvait être adoptée pour les éléments occupant les cellules nourricières. Deux contrats ont été passés au CEN pour la mise au point et les essais de prototypes. La réalisation des éléments prototypes a été confiée à la SAMMN en raison de son expérience dans le montage des éléments du type BR2.

La structure de base de l'élément nourricier ESSOR est semblable à celle des éléments BR2, c'est-à-dire qu'il est composé de plaques cintrées serties dans des raidisseurs longitudinaux, ces derniers formant un seul profilé avec le tube-support central.

Les plaques de cet élément ont une longueur de 1640 mm au lieu de 970 mm pour les éléments BR2. Les conditions particulières de fonctionnement ont amené les promoteurs du projet à modifier les largeurs des passages d'eau pour le premier et le sixième canal. Malgré la longueur des plaques, des tolérances de fabrication très serrées ont été respectées.

L'élément est placé dans un tube de cellule d'environ 4 m de long dans lequel l'eau lourde circule de haut en bas. La liaison entre le tube de cellule et l'élément est assurée par l'intermédiaire de deux coiffes tubulaires.

La coiffe inférieure massive porte des gorges à sa surface extérieure où vient se sertir l'extrémité du tube de cellule. La coiffe supérieure terminée par des lamelles élastiques permet la dilatation de l'élément tout en limitant les vibrations.

Sur cet élément, on a réalisé l'ensemble des essais et mesures décrits pour les éléments combustibles BR2. La répartition des vitesses avec la jauge hydraulique mentionnée plus haut a été relevée.

Les résultats des mesures effectuées sur deux prototypes sont satisfaisants. Les vitesses d'eau réalisées au cours des essais ont été environ de 8 à 9 m/s.

#### NOTES

Le réacteur d'essais des matériaux BR2 est exploité à Mol (Belgique), conjointement par le Centre d'étude de l'énergie nucléaire (CEN) et la Commission de la Communauté européenne de l'énergie atomique (EURATOM).

Le réacteur d'essais ESSOR est actuellement en construction à l'Etablissement d'Ispra (Italie) du Centre commun de recherche d'EURATOM.

La technique permettant de loger des thermocouples miniatures dans la gaine en aluminium des pelures des éléments combustibles a été mise au point par la Société nationale d'étude et de construction de moteurs d'aviation (SNECMA-Paris-France) dans le cadre d'un contrat EURATOM-CEN passé avec ladite société [contrat N° 005-61-7 BR2.F (1961)].

#### BIBLIOGRAPHIE

1. Dopchie, H., et Planquart, J., *Le réacteur belge d'essais des matériaux*, CEN, R. 1528, (septembre 1958).
2. CEN, *Belgian Engineering Test Reactor BR2. Safety and Design*, CEN, R. 1996, (mai 1961).
3. Herpin, J., *Essais hydrauliques et mécaniques effectués sur les éléments combustibles postiches du réacteur BR2*, CEN, R. 1830, (février 1960).
4. Herpin, J., *Fuel elements for the Belgian high flux reactor BR2*, TID-7642, USAEC, 152-181.
5. Huberlant, M., et Tytgat, D., *Fabrication and testing of a standard type fuel element made by spot welding*, TID-7642, USAEC, 360-368.
6. Bobin, K. J., Mathieu, F., et Vanhaelewyn, R. *Flow failure tests on BR2*, Nucl. Eng. 434-436, (décembre 1963).
7. Minsart, G., et Dopchie, H., *The choice of the operational parameters of the BR2 reactor. Hot spot factors*, BLG-119, CEN (mars 1962).
8. De Meersman, R., et Minsart, G., *Calcul des distributions de température dans les plaques combustible du BR2, avec décollement du gainage ou inclusions d'uranium pur*, BLG-188, CEN (décembre 1962).
9. Haughton, P. F., Fultz, C. R., et Burkhart, L. E., *An improved method of measuring uranium concentration in uranium-aluminium alloy by gamma counting*, TID-7560, USAEC, 83-87, (janvier 1958).
10. Aronin, L. R., et Klein, J. L., *Use of a density (specific volume) method as a sensitive absolute measure of alloy composition and its application to the aluminium-uranium system*, NMI-1118, USAEC (octobre 1954).
11. McGonnagle, W. J., *Gamma counting for measuring uranium content of reactor fuel elements*, TID-7560, USAEC, 197-208 (janvier 1958).
12. Lewi Tonks, *The determination of fuel uniformity by counting*, TID-7560, USAEC, 40-55 (janvier 1958).
13. Stiennon, G., et al., *Etude expérimentale de l'inversion du débit dans le réacteur belge BR2*, Voir les présents Actes, P/517, vol. 13.
14. Motte, F., Debrue, J., Lenders, H., et Fabry, A., *Etude des caractéristiques nucléaires de BR2 à l'aide de son modèle BRO2*, Voir les présents Actes, P/446, vol. 3.
15. *BR2 Fuel Element Specification* (mars 1963).

## ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/716 Belgium

A/716 Бельгия

## Fuel elements in the form of concentric tubes

By J. Planquart *et al.*

Research reactor fuel elements, containing enriched uranium, in the form of concentric cylindrical plates or tubes and cooled by water, as in the BR2 reactor at Mol, offer a wide range of possibilities for adaptation to satisfy the diverse requirements for in-pile irradiation facilities.

This paper examines this type of fuel element from the point of view of the problems of manufacture and the test and commissioning programme of the fuel element. A description of the instrumentation used for in-pile tests on the different variations of the basic element and of the fuel element developed for the ESSOR (EURATOM) reactor is given.

Details of the fabrication of this type of fuel element have already been described. Strict control is necessary during manufacture to guarantee the best possible distribution and homogeneity of the  $^{235}\text{U}$  and a complete bond between the fuel and its cladding.

A fuel element similar to the BR2 one is proposed for the ESSOR reactor. The characteristics are given and the fabrication procedure is described.

Prototype non-fissile models of the fuel elements were submitted to hydraulic flow tests in a water loop; temperature gradients were not created in the plates. These particular studies concentrated on water velocity measurements; a particular point of interest is the hydraulic gauge specially developed for this work.

Results are given for the group of prototypes tested and a description of the test set-up is given in an appendix. Neutron measurements are made with the actual elements in the zero energy model of the reactor. These measurements enable the determination of a series of characteristics for a group of elements or for a particular element and the fine flux distribution inside the element.

To obtain sufficient information concerning the performance of the fuel elements in-pile, a special instrumentation was developed. This consisted of temperature probes to give the heat balance in a reactor channel occupied by a fuel element and thermocouples fixed to the plates of the elements to verify the temperatures obtained by calculation. A description of the other tests which show the influence of certain operational parameters is given.

The fuel elements have operated at a thermal flux of  $600 \text{ W/cm}^2$  and the paper concludes with an attempt to determine the limiting factors of this type of element.

## Тепловыделяющие элементы с концентрическими оболочками

Ж. Планкар *et al.*

Тепловыделяющие элементы из обогащенного урана с концентрическими оболочками, предназначенные для исследовательских реакторов с водяным охлаждением, таких, как реактор в Моле, открывают широкие возможности применения и могут отвечать требованиям потребителей реактора.

В настоящем докладе рассматриваются проблемы изготовления таких тепловыделяющих элементов, программа испытаний и разработки, приборы и измерения, проведенные в реакторе для различных типов и различных сборок; дается также описание тепловыделяющего элемента, предназначенного для реактора ESSOR (Евратом).

Изготовление таких тепловыделяющих элементов уже было описано. Уделяется внимание контролю за изготовлением, который диктуется требованиями обеспечения однородного распределения  $\text{U}^{235}$  и прекрасной связи между составными частями топливных пластин.

Для реактора ESSOR был предложен тепловыделяющий элемент, полученный на основе тепловыделяющего элемента реактора BR-2. Приводится описание характеристик такого тепловыделяющего элемента и общая схема производства.

Опытные тепловыделяющие элементы из неядляющегося вещества подвергались гидравлическим испытаниям в водяной петле; термические градиенты не были осуществлены.

Особая техника может использоваться для измерения скоростей; следует отметить, что специально для элемента такого типа был разработан гидравлический измерительный прибор.

Приводятся результаты, полученные для совокупности опытных тепловыделяющих элементов, подвергавшихся испытаниям; в приложении приведено описание установок. Нейтронные измерения могут проводиться с тепловыделяющими элементами на критической модели реактора. Эти измерения позволяют определить ряд характеристик для совокупности элементов, для отдельного элемента и получить точную конфигурацию внутри элемента.

Чтобы получить соответствующие данные о поведении тепловыделяющих элементов в реакторе, было разработано специальное оборудование. Зонды для измерения мощности позволяют получить представление о тепловом балансе в канале, занятом тепловыделяющим

элементом; термопары, смонтированные на пластинках тепловыделяющих элементов, позволяют проверить путем измерения температур, которые были определены в расчетах.

Описываются также другие испытания, которые выявляют влияние некоторых рабочих параметров.

Элементы использовались до тепловых плотностей  $600 \text{ вт/см}^2$ ; в заключении доклада делается попытка определить лимитирующие факторы для элементов такого типа.

A/716 Bélgica

### Elementos combustibles de capas concéntricas

por J. Planquart et al.

Los elementos combustibles de capas concéntricas, con uranio enriquecido, destinados a los reactores de investigación refrigerados por agua, tales como el reactor BR2 de Mol, pueden adaptarse fácilmente a diversas finalidades y pueden ajustarse a las especificaciones impuestas por los explotadores de los reactores.

En esta memoria se examinan los problemas que plantea la elaboración de tales elementos, el programa de ensayos y de perfeccionamiento, la instrumentación y las determinaciones efectuadas en el reactor para diferentes tipos y distintos montajes; se describe asimismo el elemento combustible proyectado para el reactor ESSOR (EURATOM).

Ya se ha descrito la elaboración de estos elementos. En esta memoria se examinan nuevamente las normas de control de la fabricación impuesta por las especificaciones a fin de asegurar que el  $^{235}\text{U}$  se distribuya en

la forma más homogénea posible y que las partes que constituyen las placas de combustible estén perfectamente unidas.

Para el reactor ESSOR, se ha propuesto utilizar un elemento cuya forma se deriva de la del BR2. Se describen sus características y, a grandes rasgos, su elaboración.

Los prototipos de elementos combustibles, no fisibles, se someten a ensayos hidráulicos en un circuito de agua; no se establecen gradientes térmicos.

Para la determinación de las velocidades se pueden aplicar técnicas especiales; en particular, merece mención un medidor hidráulico destinado a este tipo de elemento.

Los autores presentan los resultados obtenidos para toda la serie de prototipos ensayados; en anexo, dan una descripción de las instalaciones. En la maqueta crítica del reactor, se pueden llevar a cabo mediciones neutrónicas con los elementos. Estas mediciones permiten determinar una serie de características para un conjunto de elementos o para un elemento en particular y también establecer la configuración fina en el interior de un elemento.

A fin de obtener datos fidedignos sobre el comportamiento de los elementos combustibles en el reactor, se ha preparado un sistema especial de instrumentos. Las sondas de potencia facilitan informaciones sobre el balance térmico en el canal ocupado por el elemento combustible; los termopares instalados en las placas de elementos permiten verificar por medición directa las temperaturas calculadas de antemano.

Los autores describen asimismo la manera en que han realizado otros ensayos que ponen de manifiesto la influencia ejercida por determinados parámetros sobre el funcionamiento del reactor.

Los elementos se utilizaron hasta alcanzar densidades térmicas del orden de los  $600 \text{ W/cm}^2$ ; como conclusión, se procura determinar los factores que limitan el campo de aplicación de este tipo de elemento.

# Fabricación de elementos combustibles para reactores de investigación

por C. Araoz, C. A. Martínez Vidal, J. Mazza, R. Morando y O. Wortman\*

Como parte del desarrollo de la tecnología de reactores y teniendo como objetivo final la construcción de reactores de potencia, la Gerencia de Tecnología de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) ha puesto especial énfasis en la manufactura de elementos combustibles para reactores de investigación y producción de radioelementos [1,2]. La fabricación de estos elementos tiene una doble finalidad: a) capacitación técnica del personal, y b) preparación de la industria subsidiaria a fin de que colabore en forma creciente en la tecnología nuclear.

En 1957 se comenzó la fabricación de elementos combustibles con el núcleo del RA1 de tipo Argonaut. En 1964 se fabrican ya elementos para un reactor de 5 MW. Se describe a continuación el desarrollo actual de tres elementos en producción en el Departamento de Metalurgia de la CNEA.

## FABRICACIÓN DE ELEMENTOS COMBUSTIBLES TIPO MTR

La CNEA encara actualmente la construcción del reactor RAEP, de tipo experimental y producción de radioelementos. Su potencia inicial es de 1-3 MW(t), con la posibilidad de incrementarla a 5 MW. Su flujo

neutrónico es de  $2 \times 10^{13}$  n/cm<sup>2</sup> s y es refrigerado con agua natural desmineralizada [3]. En elemento combustible es del tipo MTR [4].

### Selección de materiales

**Núcleo.**— La posibilidad de obtener uranio enriquecido al 90 % en <sup>235</sup>U hace que se piense en un elemento de fase fisiónable dispersa. De su estudio [5], surge la conveniencia de usar una aleación aluminio-uranio.

El cálculo del reactor indica aproximadamente 8 g de <sup>235</sup>U por placa. Para un núcleo de 615 × 60 × 0,5 mm, se obtiene una aleación de 15 % de uranio, en la que la fase fisiónable se presenta como UAl<sub>4</sub>. Esta fase ocupa un 11 % en volumen, lo que es muy razonable desde el punto de vista de su trabajado mecánico. El peso total del núcleo es de aproximadamente 60 g.

**Revestimiento.**— Para las condiciones de trabajo del reactor en lo que hace al circuito de refrigeración primario, el material de revestimiento es aluminio comercial tipo 1100. Mo obstante, se prevé un cromatizado final a las placas.

La figura 1 muestra el diagrama con las notas correspondientes a las especificaciones finales de las placas [6].

### Obtención del núcleo fisiónable

El material enriquecido entregado es F<sub>6</sub>U. La

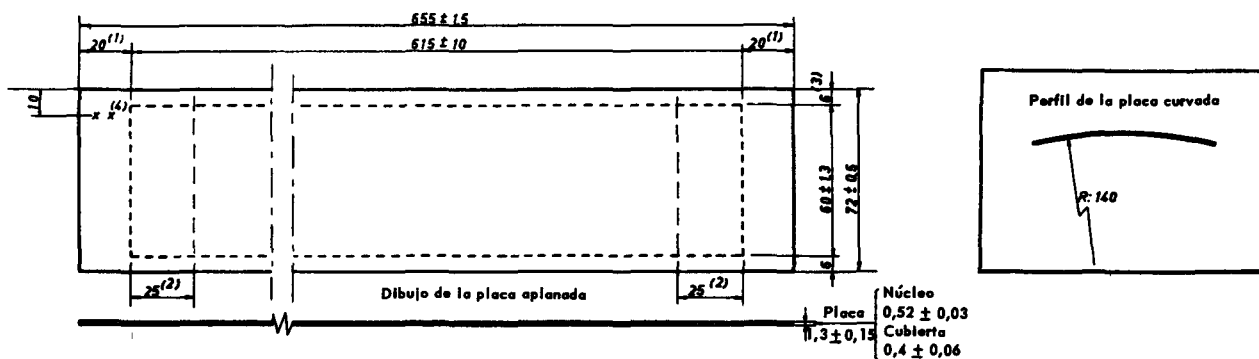


Figura 1. Diagrama de especificaciones del elemento combustible RAEP

**Notas - 1:** La cubierta es de aluminio 1050 ó 1100. **2:** El núcleo es de uranio enriquecido al 90 % en <sup>235</sup>U. Cada placa debe contener  $7,8 \pm 0,3$  g de <sup>235</sup>U distribuido uniformemente. La homogeneidad debe ser  $\pm 5$  %. **3:** La tolerancia en el largo de la placa terminada luego del corte, será de  $\pm 1,5$  mm. En ambos extremos la zona libre de núcleo debe ser igual (con 2 mm de tolerancia). **4:** El espesor de la cubierta debe ser  $0,40 \pm 0,05$  mm, salvo a 25 mm de los extremos de los núcleos en que deberá ser mayor de 0,25 mm. **5:** La tolerancia en el ancho de la placa, luego del corte, será de  $\pm 0,5$  mm. En ambos lados la zona libre de núcleo debe ser igual (con 1,5 mm de tolerancia). **6:** Los números de identificación serán de 3 mm de alto

\* Comisión Nacional de Energía Atómica.

Gerencia de Tecnología de la CNEA [7, 8] desarrollo un método para reducir directamente el hexafluoruro de uranio a una aleación uranio-aluminio, con muy buenos rendimientos. Básicamente, el mismo consiste en hacer burbujear el hexafluoruro en aluminio fundido. Se obtienen así lingotes de aleación de aluminio de 20 a 23 % en peso de uranio, que deben ser refundidos para llevarlos al tenor deseado.

Se presentaron numerosos problemas en la obtención de los lingotes finales [9]. Enumerando rápidamente: malas superficies, producidas por salpicaduras y líneas de solidificación, lo que obligaba a fresar el lingote; fuerte rechupe con porosidad; poros producidos por oclusión de gases; segregación [10], etc. Las condiciones óptimas en que se trabaja actualmente son: fusión en horno de inducción de 70 kW, colando a 750°C en lingotera de fundición con sistema de volcado degasando previamente durante 3 min con nitrógeno. La lingotera se mantiene a 100°C con un ligero gradiente de temperatura en el sentido vertical. La figura 2, izquierda, ilustra un lingote, mostrando el canal de colada y la mazarota; a su lado se aprecia el lingote ya cortado y listo para laminar. El mismo tiene 315 × 160 × 35 mm.

De todos los lingotes se hace gammagrafía para determinar poros y segregación, completándose con un análisis químico para asegurar la composición.

Con el fin de disminuir las pérdidas, una vez separados la mazarota y el canal de colada, se efectúa al lingote un solo corte, quedando dos placas de 155 × 160 × 35 mm. Cada placa se calienta durante seis horas a 600°C para homogeneizar y se procede alaminar en caliente. En la laminación surgen dos problemas: un escamado superficial, que desaparece al eliminar la segregación y un fuerte agrietamiento superficial. Este último se soluciona reduciendo del 20 % por pasada a un 5 % en los primeros pasos, para terminar la laminación en caliente con un 30 % por pasada. Se lubrican los rodillos con aceite de palma en suspensión en queroseno. Se llega a una reducción total del 90 % en unas 20 o 22 pasadas, recalentando 5 minutos a 580°C entre pasadas. Obtenemos así chapas de 4 mm de espesor, que se cortan a lo ancho en guillotina en dos tiras de unos 80 mm de ancho, eliminando previamente los bordes y los extremos. Luego se termina en frío hasta 3,05 mm de espesor.

Las características de la laminadora son: rodillos de 127 mm de diámetro y 203 mm de tabla; velocidad periférica de 180 mm/s.

#### Manufactura de las placas

Se utilizó el conocido método del enmarcado (*picture frame*) [11].

Las tiras de 80 mm de ancho, se punzonan en una matriz de corte. A la derecha de la figura 2, se ven dos tiras laminadas y núcleos ya punzonados.

En la misma matriz se punzonan los marcos, de chapas de aluminio 1100 de 3 mm de espesor. Los marcos tienen 180 × 120 mm de exterior y el núcleo

es de 110 × 58 mm. La figura 3, muestra en la parte inferior izquierda el despiece de los mismos.

*Unión del conjunto.*—Las exigencias del método de enmarcado en elementos combustibles son: a) buena unión entre tapas y núcleo y entre los bordes del marco y el núcleo; b) mantener una buena geometría en los extremos del núcleo y en el espesor; y c) respetar las tolerancias dimensionales. Todas ellas con un proceso lo más simple posible. El punto a) se asegura mediante el ensayo de ampollamiento (*blister test*) y ensayo de ultrasonido. El punto b) se observa en las gammagrafías, en los cortes (ensayos destructivos) y en la medición de espesores por medios no destructivos [12]. Los mismos elementos del punto b) aseguran el c).

Fueron puestos a punto distintos métodos de unión [13]. De ellos se ha elegido el de sellado por soldadura a presión, en frío, y colaminado en caliente. Se recuece el material a 450°C durante 20 min en horno tipo ciclón. Se desengrasa en vapores de tricloroetileno y se decapa en OHNa y en NO<sub>3</sub>H al 5 %, se lava en alcohol y se seca al infrarrojo. Se cepilla el marco y el núcleo en una cepilladora estanca, con presión de cepillado regulable. En otra cepilladora aparte se cepillan las caras internas de las tapas y se sella todo el conjunto.

El sellado [14] consiste en una indentación en forma de U alrededor del núcleo, quedando el borde cerrado en el sentido de la laminación. En la figura 3, parte inferior derecha, se puede apreciar un conjunto ya sellado. De esta manera se evita el movimiento entre tapas y marcos al laminar, así como la oxidación de la interfase durante el calentamiento previo.

*Laminado del conjunto.*—Para cumplir con las exigencias enunciadas en el punto anterior, fué necesario estudiar el comportamiento plástico a alta temperatura del aluminio y de su aleación al 15 % de uranio. De este estudio surgió la secuencia del trabajo.

El conjunto se calienta durante 20 min a 600°C y la colaminación se obtiene en las dos primeras pasadas de 20 % cada una, invirtiendo el sentido de laminación.

Desde los 8 mm iniciales se lleva hasta 2,5 mm con recalentamientos intermedios de 5 min a 580°C y pasadas de 10 a 15 % mientras se continúa invirtiendo el sentido de laminación en forma cíclica. Desde los 2,5 mm se continúa laminando en frío hasta 1,75 mm, a 10 % por pasada; a este espesor se hace un recocido, coincidente con el ensayo de ampolladura. Este ensayo consiste en calentar las placas durante una hora a 550°C. Defectos de unión en la interfase producen ampollas en la superficie, fácilmente detectables, que conducen al rechazo de la placa.

Luego del ensayo, la placa queda muy blanda, por lo que se hace un laminado en frío de un 25 % de deformación a 10 % por pasada, que lleva las chapas a 1,31 mm de espesor. Este proceso acaba con el aplanado de las chapas en una enderezadora a rodillos.

*Acabado de las placas.*—Ya aplanadas, se hace una gammagrafía de los extremos de las placas, para ubicar el núcleo y verificar las tolerancias dimensionales. La figura 4 permite apreciar la geometría de los extremos. En base a las gammagrafías se dibujan los núcleos en





Figura 2. Lingotes, chapas laminadas y núcleos de aleación Al-U

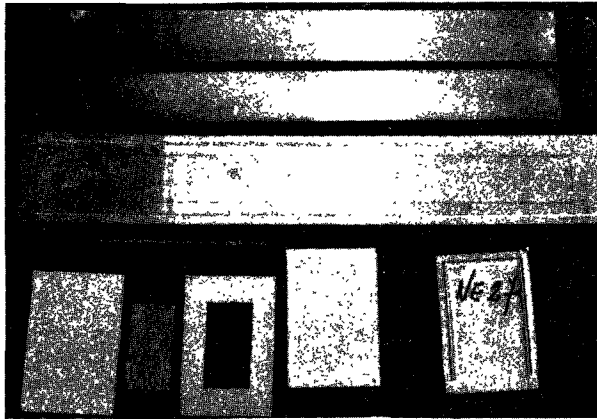


Figura 3. Despiece y conjunto sellado, placa con el dibujo del núcleo y dos elementos terminados



Figura 4. Gammagrafías mostrando la geometría de los extremos de las placas

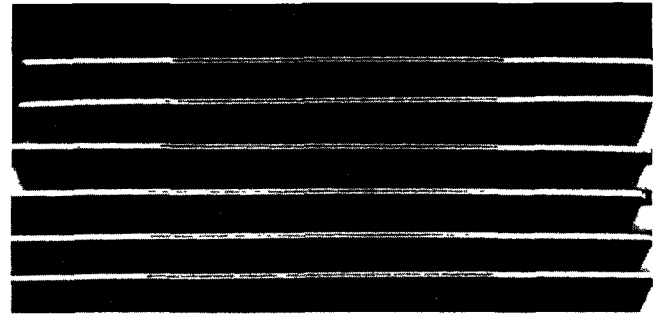


Figura 5. Cortes transversales mostrando la geometría en espesor de las placas

las placas (ver figura 3 al centro) y se procede a cortarlas a las medidas externas finales en guillotina.

En la figura 5 se puede apreciar la geometría en espesor del núcleo, mediante cortes transversales de una placa.

Se procede a un muestreo y una de cada 10 placas es ensayada por ultrasonido. A este fin se puso a punto el método de inmersión, usando dos cristales de titanato de bario, focalizados y colimados, con una frecuencia de 5 MHz. Además se construyó un sistema mecánico de barrido y de registro con un inscriptor de alta velocidad.

Las placas se identifican para conocer su historia y se doblan a 140 mm de radio en el sentido transversal en una matriz de doblado. Las chapas se cromatizan para aumentar su resistencia a la corrosión [15]. La figura 3, en la parte superior, muestra dos placas de elementos combustibles terminados. Finalmente se acondicionan en bolsas de polietileno.

#### FABRICACIÓN DE ELEMENTOS COMBUSTIBLES CON NÚCLEO DE $UO_2-C$

El primer reactor nuclear fabricado en la Argentina, RA1, fué del tipo Argonaut con elementos combustibles consistentes en placas coextrudadas de Al- $U_3O_8$  enriquecido. Al diseñar la nueva carga para el RA1 se ha pensado en aumentar el flujo neutrónico a  $5 \times 10^{12}$  n/cm<sup>2</sup> s cambiando la geometría y el elemento combustible. Este elemento (figura 6) consiste en una barra cilíndrica de dispersión  $UO_2$ -grafito, contenida en una vaina de aluminio y cerrada en ambos extremos [2].

Otras características son:

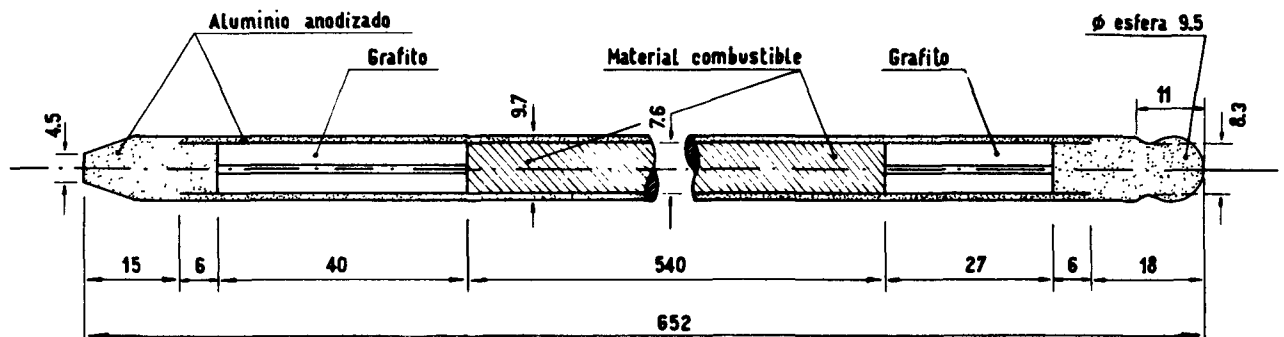


Figura 6. Diseño de elemento combustible

### Composición

Núcleo: 80 %  $\text{UO}_2$ , enriquecido en  $^{235}\text{U}$  al 19,71 %; 20 % C, más del 50 % como C grafitico; Vaina: aluminio 99,7 %.

### Dimensiones y tolerancias

Núcleo: diámetro  $7,60 \pm 0,02$  mm; longitud  $540 \pm 0,2$  mm; concentración en  $^{235}\text{U} = 0,50$  g/cm<sup>3</sup>  $\pm 0,01$ ; inhomogeneidad en la distribución del  $^{235}\text{U}$  menos de 3 %.

Vaina: diámetro interior  $7,70 + 0,00 - 0,05$  mm; espesor de pared:  $1 \pm 0,1$  mm.

Los elementos deberán ser rectos, con una flecha menor que 1 mm.

Dispararán una potencia máxima de 500 W, refrigerados por agua desmineralizada (impurezas  $\sim 0,05$  ppm) de temperatura máxima 50°C. Se estima una temperatura máxima en el núcleo de 150°C.

### Desarrollo

El núcleo debe estar constituido por una fase  $\text{UO}_2$  fina y uniformemente dispersa en carbono, no desarrollar otros gases durante la operación del reactor que los provenientes de la fisión, y ser mecánicamente resistentes. Se fabrica por extrusión.

Para extrudar la mezcla  $\text{UO}_2$ -grafito es indispensable el agregado de aditivo ya que se trata de materiales no plásticos a la temperatura de trabajo. Este aditivo debe dejar, luego de su parcial eliminación en atmósfera inerte, un residuo carbonoso actuando como ligante. La experiencia anterior indica el uso de resinas termoplásticas o breas con este fin. Se decide por el uso de la brea de alto índice de coquificación, sometiendo luego la barra a un degasado adecuado.

La densidad del extrudado está determinada en este sistema por la presión de extrusión y la composición. A partir de 1 t/cm<sup>2</sup> de presión la densidad se encontró prácticamente independiente de la presión.

En el degasado se eliminan los volátiles de la brea y debe resultar una barra con adecuada resistencia mecánica. Se puso a punto una técnica de degasado lento en vacío a 2°C/hora entre 100 y 350°C, rango de temperatura de gran producción de gases y baja resistencia mecánica en la barra. A partir de 400°C la temperatura puede subirse hasta 50°C/hora sin que se produzcan fallas. Durante el degasado las barras sufren una contracción del 1,5 %.

Se sueldan bajo gas inerte con electrodo de tungsteno (TIG), usando corriente alternada e inyección de alta frecuencia. El diseño de la junta correspondiente, en elementos combustibles de aluminio y sus aleaciones, es de suma importancia [16,17]. Luego de varios ensayos se adoptó el diseño de la figura 7.

El equipo utilizado para la soldadura ha sido desarrollado en la CNEA [18] y permite la automatización según un cierto programa de las distintas variables que entran en el proceso.

Este equipo está compuesto de cuatro partes fundamentales:

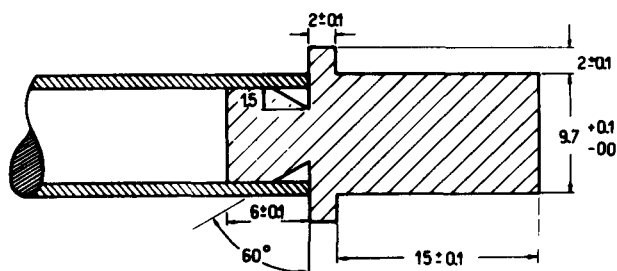


Figura 7. Dimensiones de la tapa adoptada

**Generador.**—Es un equipo convencional tipo transformador-rectificador con oscilador de alta frecuencia para estabilizar el arco.

**Posicionador.**—Permite la rotación del elemento combustible bajo la pistola, con velocidad variable.

**Panel de secuencia.**—Comanda el flujo de gas y agua; controla según un cierto programa el comienzo de la soldadura, la corriente y velocidad del posicionador.

**Eliminador del cráter.**—Controla la reducción paulatina de la corriente al finalizar la operación con el objeto de eliminar el cráter.

El ciclo de soldadura es el siguiente: a) apertura de la válvula de gas inerte para purgar el conducto; b) comienzo de la soldadura; c) rotación del posicionador luego de un cierto retardo, después de comenzada la soldadura; d) aumento de la velocidad del posicionador en cinco etapas sucesivas; e) reducción de la corriente a fin de alimentar el cráter; f) retardo del cierre de gas y finalización de la operación.

Luego de sellado el elemento, queda entre el núcleo y la vaina de aluminio un espacio de 0,1 a 0,2 mm, necesarios para la introducción del núcleo. Este se reduce por prensado hidrostático en caliente.

El efecto de la temperatura en el prensado se siguió por medición del diámetro exterior y por observación metalográfica de cortes transversales (figura 8).

Los ensayos de temperatura se hicieron cada 20°C en el rango 300–400°C. La presión, 150 atm, proviene de un tubo de  $\text{N}_2$ .

Luego del prensado hidrostático, algunos elementos presentaban hinchazón (*swelling*) debido a que la humedad adsorbida en el núcleo se libera al calentar el elemento. En Buenos Aires, donde es común una humedad relativa del 95 %, este efecto es de importancia.

Previo sellado, los elementos deben ser por lo tanto evacuados a alta temperatura, a fin de eliminar gases adsorbidos en la matriz porosa del núcleo. El sellado se realiza inmediatamente sin enfriar el elemento a fin de evitar la reabsorción.

### Fabricación

El polvo  $\text{U}_3\text{O}_8$  se muele en molinos a bolas con alcohol durante una hora. El barro resultante se reduce a  $\text{UO}_2$  por pasaje de  $\text{H}_2$  a 800°C. Este  $\text{UO}_2$  es tamizado, usándose la malla -150. Se mezcla con 14,5 % de grafito (malla -325) y 15,5 % de brea (malla -100) por partición durante una hora. Se

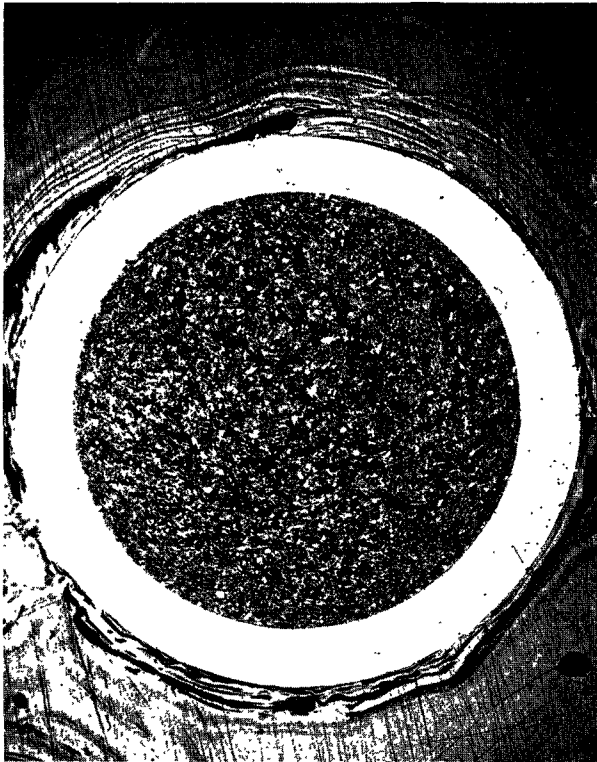


Figura 8. Corte transversal de un elemento, prensado hidrostáticamente a 150 atm y 370 °C

malaxa durante 10 minutos y se prensa en forma de briquetas a 60 °C y aproximadamente 100 kg/cm<sup>2</sup>. La mezcla abandona el sistema a baja presión sólo una vez que está en forma de briquetas, las que se cargan con la matriz de extrusión. La extrusión se realiza en las siguientes condiciones:

Temperatura matriz . . . . .	140–150 °C
Temperatura cono . . . . .	130–135 °C
Temperatura extremo de boquilla (refrigerado en agua) . . . . .	30–35 °C
Velocidad de extrusión . . . . .	2–2,5 cm/minuto
Diámetro . . . . .	7,72 ± 0,005 mm
Densidad crudo . . . . .	3,85 ± 0,01 g/cm <sup>3</sup>
Longitud de barras . . . . .	56 ± 0,5 cm

Se hace gammagrafía de las barras extrudadas a fin de descubrir posibles inhomogeneidades. El rechazo fué de 1 %.

Las barras, en número de 40, son cargadas en el equipo de degasado y llevadas lentamente durante 12 días a 700 °C. A esta temperatura son mantenidas una hora. El horno es llenado con H<sub>2</sub> antes de proceder al enfriamiento y enfriado en dos horas a temperatura ambiente. Los elementos son maquinados a 540 mm. Se cargan en vainas de Al con el extremo de la perilla soldado y terminado, y se procede a su otra soldadura. La tapa a soldar tiene un orificio para permitir la salida de los gases y evitar la posibilidad de soldaduras.

Al soldar ambas tapas se rodea la zona a soldar con un coquilla de cobre con el objeto de limitar en lo posible la zona afectada por el calor.

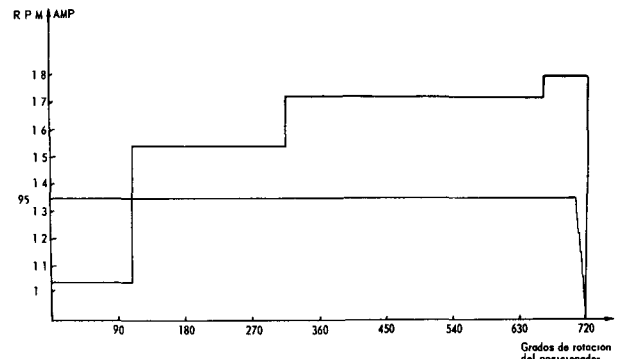


Figura 9. Diagrama de corriente y velocidad angular

La pistola se coloca verticalmente y el elemento es hecho rotar en el posicionador en forma horizontal.

Con las dimensiones de tapa y tubo de la figura 7 la corriente que se utilizó es de 95 A (figura 9). Todas las condiciones se sintetizan en la forma siguiente:

Período de purga . . . . .	15 s
Período de precalentamiento . . . . .	8 s
Caudal de argón . . . . .	14 litros/min
Tensión a circuito abierto . . . . .	80 voltios
Proyección del electrodo . . . . .	6 mm
Longitud del arco . . . . .	1,5 mm

Una vez soldados, los elementos son degasados a 350 °C en vacío durante media hora a través del orificio existente en el tapón de Al recién sellado. Se llenan luego con He a presión de 1 atm y 350 °C. El orificio se sella inmediatamente a esa temperatura, utilizando una matriz de ensayos Ford. Este cierre se completa con un punto de soldadura manual. La soldadura es maquinada a dimensiones como asimismo el extremo cónico. El aluminio se protege de la corrosión por cromatizado.

Los elementos son gammagrafiados como última etapa de elaboración. La figura 10 muestra el elemento terminado.

La recuperación de núcleos defectuosos o rotos durante la elaboración se realiza moliéndolos a malla –100 y oxidando a 600 °C en oxígeno durante varias horas a fin de quemar el carbono. El U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> resultante se reduce a UO<sub>2</sub> y continúa el ciclo de fabricación.

#### ELEMENTO COMBUSTIBLE CILINDRICO PARA UN REACTOR TIPO ARGONAUTA MODIFICADO

El propósito de este trabajo ha sido desarrollar un elemento combustible capaz de ser producido sin equipo pesado [1].

Los objetivos que se han tenido en cuenta en el diseño son los siguientes: a) elaborar un elemento por medio de un proceso económico y simple para un reactor de investigación tipo Argonauta; b) que el proceso de fabricación sea de elevado rendimiento y la recuperación simple; c) que exista una contabilidad precisa de la cantidad de material fisiónable en cada unidad; d) que haya poca variación en el contenido de material fisiónable entre los diversos elementos;

Figura 10. Extremos de grafito y núcleo de  $\text{UO}_2\text{-C}$ . Detrás, elementos combustibles terminados

e) que el material fisionable se encuentre en forma de  $\text{U}_3\text{O}_8$  enriquecido al 20 %.

Con esos objetivos se ha llegado a la conclusión que la elaboración de un elemento por extrusión es uno de los métodos que requiere un mínimo de operaciones, y fijadas las condiciones, la elaboración se transforma en una operación simple.

Mediante este método es posible calcular con precisión el contenido de U por pesada previa a la fabricación y, lo que es muy importante, los descartes de la operación de extrusión no contienen material fisionable.

El método de producción consiste en cargar un tocho de geometría adecuada, con la mezcla de óxido de uranio y aluminio en polvo. La carga se compacta mediante golpeado manual.

Una vez cargado el tocho se cierra con la tapa frontal y se remacha en los bordes. Se coloca una mufia y se calienta hasta la temperatura de extrusión y

previa lubricación se coloca en el buje de prensado ya precalentado.

La extrusión se lleva a cabo a velocidades compatibles con la temperatura de extrusión.

Al final del proceso y luego de radiografiados los elementos son cortados.

Como última operación el elemento es trefilado y torneado en ambos extremos.

La figura 11 muestra el elemento en distintas etapas de la extrusión. La figura 12 muestra un corte transversal.

Los elementos tienen las siguientes características:

Peso de la carga: 93 g de mezcla de Al y  $\text{U}_3\text{O}_8$  al 50 % en peso. Contenido en  $^{235}\text{U}$ : aprox. 7,8 g (20 % de enriquecimiento).

Largo de la zona conteniendo material fisionable: aprox 500 mm

Largo total: 600 mm

Diámetro exterior:  $10 \pm 0,02$  mm

Espesor del recubrimiento:  $0,6 + 0,2 - 0,0$  mm .

Es importante puntualizar que mediante el uso de un lubricante que contiene grafito coloidal, es posible extrudar este elemento con una fuerza mayor de 30 t.

Este hecho es significativo desde que cualquier laboratorio que cuente, por ejemplo con una prensa de ensayos del valor indicado, se halla en condiciones de producir estos tipos de elementos combustibles en corto tiempo y a un costo reducido.

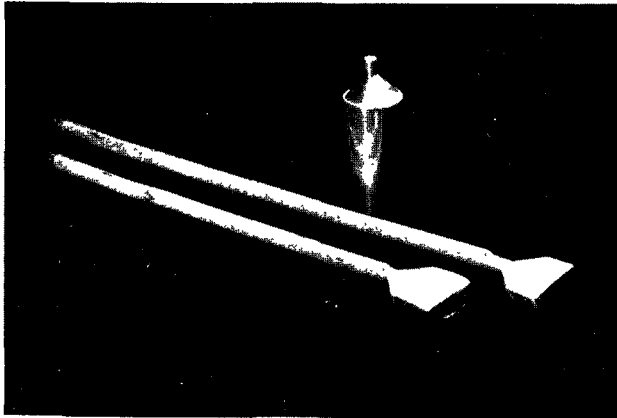


Figura 11. Elemento combustible en distintas etapas de la extrusión

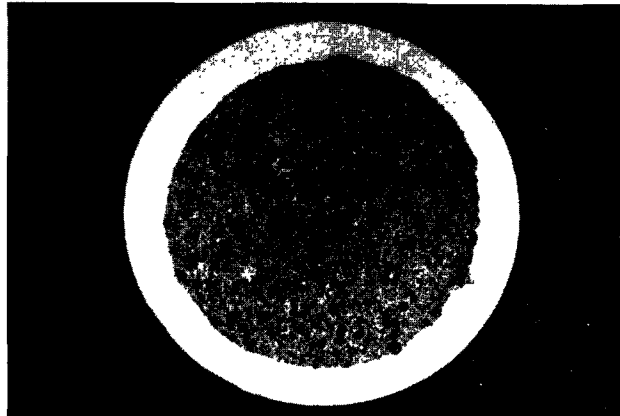


Figura 12. Corte transversal del elemento combustible

## BIBLIOGRAFÍA

1. División de Metalurgia (CNEA), Tercer Simposio interamericano acerca de la utilización de la energía nuclear con fines pacíficos, 263, Río de Janeiro (1960).
2. Araoz, C., *et al.*, Congreso acerca de la utilización de reactores de investigación, IAEA, San Pablo (Brasil) (noviembre 1963).
3. Cosentino, J., *et al.*, Tercer Simposio interamericano acerca de la utilización de la energía nuclear con fines pacíficos, 263, Río de Janeiro (1960).
4. Cunningham, J. E., y Boyle, E. J., *Elementos combustibles tipo MTR (Materials Testing Reactor)*, Actas de la primera Conferencia internacional sobre la utilización de la energía atómica con fines pacíficos, P/953, vol. IX, pág. 1-226, Naciones Unidas (1956).
5. Cunningham, J. E., *et al.*, TID 7546, 269 (1957).
6. American Nuclear Society, *Nuclear News*, 34 (1961).
7. CNEA, patente de invención 130 518 (1963).
8. Boschi, A., Galvele, R., y Zappi, D., informe CNEA pendiente de publicación.
9. Martínez Vidal, C., y Morando, R., informe CNEA pendiente de publicación.
10. Thurber, W., y Beaver, R., ORNL 2602 (1959).
11. Saller, H. A., *Preparación, propiedades y envasado de las aleaciones de aluminio-uranio*, Actas de la primera Conferencia sobre la utilización de la energía atómica con fines pacíficos, P/562, vol. IX, pág. 1-240, Naciones Unidas (1956).
12. Castagnet, A. J., *et al.*, CNEA 79 (1963).
13. Martínez Vidal, C., y Wortman, O., informe CNEA pendiente de publicación.
14. Cusminsky, G., informe de la beca Di Tella (1962).
15. Beaver, R., comunicación personal (1964).
16. Hannerz, K., Lindblad, R., y Magnusson, A. W., *Investigation of some Aluminium Alloys as Cladding Materials in Water-cooled Reactors for District Heating and Process Steam Generation*, Fuel Element Fabrication, vol. 1, pág. 121, IAEA, Academic Press, Londres-Nueva York (1961).
17. Thome, P., y Bridoux, C., *Soudage de bouchons et gaines en alliages de magnesium*, Fuel element Fabrication, vol. 1, pág. 301, IAEA, Academic Press, Londres-Nueva York (1961).
18. Wortman, O., *Una máquina automática para soldar elementos combustibles cilindricos*, informe CNEA pendiente de publicación.

## ABSTRACT—RÉSUMÉ—АБХОТАЦІЯ—RESUMEN

A/837 Argentina

## Fabrication of fuel elements for research reactors

By C. Araoz *et al.*

The first part of the paper describes the fabrication of a fuel element for an experimental reactor for production of radioisotopes (RAEP). Its maximum power is 5 MW, the neutron flux  $2 \times 10^{13}$  n/cm<sup>2</sup> s, and it is cooled with ordinary water. The fuel element is of the MTR type. The core is made of an aluminium-15% uranium alloy. The uranium is 90% enriched. The cladding material is aluminium 1100. The well-known *picture frame* method was used to manufacture the fuel element.

The alloy for the core is obtained by a method developed in the Department of Metallurgy, Argentine Atomic Energy Commission. It consists of the direct reduction of uranium hexafluoride to an aluminium-uranium alloy, 20 to 23 wt% uranium. This alloy is remelted in an induction furnace, the composition adjusted and then hot rolled at 580°C to 3 mm thickness.

The core and frame for the picture frame are cut with the same die. The material is annealed, pickled, washed and dried. Then, the internal faces of the side sheets, core and frame are wire brushed. Finally, the assembly is sealed by a U-shaped indentation around the core, to prevent oxidation of the inner face during subsequent heating and displacement of the side sheets relative to the core during rolling.

The whole assembly is hot rolled to 2.5 mm thickness, then cold rolled to 1.30 mm, the final thickness of the element. A blister test is performed. The plates are flattened in a roll straightener and then X-rayed to locate the core and verify dimensional tolerances.

Then the plates are cut to their final size and marked. The element is bent transversally, and a chromate treatment is given as the last finishing step. Finally they are placed in polyethylene bags.

The second part of the paper refers to the manufacturing process of a fuel element for the reloading of the RA1 reactor. It is a cylindrical element, aluminium clad, sealed at both ends. The core is a rod 7.6 mm in diameter and contains 80% of 19.7% enriched UO<sub>2</sub> and 20% C, at least 50% of which is graphite. The <sup>235</sup>U concentration is 0.50 g/cm<sup>3</sup> ± 0.01 g/cm<sup>3</sup>.

The working conditions are: maximum power 500 watts per element; maximum temperature of coolant 50°C; neutron flux  $5 \times 10^{12}$  n/cm<sup>2</sup> s.

The core is made by hot extrusion of a powder mixture of the following composition: 70% UO<sub>2</sub>-15.5% pitch.

The volatile constituents are eliminated by degassing in vacuum and heating slowly to 700°C. The ends are welded, leaving a hole in one of them for the following purposes:

- (a) to avoid blow holes while welding,
- (b) to eliminate adsorbed gases,
- (c) to introduce He.

This hole is pressure sealed and manually welded. The thermal transfer is improved by hydrostatic

pressing of the cladding at 150 atm and 350°C. The corrosion resistance is improved by a chromate treatment.

The third part of this paper briefly describes the manufacture of a cylindrical fuel element with a  $U_3O_8$ -Al core and an Al cladding by co-extrusion. From the extrusion a sealed element with the following advantages is obtained: high efficiency, easy accountability of fissile material, simplicity and low cost of manufacturing.

A/837 Argentine

## Fabrication d'éléments combustibles pour réacteurs de recherche

par C. Araoz et al.

La première partie du mémoire décrit la fabrication des éléments combustibles pour un réacteur expérimental destiné également à la production de radioisotopes. La puissance maximale est 5 MW, et le flux de neutrons de  $2.10^{13}$  n/cm<sup>2</sup> s; il est refroidi à l'eau ordinaire. L'élément combustible est du type MTR, avec une âme en alliage d'aluminium à 15 % d'uranium enrichi à 90 %. Le matériau de gainage est de l'aluminium 1100.

Pour la fabrication on utilise la méthode connue du «cadre».

L'alliage de l'âme de l'élément est obtenu par une méthode mise au point par le Service technique de la Comisión Nacional de Energía Atómica, par réduction directe de l'hexafluorure d'uranium pour faire un alliage d'aluminium contenant 20 à 23 % d'uranium en poids. Cet alliage est fondu dans un four à induction pour arriver à la teneur désirée, laminé à chaud à 580°C, et amené ainsi à une épaisseur de 3 mm.

Le cadre et l'âme sont obtenus avec la même matrice. L'ensemble est recuit, décapé, lavé et séché. On ajuste ensuite les faces internes du recouvrement du cadre et de l'âme. Enfin on scelle l'ensemble avec une indentation en forme de U autour de l'âme pour éviter que le chauffage ultérieur n'oxyde l'interface, et aussi pour empêcher tout mouvement entre le recouvrement et l'âme.

L'ensemble est laminé à chaud jusqu'à 2,5 mm, puis laminé à froid jusqu'à 1,30 mm (épaisseur finale de l'élément). On fait un essai de durée. Les plaques sont aplanies par passage entre des rouleaux et examinées par gammagraphie pour définir l'emplacement exact de l'âme et vérifier les tolérances dimensionnelles.

Les plaques sont ensuite coupées aux mesures finales et identifiées. On fait un pli dans le sens transversal, et on les chromate au moment du processus final avant de les placer dans des housses de polythène.

La seconde partie du mémoire concerne la fabrication d'un élément combustible destiné à la recharge du réacteur RA-1. C'est un élément cylindrique gainé en aluminium soudé aux deux extrémités. L'âme est constituée par une barre de 7,6 mm de diamètre, dont la composition est la suivante: 80 % de  $UO_2$  enrichi à

19,7 % et 20 % de C, dont au moins 50 % sous forme de graphite. La concentration en  $^{235}U$  est de 0,50 g/cm<sup>3</sup>  $\pm$  0,01 g/cm<sup>3</sup>.

Les conditions de fonctionnement sont les suivantes: puissance maximale à dissiper, 500 W par élément; température maximale de l'eau de refroidissement, 50°C; flux de neutrons,  $5.10^{11}$  n/cm<sup>2</sup> s.

L'âme est fabriquée par extrusion à chaud d'un mélange de poudres contenant:  $UO_2$ , 70 %; graphite, 14,5 %; brai, 15,5 %.

Les produits volatils sont éliminés par dégazage sous vide avec chauffage lent jusqu'à 700°C. Les extrémités sont soudées annulairement, en laissant un orifice d'un côté dans les buts suivants:

- a) éviter le gonflement pendant la soudure annulaire;
- b) éliminer les gaz absorbés;
- c) introduire de l'hélium.

Cet orifice est scellé par pression et soudé manuellement.

Le transfert de chaleur est amélioré par compression hydrostatique de la gaine sous 150 atm à 350°C. La résistance à la corrosion est augmentée par traitement au chromate.

La troisième partie de mémoire décrit brièvement la fabrication d'un élément cylindrique avec une âme en  $U_3O_8$ -Al, gainé en Al, obtenu par coextrusion. On obtient ainsi un élément scellé qui présente les avantages suivants: rendement élevé, comptabilité facile de la matière fissile, simplicité et faible coût de fabrication.

A/837 Argentina

## Изготовление тепловыделяющих элементов для исследовательских реакторов

К. Араоц et al.

В первой части доклада описывается процесс изготовления тепловыделяющего элемента типа MTR для экспериментального реактора по производству радиоактивных изотопов (РАЕР) максимальной мощностью 5 Мвт и плотностью нейтронного потока  $2 \cdot 10^{13}$  нейтр/см<sup>2</sup> · сек, в котором в качестве теплоносителя используется обычная вода. Активная зона выполнена из сплава 15% урана с алюминием. Уран обогащен до 90%. Материалом оболочки служит алюминий-1100. Для его производства использовался хорошо известный метод прокатки сердечника заодно с дистанционирующей U-образной очехловочной рамкой.

Сплав для активной зоны получают по методу, разработанному в Отделе металлургии Национального комитета по ядерной энергии Аргентины. Он заключается в прямом восстановлении гексафторида урана до сплава алюминия

с 20—23 вес. % урана. Этот сплав подвергают повторной плавке в индукционной печи, доводят до нужного состава и подвергают горячей прокатке при  $580^{\circ}\text{C}$  до толщины 3 мм.

Сердечник и очехловочную рамку вырезают из тех же самых матриц. Материал обжигают, травят, промывают и сушат. Затем внутренние поверхности боковин, а также сердечник и рамку чистят проволочной щеткой. Наконец, сборку закрывают U-образной зубчатой крышкой, которая предотвращает окисление внутренней поверхности при дальнейшем нагревании, а также смещения между боковинами и сердечником во время прокатки.

Весь комплект подвергают сначала горячей до толщины 2,5 мм, затем холодной прокатке до 1,30 мм (окончательная толщина элемента). Осуществляют контроль на наличие раковин. Листы металла выпрямляют в роликовой правильной установке и затем с помощью рентгенографии определяют положение сердечника и проверяют размерные допуски.

Затем пластины вырезают по их окончательному размеру и маркируют. На последнем, заключительном этапе элементы хромируют и помещают в полиэтиленовые чехлы.

Вторая часть доклада касается процесса изготовления тепловыделяющих элементов для повторной загрузки реактора RA-1. Тепловыделяющий элемент представляет собой цилиндр с алюминиевым покрытием, запаянный с обоих концов. Сердечником служит стержень диаметром 7,6 мм, в его состав входят 80%  $\text{UO}_2$  с обо-

гащением до 19,7% и 20% С, по крайней мере 50% которого находится в форме графита. Концентрация  $\text{U}^{235}$  составляет  $0,50 \pm 0,01 \text{ г/см}^3$ . Рабочие условия: максимальная мощность 500 вт на элемент; максимальная температура теплоносителя  $50^{\circ}\text{C}$ ; плотность нейтронного потока  $5 \cdot 10^{11} \text{ нейтр/см}^2 \cdot \text{сек}$ . Сердечник изготавливают методом горячего прессования смеси порошка следующего состава: 70%  $\text{UO}_2$ , 14,5% графита и 15,5% смолы.

Летучие вещества удаляют обезгаживанием в вакууме при медленном нагревании до  $700^{\circ}\text{C}$ . Концы заваривают, причем в одном из них оставляют отверстие, для того чтобы

а) не делать дополнительных отверстий при сварке,

б) удалять адсорбированные газы и

в) подавать гелий.

Это отверстие завальцовывают и заваривают вручную. Теплообмен улучшается за счет гидростатического обжима оболочки под давлением 150 ат и температуре  $350^{\circ}\text{C}$ . Хромирование повышает коррозионную стойкость элемента.

В третьей части доклада кратко описывается процесс производства цилиндрического тепловыделяющего элемента с сердечником из  $\text{U}_3\text{O}_8$  и алюминиевой оболочкой, образуемой совместным выдавливанием. Запаянный элемент обладает следующими преимуществами: высокой эффективностью, возможностью легкой оценки количества расщепляющегося материала, простотой и низкой себестоимостью изготовления.

# Engineering and performance of $\text{UO}_2$ fuel assemblies

By R. D. Page,\* D. G. Hardy,\* A. J. Mooradian,\* J. Howieson,\*\* G. R. Fanjoy,\*\*  
and D. B. Nazzer\*\*\*

The prototype 20 MW(e) NPD (Nuclear Power Demonstration Reactor, on full power in June 1962) [1] and the full-scale 200 MW(e) CANDU (Canadian Deuterium Uranium Reactor, in operation in 1965) [2] are the first of a series of Canadian power reactors with heavy-water moderation, heavy-water cooling and natural uranium fuel in horizontal pressure tubes [3,4]. The key to low cost power from reactors of the CANDU type is low fuelling costs. CANDU-type fuel has been engineered for endurance in excess of 10000 MWd/tonne U to yield total fuelling costs of less than 0.8 mills/kWh (all costs in this paper are in Canadian currency: 1 mill =  $\$10^{-3}$ ).

This paper presents the fuel designs developed to date and outlines reasons for selection of various important parameters. The development programme has placed heavy emphasis on irradiation testing of full scale assemblies under power reactor conditions to establish the necessary confidence while relieving the design of expensive ignorance factors.

The fuel assemblies (referred to as bundles) are composed of a number of individual cylindrical elements (pencils) joined together. The various types of production and development bundles are shown in Fig. 1 and dimensional details and other fabrication data are given in Table 1. The centre 52 channels of the NPD reactor are loaded with 19-element bundles (type B), whereas, for reasons of economy, the outer 80 channels are loaded with 7-element bundles (type A). In CANDU, where the pressure tubes have the same inside diameter as those in NPD, 19-element bundles (type C) are used throughout. Although the CANDU type C fuel looks very similar to and has evolved from the NPD type B, there are significant differences in the performance, detailed design and fabrication methods (see Table 2).

While spacing between elements is provided by wire wrap in the types A, B and C bundles, the CANDU development bundles (types D and E) use internal spacers which are rigidly brazed from element to element. The types D and E fuel are discussed only with reference to the irradiation tests.

## BASIC PARAMETERS

The fuel design, and indeed the reactor design, are most heavily dependent on the allowable power rating of a single element. At the time of freezing the design parameters of CANDU (1958–59), Robertson *et al.*, [5, 6] established confidence that remarkable dimensional stability could be achieved with a design rating of  $\int \lambda d\theta$  at 40 W/cm with a large safety margin. Since water is an excellent coolant, surface heat flux and hence element diameter could be allowed to vary over a wide range in the optimization studies. In the interests of fabrication economy, it was decided to use an assembly in which all elements are of the same size. Several such geometries were tried in the optimization programme, and the one ultimately chosen to give the lowest total unit energy cost was the 19-element assembly in pressure tubes of inside diameter 82.55 mm.

The requirement for on power continuous bi-directional fuelling demands that the fuel be made as discrete bundles, several of which, placed end to end, make up the fuel charge in one pressure tube.

The choice of bundle length (495 mm) is based on a rough compromise between capital costs (fuelling

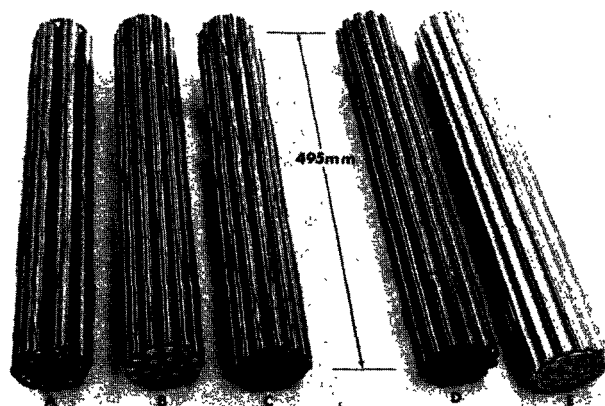


Figure 1. Fuel bundle designs for NPD and CANDU which have been tested under irradiation

The first charge of NPD contains types A and B, while the first charge of CANDU is made up entirely of type C. Types D and E are alternative designs now under development. In the case of the type D fuel, the bundle is held together by three planes of Zircaloy spacers rigidly brazed from element to element. The type E fuel uses one plane of brazed spacers in the centre of the bundle, and the conventional end plates of the type C design. Sintered  $\text{UO}_2$  pellets and Zircaloy-2 components are used throughout

\* Chalk River Nuclear Laboratories, Atomic Energy of Canada Limited, Chalk River, Ontario.

\*\* Canadian Westinghouse Company Limited, Port Hope, Ontario.

\*\*\* Canadian General Electric Company Limited, Peterborough, Ontario.



Table 1. Fuel dimensions and fabrication details

Fuel type	Purpose	Cladding		Nominal spacing between elements (mm)	Bundle length (mm)	Fabrication method	
		Outside diameter (mm)	Wall thickness (mm)			End cap to cladding	End cap to end plate
A	NPD 7-element, 1st charge	25.40	0.64	1.27	495	Fusion welding	Rivet
B	NPD 19-element, 1st charge	15.25	0.38	1.27	495	Fusion welding	Fusion welding
C	CANDU 19-element, 1st charge	15.25	0.38	1.27	495	Resistance welding	Resistance welding
D	CANDU 19-element, alternative	15.25	0.38	1.27	495	Resistance welding	No end plate
E	CANDU 19-element, alternative	15.25	0.38	1.27	495	Resistance welding	Resistance welding

Table 2. Canadian power-reactor fuel: design and operating data

Reactor Type of fuel bundle (see Fig. 1) Number of elements per bundle	Unit	NPD	NPD	CANDU
		A 7	B 19	C 19
<b>Pellets (Sintered UO<sub>2</sub>):</b>				
Density . . . . .	g/cm <sup>3</sup>	10.3±0.2	10.3±0.2	10.55±0.15
O/U ratio . . . . .		2-2.02	2-2.02	2-2.01
Length . . . . .	mm	22.6	19.8	20.1
<b>Elements:</b>				
Outside diameter . . . . .	mm	25.4	15.25	15.25
Cladding thickness (Zircaloy-2) . . . . .	mm	0.64	0.38	0.38
<b>Bundles</b>				
Length . . . . .	mm	495.0	495.0	495.0
Maximum diameter . . . . .	mm	82.04	82.04	81.69
Number per channel . . . . .		9	9	12
Number in reactive zone . . . . .		9	9	10.1
Spacing between elements . . . . .	mm	1.27	1.27	1.27
<b>Pressure tube:</b>				
Minimum inside diameter . . . . .	mm	82.55	82.55	82.55
<b>Operating conditions:</b>				
Coolant . . . . .		D <sub>2</sub> O	D <sub>2</sub> O	D <sub>2</sub> O
Maximum pressure on fuel . . . . .	kgf/cm <sup>2</sup>	79	79	105
Pressure drop/channel (measured with fresh clean bundles):				
9 bundles . . . . .	kgf/cm <sup>2</sup>	0.605	1.69	
10.1 bundles . . . . .	kgf/cm <sup>2</sup>			6.56
Inlet temperature . . . . .	°C	252	252	249
Outlet temperature . . . . .	°C	277	277	293
Maximum mass flow/channel . . . . .	kg/h	1.69 × 10 <sup>4</sup>	2.59 × 10 <sup>4</sup>	4.54 × 10 <sup>4</sup>
Maximum sheath temperature . . . . .	°C	288	284	301
Maximum heat rating, ∫λdθ . . . . .	W/cm	34.5	19.6	40
Maximum linear element power . . . . .	W/cm	434.0	246.0	503.0
Maximum linear bundle power . . . . .	kW/cm	2.98	4.47	8.71
Average burn-up ±10% . . . . .	MWd/t U	6500	6330	8800
Average fuel life . . . . .	year	4.0	2.2	2.3
Maximum fuel life . . . . .	year	6.2	2.6	3.7

machine, vault and civil construction) and the improved burn-up and plant availability inherent in continuous on power bi-directional fuelling. Fuel could be at least twice this length without significant penalty in burn-up. However, at low throughput, standardization has a strong influence on fuel fabrication costs, and for this reason the NPD bundle dimensions were adopted for at least the CANDU first charge.

Regarding the minimum spacing between elements, numerous experiments have shown that heat-transfer coefficients and burn-out heat fluxes are not significantly affected until the inter-element spacing is reduced below 0.5 mm. It is therefore important to design the spacing so that this lower limit is not approached at any critical time in the life of the fuel.

A reasonable nominal spacing of 1.27 mm was chosen to allow a margin for manufacturing tolerances and in reactor distortion.

### NEUTRON ECONOMY IN DESIGN

For purposes of design evaluation, it was determined that for CANDU, the addition of 1 cm<sup>3</sup> of UO<sub>2</sub> per bundle gives 3.9 MWd/tonne U increase in burn-up, while 1 cm<sup>3</sup> of Zircaloy-2 per bundle decreases the burn-up by 3.5 MWd/tonne U. With both the outside diameter of the element and the inter-element spacing fixed, it pays to reduce the cladding thickness to a minimum. Therefore, much effort in the Canadian programme has been devoted to establishing the basis

for the design of fuel elements with cladding that will collapse under coolant pressure, but be supported by the UO<sub>2</sub> and end-plugs [7, 8]. Having carefully selected clearances between fuel pellets and cladding, the predominant factor limiting the thickness of cladding has been found to be creep collapse which sets a lower practical limit of 0.38 mm with Zircaloy-2 for the CANDU case. The use of unstable cladding offers a saving of about 10 % on burn-up over that of stable cladding.

The economics of bundle to pressure tube spacing is similar to that of element to element spacing, a  $\frac{1}{2}$  % increase in bundle diameter (0.4 mm) yields a 1 % increase in UO<sub>2</sub> volume and a 1.2 % reduction in fuelling cost. This increase represents about 10 % of the present diametral clearance. Bundle to pressure tube spacing is maintained by attaching bearing pads to the surfaces of the outside 12 elements. The design of the spacing and the location of the pads are complicated by the flexibility of the bundle, the flexibility of the pressure tube, and the wear of the pads. As for the case of inter-element spacing, a nominal spacing of 1.27 mm was selected for the clearance between the fuel cladding and the pressure tube. In practice, the bearing pads are 1.45 mm in height, but because the bundle sags between the pads, a minimum initial clearance of 1.02 mm has been specified.

All cladding, structural, hydraulic, spacing and bearing requirements have been met with a Zircaloy to UO<sub>2</sub> weight ratio of 1:10. Of the total Zircaloy inventory in the bundle, 78.5 % is required for cladding, 13 % for bundle termination (end-plugs and end-plates), and 8.5 % for bearing pads and inter-element spacing. It is interesting to note that in CANDU, the decrease in burn-up resulting from the multiple termination of bundles in a channel costs only 150 MWd/tonne U in burn-up compared to an uninterrupted fuel assembly.

#### HYDRAULIC AND THERMAL CONSIDERATIONS

Considerable work, both in and out of a reactor, has been done to assess the hydraulic and thermal requirements of CANDU fuel [9].

Under maximum flow conditions (12.6 kg/s), a clean new bundle plus one bundle junction results in a pressure drop of 0.505 kgf/cm<sup>2</sup>. The fuel specification allows 0.633 kgf/cm<sup>2</sup> which leaves a generous allowance for roughening and minor dimensional changes resulting from operation at power.

The influence of the design of the helical wire wrap, the original purpose of which was to provide inter-element spacing, on the mixing rate was not fully appreciated until the CANDU study. From this work, the bundle design was changed from the NPD 12 × 1 array to a 6 × 6 array for CANDU.\* Similarly it was

found that decreasing the helix lead length from 467 mm to 233 mm much improved mixing at a low premium in pressure drop. These two changes increased the mixing rate factor\*\* from 0.22 kg/ms for NPD fuel to 0.74 kg/ms for CANDU. With this mixing rate, the maximum sub-channel coolant temperature exceeds the mean coolant outlet temperature by only 1.6°C, well below the 4.4°C allowed to avoid sub-channel bulk boiling. Subsequent irradiation experiments indicated that bulk boiling may be permissible in CANDU producing up to 1.5 wt % steam in water conditioned with LiOH.

#### PRESSURE-TUBE WEAR AND FRETTING

During the 30 year life of CANDU, 150 bundles will pass through the most highly rated channel. However, each section of the pressure tube may see as many as 750 bundles pass over it as a result of back and forth shuffling by the fuelling machine. To avoid excessive scoring of the pressure tube wall, a bearing pad was developed which offered a large frontal area to the pressure tube. It consists of a short length of Zircaloy-2 wire, 1.68 mm in diameter, spot-welded in a helix near the end of each element. After bundle assembly, 0.23 mm is ground off this wire to match the contour of the pressure tube. In full scale tests under reactor coolant conditions, the maximum penetration observed after 750 passes, with bundles held in a single orientation, was 0.069 mm. With random positioning, pressure tube penetration was limited to 0.030 mm.

The possibility of pressure tube fretting by the fuel was checked in a 3000 hour endurance test in which 12 bundles were loaded in a pressure tube mock-up and subjected to maximum coolant flow at temperature and pressure. There was no measurable penetration of the pressure tube.

#### IRRADIATION TEST FACILITIES

The principal test facility used in the NPD and CANDU fuel development programme has been the vertical U-2 loop [10] in the NRU reactor. The loop is capable of removing 2 MW of nuclear heat from six full scale reactor bundles in hot pressurized light water and in boiling water producing up to 14 wt % steam.

In a cooperative programme between Atomic Energy of Canada Limited and the US Atomic Energy Commission, one test site in the Heavy Water Component Test Reactor (HWCTR) has been made available for the irradiation of five CANDU bundles in a vertical position cooled by pressurized D<sub>2</sub>O.

NPD has been used whenever possible to obtain data on its first core loading which included a number of CANDU production bundles operated at NPD ratings, and two CANDU bundles enriched to give maximum CANDU ratings.

All of the above facilities are equipped with Zircaloy pressure tubes sized to accept full-scale test specimens.

\* 12 × 1 array denotes a 19-element fuel-bundle design in which all 12 of the outer elements and the centre element are wire wrapped with a two start helix (alternately right and left hand). In the 6 × 6 array, all 6 elements of the middle circle and alternate elements of the outer circle are wire wrapped.

\*\* The average amount of liquid transferred from one sub-channel to its radial neighbour per unit length per unit time.

Table 3. Irradiation performance of fuel bundles

Expt	Bundle No.	Bundle type <sup>a</sup>	Irradiation (equivalent full power days)	Exit quality (wt % steam)	Power cycles <sup>c</sup>	Average $\int \lambda d\theta$ (W/cm)	Peak $\int \lambda d\theta$ (W/cm)	Outer-element burn-up <sup>b</sup> (MWd/t U)	Max. sheath temp. (°C)
U-900, Phases I, II and III	AAA	A	315	—	103	24.1	31.4	2300	280
	AAK	A	315	—	103	36.7	48.0	3500	233
	ABB	A	124	—	38	47.1	48.0	1720	237
	AEA	B	315	—	103	26.0	28.4	7000	278
	AEX	B	315	—	103	30.7	34.4	8270 <sup>c</sup>	242
	AJK	B	315	—	103	38.2	45.0	10300 <sup>c</sup>	280
U-1300	BDN	C	70	—	27	40.8	47.7	2450 <sup>d</sup>	269
	BAA	C	84	1.5	24	33.8	36.3	2480	302
	BAX	C	84	—	24	43.6	45.8	3200	299
	BWJ	C	84	—	24	45.1	47.7	3310	291
	BCR	C	84	—	24	39.4	41.8	2890	282
	BBU	C	84	—	24	26.7	28.5	1960	270
U-2500, Phases I and II	DJA	C	186	2.5	41	29.0	33.3	4580 <sup>c</sup>	297
	CHA	C	186	—	41	36.4	41.6	5750 <sup>c</sup>	294
	CJA	C	211	1.5	46	37.4	43.6	6700	313
	DKA	C	186	—	41	38.2	39.2	6030	278
	CFA	C	211	0.3	46	30.8	31.0	5400	314
	FPA	D	25	—	5	30.1	36.8	652	315
	FFA	C	25	—	5	35.8	43.0	761	311
	DXA	D	25	—	5	31.0	45.6	670	310
U-3000	DVA	D	47	2.5	10	32.7	51.0	1330	320
	EZA	D	47	—	10	27.8	39.8	1130	322
	EYA	D	47	—	10	27.1	39.8	1130	317
U-201	DWA	D	47	—	10	32.7	51.0	1330	307
	FEA	C	160	12.0	45	17.8	26.8	2410	304
	HLA	E	160	10.2	45	28.6	36.6	3875	305
	HFA	E	160	7.3	45	34.6	40.2	4700	307
HWCTR (to 1 Jan. 1964)	FDA	C	160	4.0	45	50.1	58.0	6800	309
	FCA	C	160	—	45	41.5	52.8	5630	309
	FXA	C	160	—	45	17.8	26.8	2410	303
	2141	C	185	—	34	6.6	11.2	1030	239
	2142	C	185	—	34	15.5	25.9	2430	256
	2144	C	185	—	34	28.6	36.8	4490	270
	2145	C	185	—	34	30.2	36.8	4740	273
NPD (to 13 Jan. 1964)	2146	C	185	—	34	17.3	29.7	2710	268
	0648	A	278	—	167	36.8	36.8	3100	284
	0979	B	278	—	167	19.0	19.0	4500	280
	2048	C	278	—	167	12.7	19.0	3000	280

<sup>a</sup> See Fig. 1.

<sup>b</sup> Burn-ups based on calorimetric data except where noted.

<sup>c</sup> Burn-ups based on <sup>235</sup>U depletion analysis.

<sup>d</sup> Burn-ups based on <sup>144</sup>Ce production.

<sup>e</sup> A power cycle is any reduction greater than 25 % full power.

### IRRADIATION PERFORMANCE

The performance data of the various irradiations are summarized in Table 3.

The initial irradiations (U-900, Phases I, II and III) were primarily aimed at NPD fuel and coolant conditions, but an enriched bundle designated AJK was included in the series to obtain advance information at a CANDU rating to high burn-ups early in the programme. This bundle achieved a burn-up of 10300 MWd/tonne in the outer elements at an average rating,  $\int \lambda d\theta$  of 38.2 W/cm and a peak of 45 W/cm without failure. Most of the bundles tabulated in this series were irradiated three times with dimensional examination between each irradiation.

U-1300 experiment was the first of the CANDU series using modified NPD 19-element bundles to investigate the performance of the wire wrap as a sub-channel coolant mixing promotor, with a pitch of

233 mm in a 6 × 6 array. The data were obtained by using a flow director positioned at the coolant exit from the string and by measuring the individual sub-channel temperature rises with thermocouples. The coolant was allowed to boil at intervals through this test (exit qualities up to 1.5 wt % steam) to assess the importance of retaining a single-phase coolant with LiOH conditioning. No evidence was found of crevice concentration or enhanced corrosion.

The U-2500 experiment was similar to the U-1300 except that it used prototype CANDU fuel bundles assembled by means of resistance welding rather than fusion welding. Also the wire-wrap pitch was altered to 467 mm similar to NPD. The irradiation was allowed to continue for two months after the occurrence of a natural defect. The bundle containing the defected element was found to be structurally sound after this prolonged exposure. This experiment gives confidence

Table 4. Dimensional performance of fuel bundles

Expt	Bundle No.	Bundle type <sup>a</sup>	Outer element heat ratings		Burn-up <sup>b</sup> (MWd/t U)	Outer element length changes <sup>c</sup>			Outer element diametral changes <sup>e</sup>		
			Average $\lambda_{d\theta}$ (W/cm)	Peak $\lambda_{d\theta}$ (W/cm)		Av. (mm)	Max. (mm)	Min. (mm)	Av. (mm)	Max. (mm)	Min. (mm)
U-900, Phases I II and III	AAA	A	24.1	31.4	2300	0.42	0.48	0.30	—	—	—
	AAK	A	36.7	48.0	3500	0.32	0.56	0.18	—	—	—
	ABB	A	47.1	48.0	1720	0.69	0.76	0.56	—	—	—
	AEA	B	26.0	28.4	7000	1.02	1.12	0.87	—	—	—
	AEX	B	30.7	34.4	8270 <sup>c</sup>	1.36	1.50	1.14	0.03 <sup>f</sup>	—	—
	AJK	B	38.2	45.0	10300 <sup>c</sup>	1.50	1.73	1.30	0.10 <sup>f</sup>	—	—
	BDN	C	40.8	47.7	2450 <sup>d</sup>	0.20	0.25	0.10	—	—	—
U-1 300	BAA	C	33.8	36.3	2480	0.15	0.28	0.02	(0.01)	(0.03)	(0.05)
	BAX	C	43.6	45.8	3200	0.36	0.59	0.13	0.02	0.07	(0.04)
	BWJ	C	45.1	47.7	3310	0.28	0.41	0.18	0.00	0.04	(0.08)
	BCR	C	39.4	41.8	2890	0.02	0.15	(0.02)	0.00	0.03	(0.06)
	BBU	C	26.7	28.5	1960	0.18	0.23	0.08	(0.02)	0.01	(0.06)
	DJA	C	29.0	33.3	4580 <sup>c</sup>	0.23	0.33	0.05	—	—	—
U-2 500, Phases I and II	CHA	C	36.4	41.6	5750 <sup>c</sup>	0.07	0.18	(0.15)	0.04	0.07	0.01
	CJA	C	37.4	43.6	6700	0.10	0.25	0.00	—	—	—
	DKA	C	38.2	39.2	6030	0.20	0.31	0.10	0.03	0.05	0.02
	CFA	C	30.8	31.0	5400	(0.13)	0.10	(0.43)	—	—	—
	FPA	D	30.1	36.8	652	0.10	0.28	(0.08)	—	—	—
	FFA	C	35.8	43.0	761	0.28	0.36	0.15	—	—	—
	DXA	D	31.0	45.6	670	0.23	0.30	0.08	—	—	—
	0549	A	36.8	—	1635	(0.05)	0.03	(0.10)	No measurable changes		
NPD	1110	B	19.0	—	1800	0.08	0.13	0.03	No measurable changes		

<sup>a</sup> See Figure 1.

<sup>b</sup> Burn-ups based on calorimetric data except where noted.

<sup>c</sup> Burn-ups based on <sup>235</sup>U depletion analysis.

<sup>d</sup> Burn-ups based on <sup>144</sup>Ce production.

<sup>e</sup> Negative values are given in parentheses.

<sup>f</sup> Only two elements measured.

that defected fuel in CANDU does not demand emergency action, but may be extracted at the convenience of the operator.

The U-3000 experiment was the first irradiation of the advanced CANDU development bundle type D with rigid inter-element support at the three spacer planes. It was hoped that the plasticity of the UO<sub>2</sub> under irradiation would be sufficient to prevent excessive stress concentration at the support points. A defect terminated the experiment, and although the cause cannot be definitely established, the suspicion is, that it is prudent to design for at least slight differential movement of neighbouring elements.

The U-201 experiment was designed to explore the upper limits of rating of the CANDU bundle and to test its performance in a boiling environment. Previous work had already shown the feasibility of operating UO<sub>2</sub> at a higher rating [11]. The test assembly consisted of six CANDU bundles of various types, one of which was a CANDU production bundle operating at 125 % of design power and was taken to a burn-up of 6800 MWd/tonne U in the outer elements. About half the specimens were operated in boiling over the majority of the time in the reactor at an exit quality of 11 wt % steam, reaching a peak of 13.8 wt % steam at some periods. Two of the bundles in this string were of the hybrid design (type E) which were being irradiated for the first time, and operated successfully. This test used NH<sub>3</sub> to condition the coolant instead of LiOH as in the other experiments. Post-irradiation examination indicated that the fuel in the boiling zone was generally coated with a much heavier deposit of iron oxide (about 350 mg/cm<sup>2</sup>) than is found on fuel operating in

pressurized water containing LiOH. It is apparent that more work is required to understand the role of boiling surface heat flux, and coolant chemistry on rate of deposition on fuel surfaces [12].

#### Dimensional stability

All the bundles irradiated during these experiments showed a remarkable degree of dimensional stability (see Table 4). The maximum length change of any bundle tested was 1.73 mm (AJK) and for the CANDU type, 0.36 mm. In general, the elements bowed slightly during the irradiation. Contrary to intuition, in most cases the direction of bowing was quite random, with some elements bowing inwards and others outwards. Only in the very highly rated elements of the U-201 experiment did all of the elements bow outwards. Where bundles have been disassembled for detailed examination, the element diameters were measured and the maximum change found was in AJK (0.1 mm); in general, diametral expansion of elements was less than 0.05 mm.

There appears to be no problem of ratcheting growth in this type of fuel because most of the test assemblies have been through numerous power cycles. Dimensional stability against power cycling was most graphically illustrated by an experiment in NRX. Two CANDU elements were cycled from zero to full power 500 times in coolant at 98.4 kgf/cm<sup>2</sup> and 249°C. The specimens alternately spent 30 minutes in the flux and 30 minutes out of the flux. Within the error of measurement (0.025 mm) there was no change in either length or diameter. An identical experiment using a

CANDU element with a 0.3 mm artificial defect gave the same result after 150 power cycles.

#### Structural tests

At discharge from the fuel channel, the fuel is required to accept an asymmetric structural load of 544 kgf (363 kgf from hydraulic drag plus an allowance of 181 kgf for sliding friction). Post-irradiation loading tests indicate the fuel can accept twice the design load with no sign of joint or cladding failure. Typically, at design load, the bundle registers an elastic compression of 0.89 mm.

#### Fission-gas release

Fission-gas release was measured on a sampling of 29 elements taken from the bundle irradiation tests. Xenon measurements indicated a release well within that allowed by the fuel design. Typically, the release from the highest rated element of bundle AJK, after a burn-up of 10360 MWd/tonne U (as measured by  $^{235}\text{U}$  depletion) was 11.8 %.

#### Hydrogen pickup in Zircaloy-2

The analysis for hydrogen in the sheaths from these experiments is discussed in a companion paper by Thomas *et al.* [13]. It is therefore sufficient to say that the pickup is not excessive if proper precautions are exercised in the manufacture of the fuel. Extrapolation of the hydrogen pickup results to the exposures expected in CANDU would indicate a total pickup in the sheath between 200 and 400 ppm. It has been noted that the hydride tends to remain in the cooler outer sections of the sheaths and migrates to the cooler parts of the elements such as the shoulders of the end-plugs and the sheath appendages. Some of the U-900 series bundles were operated at hydride levels in the range 200–700 ppm without defecting, and were still capable of withstanding the fuelling machine and handling loads after irradiation:

#### PERFORMANCE OF THE NPD FIRST CHARGE

The special significance of the NPD first fuel charge is that it has offered the first opportunity to produce Zircaloy-clad  $\text{UO}_2$  in Canada on an industrial scale and to assess the performance of fuel designed on the unstable cladding principle in statistically significant numbers (1 188 bundles) [14].

Since the fuel was loaded into NPD on 26 March 1962, the fuel has experienced 278 equivalent full-power days as of 13 January 1964. During this time, it has been subjected to full flow conditions for 373 days and experienced 107 pressure and 167 power cycles without a failure. The maximum burn-up achieved to date on a 19-element bundle is 4500 MWd/tonne U and 3 100 MWd/tonne U on the 7-element bundles.

Altogether, 20 bundles from the CANDU first charge are under irradiation in NPD. Of these, the ones at maximum rating have so far reached a burn-up of 3 000 MWd/tonne U.

Twelve bundles have been extracted from NPD for examination. Two of these from the highest rated positions have been destructively examined in detail. They show essentially no dimensional change (see Table 3) and have the appearance of freshly auto-claved new fuel.

Fuel shifting is now routinely carried out under full power conditions and the irradiated fuel is found to be completely compatible with the fuel-changing mechanism.

#### FUEL COSTS

The first charge of fuel for CANDU has been produced on a firm price contract for \$73.20/kg U, including the cost of uranium. At this price an initial fuelling cost of 1.1 mills/kWh ( $\pm 10\%$ ) is assured. This has been achieved not only by careful design for neutron economy, but also by attention to fabrication development. Major contributions to fabrication economy have resulted from the development of a wire-wrap welding process and a resistance welded end closure, both of which lend themselves readily to automation.

The above costs for the CANDU first charge in no way recognize the significant reductions resulting from increased throughput. In the light of NPD and CANDU production experience, cost estimates have been made for the supply of fuel to 1000 MW(e) of CANDU capacity. Assuming that Zircaloy costs remain at today's level and that yellowcake will increase to \$17.60/kg ( $\text{U}_3\text{O}_8$ ), the average cost of fuel (in 1964 dollars) is predicted to be in the range of \$50.00/kg U  $\pm 10\%$ . At an average burn-up of 8800 MWd/tonne U and a net efficiency of 29.7 %, this yields a total fuelling cost of 0.80 mills/kWh  $\pm 10\%$  on a throw-away cycle. The use of this fuel in a 500-MW(e) plant which could yield a burn-up of 11 000 MWd/tonne U would reduce this cost still further to 0.64 mills/kWh.

#### FUTURE POTENTIAL

Thus far, the Canadian fuel programme has placed emphasis on the economy of the fuel cycle. It is evident that significant reductions in reactor capital costs would result from fuel capable of operation at higher rating. Efficiency and other engineering factors favour a minimum coolant-temperature rise across the fuel channel. Hence a high fuel rating and two-phase cooling appear to go hand in hand. This suggests that the next logical step in the evolution of the CANDU concept will allow bulk boiling. The excellent results of the first full-scale exploratory experiment (U-201) indicate that no radically different approach in design will be required to develop a fuel for a boiling environment.

#### APPENDIX

I. As of 11 August 1964, the first NPD charge has seen 443 effective full power days of operation and 196 power cycles. The most highly rated fuel bundle has now achieved a burn-up of 6000 MWd/tonne U.

A sampling of 20 type C bundles from the CANDU production run are under test in NPD. The most highly rated of these has now reached a burn-up of 4500 MWd/tonne U.

II. This note concerns some past experience in fuel handling which begins to make sense in the light of some very recent information which Thomas *et al.* are presenting to this conference [13].

In many of our experiments, irradiated fuel bundles have been withdrawn from the NRU loops two or three times for interim examination. Only reasonable care was used in handling the irradiated fuel, and it was able to survive with no structural failures. However we have had two or three post-irradiation handling accidents where bundles have slipped in the cold water fuel storage bays and in these cases, brittle fracture of end plates and end plate to element joints were observed.

The fuel handling experience at NPD is somewhat similar. To bring NPD to equilibrium, more than 80 irradiated fuel bundles have been shifted on power

from channel to channel without difficulty. However, we have encountered three cases of brittle breakage of end plates and end cap to end plate joints in fuel bundles which had been discharged to the cold water fuel storage bays.

These observations correlate very well with the experiments described by Thomas *et al.* which indicate that below a certain critical temperature of about 150°C, Zircaloy containing 50–200 ppm of H<sub>2</sub> in unfavourably oriented platelets will break with a brittle fracture. Above this critical temperature the ductility lost by the metal through the presence of hydrogen is restored.

It would therefore seem that on power fuelling may have an advantage which had previously not been appreciated. That is, it allows the fuel to be manipulated while thermally hot and hence at a temperature where full ductility is available.

The tentative conclusion is that the safest place for irradiated fuel is within the hot pressurized envelope of the primary coolant system.

## REFERENCES

1. Woodhead, L. W., and Brown, W. M., *Problems and performance of NPD*, P/8, Vol. 5, these Proceedings.
2. *Douglas Point Generating Station*, Atomic Energy of Canada Limited report AECL-1596 (1962).
3. Gray, J. L., Proceedings of the Symposium on Nuclear Power, Bombay, pp. 1–9 (1961), also reprinted as Atomic Energy of Canada Limited report AECL-1155 (1961).
4. Lewis, W. B., *Nucleonics*, 18, 54 (1960).
5. Robertson, J. A. L., *et al.*, *Behaviour of Uranium Oxide as a Reactor Fuel*, Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, P/193, Vol. 6, p. 655, United Nations (1958).
6. Robertson, J. A. L., *et al.*, *Nuclear Metallurgy*, Vol. VI, 45, New York (1959).
7. Mooradian, A. J., and Robertson, J. A. L., *Nucleonics*, 18, 60, 122 (1960).
8. Mooradian, A. J., Transactions of 6th World Power Conf., 4, 1378, Melbourne (1962).
9. Lane, A. D., *et al.*, *Canad. J. Chem. Eng.*, 41, 226 (1963).
10. Horsman, J. C., Fleming, L. R., and Robertson, J. N., *The Installation, Operation and Maintenance of Experimental Loops in Reactors*, P/14, Vol. 7, these Proceedings.
11. Robertson, J. A. L., Bain, A. S., MacEwan, J. R., and Notley, M. J. F., *UO<sub>2</sub> Performance—The Importance of Temperature Distribution*, P/17, Vol. 11, these Proceedings.
12. Rae, H. K., Allison, G. M., Bancroft, A. R., Mackintosh, W. D., Palmer, J. F., Winter, E. E., LeSurr, J. E., and Hatcher, S. R., *Experience with the Chemistry of Water in Moderator and Coolant Systems*, P/20, Vol. 9, these Proceedings.
13. Thomas, W. R., Dalgaard, S. B., Evans, W., Fidleris, V., Parry, G. W., and Ross-Ross, P. A., *Irradiation Experience with Zircaloy*, P/21, Vol. 9, these Proceedings.
14. Mooradian, A. J., Atomic Energy of Canada Limited report AECL-1789 (1963).

## ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/18 Canada

### Technologie et comportement des éléments combustibles en UO<sub>2</sub>

par R. D. Page *et al.*

La pile prototype NPD de 20 MW(e) et la pile de grande puissance CANDU de 200 MW(e) sont les premières d'une série de piles de puissance canadiennes à utiliser l'eau lourde comme ralentisseur et caloporteur, et l'uranium naturel comme combustible. La raison du faible coût de l'électricité produite par les piles du type CANDU provient des dépenses en combustible peu élevées. On se propose, dans le mémoire, de montrer comment le combustible pour une pile de

modèle CANDU a été conçu pour des taux de consommation excédant 10000 MW j/t U, pour que la dépense en combustible soit inférieure à 0,8 mill/kWh. Les points suivants sont passés en revue:

#### *Conception pour l'économie neutronique*

Le combustible consiste en 19 éléments de 15,2 mm de diamètre réunis pour former des grappes de 49,5 cm de longueur. Plusieurs grappes superposées bout à bout constituent la charge de combustible d'un canal (82,5 mm di). Cette disposition permet un chargement bidirectionnel et, par conséquent, un aplatissement radial du flux et un taux de consommation uniforme de tout le combustible dans chaque canal.

Le crayon de UO<sub>2</sub> est gainé de Zircaloy-2 et un rapport de poids combustible/gaine de 10 est obtenu

principalement par la conception d'une gaine (0,38 mm d'épaisseur) qui s'affaisse sur le combustible sous la pression du caloporteur.

On examine dans le détail les problèmes que créent les conditions hydrauliques, thermiques, dimensionnelles, etc., requises pour qu'il y ait compatibilité avec l'assemblage du tube de force en Zircaloy et avec l'appareil pour le chargement en marche.

#### *Régime d'irradiation*

Dans l'étude des piles CANDU et NPD, on a réservé une place très importante aux essais d'irradiation. Cinquante-quatre prototypes d'éléments combustibles ont été irradiés à une température et une pression de caloporteur s'étendant sur un intervalle de taux de production de chaleur ( $\int \lambda d\theta$ ) de 20 à 55 W/cm (la valeur nominale maximale de  $\int \lambda d\theta$  pour CANDU est de l'ordre de 40 W/cm).

Le chargement de la pile NPD a été terminé en mars 1962; depuis, la première charge de combustible a fourni l'équivalent de 210 jours de fonctionnement à pleine puissance, et ceci à pleine capacité la majeure partie du temps. Jusqu'à présent, aucune des 1188 grappes de combustible n'a fait défaut. Des grappes échantillons retirées des milieux les plus actifs étaient en excellent état.

#### *Dépenses en combustible*

La première charge pour CANDU a été achetée à prix fixe, ce qui assure une valeur pour les dépenses en combustible de l'ordre de 1,1 mill/kWh  $\pm$  10 %. En s'appuyant sur l'expérience acquise dans la production de combustible pour NPD et CANDU, on estime que l'augmentation de production nécessaire pour approvisionner une puissance installée de 1000 MW(e) diminuera le montant des dépenses en combustible à un niveau inférieur à 0,8 mill/kWh. C'est en prévoyant une parfaite concordance dans la conception du combustible et l'élaboration des méthodes de fabrication qu'on est arrivé à une telle économie. Le perfectionnement du soudage par résistance a joué un rôle de première importance dans la réduction des dépenses de fabrication.

L'accent est mis sur la préparation des normes techniques relatives à la fabrication des éléments combustibles.

#### *Possibilités futures*

On procède actuellement à des essais en vue d'augmenter le taux de production de chaleur permissible et d'introduire l'ébullition pour améliorer la capacité thermique des canaux. On a en même temps apporté des innovations dans le but de réduire davantage les quantités de Zircaloy et de simplifier les méthodes de fabrication.

On a effectué avec succès des essais préliminaires sur des grappes prototypes de combustible eu vraie grandeur à des taux de production de chaleur atteignant 130 % de ceux du CANDU, avec ébullition dans le canal, donnant jusqu'à 13 % en poids de vapeur à la sortie et un taux de consommation calculé de 7000 MWj/t d'uranium.

## Разработка и характеристики топливных сборок из $UO_2$

Р. Д. Пейдж *et al.*

Прототипный реактор NPD электрической мощностью 20 Мвт и полномасштабный реактор CANDU электрической мощностью 200 Мвт являются первыми из серии канадских энергетических реакторов, в которых в качестве замедлителя и теплоносителя используется тяжелая вода, а топливом служит природный уран. Путь к достижению низкой стоимости электроэнергии, вырабатываемой реакторами типа CANDU, идет через снижение стоимости ядерного топлива. Цель данного доклада — показать, как велись разработки топлива для реактора типа CANDU, направленные на достижение выгорания выше 10 000 Мвт · сутки/т урана и доведение общей стоимости топлива менее чем до 0,08 цент/квт · ч. В докладе обсуждаются следующие вопросы.

### Экономия нейтронов при конструировании

Ядерное топливо заключается в теплоделяющие элементы диаметром 15,2 мм, которые соединяются по 19 штук в топливные сборки длиной 49,5 см. Несколько сборок укладываются встык, образуя топливную загрузку одного технологического канала внутренним диаметром 82,5 мм. Такая конструкция позволяет проводить двустороннюю загрузку топлива, а следовательно, обеспечивает возможность радиального выравнивания потока и равномерного выгорания всего топлива в каждом канале.

Двуокись урана ( $UO_2$ ) заключена в оболочку из циркалоя-2, и отношение веса топлива к весу оболочки, равное 10, продиктовано главным образом конструктивными соображениями в отношении оболочки (толщина 0,38 мм), которая будет иначе сжимать топливо под давлением теплоносителя.

Подробно обсуждаются проблемы, связанные с удовлетворением гидравлических, тепловых, конструктивных и пространственных ограничений, накладываемых требованиями обеспечения совместимости с трубами из циркалоя, работающими под давлением, и с загрузочной машиной, производящей перегрузку топлива при работе реактора на мощности.

### Испытания по облучению

В исследовательских программах, связанных с работой реакторов CANDU и NPD, большое место уделено испытаниям по облучению. Были облучены 54 экспериментальные полномасштабные прототипные сборки при темпера-

туре и давлении теплоносителя в диапазоне номинальной тепловой мощности ( $\int \lambda d\theta$ ) от 20 до 55 *вт/см* (максимальная номинальная тепловая мощность для реактора CANDU составляет  $\int \lambda d\theta = 40$  *вт/см*).

Загрузка топливом реактора NPD была завершена в марте 1962 года, с тех пор первая загрузка проработала 210 дней, эквивалентных работе на полной мощности, причем в основном она работала при полной номинальной мощности. И пока ни одна из 1188 топливных сборок не вышла из строя. Осмотр извлеченных из активной зоны опытных сборок, находившихся в позициях наибольшей номинальной тепловой мощности, показал, что они находятся в отличном состоянии.

### Стоимость топлива

Первая топливная загрузка для реактора CANDU была куплена по твердой цене, обеспечивающей стоимость топлива в 0,11 *цент/квт·ч*  $\pm 10\%$ . Оценки, сделанные на основе опыта изготовления топлива для реакторов NPD и CANDU, показывают, что расширение производства топлива в целях удовлетворения потребностей энергетического реактора электрической мощностью 1000 *Мвт* позволит добиться стоимости топлива ниже 0,08 *цент/квт·ч*. Эта экономия достигается одновременно за счет совершенствования конструкции тепловыделяющих элементов и методов их изготовления. Основным фактором снижения стоимости изготовления топлива является использование сварки сопротивлением.

Уделялось внимание разработке спецификаций на топливо.

### Перспективы на будущее

В настоящее время ведутся эксперименты, направленные на возможное повышение номинальной тепловой мощности и внедрение процесса кипения теплоносителя для повышения мощности на канал. Одновременно ведутся работы по дальнейшему снижению количества используемого циркалоя и упрощению методов изготовления топлива.

Успешно закончены предварительные эксперименты с использованием полномасштабных прототипных топливных сборок при номинальной тепловой мощности реактора, равной 130% номинальной тепловой мощности реактора CANDU, при кипении теплоносителя в канале с образованием 13% *веса пара* на выходе и достижении расчетного выгорания 7000 *Мвт·сутки/т* урана.

A/18 Canada

## Realización y comportamiento de agrupaciones de combustibles de $UO_2$

por R. D. Page et al.

El prototipo NPD de 20 MW(e) y el CANDU a escala natural de 200 MW(e) son los primeros de una serie de reactores canadienses de potencia, moderados y refrigerados por agua pesada y que queman uranio natural. La clave para obtener energía barata a partir de reactores del tipo CANDU consiste en que los costes del combustible sean bajos. La memoria intenta describir la forma en que se ha estudiado y trabajado el combustible del tipo CANDU de forma que con quemados superiores a 10000 MWd/t de uranio se consigan costes del combustible inferiores a 0,8 *mili-dólares/kWh*. Se discuten los siguientes puntos:

### *Economía neutrónica en el proyecto*

El combustible se compone de elementos de 15,2 mm de diámetro agrupados de 19 en 19 formando cartuchos de 49,5 cm de largo. Varios de estos cartuchos introducidos uno tras otro y atacados en un canal de 82,5 mm de d.i. forman su carga de combustible. Con este diseño se puede cargar el combustible en ambas direcciones y, por tanto, se puede aplanar el flujo radial y se consigue en quemado uniforme de todo el combustible en cada canal.

El  $UO_2$  se envaina en Zircaloy-2 y se proyecta la envoltura de modo que la presión del refrigerante lo aplaste contra el combustible (espesor 0,38 mm). Esta es la causa principal de que la proporción en peso combustible/vaina llegue a 10.

Se discuten en detalle los problemas que resultan al enfrentarse con las limitaciones hidráulicas, térmicas, estructurales y dimensionales impuestas por la requerida compatibilidad con el montaje de los tubos de presión de Zircaloy y con la máquina de cargar combustible durante el funcionamiento.

### *Comportamiento frente a la irradiación*

Los programas CANDU y NPD le han dado mucha importancia a las pruebas frente a la irradiación. Cincuenta y cuatro agrupaciones de combustible prototipos, a escala natural, experimentales, se han irradiado con temperaturas y presiones del refrigerante que cubrían una zona de aporte calorífico ( $\int \lambda d\theta$ ) de 20 a 55 *W/cm* (el aporte nominal máximo para el CANDU es una  $\int \lambda d\theta$  de 40 *W/cm*).

La carga de combustible del NPD se terminó en mayo de 1962. Desde entonces la primera carga lleva registrado el equivalente a 210 días de operación con plena potencia, la mayor parte con aporte máximo. Hasta ahora no ha fallado ninguno de los 1188 cartuchos de combustible. Como muestra se han extraído cartuchos de las posiciones de máximo aporte y se ha visto que estaban en condiciones excelentes.

### *Coste del combustible*

La primera carga del CANDU se ha comprado a un



precio establecido que asegura costes de combustible de 1,1 milidólares/kWh  $\pm$  10 %. Tomando como base la experiencia de fabricación del combustible del NPD y del CANDU, los cálculos aproximados indican que el aumento del rendimiento total para alcanzar una capacidad de 1000 MW(e) llevará los costes del combustible por debajo de 0,8 milidólares/kWh. Este ahorro se ha conseguido planeando el diseño y los métodos de fabricación del combustible para que sean mutuamente compatibles. Un factor importante en la reducción de los costes de fabricación ha sido el desarrollo de la soldadura por resistencia.

Se ha dado mucha importancia a la evolución de las condiciones que tienen que cumplir los productos.

#### *Potencial futuro*

Se está experimentando a fin de aumentar el aporte calorífico permisible e introducir la ebullición para mejorar la potencia de salida por canal. Al mismo tiempo se están introduciendo innovaciones para reducir aún más las existencias en Zircaloy y para simplificar los métodos de fabricación.

Se han terminado con éxito los experimentos previos hechos sobre prototipos de cartuchos de combustible a escala natural cuyos aportes térmicos son el 130 % de los del CANDU, con ebullición en el canal de modo que a la salida se tuvieran hasta 13 % en peso de vapor y llegando a un quemado calculado en 7000 MWd/t de uranio.

# Fuel development for Swedish heavy-water reactors

By H. Mogard, S. Djurle, I. Multer, H. P. Myers, B. Nelson and U. Runfors\*

The achievement of a reliable and economic fuel is of primary importance for the development of power reactors in Sweden whose reactor programme aims at competitive nuclear power in the beginning of the 1970s through the exploitation of the heavy-water moderated and cooled pressure-vessel reactor [1,2,3]. The fuel policy prescribes the use of natural and/or slightly enriched uranium in a once-through fuelling scheme. For the future supply of enriched material reliance is placed on the recycling of plutonium together with a fresh input of natural uranium in a self-sustaining fuel cycle [4]. Table 1 summarizes the principal fuel data for the reactors of the programme.

Although the successful operation of the Ågesta power demonstration reactor is most encouraging with respect to fuel behaviour, further advancement in fuel technology is needed for the succeeding commercial reactors. In particular, there are demands for a more economic use of the fuel which implies higher burn-up, increased heat rating and reduced fabrication costs. The fuel components for the main projects Marviken

and PHWR are at present in an active state of development, while for other reactor projects development is just beginning.

The basic fuel technology for these projects is essentially the same as that for the light-water reactors and the pressure-tube reactors, sintered uranium dioxide pellets canned in Zircaloy tubes and other Zircaloy structures being used in the cores. However, one important object of the Swedish fuel development work is the exploitation of the basic features of the pressure vessel reactor for achieving possible improvements in component design, performance and fabrication costs. For example, the characteristic high coolant-to-fuel area ratio of the fuel channels in these reactors presents certain advantages; it facilitates the use of an open fuel rod cluster with relaxed tolerances and lower hot channel factors, and it permits the use of large tubular fuel components of potentially lower fabrication costs and higher heat ratings. In the following presentation of Swedish fuel development work, emphasis will be placed on the characteristic differences rather than on the similarities between the Swedish and other comparable reactor systems.

\* AB Atomenergi, Stockholm.

Table 1. Fuel data for Swedish power reactor fuel elements

Reactor power, net	Ågesta R3 55 MW(th) + 10 MW(e)	PHWR 360 MW(e)	Marviken R4 Boiling el. Superh. el. 140-200 MW(e)	
Total heat release in fuel, MW	60	1134	471	122
Reactor pressure, bar	33.3	74	49.5	49.5
Fuel form	UO <sub>2</sub> (sint.)	UO <sub>2</sub> (sint.)	UO <sub>2</sub> (sint.)	UO <sub>2</sub> (sint.)
Enrichment, %	Nat.	1.5	1.3	1.6
Active fuel rod length, mm	728	2220	2180	2115
Active fuel element height, mm	3047	4455	4420	4220
Free space in rod, mm	10	65	100	150
Fuel rods per assembly	4 × 19	2 × 49	2 × 30	2 × 48
Number of assemblies	140	177	147	32
Total UO <sub>2</sub> weight, t	18.5	33.7	25.6	7.0
Can	Zr-2	Zr-2	Zr-2	SS
Canning tube id nom., mm	17.2	10.5	12.6	11.6
Can wall thickness, mm	0.7	0.51	0.6	0.4
UO <sub>2</sub> pellet diameter, nom., mm	17.0	10.4	12.5	11.5
Mean heat loading W/cm	78.5	300	227	180.6
Hot channel factor (incl. trans.)	4	2	2.99	2.72
Max. trans. heat loading, W/cm	314	600	680	491
Max. heat flux on can surface, W/cm	54	164	156	126
Mean temp. of the fuel, °C	500	900	800	1200
Max. centr. temp. (incl. trans.), °C	1325	2450	2760	2670
Coolant/UO <sub>2</sub> area ratio	1.13	16.4	3.52	1.92
Coolant inlet temp., °C	205	254	255	263
Coolant outlet temp., °C	220	274	263	470
Mean burn-up, MWd/t	3600	16000	13000	13000

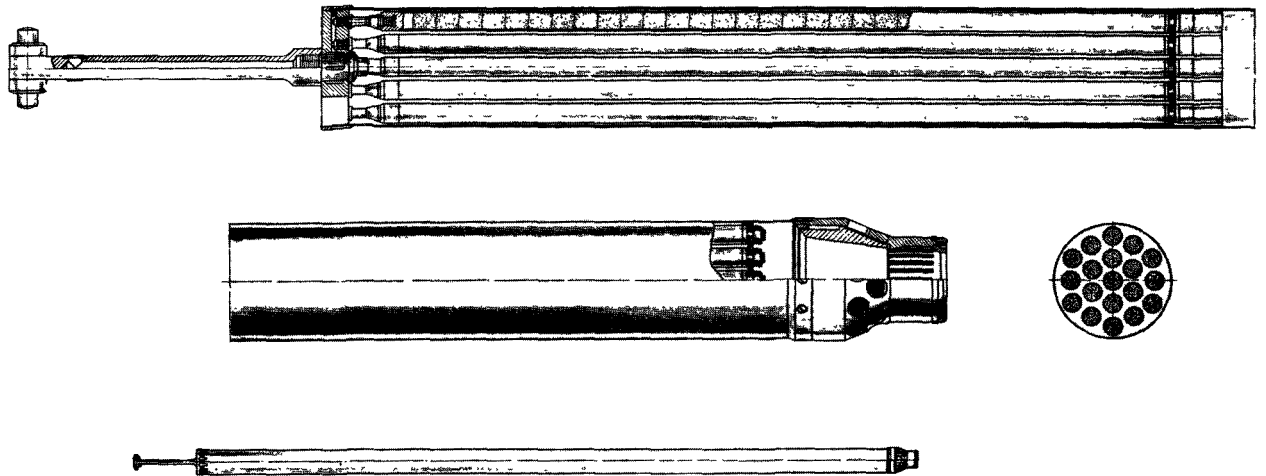


Figure 1. Ågesta fuel assembly, mark I

## FUEL DESIGN AND PERFORMANCE DATA

### Ågesta fuel assemblies

For the purpose of illustration, the fuel elements of the Ågesta reactor will be described only briefly, a detailed description having been given elsewhere [5]. The fuel assembly consists essentially of a 3 m long, 19 rod bundle (Fig. 1 and Table 1). Together with a surrounding shroud tube and end fittings, this bundle constitutes an integral unit for fuel handling. Each fuel rod of the bundle is made up of four elements which

are screwed together to form a full-length fuel rod supported at the top. Each element contains sintered and ground  $\text{UO}_2$  pellets of 17 mm diameter enclosed in a self-supporting Zircaloy-2 canning tube. The cooling heavy water enters at the bottom orifice of the assembly, passes up through the fuel bundle within the shroud tube and flows out into the moderator water at the top.

In particular, the fuel design is characterized by the precautions taken to eliminate the risk of fretting corrosion and the means provided to facilitate free

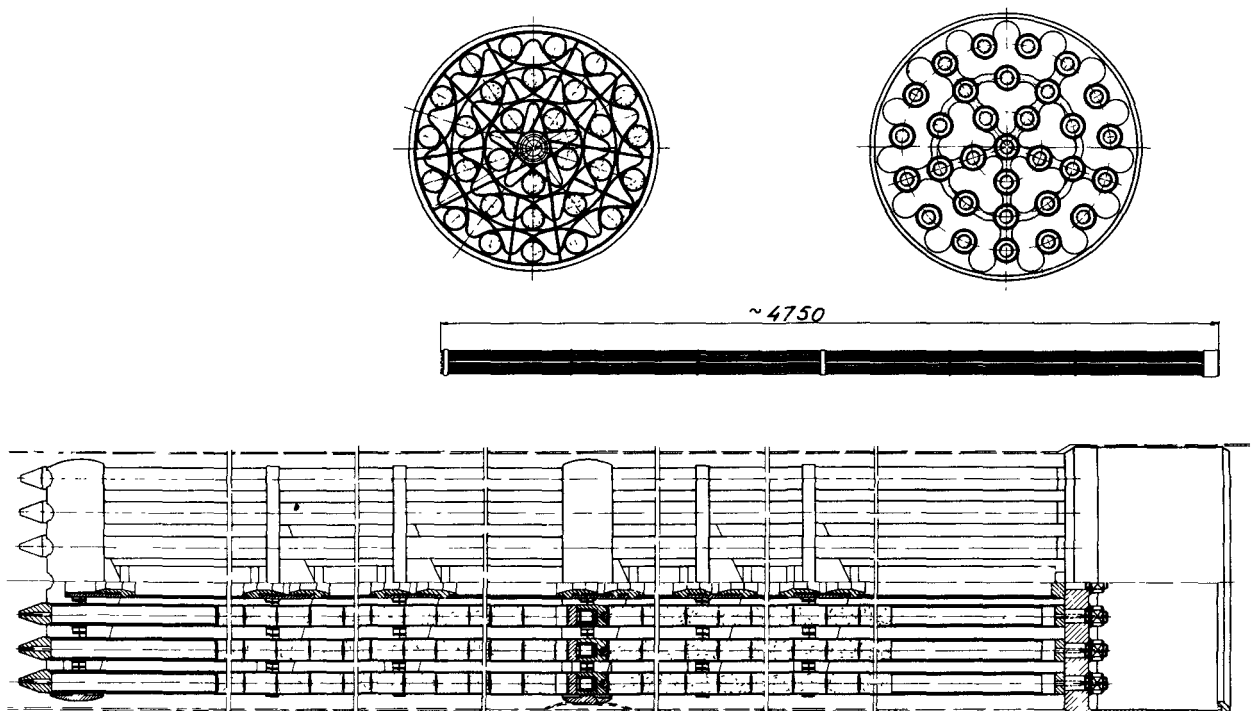


Figure 2. Proposed Marviken boiling fuel assembly

longitudinal expansion of individual fuel rods. The use of flexible plate spacers of special design located at the fuel element junctions are expected to satisfy both purposes [5]. The possible occurrence of fretting corrosion at the contact points between the fuel bundle and its shroud tube is suppressed by a springing action between the shroud tube wall and protruding points of the plate spacers. Another feature of particular significance is the rod spacing within the bundle. Because it varies between 3 and 5 mm, it should normally provide an adequate safeguard against the bowing together of fuel rods. Although in-pile experiments carried out so far have given no indication of excessive rod bowing, this occurrence may perhaps not be excluded statistically for a large number of fuel rods. Fortunately, out-of-pile experiments have demonstrated that even if the rods should touch each other, no burn-out will occur because of the low heat rating (54 W/cm, Table 1). At the time this fuel design was specified, no experience in the behaviour of spacer grids located on heat transfer surfaces was available. However, as a consequence of later successful in-pile experiments under pressurized water conditions, the replacement fuel assemblies were provided with such spacer grids instead of the conventional plate spacers. It should be pointed out that the safety requirements of low pressure drop for the coolant and slightly negative void coefficient exclude the use of a fuel cluster having a close rod packing. Thus, helical wire wrapping as used for the pressure tube reactor fuels cannot be considered for rod spacing purpose.

#### Marviken fuel assemblies

The Marviken boiling fuel assemblies (Fig. 2) are in many respects similar to the ones for Ågesta, but some essential differences exist, because of the main reactor design which, in contrast to Ågesta, foresees on-power fuel loading and because of the requirements for higher thermal performance. The shroud, or the boiling water channels, of Marviken are fixed in the reactor core. From a fuel construction point of view, this introduces some problems with respect to rigidity during handling and firm fixation in the channel during reactor operation.

Present results from in-pile (see below) and out-of-pile experiments are not conclusive with respect to the reliable use of fuel rod spacers located directly on the heat-transfer surfaces, i.e., under boiling water conditions. However, improved spacer designs are being tested in the Halden and Ågesta reactors under simulated Marviken conditions. If successful, long fuel elements of half core-height dimensions, i.e., 2.2 m, will be preferred to short length elements. A particular advantage of this concept is the fact that the fission gas chamber of the elements can be located outside the active core, where it can be freely dimensioned to accommodate extensive amounts of released fission gases at any foreseeable fuel heat rating. Thin cladding would thus present no problems with respect to internal pressure build-up. Furthermore, the long rods permit a continuous pellet stacking, thus avoiding flux

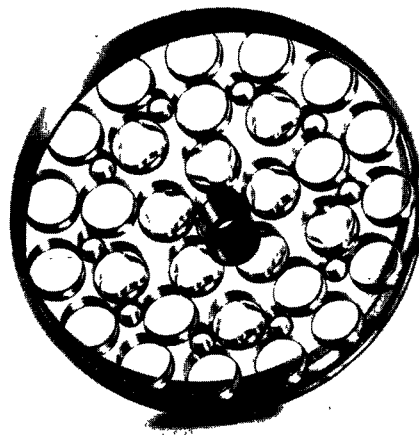


Figure 3. Test model of spacer design for Marviken boiling fuel assembly

peaking, and perhaps most important, the fabrication cost is likely to come down appreciably. The key problem in the spacer development is considered to be the tendency for steam bubbles to anchor on the spacer grids where they eventually, according to out-of-pile experiments, may cause overheating and corrosion failure of adjacent fuel rods. Figure 3 shows a spacer version which has been improved with respect to the water flow and is provided with springs to prevent vibration while still permitting longitudinal fuel rod sliding. The large rod-to-rod distance of about 8 to 10 mm facilitates the use of such a ring spacer arrangement. For rigidity, particularly during loading operation, the spacers are all fixed to a central supporting Zircaloy tube. The whole bundle is clamped by a three point springing action to the fuel channel.

#### PHWR fuel assemblies

Significant for the PHWR fuel assemblies (Fig. 4) are the extremely large rod-to-rod distances ( $\approx 20$  mm); in fact, the fuel rods are uniformly distributed over the whole core. Here also long rods of half core-height are most practical. No great problems with vibration, fretting or burn-out are foreseen, because of the slowly streaming coolant and the very open assembly construction which minimizes the hot channel factors. The form factors in PHWR are very favourable with respect to the thermal loading of the fuel elements [3]. Nominal maximum heat ratings for Ågesta, Marviken and PHWR are respectively 300, 452 and 510 W/cm. As more reliable results from heat transfer and irradiation experiments are obtained, these values are expected to be increased further. Maximum heat ratings during worst transient conditions are as a design-rule so restricted that oxide fuel will just not melt.

#### Advanced fuel elements

The possibility of using full-core-length fuel tubes of sizable diameters (50 to 100 mm) is also being considered for projects under study. For the Marviken

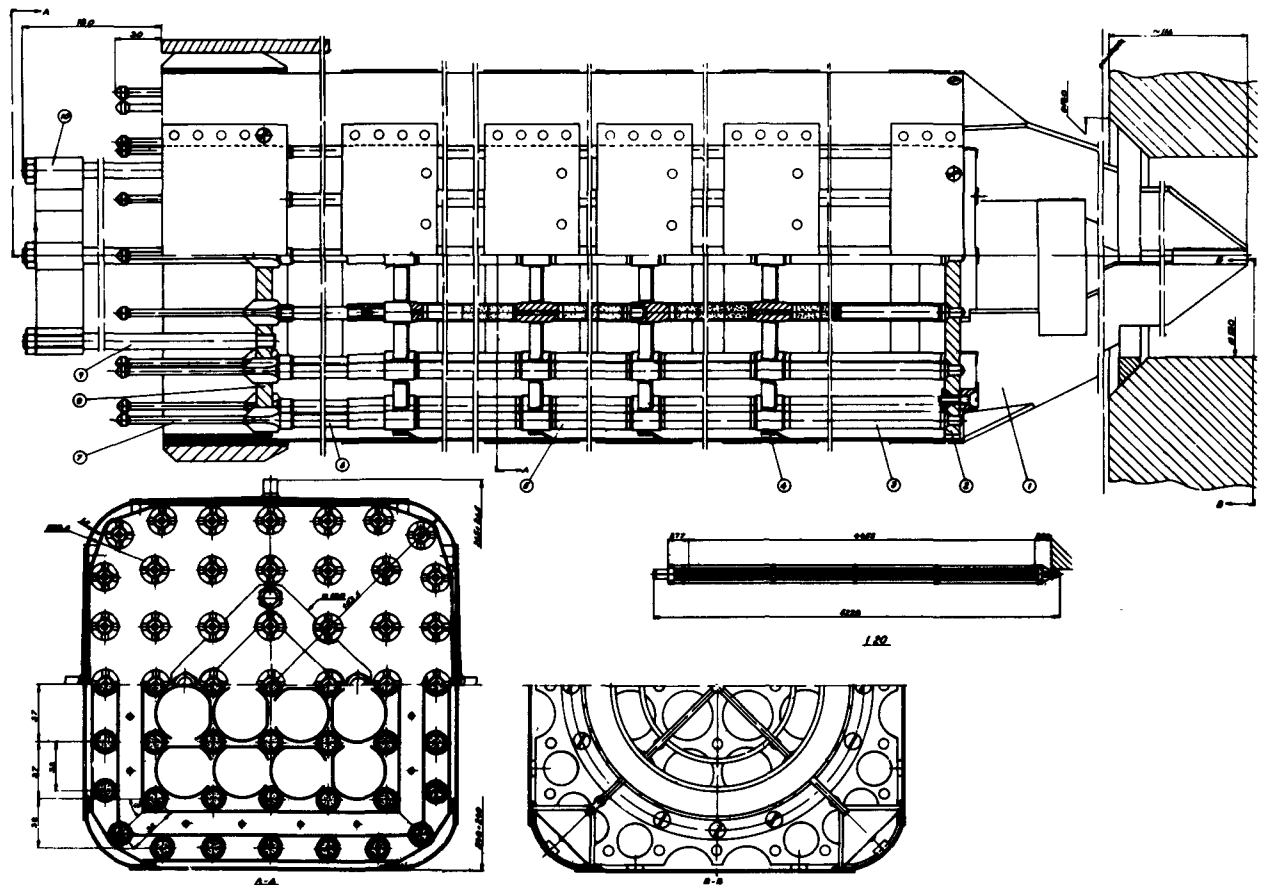


Figure 4. PHWR fuel assembly

as well as for the PHWR type of reactor, this would exclude the need for shroud tubes or supporting structures for the elements, thus reducing the amount of structural material in the core and giving corresponding reductions in material and fabrication costs. Such elements also permit higher burn-out heat fluxes than rod bundles with similar coolant volume/fuel canning surface ratios [6]. The characteristic open fuel construction of the heavy-water pressure vessel reactors would also favour the safe use of metallic natural uranium fuel elements, should these be developed for burn-up levels around 10000 MWd/t a corrosion failure of an individual fuel element will not propagate to neighbouring elements, as might be the case in a close-packed fuel bundle.

The super-heating fuel elements for Marviken are still in an early stage of development; design and performance data are only tentative. The main problem concerns the development of a material which as a canning component is compatible with the steam environment [7].

#### FUEL ELEMENT RESEARCH

The development of the long, open-cluster type of fuel assembly described above needs the support of a broadly based fuel element research programme involving extensive in- and out-of-pile testing. The

irradiation programme calls not only for studies of special material properties, but also the testing of components such as multirod bundles incorporating special features of design and the irradiation testing of prototype fuel elements. Such a programme requires access to a materials testing reactor and to reactors with large cores capable of accommodating long bundles; in such cases we have until now used the Canadian NRX and the OEEC HBWR. The Ågesta reactor, which is now in operation, however, also meets the requirements for the irradiation of prototype elements. Table 2 lists loops that have been or are being installed in the R2 reactor at Studsvik which are expressly intended for fuel irradiations.

Advanced fuel performance for future reactor cores may require heat ratings of  $\approx 600$  W/cm or more and burn-ups exceeding 20000 MWd/t; fuel elements must therefore have excellent thermal and mechanical stability. Two particular factors which may prove limiting are the thermal conductivity of the uranium oxide and the embrittlement of the zirconium alloy canning by the combined effects of neutron irradiation and hydrogen absorption. Published data often show significant discrepancies or are not generally applicable and further work is needed. Swedish work on canning materials is reported in another paper presented at this conference [7]. The thermal conductivity of

Table 2. Loop data for the Swedish materials research Reactor R2, Studsvik

Loop No.	1	2	3	4	5
Coolant . . . . .	Pressurized water deionized "Hydraulic rabbit"			Gas, helium	Steam, saturated or superheated
Start . . . . .	1962	1965	1963	1962	1965
Application . . . . .	Fuel element testing		Physical properties of UO <sub>2</sub>	Fission gas release	Superheater element testing
Pressure, bar . . . . .	80	100	8	2	85
Temperature, °C . . . . .	270	300	50	—	550
Capacity, kW . . . . .	150	500	15	—	3000
Flow, kg/s . . . . .	6	7	2	300 c <sup>3</sup>	1.2
Loop diameter, mm . . . . .	45	60	32	—	55

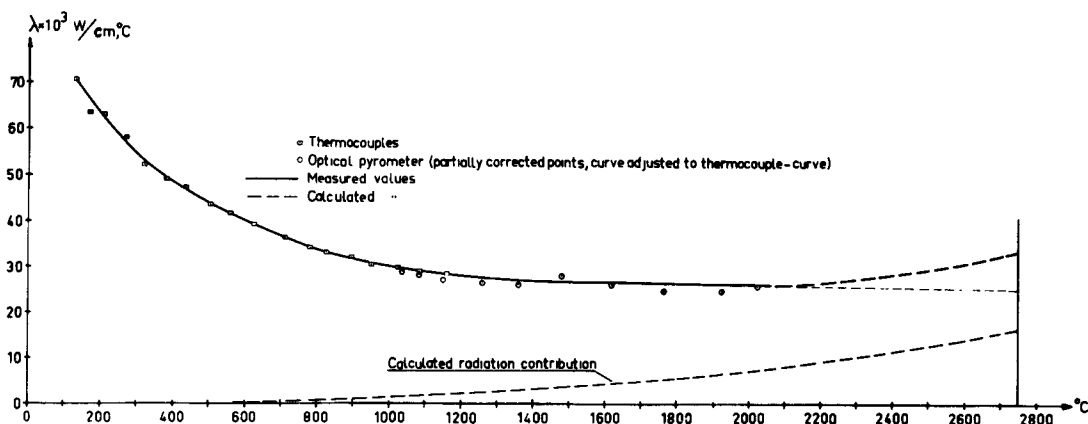
unirradiated uranium dioxide will be discussed here, however, because the thermal conductivity of unirradiated stoichiometric oxide may represent the upper limit to the thermal conductivity of the irradiated oxide and an accurate knowledge of this upper limit is desirable.

#### Thermal conductivity of unirradiated stoichiometric uranium dioxide

The UO<sub>2</sub> investigated was in the form of polycrystalline sintered pellets on which careful control of density and chemical composition was maintained. The thermal conductivity has been determined up to 2000°C using a radial flow method giving a maximum estimated error of  $\pm 4\%$  up to 1400°C and  $\pm 10\%$  up to 2000°C [8]. For UO<sub>2</sub> with 97% theoretical density, the integrated thermal conductivity between 400 and 2000°C was found to be  $50 \pm 4$  W/cm and as the graph of Fig. 5 shows, there was no indication of any increase in the thermal conductivity at the higher temperatures. The influence of porosity on the thermal conductivity has been determined for the density interval 89–98% (Fig. 6). The proportionality coefficient in Loeb's formula is approximately 2 rather than unity as generally assumed. This finding is in agreement with Canadian results [9].

The influence of composition on thermal conductivity as measured for UO<sub>2</sub> pellets containing 1% uranium metal (Fig. 6) is, within the accuracy of the measurements, not greater than that expected for a mechanical phase mixture. Based primarily upon metallographic observations, a tentative phase diagram (Fig. 7) for the U–UO<sub>2</sub> system has been deduced [10]. Extensive microstructure examination has as yet not provided conclusive evidence either for or against the existence of uranium solid solubility in UO<sub>2</sub>.

Other investigators [11, 12] have analysed in-pile experiments and concluded that the heat transfer properties improve with temperature above 2000°C. It should be stressed, however, that these measurements are indirect and based on the structural appearance of the oxide after irradiation and therefore require assessment of the specific temperatures appropriate to different structural features. It is possible that at very high temperatures contributions to heat transfer through uranium dioxide may arise from direct transmission of radiation and by an increase in the electronic contribution due to the increasing electrical conductivity. Based on optical transmission measurements at room temperature [13], we calculate that the contribution by radiation throughout the radiant energy spectrum is quite small but significant enough to produce a slight

Figure 5. Thermal conductivity of sintered UO<sub>2</sub>. 97% theoretical density

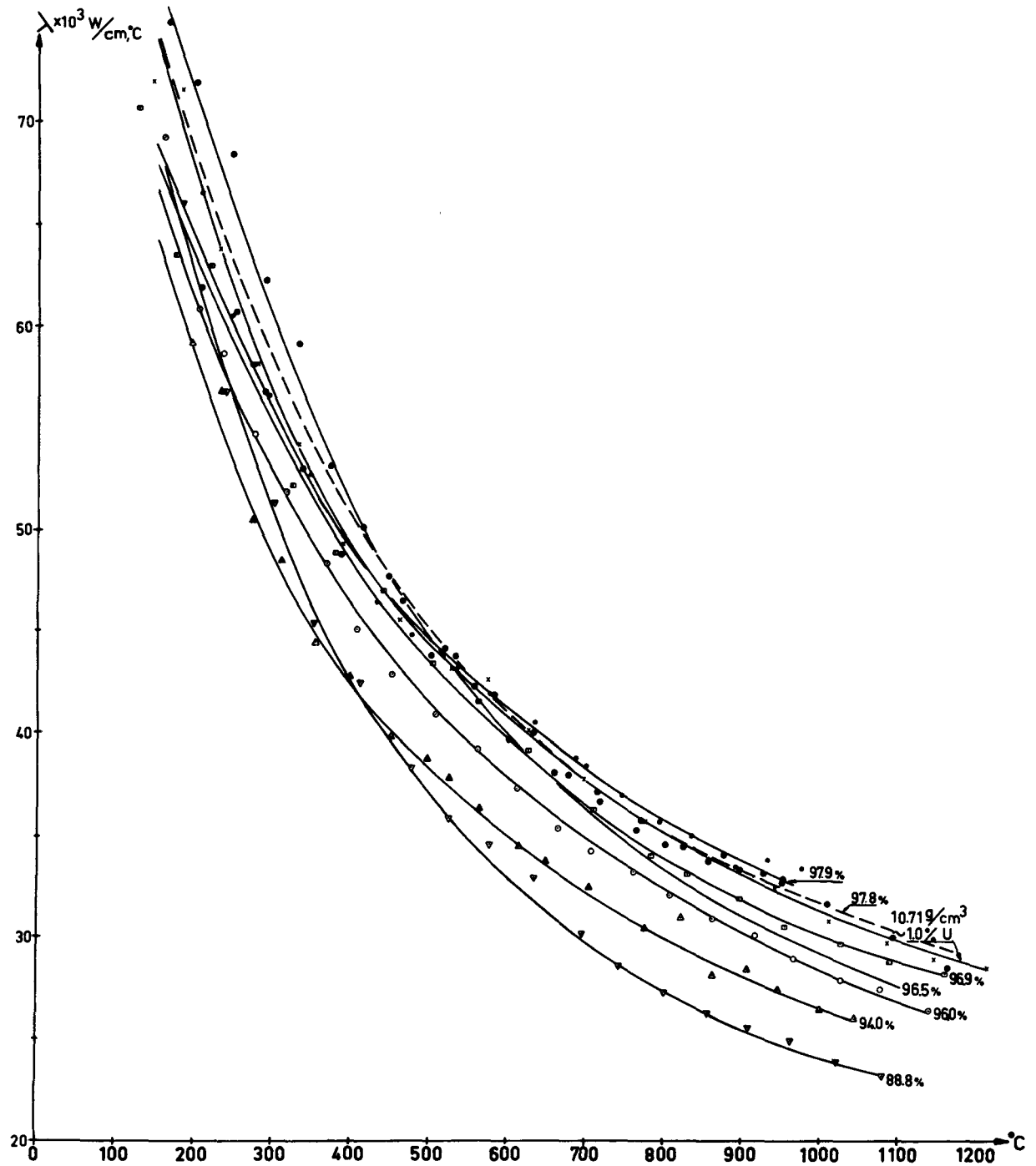


Figure 6. The influence of porosity on the thermal conductivity is usually expressed by the formula:

$$\lambda_x = \lambda_{100\%} \left( 1 - \frac{\alpha \cdot P}{100} \right)$$

This work gives a probable value  $\alpha = 2$

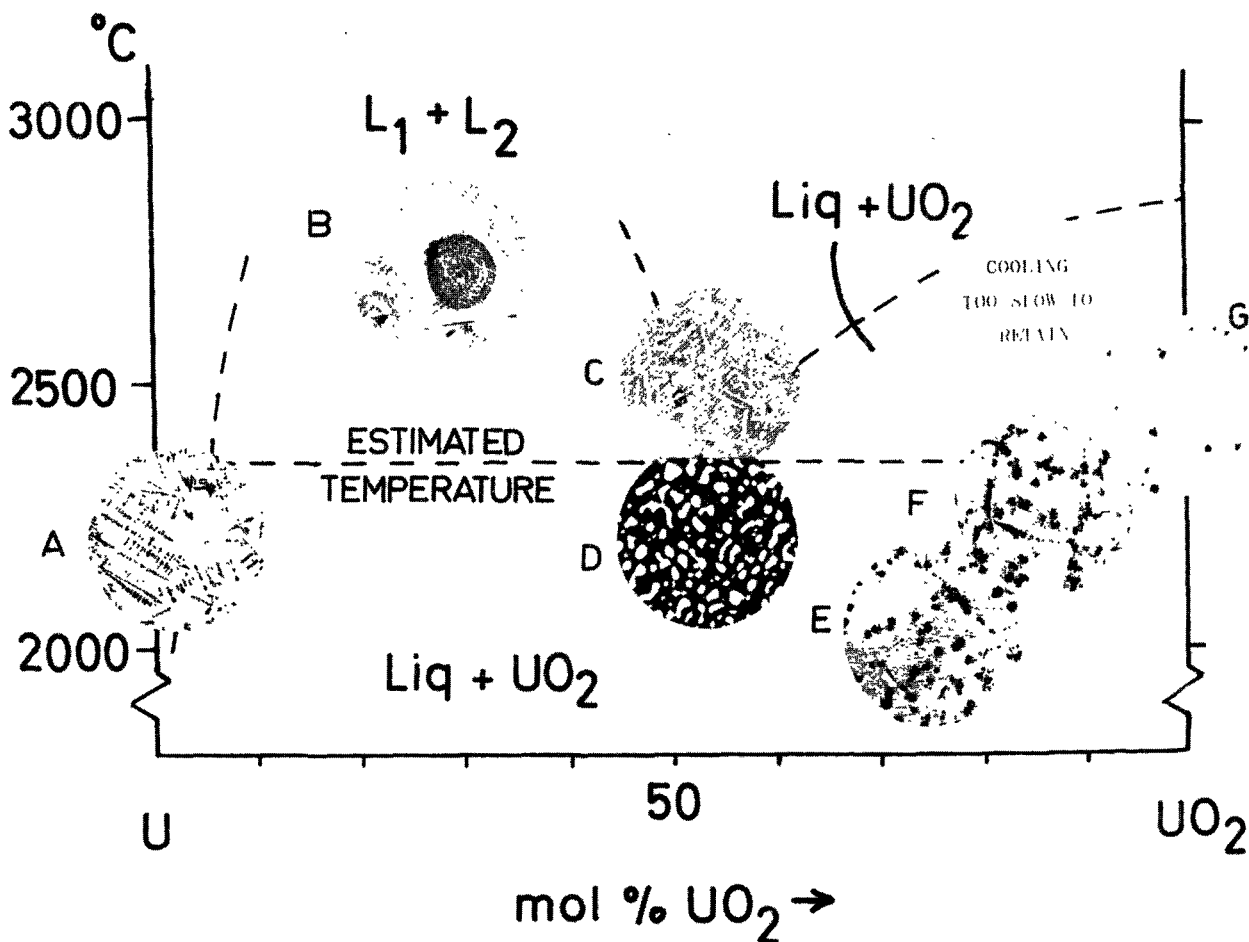


Figure 7. Proposed high temperature phase relations in the system U-UO<sub>2</sub>

A: UO<sub>2</sub> dendrites in O-rich U; B: Drops of L<sub>2</sub> immiscible in L<sub>1</sub>; C, D: Monotectic compositions structures; E, F: UO<sub>2</sub> surrounded by U-rich liquid; G: U at grain boundaries of reduced UO<sub>2</sub>

increase at the highest temperature (Fig. 5). The question remains, however, whether this contribution would be maintained as burn-up progresses. Above about 1250°C, uranium dioxide becomes an intrinsic semiconductor and our measurements made up to 1950°C have given the following relation for the electrical conductivity:  $\sigma T \approx \exp \frac{1.44}{kT}$ . Extrapolation

to 2000, 2500 and 3000°K gives values for the electrical conductivity of 5.6, 24 and 60  $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  respectively. If the Wiedemann-Franz rule is applicable, then this implies values of the electronic thermal conductivity at the previously quoted temperatures of  $2.8 \times 10^{-4}$ ,  $1.47 \times 10^{-3}$  and  $4.4 \times 10^{-3} \text{ W/cm}^\circ\text{K}$  respectively, producing insignificant changes in the total thermal conductivity. This conclusion is dependent upon extrapolation both with regard to the values of electrical conductivity at high temperatures and the use of the Wiedemann-Franz rule.

By neglecting any electronic contribution and adding the measured thermal conductivity and the calculated radiation contribution, we obtain a minimum value for the integrated thermal conductivity over the

range 500 to 2750°C of  $67 \pm 5 \text{ W/cm}$  for unirradiated stoichiometric uranium dioxide.

#### Fuel bundle irradiations

Even if the properties of the individual fuel element materials were well documented, there are many questions concerning the performance of the composite fuel element under reactor operating conditions. Furthermore, there are many variables in fuel element design. Our development programme therefore includes a series of fuel bundle irradiations, the purpose being primarily to establish the structural and dimensional stability of fuel rods with lengths up to 3 m arranged in bundles. Table 3 summarizes this programme. The first two experiments in VBWR and NRX have been completed.

The experiment in VBWR operated at a low heat rating and the principal result was to show that the end plate separators used in this bundle would not be suitable for a full size fuel element due to the differential length changes between rods. The experiment in NRX used rods 1.5 m long fixed at the bundle's upper end, but separated at the mid point and lower end by



Table 3. Fuel bundle irradiation programme  
(Material: UO<sub>2</sub> canned in Zr-2)

Irradiation facility	VBWR	NRX	HBWR	Ågesta
Location	USA	Canada	Norway	Sweden
Time table	May 1959	March 1963	July 1964	September 1964
Number of rods	7	7	6	15
Rod length, mm	760	1 500	1 700	3 000
Pellet diameter, mm	17.00	14.88	12.50	12.50
Canning thickness, mm	0.70 ± 0.07	0.70 ± 0.07	0.60 ± 0.10	0.60 ± 0.10
Heat rating, max., W/cm	314 (272)	560	450	450
Canning surface temperature, max., °C	290	320	250	260
Water temperature, inlet, °C	—	260	Boiling water	205
Water temperature, outlet, °C	286	285	temp. = 230	240
Total element power, kW	100	480	350	1 500
Burn-up, max., MW/t	1 200 (500)	630	1 000	5 000–6 000
Water, pH	—	9.8–10.3	7	9

a strip spacer designed to prevent fretting and to allow differential movement of the rods. This spacer necessarily covers part of the fuel canning and the question arises as to whether the extra thermal resistance so produced leads to significantly higher temperatures and accelerated corrosion in this region. No such corrosion was observed during the period of this experiment, but longer irradiation times are needed to settle this issue. Post irradiation examination of oxide pellet sections taken below, directly beneath and above a spacer, showed that the highest oxide temperatures were obtained not in the position directly beneath a spacer, but in the pellet immediately downstream from the spacer. This is in keeping with the results of out-of-pile burn-out tests [14] and presumably is due to the

anchoring of steam bubbles at this point. Grain growth in the oxide pellets was seen only at positions near the spacer. Assuming a heat transfer coefficient between fuel and canning of 2 W/cm<sup>2</sup> °C and using our measured values of thermal conductivity, we estimate the maximum centre temperature in the oxide to have been at least 1 850 °C; it is therefore strange that grain growth was not found and further experiments will be made to study grain growth in Swedish oxide. Dimensional changes were found in the bundle after irradiation, but were not significant for its performance. Length changes were ≈ 0.1 % and independent of the axial clearance between pellet and sheath. Indicators showed that the oxide movements relative to the sheath were on the average 0.5 mm over 1 500 mm.

Table 4. Comparison of approximate costs of Swedish reactor fuel assemblies

	Ågesta	Marviken (boiling elem.)		PHWR				
		Nat. uranium	1.3 % enriched	1.5 % enriched				
Fuel quantity, tonne U	16.5	22.5	22.5	29.5				
Fuel weight/elem., kg U	1.75	2.85	2.85	1.95				
Diameter of UO <sub>2</sub> pellet, mm	17.3	12.5	12.5	10.4				
Number of fuel elements	10 500	9 000	9 000	17 400				
Enrichment	nat. U	nat. U	1.3 %	1.5 %				
Cost of nat. U conc. \$/lb U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	5	5	—	—				
Cost of Zr-2 canning tubes, Sw. Cr/kg								
Zr-2	370	380	380	400				
Fabrication time, months	9	13	13	20				
Interest rate, %	7	7	7	7				
	\$/kgU	SwCr/kgU	\$/kgU	SwCr/kgU	\$/kgU	SwCr/kgU		
(a) Convers., recycl., etc., for excess fuel material	1.7	9	1.7	9	3.7	19	3.9	20
(b) Zr-2 in fuel element	11.2	58	14.7	76	14.7	76	16.5	85
(c) Other struct. comp. (mat. and labour)	11.0	57	5.8	30	5.8	30	13.9	72
(d) Fabrication costs	32.3	167	31.7	164	33.2	172	38.2	198
(e) Interest on product value during fabrication	2	10	2.3	12	6.5	34	10.4	54
	58	301	56	291	64	331	83	429
(f) UO <sub>2</sub> ceramic grade powd. incl. UF <sub>6</sub> and conversion costs, net	21	107	21	107	88	453	107	558
Total	79	408	77	398	152	784	190	987

Further details of this experiment are available in references [15, 16]. The experiments in the HBWR and Ågesta reactors will begin later this year and will allow us to study behaviour under boiling water conditions, greater numbers of longer rods forming the bundles and the very important factor of various burn-ups.

#### FUEL FABRICATION AND COST DATA

The established Swedish fabrication procedure is quite conventional for Zircaloy-clad UO<sub>2</sub> fuel elements. Details of both the process and the plant of AB Atomenergi, Stockholm, have been described elsewhere [5]. It is noteworthy, however, that almost 10000 end plug welds have been successfully accomplished by a recently installed 60 kV electron-beam welding machine. This should further reduce costly product control and inspection required by the old argon-arc method; reject rate decreased to only a few tenths of 1 % and it was possible to recover most of the faulty welds by rewelding.

As a result of experience gained by the fabrication of some 40 tons of fuel in the Stockholm plant, quite reliable cost estimates now can be stated for the Swedish reactor fuel assemblies (Table 4). The cost analysis shown reflects the strong influences of fuel rod diameter, fuel element length and assembly design. In comparing Ågesta and Marviken, it is seen that the cost increase due to the smaller rod diameter for the Marviken fuel is counterbalanced by the cost decrease due to its longer length. The still smaller diameter for

the PHWR fuel increases the costs compared to Marviken, the fuel element length being the same. Decreased rod diameter increases the costs for canning material. The influence of design is in particular apparent from the cost item (c) other structural components. PHWR shows the highest cost because of its large fuel assembly baskets; improvements here are, however, possible. The Marviken reactor is provided with fixed shroud tubes which reduce fuel costs but increase reactor investment.

The relatively high cost concurrent in the fabrication of enriched fuel depends primarily on item (e) interest on product value. Enriched fuel demands, in fact, shorter fabrication time than has been assumed here in this comparison.

#### CONCLUDING REMARKS

The prospects given by the heavy-water pressure vessel reactor for further reduced fuel costs through advancements in design, performance and fabrication show exceptional promise; the development potential of the characteristic high coolant-to-fuel area ratio remains to be fully explored.

#### ACKNOWLEDGEMENT

The authors are indebted to all members of the fuel development team at AB Atomenergi who have contributed to this work, and in particular to Messrs. Hydén, Margen, Turnbaugh and Vogt.

#### REFERENCES

1. The Ågesta Nuclear Power Station. A staff report published by AB Atomenergi, Stockholm (1964).
2. Margen, P. H., Højgaard, E., Leine, L., and Nilson, R., *The design of the Marviken boiling heavy-water reactor with nuclear superheating*, P/603, Vol. 6, these Proceedings.
3. Jonsson, A., and McHugh, B., *A large Swedish nuclear power station with a pressurised heavy-water reactor with an open uniform lattice core*, P/605, Vol. 5, these Proceedings.
4. Zettergren, L., and Pershagen, B., *Fuel cycle physics and economics for heavy-water reactors*, P/417, Vol. 11, these Proceedings.
5. Mogard, H., and Nelson, B., *Nucl. Eng.*, Nov., 469 (1961).
6. Becker, K., and Hernborg, G., ASME-paper 63-HT-25 (1963).
7. Östberg, G., and Myers, H. P., *Aspects of Swedish studies of cladding materials for water-cooled reactors*, P/419, Vol. 9, these Proceedings.
8. Vogt, J., AB Atomenergi. To be published (1964).
9. Roos, A. M., AECL report 1096 (1960).
10. Runfors, U., and Eriksson, S., AB Atomenergi. To be published (1964).
11. Robertson, J. A. L., *et al.*, *J. Nucl. Mater.*, 7, 225 (1962).
12. Bates, J. L., *Nucleonics*, 10, 83 (1961).
13. Myers, H. P., and Gyllander, J. Å., IAEA symposium on new nuclear materials including non-metallic fuels, Prague (1963).
14. Sjöholm, O., AB Atomenergi report (1964).
15. Multer, I., AB Atomenergi report (1963).
16. Jansson, L., AB Atomenergi AE report (1963).

## ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/608 Suède

### Mise au point de combustibles pour les réacteurs à eau lourde suédois

H. Mogard et al.

On décrit certains travaux de mise au point d'éléments de combustible à oxyde d'uranium pour des réacteurs à eau lourde, à savoir ceux d'Ågesta (en service en 1964) et de Marviken (mise en service prévue pour 1968). On indique les tendances de l'étude des combustibles pour de nouveaux réacteurs éventuels à eau lourde.

Certaines améliorations de performance et de construction par rapport au réacteur d'Ågesta, proposées pour Marviken et pour le projet PHWR, doivent permettre, compte tenu des progrès réalisés dans le procédé de fabrication, une réduction marquée des frais de combustible. La construction de l'ensemble combustible est caractérisée par une disposition en faisceau ouvert des barres de combustible et par l'adoption de barres de combustible longues. La valeur élevée du rapport surface du réfrigérant/surface du combustible qui caractérise le réacteur à caisson sous pression à eau lourde doit permettre des perfectionnements ultérieurs. Avec un léger enrichissement de 1,15 et 1,3 %, respectivement, un taux de combustion de 13000 MWj/t environ est prévu pour les cartouches de combustible gainées en Zircaloy du bouilleur de Marviken travaillant en régime de vapeur saturée et surchauffée. Les coûts de fabrication de différents ensembles combustibles sont comparés.

Le programme de développement comprend des essais en pile et hors pile de prototypes d'éléments combustibles, ainsi que des recherches sur les propriétés fondamentales du combustible à l'oxyde d'uranium et du gainage en Zircaloy. On donne notamment les résultats des recherches sur la conductivité thermique et la composition substoechiométrique du bioxyde d'uranium. Les boucles disponibles dans le réacteur R2 de Studsvik destiné aux essais de matériaux sont décrites.

A/608 Швеция

### Разработка топлива для шведских тяжеловодных реакторов

Х. Могард et al.

Представлены некоторые опытно-конструкторские работы по созданию тепловыделяющих элементов из окиси урана, предназначенных для использования в шведских тяжеловодных реакторах, то есть в реакторах в Агесте (пущен в эксплуатацию в 1964 году) и в Марвикене (сда-

ча в эксплуатацию намечена на 1968 год). Рассматриваются направления разработки топлива для возможных будущих конструкций тяжеловодных реакторов.

По сравнению с реактором в Агесте предполагается внести некоторые усовершенствования в технические характеристики и конструкцию реактора в Марвикене и проект реактора PHWR, причем ожидается, что вместе с улучшением технологии изготовления топлива это позволит значительно снизить топливную составляющую. Конструкция тепловыделяющей сборки характеризуется использованием длинных топливных стержней с решеткой из дистанционирующих вставок. Имеются потенциальные возможности для дальнейшего улучшения величины отношения поверхностей теплоносителя и топлива для реактора с тяжелой водой под давлением. При небольшом обогащении соответственно 1,15 и 1,3 % предусматривается выгорание около 13000 Мвт·сутки/т для испарительных тепловыделяющих элементов с циркаловой оболочкой, работающих в атмосфере насыщенного и перегретого пара, для реактора в Марвикене. Приводятся сравнительные данные по стоимости изготовления различных типов тепловыделяющих сборок.

Программа опытно-конструкторских работ предусматривает проведение внутриреакторных и вне реакторных экспериментов с прототипными тепловыделяющими элементами, а также исследование некоторых из основных свойств топлива из окиси урана и свойств оболочки из циркалоя. В частности, сообщаются результаты исследований по теплопроводности и субстехиометрическому составу двуокиси урана. Дается описание имеющихся экспериментальных петель в Студвикском реакторе R-2 для испытания материалов.

A/608 Suecia

### El combustible para los reactores de agua pesada de Suecia

por H. Mogard et al.

La memoria expone algunos trabajos recientes sobre elementos combustibles de óxido de uranio destinados a los reactores suecos de agua pesada, a saber, el Ågesta (que entrará en servicio en 1964) y el Marviken (que empezará a funcionar en 1968). Se señalan las tendencias en materia de proyectos futuros de reactores de agua pesada.

Para el reactor de Marviken y el proyecto del PHWR se proponen ciertas mejoras de rendimiento y construcción con relación al reactor Ågesta que, junto a progresos en el procedimiento de fabricación, se

espera reduzcan notablemente el costo del combustible. El diseño del conjunto combustible se caracteriza por una disposición en haz abierto y por la adopción de largas barras. La elevada relación característica entre la superficie de contacto del refrigerante y el combustible del reactor de agua pesada de vasija a presión permite que se introduzcan nuevas mejoras. Para los elementos combustibles con Zircaloy del reactor Marviken, se prevé que con un ligero enriquecimiento del 1,15 y del 1,3 % respectivamente alcanzarán un grado de combustión del orden de 13000 MWd/t, si el reactor funciona en condiciones de vapor saturado y sobresaturado. Se comparan los costos de

fabricación para diversos tipos de conjuntos combustibles.

El programa de desarrollo incluye experimentos en el interior y en el exterior del reactor con prototipos de elementos combustibles, así como investigaciones de algunas propiedades fundamentales del óxido de uranio y del Zircaloy como material de revestimiento. La memoria informa en particular sobre el resultado de investigaciones de la conductividad térmica y la composición subestequiométrica del óxido de uranio. Se describen los medios de investigación de que se dispone en las instalaciones del reactor R2 de Studsvik para ensayo de materiales.

# Développements récents des éléments combustibles français de la filière uranium naturel-graphite-gaz carbonique

par M. Salesse, J. A. Stohr, G. Jeanpierre\*

La politique choisie en France pour le développement des éléments combustibles destinés aux réacteurs de l'Electricité de France consiste à chercher, pour chaque pile nouvelle, à bénéficier au maximum des progrès techniques les plus récents en étudiant chaque fois un nouvel élément combustible permettant une puissance par canal aussi élevée que possible [1].

Les derniers éléments combustibles ainsi étudiés par le Commissariat à l'énergie atomique sont de deux types différents:

- Un élément à tube d'uranium fermé aux deux extrémités et refroidi extérieurement par des ailettes à profil chevron (fig. 1); ce type d'élément, retenu pour les réacteurs EDF2, EDF3 et EDF4 permet des puissances par canal supérieures à 600 kW pour des pressions de  $\text{CO}_2$  de l'ordre de 25 bars (tableau 1).
- Un élément à tube d'uranium ouvert, refroidi intérieurement et extérieurement, appelé "élément annulaire" (fig. 2 et 3); un tel élément, utilisable sous de fortes pressions, peut permettre des puissances par canal approchant 3 000 kW.

## UTILISATION DE TUBES MÉTALLIQUES EN ALLIAGE D'URANIUM

Le CEA a choisi, dès le départ de la filière EDF, de mettre l'uranium sous forme de tubes métalliques puis, pour chaque nouveau réacteur, d'essayer d'augmenter les diamètres et d'en diminuer les épaisseurs de paroi pour en tirer une puissance par unité de longueur de canal aussi forte que possible.

### Tubes fermés aux deux extrémités

On est ainsi passé des diamètres  $14 \times 35$  mm pour EDF1 à  $18 \times 40$  mm pour EDF2 et maintenant à  $23 \times 43$  mm pour EDF3 et EDF4. Ceci n'a été possible que grâce au développement des alliages uranium-molybdène [2 à 4], seuls capables de résister à la pression de 25 bars retenue pour ces quatre réacteurs, grâce à leur résistance mécanique et à leur résistance à l'irradiation particulièrement élevées [5]. Aux environs de  $500^\circ\text{C}$ , par exemple, leur vitesse de fluage est 100 fois moins élevée que celle de l'uranium faiblement

allié, traité  $\beta$ . Par ailleurs, leur microstructure, au-dessus de 1% de Mo, est constituée de fines lamelles alternées de phase  $\alpha$  et  $\gamma$  très favorable à la tenue sous irradiation. Enfin, ce type d'alliage peut tolérer, sans trop de dommages, de courtes incursions de température au-dessus de la limite de la phase  $\beta$ , alors que l'uranium faiblement allié, traité  $\beta$ , subit instantanément une modification complète de la structure dès qu'il est porté à une température supérieure à cette limite.



Figure 1. Élément combustible type EDF3, EDF4  
Gaine à ailettes chevrons à flancs plans, centreurs incorporés;  
tube d'uranium  $23 \times 43$  mm en alliage à 1,1% de Mo

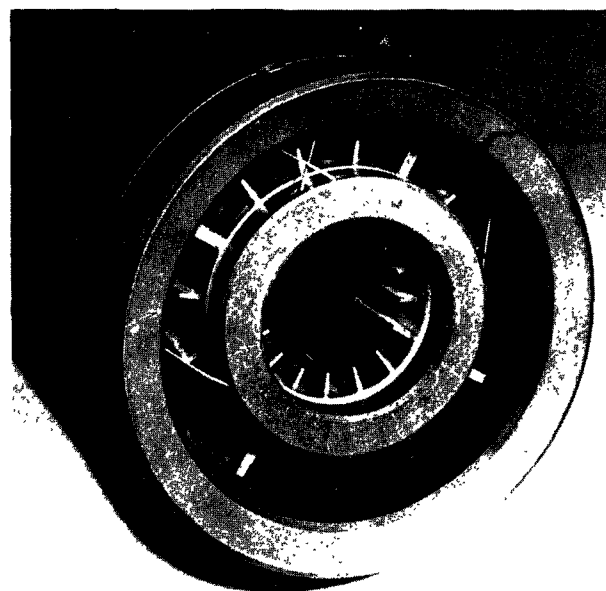


Figure 2. Élément combustible type annulaire à refroidissement externe et interne avec sa chemise en graphite  
Cet élément, à tube  $54 \times 70$  mm, est destiné à une irradiation expérimentale dans EDF2

\* Commissariat à l'énergie atomique.

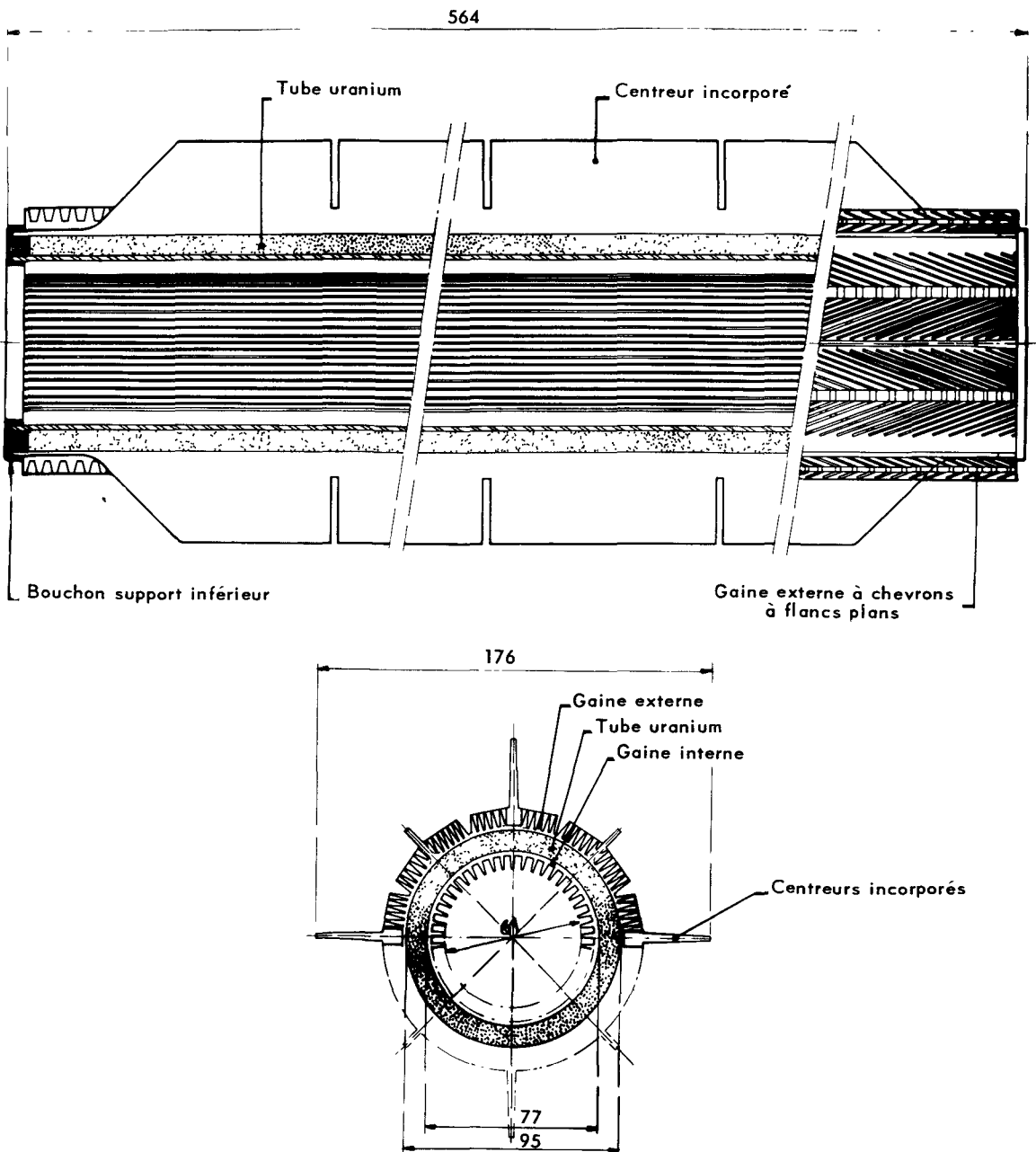


Figure 3. Plan de l'élément annulaire (projet INCA)

Gaine externe à ailettes en chevrons à flancs plans, centreurs incorporés; gaine interne à ailettes longitudinales; tube d'uranium  $77 \times 95$  mm en alliage traité en phase B

Des études sont maintenant en cours pour essayer d'améliorer encore la résistance mécanique à chaud ainsi que la résistance au gonflement de ces alliages par adjonction d'un troisième composant tel que Al, Si, Sn...

L'étude de la résistance des tubes à la pression extérieure a fait l'objet de deux types d'essais hors pile [6]: essais avec gradient thermique, le tube étant chauffé intérieurement par une chaufferette de graphite, et essais isothermes dans des fours spéciaux. Les résultats obtenus montrent que l'on peut classer les tubes en deux catégories, suivant leur épaisseur de

paroi: les tubes "épais", tel que le tube EDF2 et le tube EDF3 qui voient leurs diamètres diminuer lentement avec le temps, sans qu'il y ait jamais écrasement (fig. 4) et les tubes "minces" qui, après une certaine période de fluage progressif, s'écrasent tout à coup très rapidement (fig. 5).

Ces résultats sont en cours de vérification en pile, dans G2 et G3, où plus de 30 canaux à tubes enrichis ont été chargés, et dans EDF1, où 200 canaux spéciaux sont également en cours d'irradiation. D'ores et déjà on a enregistré des résultats très encourageants [7]. Par exemple dans G2 sous 15 bars, des tubes  $20 \times 28$  mm

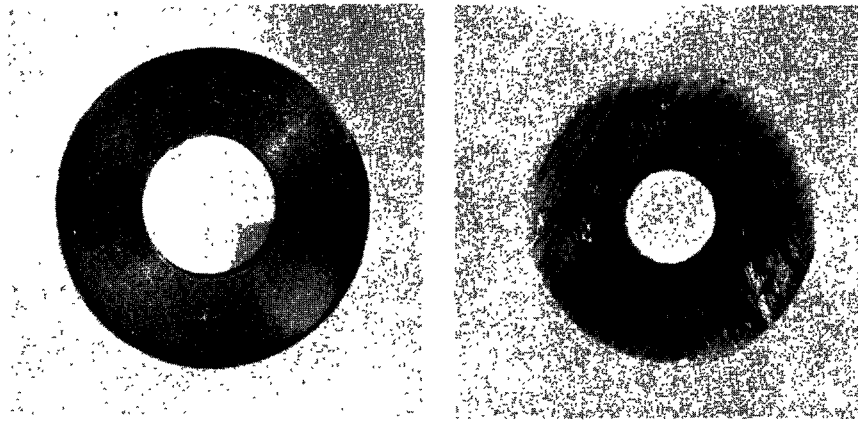


Figure 4. Tube d'uranium ( $18 \times 40$  mm) à 1,1% de molybdène, cyclé thermiquement aux environs de  $590^\circ\text{C}$  sous pression extérieure de 30 bars

a) Coupe avant cyclage; b) Coupe après 3 000 h de cyclage thermique

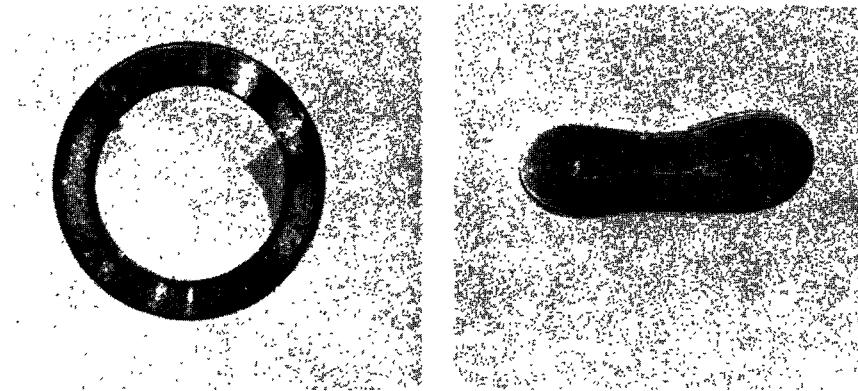


Figure 5. Tube d'uranium ( $25 \times 35$  mm) à 1,1% de molybdène, cyclé thermiquement aux environs de  $590^\circ\text{C}$  sous pression extérieure de 30 bars

a) Coupe avant cyclage; b) Coupe après 1 500 h de cyclage thermique

en U-Mo 1,5% enrichi à 1,6% ont atteint un taux d'irradiation de  $4\,960\text{ MWj/t}$ : on a noté une légère ovalisation et une diminution du diamètre extérieur comprise entre 1 et 2 mm au centre de la cartouche, mais pas de flèche ni de déformation de surface, ni de croissance des extrémités.

Rappelons que par ailleurs, à des températures et des pressions plus faibles, on a enregistré dans le réacteur expérimental EL3 des taux d'irradiation élevés sur des cartouches à 0,5% de Mo (avec et sans traitement thermique), à 1, 1,5, 2 et 3% (bruts de coulée): tous ces alliages ont été portés à plus de  $7\,000\text{ MWj/t}$  (et certains jusqu'à  $10\,500$ ) sans déformation d'ensemble importante: seule une légère flèche ou ovalisation est remarquée sur les tubes les plus fortement irradiés, mais il n'y a pas de croissance importante sous irradiation et la surface, interne et externe, est restée lisse (sauf dans le cas de cartouches en U-Mo 0,5% portées à  $5\,500\text{ MWj/t}$ , où il a été noté une "peau d'orange" sur la surface interne du tube).

#### Tubes ouverts, refroidis intérieurement et extérieurement

Les tubes fermés ont malheureusement une limite inévitable d'utilisation: celle de leur écrasement par fluage lorsque, à épaisseur donnée, on augmente leurs diamètres et la pression du gaz caloporteur. Cette considération a amené l'EDF et le CEA à lancer le projet INCA [1] dans lequel les "éléments annulaires" (fig. 3) sont à tube d'uranium de diamètre  $77 \times 95$  mm ouvert à ses deux extrémités et dans lequel la pression du gaz est de 40 bars.

Les alliages uranium-molybdène ne sont plus indispensables pour de tels tubes, puisque la résistance mécanique devient un facteur secondaire. Comme ils présentent une absorption neutronique relativement élevée, on cherche à les remplacer par des alliages à faible teneur. Les premiers alliages essayés [8-10] sont du type Sicral F 1, Sicral F 2 et U-Cr. Ils sont destinés soit à la trempe directe (eau ou huile), soit à la trempe isotherme et vont être irradiés, dès le démarrage

Tableau 1. Caractéristiques et performances des éléments combustibles français de la filière uranium naturel-graphite – gaz carbonique

	EDF1	EDF2	EDF3 et EDF4	Élément annulaire (projet INCA)
Pression de CO <sub>2</sub> (bars)	25	25	26,5	40
<i>Combustible</i> Alliage . . . . .	U-Mo 0,5%	U-Mo 1%		U faiblement allié
Diamètres (mm) . . . . .	14×35	18×40	23×43	77×95
Section droite (cm <sup>2</sup> ) (c <sup>2</sup> m) . . . . .	8	10	10	25
Puissance spécifique max. (MW/t) . . . . .	4,4	5,8	6	11
<i>Gaine</i> Type d'ailettes . . . . .	Longitudinal	Chevron hélicoïdal	Chevron flancs plans	Ext.: chevron Int.: longitudinal ou corrugations
Flux thermique super- ficiel max. (W/cm <sup>2</sup> ) . . . . .	56	82	81	Ext.: 105 Int.: 70
<i>Élément</i> Support individuel . . . . .	Pas de support	← Chemise graphite →		
<i>Combustible</i> Longueur totale (cm) . . . . .	60	60	60	60
Nombre par canal . . . . .	15	12	15	15
Puissance totale pour un canal central (kW) . . . . .	380	500	660	2 980

d'EDF 2, sous forme d'éléments annulaires 54×70 mm (fig. 2). Par ailleurs, le CEA étudie aussi des alliages dits "autotrepants", qui éviteraient les inconvénients de la trempe. Des cartouches de ces alliages sont en cours d'irradiation dans EL3.

#### GAINES A AILETTES CHEVRON

Les performances thermiques assez remarquables de ce type de profil sont étudiées dans un autre rapport [11]. Rappelons-en ici un autre avantage, très important [12]: la symétrie des écoulements qui confère aux éléments combustibles une grande stabilité, comme l'ont montré tous les essais faits jusqu'à présent à froid ou à chaud et sous les débits gazeux les plus variés: aucune vibration importante, ni aucune tendance à la rotation n'ont été décelées. Il en résulte que le support inférieur de la cartouche et son dispositif de centrage peuvent être simples et ne pas pénaliser les performances aérodynamiques et neutroniques du canal.

La tenue au cyclage thermique [13] des gaines EDF2, EDF3 et EDF4 a été étudiée dans 5 boucles conçues pour cette étude. On a utilisé deux types de cyclage: violent, amplitude 450 °C ± 50 °C et vitesse de refroidissement sur ailette de 80 °C durant la première seconde, et faible, amplitude 450 °C ± 420 °C et vitesse de refroidissement de 2 °C durant la première seconde. Dans les deux cas les mêmes déformations de gaine ont été obtenues: avec le cyclage faible il faut simplement multiplier le nombre de cycles par 20 pour avoir approximativement les mêmes résultats qu'avec le cyclage violent.

Le profil EDF2, à ailettes hélicoïdales de hauteur relativement faible (6 mm), n'a pas présenté de difficulté au cyclage thermique. Par contre le type de profil retenu pour EDF3 et EDF4, dit à "flancs plans" a nécessité une étude poussée pour éviter le frisage du sommet des ailettes. En effet, celles-ci sont rectilignes, relativement hautes (8 mm), longues et fines (0,5 mm

au sommet), facteurs tous défavorables à la tenue au cyclage thermique. On a trouvé une solution en diminuant la longueur de ces ailettes (par augmentation du nombre de secteurs—porté à 8 au lieu de 6 dans EDF2—et de l'angle des ailettes par rapport à l'axe de la gaine) et en ménageant au sommet de celles-ci, sur une hauteur de 2 mm, des saignées convenablement étudiées (fig. 1).

Par ailleurs un progrès important a été fait entre EDF2 et EDF3: les centreurs, destinés à maintenir la cartouche au milieu de sa chemise, ont été incorporés à la gaine. On file une ébauche, comprenant 4 grandes ailettes longitudinales, puis on usine les petites ailettes d'une part, les centreurs d'autre part. Ce dernier usinage a dû être soigneusement étudié pour éviter deux phénomènes fâcheux au cyclage thermique: a) la rupture des soudures de bouchon au droit des centreurs, due aux efforts que ceux-ci, lorsqu'ils sont prolongés jusqu'aux extrémités de la cartouche, viennent exercer sur le cordon de soudure. Ceci est maintenant évité en leur donnant un profil convenable aux deux extrémités; et b) la tendance au frisage du sommet des centreurs, évitée en les coupant en 4 tronçons, séparés par une fente de quelques millimètres de largeur.

Au total les avantages actuels du profil "chevron à flancs plans" sont tels que, pour le projet INCA d'élément annulaire 77×95 mm, on n'a pas hésité à le choisir pour la gaine externe, qui aura 16 ou 24 secteurs et 4 centreurs incorporés.

#### CHEMISES EN GRAPHITE

A partir d'EDF2, les éléments combustibles français de la filière comportent une chemise en graphite, ce qui limite les efforts verticaux auxquels ils sont soumis et leur assure une double sécurité: vis-à-vis du déchargement, qui reste toujours possible même s'ils sont déformés, et vis-à-vis des manutentions en pile, puisqu'ils ne sont pas saisis directement par la pince de déchargement et qu'ils sont protégés contre les chocs.



On estime que la présence de ces chemises devrait permettre le réarrangement des cartouches irradiées, d'où un gain possible important en durée de vie totale d'une charge donnée.

A ces avantages généraux s'ajoutent, pour EDF4 et le projet INCA, une nécessité particulière: dans ces deux réacteurs le sens de circulation gazeuse est en effet inversé par rapport aux réacteurs précédents, le CO<sub>2</sub> circulant de haut en bas à l'intérieur des canaux. Il en résulte d'une part que les efforts aérodynamiques du gaz sur les cartouches viennent s'ajouter—au lieu de se retrancher—à la pesanteur, d'autre part que les cartouches les plus chaudes sont celles du bas des canaux. Des supports individuels de cartouche sont donc pratiquement indispensables pour de tels réacteurs, si l'on ne veut pas que les éléments du bas s'écrasent sous le poids des éléments situés au-dessus.

### PROBLÈMES PARTICULIERS AUX ÉLÉMENTS ANNULAIRES

Le premier problème que posent les éléments annulaires est celui du comportement de leur gaine interne, tant durant l'opération de gainage que durant le fonctionnement en pile [14]. En effet, le coefficient de dilatation de la gaine étant supérieur à celui de l'uranium, si l'on gaine l'élément combustible à 400 °C puis qu'on le laisse refroidir, la gaine interne risque de décoller de l'uranium, si une pression suffisante ne vient pas l'appliquer. Cette pression est donnée par la formule:

$$p = \frac{2 n e}{D}$$

$e$  est l'épaisseur de la gaine,  $D$  son diamètre et  $n$  la contrainte interne due à la déformation élastique nécessaire pour rattraper le jeu uranium-gaine.

Pour les éléments du projet INCA, la forte pression envisagée (40 bars) et le fort diamètre intérieur (75 mm) font que la valeur de  $n$  correspondant au décollage est assez élevée (7,5 kg/mm<sup>2</sup>), ce qui ne peut être obtenu que nettement en-dessous de 100 °C quel que soit le jeu initial entre la gaine et l'uranium après l'opération de gainage et compte tenu de la plasticité du magnésium. Comme la température d'entrée du gaz est supérieure à 200 °C, il n'y a donc dans ce réacteur aucun risque de décollement de la gaine interne en fonctionnement normal.

Le second problème est celui de l'extrémité inférieure de la cartouche, qui doit résister aux importantes forces verticales mentionnées ci-dessus. Or, la surface portante à la base du tube uranium est faible par rapport aux éléments types EDF2-EDF4, puisqu'il n'y a pas de pastille fermant le tube et que l'on doit ménager

l'espace de deux cordons de soudure au lieu d'un. Des études particulières sont donc en cours pour renforcer cette extrémité inférieure. Elles ont d'ores et déjà abouti à des solutions satisfaisantes.

D'autres problèmes se posent pour le fonctionnement des éléments en pile: en particulier la température maximum que l'on peut tolérer sur la gaine interne et la chute de température au contact entre les gaines interne et externe et l'uranium. Ce dernier facteur, en particulier, demande à être serré de très près car tout l'équilibre thermique entre la fraction de chaleur dégagée à l'intérieur du tube et celle dégagée à l'extérieur en dépend: les études [15] ne doivent plus se limiter comme pour les tubes fermés aux conditions de l'élément le plus chaud, mais à celles de tous les éléments de haut en bas du canal.

Enfin se pose le problème du prix de revient de ces éléments combustibles. Les premiers essais effectués montrent qu'il ne devrait pas y avoir de problèmes sérieux pour la fabrication des gaines ainsi que pour la coulée et le traitement thermique des tubes uranium: les taux de rebuts obtenus lors de ces opérations sont d'ores et déjà acceptables. L'usinage interne des tubes présente des difficultés qui augmenteront le prix de revient. Cependant, compte tenu du poids d'uranium contenu dans chaque élément (25 kg environ pour le tube INCA), le prix de revient ramené au kilogramme contenu devrait être inférieur à celui des éléments plus classiques, type EDF2 par exemple.

### CONCLUSION

La politique choisie en France pour le développement de la filière uranium naturel-graphite-CO<sub>2</sub> consiste à essayer de pousser cette filière à son degré ultime de simplification, par réduction du nombre de canaux et du nombre d'éléments.

Cette politique conduit en ce moment le CEA et l'EDF à étudier le projet INCA de réacteur à éléments combustibles annulaires. Ces éléments demandent une somme très importante d'études, dans tous les domaines, mais l'effort entrepris devrait trouver sa récompense dans le saut en avant, la "mutation" qu'il peut permettre de faire faire aux réacteurs EDF.

Par ailleurs, cet effort sur l'élément annulaire ne signifie nullement que les éléments plus classiques à tubes fermés type EDF2-EDF4 soient abandonnés: nous avons vu en particulier que les études se poursuivent pour améliorer la résistance des tubes d'uranium ainsi que les performances et la robustesse des gaines chevron. Des éléments plus poussés que l'élément EDF3-EDF4 peuvent donc être envisagés, lorsque ces études auront abouti et qu'une expérience plus complète de la tenue des éléments sous irradiation aura été acquise.

## BIBLIOGRAPHIE

1. Bourgeois, J., et Saitcevsy, B., *Développement des réacteurs à uranium naturel et graphite*, Voir les présents Actes, P/36, vol. 5.
2. Lehmann, J., et Azam, N., *Germination des phases B et  $\alpha$  dans les alliages U-Mo*, JMN 10, n° 2, 73 (1963).
3. Lehmann, J., et Decours, J., *Morphologie du pseudo-grain  $\alpha$  des alliages U-Mo dans un état proche de l'équilibre*, JMN (1964).
4. Lehmann, J., et Decours, J., *Propriétés des alliages U-Mo de faibles teneurs (0.5 à 3%) utilisables comme matériaux combustibles*, Rapport CEA.
5. Stohr, J. A., *Les éléments combustibles des réacteurs modérés au graphite refroidis au CO<sub>2</sub> sous pression*, Atompraxis, 71<sup>e</sup> année, n° 5 (mai 1961).
6. Delpeyroux, P., Sifferlen, R., Thomas de Montpreville, C., et Viallet, H., *Tenue des tubes uranium métallique à la pression extérieure*, Rapport CEA.
7. Englander, M., *Effets de l'irradiation neutronique sur divers combustibles de la filière graphite-gaz*, Voir les présents Actes, P/97, vol. 11.
8. Aubert, H., et Gerland, J., *L'affinage du grain de l'uranium à l'aide de faibles additions et de traitements thermiques*, Mémoires Sc. Rev. Métallurgie, LVI, n° 4 (1961).
9. Aubert, H., *Alliage U-Cr à 0,1% en poids de chrome*, Mémoires Sc. Rev. Métallurgie, LVIII, n° 4 (1961).
10. Laniessé, J., et Aubert, H., *Développement récent des alliages d'uranium à faibles teneurs*, Rapport CEA.
11. Gelin, P., et Milliat, J. P., *Etudes aérodynamiques et thermiques des gaines d'éléments combustibles refroidis par gaz*, Voir les présents Actes, P/50, vol. 8.
12. Boussard, R., et Jeanpierre, G., *Les éléments combustibles français de la filière à uranium naturel, graphite et CO<sub>2</sub>—Expérience acquise—Perspectives d'avenir*, IAEA, Conf. Vienne (4-10 juin 1963).
13. Gauthron, M., Boudouresques, B., et Delpeyroux, P., *Contribution à l'étude de la déformation des gaines et ailettes pour élément combustible de réacteur graphite-gaz au cours du cyclage thermique*, Rapport CEA.
14. Boudouresques, B., et Lestiboudois, G., *Etude de la tenue des gaines internes pour élément à refroidissement interne et externe*, Rapport CEA.
15. Faussat, A., Michel, M., et Levenes, G., *Etude de la chute thermique au contact uranium gaine pour les éléments combustibles de réacteur graphite-gaz*, Rapport CEA.

## ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/60 France

## Recent developments concerning French fuel elements used in natural uranium-graphite-carbon dioxide reactor systems

By M. Salesse et al.

The latest fuel elements studied by the French Atomic Energy Commission are of two different types:

(a) A tubular uranium element closed at both ends and cooled externally, which will withstand a maximum specific power of the order of 6 MW/tonne;

(b) An open tubular uranium element cooled both internally and externally, called an "annular element", which will withstand a specific power of over 12 MW/tonne.

The two types of element have the following common characteristics:

(i) The can, for external cooling, has herring-bone type fins. This type of profile has recently been vastly improved giving an increase in its thermal efficiency and has the important advantage of avoiding vibration of the element, but there are problems of resistance to thermal cycling which have required considerable study.

(ii) The fuel rods are placed inside graphite jackets; this limits the vertical forces to which they are subjected and protects them during charging and discharging.

On the other hand, these elements present very different problems as far as the following points are concerned:

(a) The characteristics required of the uranium tubes, apart from a good dimensional stability during

irradiation in both cases, are, for closed tubes, a very high resistance to external pressure and, for the annular elements, a low neutron absorption. Thus it has been necessary to develop a suitable type of alloy for each case.

(b) A possible loosening of the can during thermal cycling; this is peculiar to the internal can of the annular element and has required much research work.

(c) The exact temperature drop at the contact between the uranium and the can and the strength of the lower end of the cartridge are points which are increasingly important for the annular element.

The annular element thus calls for considerable development work. This work is justified by the big step forward which will result in the EDF reactors owing to their high specific power and to the high weight of uranium in each cartridge.

A/60 Франция

## Последние разработки тепловыделяющих элементов для уран-графитовых реакторов, охлаждаемых углекислым газом во Франции

M. Салес et al.

Последние тепловыделяющие элементы, изучаемые Комиссариатом по атомной энергии,

принадлежат к двум различным типам:

а) Элемент в виде трубки из урана, закрытой с обоих концов, с внешним охлаждением, который позволяет получать максимальную удельную мощность порядка 6 *Мвт/т*.

б) Элемент в виде открытой трубки из урана с внутренним и внешним охлаждением, называемый «кольцевым элементом», который позволяет получать удельную мощность больше 12 *Мвт/т*.

Оба эти типа тепловыделяющих элементов имеют общие характеристики:

— оболочка с внешним охлаждением снабжена спиральными ребрами. Такой профиль, недавно значительно усовершенствованный в отношении теплового к. п. д., позволяет устранить вибрации тепловыделяющего элемента, но при этом возникают проблемы стойкости оболочки тепловым циклом, требующие углубленного изучения;

— топливные стержни помещаются внутри графитовых оболочек, которые предохраняют их от действия перпендикулярных сил и защищают их во время загрузки и разгрузки.

Эти два типа тепловыделяющих элементов ставят различные проблемы, касающиеся следующих моментов:

1. Урановые трубки должны обладать высоким сопротивлением внешнему давлению в случае закрытых трубок и слабым поглощением нейтронов в случае кольцевых тепловыделяющих элементов (разумеется, в обоих случаях они должны обладать хорошей размерной стабильностью под действием облучения). Поэтому для каждого из этих типов тепловыделяющих элементов необходимо было разработать соответствующие сплавы.

2. Возможное отслаивание оболочки в тепловом цикле, свойственное внутренней оболочке кольцевого тепловыделяющего элемента, требует углубленного изучения.

3. Кольцевой тепловыделяющий элемент выдвинул и другие сложные проблемы. К ним относятся падение температуры при контакте урана с оболочкой и сопротивление нижнего конца тепловыделяющего элемента.

В итоге можно сказать, что кольцевой тепловыделяющий элемент требует дополнительной разработки. Эта разработка находит свое оправдание в том «скачке» вперед, который он позволяет сделать реакторам EDF благодаря большой удельной мощности и высокому содержанию урана в тепловыделяющем элементе.

## Desarrollos recientes en los elementos combustibles franceses del sistema uranio natural-grafito-dióxido de carbono

por M. Salesse *et al.*

Los últimos elementos combustibles estudiados por el Commissariat à l'Énergie Atomique son de dos tipos diferentes:

a) Un elemento tubular de uranio cerrado por los dos extremos y refrigerado exteriormente, que permite obtener potencias específicas máximas del orden de 6 MW/t;

b) Un elemento tubular de uranio abierto, refrigerado interiormente y exteriormente llamado «elemento anular», que puede permitir potencias específicas superiores a 12 MW/t.

Estos dos tipos de elementos poseen características comunes:

i) La vaina, para la refrigeración externa, lleva aletas en espiga. Este tipo de perfil que ha recibido recientemente notables mejoras aumentando su eficacia térmica, tiene la gran ventaja de evitar las vibraciones de los elementos, pero ha planteado problemas tecnológicos de resistencia al ciclado térmico que es necesario estudiar a fondo.

ii) Los elementos se colocan en el interior de camisas de grafito, que limitan los esfuerzos verticales a que están sometidos y los protege durante las operaciones de carga y descarga.

Por otra parte estos dos tipos de elementos plantean problemas muy diferentes en relación con los puntos siguientes:

a) Las propiedades que se exigen a los tubos de uranio—además, por supuesto, de una buena estabilidad dimensional bajo irradiación en los dos casos—son, en el caso de tubos cerrados, una excelente resistencia a la presión exterior y en el caso de elementos anulares una débil absorción de neutrones. Ha sido pues, necesario desarrollar, para cada caso, un tipo apropiado de aleación.

b) La posible separación de la vaina en el ciclado térmico, que es especial en la vaina interna del elemento anular, necesita estudiarse a fondo.

c) La caída de temperatura en el contacto entre el uranio y la vaina y la resistencia de la extremidad inferior del elemento son cuestiones que presentan dificultades mayores en el elemento anular.

En resumen, el elemento anular necesita de un esfuerzo importante. Este esfuerzo encuentra su justificación en el avance que puede suponer para los reactores EDF gracias a su elevada potencia específica y a su peso elevado de uranio por elemento.

# The development and evaluation of uranium Magnox fuel elements

By J. W. Hughes,\* G. H. Inglis, C. H. Jones,\*\* and J. Price\*\*\*

The early development work on the uranium Magnox fuel elements for the UK gas-cooled reactors was directed mainly towards their metallurgical behaviour under irradiation and to their thermodynamic performance. Extensive mechanical testing under simulated environmental conditions commenced in 1959 when, following irradiation trials on prototype elements, two new problems were revealed [1]. Polyzoal fuel elements with helical finning were not stable when stacked one upon the other in a vertical channel and the movements induced by the gas flow soon produced appreciable damage. It also became apparent that the gas forces imposed on the heat transfer surface would necessitate redesigning part of the surface to avoid unacceptable deformations. These problems had not arisen on the circumferentially finned elements previously irradiated in the Calder Hall reactors. New techniques of mechanical testing were evolved to study the effects of gas forces and these are discussed in some detail in this paper. Methods of analysis are outlined and the criteria for acceptance of a design of fuel element are given. The problems of compression and element bow associated with stacking are also described and some idea of the work involved in the development and proving of a fuel element is given. Fuel elements with helical finning and those with herringbone or chevron finning are both discussed.

## FUEL ELEMENTS WITH HELICAL FINNS

### Stability

The polyzoal fuel element with helical finning shown in Fig. 1a was found to be aerodynamically unstable in a reactor environment, exhibiting a violent precessional motion which brought the splitters into intermittent contact with the channel wall. This behaviour caused gross damage to the element splitters and braces and led to early fatigue failure of the can.

Theoretical analyses of the problem were of limited application in view of the complex nature of the flow pattern; evaluation therefore involved the use of experimental facilities. Two types were used, one in which the forces acting upon the element when posi-

tioned in a moving gas stream were measured, and the other in which visual observation of the behaviour of a stack of elements under simulated flow conditions could be made.

The forces arising when an element is displaced from the channel centre line, as derived from a force measuring facility are shown in Fig. 2a, the component of force perpendicular to the direction of displacement being responsible for the observed precessional motion. Of particular interest is the significant reduction in the magnitude of these forces, when the splitter is castellated by reducing its height between braces to increase the clearance with the channel wall. Element distortions, such as bow and asymmetries arising from manufacturing tolerances, introduce additional forces which do not vary with element position, as do the displacement forces. They are unidirectional and depend only upon the magnitude and mode of the particular distortion or asymmetry.

During the early evaluation period the stability criterion adopted was that there should be no movement of the fuel element, otherwise lengthy endurance and irradiation trials would be required. Examination of the displacement force pattern indicated three possible methods of attaining stability:

- (a) by transforming the pattern into one which would give a self-stabilizing effect;
- (b) by reducing the disturbing forces to zero;
- (c) by providing a force greater than the disturbing forces and so maintain the element in contact with the channel wall.

Force measurement work showed that (a) could only be achieved with a major change of fuel element geometry. Measurements on elements with modified splitter geometries indicated how (b) might be achieved but this approach was not pursued because the forces were found to be very sensitive to small changes of splitter geometry.

The provision of an overriding force to provide stability followed two parallel lines of development, one in which the force was provided aerodynamically, for example by creating differential pressures across the element, the other mechanically using a spring. To ensure complete stability a force which could overcome both the displacement and distortion forces had to be provided. This necessitated comprehensive measurements to assess the magnitude of the forces produced

\* The Nuclear Power Group, Knutsford, Cheshire.

\*\* U.K. Atomic Energy Authority, Springfields, Lancashire.

\*\*\* English Electric Co. Ltd., Whetstone, Leicestershire.

1. SEALED FUEL ELEMENT CAN.
2. CUP.
3. CONE.

4. SPRING ARM SPIDER.
5. "W" BRACE.
6. RING BRACE.

7. BOX BRACE.
8. SPLITTER BLADE.
9. ANTI-BOWING LUG.

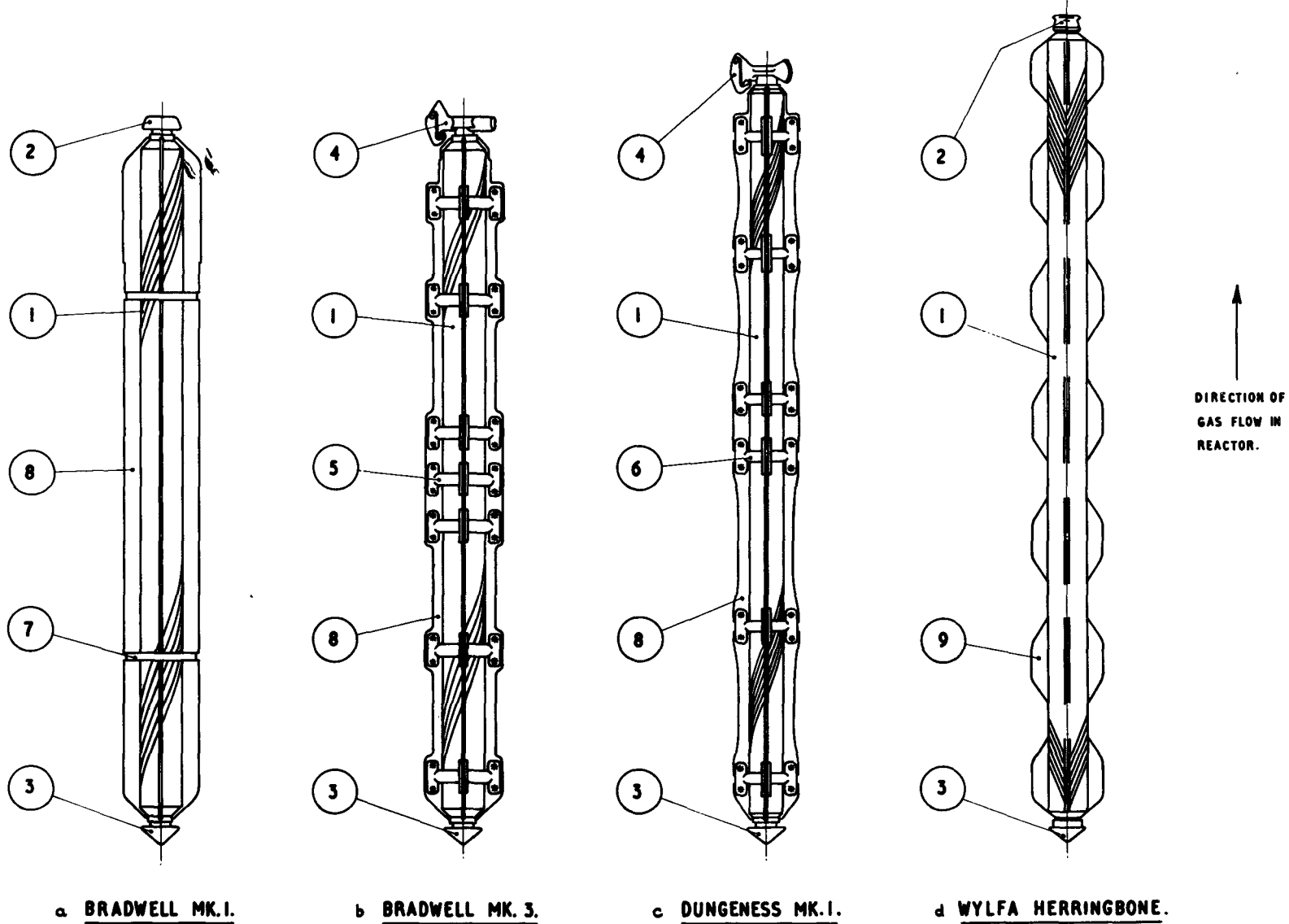


Figure 1. Magnox fuel elements

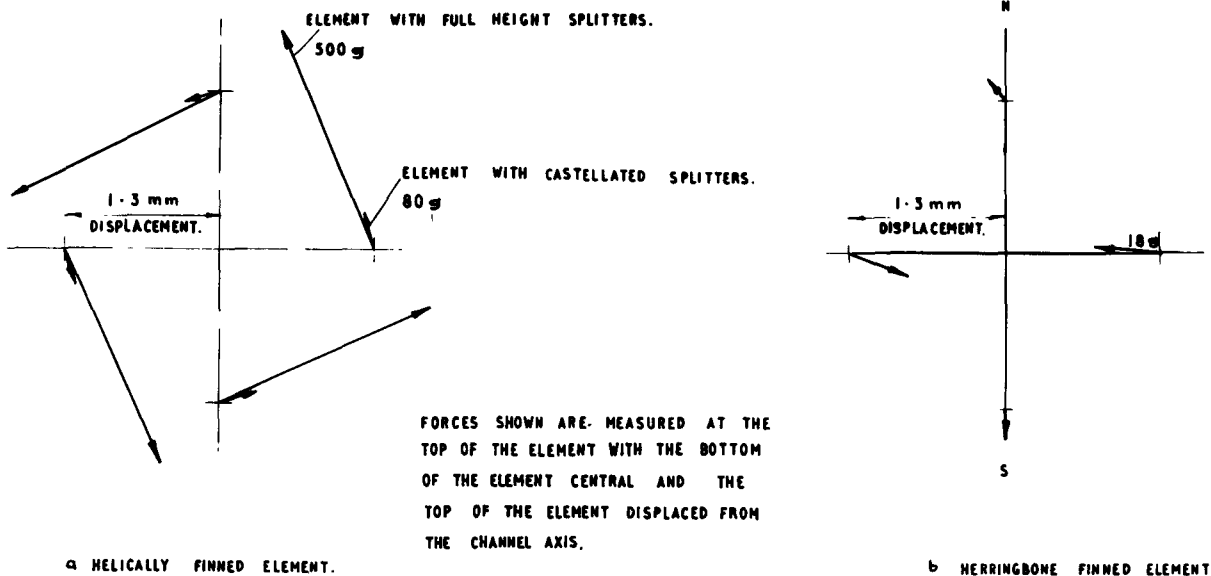


Figure 2. Displacement force patterns

at the top and foot of an element since both contribute to the forces obtaining at a junction. Analysis of these data using methods of superposition permitted calculation of the overriding force required under the worst possible element attitudes for bow and displacement together with the most adverse combination of element and channel manufacturing tolerances and wear. It is noted that any stabilizing device was also subject to severe design limitations in view of its possible adverse effects upon heat transfer and pressure drop, nuclear characteristics, element length, handling characteristics and endurance.

An aerodynamic solution was developed to the stage where it satisfied the stability criterion subject to endurance endorsement. The solution ultimately adopted, however, was the mechanical device used in combination with a splitter with a castellated profile (Fig. 1b). This solution has been proven by considerable reactor service since its adoption. The spring is designed to give a force when new of between 3 and 4 kg which ensures that the force of about 1–1.5 kg required for stability under all service conditions is available after thermal and irradiation relaxation of the spring has occurred.

#### Endurance

Endurance tests, first used to investigate the effect of gas forces on the early designs of splitter, showed that severe splitter waving occurred. This was overcome without loss of heat transfer by reducing the splitter height between braces, giving the characteristic castellated profile mentioned earlier. The change concentrated gas forces at brace positions and suitable designs of brace were then developed [2] using endurance tests, component creep tests and exploratory measurements of the forces acting on the splitter. To ensure that gas forces would not precipitate a reduction in support against fuel element bowing or cause

significant reduction in heat transfer, splitter/brace assemblies were designed so that the splitter tip would not be displaced by more than 4 mm from its nominal position as a result of gas forces.

In an endurance test, a stack of fuel elements in a vertical graphite lined channel is exposed to  $\text{CO}_2$  gas at reactor pressure and at temperatures between 430 and 500°C with a flow exceeding that in the reactor. Creep deformation is measured at suitable time intervals. Accelerated tests of 2000 hours or more are used to represent the fuel element life of about 25000 hours in relation to creep deformation, plastic strain and high frequency fatigue. Separate tests are mounted for splitters and fins because of the temperature difference of 50°C or more between them in the reactor. Tests at low acceleration establish the validity of the creep acceleration factors employed.

Endurance test data obtained on fuel elements at a uniform temperature and at magnified stress are interpreted for the reactor conditions with the aid of creep data and simple beam theory. Using a simplified form  $\dot{\epsilon} = K\sigma^n$  of the law for Magnox secondary creep [3], where  $\dot{\epsilon}$  is the strain rate,  $K = \exp(a - bT^{-1})$ ,  $a$  and  $b$  being constants depending on the material,  $\sigma$  is stress and  $n$  a constant, Anderson [4] showed that the maximum deflection of a beam is  $K\phi\dot{\epsilon}_T f(n)$ , where  $\phi$  depends on the geometry,  $f(n)$  depends on the boundary conditions and to a lesser extent on the value of  $n$ ,  $\dot{\epsilon}_T$  is the strain rate evaluated at a particular representative stress.

Numerous tests to measure steady gas forces operating on fuel elements and pressure plots across splitters have confirmed that, over a wide range of Reynolds number, the form of the loading distribution is constant but its magnitude is proportional to the mean velocity head of the fluid flow,  $H$ . An "acceleration factor due to stress" can then be defined as  $A_\sigma = F^n$  where  $F = H_{\text{rig}}/H_{\text{reactor}}$ , and a corresponding

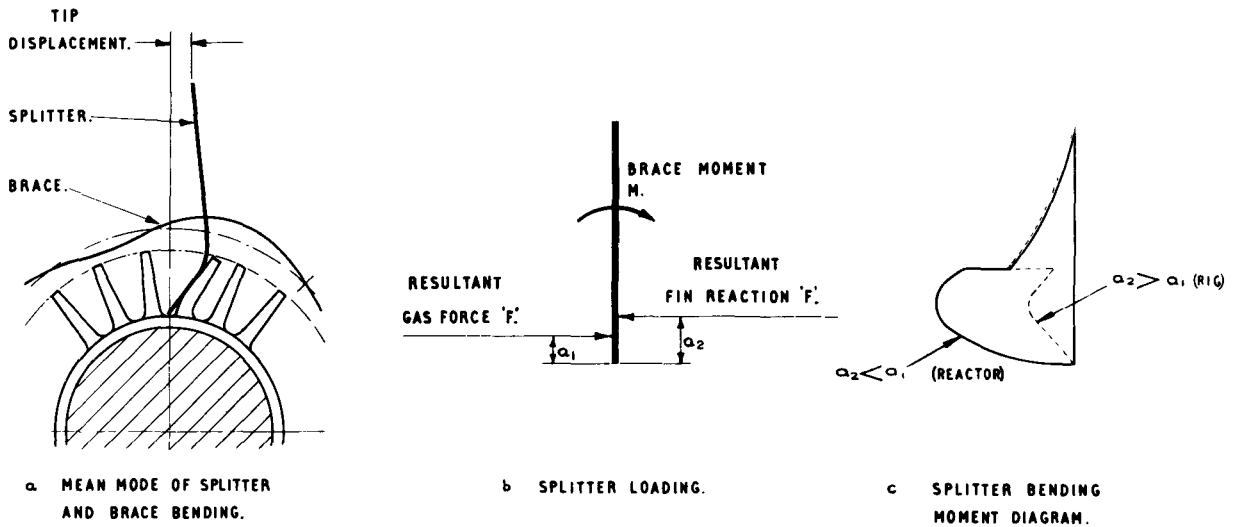


Figure 3. Deformation of splitter/brace structure showing effect of fin strength

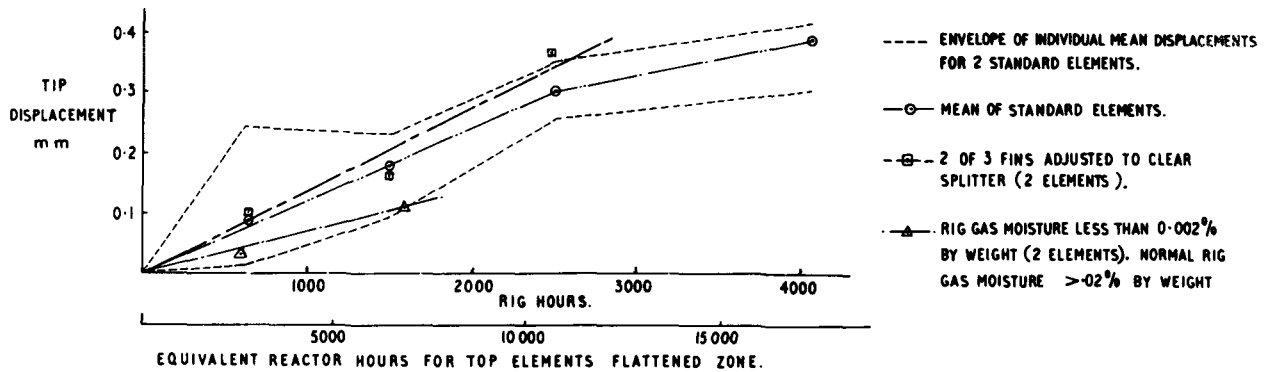


Figure 4. Splitter displacement for Trawsfynydd elements

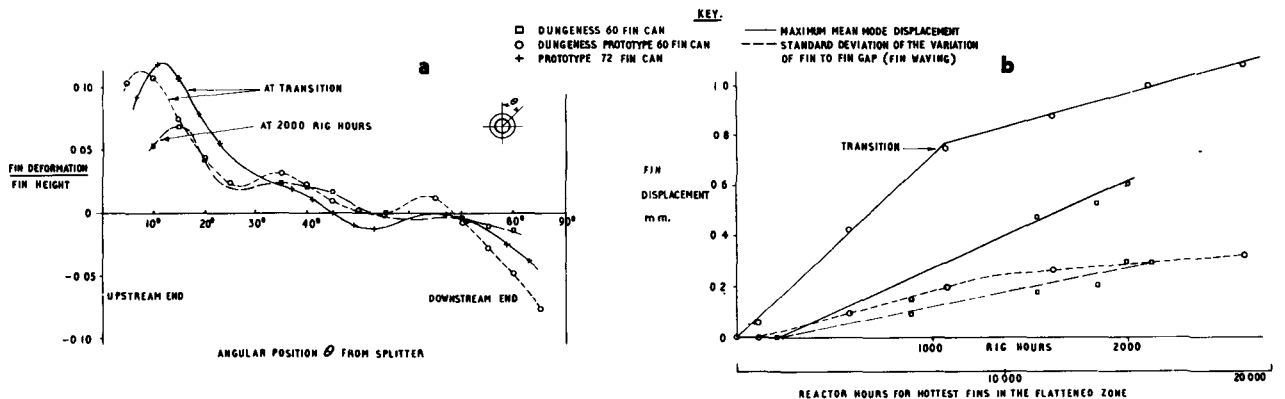


Figure 5a. The mean mode of fin deformation for helically finned elements

Figure 5b. Growth of fin deformation for Dungeness elements

“acceleration factor due to temperature” as  $A_T = \exp [b(T_{\text{reactor}}^{-1} - T_{\text{rig}}^{-1})]$ . The over-all acceleration is  $A = A_\sigma \times A_T$ .

The creep rates for Magnox AL80 are simply defined as above but heat treated Magnox ZR55, from which most splitter/brace assemblies are made, exhibits hydriding which causes the creep rate to diminish steadily to a very low value after some 5000 hours and the derivation of acceleration factors is more complex. Minimum creep rate data for heat treated Magnox ZR55 is used and the validity of doing so has been confirmed by furnace and endurance tests at different accelerations and in CO<sub>2</sub> with moisture contents of less than 0.002 % by weight and more than 0.02 % by weight at reactor pressure.

Figure 3a shows the mean mode of splitter and brace deformation as found in an endurance test. The centre of pressure of the gas force is very near the splitter root as shown in Fig. 3b; it is balanced by a fin reaction force and a brace moment. In the test fins will be stronger relative to splitters than in the reactor where for the third element from the top the effective fin temperature may be 50–70°C higher than that of the splitter and in consequence the fin reaction will be developed nearer the splitter root in the reactor than in the test. Figure 3c shows the difference between the bending moment diagrams in the test and in the reactor due to this. The reduced reactor fin support can be represented in an endurance test by a reduction in the number of fins in contact with the side of the splitter, thus replacing temperature acceleration by stress acceleration.

Other forms of deformation are as important as the mean mode and arise due to asymmetries, such as the spring arm spider, or to fuel element eccentricity in the channel. Figure 4 shows the effect of all modes on the splitter tip displacement of a typical element, for which gas forces would cause a maximum splitter tip displacement of 0.6 mm in 25000 hours.

The background to the problem of fin distortion and the methods of evaluation have been discussed previously [1,2]. It will suffice here to recall that the purpose of the out-of-pile programme was to find how fin distortion grows, to predict end-of-life distortion so that the effects on heat transfer properties could be assessed, and ultimately, to enable fin design to be optimized for any reactor. Figure 5a shows the mean mode of fin deformation which results from creep under gas loading. The fins deform most near their upstream ends where they lean downstream; deformation is small at mid-quadrant and changes direction at the upstream end. Figure 5b shows that the mean mode for the prototype Dungeness can grow uniformly with time until the tip displacement reaches a transition point at about  $0.1 \times$  fin height, after which growth proceeds at a much lower rate. The shape and growth of the mean mode is similar for several designs. It is noted in Fig. 5b that the stronger fin of the Dungeness production can has not reached transition deformation. Tests with Perspex and with wax models show that after transition, fins group together and some fins

wave to and fro, showing that the loading on each fin depends on the shape of its neighbours.

Another significant mode of deformation occurs when cans are pressurized and small kinks appear in the fins in the planes of anti-ratcheting grooves. These kinks grow due to the combined effect of gas load and thermal cycling strains. Gas load also causes local deformation in the vicinity of braces and the growth of initial imperfections. Pressurizing kinks grow at a rate which diminishes with time as indicated by the standard deviation curve for the Dungeness prototype can in Fig. 5b.

It can be shown that a tapered fin with a tip to root temperature gradient creeps as though it were all at the mean of the root and tip temperature, and since acceleration factors can be adjusted to allow for axial and circumferential temperature variations, then deformation may be predicted for any position on the can. Figure 5b shows, for example, that fins will just reach transition deformation on elements having the most severe duty in Dungeness. Heat transfer tests on elements representing the deformation beyond transition indicate a deterioration of minimum heat transfer of less than 5 %.

### Fatigue

A study has been made of the gas induced vibrations and of the fatigue properties of fuel element materials, in both specimen and component form, to find whether fatigue failure of fins, splitters or braces could occur. The amplitude and frequency of vibrations were measured by conventional strain gauge techniques in rigs with gas at reactor flow conditions. The results showed that fluctuating stresses were small, typical values being  $\pm 1.5$  kg/cm<sup>2</sup> in the 1000 c/s range for fins and  $\pm 1.5$  kg/cm<sup>2</sup> at lower frequencies for splitters and for braces. The highest mean stress measured was about 8.5 kg/cm<sup>2</sup>. Comparison of these data with the fatigue properties of the material indicated that there was little risk of failure. Unfortunately, this technique of evaluation is not entirely satisfactory since existing fatigue data have to be extrapolated to low stress values. Furthermore, it is extremely difficult to locate the position of, or estimate the magnitude of, the worst combination of steady and fluctuating stresses.

Recently it has been possible to show by a conservative interpretation of the fatigue and vibration data that accelerated endurance tests at reactor gas density magnify both the steady and fluctuating stress in nearly the same proportion and give an equivalent reactor life,  $t_{\text{reactor}} = t_{\text{rig}} \times F^4$ , where  $t_{\text{rig}}$  is the duration of the rig test. Elements tested in this manner to the equivalent of 100000 hours reactor service for fins and 60000 hours for splitters and braces show no sign of incipient failure. The assessment will be more favourable when fatigue data at very low stress values become available but already the evidence indicates strongly that fuel elements will not fail in fatigue.

### Stacking

The creep strength of the uranium rod under the



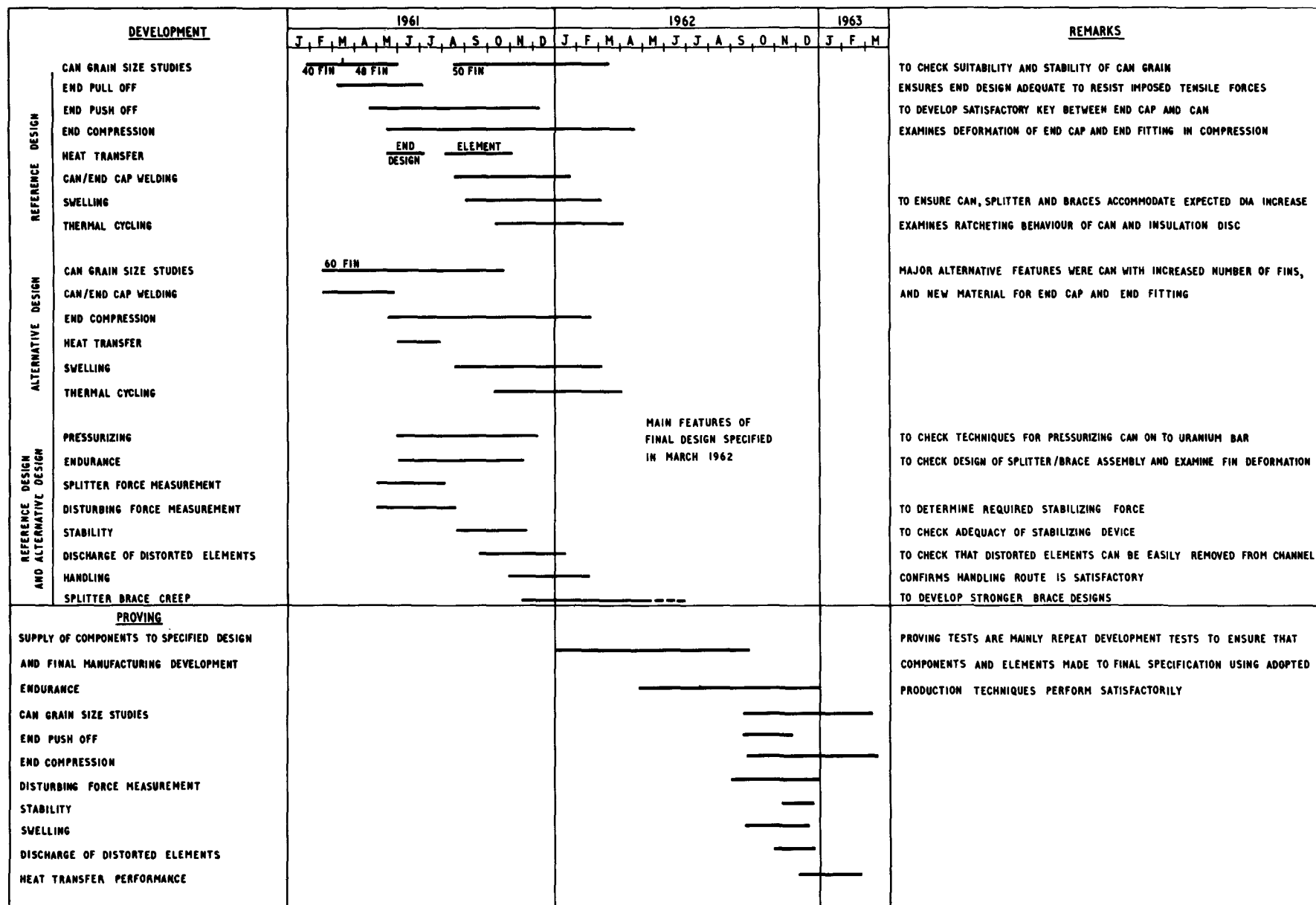


Figure 6. Development and proving programme for Dungeness fuel element

combined effects of temperature and irradiation is insufficient to permit safe stacking of elements, and support against excessive rod bow is provided by the splitters and braces. The brace spacing has been fixed mainly by the requirement to support the splitter against gas forces and in every case is less than one-fourth of the element length. Irradiation trials have shown that this spacing is adequate to limit secondary bow. The effectiveness of the support at the brace position is dependent upon the angle of tilt of the splitter and deformation arising from gas forces could be accelerated by the additional bowing loads. Furnace tests have confirmed the theoretical analyses which predicted that if the splitter tilt from gas forces alone does not exceed about 4 mm then the splitter and brace assembly should provide sufficient support to limit the element bow to little more than the channel clearance. In the reactor, this support will be influenced by friction of the splitter at the channel wall and hence by thermal cycling which will induce axial movement of the element and possibly reduce or eliminate the frictional resistance. The furnace tests have included such movement in an endeavour to simulate reactor conditions.

A different experimental approach has been to reproduce bowing in the hot loop endurance tests by using elements containing rods made of alloys which have a creep strength in the loop roughly equivalent to that in the reactor. This technique should provide the most realistic indication of the behaviour of the braced splitter assembly in resisting the combined effects of gas forces and bowing loads. Long-term results are not yet available.

The other major problem with regard to the stacking of elements is in accommodating the compressive loads at the junctions between elements. The direct compressive stresses induced in the end cap and end fittings are too high for acceptable deformation if the material is the same as that used for the can, i.e., Magnox AL80. Stronger alloys have been developed, mainly having manganese as the principal alloying constituent, and these have been shown by end compression tests on elements to limit the strain so as not to cause failure by cavitation in the end caps or by failure of the sealing weld. Unfortunately, simple end compression tests do not entirely simulate behaviour in the reactor. Because of element bow, bending stresses are induced in the end caps and end fittings and it has been necessary to devise non-axial loading tests to reproduce the combined effects of bending and compression. The limiting ductility of the sealing weld has also been investigated so that the design criteria for end deformation could be established.

#### DEVELOPMENT PROGRAMME

In a short paper such as this it has not been possible to discuss the details of the many and varied problems associated with the design and development of an acceptable fuel element. However, some idea of the work involved is given in Fig. 6 which shows a typical development programme. The first stage to the

specification of the final design may be considered as truly design development where new design features are chosen and confirmed, whilst the second stage is mainly proving work where production components are checked to see that they behave as required and expected.

#### FUEL ELEMENTS WITH HERRINGBONE FINNS

The herringbone or chevron finned element was investigated because it offered a reduction of fittings external to the can and because it was thought to be inherently more stable than a helically finned element. Furthermore preliminary trials had shown that a can with straight fins could be manufactured by a process suitable for quantity production. Since then it has been demonstrated that, with this type of surface, splitters are not necessary for heat transfer purposes and the requirement for braces is removed if support against bowing is provided by, for example, lugs made integral with the can. Improved stability may afford the opportunity to eliminate the spring arm spider which has complicated the handling of helically finned elements and introduced additional neutron absorbing material.

#### Stability

The envisaged design of herringbone element (Fig. 1*d*) was expected to produce a different displacement force pattern from the helically finned element since continuous splitters were replaced by anti-bowing supports and the element possessed 180° symmetry. Initial force measurements confirmed that the force pattern was different, Fig. 2*b*, and indicated a significant reduction in the components of the displacement force both of which were found to vary with time. Such fluctuations had not been observed on the helical element. It is noted that the force pattern shown does not produce a precessional motion, but rather it moves the element to one of two positions in the channel (Fig. 2*b*, N or S). The unsteady nature of the forces then causes random movement about this position.

The presence of the unsteady forces necessitated a far more elaborate system of force measurement than that used previously. This utilized electronic equipment which maintained the element in any chosen position in the channel to within 0.025 mm and measured both the steady and unsteady forces required to hold the element in this position with the gas flowing. Analysis of the unsteady components showed a frequency spectrum over the range 0–40 c/s but no predominant frequency. The amplitude at any frequency varied with time. Distortion of the element introduced additional forces as for the helically finned elements but distortions of the anti-bowing lugs were found to modify the displacement force pattern as well as introduce a unidirectional force.

To achieve stability by the provision of an over-riding force requires a similar approach to that adopted for helical elements. However, the reduced tangential components of displacement force offer the

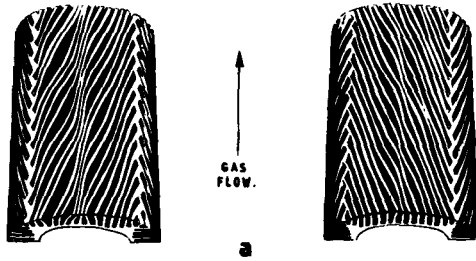


Figure 7a. Herringbone fins. The reference deformation showing the difference between adjacent quadrants

possibility of achieving stability without the need for a stabilizing device. Visual tests confirm that the herringbone element is far more inert than the helical element; generally it tends to flutter about a stable position due to the action of the unsteady forces. It is known, however, that at high flow the steady tangential component together with the unsteady forces can overcome the stabilizing effects of friction and gravity thereby causing the element to rattle. This picture is further complicated if distortions of the anti-bowing lugs increase the tangential components of displacement force. Current development work is aimed at establishing suitable criteria for assessing stability and determining the magnitude of the forces involved. It is clear that such criteria must differ from those for the helical element in that some movement may be present under reactor conditions. The basis for acceptance will be that such movements shall not cause failure of the element within the required life. Proving therefore will involve endurance tests and irradiation trials.

#### Endurance

Preliminary endurance tests on herringbone fuel elements were made at reactor pressure and at a temperature of 495°C with a fluctuation in gas entry temperature of up to  $\pm 5^\circ\text{C}$  at 1 c/min. Characteristically, the fins in two opposite quadrants developed an S shaped wave, which grew until eventually all the fin tips were in contact near the mid-quadrant position, Fig. 7a. The wave was of opposite curvature to that of helical elements. In the other quadrants, a rather more complex mode developed, but at a slower rate.

Thermal cycling appears to affect fin distortion to a greater extent than on helical elements and as a result endurance evaluation is treated differently. In an endurance test several elements of a particular design are tested at the same time in the same rig and subjected to the same over-all acceleration factor. Each element is however subjected to different values of total can plastic strain by virtue of the fact that the gas temperature fluctuation is progressively reduced along the rig. The measured fin deformation, expressed as a proportion  $\delta$  of a reference deformation, Fig. 7a, is then plotted against total plastic strain  $\Sigma_{\text{rig}}$  as in

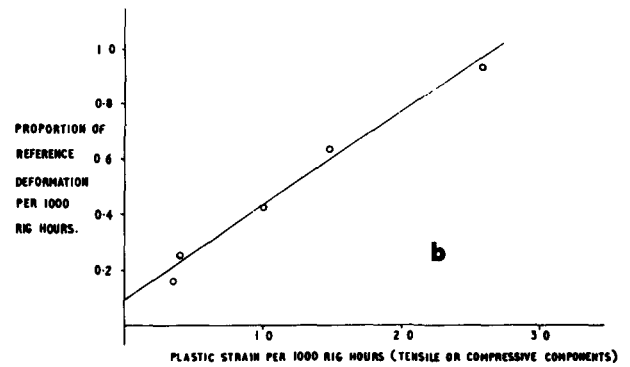


Figure 7b. Herringbone fin distortion from endurance tests

Fig. 7b to give the equation

$$\delta/t_{\text{rig}} = 0.1 + 0.33 \Sigma_{\text{rig}}/t_{\text{rig}}$$

where  $t_{\text{rig}}$  is the test duration in units of 1000 hours. It is then assumed that the in-pile deformation can be evaluated from this equation with the plastic strain component of deformation modified by a factor  $C$  to allow for the effect of rig to reactor temperature difference, i.e.,  $\delta = 0.1 t_{\text{reactor}}/A + 0.33 \Sigma_{\text{reactor}}/C$ , where  $\Sigma_{\text{reactor}}$  is the calculated total in-pile plastic strain caused by all reactor thermal cycles. This relation is justified to some extent by thermal cycling tests which show that deformation varies linearly with plastic strain for a given mean temperature and increases with mean temperature. The factor  $C$  can be evaluated from this evidence. The plastic strain per cycle is found from constant strain rate tests where the secant modulus is found to be unchanged for strain rates appropriate to cycle periods from 0.5 to 70 min. It is important to note that the above equations apply only to a specific can design and that for any other can they have to be derived anew.

Implicit in the method of evaluation is the assumption that the data obtained from the thermal cycling tests apply to the endurance tests. This is being checked by further endurance tests which will also be used to confirm the prediction that twisting and tilting of the integral anti-bowing lugs is small.

#### Bowing

The herringbone element does not possess continuous splitters and so depends primarily for its bowing resistance upon the creep strength of the uranium rod, except for positions near the inlet of the reactor channel where the Magnox can is strong enough to govern the bowing rate. The greatest rate of bow is calculated to occur about a third of the way along the channel where the combination of stack load, temperature and flux level is most severe.

Theoretical studies of the possible shapes into which an element can bow, supported by in-pile testing, are necessary to ascertain the number of anti-bowing lugs to be spaced along the element length to prevent excessive bow. Such bow can cause overheating of the

element by reducing the heat transfer coefficient locally and also impair the action of the grab during discharge by permitting excessive tilt at the ends of the element. The problem could be aggravated by deformation or collapse of the anti-bowing lugs and their behaviour has to be investigated by tests under simulated service conditions. Confirmation of the lug deformation under the combined action of gas force, thermal cycling, uranium bowing and swelling must, however, be awaited from irradiation trials.

### CONCLUSIONS

During the development period under review the problems of gas forces and stacking loads have been satisfactorily overcome and the chosen design solutions have been consolidated. There is no doubt that for helically finned fuel elements alternative solutions are possible but the incentive in terms of performance benefit for developing them is small. On the other hand the herringbone element appears attractive in that it offers a reduction of fittings external to the can and is inherently more stable than the helically finned element. It has yet to be demonstrated for the herringbone element that stability can be achieved without a mechanical device; nevertheless the design has merits which have resulted in its adoption for the second reactor at Sizewell.

This paper has highlighted some of the major aspects of the out-of-pile mechanical development of uranium Magnox fuel elements. It is emphasized that

this forms only part of the work involved in developing fuel elements to give a mean irradiation life of 3000 MWd/t, and that in any out-of-pile test, where it is impossible to simulate reactor conditions completely, compromise is inevitable and judgement must be exercised on what may be ignored and what is essential. The ultimate proof therefore of the adequacy of a design must rest on large-scale irradiation trials. Despite some of the obvious limitations of out-of-pile techniques it is felt that reasonably accurate predictions of fuel element deformation can be made. This is confirmed by data now becoming available from reactor operation on elements irradiated for about one-third of their life and from irradiation trials to much greater burn-up.

### ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank their colleagues and the very many members of different organizations who have contributed to the creation of techniques, methods of analysis and the measurement of results.

### REFERENCES

1. Hardy, H. K., *et al.*, *J. Brit. Nucl. Energy Soc.*, 2, 33 (1963).
2. Stewart, J. C. C., *Proc. Inst. Mech. Engrs.*, 178, 9 (1963).
3. Gardner, L. R. T., and Miller, W. N., *The Creep Behaviour of Magnox AL80 1962*, UKAEA report TRG 420(S), H.M.S.O. (1962).
4. Anderson, R. G., *et al.*, *J. Mech. Eng. Sci.*, 5, 238 (1963).

## ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/147 Royaume-Uni

### Mise au point et évaluation des éléments combustibles uranium-Magnox

par J. W. Hughes *et al.*

Le mémoire décrit quelques-uns des principaux aspects de la mise au point mécanique hors pile, pendant les années 1961, 1962 et 1963, des éléments combustibles uranium-Magnox utilisés ou prévus pour les réacteurs de puissance britanniques. Il est entièrement consacré à la mise au point de la construction d'éléments empilés et traite principalement des problèmes relatifs aux contraintes dues aux gaz et aux charges dues à l'empilage. Des techniques expérimentales et analytiques pour l'évaluation des différentes formes d'élément combustible ont été mises au point dans ce domaine. Elles sont décrites et on donne les critères selon lesquels un élément est jugé acceptable. Certains problèmes de milieu, tels que celui de la fatigue due au cyclage thermique, ne sont pas examinés, mais on donne une certaine idée du travail que représentent la mise au point et les essais d'un élément combustible.

Les exigences de stabilité et d'endurance pour

l'élément combustible polyzonal ont entraîné l'adoption d'un dispositif de stabilisation à ressort et d'un assemblage de déflecteurs et entretoises avec des déflecteurs de hauteur réduite entre les entretoises. La réduction locale de la hauteur des déflecteurs réduit les forces perturbatrices pour l'élément et élimine virtuellement la force nette de déflexion dans ces zones, rendant ainsi plus aisés la stabilisation de l'élément et le maintien du déflecteur. La résistance au cintrage est assurée par la structure déflecteurs/entretoises aux emplacements des entretoises.

Le ressort est calculé pour fournir, après la relaxation résultant de l'irradiation et des effets thermiques en cours de service, une force suffisante pour assurer une stabilité complète. On escompte que les mouvements des extrémités d'ailettes et des extrémités de déflecteurs à l'endroit de l'entretoise, provoqués tant par le gaz que par les efforts de cintrage, seront suffisamment faibles pour que la diminution résultante de transfert de chaleur soit négligeable.

Au cours de la période considérée, la demande d'une performance accrue en matière de transfert de chaleur a amené la fabrication des gaines hélicoïdales à la limite des possibilités économiques. Les conceptions choisies pour résoudre le problème des contraintes dues aux gaz et à l'empilage ont été unifiées, et, bien

qu'il n'y ait pas de doute que des solutions différentes soient possibles, on n'est guère justifié à les étudier sous l'angle d'un rendement amélioré. D'autre part, l'élément en chevrons semble attrayant parce qu'il permet d'éliminer en partie ou complètement les accessoires extérieurs à la gaine et qu'il devrait posséder une stabilité inhérente. On procède à une estimation de ce type d'élément à l'aide de techniques analogues à celles mises au point pour l'élément polygonal. Il reste encore à prouver que la stabilité puisse être obtenue sans l'aide d'un dispositif mécanique; il n'empêche que cette structure a des avantages qui l'ont fait adopter pour le deuxième réacteur de Sizewell.

A/147 Соединенное Королевство

### Разработка и оценка урановых тепловыделяющих элементов к оболочке из магнокса

Дж. У. Хьюдженс *et al.*

В докладе описываются некоторые из основных особенностей исследования механических свойств вне реактора магнокс-урановых тепловыделяющих элементов, уже используемых или которые должны быть использованы в энергетических реакторах Великобритании. Исследования охватывают трехлетний период вплоть до декабря 1963 года. Доклад целиком посвящен разработке скелетной конструкции тепловыделяющего элемента и включает главным образом проблемы, связанные с условиями, возникающими при движении потока газа и собственными нагрузками. Разработаны экспериментальные и аналитические методы оценки конструкций тепловыделяющих элементов. Описываются эти методы, и приводятся критерии, на основании которых можно судить о пригодности тепловыделяющего элемента. Некоторые проблемы, связанные со специфическими условиями работы тепловыделяющего элемента, например усталость, возникающая вследствие термических циклических напряжений, не рассматриваются, однако даются некоторые идеи относительно необходимых исследований в области разработки и испытания тепловыделяющих элементов.

В соответствии с техническими условиями, предъявляемыми к стабильности и длительности срока службы полизонального тепловыделяющего элемента, оказалось необходимым ввести пружинное стабилизирующее устройство и комплект распорных скоб с распорками, уменьшающимися по высоте между скобами. Местное уменьшение высоты распорки снижает действующие на элемент силы и по существу устраняет результирующую раскалывающую силу в этих областях и таким образом облегчает задачу стабилизации элемента и закрепления рас-

порки. Изгиб ограничивается системой распорок и скоб и может иметь место только на участках между скобами.

Пружина спроектирована с таким расчетом, чтобы облегчить релаксацию усилий, развивающихся в элементе в результате радиационных и термических эффектов во время работы, и таким образом обеспечить его полную стабильность. Ожидается, что движения торцов оребрения и движения торцов распорок в скобах, вызываемые как потоком газа, так и изгибающими усилиями, будут настолько ограниченными, что не ухудшат характеристик теплопередачи ниже приемлемого уровня.

При конструкторской разработке тепловыделяющих элементов с целью дальнейшего повышения характеристик теплопередачи была использована спиральная оболочка в пределах экономической целесообразности. Выбранные конструктивные решения проблем, связанных с усилиями, возникающими при движении потока газа, и нагрузками собственного веса, были обобщены, и пока нет никаких сомнений относительно возможности альтернативных решений, хотя оснований для их детальной разработки с позиций повышения рабочих характеристик такого тепловыделяющего элемента еще мало. С другой стороны, перспективными, по-видимому, являются скелетные тепловыделяющие элементы или имеющие вид шеврона, так как в этих случаях уменьшается число фиттингов снаружи оболочки или же необходимость в них отпадает полностью и поскольку по самой своей сущности такие тепловыделяющие элементы являются стабильными. Этому типу элемента свойственна та же самая техника, которая разработана для полизонального элемента. Остается показать, что необходимая стабильность может быть достигнута без механического приспособления, хотя и такая конструкция элемента обладает достоинствами, которые делают возможным ее применение во втором реакторе в Сайзуэлле.

A/147 Reino Unido

### El desarrollo y la evaluación de los elementos combustibles de uranio y magnox

por J. W. Hughes *et al.*

La memoria describe algunos de los principales aspectos del desarrollo mecánico « fuera de pila » de los elementos combustibles de uranio-magnox en uso, o que van a ser usados, en reactores de potencia del Reino Unido y abarca un período de tres años, hasta diciembre de 1963. Está dedicada por completo al desarrollo del proyecto de apilamiento de los elementos y se ocupa principalmente de los problemas asociados con las fuerzas producidas por el gas y con las cargas del apilamiento. En estos campos se han

desarrollado técnicas experimentales y analíticas para la evaluación de los proyectos de elementos combustibles. Se describen dichas técnicas y se exponen los criterios por los cuales se considera aceptable un elemento combustible. No se discuten ciertos problemas auxiliares, tales como la fatiga por ciclado térmico, pero se da alguna idea del trabajo que lleva consigo el desarrollo y pruebas de un elemento combustible.

Los requerimientos de estabilidad y resistencia a la fatiga del elemento combustible polizonal han conducido al empleo de un mecanismo de estabilización provisto de un muelle de un sistema de espaciadores distanciados con los espaciadores disminuídos en altura entre los distanciadores. La reducción local de la altura del espaciador reduce las fuerzas perturbadoras del elemento y elimina, virtualmente, la fuerza activa del espaciador en esas zonas, disminuyendo, al mismo tiempo, la tarea de estabilizar el elemento y de soportar el espaciador. Gracias a la estructura formada con el espaciador se evita el pandeo en las posiciones de los distanciadores.

El muelle se proyectó con objeto de proporcionar una fuerza que sea adecuada, después de la relajación producida durante el funcionamiento por los efectos térmico y de irradiación, para conferir una total estabilidad. Se espera que los movimientos en el

extremo de la aleta y en el extremo del espaciador, en un distanciador, originados por las fuerzas debidas al gas y por el pandeo, quedarán reducidos hasta un límite tal que la pérdida de rendimiento en la transmisión de calor sea pequeña y aceptable.

La exigencia de mejorar la transferencia de calor ha conducido, durante este período de desarrollo que estamos considerando, a la fabricación de vainas helicoidales hasta el límite que permite la posibilidad económica. Se han unificado las soluciones adoptadas en el proyecto para resolver los problemas planteados por las fuerzas debidas al gas y a las cargas de apilamiento, y aunque es indudable que son posibles otras soluciones, el estímulo para desarrollarlas es pequeño, en lo que se refiere a la mejora que puede obtenerse en el rendimiento. Por otra parte, es interesante al parecer el elemento combustible en foram de espina de pescado o de uve dado que ofrece una reducción en el número de accesorios externos de la vaina por lo que deberá poseer una estabilidad propia. Se está valorando este tipo de elemento mediante el empleo de técnicas análogas a las desarrolladas para el elemento polizonal. Está aún por demostrar que pueda lograrse la estabilidad sin ningún artificio mecánico. Aún así, el proyecto tiene méritos demostrados por el hecho de que haya sido adoptado para el segundo reactor de Sizewell.

# Post-irradiation examination of CEGB fuel elements

By G. W. Greenwood and B. F. Sharpe\*

Post-irradiation examination of fuel elements at the Berkeley Nuclear Laboratories of the Central Electricity Generating Board furthers two objectives. The first is to assist the reactor operator in the elimination of reactor shutdowns due to fuel element failure. The second is to provide data upon which reactor operation and the future design of fuel elements can be based. In the present state of knowledge, it is not possible to predict accurately the physical changes which may occur in a fuel element in the reactor environment. It is important that the reactor operator and the designer should be made aware of any such changes and their possible implication. Post-irradiation examination of selected fuel elements is essential to evaluate the changes.

## EXAMINATION FACILITIES

The handling and examination of whole fuel elements is carried out in a cave 30 ft long and 9 ft 6 in deep shielded by 5 ft of normal concrete. The cave is connected by a tunnel to a 20 ft × 20 ft handling pond in which fuel elements enclosed in watertight steel containers are removed from the transport flask and stored prior to examination. The cave is constructed as one major enclosure which can be subdivided into three smaller enclosures by inserting sliding partitions. There are three working positions on the operating face and the whole enclosure is normally operated as three interconnected caves.

Each of these caves is provided with a zinc bromide window and each is equipped with heavy-duty master-slave manipulators, viewing periscopes and a variety of removable plugs through which shaft drives and piped and cabled services can be introduced. A power operated manipulator can be driven and operated in any one of the three caves.

In addition to wet-posting through the pond, dry-posting is possible into any cave via posting ports in the rear door or similar ports in the roof. Three removable 5 ft × 5 ft sections in the roof and the maintenance area at the rear of the caves are spanned by a 10 ton crane. Each of the caves is primarily equipped for a particular type of operation: in Cave 1, nearest to the pond, fuel elements are removed from their steel containers and may subsequently be completely dis-

mantled. In Cave 2 such contamination-free operations as radiography, visual inspection and leak testing are carried out. Cave 3 is reserved for operations which involve cutting the fissile material. A further description is given elsewhere [1].

## DISMANTLING

The extent of dismantling and its sequence is dictated by the emphasis of the examination and it is a particular feature of our design of equipment that the dismantling procedure can be varied as required.

In order to achieve this flexibility each dismantling stage is considered as an individual operation. This has led us to a number of small machines, each capable of performing one or two operations in the simplest manner possible. A direct result of this simplicity is increased reliability.

Figure 1 shows the layout of the machines in Cave 1. The small machines are sited on an aluminium work bench. To achieve maximum free working area on this bench, all shaft drives, cabled and piped services are situated between the underside of this bench and another layer 12 in below it. The following brief descriptions indicate the way in which dismantling is carried out. The graphite strut assembly is readily removed from Berkeley fuel elements by means of master slave manipulators after one of the struts supported between a pair of anvils has been cracked by a light blow from a pivoted hammer. Splitter cage assemblies are removed by shearing with a small hydraulic shear through the joints between the splitter blades and braces. The end fittings from all types of fuel element are removed by drilling out either the small locking pin to permit the fitting to be unscrewed, or by drilling out the entire threaded portion of the fitting. End caps, when required for further examination, are cut off by a thin slitting saw attached directly to the geared shaft of a fractional horse-power electric motor. The motor is mounted on a hinged plate and the saw is gravity-fed through the work at a rate controlled by a hydraulic damper. If it is desired to expose the end of the uranium bar, then the end cap and the ceramic spacer are removed by feeding in a knife-edged cutter wheel while the element is slowly rotated in a chuck. Often one or more alternative methods are available for the same operation. For example, drilling can be carried out with the fuel element in the lathe chuck and the drill in the tailstock, either the chuck or the tailstock can be driven, or the

\* Central Electricity Generating Board, Berkeley Nuclear Laboratories, Gloucestershire.

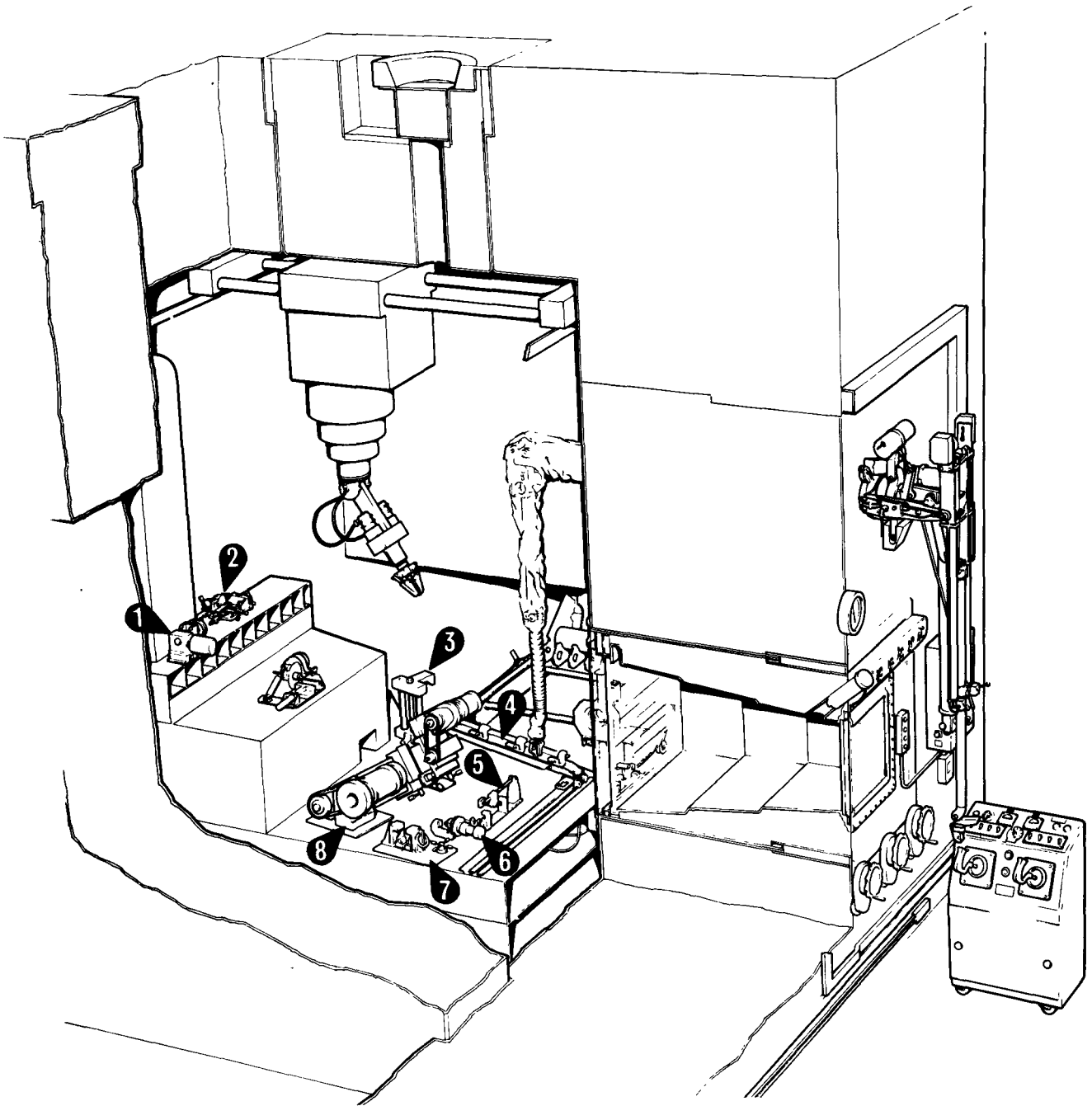


Figure 1. Cave 1 layout.

1: Portable rotary cutter; 2: Portable drill; 3: Fuel element container vice; 4: Fuel element transfer trolley; 5: Graphite strut breaker; 6 and 7: Hydraulic shears; 8: Fuel element lathe



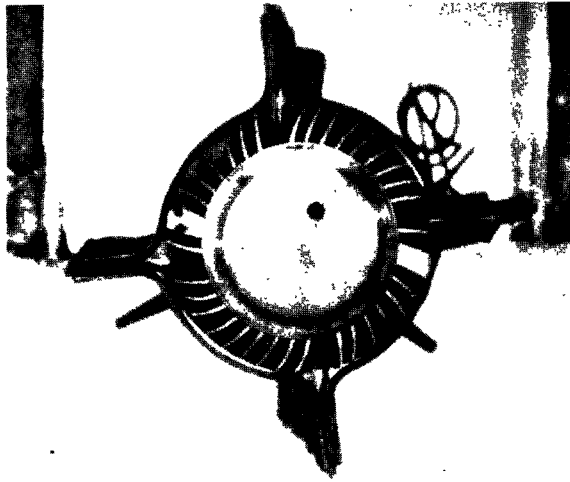


Figure 2. End view of a Bradwell fuel element showing splitter deflection associated with twisting

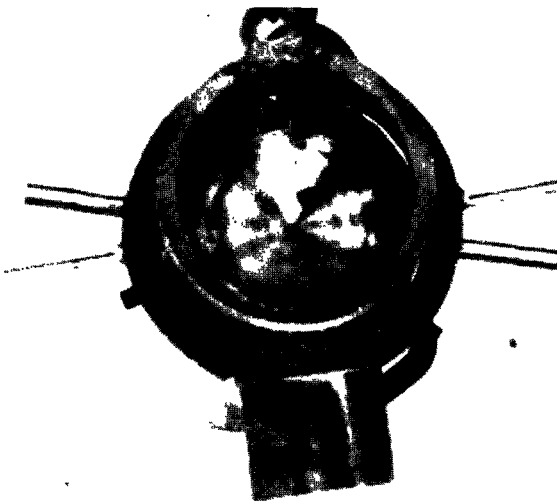


Figure 3. End view of a Bradwell fuel element with markers inserted in splitter slots which indicate the angle of twist over the fuel element length

fuel element can be clamped in a vice and an electric drill can be used.

#### VISUAL EXAMINATION

Because they are subjected to higher coolant gas flows at higher pressures and temperatures CEBG reactor fuel elements differ considerably from the fuel elements used in the Calder Hall reactors. The major differences lie in the fin geometry of some external components, and in the Berkeley reactors, in the absence of compression end loads. Fin deformation could result in considerable loss of heat transfer properties and, although this has been much studied in out-of-pile rig tests, the combined effects of the gas forces and dimensional changes in the uranium bar can only be satisfactorily investigated by post irradiation examination [2].

Visual examination commences immediately a fuel element is withdrawn from its container and great care is taken to ensure that no markings or damage are caused by handling. The optical quality achieved by careful installation of the zinc bromide windows is sufficiently high that conventional optical equipment such as binoculars, epitelescopes and cameras of suitable focal length are used to view through the window.

In the examination of Berkeley fuel elements [3], the condition of the graphite struts and stainless steel or zirconium bridges and the satisfactory containment of the cartridge within this framework are noted. In Bradwell fuel elements, cups and cones are observed for any evidence of sticking between adjacent elements in a reactor channel. The components of all fuel elements are examined with reference to the functioning of the reactor discharge machinery. The fuel elements are next observed longitudinally to note the extent of deflection of splitters and distortion of the can fins. Often, when deformations are small, it is better to assess the general form of fin behaviour and its causes [4] rather than obtain detailed numerical results. Brace distortion and the angle of splitter deflection is readily observed from end views of the elements and appropriate measurements can be made. One unexpected observation (Fig. 2) is that the splitters sometimes tilt in a direction opposite to that expected if their deflection was solely due to gas forces [5]. Further investigation has related this to a twist of the cartridge in a direction such as to tighten the helix of the fins of the cans. Twist measurements have been made both by longitudinal observations of the splitter slots after the splitters have been removed and by viewing from the end of the element markers placed in these slots (Fig. 3). A detailed inspection of the end cap and end cap weld is made after the end fittings have been removed. We have found that damage to end welds caused by handling during manufacture or subsequently has so far been the major cause of leaks [3, 6, 7, 8, 9, 10] although fewer than one fuel element in  $10^4$  has suffered this form of damage.

Photography is widely used during visual examination both to record observations and because it is possible to make sufficiently accurate measurements from appropriate photographs of the fuel element.

#### RADIOGRAPHY

Radiography has proved to be a powerful tool in the examination of fuel elements. It has been demonstrated at Berkeley [11] that if sufficient attention is given to geometrical factors, radiography offers the opportunity of following closely the dimensional changes which take place in uranium during irradiation due to creep, growth, swelling, thermal and thermal cycling effects. The technique is experimentally convenient, results in a valuable saving of cave space and operating time and decontamination and disposal problems are minimized since there is no need to expose bare uranium.

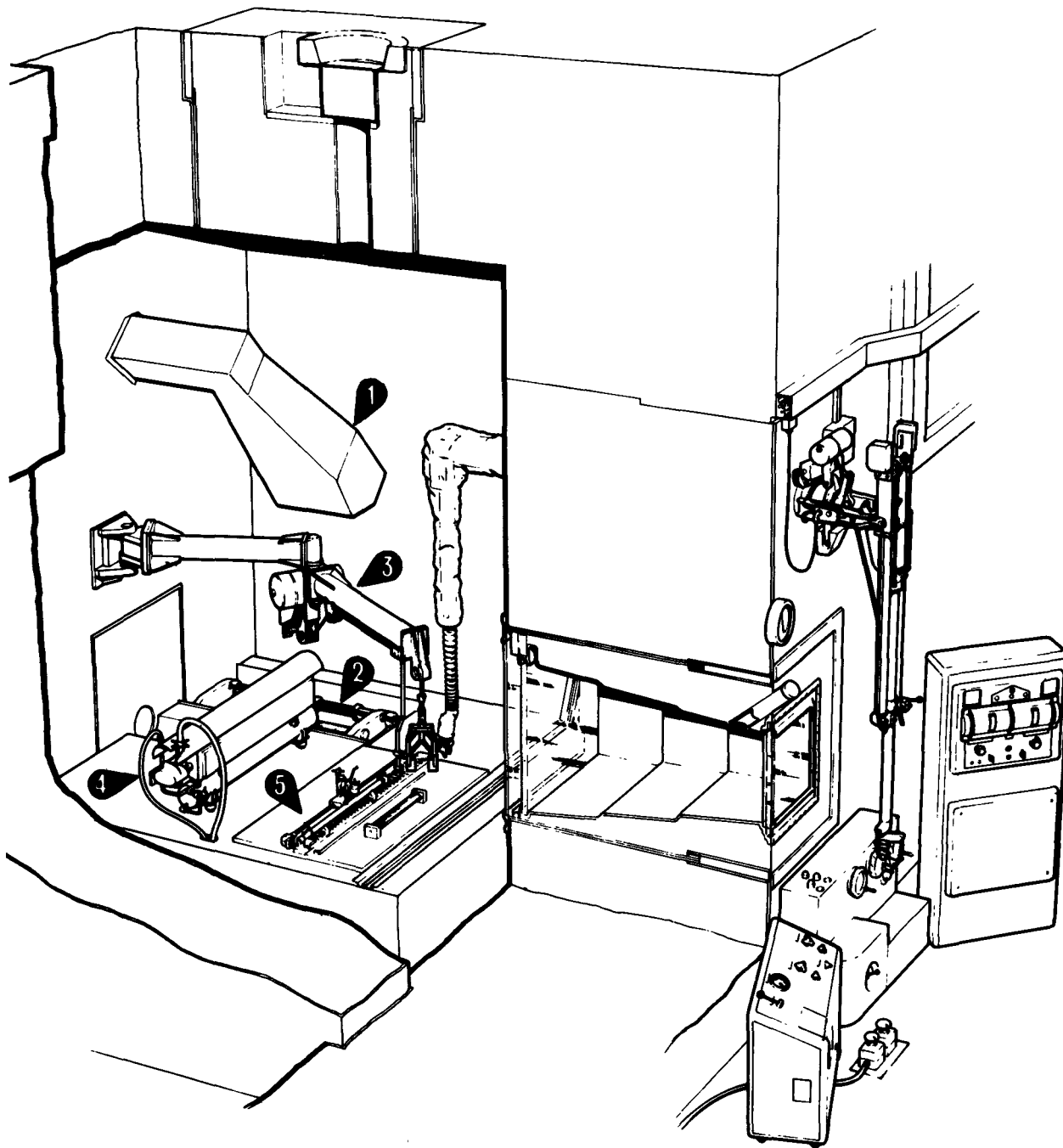


Figure 4. Cave 2 layout.

1 and 2: X-ray tube with fuel element positioned beneath it; 3: Fuel element hoist; 4: Bubble leak test apparatus; 5: Fuel element examination bench

The geometrical factors involved in the projection from a point source of a grooved and chamfered bar onto a plane surface have been evaluated [11]. The most satisfactory compromises have been assessed so that, when measurements are made from radiographs positions of strong contrast in film density are utilized and cross wire locations made on lines which intersect the direction of measurement at a sufficiently large angle. For optimum accuracy, it is most important to have a known and preferably constant distance between the fuel element and the film. To satisfy this geometrical condition in practice we average the measurements from radiographs of the element taken in 6 positions about a fixed axis of rotation. Rotations of 60, 60, 90, 60, 60, 30 deg are employed to permit a better survey of the bar profile to be made than would be achieved with 6 rotations of 60 deg. Bar dimensional changes are obtained from the mean of these results plotted as a function of rotation angle. The methods developed permit measurements of over-all length to an accuracy of about  $\pm 1$  in  $10^4$ , and of fuel bar diameters and spacing between anti-ratchetting grooves to an accuracy of about  $\pm 1$  in  $10^3$ . As local bar distortion increases, the accuracy is correspondingly reduced, but it is in this state, when direct measurement would be even more difficult, that radiographic measurements are most valuable in closely following variations in dimensions over limited regions.

Measurements of bowing of fuel bars are readily obtained from radiographs. It has been found [12] that Berkely fuel elements bow at a rate greater than was anticipated from the absence of end loading. This bowing is eventually satisfactorily restrained by the anti-bowing brace and splitters.

To achieve radiographs of high definition, the fuel element must be close to the film, and the X-ray source, which must be as nearly as possible a point source, must be a long distance away. This dictates the exposure time. These requirements conflict with the necessity to reduce the gamma-ray dose received by the film to a minimum. This difficulty has been largely overcome in the design of the equipment. In Cave 2 (Fig. 4) the X-ray tube, which has a rotating anode and electron focusing to beam diameters of 1.2 or 2 mm on the target, is positioned about 70 in above the horizontal film position. The long axis of the fuel element is about 4 in above the film when an exposure is made. Fuel elements can be gripped and rotated to any appropriate orientation and can be longitudinally traversed to bring the end or the centre of the element directly under the beam. The film cassette is initially loaded on the circumference of a shielding cylinder so that it is protected from gamma radiation until the cylinder is rotated through  $180^\circ$  and the cassette is brought under the fuel element and in line with the X-ray beam. When the film is in position the selected X-ray exposure is automatically given and the cylinder returns through  $180^\circ$  so that the film is immediately gamma ray shielded and the cassette can subsequently be withdrawn. A novel feature of this

equipment is that motion is imparted to the cylinder by a torsion bar in such a way that it has zero momentum in the two positions in which it is arrested [1].

Where the greatest surface profile detail on the uranium bar is required, the maximum tube voltage 100 kV is applied. The sensitivity is such that very small oxide formations on the bar which occur particularly at corners of anti-ratchetting grooves [3] can be readily observed. Where a crack in the magnesium end components is suspected, there is a possibility of its location from radiographs. In order to be detected, the plane of the crack must be nearly parallel with the line of the X-ray beam. This requirement is unlikely to be fulfilled for leaks in the body of the can, but may be fulfilled [3,8] for cracks in end cap welds at some appropriate rotation of the fuel element about its axis (Fig. 5). Such an assessment can be a useful prelude to subsequent detailed metallographic examination.

### LEAK DETECTION AND ASSESSMENT

Of the fuel element failure modes, leak development presents the most serious problem. The requirements of an ideal leak detecting technique are that it should be capable of locating, very precisely, leaks down to the smallest size likely to cause unsatisfactory fuel behaviour; the method should be non-destructive, rapid in its operation, easy to operate remotely, take up the smallest possible cave space and any maintenance should be possible in a simple manner.

A method which most closely meets these requirements has been described [13,14]. The method is essentially simple, but has been shown to be capable of locating leaks of  $10^{-3}$  lusecs and of giving a quantitative assessment both of leak size and shape. It involves the observation of bubbles which emerge from a leak when a fuel element is immersed in a liquid and the space above the liquid is evacuated.

The ultimate sensitivity of the technique is limited by the surface tension conditions at the mouth of the leak. It is readily shown that the smallest dimension of the mouth must exceed the value  $2\gamma/P$  for bubble

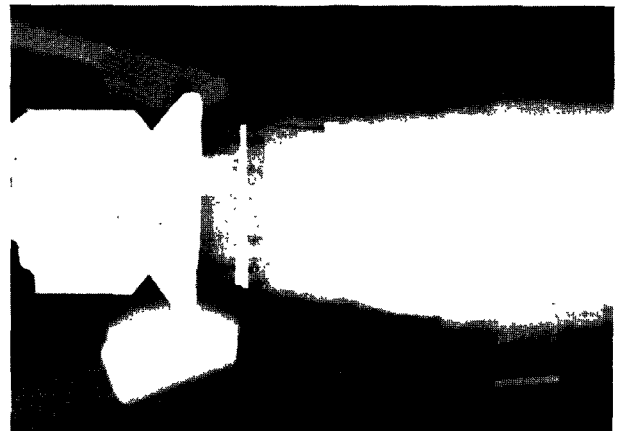


Figure 5. Print of a radiograph of a failed Bradwell element which has severely oxidized as a result of a leak in the end weld. The fuel element is suitably oriented to reveal the leak path

formation to occur. Where  $\gamma$  is the surface tension of the liquid and  $P$  is the pressure difference across the leak. Thus the smallest detectable leak has a radius or width of 0.6 microns when  $\gamma = 30$  dynes  $\text{cm}^{-1}$  and the internal pressure in the fuel element is one atmosphere. The size of bubbles which rise through the liquid is determined by the hydrostatic pressure of the liquid head and the air above its surface. The rate of bubble emission can be controlled by varying the air pressure, and in a typical case it has been shown experimentally and theoretically from Knudsen's equations [15] that about 10 bubbles per second are emitted under a differential pressure of one atmosphere from a cylindrical hole 2 mm in length and 1 micron radius. A hole of these dimensions corresponds to a leak size of about  $10^{-3}$  lusecs and is detectable by the apparatus. An example of leak location in the end of a fuel element can be shown in Fig. 6. Further improvement in sensitivity is possible if the element is pressurized immediately before being placed in the bubble leak detection apparatus, so that the gas which leaks out is above atmospheric pressure, but the use of this procedure has not yet been justified.

The leak size can be calculated from the rate of pressure drop in the element as determined from the pressure above the liquid at which bubbles just emerge after given times of bubbling. Since the gas flow is affected by the shape of the leak [15], it is possible to deduce the leak shape as well as its size. This is done by finding the pressure at which the bubbles can just be created. The smallest dimension of the mouth of the leak can then be determined as the surface tension of the liquid is known. The leak size is calculated assuming it is cylindrical in shape and the experimentally measured leak size is compared with it; the ratio of the two values gives a measure of the largest and smallest dimensions of the leak.

Where leaks occurred in end welds, the end caps have been removed and agreement within a factor 2 has been found between direct measurements of leak size by conventional vacuum techniques and that determined in the bubble leak apparatus.

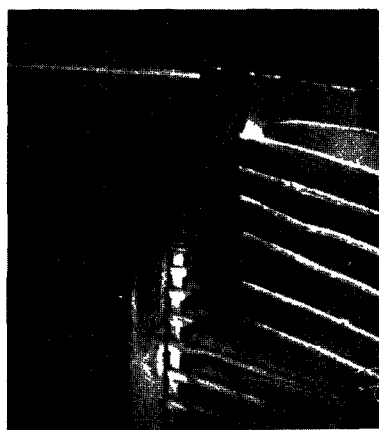


Figure 6. A stream of bubbles from a leak in the damaged end weld of a fuel element

Post-irradiation leak measurement has given a useful indication of the sensitivity of the faulty-cartridge detection gear in reactors. To develop this correlation fuel elements with deliberately manufactured leaks have been loaded into reactors, and post-irradiation measurement has been used to confirm whether the leak size remained constant [16].

The part of the bubble leak apparatus which is in the cave is shown in Fig. 7. All controls are on the cave operating face (Fig. 4). The fuel element is loaded into a rectangular tank with radiation stabilized glass windows at the top and one of the long sides. Indium wire clamped between the windows and the stainless steel frame forms a radiation resistant seal. Intense sodium lighting shines through the top window and the side window is used for viewing. Bubble emission from every region of the fuel element can be observed since the element can be rotated on the two knurled rollers on which it rests and mirrors at each end set at 45 deg to the viewing direction permit simultaneous observation of the ends.

In the early fuel elements charged in the Calder Hall and Chapelcross reactors, the formation of holes in grain boundaries of coarse grained cans was a systematic mode of failure and this problem has been met by the use of cans of finer grain size in low temperature positions in CEGB reactors [2].

Two instances have been found where a leak was occasioned by some inherent materials defect. One was attributed to a fault in a magnesium-manganese end cap [10] and the other to an extrusion defect introduced in the manufacture of the can [3].

One of the most serious forms of fuel element failure arises when there is a small leak (which may be as low as  $10^{-4}$  lusecs) near the end of the fuel element.  $\text{CO}_2$  flows in to oxidize the uranium but the leak path is long and it is not possible for fission products to escape against the inflowing  $\text{CO}_2$ . In these conditions, the faulty-cartridge detection gear, which relies on the emission of radioactive decay products of the fission gases, does not operate. Large amounts of oxide may thus be built up without warning to the reactor operators until the can finally ruptures. Although this type of leak is rare (4 in the first 130000 elements in CEGB reactors), a possible hazard of an extreme case of this failure mode is that of the uranium catching fire in the reactor. The location of the site of the small leak which causes a failure of this type presents a special problem since, in any leak test where the fuel element is completely enveloped, gas will preferentially emerge from the large rupture. When the original leak is suspected to be in an end weld a device [17], illustrated in Fig. 8, is sealed to the upstand of the can by means of an O-ring and evacuated. Gas is drawn from the ruptured region out through the end leak if one is present, and a measurement of the leak rate is possible if the impedance to gas flow between the oxidized surface of the bar and the can is less than that through the leak.

The same device can be used to determine the volume of helium and fission gases in the interspace

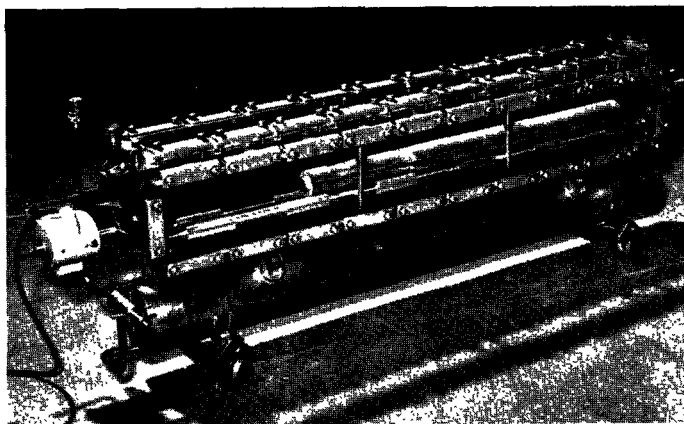


Figure 7. The bubble leak detection apparatus

between can and bar of undamaged fuel elements. In this case the end weld is deliberately punctured and the gas drawn out [17].

#### FACILITIES FOR INVESTIGATIONS ON FUEL ELEMENT MATERIALS

Many cases arise where detailed studies on fuel element materials are necessary to assess actual or potential causes of failure. In the first instance, cutting and machining operations are required to obtain specimens in the most appropriate form. Depending on their radioactivity and the processes involved, specimens are studied in a suite of cells with 10 in, or 7 in, front walls or in free standing boxes, operations being performed by ANL 7 manipulators [1]. Great experimental flexibility is achieved by these arrangements in that all equipment is readily removable through a rear posting port or, for large equipment, through the rear door of the cells. Compact cutting [18] and metallographic preparation machines [19] simple in design and operation permit a large number of grinding and polishing operations to be carried out simultaneously in a small space. Etchants can be readily introduced or removed from the metallographic suite and for surface preparation, where maximum detail and minimum distortion is required [20], either special chemical techniques [21] or ion bombardment etching apparatus are used. Since the fissile material examined often contains holes or cracks, great importance is attached to ultrasonic cleaning. Replicas of prepared or fractured surfaces can be taken and readily removed for unshielded electron microscope examination. They have indicated for example, patterns of fission gas bubble distribution which influence the volume increase of uranium on irradiation [21]. Thin films can also be prepared from bulk material for transmission electron microscopy. Such techniques prove valuable, for example in elucidating the role of precipitates on the dimensional stability of uranium [12] and in understanding the properties of magnesium alloys used for fuel element cans or components.

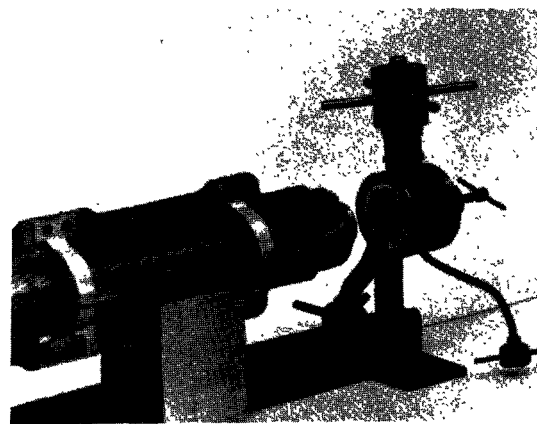


Figure 8. The device for end leak detection and measurement when the can wall is ruptured. The same device can be used to sample the gas between the can and bar in elements without leaks

Heat treatment facilities are essential for studying the rate of annealing of radiation damage and other problems which involve thermally activated processes. In particular studies of the behaviour of fission gases has indicated the importance of bubble diffusion processes in  $\alpha$  and  $\beta$ -uranium and of the predominance of solubility effects in  $\gamma$ -uranium [22]. Instead of vacuum furnaces, which are difficult to operate and maintain under remote handling conditions, specimens for heat treatment are first enclosed in silica capsules which are evacuated or filled with an appropriate gas atmosphere prior to sealing by an arc between tungsten electrodes operated from a welding transformer [23]. Capsules are bubble leak tested prior to insertion in furnaces. Encapsulation has the further advantage that quenching can be carried out without difficulty.

Mechanical properties of irradiated materials are mainly studied by means of an Instron Tensile Test machine, modified for remote operation and with a furnace, designed to eliminate thermal gradients, surrounded by a vacuum or inert atmosphere enclosure [24]. The equipment is suitable for studies of irradiation hardening and embrittlement of both fissile and non-fissile material. Experimental work has pointed to the importance of fission products in drastically reducing creep ductility in irradiated uranium [25]. The equipment has also been used to determine the mechanical properties of the  $\beta$  phase [26] to explore the limitations of present operating criteria.

#### MAINTENANCE AND WASTE DISPOSAL

The maintenance and decontamination of remote handling equipment and disposal of waste are problems which have a direct bearing on the design and operation of the fuel element examination facilities since, being a self-contained laboratory covering all these aspects, the problems cannot be passed on to other specialized departments. Maintenance is minimized by straightforward and simple design [1]. Decontamination is only undertaken when it is really worthwhile and only to the minimum degree that is

necessary to enable the equipment to be returned to service [1]. Adhesive coatings are used to fix and strip loose contamination; alternatively, immersion in ultrasonic cleaning tanks is employed. The problem of waste disposal is considered to be a part of any operation which produces waste and segregation into grades is strictly maintained throughout all stages in order to eliminate sorting before disposal.

Swarf resulting from cutting operations is converted into a stable glass by heating with a mixture of copper oxide, alumina and lead borate glass [27]. The advan-

tages of the process are that it involves the minimum of handling and as the temperature during a simple heating cycle at no time exceeds 850°C, fission product losses are exceedingly small.

## CONCLUSION

Irradiated fuel elements can be examined completely with basically simple equipment, providing that the examination facilities are staffed in such a way that the full potential of each technique is exploited.

## REFERENCES

1. Sharpe, B., CEBG report in preparation.
2. Hardy, H. K., Bishop, J. F. W., Pickman, D. O., and Eldred, V. W., *J. Brit. Nucl. Energy Soc.*, 2, 33 (1963).
3. Uglow, A. G., Smith, A. F., and Yelland, J., unpublished work.
4. Stewart, J. C. C., Paper P9/64, *Inst. of Mech. Engrs., Nucl. Energy Gp.*, Nov. 1963.
5. Hines, G. F., unpublished work.
6. Uglow, A. G., unpublished work.
7. Hines, G. F., unpublished work.
8. Hines, G. F., unpublished work.
9. Hines, G. F., Ratcliffe, R. T., and Sutcliffe, J. M., unpublished work.
10. Sutcliffe, J. M., Hines, G. F., and Yelland, J., unpublished work.
11. Smith, A. F., Sutcliffe, J. M., and Greenwood, G. W., CEBG report RD/B/N.60.
12. Smith, A. F., CEBG report in preparation.
13. Ratcliffe, R. T., CEBG report RD/B/R.39 and *J. Appl. Phys.* 15, 79 (1964).
14. Speight, M. V., and Ratcliffe, R. T., CEBG report RD/B/N.80.
15. Guthrie, A., and Wakerling, R. K., *Vacuum Equipment and Techniques*, McGraw-Hill Book Co., New York (1949).
16. Uglow, A. G., and Ratcliffe, R. T., CEBG report RD/B/M.64.
17. Ratcliffe, R. T., CEBG report RD/B/M.97.
18. Haddrell, V. J., CEBG report RD/B/M.104.
19. Haddrell, V. J., and Sykes, E. C., CEBG report RD/B/M.124.
20. Harris, J. E., Haddrell, V. J., and Rickards, G. K., *J. Nucl. Mater.*, 6, 144 (1962).
21. Haddrell, V. J., *J. Inst. Met.*, 92, 121 (1963).
22. Reynolds, G. F., CEBG report in preparation.
23. Reynolds, G. F., and Horne, D. J., CEBG report RD/B/M.204.
24. Sykes, E. C., CEBG report RD/B/M.153.
25. Sykes, E. C., CEBG report in preparation.
26. Sykes, E. C., CEBG report RD/B/N.156, and *J. Nucl. Mater.* (in press)
27. Hilton, D. A., and Buddery, J. H., CEBG report RD/B/N.70.

## ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/148 Royaume-Uni

### Examen après irradiation des éléments combustibles CEBG

par G. W. Greenwood et B. F. Sharpe

Cet examen a un double but. Tout d'abord, aider l'exploitant à éliminer les arrêts du réacteur; ceux-ci peuvent être dus à des perforations de la gaine ou bien à une modification physique de l'élément de combustible, l'un et l'autre phénomène pouvant affecter défavorablement le fonctionnement du réacteur, ou empêcher le déchargement du combustible. Ensuite, fournir des renseignements sur l'état des surfaces de transfert de chaleur de la gaine, ainsi que sur l'ampleur de la déformation du barreau d'uranium. Sur ces renseignements, on peut fonder le fonctionnement du réacteur et la conception future des éléments combustibles.

Le mémoire décrit les techniques de manutention, de démontage et d'examen à distance des éléments combustibles qui ont été élaborées pour assurer l'obtention

du maximum de renseignements à partir d'un minimum d'opérations à distance. On souligne la possibilité, par l'emploi d'un matériel simple, de modifier l'orientation de l'examen.

Le mémoire décrit des méthodes d'examen optique et donne des exemples de la manière dont on évalue la déformation des composants des éléments combustibles et de la surface externe de la gaine. Par ailleurs, il examine la mesure dans laquelle la radiographie peut fournir des renseignements utiles; il montre qu'on peut effectuer des mesures précises de la distorsion des barres combustibles à partir des radiographies en tenant compte de la géométrie de projection à partir d'une source ponctuelle.

Le mémoire indique également les conditions exigées pour la détection des fuites dans les éléments combustibles irradiés, et montre qu'on atteint presque la perfection par repérage au moyen de bulles; dans cette méthode, on réduit la pression au-dessus de la surface d'un liquide dans lequel l'élément est immergé. Des perfectionnements permettent d'évaluer l'importance et la forme de la fuite.

On trouve par ailleurs une description des techniques servant à sectionner les éléments combustibles pour l'examen métallographique, grâce auxquelles la déformation de l'échantillon est réduite au minimum. Sont également exposés, avec des exemples de travaux actuellement en cours, les moyens servant à étudier les propriétés des matériaux constitutifs des éléments combustibles.

Les problèmes relatifs à l'entretien et à la décontamination du matériel ainsi qu'à l'élimination des déchets, dans la mesure où ils affectent la pratique de laboratoire, sont brièvement examinés. Mention particulière est faite d'un procédé servant à convertir en blocs de verre inerte les copeaux provenant des opérations d'usinage.

A/148 Соединенное Королевство

### Исследования тепловыделяющих элементов для реакторов Центрального энергетического управления

Дж. У. Гринвуд, Б. Ф. Шарп

Наши исследования преследовали две цели. Первая цель состояла в том, чтобы помочь оператору реактора в устранении неполадок в реакторе. Эти неполадки могут происходить в результате повреждения оболочек тепловыделяющих элементов или физических изменений в тепловыделяющем элементе, что может помешать нормальной эксплуатации реактора или затруднить разгрузку топлива из реактора. Вторая цель исследования заключалась в том, чтобы получить информацию об условиях теплопередачи на поверхностях оболочек твэлов при увеличении деформации уранового стержня. На основе данных этих исследований можно будет определить условия эксплуатации реактора и рассчитать будущие конструкции тепловыделяющих элементов.

В докладе описываются методы дистанционной обработки, разборки и исследования тепловыделяющих элементов, которые, по мнению авторов, позволяют получить максимальное количество данных при минимальном количестве дистанционных операций. Обращается внимание на возможность использования простого оборудования для изменения основного направления исследования.

Описываются методы оптического исследования. Приводятся иллюстрации, полученные этими методами, на которых можно видеть деформацию деталей тепловыделяющих элементов и наружной поверхности оболочки. Обсуждаются возможности использования радиографии, в пределах которых она может обеспечить получение нужной информации. Показано, что точные измерения искривления топливного стержня можно получить с помощью радиограмм,

если принимается в расчет форма проекции от точечного источника.

Рассматриваются требования при определении утечки в облученных тепловыделяющих элементах. Отмечается, что идеальное определение утечки лучше всего достигается путем определения утечки пузырьков газа, которые образуются при понижении давления над поверхностью жидкости, в которую погружается тепловыделяющий элемент. Разработка этого метода позволяет определить размер и форму трещины, через которую происходит утечка.

Приводится описание методов разрезания тепловыделяющих элементов для металлогрфического исследования, при помощи которых происходит минимальное искривление образцов. Описываются установки для исследования свойств материалов тепловыделяющих элементов, и иллюстрируются примеры из проводимых в настоящее время работ.

Кратко обсуждаются проблемы ремонта, дезактивации и удаления отходов, поскольку они имеют важное значение для работы в лаборатории. Особо упоминается о процессе застекловывания мелкой металлической стружки от механической обработки в блоки.

A/148 Reino Unido

### Examen de los elementos combustibles irradiados de la CEGB

por G. W. Greenwood y B. F. Sharpe

Los autores se propusieron dos objetivos. En primer lugar, ayudar al encargado de la explotación de un reactor a eliminar las interrupciones; éstas pueden deberse a perforaciones del revestimiento del elemento combustible o bien a alteraciones físicas del propio elemento, porque ambas cosas pueden influir desfavorablemente en la marcha del reactor o impedir la descarga de los elementos. El segundo objetivo consiste en suministrar datos sobre el estado de las superficies de transferencia de calor del revestimiento y sobre el grado de deformación de la barra de uranio. Tales datos pueden servir de base para organizar la explotación del reactor y perfeccionar el diseño de los elementos combustibles.

En la memoria se describen las técnicas aplicadas para manipular a distancia, desmontar y examinar los elementos combustibles, con miras a obtener un máximo de información con un mínimo de operaciones a distancia. Se señala que el uso de un equipo sencillo permite modificar convenientemente un en momento dado el enfoque del examen.

Se describen métodos de examen óptico y se dan ejemplos de la manera de evaluar la deformación de las partes componentes del elemento combustible y la superficie externa del revestimiento. Se discute en qué medida la radiografía puede suministrar informaciones útiles y se demuestra que es posible efectuar

mediciones precisas de la deformación de la barra combustible a base de radiografías si se tiene debidamente en cuenta la geometría de la proyección desde una fuente puntiforme.

Se examinan los requisitos para detectar fugas en elementos combustibles irradiados y se señala que la localización de tales fugas mediante el método de las burbujas, que consiste en reducir la presión sobre la superficie de un líquido en el cual se sumerge el elemento, constituye un procedimiento casi ideal. Este mismo método, debidamente perfeccionado, permite determinar las dimensiones y la forma de los poros.

Los autores describen las técnicas de seccionamiento

de los elementos combustibles para el examen metalográfico, que reducen a un mínimo la deformación de las probetas. Describen asimismo las instalaciones para investigar las propiedades de los materiales de los elementos combustibles y dan ejemplos del trabajo que se desarrolla en las mismas.

Examinan brevemente los problemas de mantenimiento, descontaminación y evacuación de desechos en cuanto afectan a las actividades del laboratorio. Mencionan especialmente un procedimiento para eliminar los desperdicios de las operaciones de maquinado mediante su incorporación a bloques vítreos inertes.



# Progress towards the design of AGR fuel elements for power reactors

By G. B. Greenough,\* J. S. Nairn\*\* and J. D. Thorn\*\*\*

A full description of the details of the Windscale advanced gas-cooled reactor (WAGR) was given at a British Nuclear Engineering Society symposium in March 1963, where papers [1-3] are particularly relevant to the fuel elements. This paper describes a philosophy of fuel element standardization which enables maximum economic advantage to be extracted from the fuel element development programme, and notes some items of development work completed since that symposium. No attempt is made to recapitulate the earlier work, and reference must be made to the earlier papers. Other papers [4-6] to this conference describe recent work on the behaviour of materials which are relevant to the AGR system.

## THE CASE FOR FUEL STANDARDIZATION

In planning the commercial exploitation of a reactor system by the construction of a series of power stations the problem naturally arises of combining the advantages of continuing development with those of standardization. This applies especially to the design and development of the fuel elements, both because of their important influence in affecting other aspects of reactor design, and because fuel production processes and quantities are such that the benefits from a suitable degree of standardization are likely to be most marked.

The possible advantages of standardization include:

(a) Savings in fuel fabrication costs due to the unification of manufacturing plant, and the simplification of production programmes and stocking.

(b) Savings in development costs due to these being directly applicable to, and therefore effectively shared by, all reactors in the programme. Another aspect of this same point is that further and more intensive development becomes economically advantageous. This applies not merely to initial development, but to continuing fuel development after completion of reactors, with the result that their economic potential is enhanced.

(c) Savings in the design and development costs of the reactor plant due to the further standardization possible both in components and design treatment.

To realise these advantages in practice it is necessary to ensure that the form and degree of standardization applied does not restrict the scope of the development work so that balancing disadvantages arise. However, it has been shown possible to standardize an assembly diameter and length suitable for a range of reactor sizes from 200 to 1000 MW(e) without significant economic penalty. This allows considerable scope for development, e.g., thinner cans and longer burn-up, without involving alterations to the designs of reactors or to the main features of the fuel fabrication route.

## REFERENCE DESIGN

Taking the main charge of WAGR as a starting base, a reference design of fuel element for a programme of AGR's has been built up and has been closely associated with the fuel development programme, both in applying results and in pointing desirable targets. This design is an assembly of 18 rods, in a two ring cluster, of about 40 in length. The fuel pellets are 0.57 in diameter, the can wall thickness 0.015 in and the roughening ribs 0.015 in<sup>2</sup> at a 0.108 in pitch. The nominal maximum can temperature,  $T_{SM}$ , is 700°C.

The economically important aspects of fuel element performance depend on its capabilities under the following heads:

- (a) Temperatures of operation;
- (b) Utilization of neutrons;
- (c) Endurance.

Each is discussed in turn and, where appropriate, recent data is summarised.

## Can temperatures

The can temperature used in channel heat transfer calculations is the  $T_{SM}$  noted above. It is this figure which has economic significance, the incentive being to make it as high as the requirements of endurance will permit. Due to local variations in heat production and heat transfer, actual temperatures will vary about this average expectation, and higher can temperatures than  $T_{SM}$  will exist in places. Detailed examination of a specific reactor design permits a hot-spot allowance to be calculated, and in a typical power reactor this is less than 100degC. In the WAGR, an allowance of 150degC was made, which is higher than the above partly because of flux disturbances, such as test loops,

\* UKAEA, Reactor Group, Springfields Works, Preston, Lancashire.

\*\* UKAEA, Reactor Group, Windscale Works, Seascale, Cumberland.

\*\*\* UKAEA, Reactor Group, Risley, Warrington, Lancashire.

and partly because the lower figure reflects an improved understanding of the many detailed phenomena which play a part.

The effects can be divided into two categories, those which are systematic and properly looked upon as additive in effect, and those which are random and properly subject to a statistical treatment. Table 1 gives the items considered in a typical formulation of a hot-spot allowance, and gives approximate values. It should be noted that in such formulations it is important to know the relevance of the figure so derived so that items can be judged for inclusion, for example, on the basis of time and duration of occurrence. The list given is such as would be used in assessing the possible importance of can corrosion by the coolant, and ensuring that this would not be expected to create a limitation to fuel life.

It will be appreciated that to compile such figures requires a knowledge of fine flux distributions and local details of heat transfer which can only result from specific experimental work. This work is in progress in heat transfer rigs, in zero energy reactor assemblies, and in the WAGR itself. It is a feature of the WAGR that liberal use of thermocouples on fuel elements and elsewhere is possible, such that statistical analyses can be made.

#### Fuel temperatures and fission product gas release

In a reactor of the AGR type, where the cladding is hot, the total gas pressure in the element should be maintained below the coolant pressure to the end of life. An excess pressure will lead to the can creeping away from the fuel, rising fuel temperatures and gas

pressures, followed by can puncture. Fission product gas release is thus a factor of prime importance, and fuel temperature is the parameter controlling this. The fuel temperatures depend primarily on the can temperatures, on the fuel pellet diameter and on the fuel rating; these factors must all be considered during the assessment of the economic significance of the fuel temperature.

It is found that the fuel rating itself can vary over a wide range without much effect on generating costs. Increases in fuel diameter do however lead to savings in fabrication costs apart from giving a desirably robust fuel element. This must be balanced against the voidage required within the can to accommodate the fission products which is provided at the expense of fuel in the high flux regions. The voidage required rises rapidly if fuel temperatures are allowed to rise into the range of  $\text{UO}_2$  grain growth and it is considered preferable to avoid this, e.g., by keeping the *peak systematic* fuel temperature well below  $1600^\circ\text{C}$ .

The thermal conductivity of the gap between can and fuel is that of the gas filling the element, initially helium but steadily diluted with fission product gases. The initial gap is reduced by creep-down of the can, but since the coolant pressure is low and the can fairly hard, the final gap is assumed to be never less than the equivalent of 0.00025 in. Thus the surface temperature of the fuel can be calculated at any stage of the irradiation by a reiterative process.

The centre temperature of the  $\text{UO}_2$  follows from this figure and also depends on its thermal conductivity. Recent evidence has shown that for  $\text{UO}_2$  of about 95% density, a curve of the type shown in Fig. 4 in the paper by Roberts *et al.* [4] is appropriate. This corresponds to a mean value between 700 and  $1600^\circ\text{C}$  of about  $0.03 \text{ W/cm}^\circ\text{C}$ . However, at present the conservative value of  $0.0285 \pm 0.001 \text{ W/cm}^\circ\text{C}$  is used.

The selection of a value for the apparent diffusion coefficient,  $D$ , at  $1400^\circ\text{C}$  presents most difficulty, and there is evidence that the value increases as burn-up increases. Currently, a value of  $D_{1400} = 3 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$  is employed for irradiations up to 10000  $\text{MWd/t(U)}$  which results quoted later help to substantiate. One of the objectives of the experimental programme described later is the determination of the amount of fission product gas released and its interpretation in terms of calculated  $\text{UO}_2$  temperatures.

#### Utilization of neutrons

There is a clear economic incentive to reduce the parasitic absorption of neutrons to the lowest level by reducing the volume of stainless steel used. To some extent this is a matter of particular detail in the design of the assembly, support grids, etc., and is one where specific knowledge and experience with a particular design brings advantages.

The largest contribution to the absorption is from the thickness of the fuel can itself, and here a knowledge of the behaviour of the can under external pressure is of considerable importance. Three processes are involved elastic, immediate plastic and creep

Table 1. Factors increasing local can temperatures above nominal maximum values

	$^\circ\text{C}$
<i>Systematic</i>	
Effect of coolant flow through sleeve porosity and joints (at time of peak rating)	14
Incorrect matching of coolant and fine-flux distributions across the channel (including changes in fine flux due to irradiation)	9
Flux peaking at ends of fuel elements (largest effect of local axial flux and flow variations)	18
Planned time lag in adjusting channel coolant gas setting	4
Variation in channel inlet temperatures and in core pressure drop (affecting can temperatures at peak channel output with gag fully open)	4
Total	49
<i>Random</i>	
Errors in heat transfer data	9
Variation in heat transfer due to variation in can surface roughening	5
Variation in fuel pellet diameter and density	2
Variation in fission cross section of fuel	1.5
Variation in element pitching due to manufacturing tolerances	2
Errors in coolant temperature thermocouples	5
Errors in temperature recording instrument	4
Errors in initial gag setting	4
1 in 1000 probability of combination of random	21

collapse. The first two will occur immediately the external load is high enough, and a design in which this occurs can be termed a *weak can* and one in which it does not, a *strong can*. Creep collapse is time dependent and the process will slow considerably as soon as can and fuel are in contact over a significant proportion of the circumference. It is important that the collapse process should not lead to the formation of a wrinkle in the can, which would result in fatigue failure during power or temperature cycling.

It has been shown experimentally and theoretically that for plain cans under conditions of plastic yield wrinkles will form if

$$g \geq 0.24 t$$

where  $g$  = diametral fuel-can clearance  
 $t$  = wall thickness.

Under creep collapse conditions, it has been shown for several designs of 0.4 in bore and 0.57 in bore cans that much larger gaps can be tolerated than are possible for plastic yielding without wrinkles developing. At 750°C, the critical fuel/can gap above which wrinkles develop increases with decrease of coolant pressure, as illustrated in Fig. 1 for cans with ribs. Initially the can collapses both uniformly and asymmetrically until it contacts the pellets. At that instant uniform collapse will have reduced the can circumference from its initial value and any excess can circumference relative to the pellets at this stage is available to produce ovality. A useful working hypothesis

appears to be that, if the excess external pressure exceeds the plastic collapse pressure of a can of this ovality it will form a wrinkle. The solid curves in Fig. 1 are derived using this hypothesis and an experimental observation that uniform creep shortening of the circumference was of the order of 0.9%.

The can wall thickness of the reference design is 0.015 in, and data for these cans shows that fuel/can gaps in excess of 0.012 in will collapse by creep without wrinkling. The data in Fig. 1(b) are for the same diameter but with a wall thickness of 0.008 in, and show that with fuel/gas gaps that are easily attainable creep collapse still occurs without wrinkling. Thus from this point of view, it is clear that a reduction in the amount of steel cladding per unit weight of fuel is feasible, leading to lower feed and discharge enrichments. This feature could be applied to all production of standard fuel at a suitable time and is the subject of an irradiation experiment.

### Endurance

Many factors affect the possible irradiation life of fuel elements. Some of these are properties of the materials themselves, e.g., oxidation of the cans or release of fission products from UO<sub>2</sub>, others are due to the interaction between materials or between different components of the assembly, e.g., ratcheting effects. Oxidation of the cans is dependent on time and temperature rather than irradiation dose and it is likely that 800°C can be accepted as a peak value. Release of fission products from UO<sub>2</sub> depends on all three variables.

The economic optimum for irradiation of the fuel is about 20000 MWd/t(U) average burn-up, but in view of the time required to demonstrate the full acceptability of this burn-up, which represents seven years or so residence in the reactor, the target for the first charge of an early commercial station is taken as 12000 MWd/t(U) average. A change in enrichment and target irradiation level can be made at a later date without disturbing the standardization of the design and this enrichment would then be applicable to all existing reactors of the type.

The enhanced release of fission product gases which may occur at UO<sub>2</sub> irradiations > 20000 MWd/t(U) need form no limit to irradiation life since they can be accommodated in a larger free space. Volume changes possible in the UO<sub>2</sub> in the same, or higher, burn-up regions must be studied in more detail under AGR conditions before one can be certain whether these can be accommodated by design or whether they form a real limit to irradiation life. Data on both aspects will be forthcoming from the experimental programme already in progress in WAGR. A final material feature which will limit the irradiation life of elements is the ability of the can to sustain reversed circumferential straining. This is of small importance in the current reference design with its 0.015 in can wall, but will become more important in the developed elements with cans thin enough to follow the variations in fuel dimensions during power changes. Power cycling

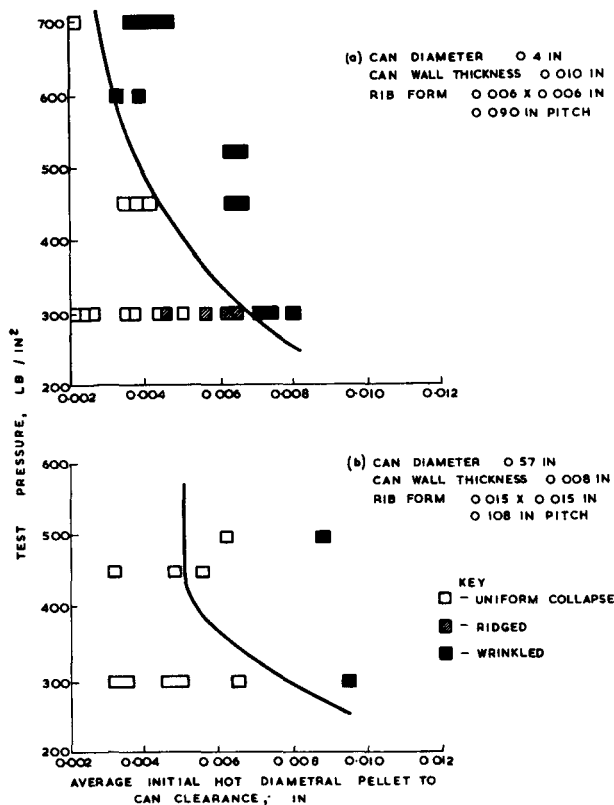


Figure 1. Occurrence of longitudinal wrinkling during the creep collapse of cans on to fuel pellets at 750°C

irradiation experiments are planned to study this experimentally.

### IRRADIATION PROGRAMME

No matter how extensive the irradiation data on material properties from materials testing reactors, and no matter how extensive the out-of-pile programme to examine the interactions between components, confidence in the behaviour of fuel elements for power reactors can come only from the irradiation of these elements under realistic conditions. WAGR serves as a first class test bed for fuel element designs [7].

The fuel element irradiation programme has been designed around four types of irradiation experiment:

(a) Standard and prototype designs under normal reactor conditions, e.g., the main charge stringers and stringers built from elements of the civil reference design;

(b) Generally standard stringers under normal reactor conditions, with one or more variables incorporated into the design, e.g., assemblies of alternative designs such as grids and braces carried on the elements; elements with can variations such as thinner walls or with the ribs formed by various techniques; elements with fuel variations such as grooved pellets or plutonium-bearing fuel;

(c) Non-standard fuel elements to provide specialized or basic information, e.g., elements containing centre thermocouples; elements modified to allow continuous measurement of internal gas pressure;

elements mounted with strain gauges for in-pile determination of strains;

(d) Standard or near standard fuel elements under abnormal conditions, e.g., power cycling experiments; elements with leaking cans; elements with high can and fuel temperatures.

Experiments of the first two types normally occupy up to five channels each. Stringers may be wholly made up of fuel elements of a single type, or several variables may be distributed statistically through a group of stringers comprising a single experiment. In both these groups, the fuel rating,  $T_{SM}$ , and gas outlet temperature are made to simulate the required civil condition, sometimes by making a minor modification to the heat transfer surfaces. Experiments of the third type are normally mounted in single core channels and experiments of the fourth type in loops. Table 2 shows a selection of the experimental stringers being manufactured or irradiated at the end of 1963; by June 1964 there will be over 40 core channels devoted to the experimental fuel programme.

The majority of experimental stringers in the core are equipped with six can thermocouples and an outlet gas thermocouple. Results are obtained by statistical analysis of variance of the thermocouples reading; on a five channel experiment  $T_{SM}$  is estimated to  $\pm 10^\circ\text{C}$  (standard deviation). The ratings while in the reactor are estimated from a general knowledge of the physics of the reactor and are at present quoted with an accuracy of  $\pm 10\%$ , chemical analysis of the fuel after discharge will improve this accuracy.

Table 2. A selection of fuel stringers in WAGR or being manufactured on 31 December 1963

Reference	Purpose	Can dimensions in	Cluster rods	$T_{SM}$ $^\circ\text{C}$	Mean channel irradiation MWd/t(U)
<i>Reactor core</i>					
219A	Original main core loading . . . . .	$20 \times 0.4 \times 0.015$	21	650	3000 (max)
	To study the effect of can wall thickness as an isolated variable . . . . .	$20 \times 0.4 \times 0.010$	21	650	2700
219B	As 219A, but pressed into circumferential grooves to reduce possible ratcheting . . . . .	$20 \times 0.4 \times 0.010$	21	650	2700
221A	Long elements at advanced ratings. Grids and braces fixed to elements and sliding relative to graphite . . . . .	$39 \times 0.4 \times 0.015$	18	700	—
221B	Long elements at advanced ratings. Elements sliding in grids and braces . . . . .	$39 \times 0.4 \times 0.015$	18	700	3300
242	Combination of variables of 219 and 221A . . . . .	$39 \times 0.4 \times 0.010$	18	700	—
244	To study effect of element length as isolated variable. Elements slide in grids and braces . . . . .	$39 \times 0.4 \times 0.015$	21	650	—
266	Elements as in proposed civil AGR design . . . . .	$39 \times 0.57 \times 0.015$	12	700	2000
282	Fuel elements enriched by plutonium . . . . .	$20 \times 0.4 \times 0.015$	21	650	—
288	Centre temperature measurement (c.1550 $^\circ\text{C}$ ) . . . . .	$39 \times 0.57 \times 0.015$	12	700	—
289	Internal pressure measurement . . . . .	$39 \times 0.57 \times 0.015$	12	700	—
312	Free space in elements sufficient for 30000 MWd/t ( <i>peak</i> ), either in plenums or in annular pellets, UO <sub>2</sub> fuel of 95% or 99% density . . . . .	$39 \times 0.57 \times 0.015$	12	700	—
<i>Loop experiments</i>					
127	Study of fission product gas release at 1650 $^\circ\text{C}$ under AGR conditions . . . . .	$20 \times 0.4 \times 0.015$	3	700	—
128 Pt 1	Detection of failed element and subsequent behaviour . . . . .	$20 \times 0.4 \times 0.015$	3	650	Completed
129	To power cycle fuel elements at constant can temperature . . . . .	$39 \times 0.57 \times 0.015$	—	700	—
191	High can temperature. Will give guide to behaviour of cans with low creep strength . . . . .	$20 \times 0.4 \times 0.015$	6	$T_{peak}$ 875	—

## POST-IRRADIATION EXAMINATION

The fundamental aims of the post-irradiation examination of the irradiation experiments is to find out how fuel element assemblies behave and what changes are occurring which might limit their useful life. This ensures that design advances more rapidly than if knowledge of fuel element behaviour were confined to whether or not fuel elements failed during the planned irradiation life. More particularly, information is sought:

(a) to assess the general behaviour of standard fuel element designs;

(b) to assess the effect of particular variables on standard or near-standard designs;

(c) to help to interpret in-pile experiments.

The work is carried out in a series of caves and lines specifically designed to permit the required examination stages to be carried out. The concrete shielded caves, which are on the reactor site, have two functions. The first is for the dismantling of the fuel element stringer as it arrives from the reactor, and the second is for preliminary examination. This gives information on the condition of graphite sleeves, of the tie bar, grids and anti-bowing braces. At a late stage of dismantling, it is possible to assess relative bow of fuel elements visually, i.e., not only how much each element is bowed, but the directions of bow in individual elements with respect to one another. Dismantling is carried out by specialist machinery, although master-slave manipulators are available for dealing with unforeseen circumstances and for non standard work. The remainder of the work in the cave consists of radiography, leak detection and mensuration.

If more detailed examination is required, the fuel elements are transferred from the cave to a series of lead shielded cells. The scope of examination in these cells is very wide and not all elements receive all forms of examination. The main divisions of work are:

(a) Extraction, measurement and sampling of fission and other gases contained in fuel elements;

(b) Cutting open cans to allow observation of pellet end faces;

(c) Sectioning, metallographic preparation (including chemical and electrolytic etching) and optical microscopy;

(d) Measurement of physical properties of  $\text{UO}_2$ , particularly density and surface area;

(e) Annealing and dissolution experiments on  $\text{UO}_2$  to determine gas release parameters;

(f) Mechanical tests on cans.

In addition, facilities exist to carry out a wide range of other forms of supporting work. For example, annealing experiments on unirradiated can material and fuel are in progress to provide comparative data for the interpretation of post-irradiation results.

It is intended to follow any progressive changes in the fuel elements and assemblies, and at the time of writing, five stringers have been discharged for examination. The first one, from the main charge, was taken after the commissioning period and a second immediately after the first full power operation. These

serve as a base line for subsequent work and showed that no observable changes occurred due to full gas flow and full can operating temperature. The other three stringers, one from each of the main charges, experiment 221B and experiment 266, at a channel average of about 1500 MWd/t(U), are the first which have had appreciable irradiation.

In addition to the information obtained from these five stringers irradiated in WAGR, a great deal of information has been obtained from a small number of short, AGR type fuel elements (0.4 in diameter  $\text{UO}_2$  pellets in 20/25/Nb stainless steel cans) irradiated in the X-4 (steam-cooled) loop of the Canadian reactor NRX. Much of the information obtained is relevant to AGR conditions, although two important differences were that the coolant pressure was higher (850 lb/in<sup>2</sup> cf. 300 lb/in<sup>2</sup> in WAGR) and the ratings higher (35–60 MW/t(U) cf. 20 MW/t(U) in AGR).

It is not proposed to describe the results of examination in general. Rather we have chosen to pick out three topics of interest, all of which were related to fuel element endurance and deliberately selected because the information obtained was new. For the rest, it is sufficient to say that the general condition of all fuel elements from AGR has been excellent, no leaks have been detected and neither gross distortions nor can deformations have been observed.

### Chemical interaction between can and fuel

Metallographic examination of certain elements irradiated in the X-4 loop has revealed regions of chemical interaction at the inner surface of the can. These occurred at positions in the can wall which were opposite discontinuities in the fuel, e.g., radial cracks and chipped pellet surfaces. The effect was most frequently observed in transverse sections opposite radial cracks in the fuel. Figure 2 illustrates the major features of the observations. Detailed metallographic examination has revealed the presence of:

(a) A globular precipitate at the very inside surface extending into the can wall to a depth of up to about 5  $\mu$ ;

(b) A region varying in depth from 0–20  $\mu$  which was free of precipitation;

(c) A region of fine intergranular precipitation extending up to 60  $\mu$  into the can wall. This precipitate was identified by electron diffraction as being principally niobium nitride;

(d) A fine precipitate in, or associated with, grain boundaries extending to a depth of 100  $\mu$  into the can wall.

Visual examination of the can, after its removal from the fuel, revealed characteristic black lines on the inner surface, which were shown to be associated with the interaction. X-ray diffraction work has shown the black lines to contain chromium nitride as a principal constituent. These results indicated that nitrogen was responsible for the observed interaction.

Measuring the distribution of the black lines, and combining these results with metallographic examination, enabled the extent of interaction to be estimated

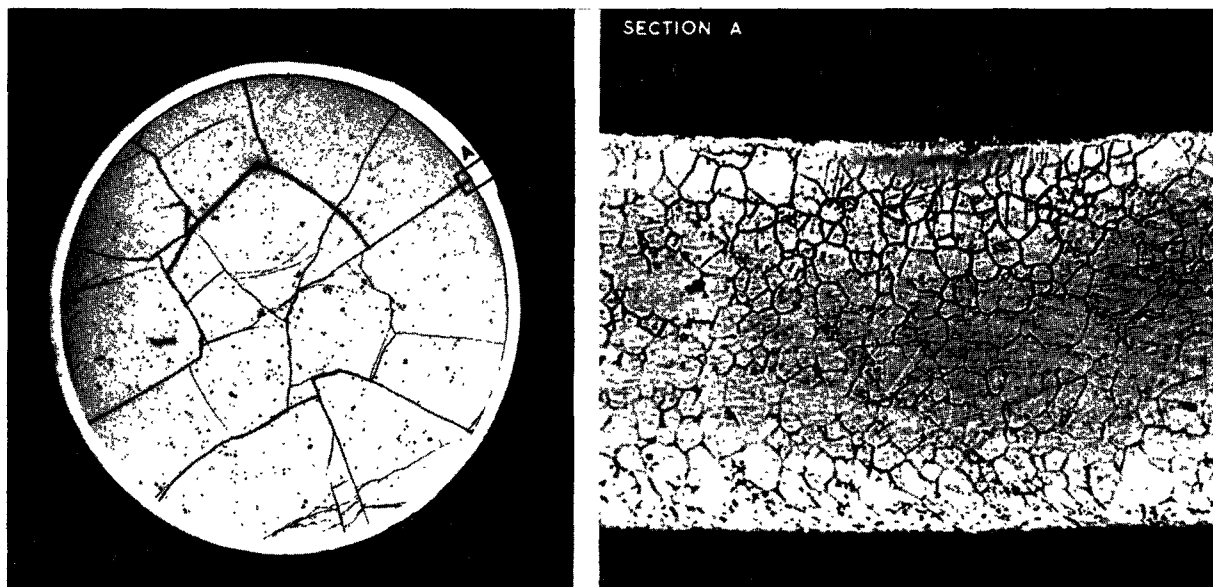


Figure 2. Transverse section through fuel element showing effect of nitrogen locally on inner surface of Stainless Steel cladding

Magnification: at left,  $\times 6.5$ ; at right,  $\times 200$

in detail for one element. The quantity of nitrogen required to account for the extent of the attack was shown to be a few tenths ml at STP. This quantity of nitrogen was known to have been present in the element before irradiation as an impurity in the helium filler gas. Post-irradiation analysis of gases in similar fuel elements has shown that nitrogen present as an initial impurity disappears during irradiation. It is therefore concluded that this source of nitrogen could have been responsible for the observed interaction. An alternative, possible source of nitrogen is the fuel itself, which contains the equivalent of about 1 ml at STP. It is unlikely that all this nitrogen is available to react with the steel, but the possibility that this source contributed to the effect cannot be ruled out.

There is at present no direct evidence that this interaction adversely affects fuel element endurance. It has, however, been regarded as an undesirable feature and fuel elements are now being manufactured with negligible quantities of nitrogen in the filling gas.

#### Length changes in fuel element pins

During the preliminary out-of-pile programme, a possible mechanism for the progressive ratcheting extension of fuel element pins with strong cans had been demonstrated. This occurred during thermal cycling under pressure when time was allowed for the cans to creep down on to the pellets at operating temperature, and was a consequence of the differential thermal expansion between  $\text{UO}_2$  and stainless steel. It was expected that the in-pile effect would be less because the higher  $\text{UO}_2$  temperatures would in part compensate for its lower thermal expansion. This has two effects. Firstly, the clearance of the pellets in the can is much less in the reactor, perhaps preventing the free relative motion on the *slip* part of the stick/slip

ratcheting cycle. Secondly, the strain induced in the can during the *stick* part of the cycle will be less.

The stringer discharged, of 221B (see Table 2) had undergone several thermal cycles and was expected to show measurable ratcheting extension if the out-of-pile data was applicable. Comparison of the lengths measured after irradiation with the pre-irradiation data showed that of the 72 elements in the stringer, 66 had decreased in length by up to 0.069 in, 5 had increased by up to 0.015 in and 1 by 0.085 in. This last was so different from the remainder that an error in the pre-irradiation data is suspected. It is clear that a general ratcheting extension does not occur under the conditions in which 221B is operating, but further work is planned to discover the general applicability of the observation. The tendency to contraction of the elements is thought to be due to creep relaxation of the axial compressive stress in the elements which continues until the occasional small gaps left between fuel pellets on loading have closed.

One interesting observation was that the pellets in many elements remained loose in the can. This is consistent with the absence of ratcheting extensions and perhaps indicates that the rate of creep collapse in-pile is somewhat slower than predicted from out-of-pile work.

#### Fission gas release

When fuel temperatures are low (less than about  $650^\circ\text{C}$ ) release occurs largely by fission recoil and associated processes, e.g., recoil-induced evaporation (knock-out). The fission gas release from nineteen elements in the stringer that was at full power for a few hours only has been measured. During 93% of the irradiation time, the maximum centre fuel temperature was less than  $550^\circ\text{C}$ . The fractional release as a

Table 3. A comparison of measured and calculated fractional releases of total xenon for elements from the X4 loop experiments

	19 day irradiation				53 day irradiation				
	CKD	CKC	CKB	CKA	CKO	CKN	CKM	CFL	CKK
Estimated rating, MW/t(U) . . . . .	40.2	41.3	40.1	37.6	37.9	40.5	41.7	40.5	37.9
Estimated can temperature, °C . . . . .	670	680	675	670	650	680	685	685	680
Estimated fuel centre temperature, °C ± 140°C . . . . .	1400	1435	1400	1350	1320	1425	1445	1420	1385
Fractional release (%) of total xenon Calculated: <sup>a</sup>									
$D_{1400} = 3 \times 10^{-12} \text{ s}^{-1}$ . . . . .	0.123	0.173	0.125	0.093	0.114	0.203	0.231	0.203	0.143
$D_{1400} = 3 \times 10^{-13} \text{ s}^{-1}$ . . . . .	0.052	0.069	0.054	0.044	0.051	0.078	0.087	0.078	0.060
Measured . . . . .	0.089	0.105	0.155	0.131	0.074	0.074	0.139	0.176	0.154

<sup>a</sup> Includes contribution of 0.021 % from recoil release.

free gas was 0.021 % ± 0.007 % (standard deviation). This figure corresponds to 14 % of the calculated release by simple recoil from the cylindrical surfaces plus end faces of the fuel pellets.

The fractional releases in ten fuel elements from the experimental 221B stringer have been found to be less than 0.15 %. The results to date show higher values towards the bottom (cooler) and of the stringer, but more results (being currently acquired) are required to establish trends, since the existing results show appreciable scatter. The fractional release from two elements of assembly 1 (the bottom assembly) and from one element of assembly 2 are higher (by factors of 2 to 4) than the corresponding releases calculated from diffusion theory using  $D_{1400} = 3 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$  plus recoil release, whereas the measured releases in elements from assemblies 3 and 4 could be totally explained by a recoil contribution of 0.02 % alone. More work is required to show if the variations are due to fuel temperature variations or to variations in  $D_{1400}$ .

Measured fractional releases of X-4 loop elements which contain UO<sub>2</sub> made by the same route as the WAGR elements showed good agreement with the calculated values based on diffusional plus recoil release (Table 3). Isotopic enhancement of <sup>132</sup>Xe was observed in the released gases, this being attributed to the enhanced diffusion of the <sup>132</sup>Te precursor at these comparatively high fuel temperatures. For two elements of even higher rating [54.6 MW/t(U) and 54.8 MW/t(U) calculated centre temperatures of 1780 and 1800°C (estimated error ± 200°C), estimated can temperatures of 725 and 750°C and irradiation time of 54 days], the measured fractional release of 12.5 and 10.4 % corresponds to the calculated diffusional release plus a release of about 30 % from the regions of fuel that had experienced significant equiaxed grain growth (about one-third of the fuel volume).

## APPENDIX

Since the paper was written, measurements have been made of the lengths of the elements in the stringer from irradiation experiment 266. This confirmed the results quoted for experiment 221B in that the elements have contracted in length rather than extended, as was expected from the out-of-pile work on ratcheting. A special stringer, noted as 191 in Table 2, has been irradiated under conditions where there was a planned reduction to 150°C at intervals during the irradiation life. This has just been discharged and preliminary observations show that a little ratcheting elongation has occurred. Meanwhile out-of-pile work has shown the form and number of grooves required in the UO<sub>2</sub> stack to keep ratcheting within an acceptable limit.

## REFERENCES

1. Moore, R. V., and Thorn, J. D., *J. Brit. Nucl. Energy Soc.*, 2, 97 (1963).
2. Brown, G., Packman, G., and Greenough, G. B., *ibid.*, 186.
3. Hardy, H. K., Wyatt, L. M., and Pugh, S. F., *ibid.*, 236.
4. Roberts, L. E. J., Brook, P., Findlay, J. R., Frost, B. R. T., Russell, L. E., Sayers, J. B., and Wait, E., *The Behaviour of Uranium-Dioxide and of Uranium-Dioxide-Plutonium-Dioxide Fuel Materials under Irradiation*, P/155, Vol. 11, these Proceedings.
5. Antill, J. E., Campbell, C. S., Goodison, D., Jepson, W. B., and Stevens, C. G., *Corrosion Behaviour of Steels in Carbon-Dioxide-Carbon-Monoxide Atmospheres*, P/157, Vol. 9, these Proceedings.
6. Marries, D. R., Bagley, K. Q., Bell, I. P., Gibson, W. S., Gilles, J., Pfeil, P. C. L., and Wright, S. B., *Irradiation Behaviour of Steel as a Structural and Cladding Material*, P/162, Vol. 9, these Proceedings.
7. Saddington, K., Marsham, T. N., and Moore, J., *The Contribution of the Windscale Advanced Gas-cooled Reactor to the Development of a Commercial Power System*, P/125, Vol. 5, these Proceedings.

## ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/149 Royaume-Uni

**Mise au point des éléments combustibles AGR pour réacteurs de puissance**par G. B. Greenough *et al.*

Parmi les avantages qu'il y a à normaliser les éléments combustibles pour un grand nombre de réacteurs, on peut relever l'économie de frais de fabrication grâce à l'unification du matériel de fabrication, l'économie de frais de mise au point, étant donné que ceux-ci sont partagés, et l'économie de frais d'étude et de mise au point des réacteurs résultant de la possibilité de normaliser également les composants des installations et leur étude. Les résultats de la mise au point continue du combustible peuvent servir à améliorer les types courants actuels et sont d'autant plus précieux qu'ils s'appliquent directement aux charges de combustible nouvelles destinées aux réacteurs de puissance existants ou futurs. Le système AGR (réacteur amélioré à réfrigérant gazeux) permet cette normalisation pour une gamme très étendue de dimensions des réacteurs.

Le programme d'étude et de mise au point des ensembles combustibles AGR vise à normaliser la conception des éléments combustibles des réacteurs de puissance, en partant de l'étude initiale du combustible pour l'AGR de Windscale. Le mémoire expose les bases du choix des paramètres et des caractéristiques de construction et décrit brièvement une méthode d'évaluation des écarts de la température des gaines par rapport à la valeur nominale pour certaines dispositions en faisceau. Il récapitule les données considérées comme les plus utiles pour le calcul des produits de fission gazeux à l'intérieur de la gaine dans des AGR, qui influe sur le choix des conditions du réacteur.

On décrit les études hors pile entreprises pour déterminer le comportement probable des éléments combustibles et des assemblages. On rapporte les données relatives aux conditions critiques pour l'apparition de rides longitudinales pendant l'écroulement dû au fluage et au comportement des gaines dans des conditions de défaillance simulées. On examine le comportement de différents types d'ensembles combustibles pendant les cycles thermiques. On donne quelques indications sur l'effet de la chute des éléments combustibles.

On expose le programme d'irradiation des éléments combustibles dans l'AGR de Windscale. On examine la corrélation entre la performance des éléments combustibles déjà dans le réacteur et celle qui est prévue. On donne un aperçu des moyens disponibles pour l'examen des éléments irradiés. On rapporte également les résultats de l'examen après irradiation des groupes d'éléments combustibles de l'AGR de Windscale, ainsi que les résultats de certaines expériences en boucle

entreprises dans le NRX dans des conditions semblables à celles de l'AGR. Les données citées se rapportent surtout aux variations de longueur se produisant dans la pile, au dégagement de produits de fission gazeux et à une détérioration chimique peu commune des surfaces internes des gaines en acier inoxydable.

A/149 Соединенное Королевство

**Прогресс в разработке конструкций тепловыделяющих элементов типа AGR для энергетических реакторов**Г. В. Гринаф *et al.*

Преимущества, которые могут быть получены за счет стандартизации тепловыделяющих элементов для большого числа реакторов, охватывают экономию в расходах на изготовление благодаря унификации заводов по производству, экономию в стоимости разработки и экономии при проектировании и разработке самой реакторной установки благодаря возможности дальнейшей стандартизации узлов и проектирования. Результаты непрерывной разработки топлива могут быть применены для усовершенствования современной стандартной конструкции, причем ценность их возрастает благодаря тому, что они могут найти применение в новых топливных загрузках для существующих и будущих реакторов того же типа. Для реакторов типа AGR такая стандартизация возможна в широком диапазоне размеров реактора.

Программа проектирования и разработки топливных сборок типа AGR имеет целью выработать такую стандартную концепцию тепловыделяющих элементов для энергетических реакторов, приняв за исходную конструкцию тепловыделяющих элементов Виндскейлского реактора AGR. Рассматриваются основы для выбора параметров и конструктивных особенностей проекта, включая краткую характеристику метода оценки изменений температуры оболочки от номинальной в конкретной конструкции пучка. Дан краткий обзор данных, выбранных в качестве наиболее приемлемых для расчета газообразных продуктов деления внутри оболочки в условиях реактора AGR, что влияет на условия, выбранные для реактора.

Описаны вне реакторные эксперименты, проводимые для оценки вероятного поведения тепловыделяющих элементов и сборок. Собираются данные по критическим условиям появления продольных складок во время разрушения вследствие ползучести и по поведению оболочек в условиях имитированной аварии. Рассмат-



ривается поведение различных сборок во время циклических изменений температуры. В доклад включены также некоторые замечания по влиянию сбрасываемых сборок.

Описана программа облучения тепловыделяющих элементов в Виндскейлском реакторе AGR. Сопоставляются характеристики элементов, находящихся в реакторе, с ожидаемыми. Приведено краткое описание установки, предназначенной для проверки облученных тепловыделяющих элементов. Рассматриваются результаты изучения сборок тепловыделяющих элементов после облучения в Виндскейлском реакторе AGR, а также в различных экспериментальных петлях в реакторе NRX в условиях, аналогичных реактору AGR. Данные касаются, в частности, изменений длины, происходящих в реакторе, выделения продуктов деления и необычного химического воздействия на внутренние поверхности оболочек из нержавеющей стали.

A/149 Reino Unido

### Progresos logrados en el proyecto de elementos combustibles del tipo AGR para reactores de potencia

por G. B. Greenough et al.

Entre las ventajas que pueden obtenerse con la normalización de elementos combustibles para un gran número de reactores, figuran el ahorro en los costes de fabricación como consecuencia de la unificación de los talleres de fabricación, la economía en los costes de desarrollo al ser éstos prorrateados y el ahorro en los costes de proyecto y desarrollo del reactor debido a la posible normalización adicional tanto de componentes como de la forma de ejecución del proyecto. Los resultados del desarrollo ininterrumpido del combustible pueden aplicarse para mejorar el proyecto-tipo actual y son tanto más valiosos cuanto que son directamente aplicables a las nuevas cargas para reactores de esta clase, tanto para los existentes

como para los que se construyan en el futuro. Tal normalización es posible con el tipo AGR dentro de un amplio margen de potencias de los reactores.

El proyecto y programa de desarrollo de conjuntos de elementos combustibles AGR está dirigido a la formulación de un patrón para los elementos combustibles de reactores de potencia, tomando como punto de partida el proyecto original del combustible AGR de Windscale. Se discuten las bases para la selección de parámetros y características estructurales del proyecto y se incluye un breve bosquejo de un método para estimar, para configuraciones particulares del elemento, las variaciones de temperatura de la vaina a partir del valor nominal. Se presenta un resumen de los datos que se consideran como los más apropiados para el cálculo de productos de fisión gaseosos dentro de la vaina, en las condiciones del AGR; esto influye en las condiciones del reactor elegido.

Se describe el trabajo realizado «fuera de pila» para seleccionar el probable comportamiento de los elementos combustibles y conjuntos de elementos. Este trabajo incluye datos sobre las condiciones críticas para la aparición de arrugas longitudinales durante la ruptura por fluencia y sobre el comportamiento de vainas bajo condiciones simuladas de fallo. Se discute el comportamiento de diferentes proyectos de conjuntos de elementos durante el ciclado térmico. Se incluyen algunos datos sobre el efecto de caídas accidentales de los conjuntos.

Se describe el programa de irradiación de elementos combustibles en el WAGR y se discute la correlación entre el comportamiento de dichos elementos, ya introducidos en el reactor, y el que se esperaba. Se hace una breve descripción de los equipos disponibles para el examen de elementos irradiados. Se discuten los resultados obtenidos con el examen después de la irradiación de los elementos combustibles del WAGR y los de ciertos experimentos realizados en circuitos introducidos en el NRX, en condiciones análogas a las del AGR. Los datos se refieren particularmente a los cambios de longitud que tienen lugar dentro del reactor, al escape de productos de fisión gaseosos y a un insólito ataque químico en la superficie de las vainas de acero inoxidable.

# The design and development of the Tokai hollow rod fuel element

By R. Sagane,\* T. Yoshioka,\* N. L. Franklin,\*\* B. E. Eltham,\*\* P. T. Fletcher\*\*\*  
and B. C. Woodfine\*\*\*

The Tokai nuclear power station now under construction at Tokai Mura, Ibaraki Prefecture, is the first power station of its type to be constructed for commercial use in Japan. It is based on a graphite moderated Magnox type reactor imported from England.

Reactors of this type now in operation or under construction use fuel elements of solid uranium rods stacked one above the other in fuel channels. In the particular case of the Hunterston reactor, the fuel rods are individually supported by graphite sleeves and this design feature has been retained for the Tokai element. The decision to finally adopt a hollow fuel rod was not made until December 1962, but the principle of design was decided in 1958 to ensure that the reactor would be of compact design with a high specific rating.

## OUTSTANDING FEATURES OF HOLLOW ROD FUEL ELEMENTS

### Increase in specific rating

In the design of a uranium metal fuel element, it is essential to have the uranium centre temperature below the alpha-beta transition point. Since this temperature is determined by the uranium thickness and the specific rating, a hollow rod is clearly able to achieve higher ratings than a comparable solid rod.

Table 1 indicates the specific rating of the Tokai reactor and other civil reactors located in the United Kingdom. The high specific rating of the Tokai reactor results in a lower tonnage of uranium for the same thermal output, thus giving better fuel economy. The fuel inventory of the Tokai reactor is about 70 t less than that required for a solid rod reactor of the same output and this results in a saving of about one million pounds (sterling) which is appreciable in a country like Japan, where the fixed charges are high in relation to the power production cost.

### Reduction in numbers of both fuel elements and channels

If a solid rod element were used to attain the same specific output as a hollow rod, the restriction on

Table 1. Specific rating of certain Magnox reactors

Reactor	Specific rating MW(th)t(U)	
	Average	Maximum
Berkeley . . . .	2.45	4.26
Bradwell . . . .	2.29	3.79
Hunterston . . . .	2.26	3.86
Tokai . . . .	3.07	5.9
Sizewell . . . .	3.09	5.07
Oldbury . . . .	2.87	4.64

centre uranium temperature would result in a large number of smaller diameter solid rod elements being used. This disadvantage is avoided with hollow rod fuel and fewer fuel elements per tonne are required together with a smaller number of core channels per unit of output.

Table 2 shows a relative comparison of aspects of reactor design indicating the number of fuel elements and fuel channels together with the moderator graphite tonnage per unit of electrical output. It will be seen that in terms of the principal core characteristics the Tokai reactor is comparable with the latest designs of UK Magnox reactors.

A reduction in the number of fuel elements and fuel channels reduces the cost of both fuel and moderator, while the smaller core diameter reduces the size of the pressure vessel and its cost of construction. In a country like Japan, where careful consideration must be given to earthquake effects, a core of small size and weight is an important advantage. Additionally, the

Table 2. Number of fuel elements and channels and moderator graphite tonnage of Magnox reactors per 1 MW in electric output

Reactor	Number of fuel elements	Number of channels	Graphite tonnage t	Lattice pitch in
Berkeley . . . .	303	23.3	15.1	8.00
Bradwell . . . .	139	17.0	12.7	8.00
Hunterston . . . .	220	20.2	12.3	8.25
Tokai . . . .	104	13.1	9.87	9.30
Sizewell . . . .	91	13.0	7.7	8.00
Oldbury . . . .	98	12.3	7.9	7.75

\* The Japan Atomic Power Company, Tokyo.

\*\* U.K. Atomic Energy Authority, Risley, Lancashire.

\*\*\* United Power Co. Ltd., London.

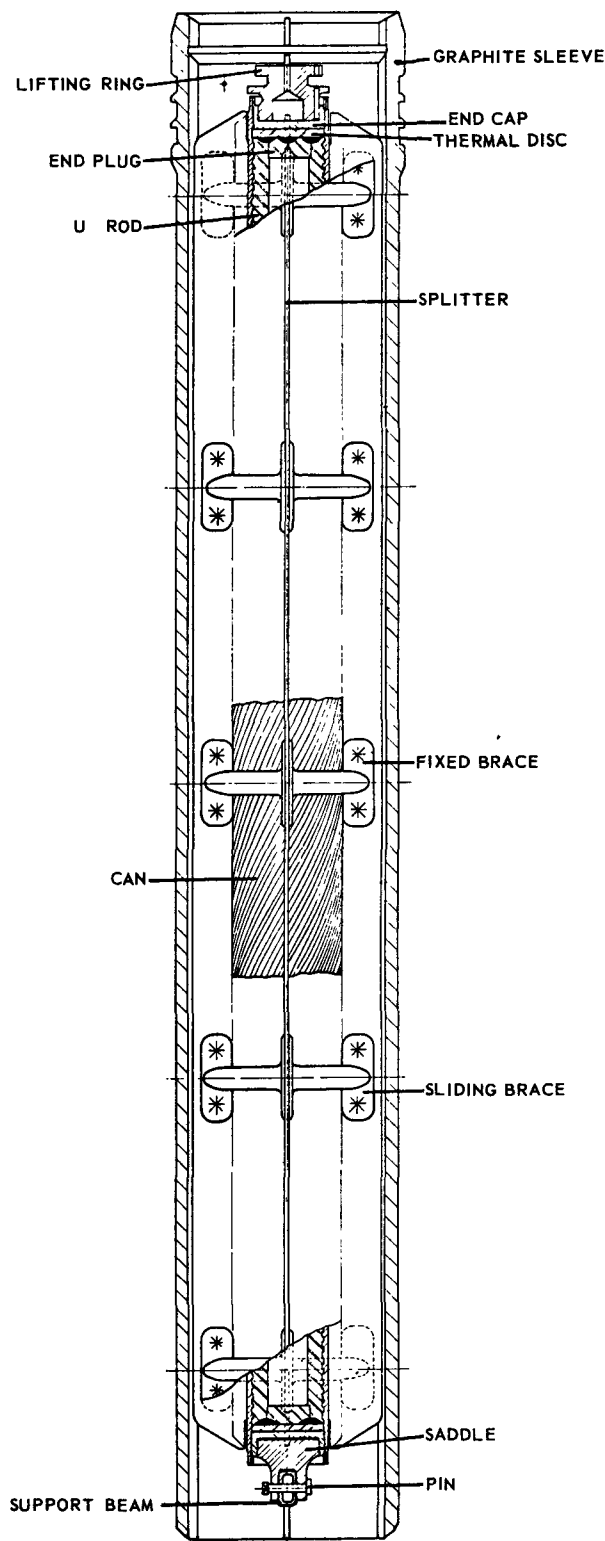


Figure 1. Diagram of Tokai fuel element

over-all improvement gained from a small core can be partly used to allow some variation in the graphite/uranium ratio. This permits a larger lattice pitch to be adopted, thus permitting the use of thicker graphite blocks of superior aseismic strength.

### Merits of the graphite sleeve

The graphite sleeve has the disadvantage of introducing a certain increase in fuel price, but it carries sufficient compensating advantages to justify its use. These advantages are:

(a) The sleeve maintains the fuel cartridge firmly in a fixed position and eliminates rattling, vibration, irradiation creep and bowing problems associated with unsleeved stacked elements.

(b) An improvement in the temperature profile of the moderator graphite arising from the insulating gas gap between the sleeve and the moderator. This improvement is effective in reducing the rate of Wigner energy accumulation.

(c) The prevention of contamination of the moderator graphite by the protection afforded by the sleeve in the event of channel contamination due, for example, to a faulty fuel element or the inadvertent ingress of lubricating oil.

(d) The physical protection of the fuel element heat transfer surface and welded end cap. Since the element is completely enclosed by the graphite sleeve inadvertent damage to the fuel element is virtually eliminated.

### FUEL ELEMENT DESIGN

The element consists of a natural uranium tube clad in a magnesium alloy can and supported on a zirconium alloy bridge located at the base of a graphite sleeve (Fig. 1). Eight elements are stacked one above the other in each reactor channel, and the spacing of the uranium rods allows sufficient axial clearance to accommodate the maximum predicted length changes associated with a peak fuel burn-up of 4500 MWd/t.

The uranium tube has an outside diameter of 1.6 in, a bore of 0.93 in, and is 28.1 in long. The composition of the uranium is adjusted with iron (350 ppm) and aluminium (1000 ppm) to ensure that it responds to the grain refining heat treatment and has good dimensional stability under irradiation. The ends of the tube are closed by zirconium plugs which are screwed in and welded, the weld being machined flat to provide a seat for the sintered alumina insulating disc. Anti-ratcheting grooves are machined on the outside of the tube, 12 close pitched (0.2 in) at each end, and 22 at 1 in spacings in the centre.

The helical finned can enclosing the uranium is made of Magnox AL80 and the necessary compromise between neutron capture cross section, fin strength and heat-transfer properties has led to a 72 fin can, each fin being 0.31 in high, and twisted to a 16 in helical pitch. The ends of the can are closed by AL80 end caps which are screwed in and welded. The screwed length shares with the end weld any strains imposed by distortion of the uranium.

The can is pressurised into the anti-ratcheting grooves during manufacture of the element using alternative techniques depending on whether the elements are to be used in the upper or lower part of the fuel channel. Cans for the lower positions are pressurised at high pressure and low temperature to

give a fine grain structure, which has a high creep ductility at the low gas temperatures obtaining at the bottom of the channels. The elements to be used in the upper positions receive a high temperature pressurising treatment to give a larger but more stable grain structure.

The canned fuel rod is located in the graphite sleeve by four equispaced radial splitters, which divide the heat-transfer surface into four zones, eliminate aerodynamic instability and resist fuel bowing forces. The splitters fit in slots milled into the helical fins of the can and are retained by five circumferential rings of double spot-welded arched braces made in the creep resistant alloy Magnox ZR55. The middle ring of braces is secured in a groove in the can fins while the remaining four are free to slide axially. Because of the rigidity of the splitter cage, the use of individual cartridge support and the high moment of inertia of the fuel tube bowing due to thermal or irradiation creep is not expected to occur.

A lifting ring which is the primary grabbing feature is screwed into the upper end cap, and carries a flange which protects the upper end cap weld. The lower end cap carries a saddle made of another creep resisting Magnox alloy, MN70, which is secured to the zirconium alloy support beam by a Magnox shear pin. The support beam is a hollow rectangular extrusion and to prevent any possible reaction between it and the Magnox saddle, they are separated by a 0.002 in thick stainless steel sheath.

The graphite sleeve is machined from extruded tube to rigid standards of strength, absorption cross section, chemical reactivity, permeability and density. Two different fuel channel diameters are used in the reactor and these are obtained by having sleeves of different bores, the hole in the graphite core blocks having a constant diameter.

When the sleeves are stacked in the channel, there is a small annular gap between them and the moderator bricks up which there is a flow of coolant gas to control the moderator temperature. The lowest sleeve in each stack forms a seal at the bottom with the support member, and this prevents coolant gas reaching the lowest layers of moderator bricks, thereby maintaining a high temperature in these bricks and restricting their Wigner distortion. Four bleed holes are drilled through each sleeve wall at the upper end and these, together with the sleeve joint leakage and the permeability leakage, supply the moderator coolant flow. Protruding from the outer surface at the top end of each sleeve are gagging rings, which locate the sleeve centrally within the moderator bricks, and prevent an excessive flow of gas up the annulus in the unlikely event of a sleeve becoming cracked. The lower end of each sleeve is located by mating double conical joints.

The charging and discharging of the elements will be carried out using a grab from the top of the reactor. The design aim has been that it must be impossible to drop a cartridge and, further, to safeguard a leaky cartridge which might be weakened by oxidation, that

it must be impossible to subject the cartridge to excessive withdrawal forces which might occur during a faulty discharge. Because of this, the grab is provided with two sets of jaws and the element with two lifting facilities. The primary jaws grip the lifting ring and the secondary jaws locate into the lifting groove in the top of the graphite sleeve. During a normal discharge, the primary jaws take the full weight of the cartridge and sleeve, while the secondary jaws, although locked in position in the sleeve groove, do not take any load. The weight of the sleeve is then carried through the support beam and shear pin by the cartridge.

To cope with a sleeve jamming fault, the torque which can be applied to the grab hoist is limited automatically. This ensures that an excessive withdrawal load cannot be imposed on to the fuel envelope unwittingly. The shear pin then cannot be broken except by deliberately increasing the pull on the hoist and this step may only be taken after shutting down the reactor. Under these conditions, the withdrawal load on the cartridge can increase only up to the load required to break the shear pin, when the cartridge starts to pull through its sleeve. After a short travel, the secondary grab jaws will start to pull on the sleeve and a very large load may now be applied to the sleeve to complete its discharge. Should the sleeve fracture at this stage, it cannot strain the cartridge which would still be withdrawn.

## PERFORMANCE

Extensive heat transfer and pressure drop tests have been carried out on the Tokai fuel element can both to select and optimise the best design of heat-transfer surface and to establish the detailed properties of the chosen design under normal operating conditions and under fault conditions. In general, the heat transfer properties of the Tokai hollow rod fuel element are similar to those of solid rod fuel elements with polygonal heat transfer surfaces, although because of the larger can diameter and the consequent smaller flow annulus for the coolant there are a number of detailed differences. Figure 2(a) shows the temperature distribution in the nominal channel and Fig. 2(b) the variation of Stanton Number along an element.

The core pressure drop associated with the highly rated Tokai reactor, as compared with current solid rod designs, gives rise to relatively high mass flows in the fuel element channels. These mass flows in turn produce higher gas forces on the fins and a higher up-thrust on the element as a whole, as against solid rod elements of lower ratings. An essential feature of the Tokai reactor design has therefore been the closed loop cooling circuit employed in the fuelling machine. This closed loop circuit ensures that, at all times during the refuelling cycle, a full channel of elements is effectively retained in the gas circuit so the full core pressure drop is never applied across a single element in a channel. If this last condition were to occur the very high mass flows developed would levitate the fuel element.

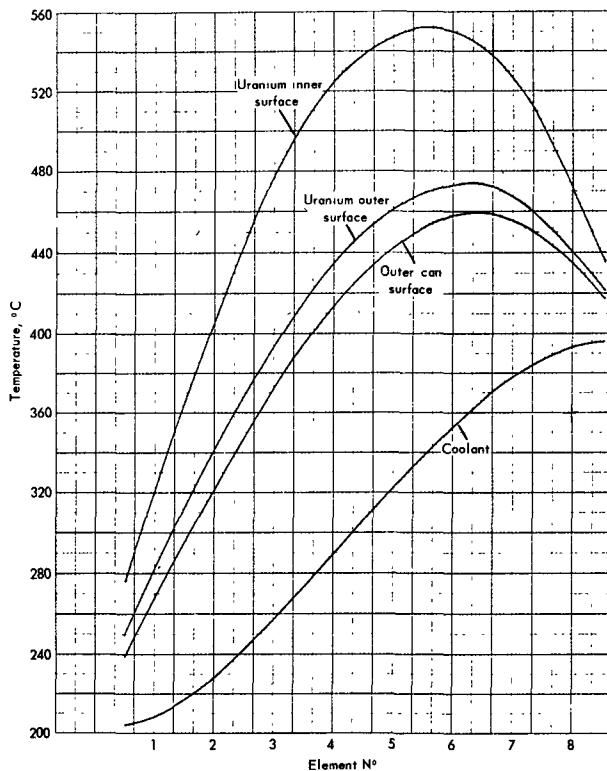


Figure 2(a). Idealised temperature distribution in the nominal channel

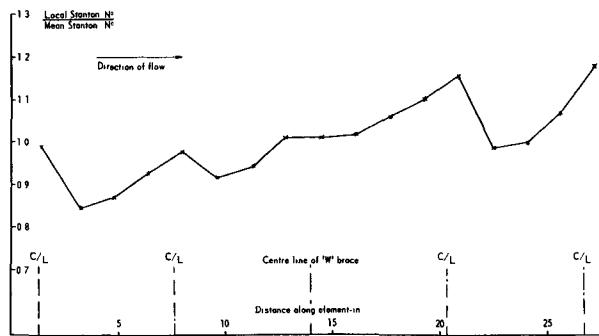


Figure 2(b). Distribution of Stanton Number along axis of fuel element for all tests at approximate value of  $W/\mu$  of  $20.0 \times 10^4$

In view of the relatively high gas forces acting on the fins of the Tokai fuel element can, the effect of fin distortions on the heat-transfer performance has been examined experimentally. It appears that, for the Tokai can, the general effect of the types of fin distortions that are currently predicted during reactor operation [1] is to lower both the mean and minimum heat-transfer performance without significantly changing the over-all pattern of the axial and circumferential variations. The work has shown that severe deformations are necessary before there is a significant effect on performance, and the deformations predicted to occur during the fuel element life in the Tokai reactor are expected to have only a very small effect in raising can temperatures.

### Creep collapse studies

The use of a hollow rod design of fuel element with a coolant pressure greater than the gas pressure inside the hollow core raised the problem of whether significant deformations would occur by mechanisms of elastic or plastic flow. Two modes of deformation gave rise to concern—namely, symmetric collapse, which could conceivably induce a centre uranium temperature rise of  $200^\circ\text{C}$ , and asymmetric collapse, which could lead to distortions of the heat-transfer surface.

A combination of these two modes would lead to a reduction in the endurance of the element.

Whilst elastic and yield deformations could be shown to be negligible, deformations due to uranium creep under the operating conditions required detailed attention. The assessment was complicated by the fact that the creep behaviour of alpha uranium under low applied stresses is critically affected by continuous and discrete thermal cycling [2].

The experimental programme mounted to determine the parameters introduced into the theory involved almost 1000000 cumulative hours of tensile creep testing. The assessment of the symmetric collapse behaviour was carried out in three main stages.

The tensile creep data was used to predict the collapse behaviour of hollow rods under pressure in out-of-pile tests. Typical creep collapse results are given in Fig. 3, showing that theoretical and experimental points are in good agreement with predictions. Further work was carried out to establish that the collapse behaviour under discrete thermal cycling and a mixture of continuous and discrete thermal cycling could also be predicted.

The thermal cycling behaviour of the reactor was then assessed and the continuous thermal cycling due

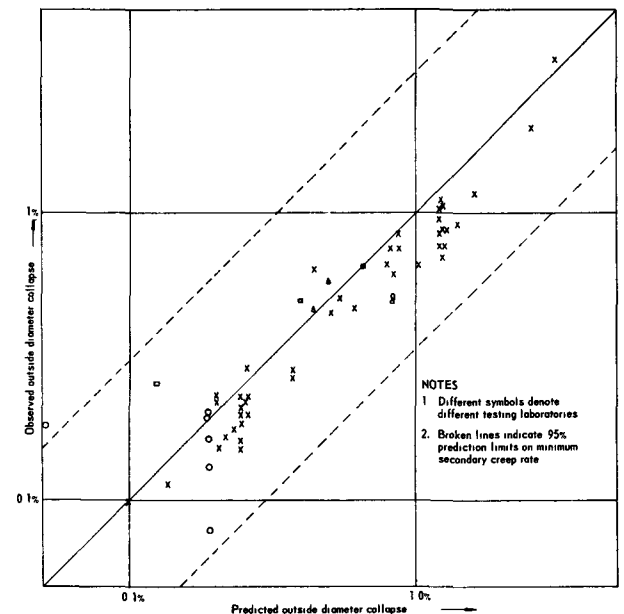


Figure 3. Plot of observed outside diameter collapse against predicted collapse

to load following, reactor noise, etc., and the discrete thermal cycling spectrum due to shutdown, fuel charging, etc., were estimated. These estimates, together with the established methods of creep prediction, were then used in a computer programme to determine dimensional and temperature changes in the fuel. In this calculation, all known systematic variations (swelling, burn-up, etc.) were included, together with conventional allowances for random behaviour. From this programme, it was concluded that the worst symmetric collapse behaviour of an element during the life of the reactor would be rather less than 5% on the outside diameter, giving a maximum centre uranium temperature of 610°C, and that statistically only about one element in a charge would show this extreme behaviour.

The third stage of the problem was to see whether any irradiation mechanism could be isolated which would accelerate creep. It was, of course, known that irradiation creep was an important factor up to perhaps 500°C, but experiment and theory suggested that irradiation creep was unimportant above 500°C. Nevertheless, it was considered prudent to mount an irradiation experiment at the relevant temperatures (*circa* 550°C), and this experiment is outlined below.

The development of asymmetry in the element was found to be determined by two main factors, the amount of symmetric collapse and the manufacturing asymmetries. Three asymmetric modes were considered corresponding to possible manufacturing routes:

- eccentricity or offset of the bores;
- ovalness of either the inner or the outer bore;
- certain arrays of defects, e.g., regions of weakness at opposite ends of a diameter.

Extensive theoretical work was carried out to define manufacturing tolerances on these asymmetries corresponding to assumed symmetric collapses of 5% on the outside diameter. The practical conclusions from this work are that:

- eccentricity is not an important destabilising feature of the design;
- slight ovalness can be tolerated on the inside bore but very tight tolerances must be kept on the outside diameter;
- particular arrays of defects must be avoided and to ensure this inspection methods have been laid down.

#### The creep collapse of uranium hollow rods under neutron irradiation

To determine the influence of irradiation on creep collapse, an accelerated experiment has been carried out at Harwell on small hollow rod specimens. Four specimens, 3.51 in long, 0.450 in outside diameter and 0.262 in bore, were sealed in soft zirconium cans and irradiated at a rating of 5–7 MW/t in pressurised sodium filled capsules in the DIDO reactor. During the 1725 hour test, the specimens were continuously thermally cycled  $\pm 15^\circ\text{C}$ . Several discrete thermal cycles were experienced accounting for an estimated 20% of the observed creep.

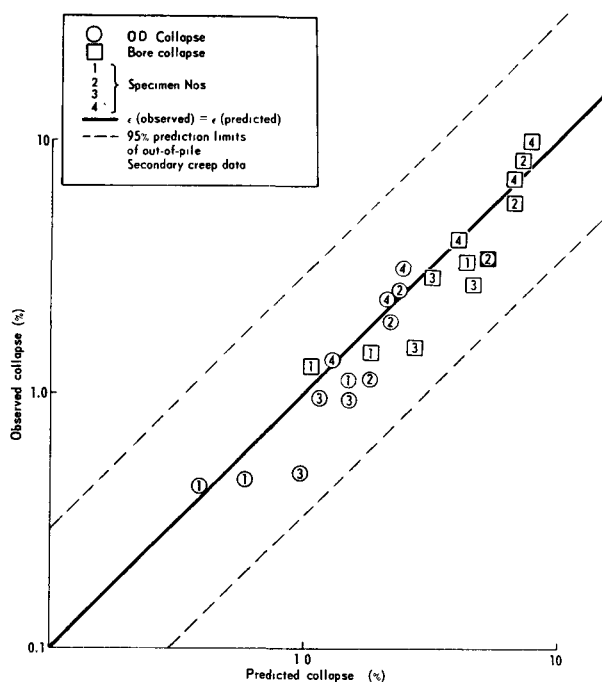


Figure 4. Comparison of collapse of irradiated specimens with prediction based on out-of-pile data

Post-irradiation examination of the samples is not yet complete but sufficient data is available to show clearly that when compared with unirradiated test specimens, no effect of irradiation on creep collapse can be seen. These results are shown in Fig. 4.

## PROVING AND ENDURANCE TESTS

### General laboratory work

A large amount of out-of-pile development and proving work has been completed on the fuel element over the past four years. As many features of the fuel element design are similar to those found on stacked solid rod elements, only limited specific test work has been done to check such features under conditions simulating the most onerous service conditions. The tests have included mechanical straining of end cap and splitter cage assemblies to confirm that these components will give satisfactory service should the maximum predicted growth and swelling of the uranium fuel occur. Further mechanical tests have confirmed the failure sequence of the components connecting the cartridge and sleeve so that safe withdrawal of fuel elements from the reactor can be guaranteed under all credible fault conditions. Dropping and end load compression tests on sleeves have demonstrated the ability of the sleeve to withstand handling and operation in the reactor under the most abnormal conditions and a proof test has been devised for production sleeves to ensure that only those of adequate strength are passed for reactor use.

Other tests have been concerned with the effects of fluctuating temperature and gas loads on the fuel element. Sections of fuel elements and complete

assemblies have been thermally cycled through various temperature ranges and at many different rates to ascertain the effect of severe thermal stressing on the element as a whole. Simultaneous creep, thermal cycling and vibrational testing of the zirconium alloy support beams has shown that the design of this component is satisfactory under the worst possible operating conditions.

Fault condition studies have included a detailed examination of the mode of oxidation of the hollow rod element in the event of can failure. The high mechanical integrity of the end plug closure coupled with the oxidation resistance of the U-Zr weld pool indicates that under this particular fault condition the hollow rod will behave in the predictable manner of solid rods. Studies under more severe fault conditions have covered the effect on the fuel element of earthquakes and complete loss of coolant due to main gas duct rupture. Results obtained show that the element is completely safe during the worst credible earthquake and that depressurisation due to a burst duct causes failure of any previously leaking can in a predictable and safe manner.

#### Endurance loop testing

Prolonged testing of the fuel element in hot flowing carbon dioxide in a specialised loop facility has demonstrated the over-all endurance of the heat transfer surface. This type of testing is carried out on all Magnox fuel elements and tests have been completed on the Tokai element for periods extending up to an estimated equivalent of 40000 hours' reactor operation. The results obtained have indicated that fin, brace and splitter deformation will cause only minor changes in performance and no loss of fuel element integrity under the most extreme reactor conditions. Fig. 5 shows a Tokai element after operation in a hot loop for 3600 hours at 480°C.

#### IRRADIATION PROVING TESTS

To develop and prove the Tokai fuel element design an extensive series of irradiation tests have been undertaken in the U.K. Atomic Energy Authority's reactors at Calder Hall and Chapelcross. It is not possible in these reactors to replicate the conditions proposed for Tokai, but the effects of any fuel distortion and the over-all suitability of the element for irradiation can be examined. The effect of Tokai pressures and ratings on the fuel rod have been studied in reactor experiments at Harwell and in Australia.



Figure 5. Tokai element after operation in a hot loop for 3601 hours at 480°C

#### The HIFAR experiment

To obtain advance information on the swelling behaviour of the hollow rods relative to solid rods at high fuel burn-up a comparative test was mounted in the Australian reactor HIFAR early in 1960. Seven pairs of miniature hollow and solid rods 0.8 in long were irradiated in sodium filled capsules at temperatures in the range of 390–500°C to a maximum burn-up of 0.36 % with a fuel rating of about 20 MW/t.

Examination showed that the two geometric forms behaved similarly. Although temperature cycling due to shutdowns and other causes had little apparent effect, irradiation in certain temperature ranges produced specific effects. Between 450 and 500°C, swelling was uniformly low (1.3 to 1.7 % volume increase). Below about 430°C, severe surface wrinkling and geometric distortion occurred. Maximum observed swelling (up to 8 %) occurred in this range. This maximum swelling effect at around 450°C in natural uranium has been observed elsewhere and is thought to be caused by the diffusion of fission gases into grain boundary cracks arising from growth stresses. However, the fuel rating is significant since similar effects have not been seen in the Calder Hall and Chapelcross reactor experiments carried out at lower, i.e., normal reactor fuel ratings.

#### Irradiation of simulated fuel rod ends

It was possible that the ends of the hollow rod might have unusual growth characteristics leading to cavitation of the can wall or damage to the fuel rod end plugs. In advance of the irradiation of true hollow rod elements, therefore, it was thought advisable to mount small experiments in which possible fuel rod end designs could be simulated. This was done by drilling short holes in the ends of a standard Calder Hall rod, fitting end plugs, and assembling into an otherwise standard fuel element. The results of this work showed that no unusual growth effects occurred which might lead to severe distortion and stressing of the fuel rod end plugs.

#### The background hollow rod experiments

This experiment was intended to gain operating experience of hollow fuel rods covering such aspects as deformation of the tube ends, behaviour of the end plugs, and the consequences of irradiation damage on the hollow fuel design. The fuel elements used consisted essentially of a short cast uranium tube (17¼ in long, 1.115 in od, 0.55 in id) with a screwed and pinned zirconium alloy end plug, canned in a shortened Calder Hall can. The cartridges were supported in graphite sleeves which were spigoted into one another.

The main 16 channel experiment was charged in May 1961 and one channel was immediately replaced following a pressure step signal. It was subsequently concluded that the top end weld of the No. 10 element had a small leak. The experiment ran near to designed temperature (405°C) with scheduled discharges after 164, 268 and 510 MWd/t and at the conclusion of the experiment at 735 MWd/t.

After examination of the channels discharged during the experiment and of two of the channels from the final discharge, it was concluded that:

(a) The zirconium plugs in the uranium tubes were all secure and no evidence of cracking of the plugs or surrounding uranium was found.

(b) Over-all length changes were in general similar to those obtained with Calder Hall fuel at comparable irradiation. However, in channel positions 3, 4 and 5, the maximum growths are in excess of those found on Calder Hall fuel. It was not thought that this difference is statistically significant.

(c) Mean bar diameter changes were small and consistent with the data for solid fuel.

(d) A limited number of bore measurements indicated that the bores were still within design tolerances. Ovalness after irradiation was within the range found on bars before irradiation.

#### Tokai prototype irradiation experiment

The Tokai prototype experiment was planned early in 1961 as a trial under reactor conditions of a design as close as possible to the final Tokai fuel element design. At that time, the design had 64 straight fins and 4 helical swirlers. Sixteen channels of such a design were loaded in January 1962.

Subsequently it was decided that the Tokai design would have helical fins and straight splitters and urgent arrangements were therefore made for 9 channels of the experiment to be replaced with helical prototypes in October 1962. Considerations connected with bore collapse led to two of these channels having rods with graphite cores and a further two having rods with some ellipticity deliberately introduced. Ten of the straight fin channels were discharged in October 1962.

The latest discharges were made in September 1963, when three of the remaining six channels containing straight finned elements (channel average 1 575 MWd/t) and 4 of the 9 channels containing elements with helical fins (795 MWd/t) were removed.

*Straight finned prototype experiment.* During their respective periods in the reactor all fuel elements behaved completely satisfactory. Burst cartridge detector monitoring of the channels revealed no suspects and the thermocouple coverage shows steady can temperatures with a peak of about 360°C.

To date (February 1964), only one channel of straight fin elements from the last discharge has been examined. The general condition of the elements was good. All the elements were correctly positioned in the

sleeves. The swirler cages were intact although some of the support rings were slightly misaligned. Fin deformation was remarkably slight and was most pronounced in the end sections. The graphite sleeves were in good condition, the internal grooves being free from damage. Radiography showed some of the ceramic spacers to be very slightly out of alignment but this gives no cause for concern. Some surface roughness was noted on one of the lower channel elements. On decanning, all bars and cans were free from oxide.

Measurement of the bars showed exactly the same behaviour as with one inch diameter solid rods, both in the general patterns and the actual results. In particular over-all length changes all lay well within the scatter found in Calder Hall fuel elements irradiated in the corresponding channel position.

*Spiral finned production type element.* Production type polyzonal elements have been left in the reactor for a long irradiation trial but four channels were discharged at 795 MWd/t for examination. The performance of the elements has been entirely satisfactory operating at a peak can temperature of 400°C. The discharged elements will be examined in the post irradiation caves during 1964.

#### CONCLUSION

The design and development work associated with the Tokai fuel element has revealed no inherent weakness liable to cause systematic failure below the target fuel irradiation of 3000 MWd/t channel average. Final statistical evidence of the ultimate endurance capabilities of the element must now await reactor operation at full power over the next few years.

#### ACKNOWLEDGEMENT

This paper records work carried out by a large number of individuals in the United Kingdom Atomic Energy Authority, the United Power Co., and the Japan Atomic Power Co. Due recognition is made of the successful collaborative effort described above.

#### REFERENCES

1. Stewart, J. C. C., *Development and Manufacture of Magnox Fuel*, Proc. Inst. Mech. Engrs., 178, 9 (1963).
2. Anderson, R. G., and Bishop, J. F. W., *The Effect of Neutron Irradiation and Thermal Cycling on Permanent Deformations in Uranium under Load*, Symposium on Uranium and Graphite, Institute of Metals (UK), Paper No. 3 (1962).



## ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/426 Japon

## Conception et mise au point des éléments combustibles en barres creuses du réacteur de Tokai

par R. Sagane et al.

Le réacteur de puissance de Tokai est le seul réacteur à Magnox conçu au Royaume-Uni à utiliser des éléments combustibles en tube creux d'uranium. Les éléments combustibles ont été mis au point, en collaboration étroite, par le fabricant de combustible (UKAEA), le constructeur du réacteur (UPC) et l'utilisateur (JAPC). Le mémoire décrit divers aspects des travaux de mise au point. On analyse les avantages économiques et techniques sur les combustibles Magnox en barres pleines.

Les éléments combustibles sont décrits en détail. On utilise un manchon en graphite qui permet le contrôle de la température du ralentisseur et empêche la contamination des canaux de combustible. On a mis au point un procédé sûr de chargement et de déchargement des éléments de combustible. Un système à prise double réduit le risque de chute de l'élément, et une broche incorporée à celui-ci empêche une mauvaise répartition des efforts lors de l'enlèvement d'un élément défectueux.

Les travaux de mise au point effectués par la UKAEA et l'UPC ont compris notamment des essais de transfert de chaleur et de chute de pression en comparaison des types existants d'éléments de combustible en barres pleines. On décrit les effets de la déformation des ailettes et de l'affaissement par fluage dus à l'irradiation. Des essais d'irradiation prolongée des éléments combustibles et de divers composants ont été effectués en laboratoire ainsi que dans des réacteurs du Royaume-Uni et dans le réacteur HIFAR (Australie).

A/426 Япония

## Проектирование и разработка полых стержневых теплоделяющих элементов для ректора в Токаи-Мура

Р. Сагане et al.

Энергетический реактор в Токаи-Мура является единственным магноксовым реактором, в котором используются полые урановые трубчатые топливные стержни. Реактор сконструирован в Англии. Теплоделяющие элементы реактора разработаны в тесном сотрудничестве между поставщиком топлива (Управление по атомной энергии Соединенного Королевства), конструктором реактора (фирма «Юнайтед па-

уэр») и покупателем (фирма «Джэпэн атомик пауэр»).

В докладе излагаются различные аспекты этой разработки и сравниваются экономические и технические преимущества полых топливных стержней со сплошными в магноксовой оболочке.

Детально описывается конструкция теплоделяющего элемента. В нем используется графитовая оболочка, которая дает возможность контролировать температуру замедлителя и предохраняет топливные каналы от загрязнения. Разработан безопасный метод загрузки и выгрузки теплоделяющих элементов. Система двойного захвата уменьшает возможность падения элемента, а срезный штифт на элементе компенсирует действие избыточных сил при извлечении поврежденного теплоделяющего элемента.

Значительная часть разработок, выполненных Управлением по атомной энергии Соединенного Королевства и фирмой «Юнайтед пауэр» касается проблем теплообмена и падения давления в сравнении с существующими конструкциями теплоделяющих элементов со сплошными топливными стержнями. Описываются явления деформации пластин и разрушения вследствие ползучести под облучением. Длительные испытания теплоделяющих элементов и отдельных узлов проведены в лаборатории и в Англии, а также на реакторах с высокой плотностью нейтронного потока в Австралии.

A/426 Japon

## Diseño y desarrollo del elemento combustible en barra hueca de Tokai

por R. Sagane et al.

El reactor de potencia de Tokai es el único reactor de Magnox diseñado en el Reino Unido en el que se usa como elemento combustible una barra hueca de uranio. Los elementos combustibles del reactor se han estudiado con la eficaz colaboración del fabricante del combustible (UKAEA), el proyectista del reactor (UPC) y el comprador (JAPC). La memoria describe los diferentes aspectos de los trabajos de desarrollo. Se examinan las ventajas económicas y técnicas en comparación con los combustibles de Magnox de barra sólida.

Se dan los pormenores del diseño del elemento combustible. Se utilizan manguitos de grafito, lo que permite controlar la temperatura del moderador y suprime la contaminación de los canales de combustible. Se ha estudiado un método seguro de carga y descarga

de los elementos combustibles. Un sistema de doble barra reduce la posibilidad de que se caiga el elemento, y un pasador de seguridad incorporado a éste impide que se apliquen fuerzas indebidas cuando se quita un elemento defectuoso.

Entre los principales trabajos de desarrollo realizados por la UKAEA y la UPC figuran los ensayos de transferencia del calor y de disminución de la presión

en comparación con los diseños actuales de elementos combustibles de barra sólida. Se describen los efectos de deformación de las aletas y de rotura del tubo por fluencia en condiciones idénticas a las de funcionamiento del reactor. Los ensayos prolongados del elemento combustible y de los distintos componentes se han efectuado en el laboratorio y en reactores del Reino Unido así como en el reactor HIFAR.

# Review of progress of development, manufacture and performance of Magnox fuel elements in the United Kingdom

By J. C. C. Stewart,\* V. W. Eldred,\*\* T. J. Heal,\*\*\* D. O. Pickman,\*\*\* and H. Rogan\*\*\*

Progress in the provision of Magnox fuel [1,2] for the United Kingdom Nuclear Power Programme was reported to the Second Geneva Conference in a series of papers which dealt with development [3], with provision of plant for the large-scale manufacture of fuel elements visualised by the programme [4], and with results of the irradiation trials [5]. The present paper reports progress since the Second Conference in respect of development, manufacture, and performance: attention is necessarily confined to items of key importance, some of which are treated more fully in parallel papers to the present Conference.

## PRESENT POSITION

### Manufacture

The Springfields Works of the UKAEA has increased output in line with the requirements of the accelerating power programme, as shown in Fig. 1. Currently, finished fuel elements leave the production lines at a rate of approximately two per minute or rather more than one tonne per hour.

Fuel has been supplied for the twin reactor stations of the Central Electricity Generating Board at Bradwell, Berkeley, Hinkley Point and Trawsfynydd, and for the South of Scotland Electricity Board station at Hunterston. The initial charges for the stations at Dungeness and Sizewell are currently being manufactured.

Concurrently, replacement fuel is being provided for the Atomic Energy Authority's eight reactors at Calder Hall and Chapelcross, while fuel has also been supplied to the Società Italiana Meridionale Energia Atomica for their station at Latina, and manufacture has recently been completed of the first charge for the Tokai Mura station of the Japan Atomic Power Company.

### Performance

Since 1956 about 400000 elements of the original

\* Member for Production, UK Atomic Energy Authority, London.

\*\* UK Atomic Energy Authority, Windscale, Cumberland.

\*\*\* UK Atomic Energy Authority, Springfields, Lancashire.

Calder Hall design have been irradiated in the Authority's reactors to levels extending up to 5500 MWd/t. These reactors have also been extensively used as test vehicles for the irradiation of experimental prototype and production line civil fuel elements (Fig. 2). The experience most directly related to civil designs is condensed in Table 1.

Additionally, satisfactory irradiation experience has been obtained in the two twin reactor stations of the Central Electricity Generating Board at Bradwell and Berkeley: core average irradiation levels in the range 850-950 MWd/t have been attained, whilst some 1000 elements have achieved irradiation levels of the order of 1800 MWd/t.

All the irradiation experience of civil production elements has been very satisfactory. Calder Hall elements occasionally fail by grain boundary cavitation of the coarse-grained can wall: no such failures have developed in any civil production cans, which have a fine grain specification, and no new systematic failure mechanism has appeared. The number of fast failures in the civil stations has been in line with previous experience in the Calder Hall and Chapelcross reactors.

Table 1. Irradiation levels attained at 31 August 1964

Fuel element type	Highest irradiation reached (MWd/t)		Longest time in reactor (months)	
	Complete channels	Individual elements	Complete channels	Individual elements
Calder Hall:				
Coarse-grain can . . . .	2500	5950	51	71
Fine-grain can . . . .	2200	5100	33	59
Prototype Bradwell . . . .	3440	5500	50	63
Berkeley replica . . . .	5050	6750	59	59
Bradwell replica . . . .	2940	4140	43	43
Hunterston replica . . . .	2280	3270	24	24
Tokai Mura replica . . . .	2340	4470	31	31
Sizewell replica (herring-bone can) . . . .	1150	1450	16	16

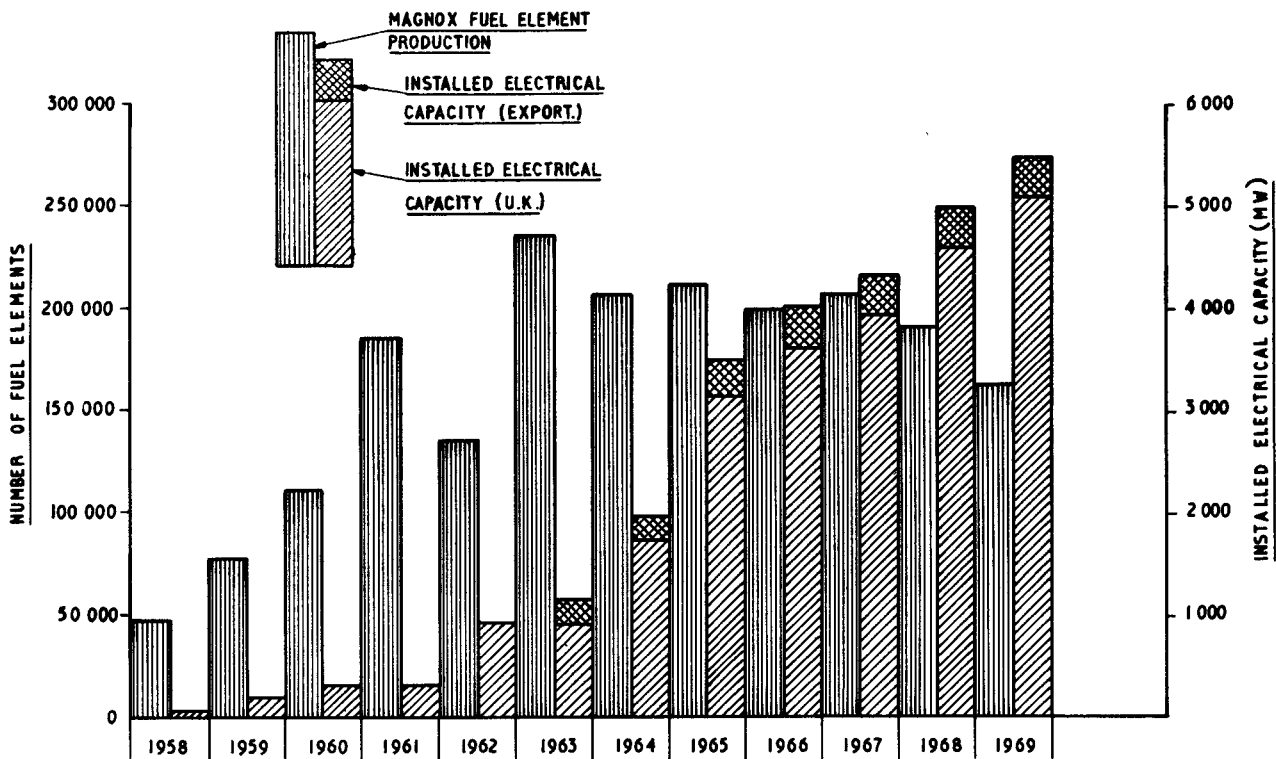


Figure 1. Build-up of Magnox fuel element production and of installed Magnox generating capacity

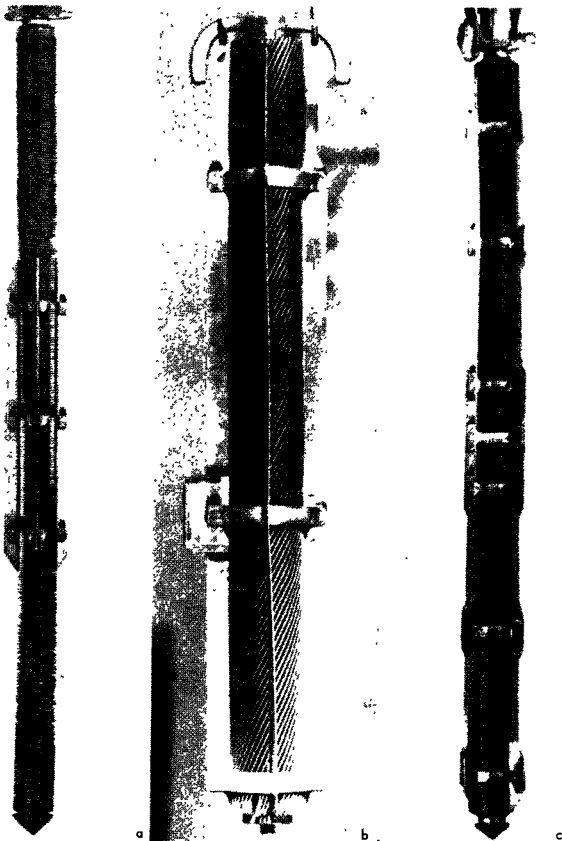


Figure 2. Fuel elements discharged from the Calder Hall and Chapelcross reactors  
(a) Calder Hall, 3685 MWd/t; (b) Berkeley, 4525 MWd/t; (c) Bradwell, 2800 MWd/t

### Development

The development work supporting the design of fuel elements up to and including the integral lug herringbone fuel elements [6] for Sizewell reactor 2 is substantially complete. Work continues in support of the finalising of the design of the Wylfa herringbone element and on the development of improved creep-resistant magnesium alloys. Work is also proceeding in support of a flat bar design [7]. Elements are being discharged from the nuclear power stations at regular intervals for examination by the Authority or the Central Electricity Generating Board, and their condition compared with that predicted from out-of-pile tests and irradiation experience in the Authority's reactors; elements that have been irradiated to 1000 MWd/t have already been examined.

### IMPORTANT DEVELOPMENTS IN THE PERIOD 1959-1964

The development policy adopted has been that of parallel development of alternative solutions to critical items in the programme. Such key items were judged to be the cladding alloy, the structural alloy for the end fittings, and the fuel rod.

#### Cladding alloy

It appeared likely that the established coarse-grained (0.03 in) magnesium-0.8% aluminium alloy, Magnox AL80, used since 1956 for Calder Hall, would have a limited life because of failures by linkage of grain boundary cavities at temperatures up to 300°C

[8]. Fine-grained AL80 cans ( $\sim 0.01$  in) were more ductile and could be expected to have a longer life. Fine-grained AL80 can be obtained only by the controlled application of cold work which might be expected to introduce considerable difficulties in bulk manufacturing operations and accordingly, as a principal alternative, the inherently fine-grained two-phase 0.55% zirconium alloy, Magnox ZR55, was adopted.

The helically finned cans of civil reactor design were made in quantity in both materials. Manufacture of fine-grained cans in ZR55 was carried out by hot impact extrusion followed by twisting of the straight finned extrusion on a mandrel: a fine grain size was achieved without difficulty. Cans in AL80 made by a similar method developed very coarse grains on subsequent heating unless the residual cold work was controlled to avoid the critical strain region of about 1–4%.

Controlled cold work was introduced by twisting the cans at temperatures between 100 and 200°C and at selected speeds to get the correct balance between working and recovery. Effective strains in the range 5–10% are probably optimum; higher strains lead to further recovery during pressurising and annealing, and critical grain growth may then be encountered during subsequent reactor operation.

The sequence of design changes have tended continuously to create fresh can manufacturing problems: for example, the continuing effort to increase fuel ratings has advanced the fin density from 40 to 60 with a consequent increase in the difficulty of achieving an economic extrusion die life. With the co-operation of British industry, production routes have been developed for the manufacture of fine-grained cans for all fuel elements manufactured to date, i.e. Bradwell, Berkeley, Latina, Hunterston, Hinkley Point, Trawsfynydd, Dungeness, Tokai Mura, and Sizewell. As a consequence, and because of much greater manufacturing experience of AL80 as compared with ZR55, the case for the switch to the latter alloy steadily diminished. This was fortunate, since the problem of high signals on the Burst Cartridge Detection Gear (BCDG) due to plutonium diffusion through ZR55 was to emerge at irradiations above 1000 MWd/t in the course of the large-scale proving trials in the Authority's reactors.

The performance of both AL80 and ZR55 clad fuel elements has been extensively studied both in hot endurance loops [6], where the carbon dioxide coolant, at reactor dynamic head and temperature, circulated over strings of elements, and also in large-scale irradiation trials in the Authority's reactors. In total, some 1550 channels (>9500 elements) of ZR55 clad elements have been irradiated, of which 74 channels have been taken to more than 2000 MWd/t despite the rising BCDG signals. The experience with AL80 is, of course, very much more extensive. Detailed predictions of the deformations to be expected on the Bradwell elements, based on the results of the hot loop tests, have been compared with the actual deformation

on irradiated Bradwell elements for burn-ups at a channel average irradiation level of 550 MWd/t. Although the deformations are, of course, small at this relatively low burn-up, the degree of correlation endorses the high burn-up predictions. These predictions have been applied to fuel elements on which heat transfer tests have been carried out and it has been established that the likely deterioration of Stanton number is less than 5%. Unacceptable deformations are unlikely to occur within the initial target mean fuel burn-up of 3000 MWd/t set for the civil stations.

The heat transfer surface of the cladding will be deformed by the gas forces and by any thermally induced stresses from power or temperature cycles. Extensive out-of-pile studies have been followed by thermal cycling experiments in Calder reactors. In the most severe of these, Bradwell elements, some clad in AL80 and some in ZR55, had neither failed nor suffered any detectable deterioration after  $10^5$  cycles of  $450 \pm 15^\circ\text{C}$  on the can over a period of two years. Magnox AL80 has proved to have marginally better resistance to creep deformation of the heat transfer surface than ZR55.

The plastic strain range during the fatigue cycle has been used as the basis of an analysis of the extensive out-of-pile studies [13]. It is found that most of the results fall within a band connecting endurance with plastic strain range and that the in-pile studies are not inconsistent with the band. This endurance band is relatively insensitive to variations of frequency in the range 1– $10^6$  cycles per hour, and does not change significantly with temperatures between 300 and 500°C: it holds for strain amplitudes ranging from the equivalent of  $\pm 1^\circ\text{C}$  cycles to  $\pm 30^\circ\text{C}$  cycles. It is concluded from this analysis that fatigue cracks will not occur during irradiation of fuel clad in AL80 to 3000 MWd/t. A pessimistic interpretation of the data suggests that the cladding may approach its fatigue life at the end of this period as a result of the predicted very large numbers of small temperature fluctuations due to reactor noise; however, experience so far at Berkeley and Bradwell shows the noise effects to be negligible. These conclusions are supported by the results of in-pile cycling experiments mentioned above. The data on ZR55 is less extensive than that on AL80 but under all conditions studied its fatigue endurance is superior to that of AL80.

Signals with a doubling time comparable with cavitation failures were obtained on the BCDG from ZR55 clad elements after approximately 1000 MWd/t irradiation in large-scale proving trials in the Authority's reactors. Extensive study has established that the source of the signals in the ZR55 clad elements was plutonium diffusion through the can wall. Plutonium diffusion through AL80 is very severely restricted by the formation of a stable compound with the aluminium in the canning alloy. The diffusion coefficient of plutonium in ZR55 has been established as:

$$\begin{aligned} D &= 1.5 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ at } 300^\circ\text{C} \\ &= 1.2 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ at } 400^\circ\text{C} \\ &= 2.4 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ at } 500^\circ\text{C} \end{aligned}$$

and it is now possible to calculate the quantity of plutonium that diffuses through a ZR55 can wall under given irradiation conditions.

### Structural component alloys

Some of the structural components of fuel elements, particularly the end caps and end fittings which support the axial loads acting on stacked elements, require high resistance to creep, but demand less ductility than cladding alloys. In 1958 no one alloy had achieved the clear lead over the alternatives that AL80 had in the cladding field, and a number of alloys have therefore been investigated (Fig. 3). The 0.7% manganese alloy, Magnox MN70, has been the most widely used for end caps and fittings, and heat treated Magnox ZR55 for splitters and braces. Although rupture ductilities generally fall in the range 5–10%, some of these alloys, notably coarse-grained MN70, form grain boundary cavities at much lower strains, and accordingly design strains are usually limited to much lower values. The splitter assembly, like the fins, is subjected to vibration. Fatigue properties have been assessed and on current designs there is a large margin on fatigue life.

### Uranium fuel

The accumulated experience on the Springfields uranium alloy [9] containing iron, aluminium, and carbon, was considerable by 1958 and tended to favour the retention of that alloy or some variant upon it as the primary fuel choice. However, it had been established that fuel rods of this material could undergo a complex series of dimensional changes [10] which could cause cavitation failures in coarse-grained AL80. At the time the first civil fuel elements were being designed, there was little information available to indicate how these changes would proceed at high irradiation levels, or how successful the fine-grained AL80 would prove.

To ensure that cavitation of the can wall did not limit fuel life below the initial target burn-up of 3000 MWd/t (channel mean), two targets were set; first to attain a more complete understanding of behaviour within the specification range of the standard Springfields uranium alloy, and second to develop alternative uranium alloys of greater dimensional stability. As an example of the former, analysis of fuel element performance has indicated that an iron content towards the top of the specification range gave reduced failure rates with coarse-grained cans in a Calder Hall reactor.

An important step was to confirm the mechanism of the dimensional changes observed in Springfields uranium and to determine whether sufficiently accurate predictions could be made from a knowledge of texture, temperature and axial load. Materials Testing Reactor irradiations have been carried out up to 3000 MWd/t on small pencil specimens cut from different radial positions in production fuel rods. Texture measurements using thermal expansion, electrical resistivity and X-ray methods were made. This work has confirmed that the observed dimensional changes in fuel rods result from texture variations between rim and core, and has shown that reliable predictions can be made from the texture measurements. Observations on large numbers of elements show that, at temperatures in the range 390 to 500°C under an end load of 60 lb, the rods grow in over-all length at a mean rate of 0.2% per 1000 MWd/t and in diameter at 0.4% per 1000 MWd/t. At temperatures in the range 150 to 350°C under an end load of 135 lb, the rods shrink in over-all length at a mean rate of 0.5% per 1000 MWd/t and grow in diameter at about 0.7% per 1000 MWd/t. Near the ends of the rods these rates are increased locally. The linear contraction of the cooler rods is attributed to irradiation shrinkage due to texture and squashing by irradiation creep. These mechanisms are relatively unimportant at the higher irradiation temperatures, where the changes in dimensions are caused primarily by swelling due to the precipitation of inert fission-product gases in very small surface tension-controlled bubbles, apparently nucleated on fine precipitates of iron and aluminium compounds. The increase in volume with irradiation, at a rate of about 1% per 1000 MWd/t, is much less

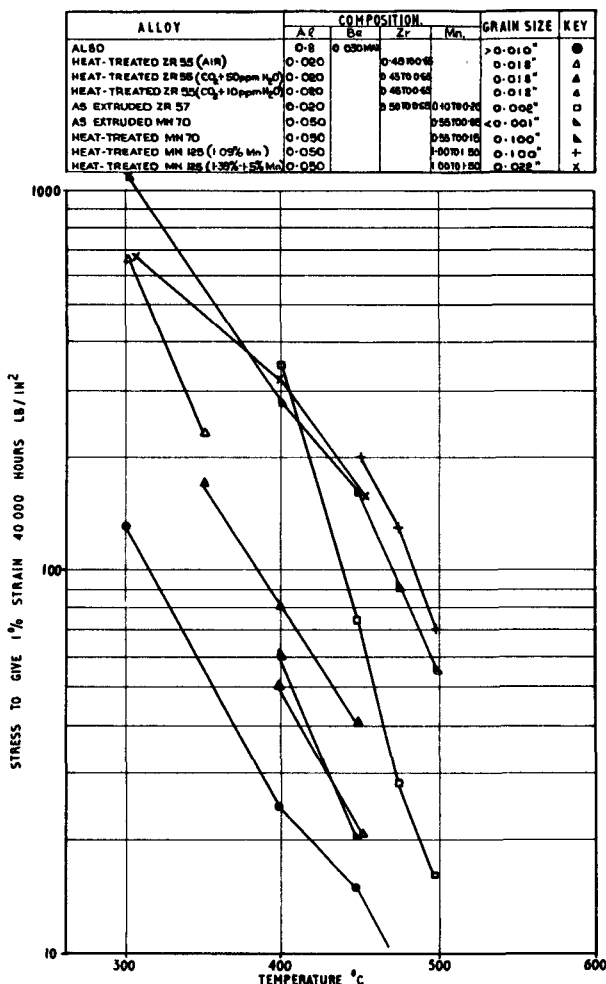


Figure 3. Creep strength of structural alloys

than was originally predicted and is not detectably dependent on irradiation temperature.

The development of alternative alloys followed two lines: isothermally transformed alloys and continuously cooled alloys. The latter had compositions ensuring grain refinement at slow cooling rates and so eliminating steep temperature gradients which promote texture. Of the fifty or so compositions examined, three alloys were selected for intensive irradiation proving; these were:

- (a) U- $\frac{1}{2}$  % atomic Mo- $\frac{1}{4}$  % atomic Cr isothermally transformed
- (b) U- $\frac{5}{8}$  % atomic Mo isothermally transformed
- (c) U-3 % atomic Mo continuously cooled

There is no preferred orientation in the first two alloys as isothermally transformed, or in the U-3 at. % Mo alloy in the as-cast condition. Irradiation experience with alloy (c) and with a 0.5 at. % Cr alloy suggests that any benefit in dimensional stability due to the improved texture is unlikely to counterbalance the penalty of reduced reactivity due to the alloy additions. The creep resistance of the 0.5 at. % Cr alloy was inferior, whilst that of the 3.0 at. % Mo alloy was superior to the standard Springfields alloy, but the molybdenum alloy showed a temperature dependence of swelling such that the hotter rods swell appreciably more than the Springfields alloy. Irradiation of alloys (a) and (b) is proceeding, but results to date are inconclusive.

The impact of alloying additions on the economics of the processing of irradiated fuel rods has been examined and it has been established that molybdenum in particular will adversely affect the ultimate concentration factor obtainable in the evaporation of highly active raffinates unless it is possible to accept the storage of highly active concentrate containing increased quantities of undissolved solids.

As a result of the data provided by the development programme and by observations on irradiated rods, the manufacturing procedures and specifications have been and continue to be refined to improve dimensional stability of the production rods. Unless the Springfields alloy has unsuspected deficiencies occurring only at the higher irradiation levels under civil reactor conditions, it is clear that none of the alloys now undergoing irradiation testing is likely to show an over-all advantage as a fuel material.

#### Fast failures

Operating experience in the Authority's eight reactors at Calder Hall and Chapelcross has revealed a type of failure referred to as a *fast failure*, characterised by the build-up of an oxide mound in a leaking fuel element without emission of short-lived gaseous fission products on a scale sufficient to yield a signal on the BCDG: ultimately a split develops in the can body adjacent to the oxide mound when large quantities of gaseous fission products are released and a massive signal is obtained. It is believed that this type of failure occurs because the initial leak path is so long that the short-lived fission products decay before they can

escape from the can to actuate the BCDG. Identified causes of fast failures have been weld leaks due to manufacturing defects or damage in handling subsequent to manufacture. Only 20 fast failures have occurred in the 500000 elements irradiated to date, and all of them have been discharged without difficulty and without any contamination of the reactor. Subsequent examination has, however, shown that in some cases the temperature of the uranium under the insulating oxide mound had increased substantially and in one case local melting had occurred. The occurrence of such overheating and the possibility of channel contamination are clearly objectionable and considerable effort has therefore been devoted to preventing handling damage, to refining methods of production quality control and inspection to reduce still further the incidence of manufacturing defects, and to operational methods of detecting potential fast failures in the reactor. Trials are in progress of the addition of krypton-85 to act as a permanent index of the integrity of the elements. Prior to loading into the reactor fuel elements can then be checked with appropriate equipment to confirm that the specified quantity of krypton-85 is still present and hence that no leak was present after manufacture or has developed during handling. During operation of the reactor periodical monitoring of the long-lived xenon-133 content of the coolant gas has been shown to provide an advance warning of the onset of a fast failure.

#### Problems of component supply and inspection

While the Authority have a declared target of reducing the cost of fuel element production, this clearly must not be achieved by economies in component supply costs which lead to downtime of expensive capital plant. The policy pursued in respect of key components has been that of setting the highest standards practicable at any given time, while continuing, where necessary in collaboration with our suppliers, to develop manufacturing routes capable of meeting even higher standards. End caps have provided a good illustration of this approach. To minimise the possibility of leak paths, the end caps should be substantially free of inclusions or defects and the grain flow should be such that any inclusions or defects occurring are drawn out parallel to the external surfaces. Refinements in quality control have reduced the incidence of inclusions, while increasing sophistication of the sequence of manufacturing operations has brought the grain flow nearer to the ideal. Automated inspection by eddy current and ultrasonic methods has recently been introduced, both of the forged blanks prior to machining, and of the finished end cap.

Where difficulty is experienced in written definitions of specifications and inspection standards, recourse is made to visual subjective standards. Examples of these standards are agreed and are then always available for reference purposes by the inspectors; examples of this class are minor surface blemishes.

A fuel element design can contain some 20-30 individual components, mainly bought in from outside

contractors; there is clearly the problem common to all such assembly operations of ensuring that shortfall of a single component does not hold up production. This problem is magnified when a succession of new designs is manufactured to very demanding specifications. The general policy adopted has been to avoid reliance on a single supplier, where practicable, and in the case of particularly novel or difficult components to replicate manufacturing routes. For example, both forging and casting routes have been adopted for the supply of the more advanced designs of spring-arm spider. The methods of manufacture have included *machining*, *forging* and *casting* for end fittings; *forging* for end caps; *forging*, *casting* and *stamping* for braces; *rolling* and *extrusion* for splitters; and, of course, *extrusion* and *machining* for cans. Data processing methods are used to produce regular component supply schedules on which automatic signals of potential shortages are given.

### Welding

In view of the importance of argon arc end welds, particularly with reference to fast failures, continuing improvements have been made to increase the integrity and the resistance to damage. The thickness of the end cap wall and of the can upstand has been steadily increased. Concurrently, by detailed refinements of such factors as the condition of the arc, the electrode setting, the shielding argon flow, and by modifications to the direction of welding and to the current stepping sequences and particularly by the replacement of double pass by single pass welds, the depth of weld penetration has been increased some 30% on the 0.060 in upstands with corresponding increases on the thicker upstands. Electron beam welding, which is currently under development, offers the possibility of welds with very deep penetration.

The combination of the refinements in the production welding referred to above and the adoption of the single pass technique have significantly raised the general standard of welding with the result that the yield of acceptable welds has risen from 70% to 80% to better than 90% [1].

### Sticking of mating surface of stack-loaded elements

Although Calder Hall fuel elements with mating surfaces comprising a graphited Magnox AL80 cup and 18/8 stainless steel cone have behaved satisfactorily in this respect, the reactors are discharged off-load and so undergo a major thermal cycle prior to discharge. This permits differential contraction between the stainless steel shim and the graphited AL80 which will not normally occur with civil reactors discharged on-load. Simulated on-load discharge trials have been carried out and the relationships between the sticking forces and temperature, contact load, and time have been defined: these indicate a mechanism consistent with established friction theory. Forces increase sharply with temperature, are proportional to the supported load, and do not increase with time after a few hundred hours.

Estimates of the forces necessary to separate spent fuel elements in the civil reactors have been made, and on the basis of these it was considered prudent to develop improved anti-sticking devices for later stations with more stringent conditions. A carbon coat on the steel sheath and solid carbon in the place of the graphite coating have both been shown in long-term tests to be undamaged and to prevent sticking.

There has been no evidence of sticking occurring in practice during on-load discharges from the Bradwell reactors.

### Changes in physical, microstructural and mechanical properties of the fuel rod and of the cladding during irradiations

Fuel rods and cans have been examined after irradiation to 5000 MWd/t at can temperatures up to 470°C and centre fuel temperatures up to 550°C.

The Springfields uranium fuel rods remain sound at 5000 MWd/t. After irradiation at temperatures over 450°C, and certainly up to 550°C the microstructure is apparently unaffected: there is no change in grain size, no excessive twinning, no detectable change in second phase distribution and no evidence of fission gas bubble aggregation. Below 450°C the original structure becomes severely distorted after 1000 to 3000 MWd/t, depending on the temperature, but no porosity is detectable under the optical microscope. Irradiation causes marked embrittlement of uranium, the tensile ductility at room temperature falling from approximately 10% for unirradiated material to less than 0.5% after a burn-up of 200 MWd/t. The tensile strength falls by a relatively small amount, i.e. from 35 to 30 tsi. The cross breaking strength of bars under irradiation during the first 1000 MWd/t falls progressively; beyond this irradiation level at or above 300°C no further decrease occurs.

After irradiation at mean temperatures above 300°C the conductivity of fuel rods at 60°C decreases by about 5% during the first 500 MWd/t and at a rate of 1% per 1000 MWd/t subsequently. After irradiation at mean temperatures below 300°C the conductivity decreases by 14% during the first 500 MWd/t. The general expression for the thermal conductivity subsequent to the first 500 MWd/t is:

$$k = 6.09 \times 10^{-2} - 2.27B \times 10^{-7} + 4.39 (T_m - 60) \times 10^{-5}$$

where:

$k$ : thermal conductivity in  $\text{cal cm}^{-1} \text{s}^{-1} \text{°C}^{-1}$ ;

$B$ : burn-up in MWd/t;

$T_m$ : mean bar irradiation temperature in °C.

The observed fall in thermal conductivity during irradiation is significantly less than that predicted and assumed for design purposes mainly because swelling has been considerably less than was predicted.

The grain size of the originally fine-grained AL80 cans increases in the early stages of irradiation at temperatures over 300°C and grains as long as 0.5 in



are not uncommon at temperatures over 350°C. This grain growth appears to be without detriment to the operational life of the elements. Below 300°C very little grain growth occurs.

Creep tests on specimens prepared from the wall of coarse-grained cans have shown that the ductility at temperatures above 350°C falls appreciably during irradiation from an initial value of approximately 90 % but reaches an acceptable limiting value in the range 20–30 % before 3000 MWd/t. The creep specimens fail by the formation of grain boundary cavities which are more numerous on that side of the specimen corresponding to the inner surface of the can, suggesting that the fission products ejected into the can wall are responsible.

#### FUTURE TRENDS

The development of the Magnox fuel element has now reached the end of a phase of progressive improvement of the early designs typified by the Bradwell element: the fuel rod is a solid cylinder and the heat transfer surface polyzonal [11]. Ratings have increased from 3.8 to 5.0 MW/t, the number of fins has risen from 40 to 60 and there is likely to be a diminishing return for further design changes based upon this concept. However, it would be surprising if irradiation experience did not indicate some worthwhile improvements in detailed design features. The Magnox stations in operation and under construction utilising this basic design of fuel element are estimated to be able to achieve mean core irradiations of some 4000 MWd/t before the available reactivity becomes inadequate. Beyond such an irradiation level marginal enrichment of at least part of the charge is likely to be necessary [12]. Further design and development aimed at increasing the endurance of this class of fuel elements or at maintaining endurance to the present target irradiation of 3000 MWd/t under more arduous operating conditions will depend on the policy which the operators wish to adopt and on the results of irradiation experience to high burn-up. Already it has been established that the fuel rod has ample endurance for 5000 MWd/t while irradiation experience with the

civil cans has been very satisfactory to date. It can be expected that target irradiations could be advanced sequentially to 4000 and then 5000 MWd/t if the reactivity were available: minor can design changes might be necessary but present evidence does not indicate any specific limit on the endurance of the fuel other than reactivity. Increasing effort will be devoted to the monitoring of irradiated fuel from the civil stations over the next two years to ensure an early feed-back on design and manufacture of any significant deterioration in the fuel.

Higher ratings than are possible with the Bradwell type elements can be achieved with two basic shapes of fuel; the tubular element and the flat bar, which should both function satisfactorily at ratings as high as 10 MW/t [7]. The flat bar element has been under active development for some time and irradiation trials are proceeding in the Authority's reactors.

Herringbone can surfaces are marginally superior to polyzonal in respect of heat transfer and herringbone cans have been selected for Sizewell reactor 2, for development for the Wylfa station, and for the experimental flat bar elements. The herringbone element does not require the gas splitters essential to the polyzonal design and appears to possess an inherent aerodynamic stability. It is possible, therefore, to visualise a robust but simple herringbone element free of splitters and with greatly simplified end fittings: such an element is a reversal of the earlier trend to more component parts and greater complication, forced on the designers when the development work on the earliest conceptual designs for the stacked civil fuel elements revealed the need for reinforcement and stabilisation. The robust streamlined designs visualised are expected to combine the virtues of good endurance and, in due course, reduced manufacturing costs.

The gross cost of Magnox fuel should fall as existing development and plant overheads are written off, although the rate of reduction may be restricted if increases in fuel life significantly reduce plant throughput: it is possible that fuel cost in the early 1970's will drop to about 0.1 d per net kWh [14].

## REFERENCES

1. Stewart, J. C. C., *Development and Manufacture of Magnox Fuel*, Proceedings, Instn. Mech. Eng., 178, 9 (1964).
2. Hardy, H. K., Bishop, J. F. W., Pickman, D. O., and Eldred, V. W., *Development of Uranium-Magnox Fuel Elements for an Average Irradiation Life of 3000 MWd/t*, J. Brit. Nuclear Energy Soc., 2, 33 (1963).
3. Hardy, H. K., and Lawton, H., *Assessment and Testing of Fuel Elements*, Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, P/306, Vol. 5, p. 521, United Nations (1958).
4. Butler, F., Harper, J., Morrison, I. H., and Pardoe, J. A., *Development of Manufacturing Techniques for the Calder Hall Fuel Element*, *ibid.*, P/317, Vol. 6, p. 317
5. Eldred, V. W., Greenough, G. B., and Leech, P., *Fuel Element Behaviour Under Irradiation*, *ibid.*, P/50, Vol. 5, p. 510.
6. Hughes, J. W., Inglis, G. H., Jones, C. H., and Price, J., *Development and Evaluation of Uranium-Magnox Fuel Elements*, P/147, this volume.
7. Vaughan, R. D., contribution to discussion on reference [1].
8. Eldred, V. W., Skinner, J., and Stuttard, A., *Nuclear Eng.*, 5 (47), 160-163 (1960).
9. Jepson, M. D., and Slattery, G., British Patent No. 863492.
10. Gittus, J. H., Eldred, V. W., Stuttard, A., Slattery, G., and Chatterley, F., *Dimensional Stability of Uranium under Irradiation*. IAEA Symposium on Radiation Damage in Reactor Materials, Vienna (1963).
11. Ritz, H. L., *The Polyzonal Spiral Fuel Element*, Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, P/48, Vol. 7, p. 725, United Nations (1958).
12. Franklin, N. L., and Fair, D. R. R., *Fuel and Fuel Cycles for Magnox Reactors*, Proceedings, Anglo-Japanese Nuclear Power Symposium, 1, 185 (UKAEA, 1963).
13. Raraty, L. É., Discussion, Spring Meeting, Inst. Metals (1964).
14. Franklin, N. L., Allday, C., Gillams, J. L., and Avery, D. G., *Fuel Cycle Costs for a Large Nuclear Power Programme*. Fuel Cycle Costs for Magnox AGR and SGHW Reactors, P/159, Vol. 11, these Proceedings.

## ABSTRACT—RÉSUMÉ—АБХОТАЦІЯ—RESUMEN

A/560 Royaume-Uni

### Progrès dans la mise au point, la fabrication et la performance des éléments combustibles Magnox au Royaume-Uni

par J. C. C. Stewart et al.

Le mémoire passe en revue le progrès dans la fourniture des éléments combustibles Magnox pour le programme d'énergie nucléaire du Royaume-Uni en ce qui concerne le perfectionnement, la fabrication et le rendement, au cours de la période qui s'est écoulée depuis la deuxième Conférence de Genève (1958). On s'est concentré sur les questions que l'ont peut considérer comme étant d'une importance primordiale et celles-ci ont nécessairement été traitées brièvement.

On examine les différents aspects de l'accélération de la production d'électricité nucléaire au Royaume-Uni, qui vise à atteindre le chiffre de 5000 MW(e) en 1969: augmentation de la production d'éléments combustibles à l'usine de Springfields de la UKAEA afin de satisfaire les besoins (la charge initiale de combustible de Sizewell est actuellement en cours de fabrication); le comportement très satisfaisant des centrales de Bradwell et de Berkeley du Central Electricity Generating Board; et la mise en service très satisfaisante de Hunterston.

On mentionne également la mise en service très satisfaisante de la centrale de Latina de la Società Italiana Meridionale Energia Atomica et la fabrication de la première charge de combustible de Tokai Mura pour la Japan Atomic Power Company.

On donne des exemples des niveaux d'irradiation atteints avec les différents types d'éléments combustibles Magnox.

Le mémoire mentionne la ligne de conduite adoptée, qui consiste dans le développement parallèle de solutions de remplacement pour certains organes clés. Il s'agissait de l'alliage de gainage, de l'alliage de structure à haute résistance pour les extrémités des éléments empilés et, enfin, de la barre combustible d'uranium.

On énumère les solutions de remplacement mises au point dans les cas ci-dessus et les résultats obtenus à la suite d'expériences d'irradiation, d'expériences hors pile et d'essais d'irradiation à grande échelle. On discute brièvement des procédés de fabrication se rapportant aux solutions de remplacement et on mentionne, lorsque cela est utile, l'influence des diverses solutions sur le fonctionnement du réacteur et sur le traitement ultérieur du combustible irradié.

On examine les problèmes posés par la cavitation aux joints de grains des alliages de gainage, la solution adoptée et les conséquences pour la fabrication, ainsi que le problème de la diffusion du plutonium avec l'alliage de gainage ZR55. On examine également les défaillances rapides qui ont été parfois observées au cours du fonctionnement du réacteur, l'explication généralement acceptée de ces défaillances, le travail de mise au point effectué et en cours et les conséquences qui en résultent pour la fabrication et les méthodes d'exploitation des réacteurs.

On examine les principales questions concernant les changements de dimension, de propriétés physiques et de microstructure des barres combustibles et des matériaux de gainage, changements provoqués par irradiation, et les résultats des expériences de cyclage thermique en pile sur les gaines.

On exprime l'opinion que la mise au point des éléments combustibles Magnox a maintenant atteint la fin de la phase d'amélioration progressive de l'élément

en tige cylindrique pleine et à surface de transfert de chaleur polyzonale; d'autres améliorations seront apportées, principalement en ce qui concerne la fabrication, mais les changements de conception ont un rendement décroissant. On estime que tout nouveau progrès exigera le recours à des surfaces en chevrons pour le transfert de chaleur et à des combustibles tubulaires ou en plaque. On envisage un élément en chevrons robuste mais simple. Cela constitue un renversement de la tendance précédente, lorsque les études avaient révélé la nécessité de renforcer et de stabiliser les conceptions précédentes, ce qui avait eu pour effet d'augmenter le nombre de pièces constitutives et d'apporter une plus grande complication. Les éléments robustes et simplifiés que l'on envisage maintenant devraient combiner ultérieurement les avantages d'une réduction des frais de fabrication avec une résistance accrue au cours du fonctionnement du réacteur.

A/560 Соединенное королевство

### Обзор достижений в области разработки, изготовления и использования магноксовых тепловыделяющих элементов в Соединенном королевстве

Дж. К. К. Стюарт *et al.*

Приводится обзор достижений после Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии в области разработки, изготовления и использования тепловыделяющих элементов в оболочке из магноксового сплава в Соединенном Королевстве. Внимание уделяется вопросам, имеющим первостепенное значение, хотя они и рассматриваются в общем виде.

Описываются различные аспекты увеличения производства ядерной электроэнергии в Соединенном Королевстве до 5000 *Mвт* (электрических) к 1969 г. Для этого необходимо увеличить производство тепловыделяющих элементов на заводе Управления по атомной энергии Соединенного Королевства в Спрингфилде в соответствии с текущими потребностями (в настоящее время организовано поточное производство топлива, подобного первоначальной топливной загрузке реактора в Сайзуэлле); добиться удовлетворительного функционирования ядерных электростанций Центрального энергоуправления в Беркли и Брадуэлле; обеспечить успешное введение в строй ядерной электростанции в Хантерстоне.

Сообщается об успешном вводе в строй ядерной электростанции в Латина в Италии и о завершении изготовления первой загрузки ядерного топлива для атомной электростанции в Токаи-Мура в Японии.

Приводятся данные об уровне облучения, достигнутом в магноксовых тепловыделяющих элементах различной конструкции.

Описываются достижения в отношении одновременной разработки нескольких вариантов таких важных проблем, как сплавы для оболочек, конструкционные сплавы высокой прочности для концевой арматуры сборок тепловыделяющих элементов и, наконец, урановые тепловыделяющие элементы.

Перечисляются различные решения по указанным разработкам и описываются результаты опытов, полученные как вне реактора, при экспериментальном облучении, так и при облучении в реакторе. Кратко рассматриваются процессы изготовления деталей и сплавов в зависимости от тех или иных принятых решений. а там, где это необходимо, указывается, как те или иные решения сказываются на работе реактора и на последующей переработке облученного топлива.

Описываются затруднения, возникающие в связи с явлением кавитации на границах зерен сплавов, служащих для изготовления оболочек; указывается на то, как принятые решения сказываются на процессах изготовления оболочек; обсуждается проблема диффузии плутония в случае оболочек из сплава ZR55. Обсуждается также наблюдаемое иногда быстрое образование дефектов при работе реактора и даются обычно принятые объяснения этого явления; описывается уже выполненная, а также и проводимая в настоящее время работа по дальнейшим изысканиям и указывается, как они могут повлиять на процессы изготовления и на работу реакторов.

Приводятся приблизительные данные по изменениям размеров, физических свойств и микроструктуры в результате облучения тепловыделяющих элементов и материалов оболочек, а также результаты экспериментов по поведению оболочек при многократном использовании тепловыделяющих элементов в реакторе.

Предполагается, что разработка магноксовых тепловыделяющих элементов достигла конечной фазы в отношении усовершенствования твердых цилиндрических стержней с многозональной поверхностью теплопередачи; дальнейшие усовершенствования, главным образом процессы изготовления, будут, по-видимому, продолжаться, но изменения конструкции вряд ли смогут привести к значительным улучшениям. Высказывается предположение, что новые успехи могут быть достигнуты осуществлением колосовидных («в елочку») поверхностей теплопередачи, или же трубчатых или пластинчатых тепловыделяющих элементов. Предусматривается изготовление прочных, но простых колосовидных элементов. Это означает новый подход к решению проблемы укрепления и стабилизации конструкций. Можно ожидать, что предусматриваемые в настоящее время прочные и легко обтекаемые конструкции в конечном расчете приведут к снижению себестоимости производства и продлению их срока службы в реакторе.

A/560 Reino Unido

## Examen de los avances en el desarrollo, fabricación y comportamiento de los elementos combustibles de Magnox en el Reino Unido

por J. C. C. Stewart *et al.*

Se examinan los progresos alcanzados, desde la Segunda Conferencia de Ginebra (1958), en la provisión de elementos combustibles de Magnox para el Programa de Energía Nuclear del Reino Unido, en lo que respecta al desarrollo, fabricación y comportamiento. Se ha concentrado la atención en los puntos considerados como de capital importancia, los cuales son, por necesidad, brevemente tratados.

Se mencionan diversos aspectos del incremento, cada vez mayor, de la producción de energía nuclear en el Reino Unido, con vistas a alcanzar el objetivo de disponer, en 1969, de 5000 MW(e) con referencia al incremento en la producción de elementos combustibles en la factoría de Springfields de la UKAEA en consonancia con las necesidades (está fabricándose actualmente la carga inicial de elementos combustibles para Sizewell); el comportamiento, muy satisfactorio, de las centrales de Bradwell y Berkeley de la Central Electricity Generating Board; y la entrada en servicio con éxito de Hunterston.

Se hace referencia, también, a la entrada en servicio, con pleno éxito, de la central de Latina, de la Società Italiana Meridionale Energia Atomica y a la terminación de la fabricación de la primera carga de elementos combustibles para la central de Tokai Mura de la Japan Atomic Power Company.

Se muestran ejemplos de los niveles de irradiación alcanzados en diversos tipos de elementos combustibles de Magnox.

Se hace referencia a la política adoptada de desarrollar paralelamente soluciones alternativas de ciertos puntos fundamentales. Estos puntos fueron: aleaciones para la vaina, aleaciones estructurales de alta resistencia para los accesorios de los extremos de los elementos combustibles apilados y finalmente las barras de uranio.

Se citan en la memoria las alternativas desarrolladas en los casos mencionados anteriormente y se da cuenta de los resultados obtenidos tanto «fuera de pila» como en experimentos de irradiación y en pruebas de irra-

diación a gran escala. Se discuten brevemente los procesos de fabricación asociados a las soluciones alternativas y se hace referencia, en los casos en que se considera oportuno, a la repercusión de las soluciones alternativas en el funcionamiento del reactor y en el tratamiento posterior del combustible irradiado.

Se presentan también los problemas que surgen como consecuencia de las cavitaciones en los bordes de grano en las aleaciones para vainas así como las soluciones adoptadas y las complicaciones que llevan consigo en la fabricación. Igualmente se hace referencia al problema de la difusión del plutonio en la aleación de vaina ZR55. Se mencionan también: la aparición fortuita de fallos rápidos durante el funcionamiento del reactor; la explicación, generalmente aceptada, de tales fallos; el trabajo de desarrollo llevado a cabo y el que se está realizando; y la repercusión en los procedimientos de fabricación y de funcionamiento del reactor.

Se discuten los rasgos más sobresalientes de los cambios dimensionales y de las variaciones en las propiedades físicas y en la microestructura que tienen lugar como consecuencia de la irradiación de las barras de combustible y de los materiales de vaina y se da cuenta de los resultados de los experimentos de ciclado térmico dentro del reactor.

Se expresa la opinión de que el desarrollo de los elementos combustibles de Magnox ha alcanzado, en el momento actual, el final de una etapa de mejoras progresivas en lo que se refiere al elemento cilíndrico macizo con superficie de transmisión de calor polizoidal; continuarán las mejoras, principalmente en lo referente a la naturaleza de la fabricación, pero se restringirán los cambios de diseño. Se sugiere que los nuevos avances habrán de lograrse con superficies de transmisión de calor en forma de espina de pescado y elementos combustibles tipo placa o tubulares. Se ha considerado un elemento en forma de espina de pescado robusto a la vez que simple. Esto representa un cambio en la tendencia anterior, en la que el trabajo de desarrollo reveló la necesidad de reforzar y estabilizar los diseños conceptuales primitivos con la consiguiente implicación de mayor número de componentes y mayor complicación. Se espera que los proyectos de elementos aerodinámicos robustos que se han concebido, reunan, al fin, las ventajas de un coste de fabricación reducido con una mayor duración en el reactor.

# Etudes et fabrications de combustibles au plutonium

par P. Bussy, J.-P. Mustelier, et R. Pascard\*

On a groupé dans ce mémoire certains aspects caractéristiques des études faites au CEA sur les combustibles au plutonium. L'effort principal a porté sur les combustibles de réacteurs à neutrons rapides et en premier lieu sur le combustible de RAPSODIE; cependant, les études du recyclage du plutonium dans les réacteurs à neutrons thermiques ont nécessité la fabrication de plusieurs jeux de combustibles pour des expériences critiques.

Les études de matériaux ne seront pas, faute de place, décrites en détail; nous nous bornerons à indiquer brièvement leurs grandes lignes.

Dans le domaine des alliages ternaires à base d'uranium et de plutonium, une étude comparative des éléments d'addition tels que le molybdène, le zirconium, le titane et le niobium a été faite. Les résultats en sont résumés dans le tableau 1. Il en ressort que le titane améliore fortement les caractéristiques des alliages binaires U-Pu et se compare favorablement à ce titre au molybdène [1].

Dans le domaine des céramiques, l'étude du frittage et des propriétés des carbures, oxycarbures, nitrures et carbonitrures, dont les résultats sont résumés dans le tableau 2, a révélé l'intérêt comme combustible des carbonitrures du type UC-PuN [2].

## FABRICATIONS

### Fabrication du combustible de RAPSODIE

Les principales données concernant RAPSODIE sont indiquées ailleurs et nous ne traiterons dans ce chapitre que de la fabrication du combustible.

La figure 1 montre le modèle de l'aiguille combustible et ses éléments constitutifs; le tableau 3 indique d'autre part les données de fabrication.

### Traitement des matières premières

On a choisi au départ, comme mode de fabrication, le mélange par broyage à sec des oxydes  $\text{PuO}_2$  et  $\text{UO}_2$  plutôt que la coprécipitation, qui donne à coup sûr un mélange excellent mais fournit des produits aux propriétés moins constantes. Le schéma de la fabrication est indiqué sur la figure 2.

Le diuranate d'ammonium est calciné puis réduit pour donner  $\text{UO}_2$ ; l'oxalate de plutonium précalciné est grillé à  $700^\circ\text{C}$  pour donner  $\text{PuO}_2$ . Les oxydes sont mélangés et broyés ensemble dans une jarre à boulets, le produit qui en résulte est une poudre extrêmement

fine qui doit être granulée pour permettre l'alimentation régulière de presses automatiques.

### Mise en forme de l'oxyde

Deux solutions ont été essayées successivement: une méthode de granulation par voie humide, et une méthode de double pressage qui s'est révélée plus satisfaisante et qui a été adoptée.

Cette méthode consiste à presser une première fois la poudre provenant du broyage sous forme de grosses pastilles (diamètre 25 mm) puis à les concasser dans un broyeur spécial et enfin à classer au tamis le produit broyé de manière à obtenir un aggloméré fin (dimensions comprises entre 315 et 800 microns) qui est pressé sous forme définitive après addition d'une faible quantité de lubrifiant (bénéate de zinc).

Le frittage se fait en atmosphère réductrice composée de 90 % d'argon et de 10 % d'hydrogène.

Les pastilles obtenues présentent à l'intérieur d'un même lot une très faible dispersion de diamètre (environ  $\pm 0,01$  mm); on pense pouvoir éviter la rectification en rattrapant les écarts dus aux variations de propriétés d'un lot à l'autre par des modifications de la pression de pastillage et en jouant sur le diamètre des matrices.

### Mise au point de la fabrication

Elle a porté sur le réglage optimum des différents stades de la fabrication: a) détermination des températures de calcination et de réduction du diuranate d'ammonium ( $870^\circ\text{C}$ ) de la température de calcination de l'oxyde de plutonium ( $850^\circ\text{C}$ ); b) réglage des opérations de broyage-mélange, de la granulation, du pressage et du frittage (cycle thermique de cuisson réglé à un palier de  $1650^\circ\text{C}$  pendant 5 heures).

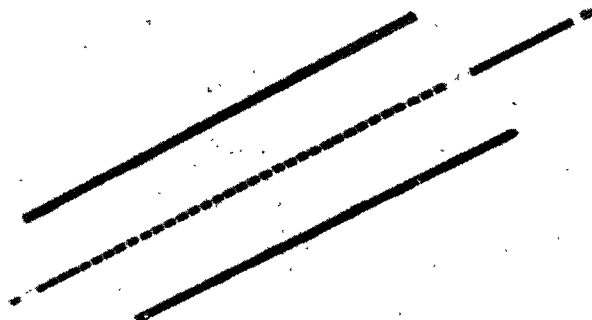


Figure 1. Aiguille combustible de RAPSODIE

\* Commissariat à l'énergie atomique.

Tableau 1. Propriétés comparées d'alliages ternaires U-Pu-M  
(composition: U 70 %, Pu 20 %, M 10 %, en poids)

	U-Pu	U-Pu-Mo	U-Pu-Nb	U-Pu-Ti	U-Pu-Zr
Elaboration. Mise en forme . . . . .	Facile	Facile	Difficile	Facile	Facile
Fragilité des alliages coulés . . . . .	Fragile	Peu fragile	Fragile	Peu fragile	Fragile
Tenue dans l'air . . . . .	Mauvaise	Bonne	Bonne	Excellente	Bonne
Dureté (unités Vickers) . . . . .	300	320	360	355	415
Présence de la phase U-Pu zeta . . . . .	Oui, beaucoup	Oui	Oui	Très faible quantité	Oui
Température de fusion . . . . .	940	960	1075	> 1100	> 1100
Température de transformation . . . . .	572	525	570	647	586
Coefficient de dilatation entre 20 et 500°C, $\times 10^6$	21	16	17,8	16	17,3
Densité à 20°C . . . . .	18,8	17,15	16,5	14,57	15,64
% atomique du 3 <sup>e</sup> élément . . . . .	0	21,66	22,17	35,60	22,50
Tenue au cyclage thermique, nombre de cycles limité: 50 à 100, température 500 à 900°C environ . . . . .	Mauvaise	Bonne	Bonne	Bonne	Fluage dès 750°C
Résistivité électrique ( $\mu\Omega/cm$ ) à 23°C . . . . .		80	77	103	86
Conductibilité thermique: 23°C (W/cm)/(cm <sup>2</sup> /s) . . . . .		$9,07 \times 10^{-2}$	$9,4 \times 10^{-2}$	$7,05 \times 10^{-2}$	$8,45 \times 10^{-2}$

Tableau 2. Carbures, nitrures, oxycarbures et carbonitrures mixtes d'uranium et de plutonium  
Préparation des poudres frittées

Mélange initial	Produit final	Température (°C)
UH <sub>3</sub> + C . . . . .	UC	1000 à 1400
PuH <sub>2,7</sub> à 3 + C . . . . .	PuC	1000 à 1400
U + UH <sub>3</sub> + N <sub>2</sub> . . . . .	UN <sub>1,75</sub>	400
UN <sub>1,75</sub> (dissociation) . . . . .	UN	800 à 1400
(1-x)UH <sub>3</sub> + xPuH <sub>2,7</sub> + C . . . . .	(U <sub>1-x</sub> ,Pu <sub>x</sub> )C	1400
(1-x)UH <sub>3</sub> + (1-x)C + PuN . . . . .	(U <sub>1-x</sub> ,Pu <sub>x</sub> )(C <sub>1-x</sub> N <sub>x</sub> )	1400
(1-2x)UH <sub>3</sub> + (1-2x)C + xPuO <sub>2</sub> + PuH <sub>2,7</sub> . . . . .	(U <sub>1-2x</sub> ,Pu <sub>2x</sub> )(C <sub>1-2x</sub> O <sub>2x</sub> )	1400
(1-x)UN <sub>1,75</sub> + xPuN . . . . .	(U <sub>1-x</sub> ,Pu <sub>x</sub> )N	

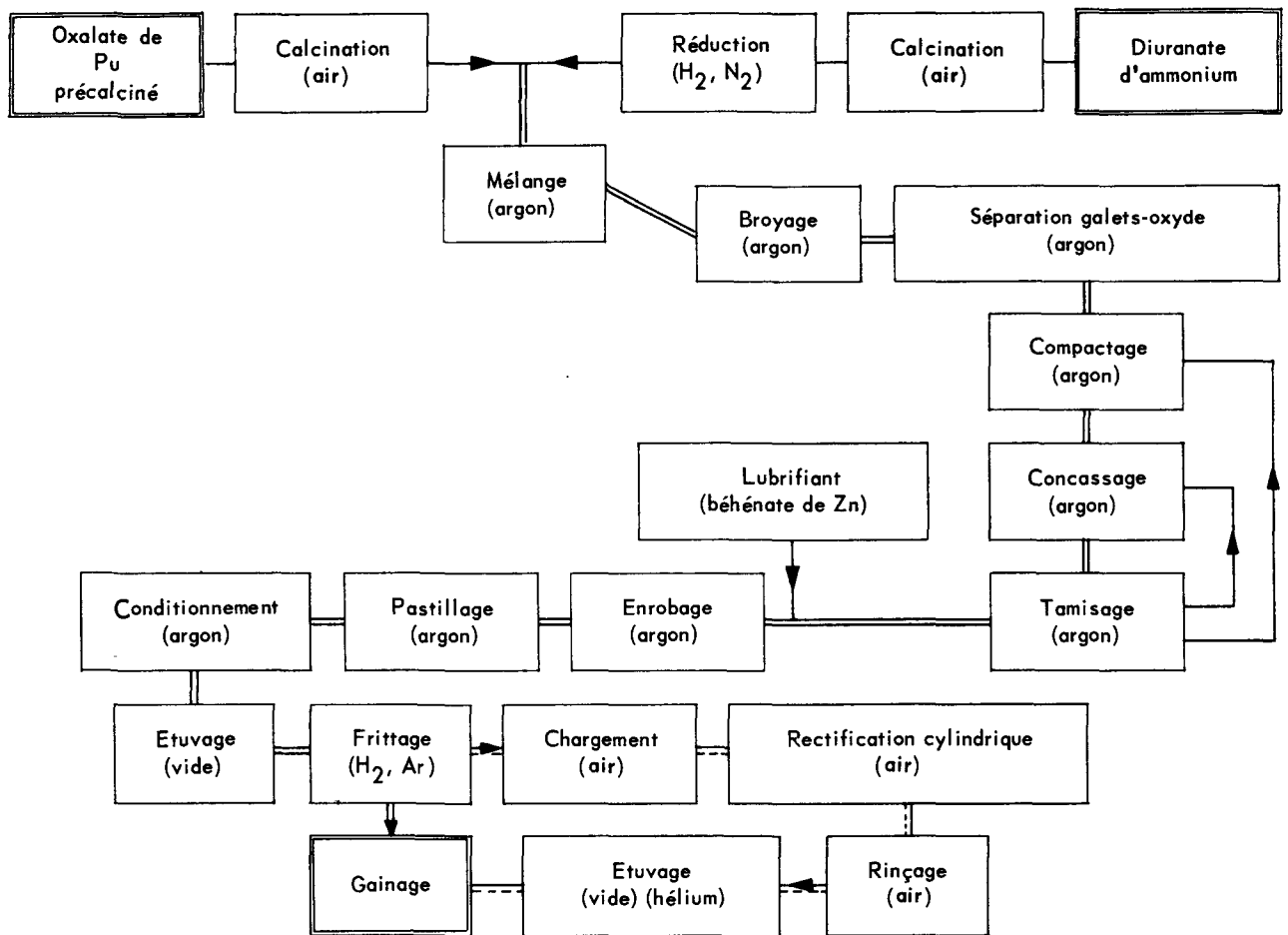
Propriétés

	Nature et pureté	Stabilité thermique	Compatibilité avec l'acier inoxydable
Oxycarbures . . . . .	Présence de carbures supérieurs types: M <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	Dissociation à 1600°C pour des teneurs en UO > 15 % Stables jusqu'à 2000°C Stables jusqu'à 1800°C	Transfert de carbone Diffusion rapide du Ni avec formation de composés intermétalliques du type MNi <sub>5</sub> Attaque par le fer et le chrome à T > 1000°C
Carbures . . . . .			
Carbonitrures pauvres en azote . . . . .			
Carbonitrures riches en azote . . . . .	Monophasés		
Nitrures . . . . .	Monophasés	Décomposition entre 1600 et 1800 °C suivant la teneur en plutonium	Bonne

Tableau 3. Données principales sur le combustible de RAPSODIE

Diamètre des pastilles . . . . .	5,67 ± 0,05 mm
Hauteur des pastilles . . . . .	10 mm
Nombre de pastilles par aiguille . . . . .	34
Hauteur de la colonne d'oxyde . . . . .	340 ± 3 mm
Masse moyenne de la colonne en oxyde mixte . . . . .	90,5 g
Nombre d'aiguilles <sup>a</sup> . . . . .	2701
Nombre de pastilles . . . . .	91 834
Masse d'oxyde mixte . . . . .	245 kg
Masse de plutonium . . . . .	55,6 kg

<sup>a</sup> La première fabrication comprend 73 assemblages de 37 aiguilles comprenant 20 assemblages de rechange et d'expérimentation.

Figure 2. Schéma de fabrication des pastilles  $UO_2$ - $PuO_2$  pour le premier cœur de RAPSODIE

### Sécurité

Les règles habituelles de la prévention des risques de contamination, d'irradiation et de criticité ont été observées. Il faut signaler :

*Les risques d'irradiation:* Ils sont dus au rayonnement gamma du plutonium (380 et 150 keV de  $^{239}Pu$  et 40 et 17 keV de  $^{240}Pu$ ) qui contient 10 % de l'isotope 240. La protection est obtenue par des écrans de plomb disposés autour des récipients et sur le plancher des boîtes à gants et par des écrans de verre au plomb situés entre les opérateurs et le poste de travail.

*Les risques de criticité:* Pour chaque poste de travail la quantité maximale admissible et la division de la charge journalière dépendent des conditions locales à chaque stade. Les fours de calcination, par exemple,

qui sont refroidis à l'eau sont tels que leur volume reste sous-critique, quelle que soit la concentration en matière fissile, même en cas de remplissage accidentel par l'eau.

### Contrôle

*En cours de fabrication:* On procède à la mesure des facteurs permettant de s'assurer de la nature des produits et éventuellement d'ajuster les propriétés finales. Ce sont :

- Les surfaces spécifiques des poudres (mesurées par la méthode BET);
- Le rapport Pu/U après broyage; le taux d'impuretés introduites;
- La densité à crû des pastilles permettant de prévoir le retrait (15 à 20 %);
- Le contrôle des atmosphères (frittage, réduction).

*En fin de fabrication:*

- Mesure de la densité des pastilles frittées;
- Examen de l'aspect et élimination des pastilles défectueuses;
- Vérification de la structure et de l'homogénéité de la solution solide (par rayons X et micrographie);
- Vérification de la teneur finale (par analyse chimique);
- Mesure des dimensions et tri des pastilles avant gainage.

Tableau 4. Tableau des données principales sur la fabrication

Capacité journalière de fabrication . . . . .	960 pastilles
Soit . . . . .	28 aiguilles environ
Masse de $UO_2$ à 60 % $^{235}U$ . . . . .	1940 g soit 1020 g $^{235}U$
Masse de $PuO_2$ . . . . .	640 g soit 540 g de Pu
Masse d'oxyde mixte . . . . .	2580 g soit 1560 g matière fissile
Durée de fabrication du cœur .	Environ 5 mois de travail effectif

## CHARGE DE PLUTONIUM INITIALE

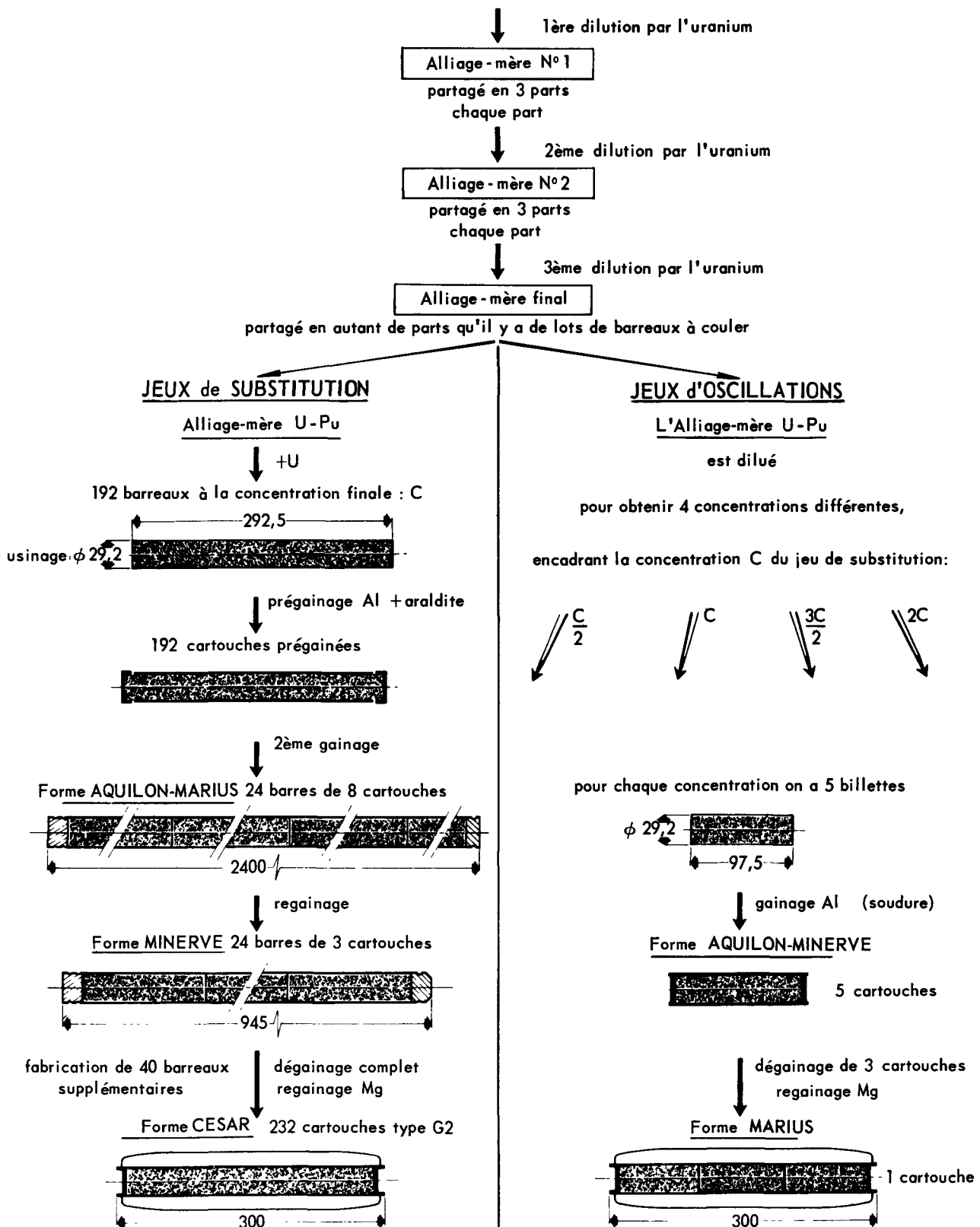


Figure 3. Schéma des opérations de fabrication des jeux de substitution et d'oscillations



## Résultats

La mise en route de l'atelier a été faite en plusieurs temps:

a) Vérification de la capacité de production: les essais, qui ont porté sur plusieurs milliers de pastilles, ont été faits avec de l'uranium naturel. Ils ont permis de déceler les points délicats à améliorer et de fixer l'effectif minimal nécessaire pour travailler à la cadence prévue (12 agents);

b) Réglage des paramètres de fabrication: les essais ont été faits avec de l'uranium naturel et également avec l'uranium enrichi prévu pour la fabrication du cœur. Ils ont permis de fixer définitivement les températures de calcination et de réduction, la durée du broyage en jarre et la pression de pastillage. La densité du produit fritté atteinte est de 10,7 soit 97,5 % de la densité théorique;

c) Mise en route de la fabrication d'oxyde mixte. Ce dernier stade était subordonné à la réception du plutonium destiné au premier cœur de RAPSODIE. Il a nécessité un nouvel ajustement de quelques paramètres de la fabrication et en particulier du temps de broyage. Le tableau 4 résume les données principales de la fabrication finale.

### Fabrication de jeux de substitution et d'oscillation en alliage uranium-plutonium\*

Deux jeux de combustibles ont été fabriqués pour des expériences critiques, qui sont relatées ailleurs. Chaque jeu consistait en barreaux d'alliages uranium-plutonium coulés, usinés au tour et gainés d'aluminium, les dimensions des barreaux étaient les suivantes: diamètre 29,2 mm; hauteur 292,5 mm. La teneur en plutonium, représentative des teneurs existantes dans l'uranium irradié était de 0,043 % et 0,3 %; la quantité totale de combustible à fabriquer était de 700 kg pour chaque jeu.

### Principe de la fabrication

Il a été guidé par les considérations suivantes:

a) Simplifier au maximum les opérations, étant donné le grand nombre de barreaux à fabriquer et la nécessité de travailler la plupart du temps en boîtes à gants;

b) Diminuer au minimum les freintes. On disposait en effet d'une quantité limitée de plutonium de composition isotopique déterminée et il était essentiel de conserver cette individualité isotopique pour tous les éléments devant servir à une même série d'expériences;

c) Disposer de séries de barreaux ayant des caractéristiques aussi homogènes que possible en ce qui concerne le titre de l'alliage, les dimensions et le poids des barreaux;

d) Avoir un mode de gainage aussi simple que possible, étant donné que le seul intérêt du gainage est de protéger les installations d'une contamination éventuelle.

Dans ces conditions, le schéma de la fabrication

était le suivant (fig. 3): fabrication de trois alliages-mères successifs de teneurs décroissantes en Pu; coulée simultanée de six barreaux; usinage au tour; gainage dans des tubes d'aluminium dont les bouchons étaient collés à l'araldite.

### Contrôles

a) Le titre des alliages-mères et de chaque coulée de six barreaux a été mesuré par analyse chimique;

b) Les défauts de fonderie ont été décelés par gammagraphie avant l'usinage. Les barreaux défectueux ont été refondus;

c) Les barreaux usinés ont été comparés à l'un d'entre eux choisi comme étalon par comptage des neutrons de fission spontanée émis principalement par  $^{240}\text{Pu}$ . La précision de la comparaison peut atteindre  $\pm 1\%$ .

### Bilan des fabrications effectuées

#### Premier jeu de substitution pour les expériences AQUILON et MARIUS

Le plutonium fourni par l'agence d'approvisionnement d'EURATOM contenait 5,7 % de  $^{240}\text{Pu}$ . L'uranium était de l'uranium français refondu sous vide. Le titre de l'alliage était de 0,043 % de plutonium dans l'uranium.

Le cahier des charges demandait que les caractéristiques des barreaux—poids, titre en Pu, masse de Pu—soient comprises dans un intervalle de  $\pm 2,5\%$  par rapport à la valeur moyenne.

L'examen des histogrammes montre que le but a été atteint: à 100 % pour les poids des barreaux; à 90 % pour les teneurs en Pu; à 95 % pour la masse de Pu contenue dans chaque barreau.

Les rebuts en cours de fabrication ont été pratiquement limités aux seuls barreaux ayant des défauts de fonderie ou des erreurs de cotes à l'usinage.

#### Deuxième jeu de substitution pour les expériences AQUILON et MARIUS

Le plutonium fourni par l'agence d'approvisionnement d'EURATOM contenait 7,7 % de  $^{240}\text{Pu}$ . L'uranium était de l'uranium appauvri à 0,22 % en  $^{235}\text{U}$  également fourni par l'agence d'approvisionnement d'EURATOM. Le titre de l'alliage était de 0,3 % de plutonium dans l'uranium.

Afin d'améliorer la précision des mesures en pile, il a été nécessaire de resserrer l'écart admissible pour les masses de plutonium par barreau; l'intervalle est passé de  $\pm 2,5\%$  par rapport au barreau étalon, à  $\pm 1,5\%$ . Or, l'analyse chimique des alliages-mères n'étant connu qu'à  $\pm 2\%$ , il était donc nécessaire d'introduire une opération de comparaison des barreaux par la méthode de comptage des neutrons de fission spontanée avant le prégainage, de façon à permettre un recyclage rapide des barreaux hors tolérance. Il en est résulté un taux de rebut d'environ 35 % qui se répartit de la manière suivante:

\* Travail effectué sous contrat EURATOM dans le cadre de l'accord USA-EURATOM.

Défauts de fonderie . . . . .	5,9
Composition en dehors de l'intervalle $\pm 2,5\%$ . . . . .	9,8
Composition comprise entre $\pm 1,5\%$ et $\pm 2,5\%$ . . . . .	19,3
Total . . . . .	35 %

L'analyse de l'histogramme des caractéristiques de l'ensemble des barreaux fabriqués permet de tracer les courbes (fig. 4) qui donnent, l'une la proportion de barreaux acceptés en fonction de l'écart choisi pour la tolérance sur la masse de plutonium contenue dans chaque barreau, et l'autre le facteur multipliant le prix de revient de la fabrication en fonction de la sévérité du choix.

On peut constater que, jusqu'à  $\pm 3\%$  par rapport à la valeur moyenne, le rebut et par conséquent le surprix représenté par les exigences supplémentaires croissent lentement. Par contre, à l'intérieur de l'intervalle  $\pm 2\%$ , cette croissance est très rapide. La valeur importante du taux de rebut s'explique par la faible teneur en plutonium de l'alliage, qui nécessite un grand nombre de dilutions successives.

L'analyse des conditions de la fabrication du jeu pour l'expérience AQUILON N° 1 aboutit à des résultats semblables.

#### Recyclage des déchets par refusion directe

Les opérations de tronçonnage et d'usinage pour la mise à la cote des barreaux produisent des quantités importantes de copeaux (environ 60 kg par jeu, soit 11,7 % de la masse fabriquée).

Ces copeaux posent des problèmes de manutention et de stockage délicats en raison des risques d'incendie. Des essais de récupération par refusion sous vide ont été entrepris principalement afin de stocker ces résidus sous une forme compacte et inerte. Les usinages ayant été effectués sous atmosphère d'argon pur, les copeaux étaient très peu oxydés et nous avons constaté qu'il était possible de récupérer ainsi une quantité notable d'alliage sain et d'en diminuer la quantité à récupérer par voie chimique.

Les récupérations effectuées au cours de la fabrica-

tion pour l'expérience AQUILON n° 1 ont atteint 65 % du poids des copeaux produits. Pour l'expérience AQUILON n° 2, ce taux de récupération a atteint 90 % du poids des copeaux qui ont été refondus sous forme de barreaux.

#### ESSAIS D'IRRADIATION DES AIGUILLES COMBUSTIBLES DE « RAPSODIE »

Une série d'irradiations d'aiguilles en oxyde mixte  $UO_2-PuO_2$  gainées d'acier inoxydable type 304L a été entreprise dès 1961 dans le réacteur EL3. De manière à obtenir dans le flux de neutrons thermiques de cette pile une puissance spécifique correspondant à celle de RAPSODIE tout en gardant les dimensions des aiguilles réelles, la composition de l'oxyde mixte était de 11 % de  $PuO_2$  et 89 % d'oxyde d'uranium naturel. Dans ces conditions, la dépression de flux dans le combustible ne dépassait pas la valeur 0,75.

Le tableau 5 résume les différents paramètres, variables d'une aiguille à l'autre. Les plus importants d'entre eux sont : la densité de l'oxyde, qui varie de 84 à 98 % de la densité théorique; le jeu diamétral entre l'oxyde et la gaine.

Différentes épaisseurs de gaine et différents modes de calage de la colonne d'oxyde ont été expérimentés : le blocage de l'oxyde était en particulier obtenu soit par un tube entretoise, soit par un ressort.

Le dispositif d'irradiation comportait une double paroi; les aiguilles étaient immergées dans un bain de sodium [3]. Les températures moyennes d'irradiation ont été mesurées dans le sodium et correspondaient à la température de la gaine. La puissance spécifique moyenne et le taux de combustion ont été évalués au moyen du bilan thermique du dispositif et à l'aide de moniteurs d'aluminium-cobalt placés le long des aiguilles. Les intégrales de conductibilité ont été corrigées en tenant compte de la dépression de flux.

Le comportement des aiguilles a été jugé satisfaisant. Leur longueur n'a pas subi de modifications sauf dans le cas de l'aiguille R 20-7, qui montre un allongement de 0,8 mm, soit 0,2 % de la longueur. La radiographie de cette aiguille a montré d'autre part que la colonne de

Tableau 5. Données principales sur les essais d'irradiation des aiguilles combustibles de RAPSODIE

Aiguille	R 20-1	R 20-2	R 20-3	R 20-4	R 20-5	R-20-6	R 20-7
Densité de l'oxyde (% théorique)	95	95	84	84	86	86	96-98
Épaisseur de la gaine (mm)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,45
Jeu diamétral moyen oxyde-gaine (mm)	Non mesuré	Non mesuré	0,06	0,06	0,27	0,27	0,20
Calage longitudinal des pastilles	Tube entretoise	Tube entretoise	Tube entretoise	Tube entretoise	Tube entretoise	Tube entretoise	Ressort
Température moyenne du sodium (°C)	390	350	400	380	580	Moy. 450 Max. 580	450
Puissance spécifique (W/cm <sup>3</sup> )	900	700	950	860	2300	Moy. 1300 Max. 2300	1300
Intégrale de conductibilité (W/cm)	17	12,5	17,5	15,5	41	Moy. 22 Max. 40	22
Taux de combustion (MWj/t)	2200	1700	3000	12000	1900	20000	3600
Fraction des gaz de fission libérés (%)	—	4,7	5	—	1,2	23,4	14,5

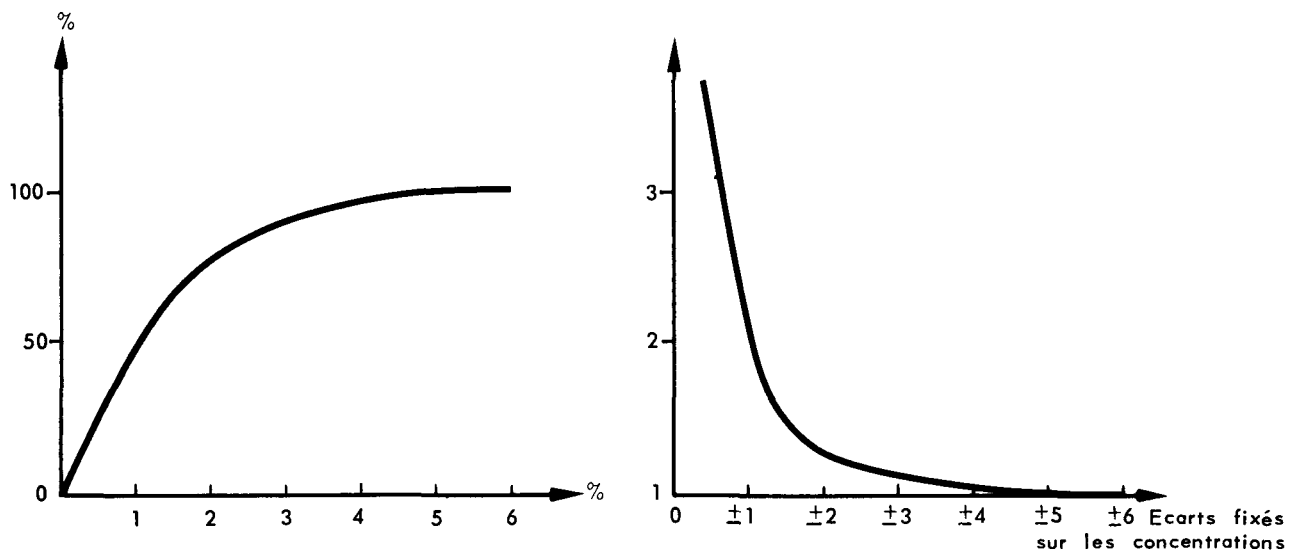


Figure 4. Analyse de l'histogramme de la fabrication des barreaux

*A gauche*: Pourcentage des barreaux acceptés pour différents écarts donnés par rapport à la valeur moyenne; *à droite*: Facteur multipliant le prix de revient de la fabrication en fonction d'un écart déterminé à l'avance



Figure 5. Coupe de l'aiguille R 20-4

Intégrale de conductibilité: 15,5 W/cm; taux de combustion: 12000 MWj/t

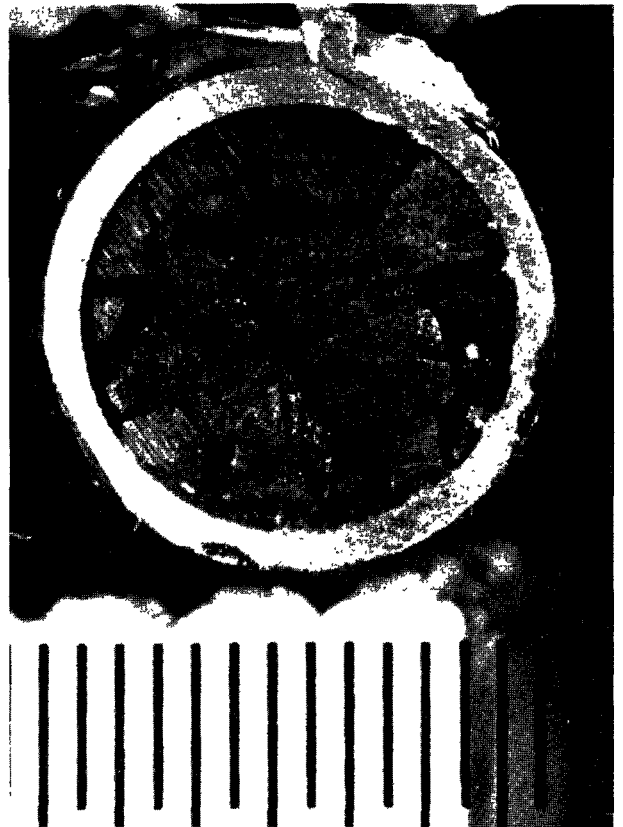


Figure 6. Coupe de l'aiguille R 20-7

Intégrale de conductibilité: 22 W/cm; taux de combustion: 3600 MWj/t

pastilles s'était déplacée en comprimant le ressort de blocage. Ce déplacement est réparti assez uniformément sur les différentes pastilles, créant entre elles des jeux de l'ordre de 0,1 mm.

Le diamètre extérieur des aiguilles dont le jeu entre pastilles et gaine est le plus grand a montré une tendance à diminuer légèrement sans qu'on sache exactement à quel mécanisme attribuer cette diminution. Le jeu diamétral entre pastilles et gaine est cependant presque entièrement supprimé par la fragmentation de l'oxyde, comme le montrent les examens micrographiques (fig. 6). Les mesures de pression des gaz de fission dans les gaines ont permis de calculer leur dégagement sous irradiation (tableau 5). Seuls sont retenus comme significatifs les résultats correspondant aux aiguilles R 20-2, R 20-6 et R 20-7. Les pressions correspondantes sont raisonnables: à 500°C, par exemple, la gaine de l'aiguille R 20-6 (20000 MWj/t) était soumise à une pression de 16 kg/cm<sup>2</sup>, ce qui correspond à une contrainte maximale dans la gaine de 1,6 kg/mm<sup>2</sup>.

Bien que les intégrales de conductibilité soient faibles, on observe cependant dans tous les cas la formation d'un trou central, grand si l'oxyde est peu dense (fig. 5), de petites dimensions si l'oxyde est dense (fig. 6). La position excentrée du trou, observée lorsque le jeu entre pastilles et gaine est élevé, indique

que les transferts de chaleur sont mauvais et irréguliers; dans tous les cas, l'examen micrographique met en évidence une zone de grains basaltiques entourant la cavité centrale. Cette zone est entourée d'une région où le grain est équiaxe. En périphérie, on retrouve les grains de l'oxyde initial.

Ces observations indiquent que, malgré les faibles valeurs de l'intégrale de conductibilité, l'oxyde atteint ou dépasse des températures de l'ordre de 1600°C à cœur. Le coefficient de transfert de chaleur est donc, dans tous les cas, assez médiocre, et l'écart de température entre la gaine et l'oxyde est élevé.

L'examen des coupes des aiguilles R 20-5 et R 20-6 permettra de préciser la valeur des coefficients de transfert thermique entre l'oxyde et la gaine dans le cas d'intégrales de conductibilité plus fortes. On sait cependant que, dans ce cas, le comportement sous irradiation de ces aiguilles est satisfaisant.

#### BIBLIOGRAPHIE

1. Boucher, R., *Comparaison des alliages U-Pu-Mo, U-Pu-Nb, U-Pu-Ti et U-Pu-Zr*, rapport CEA à paraître.
2. Anselin, F., Dean, G., Lorenzelli, R. et Pascard, R., *Symposium on carbides in nuclear energy*, Harwell (nov. 1963).
3. Mustelier, J. P., *Radiation damage in reactor materials*, Agence internationale de l'énergie atomique, Vienne (1963).

### ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/58 France

#### Study and manufacture of plutonium fuel

By P. Bussy *et al.*

The studies carried out at CEA on the properties of fast neutron reactor fuels, the manufacture of fuel elements and their behaviour under irradiation are broadly outlined.

The metal fuels studied were the ternary alloys U-Pu-Mo, U-Pu-Nb, U-Pu-Ti and U-Pu-Zr. The ceramic fuels were mixed uranium and plutonium oxides, carbides and nitrides obtained by sintering.

Results are given on the manufacture of uranium fuel elements containing a small proportion of plutonium, used in a critical experiment, and on the first experiments in the manufacture of fuel elements for the reactor RAPSODIE.

Finally the results of irradiation tests carried out on the prototype fuel pins for RAPSODIE are described.

A/58 Франция

#### Изучение и изготовление плутониевого топлива

П. Бюсси *et al.*

В общих чертах рассматриваются проведенные КАЭ Франции исследования свойств топлива для реакторов на быстрых нейтронах, способы изготовления тепловыделяющих элементов и их поведение под облучением.

Исследования металлического топлива касались тройных сплавов: U — Pu — Mo, U — Pu — Nb, U — Pu — Ti, U — Pu — Zr. Исследованными типами керамического топлива являлись окиси, карбиды и нитриды, полученные методом спекания урана и плутония.

Приводятся результаты изготовления тепловыделяющих элементов в виде сплава урана с небольшим содержанием плутония, используемых в критических опытах, а также результаты первых экспериментов по изготовлению тепловыделяющих элементов для реактора RAPSODIE.

Наконец, описываются результаты опытов по облучению прототипных топливных стержней для реактора RAPSODIE.

A/58 Francia

## Estudio y elaboración de combustibles de plutonio

por P. Bussy *et al.*

Se describen a grandes rasgos los estudios realizados en el CEA acerca de las propiedades de los combustibles para reactores de neutrones rápidos, de la elaboración de elementos combustibles y del comportamiento de éstos durante la irradiación.

Los estudios de los combustibles metálicos han versado sobre las aleaciones ternarias U-Pu-Mo

U-Pu-Nb, U-Pu-Ti y U-Pu-Zr. En cuanto a los combustibles cerámicos, se han estudiado los óxidos, los carburos y los nitruros mixtos de uranio y de plutonio, obtenidos por sinterización.

Se exponen los resultados de la elaboración de elementos combustibles de aleaciones de uranio con bajo contenido de plutonio que han constituido la carga del reactor durante un experimento crítico, así como los primeros experimentos de elaboración de elementos combustibles para el reactor RAPSODIE.

Por último, se describen los resultados de los ensayos de irradiación efectuados con los prototipos de elementos combustibles aciculares del reactor RAPSODIE.

# Development and performance of Dounreay Fast Reactor metal fuel

By S. A. Cottrell, E. Edmonds, P. Higginson and W. Oldfield\*

After periods of low power operation and at 30 MW the Dounreay Fast Reactor (DFR) has now operated at 60 MW since 5 July 1963 [1]. Selected fuel elements have been subjected to detailed examination after each period of irradiation, and as a result modifications have been introduced and tested until a design of fuel element has been evolved which is capable of at least 1.2% burn-up (heavy atoms). This can be compared with the original target of 0.5% [2]. It is considered that further developments with the metallic fuel are possible, which will increase the value of the reactor as a test facility for development of plutonium-based ceramic fuels for future fast reactors.

## DESIGN CONCEPT

The high thermal ratings of the fuel (the peak is 205 W/g) require thin sections and a large surface to volume ratio in order to maintain maximum fuel and can temperatures within acceptable limits. A criterion was adopted to limit the amount of fissile material in each fuel element so that if it accidentally dropped into the core during charge or discharge, there would be no risk of the reactor going prompt critical. These considerations led to an annular type of fuel element with an outside diameter of approximately 0.75 in and an internal diameter of 0.25 in, and maximum fuel and can temperatures of 840°C and 680°C respectively.

The fuel alloy chosen initially was a uranium-½ at. % chromium alloy [2] which would be restrained by the can, and if necessary would extrude axially in the can to fill an expansion space provided above the fuel column. Axial ratchetting of fuel into this space was prevented by linking the fuel pieces together with tongue and groove joints and attaching the bottom of the fuel column to the lower end fitting for anchorage. The concept required a strong can with good mechanical properties at high temperature for which niobium was developed and selected [3]. This material was shown to be compatible with the fuel and with the coolant provided the oxygen content of the sodium-potassium alloy was maintained below 10 ppm.

Very little knowledge was available of the rate of fission product gas release from the fuel under the proposed irradiation conditions and so to avoid over-

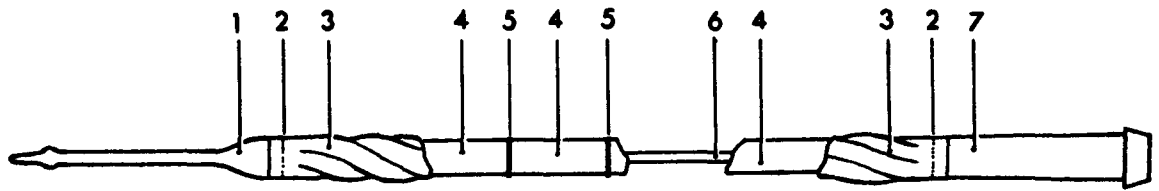
stressing the niobium can, the element was vented to allow gas to escape to the coolant. The annuli between the fuel and cans were filled with sodium to establish a good thermal bond and minimise the can-fuel temperature difference. Lateral fuel movements within the cans were restricted by providing an outer fuel-can gap of 0.006 in at room temperature, so that the gap tended to close at operating temperatures. Details of the standard Mk. 2 elements containing fuel enriched to 46% <sup>235</sup>U used for the first charge are shown in Fig. 1.

## DEVELOPMENT

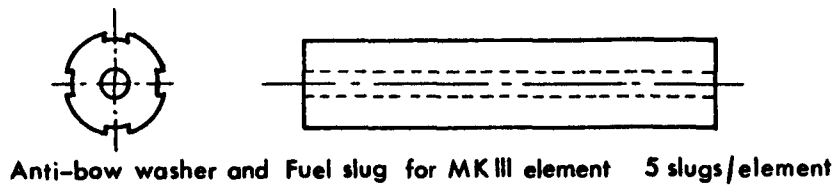
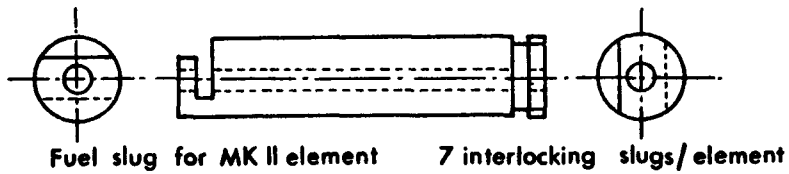
To minimize irradiation growth and dimensional changes due to thermal cycling the uranium-½ at. % chromium alloy was used in the heat treated condition which ensured a fine equiaxed grain structure. However, the results obtained during the early low power runs were disappointing as considerable surface wrinkling was revealed during examination. At that time, more detailed calculations indicated also that the mechanism of axial extrusion of the fuel could not be relied upon as this extrusion was opposed by frictional forces which, because of the length of the fuel element, would produce stresses in excess of the creep strength of the can at operating temperatures. It was evident that a metallic fuel having greater irradiation stability would be required and consideration was given to the alloys of uranium and molybdenum. Irradiation tests were performed in the Dounreay Materials Testing Reactor on alloys with molybdenum contents ranging from 18–28 at. %. The 20 at. % alloy was finally selected with the fuel slugs undergoing heat treatment to stabilise the gamma phase.

The 20 at. % molybdenum alloy has a lower thermal conductivity than that of the ½ at. % chromium alloy, approximately 0.04 cal/s cm °C compared with approximately 0.06 cal/s cm °C. This lower thermal conductivity would cause fuel temperatures to approach 900°C when the reactor attained its full power of 60 MW if the dimensions of the Mk. 2 design were retained, and this would impair the resistance to swelling of the uranium-molybdenum alloy. The results of the DMTR irradiation tests had shown that fuel temperatures should not exceed 650°C as otherwise rapid swelling would occur at or before 1.2% burn-up. Furthermore, published data [4] indicated the presence of a low temperature range 480–580°C

\* UKAEA, Dounreay Experimental Reactor Establishment, Thurso, Caithness.



- 1 END FITTING
- 2 WELD
- 3 FINNED OUTER-CAN
- 4 FUEL SLUGS
- 5 ANTI-BOW WASHERS IN MK3 ELEMENTS ONLY
- 6 INNER CAN
- 7 END FITTING



**DFR FUEL ELEMENT DETAILS (Not to scale)**

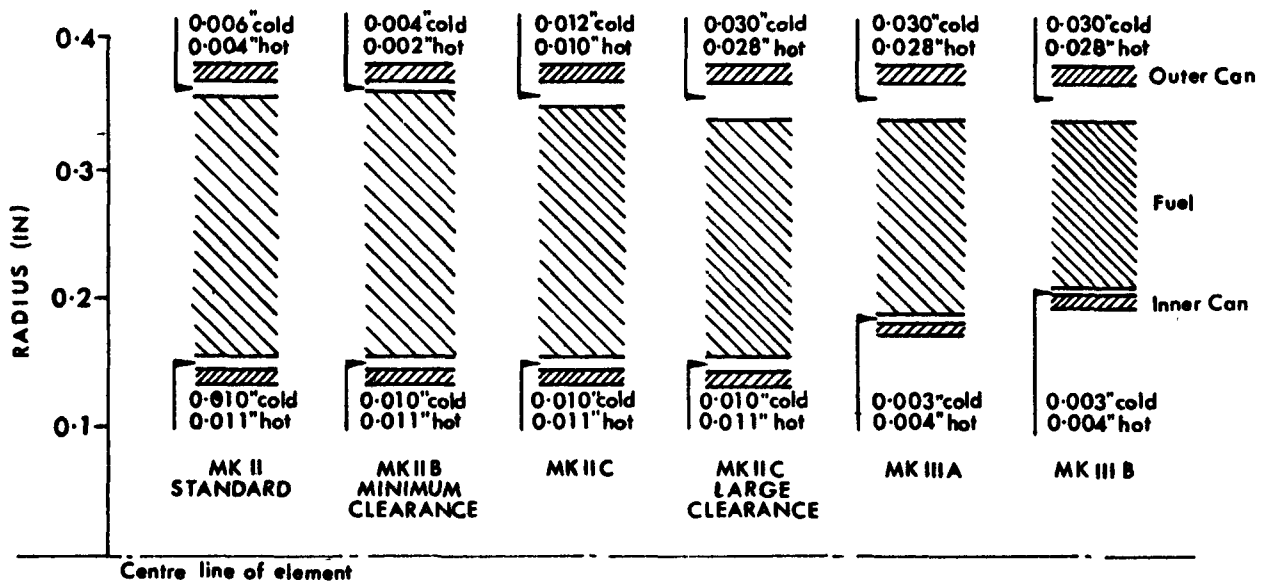


Figure 1. Radial dimensions of fuel and cans in DFR elements

where rapid swelling of uranium-molybdenum alloys occurred. At these temperatures, a transformation of the metastable gamma phase to alpha plus delta phases proceeds causing a loss in irradiation resistance. Irradiation of the fuel in high flux conditions, i.e., above  $8 \times 10^{13}$  fissions/cm<sup>3</sup> s, has been shown to suppress the transformation so that irradiation stability does not suffer. Ideally, therefore, the fuel alloy containing 20 at. % molybdenum should not exceed a temperature of 650°C and only operate between 480 and 580°C if the flux is above  $8 \times 10^{13}$  fissions/cm<sup>3</sup> s.

The development programme during the early runs was assisted by the irradiation of experimental highly enriched pilot elements, which operated at higher ratings and temperatures than the standard elements and so gave advanced information on performance. Examination of pilot elements showed that the corrosion rate at the lower ends of the inner can was excessive, as described later. Experimental work indicated that to keep the corrosion rate within acceptable limits, the maximum can temperature should be limited to 480°C.

The Mk. 3 elements, using 20 at. % Mo/U fuel, were then designed to operate within the fuel temperature and flux limitations mentioned above, and this design also allowed the can to operate within the maximum recommended temperature of 480°C. There were two methods which could be used to restrict the temperatures within the fuel and at the same time increase the flux, namely:

(a) By reducing the wall thickness of the fuel annulus, which would require an increase in enrichment of the fuel to maintain the fissile material content of the element;

(b) By compensating for the radial gradient of the neutron flux which occurs across the reactor core. A two zone core could be provided in which the outer zone elements (Mk. 3A) had a thicker annulus, to maintain their heat output in the lower peripheral neutron flux, than the thinner inner zone elements (Mk. 3B).

A combination of these methods was adopted so that the fuel temperature was limited below 650°C. The fuel enrichment was increased to 75 % of <sup>235</sup>U which is higher than required for normal reactor operation and has enabled some channels to be made available for irradiation experiments.

The Mk. 3 designs give considerably increased clearance between the fuel and outer cans, shown in Fig. 1. This clearance, 0.028 in radial, was chosen to allow for swelling characteristic of at least 1–2 % burn-up. It was realised that the large fuel-free spaces within the can could give rise to lateral fuel movements, so this eventuality was catered for in the designs. The fuel is supported on the inner can, and niobium washers placed between fuel pieces to keep the inner can concentric within the outer can. After assembly, the element is filled with sodium and also vented directly to the reactor coolant. Post-irradiation examination results, described later, led to the abandoning of the interlocked fuel system. The Mk. 3 designs

contain such large radial fuel-can gaps that the fuel pieces are much less susceptible to ratcheting phenomena. However, a simple device has been incorporated so that axial fuel movements can be measured during post-irradiation examination. In essence, it is a niobium foil which is crushed if any movement does occur and this is detected by X-radiography. Another minor change to the element designs was the replacement of the axial breeder pieces with stainless steel reflectors in order to gain core reactivity and so make more channels available for the experimental programme. Finally, the new designs enabled an improved coolant flow to be obtained with more coolant passing through the bore of the elements to reduce the inner can temperature.

### EXAMINATION PROCEDURE

External dimensions are measured to detect any change in outer can diameter. Internal conditions such as fuel-can clearances, junctions between fuel pieces and lateral fuel movements are assessed from radiographs. Specially developed radiographic techniques to reduce gamma blackening are used [5]. After separation of the fuel pieces from the end fittings and cans they are cleaned of liquid metal and examined by means of a periscope (up to  $5 \times$  magnification). Major and interesting defects are photographed and each fuel piece is measured for dimensional changes. Samples are taken for metallographic examination, density measurement and burn-up determination. The wall thickness of the cans is measured and ring samples are taken for ductility tests and vacuum fusion analysis.

### FUEL ELEMENT PERFORMANCE

#### Low power runs

Some twenty Mk. 2 fuel elements, including some with U/Mo fuel, from the second charge of the DFR were examined after periods of 3–15 months in the reactor. During this time the reactor had operated mainly at low power but one run had taken place at 11 MW. The elements appeared to be externally undamaged and showed no signs of surface defects, distortion or corrosion.

Radiography revealed irregular fuel-can gaps and a slight amount of bow in the uranium- $\frac{1}{2}$  at. % chromium fuel, but the surfaces of the uranium-20 at. % molybdenum fuel pieces were uniformly smooth and regular. Surface wrinkling was general in U/Cr fuel and increases of diameter of up to 0.009 in were measured. Hardness values in the range 400–480 VPN for the U/Cr fuel and 300–360 VPN for the U/Mo fuel showed an increase of up to 100 points compared with unirradiated material. Little evidence of surface corrosion was found on either fuel. Up to 30 % decomposition of the metastable gamma phase was observed in the U/Mo fuel but no correlation between the extent of this and the calculated flux or temperature could be established.



Table 1. Irradiation conditions of elements examined

Element type	Number examined	Maximum burn-up % heavy atoms	Fission rate at centre ( $f/cm^3 s \times 10^{13}$ )	Maximum fuel temp. °C	Maximum can temp. °C	Reactor operating power
Standard 2B . . . . .	27	0.10–0.57	2.7–3.7	460–540	420	30 MW
Reduced gap fuel outer can . . . . .	3	0.27–0.57	3.7	460–540	420	30 MW
Increased gap fuel outer can . . . . .	6	0.31–0.52	3.0–3.5	480–510	420	30 MW
High enrichment and 25 at.% Mo fuel	6	0.24–0.81	5.4–6.0	680	520	30 MW
Standard 3A . . . . .	11	0.3–1.16	7–8.9	595–675	444–496	60 MW
Standard 3B . . . . .	13	0.33–1.16	9.4–11.5	585–637	430–470	60 MW
3B with reduced molybdenum content	5	0.29–1.05	10.5–11.4	600–630	441–467	60 MW
Experimental* . . . . .	5	0.25–0.82	7.2–11.5	625–640	464–485	60 MW

\* These elements were intended to investigate some effects of fuel geometry and heat treatment and increased bond flow rate.

Note: Fission rates and burn-up at the ends of the element were about 0.6 of the value given for the centre. Peak fuel temperatures at the top (coolant inlet) end of the fuel elements ranged from 390 to 430 °C.

### 30 MW operation

The third charge in DFR consisted of a driver charge of standard Mk. 2 elements and a number of experimental pilot elements. The reactor was operated with this charge at a power of about 30 MW for a number of periods each of one to three weeks' duration. During operation, reactor power and coolant flow were adjusted to keep fuel temperatures reasonably constant. Calculated maximum fuel temperatures for elements at various positions in the core ranged from 300 to 540 °C for standard elements and 400 to 675 °C for experimental elements. After each period of operation, selected elements were discharged for detailed examination. The aim was to provide information, within the shut-down period between runs, to enable an assessment of the condition of the remainder of the charge to be made before the start of the next period of operation.

A total of 42 elements was examined and their irradiation conditions are summarized in Table 1. The experimental elements contained variations on the standard design to permit investigation of the following:

(a) Vertical movement of non-interlocked fuel slugs during operation, as revealed by buckling of the niobium foil detector unit located inside the element in the free space above the fuel.

(b) The effects of fuel swelling on the element can. Fuel pieces with increased outside diameters, to reduce the fuel-can gap, were used to give an early indication of this effect. The dimensions used in this type of fuel element are shown as Mk. 2B in Fig. 1.

(c) The value of an increased fuel-can gap to accommodate swelling, shown in Fig. 1.

(d) Behaviour of highly rated fuel elements. These elements contained higher enrichment fuel (75 %  $^{235}\text{U}$  compared to 46 %  $^{235}\text{U}$  for standard elements) and also contained alternative fuel pieces of 20 at. % U/Mo and 25 at. % U/Mo to compare the performance of the two fuel alloys under similar conditions.

(e) The effect of increased molybdenum content in otherwise standard Mk. 2 fuel elements.

Cracking was observed in many of the fuel pieces and increased progressively above about 0.3 % burn-

up, typical cracks being illustrated in Fig. 2. They were pronounced in the lower half of the elements, i.e., the hotter region. Major cracks ran longitudinally along most of the length of fuel pieces, often starting from interlock corners. Fine irregular networks on the surface were thought to be associated with an oxide skin on the fuel. Above 0.45 % burn-up occasional transverse cracks were found, sometimes leading to complete fracture of the fuel. Many interlocks were seen to be loose during dismantling, having fractured transversely. Elements which were dismantled in an inert atmosphere were found to be in similar condition to those dismantled in air.

Diameter increases tended to be non uniform and there was a large amount of scatter in the results of the measurements. In uncracked fuel pieces, the maximum diameter increase of 0.007 in at 0.4 % burn-up lay within the expected increase due to density change. However, above 0.25 % burn-up, a large part of the observed diameter increase was due to cracking and at about 0.3 % burn-up, fuel came into contact with the outer can. The can therefore successfully restrained the tendency of fuel pieces to increase in diameter, as a result of cracking, from 0.3 % burn-up to the maximum burn-up then achieved, i.e., 0.57 % in the standard elements. Similar effects were observed in the high enrichment fuel pieces which were irradiated to 0.8 % burn-up.

The maximum observed density change was of the order of 9 % per 1 % burn-up for elements enriched with 46 % of  $^{235}\text{U}$  at peak fuel temperatures of 540 °C. For 75 % enriched elements at peak fuel temperatures of 680 °C the change was about 11 % per 1 % burn-up for 20 at. % Mo fuel and 9.2 % per 1 % burn-up for 25 at. % Mo fuel.

The effect of increasing the molybdenum content from 20 to 25 at. % was to reduce swelling slightly but to increase susceptibility to cracking and over-all diameter changes. For this reason the 25 at. % alloy was discarded.

The effect of reducing the outer fuel-can gap was to restrain outward expansion and cause fuel to swell inwards and grip the inner can. No evidence of ratcheting was found in the non-interlocked elements. Metallographic examination revealed:



Figure 2. Cracking in fuel irradiated at 30 MW  
Burn-up: 0.44 % heavy atoms. Maximum fuel temperature:  
510°C

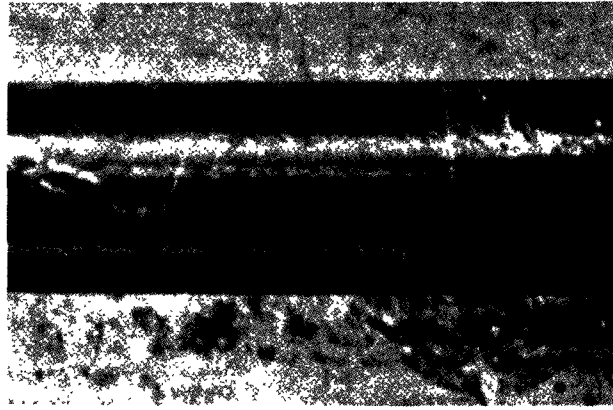


Figure 3. Fuel in good condition after irradiation at 60 MW  
Burn-up: 0.82 % heavy atoms. Maximum fuel temperature:  
640°C

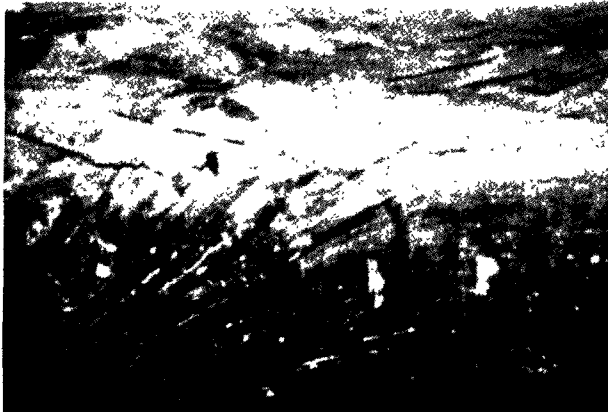


Figure 4. Surface crazing and fine cracks in fuel irradiated at  
60 MW  
Burn-up: 0.77 % heavy atoms. Maximum fuel temperature:  
670°C



Figure 5. Cracks in fuel irradiated at 60 MW  
Burn-up: 1.06 % heavy atoms. Maximum fuel temperature:  
530°C

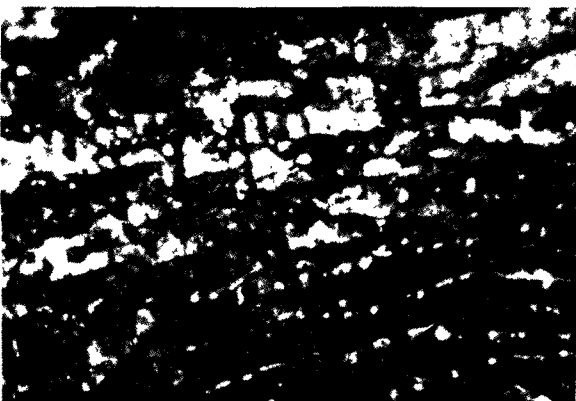


Figure 6. Surface globules on fuel irradiated at 60 MW  
Burn-up: 0.71 % heavy atoms. Maximum fuel temperature:  
590°C



Figure 7. Section through a surface globule  
Magnification: 200

(a) The presence of oxide films of the order 0.001–0.002 in thick both on the fuel surface and on the surfaces of cracks in the fuel.

(b) The formation of intercrystalline cracks propagating mainly from the outer surface of the fuel.

(c) Breakdown of the metastable gamma phase.

(d) Gas bubble formation in high temperature regions of fuel pieces with more than about 0.45 % burn-up.

(e) Micro-porosity arising from the casting process during manufacture.

#### 60 MW operation

In the first 60 MW run using Mk. 3 elements, some elements in the centre of the reactor achieved a maximum burn-up of 1.06 %, and during the second run a maximum burn-up of 1.16 %. Twenty-three elements from the first run and eleven from the second run have now been examined. The irradiation conditions are summarized in Table 1. General inspection of the elements revealed that they were in good condition.

Radiographs indicated cracking, surface distortion and swelling of the fuel. Visual examination of the fuel pieces after removal of the can showed considerable variation in the condition of the fuel. No major defects were seen at burn-ups of 0.33 % or less but at the higher burn-ups the following defects were seen:

(a) Large amounts of fine cracking;

(b) Gross cracking, both longitudinal and transverse;

(c) Surface crazing together with flaking or a thin oxide skin;

(d) Variable amounts of surface distortion;

(e) Solid globules of the order of 0.02 in diameter on the fuel surface.

The main difference relative to the elements examined after operation at 30 MW has been the appearance of evidence of localised melting of the fuel. This is an indication of faulty heat transfer due to the formation and trapping of gas bubbles in the liquid metal bond. Metallographic examination indicates regions of gross swelling which tend to be localised and associated with surface globules. These globules take the form of hollow spheres suggesting that molten metal had been forced through cracks in the oxide skin by internal gas pressure. Surface oxidation with films up to 0.003 in thick on the fuel surface and 0.010 in thick in cracks, and breakdown of the gamma phase have been seen. These features can be seen in Figs. 3–9.

Diameter measurements indicate that the fuel has expanded to touch the cans in several cases, largely as a result of cracking, but no difficulty was experienced in pushing the fuel out of the outer cans.

Density measurements on uncracked fuel pieces indicate that three temperature ranges of swelling exist. At 1 % burn-up when the fuel centre temperature is approximately 600–650°C the volume change was 6 %; at temperatures below 500°C the change was 2.5 % for 1 % burn-up; whilst at intermediate temperatures the changes were about 10 % for 1 % burn-up.

#### EXAMINATION OF THE FUEL ELEMENT CANS

In the DFR fuel element, the main function of the cans is to support the fuel and maintain its configuration. Possible causes of can failure are:

(a) Stress due to swelling or distortion of the fuel.

(b) Corrosion by the reactor coolant.

(c) Embrittlement by impurities in the reactor coolant.

Measurements that have been made to assess their effects are respectively:

(a) Visual inspection followed by a ring gauge test and, if this sticks, measurement of the outer diameters of elements.

(b) Measurement of the wall thickness of the hottest region of the cans.

(c) Hot and cold crushing tests on ring samples cut from the cans followed by metallographic examination and vacuum fusion analysis to determine the gaseous impurity content.

The results of these measurements will be considered in sequence.

#### Inspection and outside diameter measurements

Visual inspection showed the outer can of every fuel element to be in good condition with no obvious signs of deformation or failure. Blackening of the outer can was observed towards the bottom end of all elements examined from the 30 to 60 MW runs.

A high proportion of elements examined failed to pass through the ring gauge; outside diameter measurements indicated that in all cases the reason was distortion of the can to an oval section. No significant increases in the mean outside diameter were observed.

#### Corrosion by the reactor coolant

Measurements of the wall thickness have been made on the bottom end of inner cans of all Mk. 2 elements examined after the 30 MW runs, and on the bottom ends of both inner and outer cans of all Mk. 3 elements examined after the 60 MW runs. The only Mk. 2 elements having reductions in wall thickness in the inner cans were those from the high enrichment experimental elements. The calculated maximum inner can temperature in these elements was approximately 520°C and reductions in wall thickness were observed up to 12 in from the bottom end (see Fig. 10). Corrosion rates calculated from these results indicate negligible corrosion at temperatures below 460°C but a rapid increase above this temperature to give rates in the range 0.003–0.023 in/100 d at 500°C and 0.024–0.042 in/100 d at 520°C.

Wall thickness measurements on cans from Mk. 3 elements irradiated in the 60 MW runs have shown no evidence of outer can corrosion but in a number of elements small reductions have been observed in the wall thickness of the inner cans. In two Mk. 3A elements with calculated maximum can temperatures of approximately 500°C, corrosion rates of 0.003–0.008 in/100 d were observed, in good agreement with the results from Mk. 2 elements. In all other cases

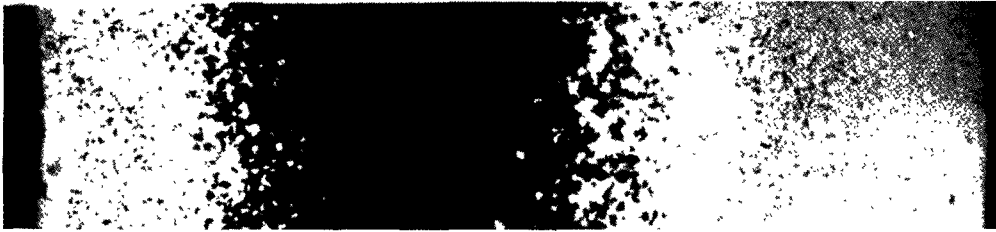


Figure 8. Gamma breakdown across the fuel section  
Magnification: 30. Burn-up: 0.41 % heavy atoms. Maximum  
fuel temperature: 450°C

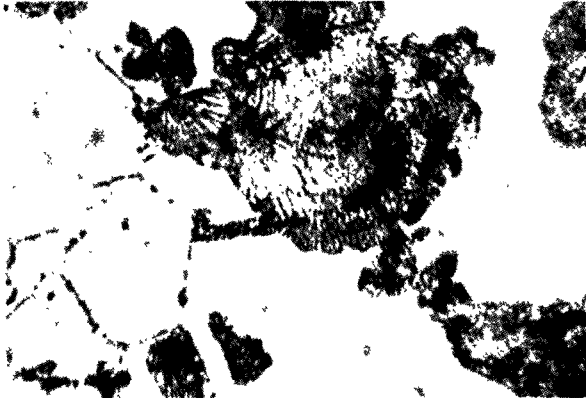


Figure 9. Gamma phase breakdown at higher magnification  
( $\times 1000$ )



Figure 10. Corrosion of the niobium can after exposure to reactor  
NaK at 520°C for 58 days

where appreciable corrosion had occurred, calculated maximum can temperatures were 450°C or less. A possible explanation for these anomalous results is that loss of the outer fuel-can thermal bond, which appears to have occurred locally in a number of elements, has caused an increase in the inner can temperature.

#### Embrittlement by impurities in the reactor coolant

Embrittlement has been observed at room temperature of the cans from all elements examined. However, although the fuel element cans are unavoidably handled roughly during examination and breakdown, very few failures have occurred when the fuel is inside the can. Due to decay heating, the presence of the fuel raises the can temperature to 100–200°C. After removal of the fuel, when the niobium returns to room temperature, embrittlement is more obvious and a large number of cans have fractured during handling.

The results of vacuum fusion analyses showed a large scatter but indicated the presence of sufficient hydrogen to cause embrittlement at room temperature.

#### DISCUSSION

The irradiation performance of fuel elements containing metallic fuel is usually governed by dimensional changes of that fuel. The assessment of such changes, measured in the DFR fuel pieces after irradiation, was complicated by the occurrence of cracking.

This cracking which occurred at quite an early stage

was not expected from the results of irradiating this type of alloy in a materials testing reactor. There are many factors which could cause or contribute to cracking, such as thermal stresses, notch brittleness, swelling stresses, transformation stresses. It is believed, however, that cracking may be a consequence of the fast fission flux environment. In a thermal materials testing reactor, the self-shielding effect in fissile specimens greatly reduces the fission flux, and hence the burn-up, in the interior of the fuel beneath the surface. The higher burn-up at the surface leads to swelling which could produce compression stresses. In a fast reactor, the intensity of the fission flux through the fuel cross section is virtually unaltered. The central fuel achieves the same burn-up as that at the surface but is operating at a considerably higher temperature. Under these conditions, interior fuel swelling imposes tensile stresses on the outermost fuel. These stresses, together with thermal stresses, will lead to cracking.

Initially, fuel cracking suggested two problems that might arise: axial fuel movement by fragments entering the bond, and stress concentrations on the can due to edges of cracks pressing into it. No evidence of such events has been detected. Although cracking has been extensive in many elements, it has not directly affected the performance of the fuel elements or led to any failure. A possible secondary effect of cracking, due to the release of fission gas, is discussed below.

In some higher burn-up elements examined, evidence of bond failure has been observed. The local extensive swelling and occasional surface melting are

undoubtedly due to gas bubbles held between the fuel and the outer can. A source of gas for these bubbles could be the fission product gases krypton and xenon. Most of the evidence for overheating has been found near the top of the fuel column. It is possible that fission gases are released during cracking and accumulate in the bond. The area beneath a bubble rises in temperature and local breakaway swelling occurs, releasing further fission products. The sequence of events is arrested when normal operating temperatures are restored by the fuel approaching the can and in this way the failure is self healing. Several possible causes of, and remedies for, this condition are being investigated. A minor modification to the fuel element increases the flow of coolant through the bond past the fuel, carrying away the bubbles. Preliminary tests of such elements have given encouraging results. A second approach is to reduce, or eliminate, cracking in the fuel and methods for doing this are being investigated.

The use of niobium as a canning material has given rise to two problems. Hydrogen is taken into solution from the reactor coolant by the niobium and it has been shown that severe embrittlement of niobium by hydrogen occurs at room temperature. It has been shown also, however, that a brittle-ductile transformation occurs in Nb/H alloys at 150–200°C. Thus the properties of the niobium in the reactor are not impaired as the coolant enters the reactor at 225°C.

During the reactor operating periods the NaK coolant has contained about 10 ppm of oxygen. The corrosion detected in the experimental high temperature pilot elements, resulting finally in the loss of the bottom end of an inner can, is believed to be due mainly to oxygen. Inactive tests in sodium rigs give lower corrosion rates than those experienced in the reactor, so some other factor, possibly carbon, may be accelerating the corrosion. To avoid this corrosion, a can temperature limit of 480°C is at present imposed in the reactor.

### CONCLUSIONS

The examination of irradiated fuel elements from the Dounreay Fast Reactor has shown that the

development of the metallic fuel element has been successful, and that they can safely achieve 1.2 % burn-up at a peak rating of 205 W/g. All elements examined have been free from major defects, and it would appear that the limit of burn-up has by no means yet been reached. During further operation of the reactor, some elements will be irradiated to higher burn-ups to determine this limit and its nature.

The incentive to further development of the fuel element is to improve the utilisation of the reactor in its role as an irradiation test facility. In addition to achieving a higher burn-up and hence greater load factor, it is desirable to provide as many experimental channels in the core as possible. These requirements are conflicting and hence judgement will need to be exercised, e.g., the number of experimental channels may be increased by reducing the molybdenum content of the standard elements and substituting enriched uranium fuel. This increases the heat output of individual elements and reduces their residence time in the reactor. Such modifications are restricted by the limitations imposed on maximum can and fuel temperatures.

The main limitations restricting the development of metallic fuel for future fast reactors, operating with higher coolant temperatures than DFR, are due to canning material incompatibility with the fuel when steels or nickel alloys are proposed, or with sodium coolant when niobium is considered.

### REFERENCES

1. Matthews, R. R., Phillips, J. L., Henry, K. J., Alardice, R. H., Donaldson, D. M., and Tilbe, H. E., *Performance and Operation of the Dounreay Fast Reactor*, P/130, Vol. 6, these Proceedings.
2. Tottle, C. R., *The Dounreay Fast Reactor: Metallurgical Problems*, J. Brit. Nucl. Energy Conf., 6, 211 (1961).
3. Turner, C. J., *The Manufacture of Fuel Elements for the Dounreay Fast Reactor*, Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, P/44, Vol. 6, p. 486, United Nations (1958).
4. Shoudy, A. A., *The Effect of Irradiation Temperature and Fission Rate on U-10 wt % Mo*, Symposium on Radiation Damage in Solids, Venice, May 1962.
5. Swanson, K. M., *The X-Radiography of Radio Active Specimens*, J. Sci. Instrum., 39, 642 (1962).

## ABSTRACT—RÉSUMÉ—АБХОТАЦІЯ—RESUMEN

A/150 Royaume-Uni

Mise au point et performance  
du combustible métallique pour le réacteur  
rapide de Dounreay

par S. A. Cottrell *et al.*

L'objectif initial fixé pour les éléments combustibles du réacteur rapide de Dounreay était de permettre le fonctionnement à 60 MW, et un taux de combustion de 1,2 % (atomes lourds). A la suite des modifications

apportées à la conception de l'élément, cet objectif a été atteint.

Le combustible métallique utilisé est un alliage d'uranium enrichi avec 20 % de molybdène. Il est de forme annulaire, gainé de niobium. L'espace entre le combustible et la gaine est rempli de sodium et délibérément ouvert au réfrigérant du réacteur, NaK.

La véritable expérience d'irradiation du combustible a été acquise en effectuant une série d'essais dans le réacteur fonctionnant à environ 30 MW ainsi qu'à 60 MW. Le premier modèle d'élément combustible a

permis d'atteindre un taux de combustion de 0,6 %. Une fissuration progressive du combustible s'est produite à partir de 0,3 %. Cependant le gonflement en volume du combustible était conforme aux prévisions basées sur les résultats obtenus dans le réacteur d'essais des matériaux.

La conception modifiée de l'élément a permis un gonflement en diamètre de 8 % à l'intérieur de la gaine. Ces éléments ont permis d'obtenir un taux de combustion de 1,2 % et, en dépit de la fissuration du combustible, sont restés extérieurement sans changement.

On a étudié la corrosion de la gaine de niobium, provoquée par l'oxygène contenu dans le réfrigérant du réacteur. Les résultats ont indiqué que la température de la gaine doit être limitée à 480 °C pour éviter la corrosion.

Quelques éléments ont présenté un mauvais écoulement aux joints et une accumulation de gaz de fission. Cela a provoqué des surchauffages locaux sur la surface extérieure de certains éléments de combustible, et dans quelques cas on a relevé des signes de fusion superficielle. Ce phénomène n'a pas affecté les gaines des éléments.

La mise au point se poursuit sur la base de ces résultats, et on pense pouvoir obtenir des taux de combustion plus élevés.

A/150 Соединенное Королевство

## Разработка и характеристики металлургического топлива для реактора на быстрых нейтронах в Даунри

C. A. Коттрелл *et al.*

Первоначальным требованием к тепловыделяющим элементам Даунрейского реактора на быстрых нейтронах было обеспечение мощности реактора 60 Мвт и достижение выгорания ядерного топлива 1,2% (тяжелых атомов). После модификации конструкции тепловыделяющих элементов эта задача была выполнена.

Металлические тепловыделяющие элементы кольцевой формы изготовлены из сплава обогащенного урана и 20% молибдена и заключены в оболочку из ниобия. Пространство между ядерным топливом и оболочкой заполняется натрием, который попадает затем в натрий-калийный теплоноситель реактора.

Необходимые данные по облучению топлива были получены во время серии опытов при работе реактора на мощности порядка 30 и 60 Мвт. Первоначальная конструкция тепловыделяющего элемента была рассчитана на максимальное выгорание 0,6%. После достижения 0,3%-ного уровня выгорания и выше наблюдалось постепенное растрескивание топлива. Объемное распухание топлива было, однако, таким, как предсказывали результаты исследований, проведенных на реакторе MTR.

Модификация конструкции тепловыделяющего элемента обеспечила 8%-ное диаметральное распухание ядерного топлива внутри оболочки. Эти тепловыделяющие элементы достигали 1,2%-ного выгорания и, несмотря на растрескивание топлива, оставались внешне неизменными.

Изучалась проблема коррозии ниобиевой оболочки из-за наличия кислорода в теплоносителе реактора. Результаты этих исследований показали, что во избежание коррозии температура оболочки должна быть ограничена 480 °C.

У нескольких тепловыделяющих элементов наблюдалась слабая циркуляция диффузионного слоя и агломерация газообразных продуктов деления, что вызывало местный перегрев внешней поверхности ядерного топлива, и в ряде случаев было обнаружено расплавление поверхности топлива. Этот процесс не оказывал влияния на оболочку тепловыделяющего элемента.

В настоящее время продолжают опытно-конструкторские работы, основанные на этих результатах, и полагают, что возможно достижение более высокой степени выгорания ядерного топлива.

A/150 Reino Unido

## Perfeccionamiento y comportamiento del combustible metálico del reactor rápido de Dounreay

por S. A. Cottrell *et al.*

Los elementos combustibles del reactor rápido de Dounreay se proyectaron con miras a alcanzar una potencia de régimen de 60 MW y lograr un grado de combustión de 1,2 % (átomos pesados). Este propósito se cumplió después de introducir ciertas modificaciones en el diseño de los elementos.

El combustible metálico utilizado consiste en una aleación de uranio enriquecido con 20 % de molibdeno, de forma anular. El revestimiento es de niobio. El espacio entre el combustible y el revestimiento está relleno de sodio y comunica con el circuito de refrigeración del reactor, de NaK.

La experiencia efectiva en irradiación del combustible se adquirió merced a una serie de ensayos del reactor a unos 30 MW y otra serie a 60 MW. Con el diseño primitivo de los elementos combustibles se llegó a un grado de combustión máximo de 0,6 %. A partir de un grado de combustión de 0,3 % se observó un agrietamiento progresivo de los elementos combustibles. Sin embargo, la hinchazón volumétrica del combustible coincidió con los pronósticos basados en los resultados obtenidos con el reactor de ensayo de materiales.

La modificación del diseño de los elementos preveía una hinchazón diametral del 8 % dentro del revestimiento. Con los elementos modificados, se alcanzó un

grado de combustión de 1,2 % y, a pesar del agrietamiento, no se observó ninguna alteración externa.

Se estudió la corrosión del revestimiento de niobio provocada por el oxígeno presente en el refrigerante del reactor. Los resultados indican que es preciso limitar la temperatura del revestimiento a 480°C para evitar la corrosión.

En algunos elementos, se observó una deficiente circulación en las juntas y una acumulación de gases

de fisión. Esto provocó recalentamientos localizados en la superficie externa de algunos elementos combustibles y, en contados casos, se descubrieron indicios de una fusión superficial. Este fenómeno no afectó al revestimiento de los elementos.

Sobre la base de estos resultados, prosiguen los estudios con fines de perfeccionamiento y se estima posible alcanzar grados de combustión más elevados.

# Development of a large-scale manufacturing process and plant for plutonium fast reactor fuel

By S. E. Smith,\* J. S. Broadley,\*\* F. Brown,\* and W. C. L. Kent\*\*\*

The UKAEA plutonium-burning fast reactor programme is expected to lead in due course to the building of a series of power producing fast reactors, and in order to provide the necessary fuel charges for these, large-scale plutonium fuel element manufacturing plants will be required.

Initially the need will be for a fuel element plant, capable of making a variety of fuels. For instance, bulk mixed plutonium-uranium oxide will be used at first and this is likely to be followed by mixed carbide: the form of the fuel, e.g., pelleted or vibro-compacted, may also change. Therefore at this stage a variety of different charges, each of approximately 5 tonne, will be called for. Eventually when the fast reactor programme expands, a fuel element plant capacity in the order of 50 t/yr will be required to support a programme of about 5000 MW level. Plutonium fuel element fabrication and handling will therefore be necessary on a far larger scale than has hitherto been envisaged, and the extension in the technology which this implies must be established well in advance.

For some time development work has been proceeding on the fuel elements to be used in the fast reactor, both on the nature of the fuel, and the form that the clad elements will take.

Arising from this fuel element development, and the need for large-scale manufacturing plants, work is also going on to develop the fuel element manufacturing processes and plant, and the purpose of this paper is to describe some of this work. The end point of this development will be the building and commissioning of a demonstration or prototype fuel element plant, from which, after operating experience is gained, detailed specifications can be prepared for the design of the first true production plants.

## General considerations in plant development

The development of the processes and plant begins with the outline of an acceptable fuel product specification, and basic information on the process route

derived from the results of laboratory feasibility studies. From this point, the approach to plant development has been the experimental evaluation of equipment for each part of the processes, starting with a preliminary form of the equipment and a simulant material, usually uranium in the appropriate form. The evaluation has been completed, after further modifications with plutonium bearing material. In this way, either the actual equipment materializes in its final form, or sufficient valid information accrues to enable the equipment to be redesigned. As the last step in the evolution of the design, each part of the process is being demonstrated with fully developed production-type equipment, using plutonium, so that the method of operation can be optimized. The different stages are integrated with each other and the limits of conditions and the variations in product explored on the plant scale. This development is being carried out on a scale, 1–2 kg/h, equivalent to 5–10 fuel element pins per hour, such that no significant scale-up difficulties will remain as far as the size of plant required to produce the early charges is concerned. In many areas, scale-up well beyond this will be possible towards the 50 t/yr scale, i.e., 10 kg, or 50 fuel element pins, per hour.

The main sections of the plant can be classified as:

- (a) the production of the fuel feed material, e.g., oxide powder;
- (b) the manufacture of the fuel in the required form, e.g., pellets;
- (c) the fabrication of the fuel element pins containing the fuel, including their assembly into clusters.

The first section is mainly a wet chemical plant where the handling and controlling of liquid processes are involved. The fuel preparation section is concerned with processing of dry solids in powder or compacted form, which in turn requires its own approach to material movement, cleanliness, etc., and poses more severe problems of alpha-activity containment. Pin fabrication needs particular emphasis upon manipulation of the components through the various canning operations in such a way as to avoid damage to the pin. Building of sub-assemblies requires precision engineering carried out at production scale.

Since the precise nature of the fuel, and the final design of the fuel element, will be unknown for some time to come, the plant development must proceed along lines which as far as possible are common to

\* UKAEA, Atomic Weapons Research Establishment, Aldermaston, Berkshire.

\*\* UKAEA, Dounreay Experimental Reactor Establishment, Thurso, Scotland.

\*\*\* UKAEA, Engineering Group, Risley, Lancashire.



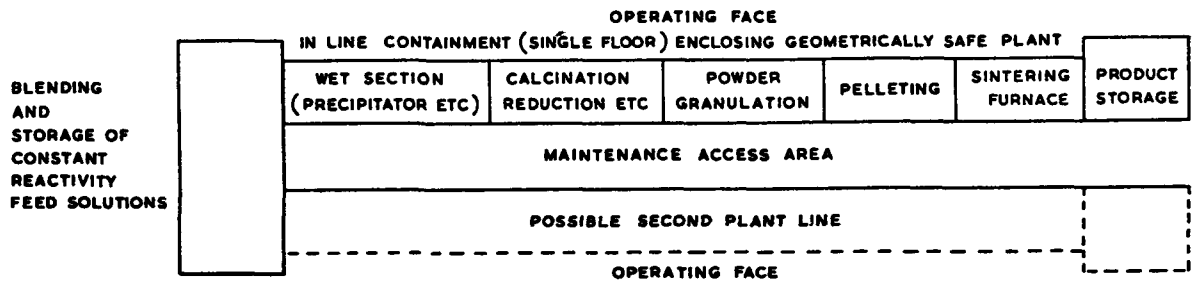


Figure 1. Bulk fuel plant concept

alternative products. Thus, if a mixed Pu-U oxide is first made, this can then be used either as bulk oxide or dispersed, e.g., in a cermet, or converted to carbide by the oxide-carbon reduction process. Again, a process for producing granules can be made use of either as a pellet feed stage, or as a route to a vibro-compacted product. Other examples of this approach will be seen later.

#### Special requirements

In arriving at a design for a larger plant handling plutonium, it is necessary to consider carefully the containment, criticality, shielding, active maintenance, and cleanliness requirements of such plants and these influence the development aims. In particular, the need to modify processes wherever possible in order to simplify the plant required becomes especially important.

The design of the equipment and containment for the plant deserves closer study than has hitherto been necessary in plutonium operations because of the need to reach a satisfactory compromise between economic fabrication costs and safe and reliable operation of the plant and ease of maintenance, which may call for elaborate equipment to reduce operative skill.

There are few criticality data of interest on the mixed Pu-U systems, and so far safe parameters have been arrived at by calculation rather than by experiment which leads to conservatively safe dimensions. For instance, the maximum eversafe diameter calculated for equipment containing 85%U-15%Pu

natural in the dry state, e.g., powder, is 10 in, and for damp material in the worst condition, approx. 20% hydrogenous content, the maximum diameter allowable is 5 in. Some fresh experiments may well be justified to allow some of these limits to be relaxed.

Plutonium initially available for fast reactors will come from the UK Magnox nuclear stations, where the fuel will have been irradiated on average to at least 3500 MWd/t; ultimately equilibrium recycled fast reactor plutonium may be used. Account must be taken, therefore, at both these levels of the  $\gamma$  hazard, the spontaneous fission neutrons from  $^{240}\text{Pu}$  and  $^{242}\text{Pu}$  and also the  $(\alpha, n)$  neutrons; appropriate calculation and experimental verification of dose rates leading to shielding requirements and permissible exposure times have been made. These considerations also entail examination of the specification of the raw material to see what effect modification of this might have on the shielding problems. It has been concluded that for material containing not more than 6 mc/kg of fission products, and equilibrium content of higher isotopes, the shielding required for continuous exposure for the type of equipment envisaged could be 1 in lead and 3 in polythene, or equivalent.

Finally, the plant design must ensure that the reactivity of the fuel pins produced can be closely controlled, irrespective of the varying plutonium isotopic composition of the fuel, the limitations of the process control and the accuracy of the analytical and inspection techniques. Variations in the fuel distribution must also be controlled sufficiently closely during

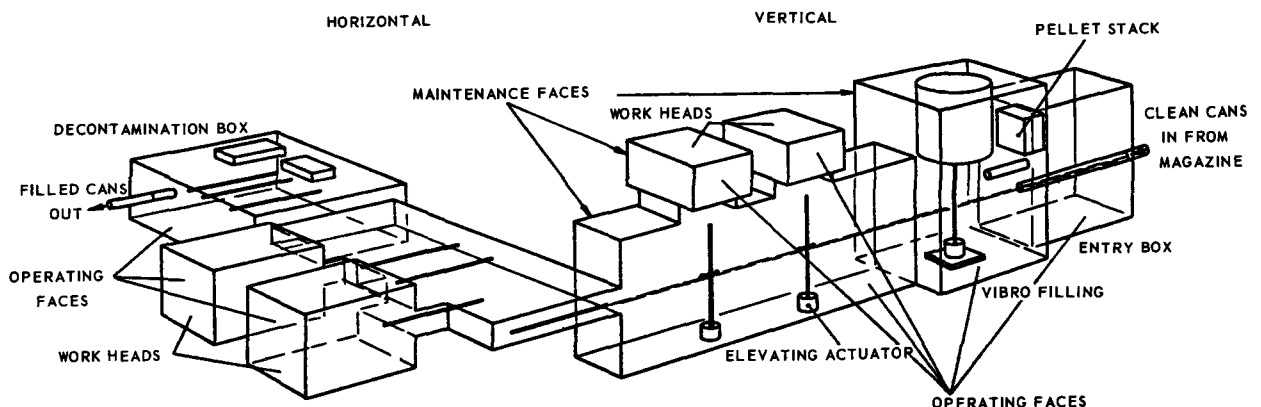


Figure 2. Fuel element fabrication and handling plant concept

manufacture, to limits set by reactor safety requirements. These considerations lead to the conclusion that the homogeneity of the fuel with respect to the plutonium dispersion, should be better than that given by a dispersion of spheres of plutonium no larger than  $50 \mu$ , throughout the matrix.

From all these considerations, the conception of the plant that has arisen is that, for the stages of the process handling bulk fuel material in solution or powder or granular form, the plant is best operated on a continuous flow basis employing safe by shape equipment, which will be small and have a low material hold up in relation to its output capacity (Fig. 1). At some stage the character of the plant changes to one of intermittent or semi-continuous operation, e.g., fuel pellet production; and when handling of fuel rods which are long and thin and mechanically fragile is involved, the plant conception is appreciably influenced by the problems of fuel pin movement (Fig. 2).

### RAW OXIDE PREPARATION

As a route for the preparation of mixed Pu-U oxide powder, coprecipitation from mixed nitrate solution with ammonia, followed by calcination and reduction of the product was chosen as a basis for the development work.

If ammonia is slowly added to a mixed nitrate solution, plutonium hydroxide and ammonium diuranate will be deposited at separate pH values and some heterogeneity may therefore be expected. In the converse situation of the nitrates being added to ammonia the very rapid rate of nucleation ensures homogeneity but the product is difficult to filter. Continuous precipitation was considered to offer a means of achieving homogeneity under conditions which would also lead to an acceptable ease of filtration.

Laboratory work on mixtures containing 15–30 %Pu was first based on simple stirred vessel continuous precipitators and provided with pH electrodes which, in the later version, were used to regulate the flow of gaseous ammonia through an automatic controller. Several features came to light during this phase of development.

(a) The efficiency of precipitation of the plutonium was seriously affected by the presence of  $\text{Pu}^{\text{VI}}$  unless

high pH values were employed. It was therefore necessary to reduce the plutonium to the tetravalent state prior to precipitation. Hydrogen peroxide was a suitable reagent for this purpose.

(b) The filtration resistance was found to rise with pH and an optimum value was observed in the region of pH 4–5. At lower pH values (e.g.,  $\approx$ pH 3), the efficiency of precipitation fell off rapidly. It was also found that the ease of pH control varied with the slope of the titration curve, and for practical purposes pH 6 was found to provide the best compromise for the above three factors.

(c) High temperatures were found to facilitate the production of a readily filterable precipitate as well as favouring the filtration rate in its own right.

(d) Little significant difference in the results with aqueous and gaseous ammonia was detected.

(e) In almost every case the precipitate, after calcination in air at  $250^\circ\text{C}$  and reduction at  $700^\circ\text{C}$  in hydrogen, yielded a single phase solid solution oxide.

On examining the single stage continuous precipitation process from the viewpoint of a routine production plant, the following points emerged:

(a) The high filtration resistance of the precipitate would necessitate a relatively large filtering unit, which would limit the maximum scale of operation which could be envisaged.

(b) Although very precise pH control ( $\pm 0.1$  pH units) could be maintained for short periods, slow deposition of precipitate on the electrodes, particularly at low pH values limited the length of operation of the unit. It was considered advisable to develop methods of operation which did not rely on pH measurement as a means of primary control.

In order to overcome these difficulties, the multi-stage precipitation principle was introduced. It was shown that a precipitate prepared at pH 4, for example, filtered readily but contained an appreciable residue of unprecipitated material, could be treated with further ammonia to raise the pH and remove such residues, without the filtration resistance being significantly affected. Concurrently a new technique of continuous precipitation was developed. Known as multi-stage feedback precipitation, this technique requires a series of well-stirred stages to be connected by both forward and return flows (Fig. 3). The feed solution enters at

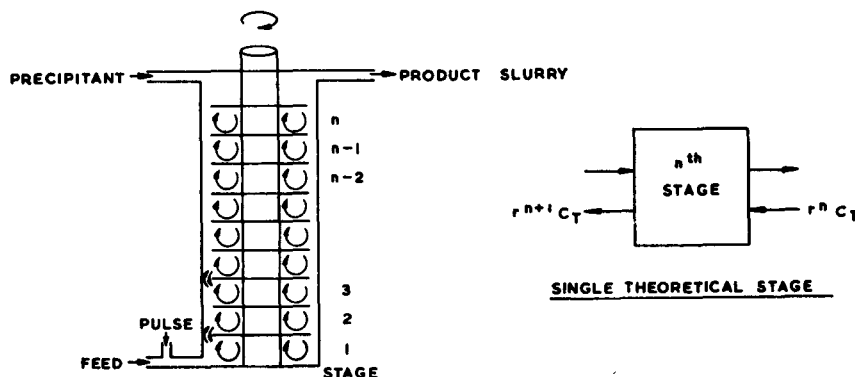


Figure 3. Principle of multi-stage feedback precipitation

one end of the series while the precipitant enters at the other end, from which the product is also delivered. The forward and reverse flow can conveniently be impressed by a pulse pump at the feed end. It can be shown that, at equilibrium, the concentration of precipitant in any stage is less than that in the following stage by the ratio of the reverse to forward flow rates between these stages. If this ratio,  $r$ , is constant along the series; then the concentration of precipitant in any stage is related to that in the last stage  $C_T$  by the relationship.  $C_n = C_T r^n$  where  $n$  = the number of stages back from the end of the series (Fig. 3).

The first stage may be operated at the optimum pH to obtain a filterable precipitate, and the later stages used to "polish" the mother liquor. However, if additional stages are added so that the pH for a readily filterable precipitate, and the pH limit for adequate efficiency of precipitation, are both covered with an adequate margin, a very easily controlled precipitator is obtained. As long as these two pH values are present somewhere within the unit, the precise position is unimportant, and very accurate control of the liquor flow-rates is unnecessary.

A practical form of multi-stage feedback precipitator is the rotary column design shown in Fig. 3. The product from such a unit has been found to settle rapidly to a bulk density of approx. 1.5 g/ml compared with a value of 0.2 g/ml for a single stage unit operating at pH 6. The filtration resistance has a very low value.

After precipitation, it is necessary to separate the solid precipitate from the ammonium nitrate mother liquors and to remove effectively residual ammonium nitrate from the filter cake by washing, since ammonium nitrate was considered hazardous if present in appreciable quantities when the precipitate is dried. Whereas the product from single stage precipitation at pH 6 was found to retain some 10–15% ammonium nitrate even after prolonged washing, that obtained by multi-stage precipitation retained less than 1%. As washing agent, dilute ammonia was found to be more efficient than water alone.

Continuous rotary vacuum filtration was adopted for separating and washing the product. The filter which has been developed is of a special design and uses sintered stainless steel filter segments with a knife discharge. An essential feature of the design is the use of a compressed air blowback applied to each segment, after discharge of the cake. Prolonged operation is possible by this means, without blinding the filter elements. Another essential feature is agitation of the

slurry in the trough, provided by a reciprocating grid. The centre of the filter drum is made solid so as to ensure criticality safety by shape considerations.

It has been found unnecessary to employ elaborate recovery processes for the filtrate, since the plutonium left in the mother liquor is below 1 mg/l and only a simple polishing filter in the effluent line is necessary to guard against accidental leakage past the rotary vacuum filter.

Conversion of the filter cake to an acceptable oxide for subsequent fabrication involves four distinct stages, namely drying, calcination, surface area adjustment and reduction. Two routes were successful in achieving single phase material with the required surface area, namely drying and calcination in air at 250°C followed by reduction at 1000–2000°C in hydrogen or dilute hydrogen, or drying and calcination in carbon dioxide at 700–950°C followed by reduction in dilute hydrogen in a similar temperature range. Calcination in air at 700–800°C as carried out for the production of ceramic Grade UO<sub>2</sub>, causes undesirable nucleation of U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> as a separate phase.

For drying in air, a continuous tubular drier is being developed, with a special design of rotating axial paddle which enables it to accept the wet cake direct from the rotary vacuum filter. Calcination, surface area adjustment and reduction can be combined into a second, single continuous tubular furnace, if a solid screw flight conveyor is employed; this produces a piston flow of powder with residence time closely controlled by the screw pitch and speed. The solid flight provides good gas contacting conditions and only a very small excess of the reducing gas is required. Carbon dioxide is fed concurrently from the feed end and dilute hydrogen countercurrently from the discharge end, both discharging from a central gas outlet. Dilute hydrogen, 5% in nitrogen or 4% in argon, has been employed satisfactorily for reducing purposes to eliminate the formation of explosive mixtures.

In the raw oxide production plant assembled from the above units, each unit discharges direct to the following one, and the flow-rate throughout is determined by the metering pumps on the feed solution (Fig. 4).

The product from this process comprises a single phase solid solution of (Pu-U)O<sub>2</sub> of oxygen metal ratio 1.97–2.03. Some heterogeneity is detectable if 25 μg samples are analysed, the heterogeneity at this stage corresponding to that which would be expected of a perfect random mix of 30 μ spheres. However, since >99% of the oxide is soluble in 8N nitric acid, which

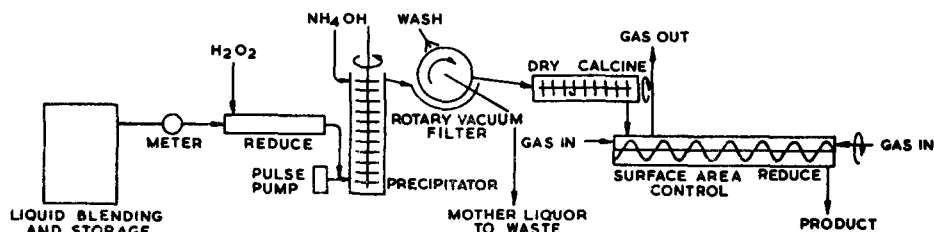


Figure 4. Wet chemical equipment flow diagram

will dissolve mixed oxide of less than 40 % plutonium content, it is concluded that the heterogeneity detected is in fact due to a slight local variation in the Pu-U ratio. Sintered pellets or granules prepared from such coprecipitated oxide are perfectly homogeneous to within the limits attainable either by small sample analysis ( $<1\%$  coefficient of variation on a  $20\ \mu\text{g}$  sample), i.e., equivalent to a perfect random mix of  $3\ \mu$  spheres, or by electron microprobe analysis of sections ( $30\% \pm 2\%$  Pu-U ratio on  $1\ \mu$  linear scale of scrutiny).

The material is produced to have a surface area of the order of  $5\text{m}^2/\text{g}$ , since such material, produced by the above process, has been found to be most satisfactory for granulation or pelleting, followed by sintering to a high density. A variation of surface area with Pu-U ratio is observed but this can be counteracted by adjustment of the furnace conditions.

### FUEL MANUFACTURE

The possible fuel forms include pelleted oxide, vibro-compacted oxide, a cermet based on spherical oxide granules, and pelleted or vibro-compacted carbide. At first, a continuous method of preparing and spheroidizing oxide granules was developed. This provided an ideal method for preparing constant size fuel particles for dispersion in a cermet, and also for producing the two or three different size fractions required for vibro-compacted fuels, since close size cuts could be produced within the range  $150\text{--}2000\ \mu$  without producing reject material of unwanted particle sizes. For a pelleted fuel, a simplified form of the plant is required to produce a granular press feed, since spheroidization is unnecessary in this case; the remainder of the equipment could, however, remain common to all these processes.

The basic process for the production of spherical granules involves milling the oxide powder, and mixing with a suitable binding agent followed by primary granulation through a screen of appropriate size. The granules are sieved to remove the undersize fraction which is returned direct to the mixer and recycled. The primary granules are then rounded in a special machine to form compact spheres. For the highest size fraction of a vibro-compacted fuel, large granules (over  $1000\ \mu$ ) may be prepared by adding ungranulated powder binder mixture to the initial spherical granules,

whereupon a snowballing type of growth occurs, and by sieving and recycling the undersize fractions to the spheroidizer continuously, a close cut of the required size range is obtained with high yield.

Although such a process is relatively simple to operate on a laboratory batch basis, a number of problems must be solved in developing it into a continuous plant comprising the individual items of equipment linked together by powder feeding and transfer mechanisms, with recycle lines where required. Figure 5 shows the flow diagram involved.

One particular problem met with in this work, is the tendency for powder to stick or cake on equipment, although this is less severe with mixed oxide than with  $\text{UO}_2$  prepared from ammonium diuranate.

**Milling.** Conventional ball mills must be operated well below the critical speed to avoid caking of the powder. It has been found that a rod mill incorporating full length rods is very much less prone to this trouble, and moreover has a higher rate of milling. The powder hold up is less for a given throughput, and the rod charge creates less end to end mixing so that there is less by-passing when operated as a continuous mill. The design which has proved satisfactory for continuous operation is a simple rotating tube with feed and discharge ports.

**Binder mixing.** For a number of process reasons, mixing in of binders containing excess solvent, followed by solvent removal was not favoured, and it was therefore necessary to develop a machine for handling a powder binder mixture without solvent present, of a damp crumbly consistency. A continuous machine was developed with a twin shaft mixer with inclined paddles fitted to the shafts to provide a forward and return conveying action, and which intermeshed to provide a self-cleaning action, and avoided the mixture building up on the shafts.

**Granulation.** The crumbly powder binder mixture is readily granulated by extrusion through a screen assisted by a suitable beater.

**Classification.** Rotating trommels were found to provide an efficient and flexible means of size separation. These had a large capacity although designed to be within the diameter set by criticality limitations.

**Spheroidization.** This was first carried out in batches, in an eccentrically oscillating pot. A continuous tubular

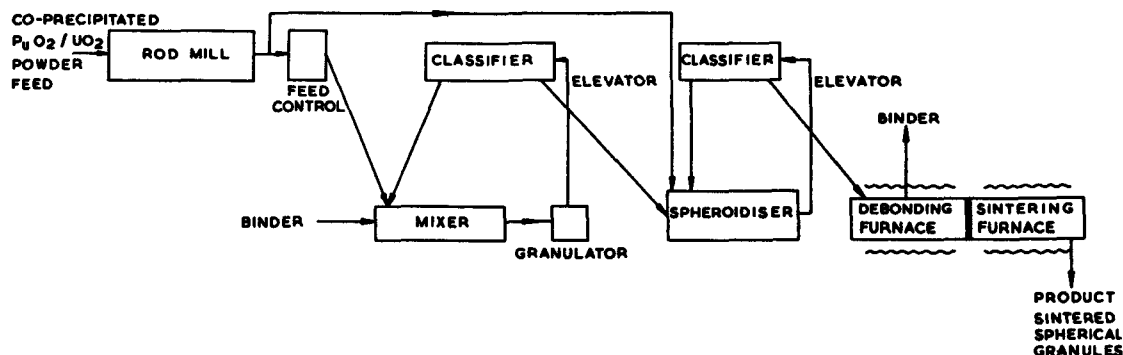


Figure 5. Spherical granulation flow diagram

unit has subsequently been developed with a similar motion in a horizontal plane, which has been found to operate very satisfactorily.

Small vibro-screw feeders providing volumetric metering of the powder have proved satisfactory although the accuracy of feeding with self-agglomerating powder is only  $\pm 10\%$ . Transfer of material between units is, wherever possible, by gravity, with minimum of mechanical devices. Both belt and vibro-spiral elevators have been developed to lift powder for recycling purposes.

All the equipment is essentially tubular and arranged on the axis of two horizontal infinite cylinders, vertically disposed.

The diameter of each item is limited by criticality considerations to a maximum of 5 in and the spacing between the two axes is 6 criticality diameters. This configuration can be scaled up by increasing either the diameter up to the criticality limit, or beyond this by extending the equipment lengthwise. The equipment has been designed to contain as completely as possible the powder, so as to avoid the dispersion of plutonium aerosols.

The complete equipment will produce green spherical granules without manual handling. The precise capacity is a function of the width of the size range allowed, which in turn affects the recycle fraction and the load upon certain of the items. For the preparation of granular press feeds, the spheroidizer cycle is not required.

Green granules and pellets are debonded in carbon dioxide at up to  $700^{\circ}\text{C}$  to remove residual carbon, without causing excessive oxidation. Lower temperatures are adequate with pure uranic fuels, but the presence of plutonium appears to cause radiation cross-linking of the binder by  $\alpha$ -bombardment and after a day or so more rigorous treatment is necessary. A compact vertical bed furnace with a heated gas stream can be used for granules, which are sufficiently strong not to suffer appreciable damage. They are fed in continuously at the top and discharged at the bottom via a rotary valve. A more conventional boat-type furnace is required for pellet debonding.

Continuous sintering furnaces of a monolithic hearth design have been developed to enable either granules or pellets to be fired in boats at  $1500\text{--}1600^{\circ}\text{C}$  in dilute hydrogen. A gas lock system provides a seal at each end of the furnace.

The granule process is capable of yielding good spheres of at least  $95\%$  theoretical density after sintering in any size range between  $150$  and  $2000\ \mu$ . Smaller granules may be prepared by a modified route but the shape is inferior; nevertheless the effective yield from the line is close to  $100\%$ . Similar sintered densities are obtained with pellets.

#### FUEL CLADDING AND FUEL ELEMENT FABRICATION

The fuel for use in a fast reactor must be contained in a metal sheath, and this is most likely to be tubular,

except in the case of cermet fuel elements which could be made either in the form of rods or thin plates.

The fabrication of the fuel element may typically require:

(a) Pre-inspection and preparation of the empty can.

(b) Filling the can with fuel. The main alternatives here are a pelleted fuel or a vibro-compacted granular fuel. This stage may also include the sealing in of inert spacers.

(c) Closing the fuel can, including cleaning of the end to be closed. This would be by welding or brazing in an end cap, or by forming the end of the can by swaging or rolling and making the final closure by a local fusion weld.

(d) Charging the space within the can with the required gas (e.g., helium) or other heat transfer medium, and sealing.

(e) Cleaning and decontaminating the sealed pin to levels acceptable to the reactor.

(f) Carrying out straightening and heat treatment of the can if required.

(g) Inspecting the finished pin for fuel distribution, leakage, physical dimensions, contamination, etc.

(h) Incorporating the finished pins into a sub-assembly suitable for insertion in the reactor.

It is not the intention of the present paper to describe the development of special equipment for any particular operations involved in fuel pin manufacture since in many instances the precise form of the equipment required is dependent on the particular fuel element design which is selected. The aim at this stage of development is simply to outline the general principles which are being evolved for plutonium fuel pin manufacture on a production scale.

During the processes (b) to (e) above, there is the possibility of escape of plutonium and normal precautions for operating with plutonium are required. For later operations on the sealed pins, providing these can be carried out carefully without breakage, working in the open is possible.

The handling of any considerable number of fuel elements made from plutonium containing higher isotopes will pose a shielding problem, although shielding requirements are minimal with single pins and light for five or six pins. Taking account of this in a manufacturing plant, therefore, leads to a concept where plutonium containing pins are either handled individually through processes or in small numbers. This cannot apply to the assembly of pins into clusters, where heavy shielding will inevitably be required.

Cylindrical fuel elements for use in large power producing fast reactors are likely to be long and thin, because of the high heat fluxes required. Likely diameters are in the region of  $0.5$  cm and lengths between  $1.5$  m and  $3.5$  m. Such slender items, which may be made from such materials as a fully annealed stainless steel of low yield strength, require very careful handling between work positions, which implies mechanical assistance throughout (although not at this stage automatic operation). The handling problems

during the active stages of the process are also accentuated by the need for plutonium containment. When considering the requirements of these processes (b) to (e) above, it is seen that certain of them are more readily carried out with the pin horizontal and certain others require the pin to be vertical. Where there is free flowing powder within the pin, e.g., vibro-compaction, the vertical attitude will probably be necessary. Horizontal processes will probably include pellet filling, and swaging. Some operations may be performed quite satisfactorily in either attitude if the necessary development work is undertaken. The design of the fabrication plant must therefore take into account the required pin attitude and the layout of the plant will be strongly influenced by the means chosen for handling pins between work stations. Since at this stage both horizontal and vertical processes are required for different pin designs, development work has included the need to handle both horizontally and vertically. The occasions when the attitude of the pin is changed must be minimized since this adds complication to the handling gear. In general, the problems of obtaining a satisfactory system are not significantly different for either a horizontal or vertical orientation. A typical solution is shown in Fig. 2 in diagrammatic form which illustrates the alternative systems in a pilot plant. Various types of pin carriers and other means of pin transfer have been designed and evaluated and systems capable of locating the pins accurately at the work station have been evolved.

A demonstration plant is being designed to give experience in carrying out fabrication operations and plant maintenance under active conditions for such typical pin manufacturing processes. When the fuel pin is sealed, it is most conveniently passed out of the

containment horizontally and axially, via a decontamination procedure, to the straightening or heat treatment stages, or direct to inspection. The need for straightening depends to some extent upon the success of the pin handling throughout the process.

Most of the inspection stages involve examination of the whole length of the pin, as distinct from the active stage where, in general, operation is confined to one end of the pin. Two approaches are possible to the design of this section; (a) the pin is made to move past the inspecting equipment or (b) the pin is held stationary whilst the instrument moves across its surface. The latter method has considerable advantages particularly in space utilization.

Some development work has gone into the assembly of pins into clusters by mechanically assisted processes adaptable to shielded operation but the actual equipment required will again depend very much upon the design of the fuel cluster.

### CONCLUSION

This paper has outlined the current state of some of the development work in the UK directed towards defining the plant required for fabricating plutonium fuel elements for fast reactors on a manufacturing scale.

For many parts of such a plant, novel solutions for the equipment design have already been arrived at, and fairly clear ideas are emerging about the form that a large-scale production plant might take. A demonstration plant covering all stages of the process will be completed in the near future and will provide the basic design information for future plutonium fuel element production plants.

## ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/151 Royaume-Uni

### Mise au point d'une installation et d'un procédé de fabrication à grande échelle de combustible au plutonium pour réacteurs rapides

par S. E. Smith *et al.*

Le mémoire décrit les travaux de mise au point en cours, sur la base desquels seront étudiées de grandes installations pour la production d'éléments combustibles au plutonium pour réacteurs rapides au Royaume-Uni.

Les travaux en vue de choisir le combustible, et de spécifier la forme des éléments combustibles se poursuivent actuellement et, quoique à ce stade on ne puisse pas encore les arrêter définitivement, ces travaux constitueront le point de départ pour la mise au point

des matériels et des traitements pour la fabrication des éléments combustibles.

Les fonctions de l'installation requise peuvent se classer en trois catégories: a) production des matières premières pour le combustible, b) fabrication du combustible sous forme compactée, et c) fabrication des éléments combustibles. L'étude des impératifs spéciaux concernant la criticité, le blindage, le confinement et l'entretien actif, dans la mesure où ils s'appliquent à la possibilité de fabrication à grande échelle, mène à la conception d'un fonctionnement continuellement sûr, grâce à un matériel dont la géométrie garantit la sûreté pour le combustible en vrac, en ce qui concerne les sections a) et b), et d'une chaîne de production influencée, en majeure partie, par des considérations relatives à la manutention des aiguilles pour la section c).

Les travaux de mise au point pour chacune de ces

sections se poursuivent sous forme d'études de matériels inactifs et à base d'uranium en premier lieu, menant à des versions initiales de matériel se prêtant à l'usage avec le plutonium, et enfin à la démonstration complète de l'installation et du confinement, cela à une échelle donnant approximativement la capacité de production requise pour alimenter le réacteur rapide prototype.

La première section de l'installation se fonde sur la préparation d'oxydes mélangés Pu-U par coprécipitation continue avec de l'ammoniaque à partir d'une solution, cela au moyen d'une nouvelle technique de précipitation en plusieurs étapes, dont on expose la chimie et la théorie. Le produit est filtré, lavé et séché de manière continue, puis il fait l'objet de calcination, de réduction et de réglage d'aire superficielle en une seule étape. La poudre d'oxydes résultante, qui possède l'homogénéité requise, est ensuite compactée dans une installation de granulation en continu, qui comporte un nouveau procédé de sphéroïdisation. On obtient ainsi le matériau pour fabriquer un combustible soit en pastilles, soit vibro-compacté. Si l'on veut du carbure, il est possible d'adjoindre à ce système une installation pour le procédé de réduction oxyde-carbone; on voit donc que l'installation de production de combustible est de mise au point très souple.

Après le frittage jusqu'à une densité élevée, le combustible est mis en gaines, et la mise au point de l'installation dans ce cas concerne principalement l'agencement d'un système assurant la manutention des aiguilles de combustible de forme peu maniable le long d'une série d'opérations consécutives de chargement, scellement, soudage, etc., à un rythme de production raisonnable.

Une installation de démonstration, comprenant toutes ces sections, est en cours de montage à Aldermaston.

A/151 Соединенное Королевство

## Разработка и основная химия промышленного процесса и установки для получения плутониевого топлива для реакторов на быстрых нейтронах

С. Э. Смит *et al.*

В докладе описаны проводимые в настоящее время опытно-конструкторские работы, на основе которых должны проектироваться будущие промышленные установки по производству плутониевых тепловыделяющих элементов для реакторов на быстрых нейтронах в Великобритании.

Работа по выбору топлива и определению конструкции тепловыделяющих элементов еще только проводится и на этой стадии не может

быть завершена, однако эта работа будет служить отправным пунктом при разработке процесса и установки для изготовления тепловыделяющих элементов.

Задачи создания такой установки можно разделить на три категории: *a*) получение сырьевых топливных материалов; *b*) получение топлива в компактной форме; *c*) изготовление тепловыделяющих элементов. Необходимость учитывать специальные требования в отношении критичности, защиты, удержание активности, обслуживание активного оборудования применительно к промышленной установке приводят к идее непрерывной эксплуатации с использованием безопасного по форме связанного оборудования для секций *a* и *b* со сплошной массой топлива и созданием производственной линии, приспособленной для перемещения топливных прутков, для секции *c*.

Разработка каждой из этих секций производится путем изучения на первых порах неактивного оборудования и оборудования, приспособленного для урана. Это должно привести к созданию первоначальных вариантов установки, пригодной для использования с плутонием, а затем в конце концов к полной демонстрации установки и защитных приспособлений для удержания активности в масштабе, способном удовлетворить потребности прототипного реактора на быстрых нейтронах.

Первая секция установки основывается на получении смешанных окисей плутония и урана путем непрерывного соосаждения из раствора при помощи аммиака с использованием новых методов многоступенчатого осаждения, химия и теория которого описаны. Получаемый продукт непрерывно фильтруется, промывается и высушивается, а затем подвергается обжигу, восстановлению и сокращению площади поверхности за одну стадию. Затем получаемую порошкообразную окись, имеющую необходимую однородность, превращают в компактную форму в непрерывно действующей установке для гранулирования, в которой использован новый процесс получения шариков. Получаемые гранулы затем превращают в топливные таблетки либо в виброуплотненное топливо. Если необходимо получить карбид, к этой системе можно добавить оборудование для процесса восстановления окись/углерод, что свидетельствует о большой гибкости разрабатываемой установки.

После спекания до высокой плотности топливо загружается в оболочки, поэтому разработка установки связывается главным образом со схемой системы превращения топливных прутков неудобной формы в ряд последовательных загрузок, герметизацией, сваркой и другими операциями при разумной скорости производства.

В Олдермастоне сейчас строится демонстрационная установка, в которой воплощены все эти секции.

A/151 Reino Unido

### Estudio de un procedimiento y planta para la producción en gran escala de combustibles de plutonio para reactores rápidos

por S. E. Smith et al.

En la memoria se describen los trabajos preparatorios que se están realizando, sobre la base de los cuales se construirán en el Reino Unido instalaciones para la producción en gran escala de elementos combustibles de plutonio para reactores rápidos.

En la actualidad se procede a ejecutar los trabajos de selección del combustible y de especificación de la forma de los elementos combustibles. Una vez ultimados, esos trabajos servirán de punto de partida para la preparación del procedimiento y planta de elaboración de los elementos combustibles.

Las funciones de la planta serán las siguientes: a) producción de las materias primas para el combustible, b) tratamiento para darles forma y compacidad, c) elaboración de elementos combustibles. El estudio de los requisitos especiales en materia de criticidad, blindaje, confinamiento y conservación, en la medida en que se aplican a la producción en gran escala, ha conducido a la concepción de una producción continua y segura gracias a un equipo a) y b), cuya configuración geométrica garantiza la seguridad para el combustible a granel, mencionado en a) y b) y a la concepción de una línea de producción especialmente adaptada a la manipulación de agujas para los elementos combustibles mencionados en c.)

El estudio de cada una de esas secciones se efectúa con ayuda de equipo que trabaja inicialmente con materiales inactivos o con uranio. Sobre la base de

dichos estudios, se construirán los primeros modelos de dispositivos adecuados para su empleo con plutonio, y se procederá finalmente a una demostración completa de la planta y del confinamiento en una escala que proporcione, aproximadamente, la cantidad de productos necesaria para alimentar el prototipo de reactor rápido.

La primera sección de la instalación se basa en la preparación de una mezcla de óxidos de Pu-U por coprecipitación continua mediante amoníaco, utilizando una nueva técnica de precipitación en varias etapas, cuyos aspectos químicos y principios etóricos se explican. El producto se filtra, lava y seca en forma continua y seguidamente se somete a calcinación, reducción y ajuste del área superficial en una sola etapa. Al polvo de óxido resultante, que posee la homogeneidad requerida, se le da forma y compacidad en una planta de granulación continua, que aplica un nuevo procedimiento de esferificación. Constituye la materia prima para la producción de combustible en pastillas o compactado por vibración. Si se necesitase material en forma de carburo, es posible incorporar al sistema una instalación para el proceso de reducción óxido-carbono. La planta de fabricación de combustible se está proyectando por tanto con gran flexibilidad.

Después de sinterizarlo a densidad elevada, el combustible se introduce en el revestimiento, por lo que el estudio de la planta comprende en particular la preparación de un sistema de transporte de las agujas de combustible, de forma difícil de manejar, a lo largo de una serie de operaciones consecutivas de cagra, cierre, soldadura, etc., a un ritmo de producción razonable.

Actualmente se construye en Aldermaston una planta de demostración que comprende todas estas secciones.



# Fabrication and irradiation studies of $\text{UO}_2$ -stainless steel and $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ -stainless steel cermets

By B. R. T. Frost,\* L. H. Cope,\* J. D. B. Lambert,\* H. Lloyd,\* W. Long,\*\* J. E. Manson\*\*\* and P. G. Mardon\*

During the past three years, work in the UKAEA on cermet fuels has been directed primarily towards the development of a fast reactor fuel element, although some of the work, particularly that carried out at Harwell, also has potential application to thermal reactor systems. For a fast reactor, the ceramic phase is a plutonium-uranium dioxide solid solution at the maximum concentration consistent with maintaining some structural strength in the matrix; out-of-pile mechanical property tests placed this limit at about 50 vol %. The probable maximum temperatures are 600–650°C at the surface and 900°C in the centre of practical sized fuel elements. These are considerably in excess of the corresponding temperatures in pressurized water reactors, where the bulk of the experience on cermet fuels has hitherto been gained [1]. This experience has also been confined to ceramic contents below 30 vol %. It has been necessary, therefore, to develop methods of fabricating cermet pins and plates containing between 30 and 50 vol % oxide, and to examine their irradiation behaviour over the burn-up range 2–10 % heavy atoms.

Theories of dispersion fuels [2, 3] indicate the types of fuel structure which are most likely to ensure the optimum performance under irradiation. These theories are based on the concept that each oxide granule is surrounded by a small steel pressure vessel and the aim is to provide a uniform ceramic distribution so that weakening of the matrix structure by recoiling fission fragments is minimized.

## CHOICE OF FABRICATION METHOD

Cold-pressing and sintering techniques, which suffice to densify metals and ceramics alone, are not practical in the case of 30–50 vol % cermets\*\*\*\*. Oxide-stainless steel mixtures may be compacted at 78 kg/mm<sup>2</sup> to give strong, green pellets having a bulk density of about 80 % of the theoretical. Subsequent sintering may increase the density to 85 % theoretical,

but no more. Consequently further mechanical working of a compressive nature is necessary, both to densify the cermet and to bond it to the cladding. Compressive stresses may be applied in extrusion, rolling, hot pressing and swaging processes. It was decided that swaging\*\*\*\*\* was the most appropriate method for the preparation of pins and rolling for the preparation of plates.

## Swaging

The essential steps in the swaging process were: mixing the oxide and steel particles, cold pressing into pellets and sintering at 1100–1300°C, sealing the pellets into a steel tube and finally, swaging at 1000–1300°C. Fabrication developments were aimed at producing near-ideal structures.

A technique for producing spherical ceramic particles was developed [4]; ceramic grade  $\text{UO}_2$  powder was milled to –300 mesh to break up agglomerates, mixed with 0.1 wt % aluminium stearate and compacted at 19 kg/mm<sup>2</sup> in pellets typically 1.0 cm diameter. The green pellets were then broken down to granules and sized. Spheroidizing was carried out in a *sombrero* shaped aluminium dish coated with silicon carbide powder which abraded the rough granules into spheres as they gyrated around the spinning track. Approximately 90 % true spheres of the required size were produced in 9 hours milling. The spheroids were loaded into molybdenum trays and passed through a sintering furnace with a peak temperature of 1600°C in an atmosphere of cracked ammonia to yield spheroids with a typical density of 10.55 g/cm<sup>3</sup>.

Some difficulty was found in translating the  $\text{UO}_2$  experience to  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  possibly due to different powder characteristics. In the latter case sintering was carried out at 1500°C in hydrogen (giving densities 95 % theoretical) after a careful debonding operation at a lower temperature. The mixed oxide particles contained the metals in the ratio 1Pu atom to 2U

\* UKAEA, Atomic Energy Research Establishment, Harwell, Berkshire.

\*\* UKAEA, Atomic Weapons Research Establishment, Aldermaston, Berkshire.

\*\*\* UKAEA, Dounreay Experimental Reactor Establishment, Thurso, Scotland.

\*\*\*\* 30 vol % cermet means a dispersion of 30 vol % oxide in 70 vol % stainless steel matrix.

\*\*\*\*\* Swaging consists of applying numerous, repeated blows by two or more small hammers to the work as it moves past at a constant rate.

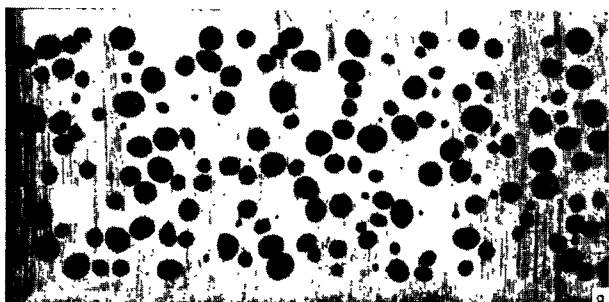


Figure 1a. Section through a swaged 30 vol% cermet made by the particle-coating technique ( $\times 6$ )

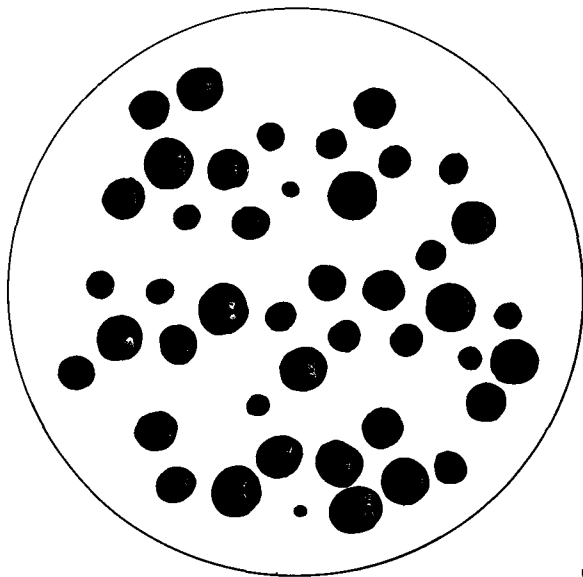


Figure 1b. Section made by a random plane through an ideal hexagonal array of spheres at the same concentration as in Fig. 1a

atoms and were generally produced from a co-precipitated feed material although physical mixing was used with success.

Even with spherical particles uniform distribution in the oxide-steel mixture was not readily obtained; eventually it was found that a marked improvement could be made by coating the sintered oxide spheroids with an organic binder which made them sufficiently sticky to cause a layer of stainless steel powder to adhere to each particle [5]. Yields were around 90% and rejected material was recovered by washing in a solvent and sieving. The proportion of steel to granules could be controlled to within  $\pm 2\%$  by controlling the amount of binder added initially to the ceramic.

The uniformity of distribution is shown in Fig. 1a obtained with a 30 vol% cermet using the best particle coating technique. As an aid to judgement of its quality, Fig. 1b shows a section made by a random plane of an ideal three-dimensional hexagonal array of spheres. This array was made up of spheres of three diameters in the ratio 3:4:5, typical of the size range used in practice.

### The matrix

In the pressure-vessel model of the cermet the matrix must be dense and impermeable to prevent gas release. It must also possess adequate strength and ductility to resist the pressures developed within the fuel particles due to fission product accumulation, even after a high fast-neutron dose and after prolonged heating in the range 600–800°C. Of the materials which are commercially available, the austenitic stainless steels offer the best combination of compatibility with sodium (the fast reactor coolant), adequate creep ductility and strength, and reasonably good thermal conductivity. Of this family the AISI types 316 and 316L steels were judged to be likely to provide the best combination of mechanical properties. To minimize carbide precipitation in service the low carbon 316L was selected and to minimize sigma phase formation, both these precipitates impair the properties, a high nickel and low chromium content within the type 316 composition range were specified. More strict control was exercised of molybdenum, silicon and the several impurities than is normal practice, also to prevent sigma phase precipitation.

Defects in the core of the cermet pins encountered in the original process were eliminated by modifications to the swaging technique. Cracking was avoided by applying more uniform compressive forces to the work, i.e., by the use of a multi-die swage. Densification to produce an impermeable matrix was achieved by reducing the number of passes to obtain the total reduction in cross section. Experiment showed that a reduction by 30% gave the greatest increase in density.

### Bonding

It was found that if two conditions were achieved satisfactory bonding could be obtained quite reproducibly. The cermet pellet sintering atmosphere should be pure; the presence of gases capable of undergoing surface reactions with the steel tended to prevent effective sintering and bonding. After a number of experiments, sintering in a good vacuum at 1200°C for one hour was found to give the most satisfactory product. During this process quantities of carbon monoxide, nitrogen and hydrogen were evolved from the steel and their effective removal appears to be an essential step in the formation of a dense, bonded element. Pellets which were discoloured due to surface reactions generally failed to bond to the cladding.

It is essential to allow grain growth to occur across the matrix-cladding interface. During the process of heating to the swaging temperature, grain growth could not promote bonding due to the lack of intimate contact. The swaging process is very rapid, the work being in the die for about two seconds, during which time it is quickly chilled, although good core-clad contact is achieved; a further prolonged heat treatment is required to allow grain growth to occur across the interface.

### Rolling

Considerable experience of the fabrication of plate-type dispersion fuel elements has been obtained in the

development of materials test reactor and package reactor fuel elements in the USA [6] and in the UK. Cermet plates made by the *picture-frame* rolling technique\* have generally been well bonded but have contained cracked granules and excessive stringering. Work was undertaken, concurrent with the swaging studies described above, to develop plate elements with near-ideal structures.

#### Cermet core preparation

In the initial stages of the investigation spheroids 250–350 $\mu$  diameter, prepared by the method described above were mixed in the dry condition with 50–150 $\mu$  18% Cr–12% NiNb stabilized steel powder and compacted at 78 kg/mm<sup>2</sup> before sintering. This produced a very non-uniform distribution of particles and a marked improvement was achieved by using the sticky binder technique to coat individual spheroids with a layer of steel powder. Debonding of the green cores was carried out during the heating stage of the hydrogen sintering cycle using a heating rate of 100°C/h. The cores were raised to 1350°C in four hours and sintered at this temperature for a further four hours. The sintered density was approximately 85% theoretical irrespective of UO<sub>2</sub> content in the range 30–50 vol %.

#### Fuel pack assembly

The components of the assembly were carefully cleaned, the cores were placed in the picture frames and the cover plates clamped in position for argon-arc welding. The effect of evacuating the assembly on bond efficiency was explored; it was found to be unnecessary to evacuate to obtain a good bond.

#### Hot rolling

To establish the optimum rolling conditions, 50 vol % cermets were used. The packs were heated for 30 minutes in a conventional muffle furnace and rolled at 1100, 1200 and 1300°C in a 25cm diameter two-high rolling mill to provide specimens with total reductions of 50, 60, 70, 80 and 90%. Bonding, as indicated by the extent of grain growth across the interface, increased as the rolling temperature increased, but at 1300°C gross oxidation of the pack occurred and intergranular cracking in the UO<sub>2</sub> particles became increasingly severe with increasing temperature. These investigations showed that 70% reduction at 1200°C were the best conditions for producing high density cermets with minimum particle cracking and good bonding.

#### Mechanical properties

Tensile tests at temperatures in the range 20–700°C were carried out on samples cut from plates in the direction of rolling and transverse to this direction.

\* A rectangular section of sintered oxide-steel plate is placed inside a steel frame, plates are welded over the flat faces and the composite pack is hot rolled to produce bonding and densification [7].

30, 40 and 50 vol % UO<sub>2</sub>-type 316L steel cermets containing 250–500 $\mu$  UO<sub>2</sub> particles were produced by rolling at 1200°C to 70% total reduction. The results indicate the following trends:

(a) There is a decrease in ultimate tensile stress with increasing ceramic content and increasing temperature.

(b) The ductility decreased with temperature up to 200°C, remained reasonably constant or decreased slightly up to 600°C and then increased at 700°C. The higher the UO<sub>2</sub> content, the lower the elongation value.

(c) Annealing at 1050°C for 20 minutes after rolling gave a slight improvement in ultimate tensile stress and elongation values.

(d) Consistency in properties depended on the uniformity of size, shape and dispersion of the UO<sub>2</sub> spheres in the steel matrix.

#### Thermal cycling

40 and 50 vol % cermets withstood 1000 cycles of 50→800→50°C at heating rates of 50°C/s and cooling rates of 200°C/s with no changes in structure, dimensions or bonding.

#### Bond testing

Two different ultrasonic techniques were used to test the degree of core-cladding bonding. A through transmission method at 6 Mc/s, capable of detecting unbonded areas of 0.3cm diameter was applied to full areas of plates up to 30 cm long 7.6 cm wide. A facsimile record showed no evidence of unbonded areas. A resonance technique was used which was capable of detecting unbonded areas of 1 mm diameter; this confirmed that no unbonded areas were present.

#### Variations in UO<sub>2</sub> content

Random sampling of plates by analysing discs between 0.8cm and 0.33cm diameter showed that the variations can be kept within the limits of  $\pm 2.5$  vol % in a nominally 50 vol % cermet.

#### Plutonium-uranium oxide cermets

A start has been made in translating the rolling technique to mixed oxide cermets. In addition, some modifications have been introduced in order to produce some samples for irradiation experiments. For this purpose, enrichment of the uranium was necessary and this led to the production of the granules from physically mixed PuO<sub>2</sub> and UO<sub>2</sub>. After milling these oxides, they were pressed at 47 kg/mm<sup>2</sup> and sintered for 12h at 1500°C in an atmosphere of 10 volumes CO<sub>2</sub>:1 volume CO. This was followed by heating for 4 hours in undried hydrogen at 850°C to produce material with an oxygen/metal ratio of 2.0. The sintered pellets were crushed and sieved to provide fractions in the ranges 100–125 $\mu$  and 300–350 $\mu$ . The initial irradiation samples used these angular granules which were mixed with steel, pressed at 125 kg/mm<sup>2</sup> and sintered in a vacuum furnace for four



Figure 2a.  $(U,Pu)O_2$  particles in an irradiated cermet which had been fabricated at an early stage of the development programme  
Burn-up 6 % heavy atoms ( $\times 370$ )

hours at  $1350^\circ\text{C}$ . The resulting structure had a dense matrix but the oxide particles were cracked and non-uniformly distributed. A marked improvement was obtained using the spheroidizing and coating methods described above and the second series of Harwell irradiation samples were made by hot pressing pellets at  $15\text{kg/mm}^2$  for 5 min at  $1125^\circ\text{C}$  in graphite dies with tungsten plungers. This produced dense, well-distributed cermets although a hydrogen treatment was required to remove the carbon picked up from the dies.

#### IRRADIATION

The aims of the cermet irradiation experiments in both the Harwell and Dounreay reactors were to determine the burn-up limitations on 30, 40 and 50 vol % ceramic pin and plate specimens with a surface temperature of  $600\text{--}650^\circ\text{C}$ . Keller [1] has shown that the burn-up to failure in cermets of lower ceramic contents (20–25 vol %) falls sharply as the irradiation temperature increases.

#### Swaged pin irradiation experiments

A large number of cermet fuel pin specimens was irradiated in capsules in the Dounreay Materials Testing Reactor (DMTR), i.e., in a predominantly thermal neutron flux, to investigate primarily the swelling and cracking behaviour of medium vol % cermets. All the specimens measured approximately 5cm long and 0.6cm diameter and were fabricated by the hot swaging technique as it existed in its early stages of development, i.e., the ceramic particles were far from spherical, were unevenly distributed and the core was not bonded to the cladding, except for some later specimens in the series which were copper-bonded. The cermet surface temperature was measured at three points along its length and at a position in one of the end caps.

After irradiation, the capsules were removed to a concrete-shielded remote-examination facility where they were radiographed, pierced for sampling of

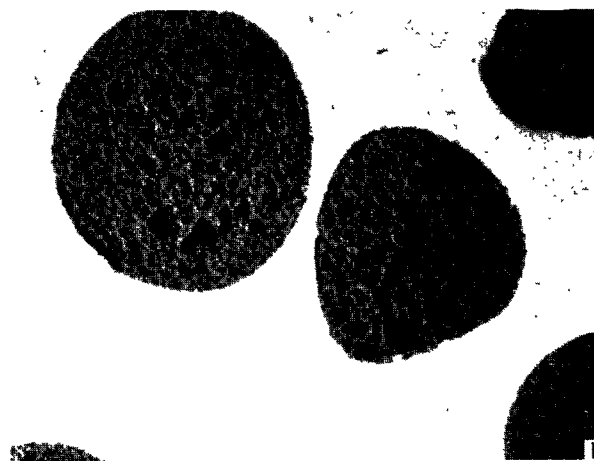


Figure 2b.  $UO_2$  particles in an irradiated cermet fabricated by the particle-coating technique  
Burn-up 4.7 % heavy atoms ( $\times 425$ )

fission gases, and the fuel specimens removed. These were then subjected to detailed mensuration and sectioning for macro- and micro-examination on an optical microscope. Samples were removed for radiochemical analysis to determine the burn-up levels.

Details of the irradiation conditions and post-irradiation examination results are summarized in Table 1. Capsules 1 to 9 contained copper-coated specimens which were clad in 18 Cr/8 Ni/Ti stabilized steel since supplies of Type 316L steel were not then available. Capsules 10 to 14 were irradiated in sodium and were clad in Type 316L steel.

Two features were noted in the examination of these specimens which had not been observed in earlier irradiation studies of cermets; the  $(U,Pu)O_2$  particles had swelled to a considerable extent in many cases (see Fig. 2a) and a large percentage of the fission gases had been released from the fuel.

By the time this programme had been completed, improvements had been made in the swaging process. Accordingly several samples of  $UO_2$ -steel cermets were made by this process for irradiation in DMTR in sodium filled capsules. These samples contained roughly spherical particles of  $UO_2$  at the 50 vol % concentration fairly evenly distributed throughout the matrix, with good core-clad bonding.

The only sample of this material so far taken to high burn-up (No. 14 in Table 1) showed no rupture of the cladding and no apparent gas release, and no changes in external dimensions. The oxide particles contain small bubbles, are not cracked and exhibit the white second phase (Fig. 2b). Compared with earlier  $(U,Pu)O_2$ -steel samples irradiated to a similar burn-up (4.7 %) this represents a considerable improvement in performance.

#### Roll-bonded plate and unbonded pin experiments

Two series of experiments were planned in the Harwell high flux material testing reactors to study the material produced in the rolling development programme:

Table 1. Irradiation history of swaged (U,Pu)O<sub>2</sub>-stainless steel pins

Capsule reference No. and Cermet type	Capsule type, irradiation position, design rating	Burn-up		Calculated centre temperature and rig history	Pre-irradiation condition of cermet	Minimum fission gas release		Post-irradiation examination
		(a) Calculated	(b) Chemical			(a) calculated burn-up	(b) chemical burn-up	
1. 50 vol % (PuU)O <sub>2</sub> in 316L steel canned in 18/8/Ti, 0.020 in wall.	Restrained: 4V4: 82 W/g.	0.4	0.25	690 °C Leaks in container.	Uneven distribution with some cracking and porosity of pellets: Can thickness variable.	3.4 % 5.4 %		(1) Similar to pre-irradiation; (2) Free from gross cracks. Precipitate at grain boundary; (3) Can/cermet bond reasonable.
2. As above.	Restrained: 7V1: 212 W/g.	0.6	0.5	Ran at 500 °C, calculated.	As above.	5.7 % 6.7 %		(1) Oxide fragmented, some porosity; (2) Matrix shows fabrication cracks; (3) Damage halo round oxide; (4) No dimensional changes.
3. As above.	Restrained: 7V2: 115 W/g.	0.04		Ran hot.	As above.	—		Some cracking of matrix due to fabrication.
4. As above.	Restrained: 7V2: 115 W/g.	0.55	0.65	Ran hot.	Voids and cracks in particles. Cracks in matrix.	4.4 % 3.7 %		(1) Matrix cracked; (2) Bubbles in oxide; (3) No dimensional changes.
5. As above.	Restrained: A3 420 W/g.	1.6		897 °C	Oxide fragmented: Can thickness variable.	—		(1) Matrix cracked during fabrication; (2) Bubbles in oxide, some healing of cracks; (3) No dimensional changes.
6. As above.	Restrained: Core D6: 420 W/g.	10.0	8.0	700–800 °C. Outer and inner containers good.	Uneven distribution with cracking of oxide and general porosity. Variable can thickness.	23 % 29 %		(1) Porous oxide: bubbles occupying 20 % oxide volume, cracks healing. (2) Sigma and carbide precipitate: (3) Metallic particles in oxide: (4) Good can-cermet contact.
7. As above.	Restrained: 4V3: 82 W/g.	0.4	0.15	480 °C	Small cracks present in matrix. Oxide cracked.	—		(1) Oxide similar to pre-irradiation: (2) No dimensional changes.

Capsule reference No. and Cermet type	Capsule type, irradiation position, design rating	Burn-up (a) Calculated (b) Chemical	Calculated centre temperature and rig history	Pre-irradiation condition of cermet	Minimum fission gas release (a) calculated burn-up (b) chemical burn-up	Post-irradiation examination
8. 40 vol % (PuU)O <sub>2</sub> in 316L steel can 18/8/Ti steel; wall 0.020 in nominal.	Restrained: 7V2: 103 W/g.	2.7	540–700°C. Outer and inner containers good. Latter pierced for gas sampling.	Uneven oxide distribution oxide cracked. Variable can wall thickness.	3.2 %	(1) Partial healing of cracks, uniform distribution of bubbles in oxide; (2) 2nd phase precipitated at matrix grain boundaries; (3) No dimensional changes; (4) good matrix/oxide content.
9. As above.	As above.	0.4 0.43	605°C	Even distribution of oxide, particles cracked. Wall thickness variable.	—	Very similar to pre-irradiation.
10. 40 vol % (PuU)O <sub>2</sub> in 316L steel can 316L steel; nominal wall thickness 0.020 in.	Restrained: Core B6. 375 W/g.	6.5	700°C, withdrawn due to high temperature. Inner container leaked.	As above but oxide more cracked; wall thickness uniform.	2.5 %	(1) Gas bubbles in oxide healed; (2) 2nd phase precipitated at matrix grain boundaries; (3) Good contact of ceramic with matrix.
11. 50 vol % (PuU)O <sub>2</sub> in 316L steel canned in 18/10/Ti, wall thickness 0.010 in.	Unrestrained: 4V3: 80 W/g.	2.4	250–400°C, all containers satisfactory.	Uneven oxide distribution with oxide fragmentation. Matrix free from cracking. Mechanical bonding only.	—	No significant changes in dimensions.
12. 40 vol % (PuU)O <sub>2</sub> in 316L steel other details as C21.	Unrestrained: Core E1: 230 W/g.	10 (Estimate)	600–800°C. Inner container leaked, fission gas in inner container.	As in C15 but fragmentation of oxide not so severe. Matrix contained only fine cracks. Fine axial cracks in can.	100 %	No melting occurred. Detailed metallography incomplete.
13. As above.	As above.	10 (Estimate)	740–840°C. Fission gases in inner container.	As in C22.	—	No melting occurred. Detailed metallography incomplete.
14. 50 vol % UO <sub>2</sub> (49 % enriched) in 316L. 316L can not swaged on to pellet: 30 % reduction.	Unrestrained: 187 W/g.	4.7	670°C	Results not available.	Not available.	(1) No dimensional changes; (2) Oxide porous, good ceramic-matrix contact; (3) 2nd phases precipitated in matrix.

Table 2. Irradiation history of roll-bonded cermet plates and unbonded cermet pins

Capsule reference No.	UO <sub>2</sub> -stainless steel plates					(Pu,U)O <sub>2</sub> -stainless steel pins							
	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
Ceramic volume fraction	0.5	0.4	0.3	0.5	0.4	0.5	0.5	0.3	0.4	0.4	0.3	0.3	0.4
<sup>a</sup> Maximum rating (W/g)	320	300	220	220	120	270	250	225	285	105	85	85	110
<sup>b,c</sup> Calculated % burn-up of heavy atoms	10.3	11.9	11.2	7.4	5.1	8.8	8.1	11.4	9.2	4.1	4.2	4.2	4.3
Clad temperature (°C)	645 -655	650 -660	655 -665	620 -630	635 -645	←585-595→				←635-645→			
Over-all volume change (%)	+6.27	+5.91	+2.0	+4.29	+0.46	←Negligible dimensional changes on sheaths→							
Maximum gas release on calculated burn-up (%)	←Not measured→					3.9	Sample lost	3.9	2.4	3.6	8.6	5.3	5.2

<sup>a</sup> From measured capsule heat output during irradiation; accuracy  $\pm 10\%$ .

<sup>b</sup> Based on cermet rating.

<sup>c</sup> Irradiation times: 39.72 days at 10 MW power level; 7.38 days at 14 MW power level; 127.41 days at 15 MW power level.

(a) Irradiation, to burn-ups in the range 5–10% heavy atoms at 650°C surface temperature, of early examples from the fabrication programme. This has been completed.

(b) Irradiation of material with improved structures to similar burn-up levels.

The first experiment contained five UO<sub>2</sub>-steel plate specimens and eight (U,Pu)O<sub>2</sub>-steel pins (Specimens 15 to 19 and 20 to 27 respectively in Table 2). The plates were made by the rolling technique described above using UO<sub>2</sub> spheres hand-mixed with the steel powder prior to compaction (i.e., randomly distributed). Their dimensions were: external, 6.56 × 1.5 × 0.21 cm; core, 5 × 0.92 × 0.12 cm; granules, 250–700 μ diameter, UO<sub>2</sub> content, 2 samples at 50, 2 at 40 and 1 at 30 vol%. The pins containing (U,Pu)O<sub>2</sub> were made by cold pressing and vacuum sintering 0.25 cm diameter pellets containing 100–350 μ diameter 84–88% theoretical density, non-spheroidized granules, there being 2 at 50, 3 at 40 and 3 at 30 vol%. The sintered pellets were subjected to density and dimensional checks before loading cold into 0.5 mm thick stainless steel cans. The fuel-can gaps, which measured on the average 0.05–0.075 mm in width were filled with helium before welding the end caps.

The specimens were irradiated in sodium filled capsules in the PLUTO reactor for 174 days under the conditions detailed in Table 2. After irradiation, the specimens were removed from the capsules and subjected to detailed post-irradiation examination in  $\alpha\beta\gamma$  shielded cells.

#### Plates

In all but the lowest burn-up specimen (No. 19), a distinct bulge was formed on the flat faces of the plates towards one end, the thickness increases varying between 20 and 45% at their maxima. Plates 15 and 19 have been sectioned perpendicular to their length and Fig. 3 shows unetched cross sections at positions along each plate. In No. 15, a central crack has

opened up along the full width of the core, causing the outer cladding to rupture at the corners and at the point of maximum swelling. The matrix is seen to contain many fine cracks which follow the network of carbides which were present before irradiation (Fig. 3c).

#### Pins

None of the eight pins showed significant changes in external dimensions after irradiation and no rupture of cladding had occurred. Gas release measurements, carried out by puncturing the sheathes under vacuum and analysing the collected gas by mass spectrometry, showed an average fission gas release of about 4% of that produced in the fuel in contrast with the swaged (U,Pu)O<sub>2</sub>-316L pin results.

After gas sampling, individual pellets were removed from the pins by carefully milling away the surrounding sheath. Examination of polished sections of the pellets shows no evidence of matrix cracking. Gas bubbles and the white second phase are present in the ceramic particles.

#### DISCUSSION OF THE IRRADIATION RESULTS

The material with improved structures has been irradiated to burn-ups in the range 5.8 to 16.2% heavy atoms at surface temperatures between 605 and 630°C. One plate containing 30 vol% UO<sub>2</sub> reached 16.2% burn-up without failure and one plate containing 50 vol% UO<sub>2</sub> showed the characteristic bulge type of failure at 13.5% burn-up although to a lesser degree than specimen 15 in the first series.

The two main factors contributing to failure in these experiments were fission gas release and oxide swelling. Evidence from high burn-up studies of bulk oxide fuel [8, 9, 10] shows that solid fission products contribute a volume increase of about 1% per 1% burn-up and beyond a certain burn-up level the rate of fission gas release increases considerably.

In the swaged (U,Pu)O<sub>2</sub>-steel specimens, the

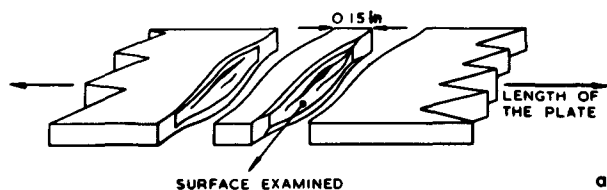


Figure 3a. Method of sectioning cermet plates for examination

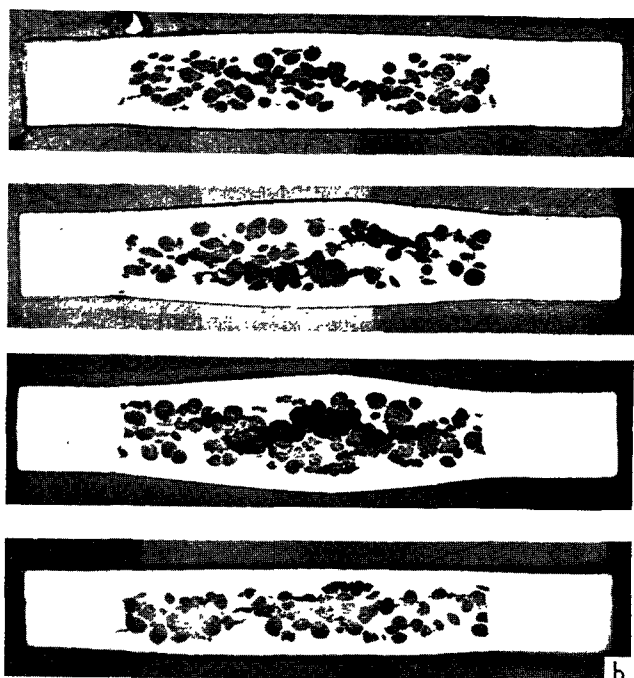


Figure 3b. Sections through plate No. 15 showing the mode of failure

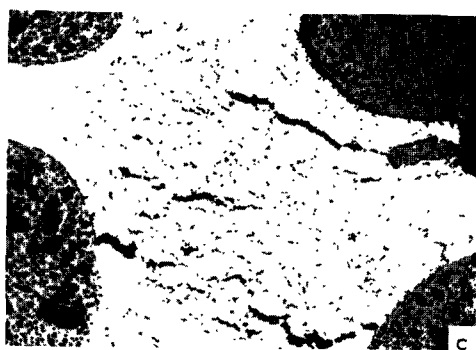


Figure 3c. Cracks in the matrix of plate No. 15

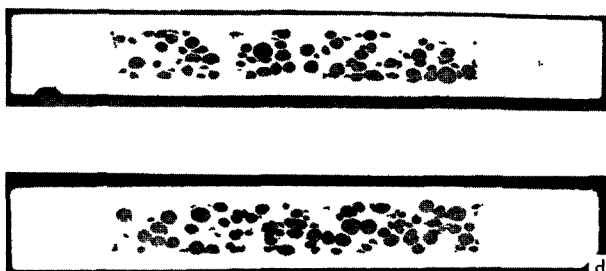


Figure 3d. Sections through plate No. 19

granules have swollen, the matrix appears to have been porous and, where the cladding has ruptured, high gas release values have been recorded. These gas release levels are considerably in excess of that predicted by recoil and the microstructures suggest that this may have been caused by the gas bubbles linking up in the oxide to form an easy path for the escape of the gases to the matrix. In the  $\text{UO}_2$ -steel plate specimens, the matrix was almost certainly impermeable but the swelling of the initially dense  $\text{UO}_2$  granules beyond a certain burn-up could no longer be accommodated by the porosity and the matrix was strained to a point where it cracked in a brittle manner. This burn-up limit depended on the initial distribution of ceramic granules.

The unbonded, sintered  $(\text{U, Pu})\text{O}_2$ -steel cermet pins did not swell to any measurable extent and released medium quantities of fission gases which could have been due to diffusion from porous granules exposed on the outer surfaces of the pellets. The granules had low initial densities, the 15% porosity being mainly of the open type. This appears to have been adequate to accommodate the swelling. The  $\text{UO}_2$ -steel swaged pins have not yet been irradiated to sufficiently high burn-ups to determine the effect of granule initial density; these experiments are still in progress.

The experiments described in this paper have shown, in agreement with Keller's analysis, that a high ceramic content and a high surface temperature lead to an appreciable fall in the burn-up limit to failure. They show, in addition, that the cermets with more perfect structures survive to considerably higher burn-up levels than those with irregularly shaped, poorly distributed granules; in the experiments on plates the difference is almost a factor of two. The results suggest that the fabrication technology developed by the UKAEA is capable of producing cermet plates and pins with 30 to 50 vol% ceramic which will achieve a burn-up of at least 10% heavy atoms without failure when the surface temperature is about  $625^\circ\text{C}$ . This work provides an excellent example of the interplay between fabrication development and irradiation studies leading to significant advances in fuel performance.

## REFERENCES

1. Keller, D. L., *Nucleonics*, 21, 48 (1961).
2. Weber, C., *Progress in Nuclear Energy, Series 5*, vol. 2, (1959).
3. Weir, J. R., USAEC report ORNL-2902 (1960).
4. Lloyd, H., UKAEA report AERE-R 4324 (1963).
5. Snowden, P., and Derry, A. B., unpublished work.
6. Cherubini, J. H., Beaver, R. J., and Leitten, C. F. Jr., USAEC report ORNL-3077 (1961).
7. Kaufmann, A. R., *Nuclear Reactor Fuel Elements*, 442, John Wiley & Sons (1962).
8. Daniel, R. C., Bleiberg, M. L., Meieran, H. B., and Yenischavich, W. B., USAEC report WAPD-263 (1962).
9. Gerhart, J. M., USAEC report GEAP-3833 (1961).
10. Roberts, L. E. J., et al. *The Behaviour of Uranium-Dioxide and of Uranium-Dioxide-Plutonium Dioxide-Fuel Materials under Irradiation*, P/155, Vol. 11, these Proceedings.



## ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/153 Royaume-Uni

Fabrication et études d'irradiation  
des cermets  $UO_2$ -Inox et  $(U, Pu)O_2$ -Inoxpar B. R. T. Frost *et al.*

Les études sur les combustibles en cermets, qui ont été effectuées par la UKAEA au cours des trois dernières années, ont été consacrées principalement au développement des éléments combustibles en tige ou en plaque en vue de leur application possible dans un réacteur rapide. Pour cette application, l'oxyde doit être présent dans une concentration variant de 30 à 50 % en volumes et distribué de façon à réduire au minimum l'affaiblissement structural de la matrice par dégâts dus aux fragments de fission.

Les matériaux de matrice et de gainage sélectionnés pour la plus grande partie du travail étaient des aciers AISI type 316L dont les compositions étaient étroitement contrôlées pour obtenir le maximum de stabilité microstructurale combinée avec une bonne résistance au fluage et une bonne ductilité.

Les méthodes d'emboutissage à chaud furent choisies pour la préparation des tiges car elles permettent une compression uniforme d'une manière relativement simple. Les efforts initiaux permirent d'éliminer la fragmentation des particules d'oxyde que l'on rencontre normalement avec les cermets, mais des améliorations furent nécessaires pour ce qui est de l'augmentation de la densité de la matrice, de la distribution de la céramique et de la liaison matrice — gaine. On a pu mettre au point une technique pour corriger ces défauts; les granules sphériques d'oxyde furent enduits de poudre d'acier, tassés et frittés, et finalement densifiés et liés à haute température dans une emboutisseuse à impressions multiples.

Le laminage à chaud, constituant une modification de la technique normale utilisée pour faire les cermets en plaques, a conduit à la préparation de plaques denses, liées, avec des distributions céramiques assez uniformes. Ces plaques furent soumises à des essais intensifs mécaniques, thermiques et non destructifs.

Des spécimens de tiges et de plaques préparés au cours des premières étapes de la mise au point de la fabrication ont été irradiés en flux thermiques dans le réacteur PLUTO à Harwell et dans le réacteur d'essai des matériaux de Dounreay, et soumis à un examen après irradiation. Des spécimens ayant des structures améliorées sont encore en cours d'irradiation. Des comportements encourageants ont été obtenus avec des tiges ayant de meilleures structures initiales.

Des spécimens de plaques ayant des distributions de particules céramiques non uniformes sont arrivés à un taux de consommation de 5 % pour une température superficielle de 650°C sans défaillance, mais un gonflement s'est révélé au-delà de 7% de consommation.

Les résultats suggèrent que le comportement

optimal sous irradiation peut être obtenu par un contrôle strict de la composition et de la densité des granules, et de la densité et de la perméabilité de la matrice.

A/153 Соединенное Королевство

Исследование способов изготовления  
и облучения керметов  $UO_2$  —  
нержавеющая сталь и  $(U, Pu)O_2$  —  
нержавеющая стальБ. Р. Т. Фрост *et al.*

Исследования керметового топлива, проводимые Управлением по атомной энергии Соединенного Королевства в течение последних трех лет, касались главным образом разработки стержневых и пластинчатых тепловыделяющих элементов с целью их возможного применения в реакторе на быстрых нейтронах. В этом случае концентрация окиси урана распределенной таким образом, чтобы структурное ослабление матрицы осколками деления было минимальным, должна составлять 30—50 об. %.

Для исследования в качестве материала матрицы и оболочки в основном использовались стали типа 316 L, состав которых тщательно контролируется, с тем чтобы добиться максимальной микроструктурной стабильности, хорошего сопротивления ползучести и пластичности.

Топливные стержни изготавливались методом горячей штамповки, поскольку он обеспечивал равномерное обжатие весьма простым способом. Первоначальные попытки по устранению образования волосовин (stringering), обычно наблюдаемого в керметовом топливе, были успешными, однако в отношении уплотнения матрицы, распределения керамики и сцепления матрицы с оболочкой потребовались дальнейшие усовершенствования. Для устранения этих дефектов была разработана соответствующая методика: сферические гранулы окиси покрывались порошком стали, формировались, спекались и, наконец, уплотнялись и связывались при высокой температуре в многоматричном штампе.

Обычно для изготовления керметовых пластинок использовалась горячая прокатка в ее модификации, называемой «картина-рама» (picture-frame), в результате которой получались плотные, хорошо связанные пластинки с очень равномерным распределением керамики. Эти пластинки подвергались всесторонним механи-

ческим, термическим и структурным испытанием без разрушения образца.

Образцы стержней и пластинок, полученные в начальных стадиях разработки способов их изготовления, облучались в потоке тепловых нейтронов реактора PLUTO в Харуэлле и в реакторе для испытания материалов в Даунри и затем подвергались исследованию, тогда как образцы с улучшенной структурой до сих пор находятся под облучением. Обнадеживающие результаты были получены на стержнях, обладавших первоначально лучшей структурой.

Пластинчатые образцы с неравномерным распределением частиц керамики достигали 5%-ного выгорания при температуре поверхности 650° C без разрушения, однако после 7%-ного выгорания наблюдалось заметное растрескивание.

Полученные результаты дают основание полагать, что может быть достигнута оптимальная радиационно-термическая стойкость такого топлива путем тщательного контроля состава и плотности гранул, а также плотности и проницаемости матрицы.

A/153 Reino Unido

### Estudios sobre la fabricación e irradiación de cermets de $UO_2$ -acero inoxidable y de $(U,Pu)O_2$ -acero inoxidable

por B. R. T. Frost et al.

Los estudios sobre combustibles de cermet, efectuados por la UKAEA en el curso de los tres últimos años, han tratado principalmente del perfeccionamiento de elementos aciculares y en forma de placas para su posible empleo en un reactor rápido. Para esta aplicación, el óxido debe hallarse en una concentración del orden de 30 a 50 % en volumen, y distribuido de tal modo que la estructura de la matriz sufra lo menos posible por efecto de los productos de fisión.

En la mayor parte de los trabajos se han empleado, como materiales para la matriz y el revestimiento, aceros AISI tipo 316L, cuya composición se vigiló estrechamente para obtener la máxima estabilidad microestructural junto con unas características de fluencia y ductilidad satisfactorias.

Para la preparación de agujas se ha recurrido a técnicas de estampación en caliente que proporcionan una compresión uniforme por un procedimiento bastante sencillo. Los trabajos iniciales permitieron eliminar el agrupamiento longitudinal del óxido (*stringering*) que suelen presentar los combustibles cermet, pero hubo que perfeccionar aspectos tales como el aumento de densidad de la matriz, la distribución del material cerámico y la unión matriz — revestimiento. Para ello se consiguió preparar una técnica adecuada: los gránulos esféricos de óxido se revestieron con polvo de acero, se consolidaron y sinterizaron, y finalmente se densificaron y aglutinaron a elevada temperatura en una estampadora de matrices múltiples.

Por laminación en caliente, según una modificación de la técnica del marco normalmente utilizada para fabricar cermets en placas, se consiguió obtener placas densas, aglutinadas y con una distribución bastante uniforme del material cerámico que se sometieron a numerosos ensayos mecánicos, térmicos y no destructivos.

En los flujos térmicos del reactor PLUTO (Harwell) y del reactor de ensayo de materiales de Dounreay se han irradiado y después examinado probetas de agujas y placas preparadas en las fases iniciales del estudio de la fabricación, y continúan irradiándose aún otras probetas de estructuras perfeccionadas. Se han obtenido ya resultados alentadores con agujas de estructura inicial más perfecta.

Con probetas de placas de cerámicas heterogéneas se consiguió un grado de combustión sin fallos del 5 % a 650° C de temperatura en la superficie, pero apareció hinchazón para un grado de combustión superior al 7 %.

Los resultados indican que es posible obtener características óptimas de irradiación mediante el control minucioso de la composición y densidad de los gránulos y de la densidad y permeabilidad de la matriz.

# Fabrication of solid fuels for fast reactors

By R. E. Macherey,\* H. W. Alter\*\* and A. A. Shoudy\*\*\*

The performance and economics of fast reactors intended for commercial power are largely dependent upon the fuels available. Beyond development and selection of these fuel materials, fabrication occupies an important position in the fulfilment of the objectives of economic power and breeding. Fast reactor fuels and fuel elements are characterized by high concentrations of fissionable and fertile isotopes and by small cross-sectional areas that are capable of high power density operation. In addition, fast reactor fuels can, through internal breeding, be subjected to very high burn-up of the fissionable isotopes, and through the use of liquid metal coolants can be subjected to relatively high surface temperatures. These demands for high heat flux, high temperature and high burn-up operation

coupled with the need for stable geometry in the fuel requires excellence of fabrication of fast reactor fuel.

The fuel systems attractive for fast breeder reactors are [1]:  $^{238}\text{U-Pu}$ ,  $^{238}\text{U-}^{233}\text{U}$ ,  $^{233}\text{Th-U}$ , and  $\text{Th-Pu}$ . The other major fissionable isotope  $^{235}\text{U}$  is not included as a long range fuel because of the relatively limited supply. These fuels can be in the form of metallic alloys, ceramics, or cermets. The  $^{238}\text{U-Pu}$  fuel system is the most important for fast breeder reactors because of the availability of both  $^{238}\text{U}$  and  $\text{Pu}$ , the high breeding capability, and the self-generating nature of the cycle. The other closed fuel cycle,  $^{233}\text{Th-U}$ , is of lesser interest as are the other open cycles,  $^{238}\text{U-}^{233}\text{U}$  and  $\text{Th-Pu}$ . In general, this paper covers work carried out since the Second Geneva Conference.

\* Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois.  
 \*\* General Electric Company, San Jose, California.  
 \*\*\* Atomic Power Development Associates, Inc., Detroit, Michigan.

## URANIUM-PLUTONIUM FUELS

Uranium-plutonium-fizzium alloy

Metallic fuels based on U-Pu have many proper-

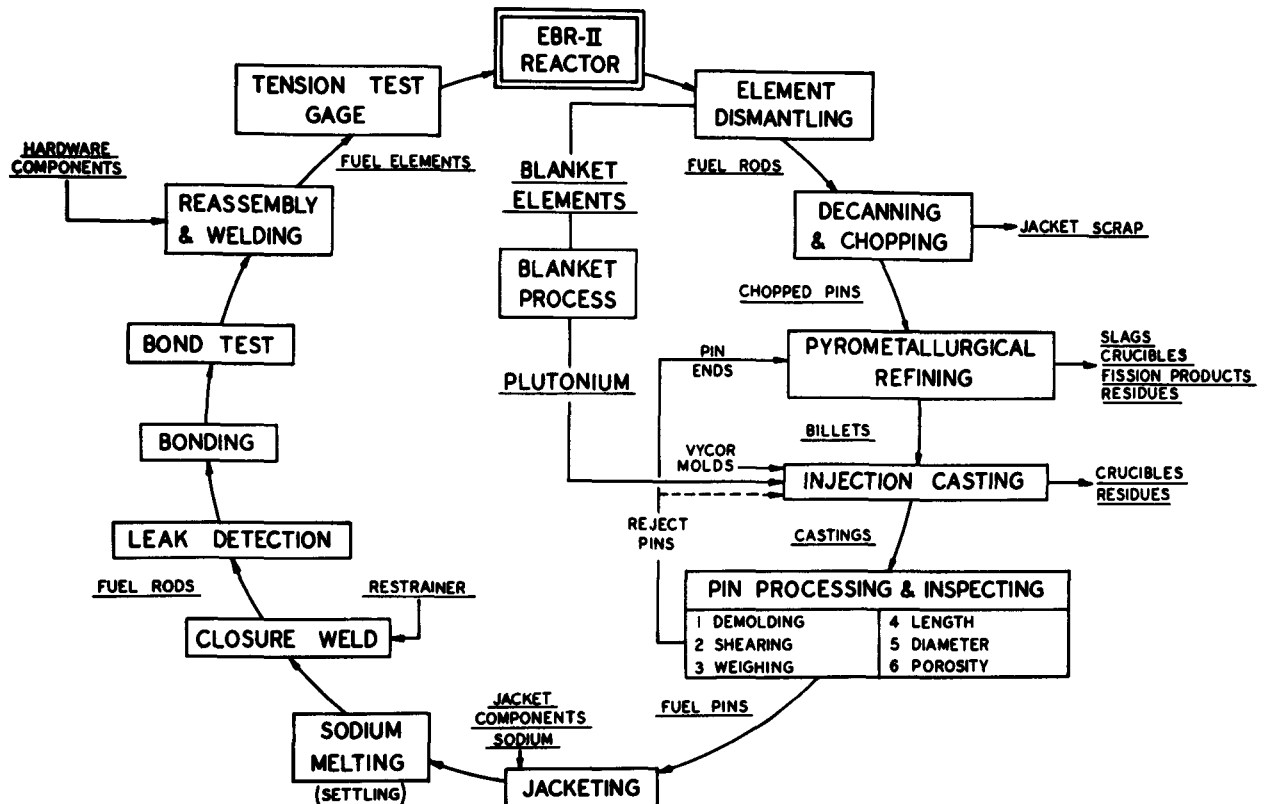


Figure 1. EBR-11 fuel cycle

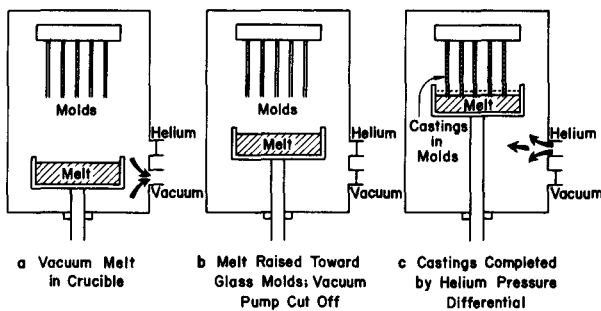


Figure 2. Principle of injection casting of fast reactor fuel pins

ties that make them very attractive as fast reactor fuels. Among these properties are high density, high thermal conductivity; and in addition, these fuels are amenable to rapid, simple refining cycles, termed pyro-refining, which coupled with refabrication can keep inventory costs low. The product of the pyrorefining cycle is an alloy of uranium and plutonium containing fission products not removed by the refining cycle [2, 3]. This metallic fuel alloy is called uranium-plutonium-fizzium\* (U-Pu-Fz). Unlike its predecessor, uranium-fizzium (U-Fs) this alloy suffers from irradiation swelling at relatively low temperatures and requires the application of restraint by a strong compatible jacket. Refractory alloys and duplex tubing are being explored for this restraint. Experimental irradiations designed to prove the principle of restraint have been successful to 3.0 at. % burn-up or 30000 MWd/t.

The fabrication of metallic U-Pu will be discussed using the EBR-II fuel element design as a model [4]. The significant feature is the small diameter fuel rod. The fuel rod is composed of an injection cast fuel pin (0.144 in diam  $\times$  14.22 in long) contained and bonded in a refractory metal jacket (0.009 to 0.015 in wall). Appropriate end fittings are used to close the jacket by welding. Sodium is used to fill the 0.006 to 0.015 in annular space between fuel pin and jacket.

The flow diagram indicating the processing sequence used in fabrication of fuel elements of this type is given in Fig. 1. The refabrication sequence receives the pyro-refined and cast ingot from the refining cycle and converts this ingot into a large number of fuel pins 0.144 in diam  $\times$  18 in long by an injection casting process shown schematically in Fig. 2 [5]. The metal to be cast is melted in a zirconia-lined, graphite crucible in an induction furnace capable of both evacuation and pressurization. Melting is done under a slight pressure of helium. When the temperature of both molds and melt are proper for casting the furnace and molds are evacuated and the open ends of the molds are submerged to near the bottom of the crucible. After submersion, the furnace is pressurized rapidly with helium to two atmospheres pressure which drives the molten metal into the Vycor molds. Pins in groups of 160 have been cast successfully from 10 kg melts.

\* For example, a 10 wt % Fz alloy contains 2.80 wt % Zr, 2.75 wt % Mo, 2.95 wt % Ru, 1.00 wt % Pd and 0.50 wt % Rh, collectively referred to as fizzium.

The casting process was developed for this operation because of simplicity and the brittle nature of the alloy. By this casting method the fuel alloy can be taken from the pyrorefined product to semi-finished fuel pins in a single operation, simplicity being a dominant feature in adapting the process to full remote operation.

The Vycor molds are mechanically removed from the cast pins [6]; and acceptable pins are fabricated into fuel rods by a sequence of sodium filling, settling, welding, bonding and inspection operations carried out on equipment designed for remote operation. A condenser discharge welding operation seals the top end plug to the jacket. A pressurization method which is much more sensitive than the mass spectrometer leak detection method is used to check tightness of the closures [7].

The completed fuel rods, in groups of 91, are assembled into fuel elements along with upper and lower blanket rods. Remote assembly of the fuel element is a sophisticated task when done remotely because of the great number of components that require proper orientation, tight tolerances, and interference fits of some components.

The fabrication processes which will be utilized in the hot remote fabrication of fuel in EBR-II on a pilot scale were developed and extensively tested in the fabrication of the first loading for this reactor. Fabrication methods for this U-Pu-Fz fuel have been adapted to remote operation. Equipment has been designed and installed in the fuel cycle facility which will be used to demonstrate the remote reprocessing of irradiated fuel.

The significant features of this metallic fuel alloy beyond its adaptability to remote refining and refabrication is its high density and relatively high thermal conductivity. Its conductivity, as shown in Fig. 3, increases with temperature and is considerably above UO<sub>2</sub>-PuO<sub>2</sub> and somewhat above UC-PuC. The U-Pu-Fz alloy, however, suffers from irradiation swelling at low temperatures [8] and attacks commercially available jacket materials, stainless steels and nickel base alloys.

The first requirement of a jacket material is the absence of formation of low melting eutectics in the fuel-jacket system, a problem with stainless steel and nickel base alloys. Those metals less susceptible to eutectic formation are W, Ta, Mo, Nb, V, Zr, and Ti; however, only V is attractive as an alloy base because of its nuclear properties [1], its compatibility with the fuel [9], and its indication of corrosion resistance [10]. V-20 wt % Ti alloy appears very promising at this time. The short time tensile strength of this alloy is above 60 kg/mm<sup>2</sup> at 650°C.

High quality, thin walled, small diameter tubing is difficult to fabricate from V and other materials of interest to the fast reactor program. One method which has been used with some success is the disposable mandrel technique in which a tubular product is extruded over a powder core [11]. In this process, a hollow billet is filled with powder, usually Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and extruded. The powder core can be removed rather

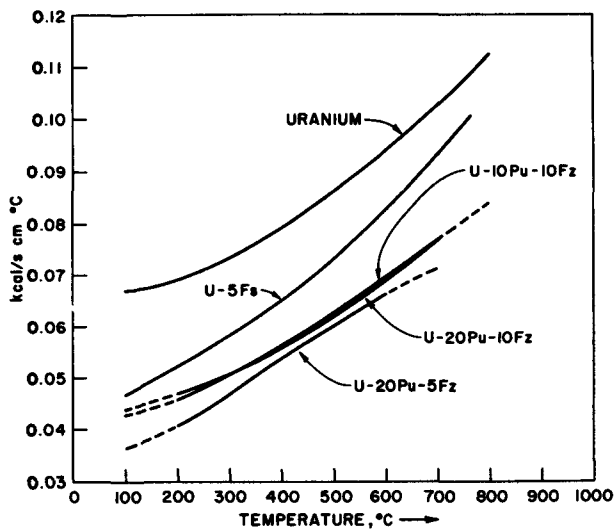


Figure 3. Thermal conductivity of U-Pu-Fz alloys, U-5Fz and uranium

easily after extrusion. A modification of the method uses a metallic core surrounded with powder to separate core from billet.

A method for secondary or finish fabrication of small diameter tubing is ductile core drawing in which a metallic core is inserted and reduced at the same time as the tubing [12]. By the proper selection of the mandrel material, the tube wall can be reduced, remain constant, or increased [13]. Hydraulic core drawing is also being explored [14].

Experimental fabrication of metallic fuel for EBR-II has yielded cost data which, at \$643/kg of fuel, are very high in terms of power reactor requirements. These costs are high because of the small-scale experimental nature of the fabrication. Projected fabrication and pyroprocessing costs at \$230/kg for core and \$180/kg for radial blanket brings power costs to 1.28 mill/kWh when normalized to 4 at. % burn-up. Details of fuel costs are contained elsewhere [15].

#### Uranium-plutonium dioxide fuel

The demonstrated ability of mixed oxide (U,Pu) $O_2$  fuel to withstand exposures of 100000 MWd/t has stimulated widespread interest in this material [16]. The ceramic fuel also provides a predicted negative Doppler coefficient in fast reactor operation, an important safety feature [17].

Powder loading processes using either vibratory compaction or swaging, and methods based on high density pellets are available for this fuel. Although powder processes may eventually be preferable for economic fuel fabrication, the pellet process is a working reference at this time.

A typical design for a mixed oxide fuel rod is that proposed for the fast ceramic reactor [18]. The fuel in this rod is referenced as solid solution 80 wt %  $UO_2$ -20 wt %  $PuO_2$  in the form of pellets 0.220 in diam fired to 95 % of theoretical density (TD). These pellets are contained in AISI 347 stainless steel tubing 0.250 in od, 0.015 in wall thickness. Integral axial blanket is

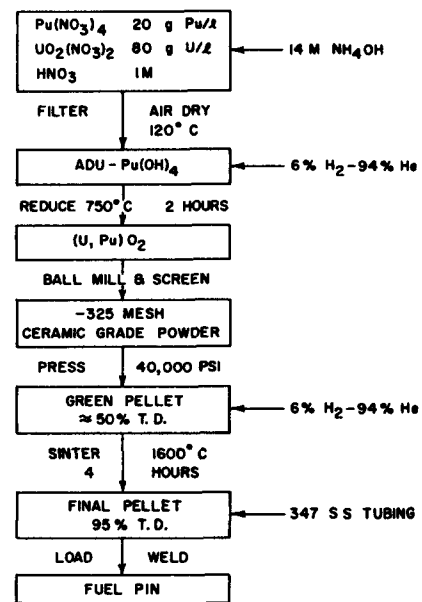


Figure 4. Present mixed-oxide fuel fabrication flowsheet

$UO_2$  pellets, 95 %TD. The fuel length is 2 to 4 ft depending upon the specific reactor design.

The current fabrication flow sheet for this fuel [19, 20] is given in Fig. 4. Solutions of  $UO_2(NO_3)_2$  and  $Pu(NO_3)_4$  are mixed to give the indicated feed concentration in 1 M  $HNO_3$ , typical of aqueous fuel reprocessing plants. These solutions are coprecipitated with ammonia to yield an intimate slurry of ammonium diuranate and plutonium hydroxide with possible uranium-plutonium compound formation. Coprecipitation may be conducted in continuous equipment for criticality hazard control [20]. The dried coprecipitate is reduced with hydrogen at 750°C for two hours to yield the solid solution of the oxides. The ability to form the solid solution in this simple step is of key importance to the process. The mixed oxide is milled and screened to produce ceramic grade powder with an oxygen/metal ratio of about 2.1.

The powder is pressed without binder in a double acting die at 40000 psi to produce a green pellet of  $\approx 50$  % TD. Green pellets of this composition have relatively high strength and are easily handled without the need for binder. Sintering is carried out in molybdenum boats at 1600°C for four hours to produce pellets 95 % TD. The 6 %  $H_2$ -94 %  $He$  furnace atmosphere when saturated with water vapor at room temperature yields pellets at the stoichiometric composition. A dried gas produces hypostoichiometric material with an oxygen/metal ratio of 1.97 to 1.98. Hyperstoichiometric pellets can be made by controlled air oxidation at 400°C with subsequent homogenization in argon at 700°C. Sintered pellets meet the dimensional specifications without the need for centerless grinding. Finished pellets are loaded into a stainless steel tube and the end cap welded. Conventional precautions are taken during loading and welding to avoid external alpha contamination.

The (U,Pu) $O_2$  fuel at this composition has a melting

point of  $\approx 2700^\circ\text{C}$  [21] and a theoretical density of 11.06 g/cc. The solid solution can be either hypo- or hyperstoichiometric with respect to oxygen. Reference stoichiometry is presently unspecified pending results of irradiation tests. A homogeneous solid solution is desirable to achieve a high negative Doppler coefficient of reactivity.

Theoretical studies on neutron and gamma ray dose rates from recycled fast reactor plutonium suggest that fuel fabrication may be performed in gloveboxes with localized shielding [18]. Operations can be designed for minimum direct hand contact. These conclusions have been confirmed by operating experience at HAPO on multikilogram quantities of 17–30%  $^{240}\text{Pu}$  used in plutonium oxide fuel fabrication.

Preliminary estimates show [18] that for a production rate corresponding to 3000 MW(e) of generating capacity, core fuel fabrication costs are \$211/kg of uranium and plutonium in the core. If the integral axial blanket is included, the combined average is \$134/kg. With a radial blanket fabrication cost of \$49/kg, the over-all average of all fuel and blankets is \$84/kg of uranium and plutonium. For a core fuel life of 100000 MWd/t, the estimated fuel fabrication cost is 0.29 mill/kWh at the 3000 MW(e) generating capacity.

#### Uranium-plutonium monocarbide

Uranium-plutonium monocarbide has potential as a fast reactor fuel. Fuel compositions near 80 wt% UC–20 wt% PuC in solid solution are of primary interest. Fuel rods of (U,Pu)C pellets or compacted powder jacketed in stainless steel or a refractory alloy are considered with and without liquid metal bond. Fuel diameter of 0.250 in or slightly larger can be used.

Several methods are available for the synthesis of (U,Pu)C. One method reacts  $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$  with carbon brought into intimate contact by mixing and pressing [22,23,24]. Reaction occurs upon heating between 1450 and 1850°C to produce (U,Pu)C in clinker form. Another method reacts metallic uranium and plutonium with carbon, normally by arc melting. Skull melting developed for UC [25] is applicable; however, differences in vapor pressure make compositional control difficult. The reaction of decomposed hydrides with methane or propane, so popular for producing UC, has not been exploited for (U,Pu)C. Reactions are possible, but the difficulties associated with the decomposition of plutonium-hydride may be the reason it has not been pursued.

Molten plutonium contained in a graphite crucible reacts with the crucible at a rapid rate. By holding at temperatures below 1650°C [26], the peritectic temperature of PuC, solid PuC is formed. On 300 g batches, reaction at 1600°C for 45 minutes yields a product that consistently analyses  $4.3 \pm 0.2$  wt% C. Larger 1 kg batches have been produced. A product containing 4.8 wt% C is yielded by reacting 90 minutes at 1600°C and 4.4 wt% C at 1575°C. These larger batches have a tendency to form a carbon rich core. Attempts to react 80 wt% U–20 wt% Pu alloy

in graphite crucibles have not been successful. Reaction temperatures as high as 2000°C have achieved carburization to only 3.8 wt% C.

Fabrication of these raw materials into fuel element geometries can be done by pressing and sintering of pellets, melting and casting of pellets or rods, and vibratory compaction of powder into tubular jackets. Sinter experiments using  $(\text{U}_{0.8}\text{Pu}_{0.2})\text{C}_{0.95}$  powder (prepared by oxide-carbon reaction method) cold pressed with  $\frac{1}{4}$ % Carbowax binder at 30000 psi, fired one hour at 1950°C have yielded pellets with an average density of 12.54 g/cm<sup>3</sup>, 92.4% TD. The addition of 0.1 wt% Ni as a sintering aid to this material significantly improved density even when fired at a lower temperature, 1550°C [27,28]. Densities averaging 13.15 g/cm<sup>3</sup> were obtained.

Vibratory compaction has potential as a low cost fabrication method readily adaptable to remote processing. Early experimentation on small diameter (0.166 to 0.260 in) has yielded a compacted density of 80% TD [26]. These results were obtained on mixed UC, and PuC powders of high density. Both 304 stainless steel and Nb–1 wt% Zr alloy tubing were used in these experiments.

Uranium carbide-plutonium carbide has a theoretical density and thermal conductivity that are higher than the mixed oxide but lower than metallic U–Pu alloys. Its theoretical density calculated from lattice constant data is 13.65 g/cm<sup>3</sup> and varies little with Pu content. The thermal conductivity of (U,Pu)C solid solutions decreases with increasing Pu content [29]. Recent measurements at elevated temperatures [30] have shown the conductivity of (U,Pu)C to be temperature dependent to a much greater degree than UC as shown in Fig. 5, the difference being much less at elevated temperature than at low temperature.

As with UC, compatibility of (U,Pu)C with jacket materials is a concern. The interaction of PuC in hypostoichiometric compositions with stainless steel has been indicated by diffusion studies [31]. The low

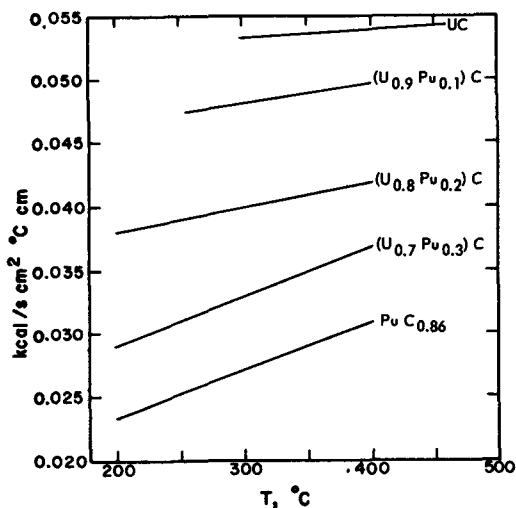


Figure 5. Variation of thermal conductivity with temperature of the UC–PuC system [30]

melting eutectic between plutonium metal and stainless steel contributes to the incompatibility of this couple. Compatibility experiments have been conducted on couples of (U,Pu)C versus various cladding materials [32]. The (U,Pu)C fuel used in these experiments contained 4.7 wt % C, 0.3 wt % O. Fuels containing 5 and 20 wt % Pu some with 0.1 wt % Ni were used. Tests reported were run from 1000 and 4000 hours at two temperatures, 816 and 593°C. Metallographic examination indicated no reaction between fuel and AISI 316 stainless steel, 2½ Cr-1 Mo steel, Nb, Nb-1 wt % Zr, V, and Inconel-X at the lower temperature. One sample of the six, fuel versus AISI 316 stainless steel and one of the two, fuel versus V samples showed some possible reaction. Reactions were observed in the Zircaloy-2 couples at both temperature and in the Inconel-X couple at 820°C.

Cost data on (U,Pu)C fuel elements are not highly developed. The ceramic character of this fuel leads to its comparison with mixed oxide fuel. Assuming equivalent development, one would expect increased costs because of the greater reactivity of the carbide with atmospheric constituents requires a high quality inert atmosphere for protection of exposed material.

#### Uranium-plutonium cermet fuels

The term cermet fuels is often used to cover all fuels in which the fissile isotope, in the form of a ceramic, is dispersed in a metallic matrix, irrespective of the ratio of the ceramic to the metallic. However, for this paper, this type of fuel is separated into two basic types. Those having a low fraction of the ceramic component are referred to as dispersions; and those having a high fraction of the ceramic component are referred to as cermets.

In a fast reactor core design parameter study [33], it was found that UO<sub>2</sub>-stainless steel and PuC-U-10 wt % Mo dispersions appeared favorable when compared with other potential fast reactor fuel systems, based on present day fabrication cost estimates. In another study [34], the PuO<sub>2</sub>-stainless steel dispersion compared favorably with the PuO<sub>2</sub>-UO<sub>2</sub> fuel on the basis of projected fuel fabrication costs. In the latter study, the major difference in the estimated fuel cycle costs was the loss of revenue because of the lack of in-core breeding. The use of a fertile metal matrix, uranium or thorium or their alloys, could overcome this deficiency. In these studies, concentrations of the fissile isotope compound of about 25 wt % were required and burn-ups of the order of 15 % of fissile atoms assumed for the cermet fuels.

Fabrication experience is based on the use of <sup>235</sup>U as the fissile isotope in the form of the oxide. The use of other compounds may be desirable because of greater fissile atom concentration and quite probably could be used after some consideration of material compatibility. Further, plutonium or <sup>239</sup>U will be the long range fuel for fast reactors. Present day experience on UO<sub>2</sub> is, of course, directly applicable to the <sup>239</sup>U system. However, the Pu compounds will, in all

probability, require some modification in the fabrication procedures.

Dispersions containing concentrations of the fissile ceramic phase in the range of 10 to 28 vol % have in general been fabricated by pressing and sintering the powders followed by rolling or swaging to further consolidate the compacts and to provide a bonded clad [35]. Early fabrication produced stringered structures having many mechanically weak spots. Theoretical considerations indicate that the radiation stability of this type fuel could be improved by minimizing stringering of the cermet [36]. On this basis, the use of spherical ceramic particles and the minimizing of stringering of these particles during fabrication has been investigated [37]. It was found that 94 % TD particles were required to produce the desirable microstructure and that a direct correlation existed between the total cold reduction and stringering of the UO<sub>2</sub> particles. For comparable fabrication procedures, the degree of stringering was strongly dependent on the particle densities, low density particles being more prone to fracturing. In the higher density oxide, fracturing of the particles occurred after 5 % cold reduction and extensive fracturing and stringering of the particles occurred after 30 % cold reduction. Hot working had little effect on the integrity of the oxide particles.

A more recent development in the fabrication of cermet fuels is that of pneumatic impaction [38]. Here, PuO<sub>2</sub>-stainless steel cermets, among other combinations, have been impacted at 1200°C and 250000 psi impaction pressure and found to have a very uniform distribution of the particles and no stringering. Evaluation of this procedure is in progress but presently appears very promising.

Work more directly related to fast reactor application was performed on UO<sub>2</sub> dispersed in U-3.5 wt % Mo and U-10 wt % Mo alloys [39]. The fabrication procedures used included the conventional pressing, sintering and rolling of the mixed powders as well as hot rolling of loose powders. The radiation tests of these cermets to burn-ups of the order of 10 × 10<sup>20</sup> fissions/cm<sup>3</sup> demonstrated the potential promise of these fuels.

Various techniques have been studied for fabrication of cermets having ceramic concentrations in the range of 50 to 80 vol % [40, 41]. Sintering, hot press forging and pressure bonding have been considered. In the sintering studies, cermets of up to 80 vol % in Cr, Nb and Mo were sintered in vacuum. Density of only 70 to 75 % TD, however, was achieved. Hot press forging was found to result in cermet densities of up to 90 % TD. Green powder compacts of 80 vol % UO<sub>2</sub> and Nb were heated to 1040 and 1200°C and forged to reductions of 20 to 40 %. It was found that considerably improved distribution of the UO<sub>2</sub> particles could be achieved by the use of spherical particles.

The most promising procedure studied involved the use of gas pressure bonding and was, therefore, studied in considerably more detail than the other two methods. In this procedure, gas pressure at elevated

temperatures is used to densify green compacts and, at the same time, to bond the cladding to the cermet fuel. Densification and clad bonding were achieved at temperatures ranging from 1150 to 1310°C for Cr, Nb and Mo matrices.

Compression tests indicated some ductility in all of the cermets studied. This degree of ductility, small as it may be, could prove to be quite valuable in minimizing cracking of the cermet fuels. Thermal conductivity measurements to temperatures up to 810°C, show an improvement of a factor 3 to 8 over the conductivity of UO<sub>2</sub>. This increase in thermal conductivity was greater than would be predicted by theoretical considerations and should prove quite valuable in providing high heat flux capabilities.

Fabrication of plutonium bearing cermet fuel must emphasize the minimization of the stringering of the ceramic fuels and simplicity of operations. The procedures like pressing and sintering and hot isostatic pressing are best able to produce the predicted desirable structure and are simplest to adapt to glovebox and remote operation. On the other hand, rolling and swaging are superior for bonding of cladding to cermet fuel. These methods, however, are more complicated to adapt to glove and remote operation and are prone to stringering of the cermet fuel.

#### THORIUM-URANIUM ALLOY FUELS

The good irradiation stability of Th-U alloys containing up to 25 wt % U indicated experimentally [42] makes this alloy a potential fast reactor fuel, if <sup>233</sup>U is the fissile component. Although these experiments were performed on alloys containing <sup>235</sup>U little difference is anticipated by substitution of <sup>233</sup>U.

The Th-U alloys can be readily produced by melting operations carried out in ceramic crucibles, ThO<sub>2</sub>, BeO, or in graphite crucibles coated with ThO<sub>2</sub>, BeO or MgO-ZrO<sub>2</sub>. Careful control of the melting process is required to control the carbon content in melts made in washed graphite crucibles. The Th-U alloys have a two phase structure. Because of the large density difference between the uranium rich and thorium rich phases, great care must be exercised in casting of these alloys. Chill casting is used to reduce segregation and to develop fine uranium distribution [42, 43].

Th-U alloys can be fabricated by a variety of methods. Hot working methods such as swaging,

rolling and extrusion can be done on these alloys. Cold working of unclad alloys is limited however.

The amenability of Th-U alloys to fabrication makes integrally bonded clad fuel rod attractive. Recent work done at Nuclear Metals, Inc. [44], has shown coextrusion to be a successful method for integrally bonding a Zircaloy-2 jacket to Th-28 wt % U alloy rod. These extrusions were made on cast and machined billets assembled with appropriate zirconium cladding and copper jacket components. These 2 in diam billets were preheated to 650°C and extruded at 26:1 reduction to 0.397 in rod. The bonds between clad and core on these extruded rods were judged to be excellent on the basis of notch-fracture. The cladding thickness on the as-extruded rod was 0.0055 to 0.006 in. Cold swaging was done on the extruded rod after removal of the copper. Reductions up to 64 % in area were made without apparent difficulty. Cladding thickness of the swaged rod was 0.0045 to 0.005 in thick.

Beta, gamma and neutron radiations associated with recycled Th-<sup>233</sup>U fuel have been studied [45, 46]. Activity is associated with both the <sup>233</sup>U and Th of this cycle. The decay products of <sup>232</sup>U that follow <sup>233</sup>U are the principal source of radioactivity in <sup>233</sup>U. Both gamma radiation and neutrons are produced in this decay chain. The quantity of <sup>232</sup>U in <sup>233</sup>U increases proportionately with both neutron flux and time [46]. The radioactivity of the thorium is associated mainly with the decay of <sup>228</sup>Th in which beta and gamma activity are produced. The <sup>228</sup>Th results from the decay of parasitically produced <sup>232</sup>U both during and after irradiation. Although the <sup>228</sup>Th produced after irradiation can be controlled by rapid processing which separates U from Th, the fraction which is produced during irradiation builds up with recycling.

Unless complete decontamination is practised, Th-<sup>233</sup>U in production quantities will require semi-remote or fully remote fabrication. The practice used will depend upon the amount of <sup>232</sup>U and <sup>228</sup>Th present [46].

Where remote or shielded operation is required for this type of fuel, simplification must be striven for. Although working methods such as extrusion can be adapted to remote operation, one step processes for fuel fabrication such as casting have decided advantages.



## REFERENCES

1. Okrent, D., in *Nuclear Metallurgy, IX*, AIME, 1 (1963).
2. Burris, L., *et al.*, *Developments in Melt Refining of Reactor Fuels*, Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, P/538, Vol. 17, p. 401, United Nations (1958).
3. Hesson, J. C., *et al.*, ANL-6605 (1963).
4. Koch, L. J., *et al.*, ANL-5719 (Addendum) (1962).
5. Jelinek, H. F., and Iverson, G. M., *Nucl. Sci. and Eng.*, 12, 405 (1962).
6. Carson, N. J., Jr., and Brak, S. B., *Nucl. Sci. and Eng.*, 12, 412 (1962).
7. Grunwald, A. P., *Nucl. Sci. and Eng.*, 12, 419 (1962).
8. Kittel, J. H., *et al.*, *Irradiation Behaviour of Metallic Fuels*, P/239, Vol. 11, these Proceedings.
9. Macherey, R. E., *et al.*, *Nuclear Metallurgy IX*, AIME, 57 (1963).
10. Levin, H. A., and Greenberg, S., ANL-6868 (1964).
11. Burt, W. R., and Mayfield, R. M., *Tech. Conf. on Applied Aspects of Refractory Metals*, AIME, Dec. 9-10, 1963 (to be published).
12. Bean, C. H., and Polakowski, N. H., *Trans. Amer. Nucl. Soc.*, 5, 247 (1962).
13. Flinn, J. E., Jr., and Mayfield, R. M., *Tech. Conf. on Applied Aspects of Refractory Metals*, AIME, Dec. 9-10, 1963 (to be published).
14. Beatty, R. A., and Mayfield, R. M., ANL-6868 (1964).
15. Link, L. E., *et al.*, *Fuel Cycle Economics of Fast Reactors*, P/248, Vol. 11, these Proceedings.
16. Gerhart, J. M., GEAP-3833 (1961).
17. Greebler, P., and Goldman, E., GEAP-4092 (1962).
18. Zebroski, E. L., *et al.*, GEAP-3876 (1962).
19. *Fast Ceramic Reactor Development Program, Eighth Quarterly Report*, GEAP-4382 (1963).
20. *Progress Report, Development of Plutonium-Bearing Fuel Materials*, NUMEC-P-106 (1963).
21. Chikalla, T. D., HW-69832 (1961).
22. Ogard, A. E., *et al.*, *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 24, 29 (1962).
23. Strasser, A., NDA 2162-5 (1961).
24. Lied, R. C., and White, G. D., *Proceedings of the Uranium Carbide Meeting*, TID-7603, 1 (1961).
25. Rough, F. A., and Chubb, W., BMI-1441 (1960).
26. Tope, W. G., ANL-6677, 95 (1963).
27. Strasser, A., UNC-5055 (1963).
28. Strasser, A., in *Proceedings, Plutonium as a Power Reactor Fuel*, HW-75007, D3.1/D3.5 (1962).
29. Forst, B. R. T., *et al.*, in *Proceedings, Plutonium as a Power Reactor Fuel*, HW-75007, 4.1/4.38 (1962).
30. Leary, J. A., *et al.*, in *Proceedings, Symposium on Carbides in Nuclear Energy*, Harwell, Nov. 5-7, 1963, Paper C10 (to be published).
31. Kruger, O. L., ANL-6516, 109/111 (1962).
32. Strasser, A., *Proceedings of the Conference on Breeding, Economics, and Safety in Large Fast Power Reactors*, ANL-6792, 297 (1963).
33. *Fast Reactor Core Design Parameter Study*, APDA-133 (1960).
34. Edwards, J. J., *et al.*, APDA-154 (1963).
35. Keller, D. L., *Reactor Handbook 1, Materials*, Interscience Publishers, Inc., New York, 304 (1960).
36. Keller, D. L., *et al.*, BMI-1408 (1960).
37. Cherubini, J. H., *et al.*, ORNL-3077 (1961).
38. Goldsmith, S., HW-76303, 3.19/3.20 (1963).
39. Keller, D. L., *et al.*, BMI-APDA-647 (1959).
40. Proprocki, S. J., *et al.*, BMI-1487 (1960).
41. Brite, D. W., *et al.*, HW-76301, 3.12/3.13 (1963).
42. Kittel, J. H., *et al.*, ANL-5674 (1963).
43. Stanley, J. A., and Binstock, M., H. NAA-SR-5144 (1960).
44. Kaufmann, A. R., *Nuclear Metals, Inc.*, personal communication (February 1964).
45. Arnold, E. D., *Radiation Limitations on Recycle of Power Reactor Fuels*, Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, P/1838, Vol. 13, p. 237, United Nations (1958).
46. Arnold, E. D., in *Proceedings of the Thorium Fuel Cycle Symposium*, TID-7650, 254/284 (1962).

## ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/238 Etats-Unis d'Amérique

Fabrication des combustibles solides pour réacteurs rapides  
par R. E. Macherey *et al.*

La fabrication des combustibles et des éléments combustibles des réacteurs rapides a une grande importance au point de vue du fonctionnement ainsi qu'au point de vue économique. Les systèmes de combustibles intéressants pour les réacteurs rapides, pour lesquels la surgénération et l'approvisionnement en combustible à long terme sont des considérations essentielles, sont: *a*)  $^{238}\text{U}-\text{Pu}$ ; *b*)  $^{238}\text{U}-^{233}\text{U}$ ; *c*)  $\text{Th}-^{233}\text{U}$ , et *d*)  $\text{Th}-\text{Pu}$ . Le plus important de ces systèmes de combustibles est  $^{238}\text{U}-\text{Pu}$ ; mais l'autre système cyclique,  $\text{Th}-^{233}\text{U}$ , présente aussi un intérêt. Ces systèmes combustibles peuvent se présenter sous la forme d'alliages métalliques, de céramiques et de

cermets avec ou sans produits de fission. Les principaux types de combustibles étudiés sont: *a*) métallique, alliage  $^{238}\text{U}-\text{Pu}$ , *b*) céramique  $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$ , *c*) céramique  $(\text{U}, \text{Pu})\text{C}$ , *d*) cermet,  $\text{U}$ ,  $\text{Th}$  ou acier inoxydable/ $\text{UO}_2$ , et *e*) métallique, alliage  $\text{Th}-\text{U}$ . Les systèmes combustibles à base de  $^{235}\text{U}$  ne présentent qu'un intérêt à court terme en raison des ressources limitées en cet isotope fissile naturel.

La fabrication à distance est essentielle avec le combustible métallique  $\text{U}-\text{Pu}$  purifié par pyrométallurgie à cause des produits de fission résiduels que laisse cette méthode rapide de traitement. Il faut une protection pour des quantités de l'ordre de quelques kilogrammes de combustible, même si ce combustible est très bien décontaminé, quand la teneur en  $^{240}\text{Pu}$  atteint un niveau élevé après recyclage. La fabrication de  $^{233}\text{U}$  exige soit un traitement très rapide après purification, soit une protection contre l'accumulation dans le combustible de produits de décroissance.

La fabrication des alliages combustibles à base d'uranium, à plutonium et contenant des produits de fission qui ne sont pas éliminés par les procédés de pyrométallurgie est très développée. Les méthodes de coulée par injection, qui produisent un grand nombre d'aiguilles de combustible en une seule coulée, donnent des aiguilles acceptables. Le traitement et la vérification des aiguilles moulées ont été mis au point et adaptés au traitement à distance de cet alliage combustible métallique. Les gaines utilisées avec ce combustible doivent être compatibles avec le plutonium, résister à la corrosion par le sodium, être assez résistantes pour supporter le gonflement du combustible, résister aux effets de l'irradiation et être dotées de propriétés nucléaires intéressantes. On préfère pour cet usage les alliages à base de vanadium, bien que les alliages à base de niobium et les tubes duplex soient également intéressants. La fabrication de tubes de petit diamètre de haute qualité avec ces matériaux exotiques de gainage a été difficile. On a étudié des techniques d'extrusion à cœur en poudre perdue et de filage à cœur ductile, ainsi que les propriétés mécaniques, la compatibilité et la résistance à la corrosion de ces alliages.

On dispose de plusieurs méthodes de fabrication pour le combustible  $(U, Pu)O_2$ . On peut produire des éléments combustibles du type barreau en oxydes mixtes par compression et frittage de pastilles à haute densité, par remplissage en poudre et martelage de cylindres de haute densité, par compactage par vibration de poudres de granulométrie choisie. On a étudié en détail ces méthodes, ainsi que la possibilité de les utiliser pour des fabrications à distance en vue de l'utilisation de concentrations élevées de  $^{240}Pu$ . Les propriétés physiques du combustible  $(U, Pu)O_2$  sont importantes. Les aciers inoxydables constituent des matériaux de gainage intéressants pour  $(U, Pu)O_2$ ; d'autres alliages à haute résistance, pour retenir les gaz de fission, pourraient cependant présenter aussi de l'intérêt.

Le combustible  $(U, Pu)C$  peut se prêter aux mêmes méthodes de fabrication céramique que l'oxyde. La réactivité chimique de ce matériau, plus importante que celle de l'oxyde, nécessite un contrôle soigneux de l'atmosphère. Les méthodes de synthèse du carbure comprennent l'action directe du plutonium fondu sur le graphite. Le compactage par vibration des poudres est une importante méthode de fabrication, particulièrement quand on envisage une fabrication à distance; cependant, la compression et le frittage sont importants pour produire des matériaux de haute densité. L'utilisation de l'acier inoxydable comme matériau de gainage pour  $(U, Pu)C$  est désirable à beaucoup de points de vue. Ce matériau peut, cependant, ne pas satisfaire aux exigences de compatibilité. D'autres matériaux de gainage, tels que les alliages de vanadium et le tube duplex utilisés pour les combustibles métalliques, sont utilisables dans ce cas.

Les combustibles cermet, utilisant  $UO_2$  ou  $PuO_2$  comme phase combustible dispersée, peuvent convenir pour des réacteurs rapides. Si on désire un taux élevé

de surgénération, on peut utiliser un alliage d'uranium ou de thorium comme matériau de matrice fertile; sinon, on peut utiliser l'acier inoxydable comme matrice non fertile. On a étudié les méthodes de fabrication d'aiguilles et de plaques.

Les alliages à base de thorium contenant de l'uranium peuvent être intéressants comme combustible. Ce combustible peut être fabriqué par coulée en barreaux de petit diamètre et par des méthodes d'usinage telles que l'extrusion, le martelage et le laminage. Les alliages thorium-plutonium et  $Th-U-Pu$  peuvent aussi constituer des combustibles pour réacteurs rapides.

Dans tous les cas, les propriétés physiques et mécaniques du combustible et de la gaine sont importantes pour les procédés de fabrication et pour les aspects économiques.

A/238 США

## Изготовление твердого горючего для реакторов на быстрых нейтронах

Р. Э. Макэрей *et al.*

Изготовление горючего и твэлов для реакторов на быстрых нейтронах очень важно с точки зрения как рабочих характеристик, так и экономики. К системам горючего, представляющим интерес для применения в реакторах на быстрых нейтронах, в которых основным соображением является воспроизводство ядерного горючего, относятся: а)  $U^{238}/Pu$ ; б)  $U^{238}/U^{233}$ ; в)  $Th/U^{233}$  и д)  $Th/Pu$ . Наиболее важной системой является  $U^{238}/Pu$ , но и другая система  $Th/U^{233}$  также перспективна. Эти системы горючего могут быть в виде сплавов металлов, керамики и керметов с элементами продуктов деления и без них. К основным типам горючего относятся: а) металлический сплав  $U^{238}/Pu$ ; б) керамика  $(U, Pu)O_2$ ; в) керамика  $(U, Pu)C$ ; д) кермет  $U$ ,  $Th$  или нержавеющая сталь/ $UO_2$ ; е) металлический сплав  $Th/U$ . Системы горючего на основе  $U^{235}$  представляют только ограниченный интерес из-за того, что запасы этого встречающегося в природе делящегося изотопа невелики.

Существенным является дистанционная повторная переработка в случае пирорафинированного  $U-Pu$  горючего из-за продуктов деления, оставшихся после обработки этим быстрым методом. Для переработки килограммовых количеств даже в значительной степени очищенного горючего требуется биологическая защита, если содержание  $Pu^{240}$  в нем достигает высокого уровня после повторного цикла. Работа с  $U^{233}$  требует либо очень быстрой обработки после очистки, либо создания защиты вследствие накопления в горючем продуктов распада.

Усовершенствовано изготовление горючего

из сплавов на основе урана, содержащих продукты деления, которые не были удалены в процессе пирорафинирования. Методы инжекторного литья, которые позволяют получать большое количество тонких стержней горючего из одной плавки, с успехом используются для отливки прочных тонких стержней. Обработка и осмотр литых тонких стержней были разработаны и приспособлены для дистанционных операций с этим металлическим топливным сплавом. Оболочки, используемые для этого горючего, должны быть совместимы с плутониевым горючим, коррозионностойким по отношению к натриевому теплоносителю, должны обладать высокой прочностью, чтобы выдерживать расширение горючего, стойкостью к радиационным повреждениям под действием облучения и удолетворительными ядерными свойствами. В таких случаях предпочтительно использовать сплавы на основе ванадия, хотя интерес представляют сплавы на основе ниобия и двуслойные трубы. Трудным было изготовление высококачественных труб малого диаметра из этих более экзотических материалов для оболочек. Наряду с механическими свойствами, совместимостью и коррозионной стойкостью этих сплавов изучены методы выдавливания сердечников из порошков и методы волочения пластичных сердечников.

Горючее из  $(U, Pu)O_2$  можно изготавливать несколькими методами. Прессование и спекание таблеток высокой плотности, набивка и ротационная ковка стержней высокой плотности и вибропрессование сортированных порошков — эти методы производства стержневых твэлов из смешанных окислов, а также их применимость для дистанционной работы с точки зрения обращения с высокими концентрациями  $Pu^{240}$  были подробно изучены. Важное значение имеют физические свойства  $(U, Pu)O_2$ . Заманчивым материалом для изготовления оболочки для  $(U, Pu)O_2$  является нержавеющая сталь. Могут представлять интерес также и другие высокопрочные сплавы, которые способны удерживать выделяющиеся газообразные продукты деления.

К горючему из  $(U, Pu)C$  применимы те же методы изготовления, что и для керамических материалов окиси. Более высокая химическая активность этого материала в сравнении с окисью требует тщательного контроля среды. К методам синтеза карбида относится непосредственная реакция расплавленного плутония с графитом. Важным методом изготовления является вибропрессование порошков, особенно когда необходимы дистанционные операции, хотя для производства изделий высокой плотности не теряют значения также прессование и спекание. Со многих точек зрения желательно использовать нержавеющую сталь в качестве материала оболочек для  $(U, Pu)C$ . Этот материал может, однако, не удовлетворять требованиям совместимости. Здесь могут быть исполь-

зованы и другие материалы оболочек, такие, как сплавы ванадия и двуслойные трубы, используемые для металлического горючего.

Керметное горючее, в котором в качестве диспергируемой фазы применяются  $UO_2$  или  $PuO_2$ , перспективно для использования в реакторах на быстрых нейтронах. Там, где требуется высокий коэффициент воспроизводства, в качестве материала зоны воспроизводства можно использовать сплав урана или тория, а где этого не требуется, в качестве вещества матрицы можно использовать нержавеющую сталь. Были исследованы методы изготовления пластинчатых и тонких стержневых твэлов.

Перспективны также сплавы на основе тория, содержащие уран. Из этого горючего с помощью литья, а также с помощью выдавливания, ротационнойковки и прокатки можно изготавливать стержни малого диаметра. Сплавы  $Th - Pu$  и  $Th - U - Pu$  также обладают перспективными свойствами для использования в качестве горючего в реакторах на быстрых нейтронах.

Во всех случаях физические и механические свойства горючего и оболочки важны как для процессов изготовления, так и с точки зрения экономики.

A/238 Estados Unidos de América

## Fabricación de combustibles sólidos para reactores rápidos

por R. E. Machery *et al.*

La fabricación de combustibles y elementos combustibles para reactores rápidos es muy importante tanto desde el punto de vista del funcionamiento como del de la economía. Los sistemas combustibles de interés en reactores rápidos, donde la reproducción y suministro de combustible a largo plazo son las consideraciones más importantes, son: a)  $^{238}U - Pu$ ; b)  $^{238}U - ^{233}U$ ; c)  $Th - ^{233}U$ , y d)  $Th - Pu$ . Entre ellos, el más importante es el  $^{238}U - Pu$ , pero entre los restantes citados, es promisorio el  $Th - ^{233}U$ . Estos sistemas combustibles pueden presentarse en forma de aleaciones metálicas, cerámicas y óxidos metálicos sinterizados, con y sin productos de fisión. Entre estos sistemas, los más importantes son: a) aleación  $^{238}U - Pu$ , b) cerámica  $(U, Pu)O_2$ , c) cerámica  $(U, Pu)C$ , d) óxidos sinterizados de uranio y torio, o acero inoxidable/ $UO_2$ , y e) aleación  $Th$  metal- $U$ . Los sistemas combustibles basados en  $^{235}U$  son de interés sólo a corto plazo a causa de las limitadas existencias de este isótopo natural fisible.

La manipulación distante es esencial en el caso del sistema  $U$  metal- $Pu$  piroafinado, debido a la presencia de restos de productos de fisión que no se eliminan en este reprocesamiento rápido. Si el contenido en  $^{240}Pu$  alcanza una concentración elevada después del

reciclado, se necesita blindaje para manejar cantidades del orden del kg, aun en el caso de productos muy descontaminados. La producción de  $^{233}\text{U}$  exige un proceso muy rápido después del refinado, o blindaje contra los productos de desintegración que se forman en el combustible.

Se encuentra muy desarrollada la fabricación de aleaciones combustibles de uranio como soporte, portadoras de plutonio, y que contienen productos de fisión no eliminados por el proceso de piroafinación. Las técnicas de moldeo por inyección permiten la fabricación múltiple de buenos combustibles de tipo acicular, en una sola hornada. Se ha desarrollado y adaptado para operación distante, el proceso e inspección de estas piezas aciculares. Las vianas utilizadas en este caso deben ser compatibles con el combustible de plutonio, resistentes a la corrosión del refrigerante de sodio, a los efectos de aumento de volumen del combustible y la radiación y de propiedades nucleares convenientes. Se prefieren en esta aplicación las aleaciones de vanadio, aunque son igualmente interesantes las de niobio, así como el tubo doble. La fabricación de tubos de diámetro pequeño y alta calidad presenta dificultades con estos metales poco usuales. Se han estudiado técnicas de preparación de barras por extrusión de polvos y desmoldeado dúctil, así como la compatibilidad de propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión de estas aleaciones.

El combustible  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  se puede preparar por técnicas diferentes. Entre los métodos de producción de elementos combustibles de óxido mixto se pueden citar la compresión y sinterización de pequeñas esferas de alta densidad, el llenado en forma de polvo y embutición de barras de gran densidad, y la compactación por vibración de polvos clasificados. Estos métodos se han estudiado detalladamente desde el punto de vista de su adaptabilidad a operación a distancia, para el caso de manipulación con productos altamente concentrados en  $^{240}\text{Pu}$ . Las propiedades físicas del combustible  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  son importantes. El acero inoxidable es un material muy interesante para

el envainado de este tipo de combustible. Sin embargo, podrían ser también de interés otras aleaciones de resistencia elevada que no permitan el escape de los gases de fisión liberados.

El combustible  $(\text{U,Pu})\text{C}$  es adaptable a las mismas técnicas de fabricación de elementos cerámicos que el óxido. La mayor actividad química del carburo respecto al óxido hace necesario un control atmosférico cuidadoso. Entre los métodos de síntesis de carburo, se encuentra la reacción directa del plutonio fundido con el grafito. La compactación de polvos por vibración constituye un método importante de producción, particularmente desde el punto de vista de operación a distancia. No obstante, en la preparación de elementos de alta densidad, es imprescindible el proceso de prensado y sinterización. La utilización del acero inoxidable como vaina para el  $(\text{U,Pu})\text{C}$  es deseable por varias razones: desgraciadamente presenta el inconveniente de no satisfacer las condiciones de compatibilidad. Se pueden utilizar en este caso otros componentes, tales como el tubo doble o la aleación de vanadio, que se emplean para el envainado de combustibles metálicos.

Los combustibles de polvo metálico sinterizado con  $\text{UO}_2$  o  $\text{PuO}_2$  como fase dispersa tienen una posible aplicación en reactores rápidos. Si se desea que la razón de reproducción sea elevada, puede usarse uranio o torio como soporte fértil pero, en el caso contrario, se puede utilizar acero inoxidable como soporte no fértil. Se han investigado métodos de fabricación de placas y agujas de combustible.

Las aleaciones de torio que contienen uranio son potencialmente interesantes como combustibles: se pueden fabricar por moldeo en barras de pequeño diámetro, y poniendo a punto métodos de extrusión, embutido o arrollamiento. También son promisorias como combustibles rápidos las aleaciones Th-Pu y Th-U-Pu.

En todos los casos, las propiedades físicas y mecánicas del combustible y de la vaina son importantes, tanto en los procesos de fabricación como desde el punto de vista económico.

## Record of Session 2.3

### Fuel element fabrication and experience

Chairman: S. Lawroski (United States of America)

#### Pool-type reactors

Papers P/485 and P/486 (presented jointly by C. T. de Freitas)

There was no discussion of these papers.

#### Light and heavy water-cooled reactors

Paper P/442 (presented by M. Huberlant)

There was no discussion of this paper.

Paper P/443

#### DISCUSSION

E. A. EVANS (United States of America): Safe fabrication of approximately 14 tonnes of U-Pu ceramic fuel elements similar to those described by Mr. Leblanc has been demonstrated in the United States. The increase in fabrication costs due to the use of plutonium is less than 10%. Water-tube and other novel U-Pu thermal fuel element concepts now being explored promise even lower fabrication costs and unique fuel performance advantages.

The large (power reactor size) swaged or vibrationally compacted U-Pu oxide fuel elements have been operated successfully to more than  $2 \times 10^{20}$  fissions/cm<sup>3</sup>. Tests of deliberately defected and in-service failed elements have revealed no catastrophic washout or water-logging problems.

Preliminary irradiation tests of capsules containing oxides and alternate fuel materials in powder or pellet form to more than  $50 \times 10^{20}$  fissions/cm<sup>3</sup> have revealed no fundamental limitations unique to Pu-containing ceramic fuels.

J. M. LEBLANC (Belgium): We agree, in principle, with the figure of 10% increase in fabrication costs as the result of using plutonium, but only in the case of large-scale production (over 10 tons) of uranium or plutonium oxide fuels.

W. P. CHERNOCK (United States of America): What was the ratio of thermocouple diameter to fuel element radius in the measurement of out-of-pile thermal conductivity? Could the heat flux have been significantly perturbed by the introduction of thermocouples at radial positions within the fuel?

J. M. LEBLANC (Belgium): The diameter of the thermocouple head was 1 mm, that of the rods was 20 mm.

The heat flux was slightly perturbed, as heat losses

through the thermocouples were estimated to be 3-4%.

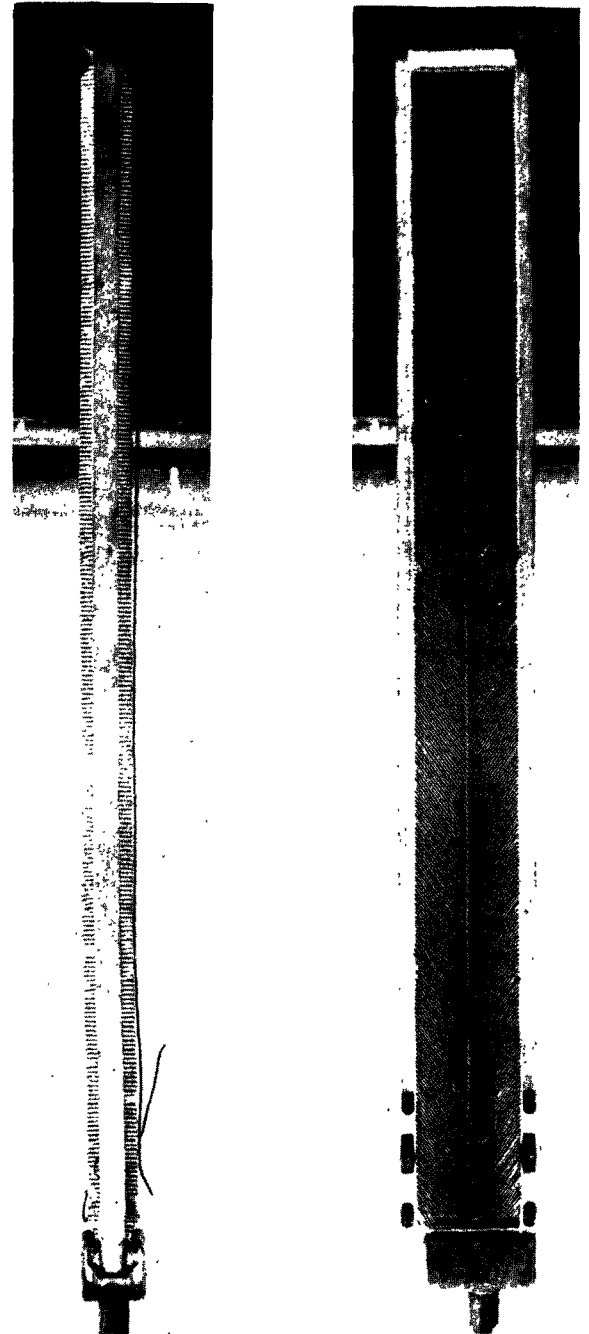


Figure 1. Flat-bar fuel element

Paper P/608 (presented by H. Mogard)

### DISCUSSION

W. P. CHERNOCK (United States of America): Regarding the spacer arrangement shown in Figure 3 for the Marviken fuel assemblies, what is the estimated cladding temperature beneath the spacer and what is your estimate of the cladding temperature above the pellet, immediately downstream from the spacer, at the point where steam-bubble anchoring is believed to have occurred?

H. MOGARD (Sweden): We have no reliable temperature estimates for this new spacer arrangement, at present under experimental investigation, which was designed to minimize the tendency for steam bubbles to anchor on the spacer device. However, we estimated the temperature rise in the can wall to be approximately 50°C on the downstream side of an older spacer arrangement tested earlier.

R. BOUSSARD (France): How is the spacer grid of the Marviken reactors made? As this device must call for close tolerances, I should like to know if it is cast or machined.

H. MOGARD (Sweden): The spacer grid is fabricated from Zircaloy-2 rings, joined by argon-arc welding. The method is simple and the fabrication cost low. Close tolerances are not required, as the 3-pointed spring inserts adjust themselves elastically to accommodate the individual fuel rods.

S. NAYMARK (United States of America): I would mention that we have not seen any excess corrosion under any fuel spacers in our reactors, so this may allay some of your fears.

You claim a fuel fabrication advantage by using wide spacing between fuel elements, but the advantage might be offset by the resulting low volumetric power density in the reactor and the consequent penalty in capital costs. Your spacing concept seems to be completely opposite to that of the Canadian D<sub>2</sub>O (CANDU) reactors.

H. MOGARD (Sweden): Your second remark is not, I think, valid for a heavy-water reactor of the pressure-vessel type, which has an inherently larger moderator-to-fuel area ratio than a light-water reactor. There is also a large moderator-to-fuel area ratio in the heavy-water pressure-tube reactor, but this fact cannot be used to advantage in an open fuel assembly because the pressure-tube wall thickness increases prohibitively with increasing fuel assembly diameter.

Paper P/18 (presented by A. J. Mooradian)

### DISCUSSION

S. NAYMARK (United States of America): In the CANDU reactor, the demands for neutron economy on the fuel clad appear to require a non-freestanding Zr clad. Performance testing in the United States has shown a circumferential ridging of the clad at the pellet interfaces after irradiation and thermal cycling of the fuel. (Plastic strains of 0.0005 in to 0.002 in have

been determined by specially designed profilometers. The normal micrometer-gauging method did not show up these *local* ridges.) Are you not concerned that the forces producing plastic strain might cause clad failures, especially when the Zr is embrittled by radiation?

A. J. MOORADIAN (Canada): This ridging was noted and discussed in Reference 8 of the paper. Literally thousands of irradiated elements show this phenomenon. Circumferential ridges form at the first cycle to power and remain thereafter. However, this type of ridging is of no concern because no ratcheting mechanism is in operation. The irradiated elements have survived to burn-ups in excess of 10 000 MWd/t U and through hundreds of power cycles, without failure by fatigue or any other mechanism.

M. HUBERLANT (Belgium): When resistance-welding Zircaloy wire on to the clad, in what sequence do you carry out welding, pickling and autoclaving, and when brazing spacers between the rods what braze do you use?

A. J. MOORADIAN (Canada): The sequence is pickling (both wire and cladding), resistance-welding and autoclaving. The braze is made by alloying beryllium with Zircaloy.

J. STOHR (France): Why did you change the spacer design, replacing the original wires by small brazed spacers in a grid pattern?

A. J. MOORADIAN (Canada): The development programme for "C" and "D" type fuels were launched simultaneously. The principal merit of "D" and "E" types is that there is no possibility of inter-element fretting, whilst fabrication cost can be reduced and neutron economy improved by a small reduction in Zircaloy content. However, our experience with type "C" fuel has been excellent and it is doubtful whether types "D" and "E" will in fact be needed because of inter-element fretting. A full initial charge of type "C" fuel has been produced for CANDU. If statistics obtained from the reactor indicate a problem, type "C" can be replaced by type "E" or a modification of it.

G. PACKMAN (United Kingdom): Would you please say something about the flow and thermal problems arising at bundle-to-bundle joints, and is it necessary to align the bundles rotationally relative to each other?

A. J. MOORADIAN (Canada): The thermal and hydraulic design allows fuel bundles to be fed into the reactor in random radial orientation.

With regard to fuel termination, the end plug can be protected from the hot centre of the last pellet either by a ceramic insulator disc or by design of the end plug for cooling. Both will work. In our case we chose the cooling approach, because it gave us the lowest over-all fuelling costs.

R. BOUSSARD (France):\* Is it possible to say how much of the total fuel cost of the CANDU reactor is for the production of the rod assemblies, by comparison with the fuel, UO<sub>2</sub>, itself?

\* This question was not read out at the meeting.

A. J. MOORADIAN (Canada): Since the fuel for CANDU was fabricated under a fixed-price contract, a detailed cost breakdown is not available to me. However, I would guess that the UO<sub>2</sub> pellets, including the cost of uranium, would make up about half the total cost of the completely fabricated assembly.

S. NAYMARK (United States of America):\* Is any plenum provided for fission gases in the CANDU fuel elements?

A. J. MOORADIAN (Canada): No special plenum is foreseen in the fuel element to accommodate fission gas release. However, sufficient internal space is available in the form of loading clearances, dishing of pellets and porosity to lower the fission gas pressure significantly without distension of the cladding.

N. I. BULEEV (USSR):\* The paper mentions a critical temperature of 150°C for Zircaloy. Have you studied hydrogen distribution and the kinetics of diffusion processes at this temperature?

A. J. MOORADIAN (Canada): Yes, numerous studies of hydrogen diffusion have been made by Sawatsky.\*\* These indicate that hydrogen in solution will diffuse during prolonged exposure with a temperature gradient. In the case of fuel, it is found that the hydrogen concentration is higher in the cooler components of the Zircaloy, such as the wire-wrap and the cool shoulders of the end caps.

### Gas-cooled reactors

Paper P/60 (presented by M. Salesse)

#### DISCUSSION

J. W. HUGHES (United Kingdom): In view of United Kingdom experience using cans with herringbone finning, I was interested to read in this paper that cans with tall thin fins deformed under thermal cycling. Is the deformation which occurred similar in nature to that described in paper P/147, where the fins touched in the centre of the quadrant?

I assume that the deep groove machined axially along the can at the mid-quadrant position shown in Fig. 1 relieves the strain at this point and keeps the fins relatively undeformed. However, I would be interested to know whether or not the unsupported fin in this region bends under the action of gas forces and, if so, to what extent?

Concerning the annular element, from the work we have done I would agree that at reactor operation temperature and pressure conditions there is little danger of the cans becoming unstuck from the uranium. This being so, the interface heat transfer, which is largely metal-to-metal conduction, should not depend too critically on temperature level and, on this account anyway, the problem of thermal equilibrium should not be too important. Would not a greater problem arise from relative movement of the inner and outer

cans during temperature cycling, with consequent deformation of the end caps and element support?

G. JEANPIERRE (France): If I may answer this, the fin deformations during thermal cycling are indeed similar to those described in paper P/147, at any rate with a certain type of fin design known as *flat-sided* (straight fins).

We have had no trouble with fin deformation unaccompanied by the hot gas flow effect. It must be added that the fins were designed for strength and are relatively short.

The problem of a reaction between the cans and the end caps during thermal cycling is still under study. As a result of the fixing grooves in the uranium, we have run into no difficulties during this investigation.

P. MURRAY (United Kingdom): Can you give more details of your irradiation experience with tubular fuel elements? Can you also comment on the changes in gas flow that might occur over the full life of such a fuel element and the implications in respect of stressing and endurance of the cladding?

M. SALESSE (France): We are just starting to irradiate internally and externally cooled tubular elements in PÉGASE and EDF2 and therefore have not yet acquired any experience. However, all the *materials* of which these elements are composed have been extensively irradiated and found to be satisfactory. Our uranium alloys, in particular, have been irradiated in the form of closed tubes in EL3, G2 and G3.

J. L. GILLAMS (United Kingdom): You explained that the cost of fabricating wide diameter tubular fuel elements was expected to be less, per kilogram of contained uranium, than that of the narrower diameter EDF2 fuel. Would you agree that the fabrication cost of such tubular elements is likely to vary inversely with the cross-section area, as shown for example in paper P/124?\*

M. SALESSE (France): All that can be said at the present stage in our investigations is that fabrication costs drop as the cross-section increases.

Paper P/147 (presented by T. J. Heal)

There was no discussion of this paper.

Paper P/560 (presented by T. J. Heal)

#### DISCUSSION

J. W. HUGHES (United Kingdom):\*\* You mentioned the irradiation experiment which is being carried out on the flat bar-fuel element. This element has been under development by The Nuclear Power Group (NPG) since about the beginning of 1961 and consists of a bar of natural uranium 1.4 cm thick, 9.6 cm wide and 122 cm long, clad in Magnox A12 alloy, see Fig. 1. It is designed so that elements can be stacked

\* These questions were not read out at the meeting.

\*\* Sawatsky, A., AECL-1323 and J. Nucl. Mater., 2, 321 (1960) Sawatsky, A., and Vogt, E., AECL-1411.

\* Vol. 5, these proceedings.

\*\* This comment was not read out at the meeting.

one upon the other in a channel; it has a herringbone heat transfer surface and is continuously supported at its edges in slots machined in the graphite channel. Its performance was described in paper P/124.\*

Elements of this type, developed jointly by the UKAEA and NPG, are now being irradiated in a Chapelcross reactor. Because of the relatively small diameter of the available channels, a reduced-width, though still representative, element has been used. The uranium bar is 1.4 cm thick, 7.4 cm wide, and 91 cm long.

Eight channels, each containing six elements with natural uranium, and three channels, each with a single element enriched to give a rating of about 7.25 MW/t, were loaded into the reactor. They are operating with a maximum assessed can temperature of 460°C and are performing very satisfactorily after nearly a year in pile. The highly rated elements are now approaching 2000 MWd/t and the natural channels have a mean irradiation of 600 MWd/t with a maximum element irradiation of 800 MWd/t.

Elements have been discharged periodically for inspection. A detailed examination has not yet been made, but visual inspection of one element shows it to be in good condition, although bowed. Bowing of the element was expected, since doubling times are of the order of 300 hours. No difficulty was experienced in removing the element from the channel, neither was any deterioration of performance observed.

We hope to obtain further useful information from the experiment, even when irradiations are continued beyond 4500 MWd/t.

Paper P/148

There was no discussion of this paper.

Paper P/149 (presented by H. K. Hardy)

#### DISCUSSION

T. J. PASHOS (United States of America): First, the use of the word *standardization* seems premature at the present state of development of the AGR system. Would the author care to elaborate on the feasibility of standardization at this stage?

H. K. HARDY (United Kingdom): I think that our interpretation of the word *standardization* is covered in the written paper. We aim to make the best selection of fuel element designs and operating conditions and to investigate a limited number of designs over a limited range of operating conditions, which we believe to be the best.

T. J. PASHOS (United States of America): In the section entitled "Fuel temperatures and fission product gas release", it is stated that "fuel rating itself can vary over a wide range without much effect on generating costs". This is in contrast to the advantages offered by water-cooled reactors, in which high fuel ratings have

resulted in significant reductions in plant capital costs and in power generating costs. Will the AGR not be able to take advantage of the higher fuel ratings available with UO<sub>2</sub> fuels?

H. K. HARDY (United Kingdom): This question really calls for a very involved answer, because it's almost necessary to go into the results of parametric surveys of economic costs of power from AGRs, but briefly, as the rating is increased the economic cost falls slowly. We think that the rating of the WAGR is too low; with a higher rating we would get a more economic power station, but there is a limit which it is not worth exceeding. As you go to higher and higher ratings, you introduce features that militate against the economic value of the high ratings *per se*.

M. HUBERLANT (Belgium): Under what conditions does the nitrogen react with the steel of the can? Is temperature significant and has the reaction been reported for water-cooled reactors?

H. K. HARDY (United Kingdom): The phenomenon is temperature-dependent: the higher the temperature, the greater the rate of reaction. We know this from out-of-pile work which we have done in order to explore and to explain the phenomenon which we find in-pile. We have not seen the nitrogen reaction on elements arranged in water reactors, neither have we seen it in elements which have been steam-cooled at higher temperatures than occur in water reactors. The reason for this is very simple. In those cases where we have not seen the reaction, the fuel elements were good and the cans of good fuel elements contain no nitrogen. We saw the reaction on only a small number of cans, which were less than perfect because they contained a small amount of nitrogen that should not have been present.

#### Fast reactors

Paper P/238 (presented by R. E. Macherey)

#### DISCUSSION

B. R. T. FROST (United Kingdom): Referring to the discussion on cermet fuels in this paper, it may be of interest to note that work at Harwell, described in paper P/153, has shown that the techniques for the fabrication of UO<sub>2</sub>-stainless steel cermet plates and rods has been extended to Pu-containing cermets with few changes in the method. Such fuels have been irradiated in a sodium environment at a surface temperature of 650°C to burn-ups in excess of 10% heavy atoms, without failure.

Have you carried out any work on the fabrication and evaluation of Pu-containing cermets at compositions of interest in fast reactor application?

R. E. MACHEREY (United States of America): I am aware of no Pu-cermet fuel development designed specifically for fast reactor fuels. However, Reference 38 of the paper contains information on some current work.

\* Vol. 5, these proceedings.



B. R. T. FROST (United Kingdom): Bearing in mind the need to achieve high burn-up in fast reactor fuels, would you say what you consider to be the ideal chemical composition and density for UC-PuC fuel?

R. E. MACHEREY (United States of America): An ideal chemical composition for such fuel cannot be specified with any degree of certainty at present. However, the limits of single-phase structure can be used as guide lines, since free plutonium and higher carbides can lead to irradiation instability (free metal) and cladding or jacket incompatibility. We are naturally assuming that free carbon produced by fission combines with metallic fission products.

As regards density, one close to 90% of theoretical, or a little lower for the accommodation of solid fission products produced, would be desirable. However, the optimum density must be established experimentally. Considerations of safety and breeding efficiency argue, of course, in favour of a high density.

J. M. LEBLANC (Belgium): You say in your paper that to obtain a high negative Doppler coefficient, you need a homogeneous solid solution of  $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ . In view of the fact that vibration and shaping techniques are particularly suited to the fabrication of mixed oxide fuels for fast reactors, what would you consider to be the maximum permissible particle size of the  $\text{PuO}_2$  if the powders used consisted of a physical mixture of  $\text{UO}_2$  and  $\text{PuO}_2$ ?

R. E. MACHEREY (United States of America): With further reference to vibrating compaction techniques, I suggest you refer to the section on carbides in the paper. Mixed carbides were used only for fabrication development purposes and are not proposed as a fast reactor fuel. Apart from the question of the inherent safety provided by a negative Doppler effect, the solid solution (U, Pu)C could be adopted for improving the properties of the PuC component through dilution in UC. I cannot specifically answer the question as to what maximum particle size could be tolerated, either for the mixed oxides or the mixed carbides, though I know some calculations have been made.

F. S. MARTIN (United Kingdom):\* You state that (U, Pu) $\text{O}_2$ -sintered pellets meet specifications without grinding. What is the specification tolerance as a percentage of diameter? Since your green density is only

50%, shrinkage must be great and diameter control must be difficult. Would you please comment on this?

R. E. MACHEREY (United States of America): You will find complete details of the mixed oxide fuel in Reference 18 of the paper. As I recall, however, the tolerance is  $\pm 0.001$  in. This can be achieved by careful processing and is not particularly small ( $\approx 2\%$  in the 0.250 in diam pellet).

Paper P/58 (presented by P. Bussy)

#### DISCUSSION

J. H. KITTEL (United States of America):\* You point out in your paper that the U-Pu-Ti alloy compares favourably with the U-Pu-Mo alloy.

It has been reported, however, that U-Pu-Mo alloy is subject to severe damage by high temperature swelling when irradiated at temperatures of interest for fast reactors. Have you any information regarding the irradiation behaviour of U-Pu-Ti alloy, and if not, do you plan to conduct irradiation experiments on this alloy?

P. BUSSY (France): A series of U-Pu-Nb, U-Pu-Ti and U-Pu-Zr alloys is being irradiated in the EL3 at present, to enable us to evaluate the swelling and compare it with the results obtained during the first irradiations of unclad U-Pu-Mo alloys. The main features of the samples used in these tests are as follows:

- (a) As-cast alloys from the arc-furnace;
- (b) Composition: 75% U, 15% Pu and 10% M (M=Ti, Nb or Zr);
- (c) Irradiation temperatures: 450, 500, 550 and 600°C.

J. F. W. BISHOP (United Kingdom):\* In your paper, you report an observation of axial pellet ratcheting in pin R 20-7. Was an expansion gap provided between the pellets and the end spring when the element was fabricated?

P. BUSSY (France): No, this is in fact an irradiation effect. When the element is new, the spring is in contact with the last pellet of the column, on which it exerts a light pressure, thus keeping all the pellets in close contact.

\* This question was not read out at the meeting.

\* These questions were not read out at the meeting.

## Compte rendu de la séance 2.3

### Eléments combustibles: fabrication et expérience pratique

Président: S. Lawroski (Etats-Unis d'Amérique)

#### Réacteurs piscines

Mémoires P/485 et P/486 (présentés par C. T. de Freitas)

Ces mémoires n'ont pas fait l'objet d'une discussion.

#### Réacteurs refroidis par eau légère ou eau lourde

Mémoire P/442 (présenté par M. Huberlant)

Ce mémoire n'a pas fait l'objet d'une discussion.

Mémoire P/443

#### DISCUSSION

E. A. EVANS (Etats-Unis d'Amérique): La fabrication d'environ 14 t d'éléments combustibles céramiques U-Pu, analogues à ceux décrits par M. Leblanc a été réalisée sans incident aux Etats-Unis. L'augmentation du coût de fabrication due à l'utilisation du plutonium est inférieure à 10 %. Les tubes à eau et les autres types nouveaux d'éléments combustibles uranium-plutonium pour réacteurs thermiques en cours d'étude laissent espérer des coûts de fabrication encore plus faibles et des améliorations importantes dans les performances du combustible.

Les éléments combustibles de grande taille (la taille de ceux des réacteurs de puissance) à oxyde U-Pu, obtenus par martelage ou par compactage par vibration ont réussi à dépasser  $2 \times 10^{20}$  fissions/cm<sup>3</sup>. Les essais avec des éléments combustibles volontairement détériorés, ou détériorés en cours d'irradiation, n'ont pas révélé de problème catastrophique de perte d'oxyde ou d'absorption d'eau.

Les essais préliminaires d'irradiation de capsules contenant des oxydes et d'autres matériaux combustibles sous forme de poudre ou de pastilles n'ont révélé, jusqu'à des irradiations supérieures à  $50 \times 10^{20}$  fissions/cm<sup>3</sup>, aucune limitation fondamentale particulière aux combustibles céramiques contenant du plutonium.

J. M. LEBLANC (Belgique): Nous sommes d'accord, en principe, sur le chiffre de 10 % pour l'augmentation de prix que l'utilisation de plutonium entraîne, mais seulement pour des productions à grande échelle (plus de 10 t) de combustibles en oxyde d'uranium ou de plutonium.

W. CHERNOCK (Etats-Unis d'Amérique): Quel était le rapport du diamètre du thermocouple au rayon de l'élément combustible pour la mesure de la conducti-

bilité thermique hors pile? Le flux thermique pouvait-il être perturbé de façon significative par l'introduction

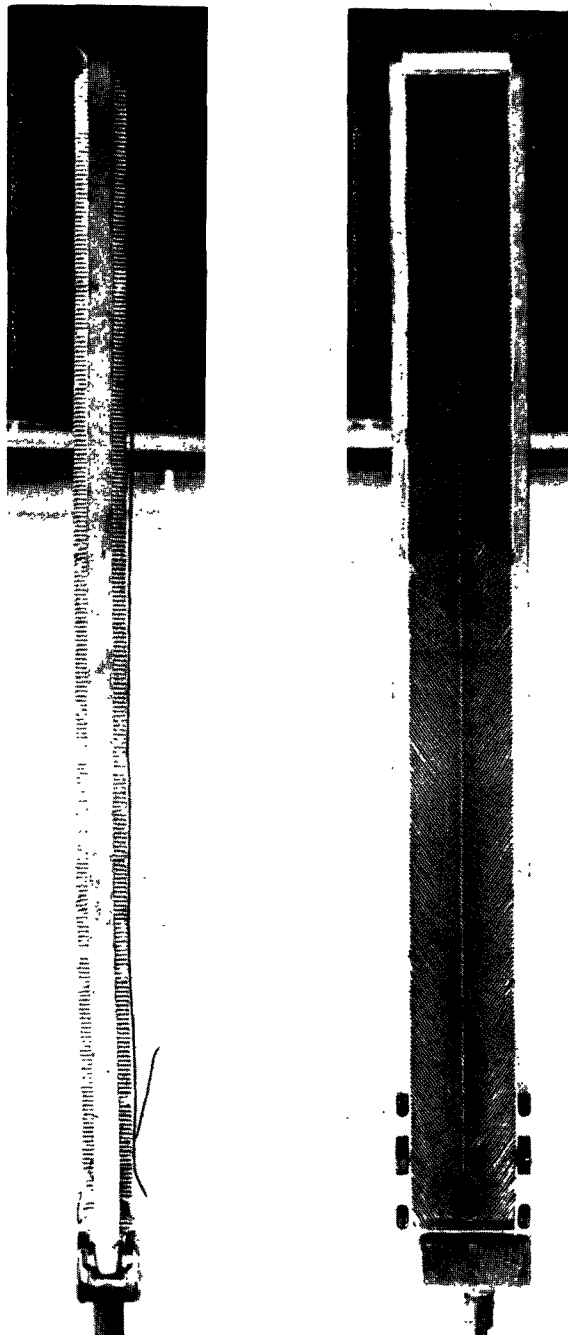


Figure 1. Élément combustible en barre plate

des thermocouples en position radiale dans le combustible ?

J. M. LEBLANC (Belgique): Le diamètre de l'extrémité du thermocouple était de 1 mm, celui des éléments de 20 mm. Le flux thermique était légèrement perturbé; les pertes thermiques par les thermocouples ont été estimées entre 3 et 4%.

Mémoire P/608 (présenté par H. Mogard)

#### DISCUSSION

W. CHERNOCK (Etats-Unis d'Amérique): A propos du dispositif d'écartement qui apparaît à la figure 3 pour les éléments combustibles de Marviken, quelle est la température de gaine estimée sous le dispositif d'écartement, et quelle est votre estimation de la température de gaine au-dessus de la pastille, immédiatement en aval du dispositif d'écartement, à l'endroit où vous pensez que les bulles de vapeur se fixent ?

H. MOGARD (Suède): Nous n'avons pas d'estimation sûre de la température pour ce nouveau dispositif, en cours d'étude expérimentale, qui a été conçu pour diminuer la tendance qu'avaient les bulles de vapeur à se fixer sur le dispositif d'écartement. Cependant, nous avons estimé que l'élévation de température dans la paroi de la gaine était voisine de 50°C du côté aval d'un ancien dispositif d'écartement essayé précédemment.

R. BOUSSARD (France): Comment la grille d'écartement des réacteurs de Marviken est-elle faite? Cette pièce exigeant des tolérances très serrées, je voudrais savoir si elle est moulée ou usinée.

H. MOGARD (Suède): La grille est faite avec des anneaux de Zircaloy-2, soudés à l'arc sous argon. C'est une méthode simple qui donne de faibles coûts de fabrication. On n'a pas besoin de tolérances serrées, parce que les fixations élastiques à trois points s'ajustent élastiquement aux barreaux de combustible.

S. NAYMARK (Etats-Unis d'Amérique): Je voudrais indiquer que nous n'avons observé de corrosion excessive sous aucun des dispositifs d'écartement des éléments combustibles de nos réacteurs, et cela pourra peut être dissiper certaines de vos craintes.

Vous estimez que l'écartement important entre les éléments combustibles facilite la fabrication du combustible, mais cet avantage peut être annulé par la faible puissance volumique que en résulte, et l'incidence correspondante sur l'investissement. Votre méthode d'écartement semble à l'opposé de celle qui a été utilisée pour les réacteurs canadiens à eau lourde (CANDU).

H. MOGARD (Suède): Votre seconde remarque ne s'applique pas, à mon avis, à un réacteur à eau lourde du type à caisson, que a de façon inhérente un rapport de surfaces modérateur-combustible plus élevé qu'un réacteur à eau légère. Il y a aussi un rapport de surfaces modérateur/combustible élevé pour le réacteur à eau lourde à tubes de force, mais on ne peut pas tirer

parti de ce fait dans un assemblage combustible ouvert parce que l'épaisseur de la paroi du tube de force augmente de façon prohibitive quand on augmente le diamètre de l'assemblage combustible.

Mémoire P/18 (présenté par A. J. Mooradian)

#### DISCUSSION

S. NAYMARK (Etats-Unis d'Amérique): Dans le réacteur CANDU, les exigences de l'économie de neutrons pour la gaine semblent imposer une gaine en zirconium qui ne soit pas auto porteuse. Les essais que nous avons faits aux Etats-Unis ont fait apparaître un bourrelet circulaire de la gaine aux interfaces des pastilles après irradiation et cyclage thermique du combustible (on a mesuré avec des profilomètres spécialement conçus des déformations plastiques de 0,0005 à 0,002 in, (0,0125 à 0,05 mm). La méthode normale de mesure par jauge micrométrique ne faisait pas apparaître ces bourrelets *locaux*). Ne craignez-vous pas que les forces qui produisent les déformations plastiques puissent provoquer des ruptures de gaine, spécialement quand le zirconium est fragilisé par irradiation ?

A. J. MOORADIAN (Canada): Ces bourrelets ont été remarqués et sont discutés dans la référence [8] du mémoire. Des milliers d'éléments irradiés présentent ce phénomène. Les bourrelets circonférentiels se forment au premier cycle de montée en puissance et persistent ensuite. Cependant, ce type de déformation n'est pas inquiétant parce qu'il n'y a pas de mécanisme de rochetage. Les éléments irradiés ont supporté des irradiations dépassant 10000 MWj/t et des centaines de cyclages de puissance, sans rupture par fatigue ou par d'autres mécanismes.

M. HUBERLANT (Belgique): Lorsque vous soudez par résistance des fils de Zircaloy sur la gaine, quelle est la séquence de travail pour les opérations de soudage, décapage et autoclavage, et lorsque vous brasez les dispositifs d'écartement entre les barreaux, quelle brasure utilisez-vous ?

A. J. MOORADIAN (Canada): La séquence est: décapage (du fil et de la gaine), soudage par résistance et autoclavage. La brasure est préparée en alliant du béryllium au Zircaloy.

J. A. STOHR (France): Pourquoi avez-vous changé le dispositif d'écartement, en remplaçant les fils utilisés initialement par de petites pièces brasées donnant une forme de grille ?

A. J. MOORADIAN (Canada): Les programmes d'étude des combustibles de type «C» et «D» ont été lancés en même temps. Les types «D» et «E» ont pour principal avantage d'interdire les frottements entre crayons, avec un coût de fabrication réduit et une amélioration de l'économie de neutrons par légère réduction de la teneur en Zircaloy. Cependant, nous sommes très satisfaits des résultats obtenus avec le combustible de type «C» et nous n'aurons probablement pas besoin des types «D» et «E» à cause du

frottement entre des crayons. On a fabriqué pour CANDU la totalité de la première charge en combustible de type «C». Si les résultats statistiques obtenus en pile indiquent qu'il y a un problème, on pourra remplacer le type «C» par le type «E» ou une modification de ce type.

G. PACKMAN (Royaume-Uni): Pourriez-vous dire quelques mots des problèmes hydrauliques et thermiques que se posent aux jonctions entre les grappes? Est-il nécessaire que les grappes soient alignées par rotation relative?

A. J. MOORADIAN (Canada): La conception thermique et hydraulique des grappes de combustible permet de les placer dans le réacteur avec une orientation radiale quelconque.

Pour l'extrémité de l'élément, on peut protéger le bouchon contre la chaleur de la dernière pastille soit par un disque isolant céramique soit par refroidissement du bouchon, conçu à cet effet. Les deux méthodes sont utilisables. Nous avons choisi la méthode par refroidissement, parce qu'elle nous donnait le plus faible coût global pour le combustible.

R. BOUSSARD (France)\*: Pourriez-vous indiquer quelle fraction du coût total du combustible du réacteur CANDU représente la fabrication des assemblages de crayons, par comparaison avec le combustible (UO<sub>2</sub>) lui-même?

A. J. MOORADIAN (Canada)\*: Le combustible de CANDU a été fabriqué dans le cadre d'un contrat global, et je ne dispose pas d'éléments de prix détaillés. Je pense que les pastilles de UO<sub>2</sub> (y compris le prix de l'uranium) représentent environ la moitié du coût total de l'assemblage fini.

S. NAYMARK (Etats-Unis d'Amérique)\*: Y a-t-il une chambre d'expansion pour les gaz de fission dans les éléments combustibles de CANDU?

A. J. MOORADIAN (Canada): Nous ne prévoyons pas de chambre spéciale dans l'élément combustible pour les gaz de fission dégagés. Toutefois, il y a suffisamment d'espace disponible représenté par le jeu prévu au chargement, l'incurvation des pastilles et la porosité pour abaisser de façon nette la pression des gaz de fission sans qu'il y ait déformation de la gaine.

N. I. BULEEV (URSS)\*: Votre communication fait mention d'une température critique de 150°C pour le Zircaloy. Avez-vous étudié la distribution de l'hydrogène et la cinétique des phénomènes de diffusion à cette température?

A. J. MOORADIAN (Canada): Oui, Sawatsky a fait de nombreuses études sur la diffusion de l'hydrogène\*\*. Elles indiquent que l'hydrogène en solution diffusera au cours d'une exposition de longue durée avec un gradient de température. Dans le cas du combustible, on trouve que la teneur en hydrogène est plus élevée dans les parties froides du Zircaloy, telles que les fils

entourant les crayons et les extrémités froides des bouchons.

### Réacteurs refroidis par gaz

Mémoire P/60 (présenté par M. Salessé)

#### DISCUSSION

J. W. HUGHES (Royaume-Uni): En raison de l'expérience acquise au Royaume-Uni sur les gaines à ailettes en chevrons j'ai lu avec intérêt dans ce mémoire que des gaines comportant de grandes ailettes minces se déformaient au cyclage thermique. Cette déformation est-elle de nature voisine de celle qui est décrite dans le mémoire P/147 où les ailettes se touchaient au centre du quadrant?

Je suppose que la saignée profonde usinée parallèlement à l'axe de la gaine, à la moitié du quadrant, que l'on voit sur la figure 1 élimine les tensions en ce point et permet de conserver des ailettes peu déformées. Cependant, je serais heureux de savoir si l'ailette, qui n'est pas soutenue dans cette région, se courbe sous l'action du courant gazeux, et quelle est l'importance de cette courbure.

A propos de l'élément annulaire, je pense aussi, d'après les résultats que nous avons obtenus, qu'il y a peu de risques de voir la gaine se détacher de l'uranium à la température de fonctionnement et dans les conditions de pression du réacteur. Dans ce cas, le transfert de chaleur à l'interface, qui a lieu en grande partie par conduction métal-métal, ne devrait pas dépendre de façon critique de la température et, sur ce plan tout au moins, le problème de l'équilibre thermique ne devrait pas être très important. Est-ce que les mouvements relatifs des gaines internes et externes pendant le cyclage thermique, entraînant la déformation des bouchons et des supports d'éléments, ne risquent pas de poser un problème plus sérieux?

G. JEANPIERRE (France): Les déformations des ailettes pendant le cyclage thermique sont effectivement analogues à celles qui sont décrites dans le mémoire P/147, tout au moins avec un certain type d'ailette appelé à *flancs plans* (ailettes rectilignes).

Nous n'avons pas eu de difficultés provenant de la déformation des ailettes en l'absence de l'effet du gaz chaud en mouvement. Il faut ajouter que les ailettes sont conçues pour avoir une bonne résistance et sont relativement courtes.

Le problème de la réaction entre les gaines et les bouchons au cours du cyclage thermique est toujours en cours d'étude. Grâce aux rainures de fixation dans l'uranium, nous n'avons pas rencontré de difficultés au cours de cette étude.

P. MURRAY (Royaume-Uni): Pouvez-vous donner quelques détails sur l'expérience d'irradiation obtenue avec les éléments combustibles tubulaires? Pouvez-vous aussi parler des changements du débit gazeux qui peuvent se produire durant la vie d'un tel élément combustible, et de leurs conséquences sur les efforts supportés par la gaine et son endurance?

\* Ces questions n'ont pas été posées en séance.

\*\* Sawatsky, A., AECL-1323 et J. Nucl. Mater., 2, 321 (1960).  
Sawatsky, A., et Vogt, E., AECL-1411.

M. SALESSE (France): Nous commençons seulement à irradier des éléments tubulaires refroidis intérieurement et extérieurement dans PÉGASE et EDF2 et n'avons donc pas encore acquis d'expérience à ce sujet. Mais tous les *matériaux* qui composent ces éléments ont subi des essais d'irradiation nombreux et se sont révélés satisfaisants. Nos alliages d'uranium, en particulier, ont été irradiés sous forme de tubes fermés dans EL3, G2 et G3.

J. L. GILLAMS (Royaume-Uni): Vous avez expliqué que le coût de fabrication des éléments combustibles tubulaires de grand diamètre devrait être inférieur, par kilogramme d'uranium contenu, à celui du combustible EDF2 de plus faible diamètre. Pensez-vous aussi que la coût de fabrication de tels éléments tubulaires sera sans doute inversement proportionnel à la section, comme l'indique par exemple le mémoire P/124.\*

M. SALESSE (France): Tout ce que l'on peut dire au stade actuel de nos études, c'est que le coût de fabrication diminue quand la section croît.

Mémoire P/147 (présenté par T. J. Heal)

Ce mémoire n'a pas fait l'objet d'une discussion.

Mémoire P/560 (présenté par T. J. Heal)

#### DISCUSSION

J. W. HUGHES (Royaume-Uni)\*: Vous avez parlé de l'expérience d'irradiation en cours sur l'élément combustible en barreau plat. Cet élément est étudié par le Nuclear Power Group (NPG) depuis le début de 1961 et consiste en une plaque d'uranium naturel de 1,4 cm d'épaisseur, 9,6 cm de largeur et 122 cm de longueur, gainée en alliage Magnox A12 (voir figure 1). Il est conçu de façon que les éléments puissent être empilés dans un canal; il a une surface de transfert de chaleur à chevrons; il est soutenu de façon continue sur les bords par des rainures usinées dans le canal de graphite. Ses performances sont décrites dans le mémoire P/124\*\*.

Des éléments de ce type, mis au point conjointement par la UKAEA et le NPG, sont en cours d'irradiation dans un réacteur de Chapelcross. En raison du diamètre relativement faible des canaux disponibles, on utilise un élément de longueur réduite, mais encore représentatif. La plaque d'uranium a 1,4 cm d'épaisseur, 7,4 cm de large et 91 cm de long.

Huit canaux, contenant chacun six éléments en uranium naturel, et trois canaux, contenant chacun un seul élément enrichi de façon à obtenir une puissance spécifique d'environ 7,25 MW/t, ont été chargés dans le réacteur. Ils fonctionnent avec une température de gaine maximale de 460°C et se comportent de façon très satisfaisante après avoir passé près d'un an en pile. Les éléments à forte puissance spécifique approchent maintenant 2000 MWj/t, et les canaux à uranium naturel ont une irradiation moyenne de 600 MWj/t,

avec une irradiation pour l'élément le plus irradié de 800 MWj/t.

On a déchargé des éléments périodiquement en vue de les inspecter. L'examen détaillé n'a pas encore eu lieu, mais l'inspection visuelle d'un élément a montré qu'il était en bon état, bien que courbé. On s'attendait à une courbure de l'élément, car les temps de doublement sont de l'ordre de 300 heures. On n'a eu aucune difficulté à extraire l'élément du canal, et on n'a observé aucune diminution de ses performances.

Nous espérons que cette expérience nous fournira d'autres renseignements utiles, même quand les irradiations dépasseront 4500 MWj/t.

Mémoire P/148

Ce mémoire n'a pas fait l'objet d'une discussion.

Mémoire P/149 (présenté par H. K. Hardy)

#### DISCUSSION

T. J. PASHOS (Etats-Unis d'Amérique): L'utilisation de terme *normalisation* me semble prématurée au stade actuel de développement du système AGR, L'auteur pourrait-il préciser les possibilités de *normalisation* à ce stade?

H. K. HARDY (Royaume-Uni): Je crois que l'interprétation que nous donnons au terme *normalisation* est précisée dans le texte du mémoire. Notre but est de choisir les meilleurs types d'éléments combustibles et les meilleures conditions de fonctionnement, et d'étudier un nombre limité de projets concernant un domaine limité de conditions de fonctionnement, qui nous semblent les meilleures.

T. J. PASHOS (Etats-Unis d'Amérique): Dans la section traitant de la température du combustible et dégagement des produits de fission gazeux il est dit que la puissance spécifique du combustible peut varier dans de grandes limites sans affecter sérieusement les coûts de production d'énergie. Ceci est en contraste avec les avantages présentés par les réacteurs à eau, pour lesquels des puissances spécifiques élevées du combustible ont conduit à des réductions importantes des investissements et des coûts de production d'énergie. L'AGR ne pourra-t-il pas tirer parti des puissances spécifiques élevées permises par les combustibles en UO<sub>2</sub>?

H. K. HARDY (Royaume-Uni): Cette question demande en fait une réponse très détaillée, car il serait nécessaire d'exposer les résultats des études paramétriques sur le coût de l'énergie des AGR; on peut dire brièvement que le coût décroît lentement quand on augmente la puissance spécifique. Nous pensons que la puissance spécifique de l'AGR est trop faible; une puissance spécifique plus élevée donnerait une centrale plus économique, mais il y a une limite qu'il est sans intérêt de dépasser. Quand on augmente les puissances spécifiques, on introduit des facteurs qui limitent l'avantage économique que présente la puissance spécifique élevée considérée isolément.

\* Voir les présents Actes, vol. 5.

\*\* Ces observations n'ont pas été faites en séance.

M. HUBERLANT (Belgique): Dans quelles conditions l'azote réagit-il avec l'acier de la gaine? L'influence de la température est-elle importante, et a-t-on signalé cette réaction pour des réacteurs à eau?

H. K. HARDY (Royaume-Uni): Le phénomène dépend de la température: la vitesse de réaction croît avec la température. Ceci ressort d'études hors pile que nous avons faites pour explorer et expliquer le phénomène observé en pile. Nous n'avons pas de réaction avec l'azote sur des éléments placés dans des réacteurs à eau, ni sur des éléments refroidis par de la vapeur à des températures supérieures à celles des réacteurs à eau. La raison en est très simple. Dans les cas où nous n'avons pas observé de réaction, les éléments combustibles étaient très bons, et les gaines des bons éléments combustibles ne contiennent pas d'azote. Nous n'avons observé de réaction que sur un petit nombre de gaines qui étaient loin d'être parfaites car elles contenaient une petite quantité d'azote qui n'aurait pas de être présent.

### Réacteurs à neutrons rapides

Mémoire P/238 (présenté par R. E. Macherey)

#### DISCUSSION

B. R. T. FROST (Royaume-Uni): A propos de la discussion sur les combustibles cermet contenue dans ce mémoire, il peut être intéressant d'indiquer que les travaux effectués à Harwell, qui sont décrits dans le mémoire P/153 ont montré que les techniques de fabrication des plaques et des barres cermet  $UO_2$ -acier inoxydable ont pu être utilisées avec de faibles modifications pour les cermets contenant du plutonium. De tels combustibles ont été irradiés dans du sodium à une température de surface de  $650^\circ C$  et ont atteint sans incident des taux de combustion dépassant 10 % des atomes lourds.

Avez-vous étudié la fabrication et l'évaluation des cermets contenant du plutonium avec des composition intéressantes pour les réacteurs rapides?

R. E. MACHEREY (Etats-Unis d'Amérique): Je ne suis pas au courant d'études sur les combustibles cermets à plutonium spécifiquement conçus comme combustibles pour réacteurs rapides. Cependant, la référence 38 du mémoire contient des renseignements sur certaines études en cours.

B. R. T. FROST (Royaume-Uni): Compte tenu de la nécessité d'arriver à des taux de combustion élevés dans les combustibles des réacteurs rapides, quelles seraient à votre avis la composition chimique et la densité idéales pour le combustible UC-PuC?

R. E. MACHEREY (Etats-Unis d'Amérique): Il est impossible de définir actuellement avec certitude une composition chimique idéale pour un tel combustible. Cependant, on peut être guidé par les limites de la structure à une seule phase, car du plutonium libre et des carbures supérieurs peuvent entraîner une instabilité sous irradiation (métal libre) et une incompatibilité avec la gaine. Nous supposons naturelle-

ment que le carbone libre produit par la fission se combine aux produits de fission métalliques.

Pour la densité, une densité voisine de 90 % de la densité théorique, ou légèrement inférieure pour permettre la répartition des produits de fission solides, semble souhaitable. Cependant la densité optimale doit être établie expérimentalement. Les considérations de sécurité et d'efficacité de surgénération viennent à l'appui d'une densité élevée.

J. M. LEBLANC (Belgique): Vous dites dans votre mémoire que pour avoir une valeur élevée du coefficient Doppler négatif, il faut une solution solide homogène  $UO_2$ - $PuO_2$ . Les méthodes de vibration et de mise en forme étant particulièrement bien adaptées à la fabrication des combustibles à oxyde mixte ( $UO_2$  et  $PuO_2$ ) pour les réacteurs rapides, quelle serait à votre avis la taille maximale admissible des particules de  $PuO_2$  si les poudres utilisées sont des mélanges physiques de  $UO_2$  et  $PuO_2$ ?

R. E. MACHEREY (Etats-Unis d'Amérique): Pour les techniques de compactage par vibration, je vous suggère de vous référer à la section du mémoire qui traite des carbures. Les carbures mixtes n'ont été utilisés que pour mettre au point la fabrication et ne sont pas envisagés comme combustibles de réacteurs rapides. En dehors de la question de la sécurité intrinsèque que donne un effet Doppler négatif, la solution solide (U,Pu)C pourrait servir à améliorer les propriétés de PuC par dilution dans UC. Je ne peux pas répondre spécifiquement à la question sur la taille maximale admissible pour les particules, qu'il s'agisse d'oxydes mixtes ou de carbures mixtes, mais je sais que l'on a fait quelques calculs.

F. S. MARTIN (Royaume-Uni)\*: Vous dites que les pastilles frittées de (U,Pu) $O_2$  satisfont aux spécifications sans polissage. Quelle est la tolérance de spécification en fonction du diamètre? Comme la densité avant frittage est seulement de 50 %, le rétrécissement doit être important et le contrôle du diamètre doit être difficile. Pourriez-vous faire quelques commentaires à ce sujet?

R. E. MACHEREY (Etats-Unis d'Amérique): Vous trouverez des détails complets sur le combustible en oxyde mixte dans la référence [18] du mémoire. Autant que je m'en souviens, la tolérance est de 0,001 in (0,025 mm). On peut l'obtenir par un traitement soigneux et cette tolérance n'est pas spécialement petite (environ 2 % pour les pastilles de 0,250 in (6,25 mm) de diamètre).

Mémoire P/58 présenté (par P. Bussy)

#### DISCUSSION

J. H. KITTEL (Etats-Unis d'Amérique): Vous indiquez dans votre communication que l'alliage U-Pu-Ti se compare favorablement à l'alliage U-Pu-Mo.

\* Cette question n'a pas été posée en séance.

On a pourtant signalé que l'alliage U-Pu-Mo subit des dégâts importants par gonflement à haute température quand on l'irradie aux températures intéressantes pour les réacteurs rapides. Avez-vous des renseignements sur le comportement à l'irradiation de l'alliage U-Pu-Ti, sinon, envisagez-vous des expériences d'irradiation sur cet alliage?

P. BUSSY (France): Une série d'alliages U-Pu-Nb, U-Pu-Ti et U-Pu-Zr est en cours d'irradiation dans EL3, pour nous permettre d'évaluer le gonflement et de le comparer aux résultats obtenus au cours des premières irradiations d'alliages non gainés U-Pu-Mo. Les caractéristiques principales des échantillons utilisés dans ces essais sont les suivantes:

a) Alliages au four à arc bruts de coulée;

b) Composition: 75 % U, 15 % Pu et 10 % M (M = Ti, Nb ou Zr);

c) Températures d'irradiation: 450, 500, 550 et 600°C.

J. F. W. BISHOP (Royaume-Uni)\*: Dans votre mémoire, vous dites avoir observé un rochetage axial des pastilles dans l'aiguille R 20-7. Y avait-il un volume libre entre les pastilles et le ressort d'extrémité au moment de la fabrication de l'élément?

P. BUSSY (France): Non, il s'agit d'un effet de l'irradiation. Quand l'élément est neuf, le ressort est au contact de la dernière pastille de la colonne, sur laquelle il exerce une pression légère, assurant ainsi un contact étroit de toutes les pastilles.

\* Cette question n'a pas été posée en séance.

## Протокол заседания 2.3

### Изготовление тепловыделяющих элементов и опыт их эксплуатации

Председатель: С. Лавровский (США)

#### Реакторы погружного типа

Доклады P/485 и P/486 (представил К. Т. де Фруата)

По этим докладам обсуждения не было.

#### Реакторы, охлаждаемые обычной и тяжелой водой

Доклад P/442 (представил М. Хуберлант)

По этому докладу обсуждения не было.

Доклад P/443

### ДИСКУССИЯ

Э. А. ЭВАНС (США): Возможность безопасного изготовления около 14 т твэлов с U — Pu керамическим горючим, подобных описанным г-ном Лебланом, была показана в США. Увеличение стоимости изготовления при переходе к производству твэлов с плутониевым горючим составляет менее 10%. Изучаемые в настоящее время трубчатые твэлы для водяных реакторов и другие новые конструкции U — Pu твэлов,

по-видимому, позволят еще более снизить стоимость изготовления и заметно улучшить рабочие характеристики горючего.

Большие для энергетического реактора твэлы с U — Pu окисным горючим, изготовленные ротационной ковкой или с применением виброуплотнения, успешно проработали до выгорания более  $2 \cdot 10^{20}$  делений/см<sup>3</sup>. Испытания твэлов с намеренно созданными дефектами или твэлов, поврежденных во время работы, не привели к возникновению каких-либо проблем, связанных с недопустимым вымыванием горючего или просачиванием воды.

Опыты по предварительному облучению капсул, содержащих окисное и другое горючее в виде порошков или таблеток дозой более  $50 \cdot 10^{20}$  делений/см<sup>3</sup>, не выявили каких-либо существенных недостатков, которые отличали бы плутониевое керамическое горючее.

Ж. М. ЛЕБЛАН (Бельгия): В принципе мы согласны с цифрой 10%, характеризующей увеличение стоимости изготовления вследствие перехода к применению плутониевого горючего, но это справедливо лишь для крупного промышленного производства уранового или плутониевого окисного горючего (свыше 10 т).

У. П. ЧЕРНОК (США): Каково отношение диаметра термонары к радиусу твэла при измерении теплопроводности вне реактора? Отмечалось ли значительное искажение теплового

Доклад P/608 (представил Х. Могард)

### ДИСКУССИЯ

У. П. ЧЕРНОК (США): Вопрос относится к размещению показанных на рис. 3 разделительных прокладок для тепловыделяющих сборок марвикенского реактора. Какова расчетная температура оболочки в участках под прокладкой и над таблеткой, расположенной непосредственно после разделительной прокладки, то есть в месте, где предполагается прилипание пузырька пара?

Х. МОГАРД (Швеция): У нас нет надежных расчетов температуры для этой новой схемы размещения разделительных прокладок при данном экспериментальном исследовании, которое проводилось с целью максимального снижения склонности пузырьков пара к прилипанию к деталям разделительного устройства. Однако мы высчитали, что при испытывавшейся ранее старой схеме размещения разделительных прокладок повышение температуры стенки оболочки твэла в участке под прокладкой должно составлять приблизительно  $50^{\circ}\text{C}$ .

Р. БУССАР (Франция): Как изготавливается разделительная решетка для марвикенских реакторов? Поскольку размеры должны быть выдержаны с очень высокой точностью, хотелось бы знать, применяется ли отливка или механическая обработка.

Х. МОГАРД (Швеция): Разделительная решетка изготавливается из колец из циркалоя-2, скрепленных аргоно-дуговой сваркой. Этот способ прост, и стоимость изготовления невелика. Точного соблюдения размеров не требуется, так как три пружинящих кольца сами обладают достаточной упругостью и всегда плотно охватывают отдельные стержневые элементы, обеспечивая их правильную центровку.

С. НЕЙМАРК (США): Для того чтобы рассеять некоторые из высказанных опасений, я должен заметить, что в наших реакторах ни одна из разделительных прокладок не подвергалась чрезмерной коррозии.

Вы заявили о преимуществах изготовления тепловыделяющей сборки с широкими промежутками между твэлами, но это преимущество может быть аннулировано благодаря возникающей низкой удельной мощности на единицу объема активной зоны реактора и увеличения в результате этого капитальных затрат. Ваши представления о выборе промежутков между твэлами, по-видимому, совершенно противоположны использованным в канадских тяжеловодных реакторах (CANDU).

Х. МОГАРД (Швеция): По моему мнению, Ваше второе замечание является неправильным применительно к тяжеловодному реактору с корпусом под давлением. Такой реактор характеризуется более высоким отношением объема замедлителя к объему горючего, чем



Рис. 1. Тепловыделяющий элемент с плоским стержневым сердечником

потока вследствие введения в горячее термонапар, располагающихся в радиальных направлениях?

Ж. М. ЛЕБЛАН (Бельгия): Диаметр наконечника термонапары составлял 1 мм, диаметр стержней 20 мм.

Искажение теплового потока было невелико, так как потери тепла за счет утечки по термонапарам по расчетам должны были составлять 3—4%.



реактор на обычной воде. Большое отношение объема замедлителя к объему горючего также характерно и для тяжеловодного реактора с трубами под давлением, однако это благоприятное обстоятельство в случае открытой тепловыделяющей сборки использовать не удастся, ибо по мере увеличения диаметра тепловыделяющей сборки толщина стенки у трубы под давлением возрастает до недопустимых значений.

Доклад P/18 (представил А. Дж. Мурадиан)

## ДИСКУССИЯ

С. НЕЙМАРК (США): В случае реактора CANDU необходимость достижения экономии нейтронов за счет материала оболочки твэлов привела к отказу от использования несущих циркониевых оболочек. Проведенные в США испытания в рабочих условиях показали, что в результате облучения и термических циклов у поверхности раздела между соседними таблетками образуются круговые складки. Пластические деформации от 0,0127 до 0,0508 мм были определены с помощью специально сконструированных профилометров. Обычный микрометр не обнаруживал эти локальные складки. Не беспокоит ли Вас то обстоятельство, что силы, вызывающие пластическую деформацию, могут привести к повреждению оболочки, особенно при охрупчивании циркония под влиянием облучения.

А. Дж. МУРАДИАН (Канада): Это образование складок было отмечено и обсуждено в отдельной работе<sup>8</sup>, упоминавшейся в нашем докладе. Подобное явление наблюдалось буквально на тысячах облученных твэлов. Образование круговых складок происходит при первом цикле выведения на расчетную мощность, и эти складки сохраняются в дальнейшем. Однако такие складки не вызывают опасений, потому что во время работы отсутствуют явления, обусловленные механизмом термического хруповика. Облученные твэлы выдерживали выгорание свыше 10 000 Мвт·сутки/т U, подвергались воздействию сотен термических циклов и при этом не наблюдалось выходов из строя ни вследствие усталостных явлений, ни каких-либо других механизмов.

М. ХУБЕРЛАНТ (Бельгия): При контактной сварке циркониевой проволоки с оболочкой в какой последовательности осуществлялись операции сварки, травления, автоклавирования и какой припой используется при припайивании разделительных прокладок между стержнями?

А. Дж. МУРАДИАН (Канада): Последовательность операций такая: травление (проволоки и оболочки), контактная сварка и автоклавирование. В качестве припоя использовали сплав бериллия с цирконием.

Дж. А. СТОР (Франция): Почему Вы изме-

нили конструкцию разделительных прокладок, заменив первоначально применявшиеся проволоки небольшими прокладками, впаиваемыми в решетку?

А. Дж. МУРАДИАН (Канада): Программа разработки твэлов типов «С» и «D» была начата одновременно. Основным преимуществом твэлов типов «D» и «E» является отсутствие возможности механического задиранья поверхности элементов при одновременном сокращении стоимости изготовления и улучшении экономии нейтронов за счет небольшого уменьшения количества циркония. Однако практика эксплуатации твэлов типа «С» дала превосходные результаты, и возникло сомнение в необходимости использования твэлов типов «D» и «E» с целью устранения механического задиранья поверхности. Полная начальная загрузка твэлов типа «С» была изготовлена для реактора CANDU. Если анализ результатов работы реактора покажет наличие переменных проблем, то твэлы типа «С» можно будет заменить на твэлы типа «E» или другой модернизированной конструкции.

Г. ПЭКМЕН (Соединенное Королевство): Не могли бы Вы что-либо сказать о проблемах прохождения гидравлических и тепловых потоков в местах соединений пучков стержней, и нужно ли определенным образом ориентировать пучки, поворачивая их относительно друг друга?

А. Дж. МУРАДИАН (Канада): Схема теплоотвода и гидравлические параметры конструкции позволяют загружать пучки стержней в реактор повернутыми на произвольный угол вокруг продольной оси.

Торцевая заглушка на конце твэла или может быть защищена от горячего центра последней таблетки горючего керамическим изолирующим диском, или может быть сделана охлаждаемой. Возможны оба варианта. В данном случае мы использовали охлаждаемую конструкцию, поскольку это обеспечило наименьшие общие затраты на загрузку горючего.

Р. БУССАР (Франция)\*: Нельзя ли узнать, какая часть из общих затрат на изготовление топливной загрузки для реактора CANDU приходится на производство тепловыделяющих сборок, если сравнить со стоимостью изготовления самого горючего (UO<sub>2</sub>)?

А. Дж. МУРАДИАН (Канада): Поскольку загрузка для реактора CANDU изготовлялась по контракту с заранее оговоренной суммарной стоимостью, то я не располагаю данными о размерах отдельных статей расходов. Но я могу предположить, что стоимость таблеток из UO<sub>2</sub> (включая стоимость урана) должна составлять почти половину общей стоимости полностью изготовленной сборки.

С. НЕЙМАРК (США)\*: Имеется ли в тепло-

\* Этот вопрос не был поставлен на заседании.

выделяющих элементах для реактора CANDU какое-нибудь пространство для сбора газообразных продуктов деления?

**А. Дж. МУРАДИАН (Канада):** Никакого специального пространства для сбора газообразных продуктов деления в твэлах не предусмотрено.

Однако внутри твэла имеется достаточное пространство в виде зазоров, необходимых для загрузки, углублений на торцевых поверхностях таблеток и пористости, чтобы в достаточной мере снизить давление газообразных продуктов деления и тем самым воспрепятствовать растяжению оболочки.

**Н. И. БУЛЕЕВ (СССР)\*:** В статье упоминается критическая температура для циркалоя, равная 150°С. Изучали ли Вы распределение водорода и кинетику диффузионных процессов при этой температуре?

**А. Дж. МУРАДИАН (Канада):** Да, многочисленные исследования диффузии водорода были проведены Заватским\*\*. Они показали, что растворенный водород при продолжительных выдержках диффундирует в направлении температурного градиента. Для твэлов было установлено, что в более холодных деталях из циркалоя, таких, как намотанная дистанционирующая проволока и охлаждаемые бортики торцевых колпачков, концентрация водорода оказывается выше.

## Реакторы с газовым охлаждением

Доклад P/60 (представил М. Салес)

### ДИСКУССИЯ

**Дж. У. ХЬЮЗ (Соединенное Королевство):** Имея в виду английский опыт в использовании оболочек с шевронными ребрами, я с интересом прочитал в докладе о деформировании оболочек с высокими тонкими ребрами под действием термических циклов. Одинакова ли природа происходящей деформации и деформации, описанной в докладе P/147 для того случая, когда ребра сходятся в центре грани?

Я полагаю, что глубокая канавка, вырезанная вдоль оболочки посередине между соседними плоскими гранями, располагающимися в этом же квадранте, как показано на рис. 1, ликвидирует напряжения на этом участке и ребра остаются относительно недеформированными. Однако интересно было бы узнать, изгибается ли на этом участке лишнее дополнительной опоры ребро под напором газового потока, и если да, то в какой степени?

Что касается кольцевого элемента, то на ос-

нове проведенной нами работы можно согласиться, что при рабочей температуре и давлении в реакторе угроза отставания оболочки от урана невелика. Поскольку это так, то теплопередача через поверхность раздела, осуществляющаяся в основном за счет теплопроводности от металла к металлу, не будет слишком сильно зависеть от абсолютного значения температуры, и в связи с этим проблема установления теплового равновесия не должна рассматриваться как задача первостепенной важности. Не возникает ли в данном случае более трудная проблема, связанная с относительными перемещениями внутренней и внешней оболочек во время температурных циклов и с обусловленной этим деформацией торцевых колпачков и опоры элемента?

**Г. ЖАНПЬЕР (Франция):** Если я не ошибаюсь, деформации ребер при термических циклах действительно напоминают описанные в докладе P/147; во всяком случае это справедливо для оболочек с ребрами определенной конструкции, известных под названием секторных оболочек с продольными перегородками и прямыми ребрами.

У нас не было никаких затруднений из-за деформации ребер, если только она не оказывала влияния на поток горячих газов. Следует добавить, что ребра были рассчитаны на соответствующую нагрузку и имели относительно небольшую длину.

Проблема возникновения усилий между оболочками и торцевыми колпачками во время термических циклов все еще изучается. В результате введения фиксирующих канавок в уране мы не встретили никаких затруднений во время этого исследования.

**П. МЕРРЕЙ (Соединенное Королевство):** Не могли бы Вы привести более подробные данные относительно облучения кольцевых твэлов, а также рассказать об изменениях газового потока, которые могут возникать за время всего срока службы такого твэла, и об осложнениях, связанных с возникновением напряжений в оболочке и с выносливостью оболочки?

**М. САЛЕС (Франция):** Мы только начинаем облучать охлаждаемые изнутри и снаружи кольцевые твэлы в реакторах PEGASE и EDF-2 и поэтому еще не располагаем никаким опытом. Однако все материалы, из которых изготовлены эти элементы, подвергались интенсивному облучению и оказались вполне удовлетворительными. В частности, наши урановые сплавы в виде закупоренных труб облучались в реакторах EL-3, G-2 и G-3.

**Дж. Л. ДЖИЛЭМС (Соединенное Королевство):** Вы объясняли, что, согласно предположениям, стоимость изготовления кольцевых твэлов большого диаметра будет ниже в расчете на килограмм содержащегося в них урана, чем стоимость изготовления твэлов с меньшим диаметром, предназначенных для реактора EDF-2.

\* Этот вопрос не был поставлен на заседании.

\*\* A. Sawatsky AECL-1323; J. Nucl. Mater. 2, 321 (1960); A. Sawatsky and E. Vogt AECL 1411.

Согласны ли Вы с тем положением, что стоимость изготовления кольцевых твэлов скорее всего должна изменяться обратно пропорционально площади поперечного сечения, как это показало, например, в докладе P/124?\*

М. САЛЕС (Франция): Все, что можно сказать на настоящей стадии нашего исследования, сводится к тому, что стоимость изготовления снижается по мере увеличения площади поперечного сечения.

Доклад P/147 (представил Т. Дж. Хил)

По этому докладу обсуждения не было.

Доклад P/560 (представил Т. Дж. Хил)

### ДИСКУССИЯ

Дж. У. ХЬЮЗ (Соединенное Королевство)\*\*: Вы упоминали о проводимых экспериментах по облучению твэлов с плоским стержневым сердечником. Этот твэл разрабатывается почти с начала 1961 г. и представляет собой стержень из природного урана толщиной 1,4 см, шириной 9,6 см и длиной 122 см, заключенный в оболочку из сплава магнокс-A12 (см. рис. 1). Твэлы сконструированы таким образом, что их можно устанавливать в канале один над другим; твэл имеет поверхность теплопередачи, снабженную шевронными ребрами, и своими краями вставляется в пазы, приделанные в графитовом канале. Рабочие характеристики такого твэла были описаны в докладе P/124\*.

Твэлы этого типа, разработанные совместно Управлением по атомной энергии и группой ядерной энергетики, сейчас облучаются в Чэпелкросском реакторе. Из-за относительно небольшого диаметра имеющихся каналов были использованы твэлы сокращенной, хотя и довольно значительной ширины. Урановый стержень имеет толщину 1,4 см, ширину 7,4 см и длину 91 см.

В реактор было загружено восемь капалов, каждый из которых содержал шесть твэлов с природным ураном, а в три канала реактора было загружено по одному твэлу с обогащением, обеспечивающим энерговыделение около 7,25 Мвт/г. Твэлы эксплуатируются при максимально допустимой температуре оболочки 460°С и продолжают работу вполне удовлетворительно почти после года пребывания в реакторе. Твэлы с высоким энерговыделением в настоящее время почти достигли выгорания 2000 Мвт·сутки/г, а для твэлов с природным ураном среднее выгорание составляет 600 Мвт·сутки/г, максимальное — 800 Мвт·сутки/г.

\* Настоящее издание, т. 5.

\*\* Это выступление не зачитывалось на заседании.

Твэлы периодически выгружаются для осмотра. Подробное изучение еще не проводилось, но визуальный осмотр одного элемента показал, что он находится в хорошем состоянии, хотя и изогнулся. Возникновение изгиба не было неожиданностью, поскольку время удвоения составляло около 300 ч. При извлечении твэла из канала не наблюдалось никаких трудностей, а также не обнаружено и какого-либо ухудшения рабочих характеристик.

С помощью этого эксперимента мы надеемся получить дальнейшие полезные данные, особенно если облучение будет продолжено до выгораний свыше 4500 Мвт·сутки/г.

Доклад P/148

По этому докладу обсуждения не было.

Доклад P/149 (представил Х. К. Харди)

### ДИСКУССИЯ

Т. Дж. ПЭШОС (США): Прежде всего, использование слова «стандартизация», по-видимому, преждевременно на современной стадии разработки усовершенствованного реактора с газовым охлаждением. Не может ли автор подробнее рассказать о возможности стандартизации на данной стадии?

Г. К. ХАРДИ (Соединенное Королевство): Я полагаю, что наша интерпретация слова «стандартизация» отражена в представленном докладе. Мы намерены выбрать наилучшую конструкцию и рабочие режимы тепловыделяющих элементов, а также исследовать некоторое количество конструкций в ограниченном интервале рабочих режимов, которые, по нашему мнению, являются наилучшими.

Т. Дж. ПЭШОС (США): В разделе о температурах горючего и выделении газообразных продуктов деления утверждается, что «удельное энерговыделение может изменяться в широких пределах, не оказывая значительного влияния на стоимость полученной энергии». Это противоречит преимуществам, достигаемым в случае водоохлаждаемых реакторов, когда высокое удельное энерговыделение дает значительное снижение капитальных затрат и стоимости выработки энергии. Позволит ли усовершенствованный реактор с газовым охлаждением использовать преимущества работы с более высоким удельным энерговыделением, которое может быть достигнуто с горючим из UO<sub>2</sub>?

Г. К. ХАРДИ (Соединенное Королевство): Этот вопрос фактически требует очень подробного ответа, так как необходимо обратиться к результатам исследований параметрических зависимостей для стоимости энергии, вырабатываемой усовершенствованными реакторами с

газовым охлаждением. Но кратко можно сказать, что по мере увеличения удельного энерговыделения стоимость энергии снижается медленно. Мы считаем, что удельное энерговыделение Биндскейлского усовершенствованного реактора с газовым охлаждением слишком мало; при более высоком удельном энерговыделении мы смогли бы создать более экономичную электростанцию, но существует некоторый предел, за который не стоит переходить. По мере перехода ко все более высоким удельным энерговыделениям возникают побочные обстоятельства, которые по существу делают экономически нецелесообразной работу при столь высоких энерговыделениях.

**М. ХУБЕРЛАНТ (Бельгия):** При каких условиях азот реагирует со сталью оболочки? Играет ли температура существенную роль и сообщалось ли о такой реакции в случае реакторов с водяным охлаждением?

**Г. К. ХАРДИ (Соединенное Королевство):** Это явление относится к числу зависящих от температуры: чем выше температура, тем больше скорость реакции. Нам известно об этом на основании исследований вне реактора, которые были проведены с целью изучения и объяснения явления, наблюдавшегося в условиях реактора. Мы не обнаруживали реакции с азотом у твэлов, загруженных в водяные реакторы, а также и у твэлов, охлаждаемых паром с более высокой температурой, чем достигаемая в водяных реакторах. Причина этого очень проста. В тех случаях, когда мы не обнаруживали реакции с азотом, тепловыделяющие элементы отличались хорошим качеством, а оболочки таких элементов не содержали азота. Реакция с азотом была обнаружена лишь у небольшого числа оболочек, качество которых нельзя было признать идеальным, так как они вопреки предъявляемым требованиям содержали небольшое количество азота.

### Реакторы на быстрых нейтронах

Доклад P/238 (представил Р. Э. Мэшер)

## ДИСКУССИЯ

**Б. Р. Т. ФРОСТ (Соединенное Королевство):** В связи с обсуждением в данном докладе металлокерамического горючего, возможно, было бы интересно упомянуть, что работа, проведенная в Харуэлле и описанная в докладе P/153, показала, что технология изготовления металлокерамических пластин и стержней из  $UO_2$  и нержавеющей стали была с наибольшими изменениями распространена на плутониевое металло-керамическое горючее. Такое горючее облучалось в натрии при температуре поверхности  $650^\circ C$  до выгорания свыше 10% тяжелых атомов и показало отсутствие повреждений.

Проводили ли Вы какую-нибудь работу по изготовлению и оценке характеристик плутониевого металлокерамического горючего в области составов, представляющих интерес для применения в реакторах на быстрых нейтронах?

**Р. Э. МЭШЕРИ (США):** Я не осведомлен о каких-либо разработках плутониевого металлокерамического горючего, предназначенного специально для реакторов на быстрых нейтронах. Однако в работе<sup>38</sup>, приведенной в нашем докладе, содержатся сведения о некоторых текущих работах.

**Б. Р. Т. ФРОСТ (Соединенное Королевство):** Имея в виду необходимость достижения высоких выгораний горючего для быстрых реакторов, не могли бы Вы сказать, каким, по Вашему мнению, должен быть идеальный химический состав и плотность горючего  $UC - PuC$ ?

**Р. Э. МЭШЕРИ (США):** В настоящее время нельзя с какой-либо степенью определенности назвать идеальный химический состав такого горючего. Однако в качестве ориентиров можно использовать границы однофазной области, поскольку присутствие свободного плутония и более богатых углеродом карбидов может привести к радиационной нестабильности (свободный металл) и несовместимости с покрытиями или оболочкой. Мы, естественно, предполагаем, что образующийся при делении свободный углерод соединяется с металлами из числа продуктов деления.

Что касается плотности, то желательно было бы иметь плотность, близкую к 90% от теоретической, или несколько меньшую, чтобы обеспечить возможность накопления образующихся твердых продуктов деления. Однако оптимальная плотность должна быть установлена экспериментально. Соображения безопасности и эффективности воспроизводства говорят, конечно, в пользу высокой плотности.

**Ж. М. ЛЕБЛАН (Бельгия):** В Вашем докладе говорится, что для получения высокого отрицательного температурного коэффициента реактивности необходим однородный твердый раствор  $UO_2 - PuO_2$ . В свете того факта, что вибрационные и формовочные способы особенно удобны для изготовления смеси окисного горючего для реакторов на быстрых нейтронах, каков, по Вашему мнению, максимально допустимый размер частиц  $PuO_2$ , если используемые порошки горючего представляют механическую смесь  $UO_2$  и  $PuO_2$ ?

**Р. Э. МЭШЕРИ (США):** Для получения более подробных сведений о способах виброуплотнения я советую Вам обратиться к разделу о карбидах в докладе. Смеси карбидов использовались только с целью отработки технологии изготовления и не предлагаются в качестве горючего для реакторов на быстрых нейтронах. Помимо обеспечения безопасности реактора, свойственной системам с отрицательным темпе-

ратурным коэффициентом реактивности, применение твердого раствора (U, Pu)C позволяет улучшить свойства PuC за счет его разбавления UC. Я не могу точно ответить на вопрос о допустимом максимальном размере частиц смешиваемых окисей или карбидов, хотя я знаю, что некоторые расчеты были произведены.

**Ф. С. МАРТИН** (Соединенное Королевство)\*: Вы утверждаете, что спеченные таблетки (U, Pu)O<sub>2</sub> удовлетворяют техническим условиям без шлифовки. Каков установленный допуск (в процентах) на отклонения диаметра? Поскольку плотность неспеченных таблеток составляет лишь 50%, то усадка должна быть большой и обеспечение заданного диаметра должно было вызвать затруднения. Не могли бы Вы осветить этот вопрос?

**Р. Э. МЭШЕРИ** (США): Вы найдете все подробности о смесях окисного горючего в работе<sup>11</sup>, упомянутой в нашем докладе. Но, насколько я помню, допуск составляет  $\pm 0,025$  мм. Такой допуск может быть обеспечен при тщательном проведении процесса, и к тому же он не особенно мал (~2% для таблетки диаметром 6,35 мм).

Доклад P/58 (представил П. Басси)

## ДИСКУССИЯ

**Дж. Г. КИТТЕЛ** (США): В докладе указывается, что сплав U — Pu — Ti обладает более благоприятными характеристиками по сравнению со сплавом U — Pu — Mo.

\* Этот вопрос не был поставлен на заседании.

Однако имеются сообщения, что сплав U — Pu — Mo во время облучения при температурах, представляющих интерес для реакторов на быстрых нейтронах, претерпевает серьезные повреждения в виде распухания. Имеются ли какие-нибудь сведения о поведении сплава U — Pu — Ti в условиях облучения, и если нет, то не планируется ли проведение радиационных испытаний этого сплава?

**П. БАССИ** (Франция): В настоящее время серия сплавов U — Pu — Nb, U — Pu — Ti и U — Pu — Zr облучается в реакторе EL-3, чтобы дать возможность определить распухание и сравнить его с полученным во время первых облучений образцов без оболочки сплавов U — Pu — Mo. В качестве основных особенностей образцов, используемых в проводимых испытаниях, следует указать:

а) использованы литые сплавы, приготовленные в дуговой печи;

б) сплавы имеют состав 75% U, 15% Pu и 10% M (где M = Ti, Nb или Zr);

в) облучение проводится при температурах 450, 500, 550 и 600°С.

**Дж. Ф. У. БИШОП** (Соединенное Королевство)\*: В Вашем докладе сообщается о перемещении таблеток в продольном направлении в стержне R20.7. Был ли предусмотрен температурный зазор между таблетками и торцевой пружиной при изготовлении твэла?

**П. БАССИ** (Франция): Нет, это перемещение фактически является следствием облучения. В новом твэле пружина соприкасается с последней таблеткой набора, на которую она оказывает небольшое давление, и тем самым удерживает все таблетки в тесном контакте.

\* Эти вопросы не обсуждались на заседании.

## Acta de la Sesión 2.3

### Elementos combustibles: elaboración y experiencia práctica

Presidente: S. Lawroski (Estados Unidos de América)

#### Reactores de tipo piscina

Documentos P/485 y P/486 (presentados conjuntamente por C. T. de Freitas)

No hubo discusión de estas memorias.

#### Reactores refrigerados por agua ligera y agua pesada

Documento P/442 (presentado por M. Huberlant)

No hubo discusión de esta memoria.

Documento P/443

#### DISCUSIÓN

**E. A. EVANS** (Estados Unidos de América): En los Estados Unidos se ha realizado una demostración de fabricación, en condiciones de seguridad, de aproximadamente 14 toneladas de elementos con combustible cerámico U-Pu, similar el descrito por el Sr. Leblanc. El incremento en el coste de fabricación debido al empleo de plutonio es inferior al 10%. El tubo de agua y otros tipos nuevos de elementos combustibles tér-

micos a base de U-Pu, cuyas posibilidades se están explorando ahora, prometen aun inferiores costes de fabricación y las ventajas de un excepcional comportamiento del combustible.

Los elementos combustibles grandes (dimensión de reactor de potencia) de óxidos U-Pu compactados por forja rotatoria o por vibración han funcionado con éxito a más de  $2 \times 10^{20}$  fisiones/cm<sup>3</sup>. Los ensayos realizados con elementos con defectos intencionados o que han fallado en servicio han revelado que no existen problemas de una erosión catastrófica o de inundación por agua.

Los ensayos preliminares de irradiación de cápsulas

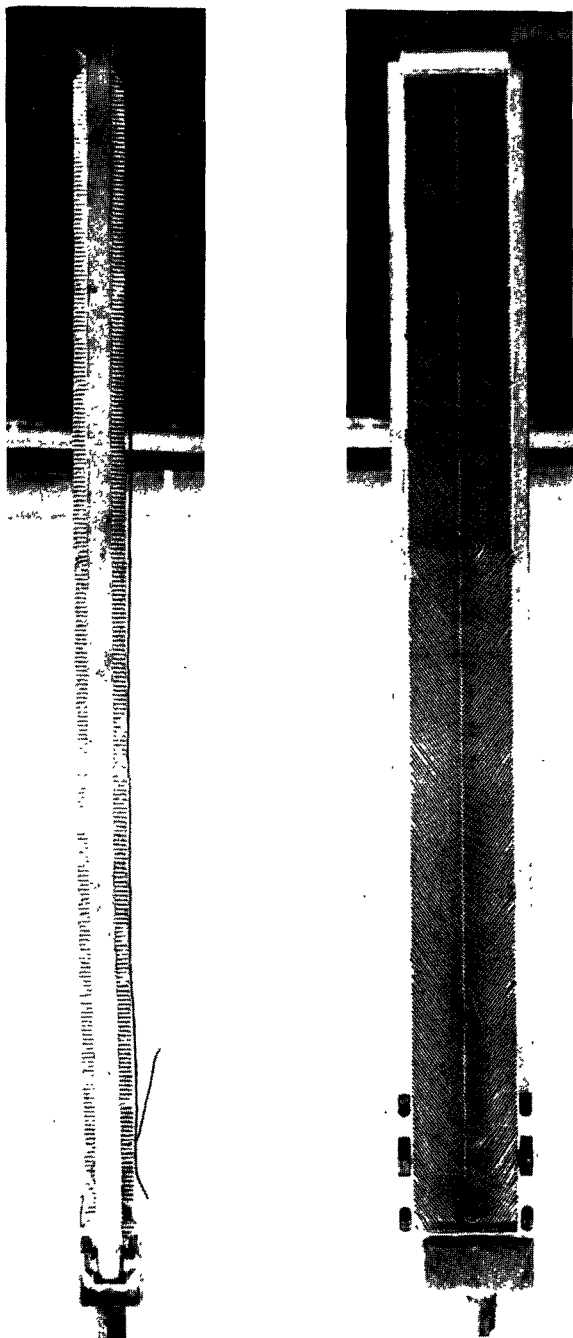


Figura 1. Elemento combustible de barra plana

conteniendo óxidos y distintos materiales combustibles en forma de polvo o pastillas, a más de  $50 \times 10^{20}$  fisiones/cm<sup>3</sup>, no han revelado limitaciones fundamentales exclusivas de los combustibles cerámicos conteniendo Pu.

J. M. LEBLANC (Bélgica): Estamos de acuerdo, en principio, con la cifra de 10 % de aumento en los costes de fabricación como consecuencia de emplear plutonio, pero solamente en el caso de producción de combustibles de óxido de uranio o plutonio en gran escala (más de 10 toneladas).

W. P. CHERNOCK (Estados Unidos de America): ¿Cuál era la relación entre el diámetro del termopar y el radio del elemento combustible en la medida de la conductividad térmica realizada fuera de pila? ¿Pudo haberse perturbado de forma sensible el flujo térmico al introducir termopares en posiciones radiales en el combustible?

J. M. LEBLANC (Bélgica): El diámetro de la cabeza del termopar era de 1 mm, mientras el de las barras de 20 mm.

El flujo térmico se perturbaba ligeramente, estimándose las pérdidas de calor a través de los termopares en un 3-4 %.

Documento P/608 (presentado por H. Mogard)

#### DISCUSIÓN

W. P. CHERNOCK (Estados Unidos de América): Refiriéndome al dispositivo separador que se muestra en la figura 3 para los conjuntos combustibles de Marviken ¿cuál es la temperatura estimada de la vaina debajo del separador y cuál es la que estima existe en la vaina sobre la pastilla justamente pasado el separador en el punto en que se cree se fijan las burbujas de vapor?

H. MOGARD (Suecia): No disponemos de ninguna estimación formal de la temperatura para esta nueva disposición de separador, por el momento en fase de investigación experimental, y que fue proyectado para reducir al mínimo la tendencia del dispositivo separador a fijar burbujas de vapor. Sin embargo, estimamos la elevación de temperatura en la pared de la vaina como en 50°C aproximadamente, en la parte baja de un espaciador antiguo que había sido ensayado con anterioridad.

R. BOUSSARD (Francia): ¿Cómo está construida la rejilla separadora en los reactores Marviken? Como este sistema debe requerir tolerancias estrechas, desearía conocer si se fabrican por moldeo o mecanizado.

H. MOGARD (Suecia): La rejilla espaciadora se fabrica con anillos de Zircaloy-2, unidos por soldadura eléctrica de arco protegido con argón. El método es sencillo y el coste de fabricación es bajo. No se exigen tolerancias estrechas ya que los suplementos en forma de muelles de tres puertas se ajustan elásticamente ellos mismos para acomodar cada barra de combustible.

S. NAYMARK (Estados Unidos de América): Desearía mencionar que no hemos observado en nuestros reactores corrosión importante bajo ningún espaciador del combustible, por si ello puede disipar alguno de sus temores.

Vd. proclama como ventaja en la fabricación de combustibles el empleo de espaciadores anchos entre los elementos combustibles, pero esta ventaja puede estar contrarrestada por una disminución de potencia por unidad de volumen en el reactor y la penalización consiguiente en inversión de capital. Su concepto de espaciado parece ser completamente opuesto al de los reactores de agua pesada canadienses (CANDU).

H. MOGARD (Suecia): Yo creo que su segunda observación no es válida para reactores de agua pesada del tipo con recipiente a presión porque éstos tienen una relación característica entre las áreas de moderador y combustible que es mayor que en los reactores de agua ligera. Hay también en los reactores de agua pesada del tipo con tubos de presión una relación de áreas mayor entre el moderador y combustible, pero esta circunstancia no puede considerarse como ventaja en un conjunto combustible abierto, debido al espesor de pared del tubo de presión que se eleva prohibitivamente con el aumento de diámetro del conjunto combustible.

Documento P/18 (presentado por A. J. Mooradian)

#### DISCUSIÓN

S. NAYMARK (Estados Unidos de América): En el reactor CANDU, la exigencia en economía de neutrones pro parte de la vaina del combustible parece requerir una vaina de Zr desajustada del combustible. Los ensayos de funcionamiento, efectuados en los Estados Unidos, han demostrado la existencia de surcos circulares en la vaina, a la altura de la superficie de unión de dos pastillas, después de la irradiación y ciclado térmico del combustible. (Mediante medidores de perfil, proyectados especialmente para este fin, se han determinado deformaciones plásticas de 0,0005 a 0,002 in. El sistema micrométrico normal no detectó estos surcos *locales*.) ¿No le ha inquietado que las fuerzas capaces de producir deformaciones plásticas puedan causar fallos en la vaina, especialmente cuando el Zr haya fragilizado debido a la irradiación?

A. J. MOORADIAN (Canadá): Estos surcos fueron apuntados y discutidos en la referencia 8 de la memoria. Literalmente, millares de elementos irradiados presentaron este fenómeno. Los surcos circulares se forman en el primer ciclo de potencia y ya quedan allí localizados permanentemente. Sin embargo este tipo de surcos no es inquietante debido a que no opera ningún mecanismo de retrepado. Los elementos irradiados han sobrevivido quemados de más de 10000 MWd/tU a través de cientos de ciclos de potencia sin fallos por fatiga u otra causa.

M. HUBERLANT (Bélgica): Cuando sueldan por resistencia el alambre de Zircaloy a la vaina, ¿en qué secuencia realizan la soldadura, decapado y pasivado?

y cuando brasean los espaciadores entre barras ¿qué materia de braseado realizan?

A. J. MOORADIAN (Canadá): La secuencia es decapado (de la vaina y el alambre), soldadura por resistencia y pasivado en autoclave. La unión se hace aleando berilio con el Zircaloy.

J. A. STOHR (Francia): ¿Por qué han cambiado el proyecto de espaciador, reemplazando los alambres primitivos por pequeños separadores braseados en una configuración de rejilla?

A. J. MOORADIAN (Canadá): El programa de desarrollo de los combustibles tipo «C» y «D» fue iniciado simultáneamente. El mérito principal de los tipos «D» y «E» es que no hay posibilidad de que rocen los elementos entre ellos, además de que el coste puede reducirse y se mejora la economía en neutrones debido a una pequeña disminución en la cantidad de Zircaloy. Sin embargo nuestra experiencia con el tipo «C» ha sido excelente y resulta dudoso que debido a razones de rozamiento entre los elementos, sean efectivamente necesarios los tipos «D» o «E». Se ha preparado una carga inicial completa de elementos tipo «C» para el reactor CANDU. Si del comportamiento estadístico obtenido en el reactor se deduce algún problema, el tipo «C» puede ser reemplazado por el tipo «E» o por una modificación del mismo.

G. PACKMAN (Reino Unido): ¿Puede decir algo acerca de los problemas térmicos y de flujo originados por las uniones entre haces y si es necesario alinear los haces en sentido del giro relativo entre ellos?

A. J. MOORADIAN (Canadá): El proyecto térmico e hidráulico permite que se carguen en el reactor los haces de combustible en orientaciones radiales al azar.

Con respecto al punto extremo del combustible, el tapón terminal puede protegerse del calor central de la última pastilla mediante un disco aislador cerámico o proyectando el tapón extremo de forma que se facilite su refrigeración. Ambos funcionarán. En nuestro caso elegimos el sistema de refrigeración debido a que él nos ha proporcionado los más bajos costos globales.

R. BOUSSARD (Francia)\*: ¿Es posible decir a cuánto se eleva, del total del coste del combustible en el caso del reactor CANDU, la producción de los conjuntos de barras en comparación con el combustible propiamente dicho, UO<sub>2</sub>?

A. J. MOORADIAN (Canadá): Debido a que el combustible para el CANDU fue fabricado por contrata a precio fijo no dispongo de un desglose detallado de costes. Sin embargo estimo que las pastillas de UO<sub>2</sub> (incluido el valor del uranio) podrían valer aproximadamente la mitad del coste total del conjunto completamente terminado.

S. NAYMARK (Estados Unidos de América)\*: ¿Los elementos combustibles del CANDU disponen de alguna cámara para los gases de fisión?

A. J. MOORADIAN (Canadá): No se ha previsto

\* Estas preguntas no se leyeron en la sesión.

ninguna cámara especial para acomodar el desprendimiento de gases de fisión. Sin embargo existe suficiente espacio interior en forma de huecos de la carga, concavidades en los extremos de las pastillas y porosidad para que baje sensiblemente la presión de los gases de fisión sin distensión de la vaina.

N. I. BULEEV (URSS):\* La memoria cita para el Zircaloy una temperatura crítica de 150°C. ¿Han estudiado la distribución y la cinética del proceso de difusión del hidrógeno a esta temperatura?

A. J. MOORADIAN (Canadá): Sí; han sido hechos muchos estudios sobre la difusión del hidrógeno por Sawatsky.\*\* Estos indican que el hidrógeno en solución difundirá, durante exposiciones prolongadas, con un gradiente de temperatura. En el caso de combustibles, se encuentra que la concentración de hidrógeno es mayor en los componentes de Zircaloy más fríos, tales como la espiral de alambre y las partes frías de los tapones extremos.

### Reactores refrigerados por gas

Documento P/60 (presentado por M. Salesse)

#### DISCUSIÓN

J. W. HUGHES (Reino Unido): En vista de la experiencia del Reino Unido en la utilización de vainas con aletas en espiga, me ha interesado el leer, en esta memoria, que las vainas con aletas estrechas y altas se deforman bajo el ciclado térmico. ¿La deformación que se presenta es de naturaleza similar a la descrita en el documento P/147, en que las aletas tocaban en el centro del cuadrante?

Supongo que la entalla profunda mecanizada axialmente a lo largo de la vaina en posición media del cuadrante como se muestra en la figura 1 relaja la deformación en este punto y conserva, relativamente sin deformación las aletas. Sin embargo me interesaría saber si las aletas que no están apoyadas en esta zona se doblan bajo la acción de las fuerzas del gas, y si es así, ¿en qué medida?

Respecto al elemento combustible tubular, del trabajo que nosotros hemos realizado yo estoy de acuerdo que en las condiciones de presión y temperatura de operación del reactor hay poco peligro de que la vaina se separe del uranio. Siendo así, la interfase de transmisión térmica, que es de conducción metal-metal, no dependería demasiado críticamente del nivel térmico, y de acuerdo con esto, el problema del equilibrio térmico no sería demasiado importante. ¿No se presentaría un problema mayor debido al movimiento relativo de las paredes del interior y exterior de la vaina durante el ciclado térmico, con la consiguiente deformación de los tapones extremos y del soporte del elemento?

G. JEANPIERRE (Francia): Si se me permite contestar,

las deformaciones de las aletas durante el ciclado térmico son desde luego similares a las descritas en el documento P/147, y en cierta semejanza con las de cierto tipo de aletas conocidas como de *costados planos* (aletas rectas).

No hemos tenido dificultades con la deformación de aletas que no va unida al efecto de la corriente de gas caliente. Se debe añadir que las aletas se proyectaron para resistir y son relativamente cortas.

El problema de una interferencia entre los tapones extremos y la vaina durante el ciclado térmico está todavía en estudio. No hemos encontrado dificultades en esta investigación debido al empleo de entallas de fijación en el uranio.

P. MURRAY (Reino Unido): ¿Puede darnos más detalles de su experiencia en irradiación de elementos combustibles tubulares? ¿Puede también hacernos algún comentario sobre los cambios en flujo gaseoso que puedan ocurrir durante toda la vida de tales elementos combustibles y sus repercusiones sobre una posible sobrecarga y fatiga de la vaina?

M. SALESSE (Francia): Precisamente estamos empezando a irradiar elementos tubulares refrigerados interna y externamente en los reactores PÉGASE y EDF2 y no tenemos aún experiencia. Sin embargo, todos los materiales de que están compuestos estos elementos han sido irradiados intensamente y demostrado ser satisfactorios. En particular, nuestras aleaciones de uranio han sido irradiadas en forma de tubos cerrados en los reactores EL3, G2 y G3.

J. L. GILLIAMS (Reino Unido): Vd. ha indicado que el coste de fabricación de elementos combustibles tubulares de diámetros mayores esperan que sea inferior, por kilogramo de uranio contenido, a los combustibles EDF2 de diámetro inferior. ¿Está de acuerdo en que el coste de fabricación de tales elementos tubulares probablemente varía en razón inversa al área de la sección recta, como por ejemplo se cita en el documento P/124?\*\*\*

M. SALESSE (Francia): Todo lo que se puede decir en el estado actual de nuestras investigaciones es que los costes de fabricación disminuyen al aumentar la sección recta.

Documento P/147 (presentado por T. J. Heal)

No hubo discusión de esta memoria.

Documento P/560 (presentado por T. J. Heal)

#### DISCUSIÓN

J. W. HUGHES (Reino Unido):\*\*\*\* Vd. ha mencionado el experimento de irradiación que se está llevando a cabo con el elemento combustible de barra plana. Este elemento ha sido desarrollado por el «Nuclear Power Group» (NPG) desde aproximadamente principios de 1961 y consiste en una barra de uranio natural de 1,4 cm de espesor, 9,6 cm de ancho y 122 cm

\* Esta pregunta no se leyó en la sesión.

\*\* Sawatsky, A., AECL-1323 y J. Nucl. Mater., 2, 321 (1960); Sawatsky, A., y Vogt, E., AECL-1411.

\*\*\* Estas Actas, Vol. 5.

\*\*\*\* Este comentario no se leyó durante la sesión.



de longitud, envainada en la aleación Magnox A. 12 (véase la figura 1). Se han proyectado de tal modo que estos elementos pueden situarse unos sobre otros en cada canal; tienen su superficie de transmisión de calor con aletas en espiga y están soportados continuamente por sus cantos en alojamientos mecanizados en el canal de grafito. Su comportamiento fue descrito en el documento P/124.\*

Elementos de este tipo, desarrollados conjuntamente por la UKAEA y por el NPG, se están irradiando actualmente en un reactor de Chapelcross. Debido al diámetro relativamente pequeño de los canales disponibles, se ha utilizado un elemento de anchura reducida pero todavía representativo. La barra de uranio es de 1,4 cm de espesor, 7,4 cm de ancho y 91 cm de longitud.

Se han cargado en el reactor ocho canales, cada uno con seis elementos de uranio natural, y tres canales, cada uno con un elemento único de uranio enriquecido, para dar una potencia de régimen de aproximadamente 7,25 MW/t. Están funcionando con una temperatura máxima, calculada en la vaina, de 460 °C y se están comportando muy satisfactoriamente después de casi un año en el reactor. Los elementos que han estado a mayor régimen se aproximan ahora a los 2000 MWd/t y los canales con elementos de uranio natural tienen irradiación media de 600 MWd/t con valor máximo de 800 MWd/t.

Los elementos fueron descargados periódicamente para su inspección. Un examen detallado todavía no se ha hecho, pero la inspección visual sobre un elemento muestra que está en buen estado a pesar de su alabeo. Se esperaba este alabeo del elemento ya que el tiempo de doblado es del orden de 300 horas. No se ha tenido ninguna dificultad en extraer el elemento del canal, ni se ha observado ningún detrimento en su comportamiento.

Esperamos obtener una posterior información útil de este experimento, incluso aunque la irradiación se continúe más allá de 4500 MWd/t.

Documento P/148

No hubo discusión de esta memoria.

Documento P/149 (presentado por H. K. Hardy)

#### DISCUSIÓN

T. J. PASHOS (Estados Unidos de América): En primer lugar, el uso de la palabra *normalización* parece prematuro en el estado actual de desarrollo del sistema AGR. ¿Podría el autor en la fase actual dar con detalle la posibilidad de normalizar?

H. K. HARDY (Reino Unido): Creo que nuestra interpretación de la palabra *normalización* se especifica en la memoria escrita. Nuestro objetivo es hacer la mejor selección de proyectos de elemento combustible y condiciones de operación e investigar un limitado número de diseños en un intervalo limitado de condiciones de operación, que creemos son las mejores.

\* Estas Actas, Vol. 5.

T. J. PASHOS (Estados Unidos de América): En la sección titulada «Temperaturas del combustible y desprendimiento de gases de fisión» se asegura que «el régimen de trabajo del combustible puede variar sobre un amplio intervalo sin demasiado efecto sobre los costes de generación». Esto está en contraste con las ventajas ofrecidas por los reactores refrigerados por agua, en los que regímenes de trabajo elevados del combustible conducen a reducciones sustanciales en los costes del capital de la planta y en los de generación de energía. ¿No será apto el reactor AGR para aprovecharse de las posibilidades más elevadas de régimen de trabajo del combustible UO<sub>2</sub>?

H. K. HARDY (Reino Unido): Esta pregunta reclama una contestación muy complicada, porque es casi necesario entrar dentro de los resultados del estudio de los parámetros de la economía de costes de la energía en los reactores AGR, pero brevemente, a medida que el régimen de trabajo se eleva, el coste disminuye lentamente. Pensamos que el régimen del AGR de Windscale es demasiado bajo, con un régimen más alto iríamos a una central de potencia más económica, pero en esto hay un límite que no tiene valor sobrepasarlo. Cuando Vd. eleva y eleva el régimen introduce particularidades que operan *per se* en contra del valor económico del alto régimen de trabajo.

M. HUBERLANT (Bélgica): ¿Bajo qué condiciones reacciona el nitrógeno con el acero de la vaina? ¿Es la temperatura importante y se ha hecho referencia de esta reacción en los reactores refrigerados por agua?

H. K. HARDY (Reino Unido): El fenómeno es dependiente de la temperatura: cuanto más elevada es la temperatura mayor es la velocidad de reacción. Conocemos esto de investigaciones fuera de pila, que se han efectuado con objeto de explorar y explicar el fenómeno encontrado bajo irradiación. No hemos visto la reacción del nitrógeno en elementos diepuestos en reactores de agua, ni tampoco en elementos que han sido refrigerados por vapor a temperaturas más altas que las existentes en reactores de agua. La razón de esto es muy sencilla. En aquellos casos en que no hemos visto la reacción, los elementos combustibles eran buenos y las vainas de buenos elementos combustibles no contienen nitrógeno. Vimos la reacción solamente en un reducido número de vainas, que no eran completamente perfectas porque contenían una pequeña cantidad de nitrógeno que no debería estar presente.

#### Reactores de neutrones rápidos

Documento P/238 (presentado por R. E. Macherey)

#### DISCUSIÓN

B. R. T. FROST (Reino Unido): Con referencia a la discusión en esta memoria sobre combustibles de cermetales, puede ser de interés hacer notar que trabajos desarrollados en Harwell, descritos en el documento P/153, han mostrado que las técnicas para fabricación de placas y barras de cermetales, tipo acero

inoxidable- $\text{UO}_2$  han sido extendidas a otros cermetales conteniendo Pu con introducción de pocas variaciones en el método. Tales combustibles se han irradiado, sin fallo, en un medio ambiente de sodio con una temperatura en la superficie de  $650^\circ\text{C}$  hasta quemados superiores al 10 % de los átomos pesados.

¿Ha realizado algún trabajo sobre la fabricación y evaluación de cermetales conteniendo Pu, con composición de interés para aplicación en reactores rápidos?

R. E. MACHEREY (Estados Unidos de América): Me temo que no haya ningún desarrollo sobre combustible con cermentales de Pu proyectado específicamente para reactores rápidos. Sin embargo la referencia 38 de la memoria contiene información sobre algún trabajo en curso.

B. R. T. FROST (Reino Unido): Manteniendo la opinión de la necesidad de alcanzar altos quemados en los combustibles para reactores rápidos, ¿podría decir qué composición química y densidad considera ideales para el combustible UC-PuC?

R. E. MACHEREY (Estados Unidos de América): La composición química ideal para tal combustible no puede especificarse con cierta seguridad por el momento. Sin embargo, los límites de las estructuras de fase única pueden servir de guía, ya que el plutonio libre o los carburos elevados pueden conducir a inestabilidad bajo irradiación (metal libre) y a incompatibilidad con la vaina o envuelta. Naturalmente suponemos que el carbón libre producido por la fisión se combina con los productos de fisión metálicos.

Con respecto a la densidad, sería deseable alrededor de 90 % de la teórica, o un poco menor, con objeto de que acomode a los productos de fisión sólidos producidos. Sin embargo, la densidad óptima debe fijarse experimentalmente. Las consideraciones de seguridad y eficacia en la reproducción abogan en favor de las densidades elevadas.

J. M. LEBLANC (Bélgica): Vd. cita en su memoria que para obtener un coeficiente Doppler negativo de valor elevado, necesita una solución sólida homogénea de  $\text{UO}_2$ - $\text{PuO}_2$ . En vista de que los métodos de vibración y conformado son especialmente adecuados para la fabricación de combustibles de óxidos mixtos para reactores rápidos, ¿qué tamaño de partículas consideraría el máximo permisible para el  $\text{PuO}_2$  si los polvos empleados consisten en una mezcla física de  $\text{UO}_2$  y  $\text{PuO}_2$ ?

R. E. MACHEREY (Estados Unidos de América): Como referencia complementaria a las técnicas de compactado por vibración, sugiero se dirija a la sección de la memoria que trata de los carburos. Se han utilizado mezclas de carburos únicamente con propósito de desarrollar métodos de fabricación y no se han propuesto como combustible de reactores rápidos. Aparte de la cuestión de su inherente seguridad proporcionada por un efecto Doppler negativo, la solución sólida (U, Pu)C podría adoptarse para mejorar las propiedades del componente PuC al diluirlo en UC. No puedo contestar específicamente cuál es el tamaño máximo de partícula que podría

tolerarse, ya sea para mezclas de óxidos o mezclas de carburos. Sé que se han hecho algunos cálculos sobre esto.

F. S. MARTIN (Reino Unido):\* Vd. asegura que las pastillas sinterizadas de (U, Pu) $\text{O}_2$  cumplen las especificaciones sin necesidad de rectificado. ¿Cuál es la tolerancia específica entanto por ciento del diámetro? Ya que su densidad en verde es solamente 50 %, debe existir una gran contracción y el control del diámetro debe ser deficiente. Por favor, ¿podría comentar esto?

R. E. MACHEREY (Estados Unidos de América): Encontrará detalles completos sobre el combustible, mezcla de óxidos, en la referencia 18 de la memoria. Sin embargo, recuerdo que la tolerancia es  $\pm 0,001$  in. Esta puede alcanzarse por un proceso cuidadoso y no es demasiado reducida (2 % en una pastilla de 0,250 in de diámetro).

Documento P/58 (presentado por P. Bussy)

### DISCUSIÓN

J. H. KITTEL (Estados Unidos de América):\* Vd. indica en su memoria que la aleación U-Pu-Ti puede compararse favorablemente con la de U-Pu-Mo.

Sin embargo se ha descrito que la aleación U-Pu-Mo está sujeta a un severo deterioro por esponjamiento a altas temperaturas, cuando se irradia a temperaturas de interés en los reactores rápidos. ¿Tiene alguna información con respecto al comportamiento bajo irradiación de la aleación U-Pu-Ti?, y si no es así, ¿planea Vd. efectuar experimentos de irradiación con esta aleación?

P. BUSSY (Francia): Una serie de aleaciones U-Pu-Nb; U-Pu-Ti y U-Pu-Zr se están estudiando ahora, en el reactor EL3 para permitirnos valorar el esponjamiento y compararlo con los resultados obtenidos durante la irradiación primitiva de aleaciones no envainadas de U-Pu-Mo. Las características principales de las probetas usadas en estos ensayos son las siguientes:

- a) Aleaciones brutas de colada en horno de arco;
- b) Composición: 75 % U, 15 % Pu y 10 % M (M = Ti, Nb o Zr);
- c) Temperaturas de irradiación: 450, 500, 550 y  $600^\circ\text{C}$ .

J. E. W. BISHOP (Reino Unido):\* En su memoria Vd. señala una observación de retrepado axial de pastillas. Cuando se fabricó el elemento ¿se dejó una separación para expansión entre las pastillas y el muelle final?

P. BUSSY (Francia): No, este es de hecho un efecto de la irradiación. Cuando el elemento está nuevo, el muelle está en contacto con la última pastilla de la columna, sobre la que ejerce una ligera presión manteniendo todas las pastillas en contacto.

\* Esta pregunta no se leyó en la sesión.

## Session 2.6

### FUEL REPROCESSING (I)

#### LIST OF PAPERS

		Page
	Design and experience with reprocessing plants	
P/67	Expérience de six années de fonctionnement de l'usine de retraitement de Marcoule..... C. Jouannaud	215
	<i>Six years' working experience of the Marcoule plant for treatment of irradiated fuel</i>	
P/160	The development of the new separation plant, Windscale..... B. F. Warner <i>et al.</i>	224
P/161	The new separation plant Windscale: design of plant and plant control methods..... H. Corns <i>et al.</i>	233
P/704	Preliminary study of a fuel reprocessing pilot plant..... B. Gaudernack <i>et al.</i>	242
P/761	Operational experience from the Kjeller reprocessing pilot plant..... B. Gaudernack <i>et al.</i>	253
P/773	Quelques études d'application réalisées à Eurochemic..... E. Detilleux <i>et al.</i>	262
	<i>Some development studies at Eurochemic</i>	
P/786	Fuel reprocessing plant at Trombay..... H. N. Sethna, N. Srinivasan	272
P/787	Chemistry of separation of plutonium from irradiated fuel..... A. S. Ghosh-Mazumdar <i>et al.</i>	286
	Aqueous process development	
P/65	Le traitement des combustibles irradiés — amélioration et extension du procédé utilisant les solvants..... P. Faugeras, A. Chesne	295
	<i>The reprocessing of irradiated fuels: improvement and extension of the solvent extraction process</i>	
P/237	The sol-gel process for the remote preparation and fabrication of recycle fuels..... D. E. Ferguson <i>et al.</i>	307
P/249	Advances in aqueous processing of power reactor fuels..... F. L. Culler Jr., R. E. Blanco	316
P/344	Экстракционная переработка облученного ядерного топлива с использованием смеси трибутилфосфата с четыреххлористым углеродом..... М. Ф. Пушленков <i>et al.</i>	330
	<i>Processing of irradiated fuels by extraction using a mixture of tributylphosphate and carbon tetrachloride</i> ..... M. F. Pushlenkov <i>et al.</i>	
P/346	Процессы экстракции и их математическое описание..... А. М. Розен <i>et al.</i>	338
	<i>Extraction processes and their mathematical description</i> ..... A. M. Rozen <i>et al.</i>	
P/347	Экстракция некоторых элементов фосфорсодержащими одноосновными кислотами..... Е. С. Гуреев <i>et al.</i>	358
	<i>Extraction of certain elements with phosphorus-containing monobaric acids</i> ..... E. S. Gureev <i>et al.</i>	

LIST OF PAPERS  
(Continued)

		<i>Page</i>
P/418	A reprocessing alternative for Zircaloy clad natural or slightly enriched uranium oxide fuel elements.....E. Haeffner <i>et al.</i>	370
P/562	Research in British universities related to nuclear fuel reprocessing.....G. R. Hall <i>et al.</i>	382
P/755	Miscibility gap in extraction systems involving alkylamines..... A. S. Kertes, Y. E. Habousha	392
P/758	Extraction studies on selected problems in reprocessing.....J. van Ooyen <i>et al.</i>	402
P/760	Czechoslovak laboratory-scale research in spent fuel reprocessing.....S. Havelka, M. Kyrš	412
P/767	Experiments on the reprocessing of uranium fission product solutions by the exclusive use of ion exchangers.....O. Bobleter	421
P/804	The role of diluent in extraction processes.....S. Siekierski	430
P/818	Electrochemical reduction of dilute nitric acid.....J. A. Epstein <i>et al.</i>	436
P/821	The solvent extraction of thorium from sulphuric acid solutions by amines.....M. A. Awwal	443
P/823	On the behaviour of nitrosylruthenium nitrate complexes in TBP-HNO <sub>3</sub> system.....M. A. El-Guebeily	452
P/861	Radiometric assay of tracer amounts of plutonium in depleted uranium.....V. Maxia <i>et al.</i>	460

# Expérience de six années de fonctionnement de l'usine de retraitement de Marcoule

par C. Jouannaud\*

Les premiers barreaux de combustibles irradiés provenant de la pile G1 entraînent dans la première usine française de retraitement industriel le 6 juillet 1958.

Auparavant, une longue période d'essais et de mise au point avait permis de tester l'ensemble de l'installation et d'effectuer tous les réglages préliminaires.

La « mise en actif » ne signifiait pas la mise en régime immédiat à pleine capacité. Il fut d'abord nécessaire de mettre en service chaque élément de l'installation avec grande prudence, et de vérifier minutieusement par un contrôle analytique très poussé que le procédé fonctionnait conformément aux données des études de laboratoire et des essais en pilote. Certaines modifications de détail ont été apportées au cours de ces essais.

Puis est arrivée la phase d'exploitation industrielle réelle. Au début, seul le réacteur G1 était en service, et les quantités de combustible qu'il produisait étaient insuffisantes pour alimenter l'usine à sa pleine capacité en régime continu. L'installation fonctionnait par campagnes, séparées par arrêts qui étaient mis à profit pour effectuer les modifications que l'expérience avait fait juger nécessaires pour améliorer la sécurité de fonctionnement et les performances.

Lorsque les deux grands réacteurs G2 et G3 ont atteint leur pleine capacité, l'usine a reçu du combustible en quantité suffisante pour assurer sa marche à plein régime. Depuis, son facteur de charge a été voisin de celui d'une grande usine de l'industrie chimique classique, les campagnes étant seulement interrompues par un arrêt annuel pour entretien.

Nous ne nous étendons pas sur la description du procédé et des installations, qui a fait l'objet de nombreux articles dont la référence est donnée à la fin de cette communication.

Nous allons examiner l'ensemble de l'usine, sans oublier le laboratoire, qui ne peut en être dissocié, en insistant plus particulièrement sur les résultats de notre expérience d'exploitants industriels.

## INSTALLATIONS DE HAUTE ACTIVITÉ ET DÉCONTAMINATION DE L'URANIUM

Les installations de haute activité sont celles qui posent à la conception et à la réalisation dans une usine

à entretien direct les problèmes les plus sérieux. Les modifications ou les opérations d'entretien y sont en effet particulièrement difficiles après mise en exploitation active; il est donc nécessaire que, plus qu'ailleurs, le fonctionnement des installations soit satisfaisant dès le démarrage. Malgré quelques aléas, celles de Marcoule ont subi avec succès cette sanction de l'expérience.

### Procédé

Le procédé choisi pour Marcoule utilise le schéma Purex classique avec un seul cycle de codécontamination uranium-plutonium. Il présente deux particularités: l'utilisation du formol pour la concentration par évaporation à acidité constante des solutions de produits de fission, et l'utilisation de la précipitation à la soude suivie d'une redissolution nitrique pour la concentration du plutonium avant la purification. Nous allons examiner quels ont été aux stades essentiels les enseignements apportés par le fonctionnement, quelles ont été dans certains cas les modifications apportées au procédé ou aux installations, quels sont les problèmes posés.

### Extraction

Les résultats obtenus, tant au point de vue facteur décontamination qu'au point de vue perte de plutonium, ont confirmé les essais de l'usine pilote de Fontenay-aux-Roses.

La plus grande stabilité de marche des batteries de mélangeurs-décanteurs de Marcoule par comparaison aux mélangeurs-décanteurs de taille réduite de l'usine pilote a permis en particulier, à performances égales, de réduire d'un facteur 2 le débit de solution de lavage de l'extraction (maintenant égal au 1/3 du débit de solution d'alimentation), et d'augmenter la concentration du plutonium au stade de la partition uranium-plutonium. Ces résultats ont entraîné une diminution sensible du facteur de charge des ateliers de concentration des produits de fission et de concentration du plutonium.

Le sulfate uraneux associé à l'acide sulfamique ayant été choisi pour la partition uranium-plutonium, de préférence au sulfamate ferreux gênant au stade de la précipitation du plutonium, l'usine de Marcoule a été pratiquement la première à utiliser industriellement ce réducteur. L'expérience nous a montré que la

\* Commissariat à l'énergie atomique. Avec la collaboration de MM. Chambon, R. Riolfo et A. Fontaine.

réduction du plutonium par  $U^{IV}$  était effectivement intéressante: les pertes du plutonium dans le solvant sont faibles ( $\approx 0,2\%$ ), comme il a été signalé plus haut, on peut obtenir au cours de la partition une concentration importante du plutonium, et, surtout l'utilisation du sulfate uraneux permet de limiter considérablement la contamination du plutonium par le réducteur. Depuis un an, nous avons remplacé le sulfate uraneux par le nitrate uraneux, obtenu par électrolyse sur cathode de mercure, qui peut être associé soit à l'acide sulfamique, soit à l'hydrazine comme stabilisant antinitrite. Ce changement de l'anion associé à  $U^{IV}$  n'a entraîné aucune perturbation dans l'exploitation du procédé.

Pour améliorer les performances en débit, donc en capacité de traitement des batteries de réextraction uranium, la concentration en TBP du solvant a été réduite de 40 à 30 %, et surtout la température de fonctionnement de ces étages a été portée de 25 à 40 °C.

La solution de dissolution n'étant pas filtrée avant alimentation des extractions, on pouvait craindre pour la première batterie d'extraction une accumulation rapide de précipités aux interphases, accumulation pouvant entraîner des perturbations dans le fonctionnement et les performances de cette extraction. L'expérience a montré que les précipités étaient entraînés par la solution aqueuse de produits de fission. On ne constate dans la batterie une accumulation sensible qu'au premier étage. Pratiquement, le fonctionnement des batteries est possible pendant des durées de 8 à 10 mois sans perturbation. En fin de campagne, après rinçage des batteries, on procède à une vidange par siphonnage du premier étage, cette vidange entraîne la majeure partie du précipité d'interphase, qui, du point de vue radioactivité contient essentiellement du zirconium-niobium. Une installation d'essai en cours de montage doit permettre de filtrer ce précipité qui sera recueilli pour études et analyses.

La décontamination en plutonium de l'uranium appauvri a pu être améliorée par utilisation de l'hydrazine additionnée à la solution de lavage de la 2<sup>e</sup> extraction. La teneur en plutonium a pu être ainsi réduite de  $25 \times 10^{-8}$  à  $10^{-8}$ .

Le problème le plus sérieux est posé en ce qui concerne le procédé des extractions, par la faiblesse du facteur de décontamination ruthénium, qui, pour la première extraction, est de l'ordre de  $10^3$  seulement.

Cette contre-performance ne semble pas cependant liée au fonctionnement de l'atelier d'extraction, mais plutôt à la composition de la solution de dissolution, donc probablement aux conditions de dissolution.

#### Concentration du plutonium

La concentration du plutonium par précipitation à la soude et redissolution nitrique du précipité permet d'assurer une concentration d'un facteur pouvant atteindre 100, les pertes en plutonium dans les eaux-mères étant de l'ordre de 0,2 %. Si les résultats obtenus par cette méthode peuvent être considérés comme satisfaisants, elle présente par ailleurs les inconvénients des procédés discontinus en ce qui concerne la

criticité, la répétition d'opérations complexes et l'inconvénient de ne pas apporter de décontamination. Aussi avons-nous envisagé le remplacement de cette opération par un cycle d'extraction à reflux qui apporterait simultanément concentration du plutonium et décontamination.

#### Concentration des produits de fission

L'utilisation de la formaldéhyde pendant la concentration par évaporation des solutions aqueuses de produits de fission apporte les avantages bien connus: possibilité d'évaporation à la pression atmosphérique, acidité peu élevée et ajustable à volonté en cours d'évaporation. Le dégagement abondant de vapeurs nitreuses au sein du liquide n'a pas d'effet marquant, comme on pourrait le craindre, du point de vue décontamination des distillats, et l'on obtient couramment des facteurs de décontamination de  $10^6$ . Le contrôle de la réaction formaldéhyde-acide nitrique s'est révélé relativement aisé, grâce à une alimentation continue et à petit débit de l'évaporateur, la réaction étant rapide et pratiquement complète à ébullition.

#### Traitement du solvant

Les améliorations essentielles ont porté sur l'installation des filtres de manière à éviter les dépôts actifs très gênants dans les circuits. Les différents essais ont conduit à adopter des filtres en inox fritté de perméabilité  $5 \mu$  qui assurent une épuration poussée du solvant et permettent des débits de l'ordre de  $\approx 800$  l/h m<sup>2</sup> de surface filtrante avec des pertes de charge faibles.

#### Stockage de l'uranium appauvri

Le stockage de l'uranium appauvri avant recyclage était assuré initialement après concentration à la sortie de la réextraction sous forme de solution à 400 g/l d'uranium. La mise en service d'une installation d'évaporation complémentaire permet de concentrer la solution jusqu'à 1 200 g/l; cette solution est transférée à température  $> 80^\circ\text{C}$  dans des réservoirs de grande taille (350 m<sup>3</sup>) qui permettent un stockage sous forme de sel cristallisé, sûr et relativement économique.

#### Technologie

Deux types d'appareils ont fait l'objet pour l'usine de Marcoule de réalisations particulières; les mélangeurs-décanteurs et les centrifugeuses pendulaires, ces dernières utilisées pour la concentration du plutonium. Les mélangeurs-décanteurs se sont révélés d'un fonctionnement très sûr: les interventions ou remplacements de turbines ont été très peu nombreux et n'ont pas posé de difficultés majeures; les déversoirs mobiles de réglage d'interphase accusent, après plusieurs années de fonctionnement, quelques défauts d'étanchéité, un seul cependant a dû faire l'objet d'un remplacement. Les centrifugeuses pendulaires se sont également révélées particulièrement robustes et n'ont donné lieu à aucun incident mécanique.

Pour l'ensemble de l'installation, dont le fonctionnement a été très satisfaisant, les quelques incidents ou difficultés rencontrés ont confirmé la nécessité d'une réalisation particulièrement soignée. Tous les appareils et réservoirs, que leur fonction soit importante au secondaire, doivent être méticuleusement étudiés forme, position des tuyauteries de vidange et d'arrivée, mise en place des appareils de contrôle. Il faut éviter en particulier les risques de bouchage des tuyauteries par suite d'un diamètre trop faible, les risques d'accumulation de solution susceptible de s'enrichir en plutonium par suite d'une vidange incomplète. L'utilisation d'appareillages mécaniques, vannes, pompes, doit être évitée au maximum. Lorsque ces appareils s'imposent, ils doivent être aussi simples que possible, choisis avec soin, essayés avec la plus grande sévérité; les appareils et organes de contrôle doivent être choisis et installés avec soin, leur défaillance pouvant poser des problèmes d'exploitation sérieux; il faut éviter en particulier les organes trop fragiles ou convenant mal aux conditions d'exploitation.

Il faut signaler par ailleurs l'importance des dispositifs de prises d'échantillons, qui doivent assurer avec la plus grande sécurité, et en exigeant le minimum de personnel, les prélèvements fréquents d'échantillons représentatifs. Le transport pneumatique des flacons nous a permis en particulier de supprimer l'opération coûteuse et lente de transport des containers.

#### Exploitation

En ce qui concerne l'exploitation, l'expérience nous a montré que les opérations d'entretien étaient possibles, même dans des zones relativement très actives, au prix de lourdes sujétions toutefois: nous avons pu ainsi intervenir sur les dissolvants pour modifier les appareils de contrôle, mais il semble cependant que ceci constitue la limite maximale. Pour faciliter ces interventions, il est nécessaire de les prévoir dans la construction: facilité d'accès, moyen d'observation, etc., et de les roder lors des essais.

L'importance des essais inactifs est fondamentale. Il est nécessaire, en cas d'exploitation, de disposer du maximum de renseignements concernant les installations et, à côté de la constitution des dossiers, de plans ou photos; cela nécessite d'effectuer des essais particulièrement sérieux: correspondance précise des indications des appareils de contrôle, débits des appareils de transfert de liquides dans des conditions variées, détermination des volumes morts résiduels des réservoirs, en plus d'essais chimiques proprement dits.

Une grande simplification de l'exploitation doit être apportée par le choix des postes de commandes centralisés, de préférence aux pupitres de commande isolés, et implantés au voisinage immédiat de chaque installation. La conception de ces pupitres doit être particulièrement étudiée pour qu'elle facilite et simplifie la tâche du personnel d'exploitation.

Le personnel opérateur doit être choisi à un niveau moyen élevé et recevoir une formation sérieuse au cours des essais inactifs, de manière à acquérir une

bonne connaissance des installations et de leurs particularités de fonctionnement. Il est par ailleurs important de disposer d'un effectif d'encadrement suffisant, surtout au cours des premières années d'exploitation, pour pouvoir suivre en détail les opérations de fabrication et exploiter les résultats de fonctionnement.

## PURIFICATION ET ÉLABORATION DU PLUTONIUM

### Procédé

Depuis l'origine, le procédé a évolué du discontinu vers le continu.

Au démarrage de l'installation, nous avons une double discontinuité, opération par charge et changement de milieu (fig. 1).

L'atelier était alimenté par des lots d'une solution nitrique 1,5*N* contenant environ 80 g/l de U et 10 g/l de Pu.

Après ajustage, cette solution passait en semi-continu dans les extractions VI et VII où elle était soumise à une extraction par le TBP et une réextraction réductrice. De là des lots étaient fixés sur une résine cation puis élués avec changement de milieu en 6*N* chlorhydrique. L'éluat passait ensuite sur des résines anions où Fe, U et Th étaient retenus, et, après oxydation, sur une nouvelle résine anion où le Pu<sup>IV</sup> se fixait enfin.

Après élution par de l'acide pur dilué (ClH 0,5*N*), le plutonium était précipité par de l'acide oxalique, et le précipité séparé par centrifugation.

Très rapidement, une première étape supprima la discontinuité due au changement de milieu. Et à la sortie de la batterie la solution nitrique concentrée (7*N*) et oxydée était fixée par lots sur une résine anion, où le Pu<sup>IV</sup> se fixait alors que le U et le Fe se retrouvaient dans les pieds des colonnes, tandis que des progrès dans la conduite de la batterie nous permettaient d'éliminer le thorium dans les pieds de colonne de l'extraction VI.

Après élution (NO<sub>3</sub>H 0,5*N*), les lots de solution étaient précipités à l'acide oxalique et les lots d'oxalate de Pu séparés par filtration puis traités dans un four selon un cycle qui comportait un séchage, une calcination et une fluoration destinée à obtenir PuF<sub>4</sub> (fig. 2).

De nouveaux progrès dans la conduite de l'extraction par solvant et l'étude de la précipitation oxalique nous montrèrent que la résine anion n'était plus nécessaire, ni pour la décontamination  $\gamma$  du Pu, ni pour la pureté du précipité final. Une nouvelle étape en cours de développement nous permet de supprimer la discontinuité apportée par les colonnes, et nous précipitons désormais en continu à la sortie de la batterie d'extraction. Cette précipitation est suivie d'une calcination qui permet d'alimenter en continu par du PuO<sub>2</sub> des fours spéciaux où la fluoration s'effectue en continu (fig. 3).

À l'origine, le plutonium présent dans les lots d'eaux-mères correspondant à chaque précipitation

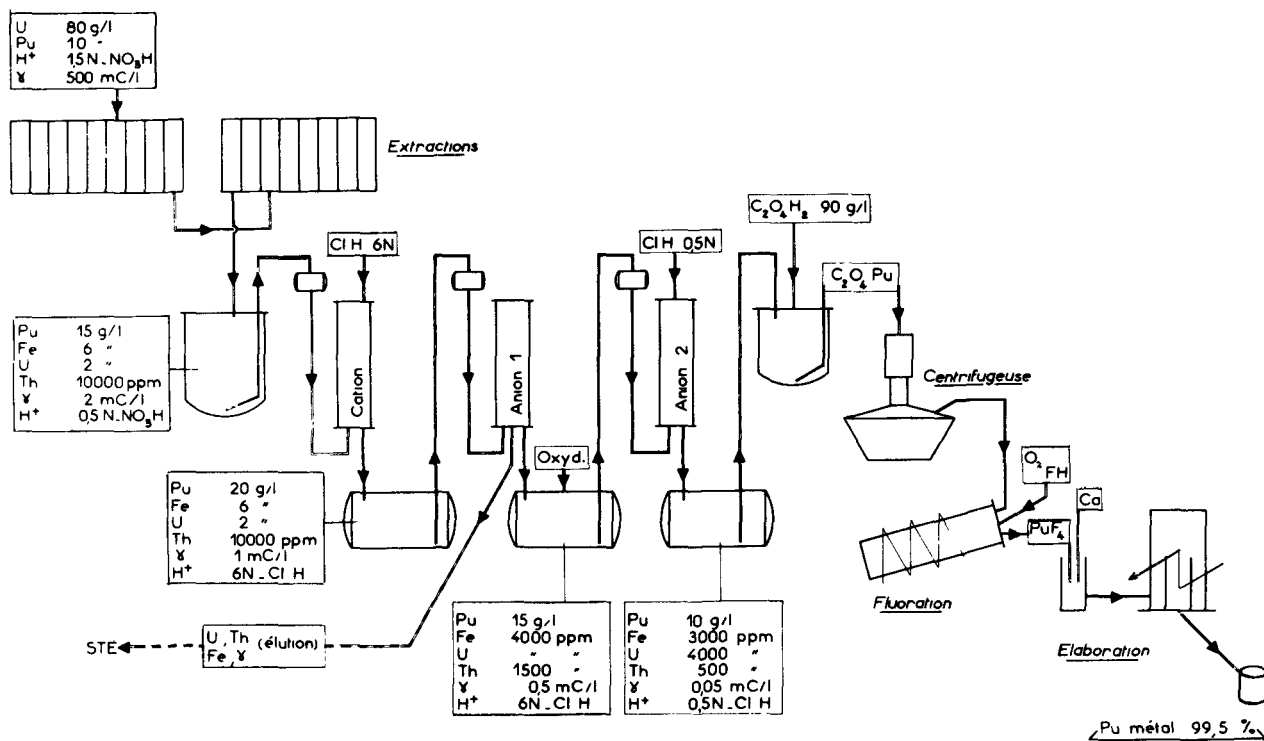


Figure 1. Procédé CIH

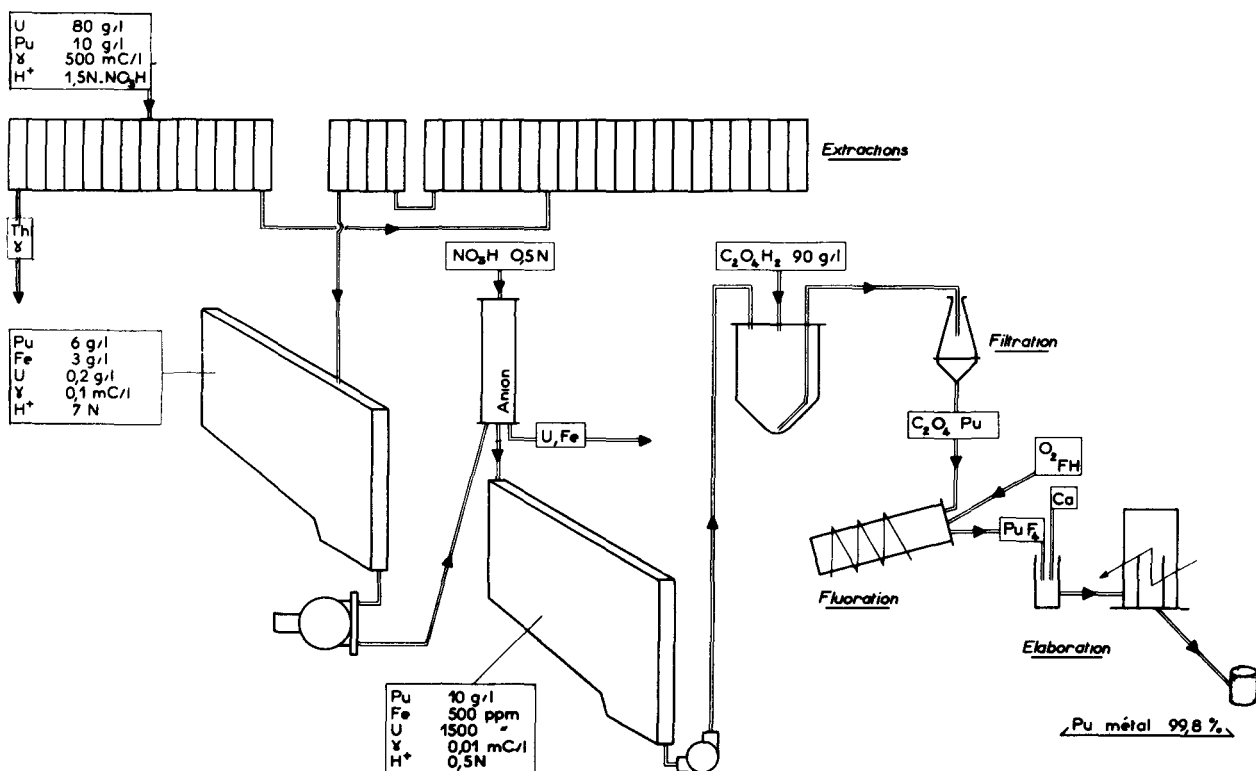
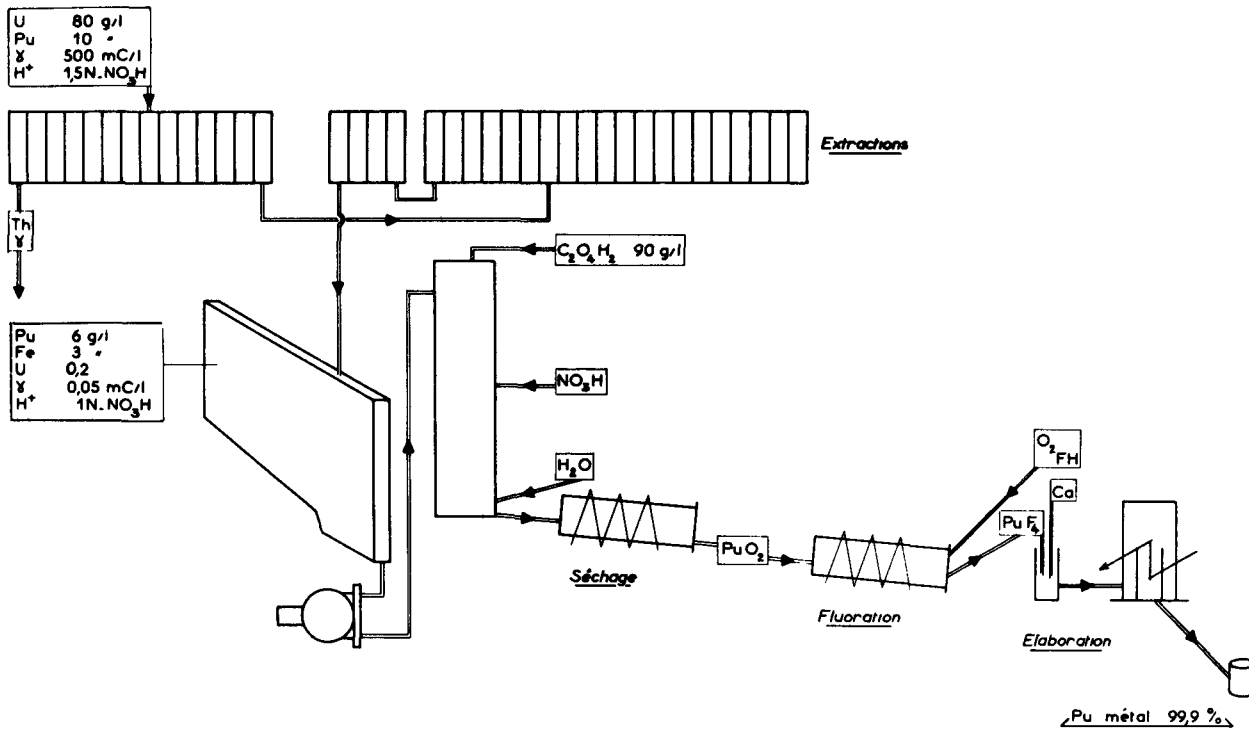


Figure 2. Procédé NO<sub>3</sub>H discontinu



Figure 3. Procédé  $\text{NO}_3\text{H}$  continu

était précipité en milieu basique avec de l'uranium servant d'entraîneur.

Nous sommes arrivés maintenant à une solution presque continue en concentrant les eaux-mères par ébullition, ce qui détruit l'acide oxalique, augmente la concentration de Pu, élève l'acidité de la solution et la prépare à la fixation sur résine anion après un traitement d'ajustement de la valence IV.

### Technologie

La technologie du procédé a subi une évolution vers le continu et le géométriquement sûr, d'une part, et vers une meilleure résistance à la corrosion et une plus grande facilité d'entretien, d'autre part.

Le premier atelier de purification, conçu pour utiliser l'acide chlorhydrique après la sortie de la batterie d'extraction, faisait largement appel aux canalisations et aux récipients en plastique. Ces installations de conception classique étaient installées dans des cellules d'accès peu commode où la protection  $\gamma$  et l'étanchéité  $\alpha$  étaient confondues. Le transfert du liquide s'effectuait par vide et casse vide.

Dans leur évolution ultérieure, les installations font surtout appel à l'acier inoxydable. Les appareils plus robustes sont situés dans des cellules où les protections  $\alpha$  et  $\gamma$  ne sont plus confondues. Les transferts de liquide sont assurés par pompes, les réservoirs sont des réservoirs plats, pratiquement sous-critiques quelles que soient les concentrations des solutions manipulées.

Dans l'ultime étape de précipitation en continu et de fluoruration, l'oxalate de Pu est calciné en continu dans un appareillage en acier inox qui résiste correctement à

la corrosion due à l'acide nitrique. La fluoruration de cet oxyde est assurée dans un four continu aux parois revêtues de platine résistant bien à l'acide fluorhydrique. A l'origine, l'opération en discontinu dans un seul four, où s'effectuaient séchage, calcination et fluoruration, multipliait les causes de corrosion (eau, traces de  $\text{NO}_3\text{H}$  + vapeur de FH) alors même que le nombre des récipients en service et la complexité des fours nous empêchaient d'utiliser des métaux nobles pouvant résister à cette corrosion.

Nous avons pu ainsi en six ans diminuer environ d'un facteur 5 les impuretés présentes dans le plutonium après élaboration sous forme métallique.

### Exploitation

Le passage du discontinu au continu et l'augmentation des débits de plutonium traités nous ont amenés à diminuer le temps consacré à l'obtention des résultats du contrôle et à leur utilisation.

C'est ainsi que nous avons été conduits :

a) A exploiter un laboratoire dans l'atelier même de purification ;

b) A diminuer le temps de prélèvement et de transport des échantillons en adoptant des chaînes de boîtes à gants d'analyse où les échantillons collectés en divers points de l'installation arrivent par transport pneumatique ;

c) A diminuer le temps d'analyse en adoptant des solutions spécifiques, comptage  $\alpha$  et  $\gamma$  en phase liquide, spectrophotolorimétrie directe de la solution.

La suite logique de notre évolution nous a amenés à supprimer l'analyse classique et à opérer en contrôle continu, soit avec des compteurs  $\alpha$  continu sur les

effluents de la batterie d'extraction ou des colonnes de résines échangeuses d'ions, ou mieux encore, à utiliser les compteurs neutrons à côté des pots de la batterie d'extraction; nous avons pu mettre en évidence une relation entre les indications des comptages neutrons et les masses de Pu présentes dans les pots, donc avec le degré de saturation du solvant.

Ces enregistrements correspondent finalement à une analyse en continu de la batterie et nous permettent de réagir presque instantanément aux modifications de son état d'équilibre; et c'est en définitive grâce à ce système que nous avons pu supprimer les étapes de purification sur résine en rendant sans objet leur décontamination  $\gamma$  (suffisante à la sortie de la batterie) et la purification en thorium (indécélable dans la solution sortant d'une batterie suffisamment saturée).

### LABORATOIRE DE CONTRÔLE

Les laboratoires sont chargés:

a) De toutes les analyses de contrôle de marche courante des ateliers, au dégainage mécanique et à l'usine d'extraction du plutonium—à l'exception de l'atelier de purification du plutonium où elles sont faites sur place;

b) Du contrôle chimique et physique du produit fini;

c) Des analyses pour l'établissement du bilan matière;

d) Des analyses particulières nécessaires à une connaissance plus approfondie des performances du procédé (facteurs de décontamination chimique et radiochimique, dégradation du solvant, influence de la variation de certains paramètres, etc.).

Le nombre d'analyses demandées par l'exploitation est très élevé: le laboratoire rend une moyenne de 15000 résultats par mois, dont 8000 de contrôle courant, 1000 à 1500 en radiochimie, 1000 à 1500 contrôles de pureté de production (chimie et spectrographie d'émission), 500 pour le contrôle des matières premières; le reste est constitué d'analyses de bilan ou spéciales pour études.

Les six années d'activité du laboratoire de contrôle constituent toute son expérience.

Les débuts se sont déroulés dans une certaine confusion due à l'inexpérience d'un personnel insuffisant en nombre, à l'ignorance de la technologie de l'équipement et parfois à la surestimation des dangers de manipulation de la matière radioactive.

Nous disposons maintenant de 110 agents rompus à l'analyse en milieu fortement actif, disposant d'un équipement approprié et capables chacun de rendre en moyenne un résultat à l'heure.

Les méthodes, pour la plupart mises au point ou adaptées à nos conditions, l'équipement entièrement pensé, conçu et réalisé sur place, permettent d'assurer un contrôle satisfaisant de l'exploitation des divers ateliers avec une sécurité et même des délais que pourraient envier bien des industries classiques.

Les efforts ont porté sur trois secteurs différents, quoique intimement liés: formation du personnel, technologie, méthodes.

### Le personnel

Le premier noyau était constitué par des chimistes ayant une solide formation de base (diplômes universitaires ou écoles de techniciens chimistes) et quelque ancienneté en analyse. Ces éléments ne constituent plus maintenant que 30 % de l'effectif total, complété par des agents constituant un échantillonnage de toutes les classes de l'enseignement primaire ou secondaire.

Ces derniers reçoivent chez nous une formation technique systématique et poussée, complétée pour les plus doués par un enseignement théorique dispensé sur place. C'est peut-être un facteur de la remarquable stabilité de nos effectifs.

Les tâches analytiques de la Section se répartissent sur trois groupes:

1) *Le Groupe Analyse—Haute activité* (85 agents), chargé de toutes les analyses nécessaires à l'exploitation des ateliers haute activité de l'usine. Les analyses d'exploitation (55 agents) sont effectuées en équipes de service continu, alors que les analyses de bilan sont effectuées par une équipe de jour;

2) *Le Groupe  $\alpha$*  (16 agents) chargé du contrôle bilan et pureté des produits aux différentes étapes de la purification et de la métallurgie du plutonium;

3) *Le Groupe Radiochimie* (10 agents) est responsable de toutes les analyses radiochimiques (analyses neutroniques et isotopiques, spectrométrie  $\alpha$  et  $\gamma$ , y compris les séparations chimiques nécessaires).

Chaque groupe assure à la fois le contrôle courant, les analyses spéciales, les mises au point correspondant à sa spécialité.

Effectif total . . . . .	137 (dont 9 ingénieurs)
Groupe Analyse haute activité . . . . .	85
Groupe $\alpha$ . . . . .	16
Groupe radiochimie . . . . .	10
Groupe études développement . . . . .	8
Services généraux . . . . .	8

### L'équipement

On ne peut permettre la moindre défaillance de l'appareillage destiné à un contrôle de marche des ateliers. La prévention par duplication, même limitée aux installations clefs, est trop onéreuse pour être sérieusement envisagée.

L'équipement dont nous disposons actuellement répond pleinement à ces objectifs:

a) Le taux moyen de l'irradiation du personnel est inférieur à 300 mrem/s par an;

b) En six ans, le laboratoire n'a connu qu'une demi-journée d'« indisponibilité » pour un incident de contamination, malgré l'exiguïté des locaux (1200 m<sup>2</sup> de la surface de travail en 18 cellules);

c) Le temps moyen de réponse est inférieur à une heure pour les analyses de routine et ne dépasse jamais 24 heures pour les analyses plus délicates (bilans, etc.). Nous ne donnerons que quelques caractéristiques de cet équipement, illustrées par les quelques figures jointes;

d) Les échantillons sont traités en boîtes à gants

avec sas, dès qu'ils contiennent 20  $\mu\text{Ci}$  de plutonium, avec manches soudées dès 100  $\mu\text{Ci}$ ;

e) Pour les échantillons émetteurs  $\alpha$ ,  $\gamma$  ou  $\beta$ ,  $\gamma$ , les fonctions de protection contre la contamination et contre l'irradiation sont dissociées; une boîte en matière plastique, étanche et ventilée, assure la première; des murs de plomb (5 à 15 cm) assurent la deuxième. Les interventions sont simplifiées et en définitive l'équipement est plus économique car le plomb n'a pas besoin de protection (peintures ou autres) et l'expérience montre qu'il n'est jamais contaminé, donc réutilisable;

f) Ces installations ont en outre l'avantage d'une certaine souplesse, malgré leur spécialisation. Elles se prêtent à la mise à jour de l'équipement en fonction de la mise au point des méthodes ou de tâches nouvelles.

g) Les manipulations de routine se font par pinces articulées—elles se font dans de bonnes conditions et permettent les hautes cadences demandées si l'étude préliminaire a été bien faite. Les autres se font par télémanipulateurs type M7 Argonne.

h) Pour les enceintes blindées et souvent aussi pour les boîtes à gants, le matériel fragile, nécessitant de fréquents réglages ou étalonnages, est placé à l'extérieur de la protection (colorimètres, potentiométriques, burettes, moteurs de centrifugeuses, etc.) Outre l'entretien, la manipulation en est plus aisée et plus précise;

i) Citons encore un aménagement plus récent mais qui a déjà fait les preuves de son efficacité: le transport pneumatique des échantillons; un réseau assure les liaisons entre les ateliers et le laboratoire, un deuxième relie divers points d'analyse au laboratoire.

#### Les méthodes

Quoique pour la plupart inspirées de principes connus, les méthodes utilisées ont été mises au point ou adaptées à nos conditions particulières. En routine, elles ont toujours été choisies selon des critères de rapidité et de sécurité.

Nous avons cherché à éliminer toute opération nécessitant une intervention réfléchie de l'opérateur, en laissant la part minimale à l'interprétation du mode opératoire.

#### CONCLUSIONS

Nous pouvons essayer de dégager quelques éléments essentiels de notre expérience d'exploitation industrielle d'une usine de traitement des combustibles irradiés:

a) *Un soin méticuleux doit présider à la construction:* les soudures, points faibles des installations en acier inoxydable, doivent faire l'objet d'un contrôle très poussé. La conception des appareils doit être pensée en fonction de leur sécurité de fonctionnement et de leur résistance à la corrosion;

b) *Les essais préliminaires en inactif doivent être poussés au maximum* de façon à mettre en évidence les moindres défauts et anomalies qui, s'ils étaient détectés après la mise en actif, ne pourraient que très difficilement être réparés;

c) Il est possible d'exploiter cette usine avec un *facteur de charge élevé*, voisin de celui d'une usine d'industrie chimique classique, et ceci sans faire courir de risque au personnel;

d) Une telle usine est susceptible de se transformer, *d'évoluer*, tout comme une usine chimique normale, en suivant l'évolution du procédé et de la technologie;

e) Cette évolution doit se faire dans le sens de la *simplification* du procédé et de l'appareillage, cette simplification facilitant l'exploitation et améliorant la sécurité de fonctionnement;

f) Les procédés discontinus, amenant une grande complexité dans l'exploitation à distance, sont remplacés à peu près partout par des *procédés continus*, réalisés dans des appareils de faible dimension (souvent sous-critiques) et faciles à exploiter;

g) Le contrôle analytique en laboratoire, indispensable pour la sécurité d'exploitation, est une lourde charge—*on tend à substituer au contrôle de routine des appareils de mesure en continu installés sur les circuits*—mais la mise au point de ces appareils est difficile si l'on veut obtenir une bonne fidélité et une précision acceptable. Si on peut avoir bon espoir de réduire le travail de routine du laboratoire, par contre on lui demande de plus en plus d'analyses très précises (bilan) et de caractère plus scientifique: spectrométrie  $\gamma$  et  $\alpha$ , analyses isotopiques, etc.

## BIBLIOGRAPHIE

- Galley, R., *Les problèmes posés par l'usine de plutonium de Marcoule et leurs solutions*, Energie nucléaire (France), Vol. 2, n°1, p. 2-20 (janvier-mars 1958).
- Curillon, M., et Cœuré, M., *Problèmes posés par la construction d'une usine d'extraction de plutonium: quelques solutions appliquées à Marcoule*, Actes de la deuxième conférence internationale sur l'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques, P/1174, Vol. 8, p. 311, Nations Unies (1958).
- Galley, R., *L'usine d'extraction de plutonium*, Bull. d'Inf. Scient. et Techn. (CEA), n° 29, p. 13-20 (mai 1959).
- Fontaine, A., *Le Laboratoire de fabrication de l'usine d'extraction du plutonium*, Bull. d'Inf. Scient. et Techn. (CEA), n° 58 (janvier-février 1962).
- Jouannaud, C., *Bilan technique de quatre ans d'exploitation de l'usine de traitement de combustibles irradiés de Marcoule*, Bull. d'Inf. Scient. et Techn. (CEA), n° 66, p. 6-10 (nov. 1962).
- Chambon, M., et Reneaud, J. M., *L'extraction par solvant à l'usine d'extraction du plutonium à Marcoule*, Bull. d'Inf. Scient. et Techn. (CEA), n° 66, p. 11-17.
- Riolfo, R., *L'exploitation des ateliers de purification et de métallurgie du plutonium de Marcoule*, Bull. d'Inf. Scient. et Techn. (CEA), n° 66, p. 18-24.
- Fontaine, A., *Le laboratoire de contrôle de l'usine d'extraction du plutonium de Marcoule*, Bull. d'Inf. Scient. et Techn. (CEA), n° 66, p. 25-30.
- Jouannaud, C., *L'expérience de Marcoule dans le traitement par solvant TBP des combustibles irradiés*, Symp. Chimie du traitement des combustibles irradiés par voie aqueuse, Bruxelles (avril 1963).
- Jouannaud, C., *L'usine d'extraction du plutonium et son exploitation*, Energie nucléaire, Vol. 5, n° 4, p. 263-270 (juin 1963).
- Curillon, R., et Cœuré, M., *L'ensemble industriel d'extraction de plutonium: l'usine, son évolution, ses annexes*, Energie nucléaire, vol. 5, n° 4, p. 271-281 (juin 1963).

## ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/67 France

## Six years' working experience of the Marcoule plant for treatment of irradiated fuel

By C. Jouannaud et al.

The irradiated fuel treatment plant at Marcoule began treating rods from the pile G1 in July 1958. This six years' experience of the plant in operation has led to the confirmation or revision of the original ideas concerning the process as well as the technology or methods of exploitation.

The process as a whole has suffered little modification, the performances having proved better than originally foreseen; the only alterations made were justified by greater simplicity of operation, better nuclear security (criticality) or for technological reasons. The processes of plutonium reduction from the tetravalent to the trivalent state by uranium(IV) and of concentration of fission product solutions in the presence of formaldehyde have always given complete satisfaction.

The initial concept of direct maintenance of the installations has been justified by experience. Certain maintenance jobs, originally considered impossible after the start of operations, have proved feasible and have been carried out under acceptable conditions; a number of examples are given. From experience it has been possible to define optimum conditions for the design of these installations such as to provide maximum robustness and ease of maintenance. The advantages of continuously operating equipment have been shown. Certain installations have been altered in accordance with these new ideas.

Analytical checking in the laboratory has been profoundly modified, and the plans adopted are such that

complete safety in work on radioactive solutions is compatible with good working speed. Experience has also shown the advantages of having a group on the spot to carry out short-term applied studies.

Finally, a strict working discipline and excellent collaboration with the radiation protection service have made it possible to reach the end of these six years, during part of which the exploitation was intensive, without irradiation accident.

A/67 Франция

## Шестилетний опыт эксплуатации завода по переработке облученного топлива в Маркуле

К. Жуанно

В июле 1958 года на заводе по переработке облученного топлива в Маркуле началась переработка стержней из реактора G-1. В течение шести лет эксплуатации удалось подтвердить или пересмотреть первоначальные замыслы как в отношении метода и технологии переработки, так и в отношении методов эксплуатации.

В целом метод переработки претерпел мало изменений, поскольку его характеристики превзошли расчетные. Были только внесены изменения, которые оправдывались упрощением эксплуатации, обеспечением лучшей ядерной безопасности (критичность) или технологическими причинами. Метод восстановления четырехвалентного плутония в трехвалентный через стадию четырехвалентного урана оказался весьма удовлетворительным, так же как метод концен-

трации растворов продуктов деления в присутствии формальдегида.

Первоначальный замысел непосредственного обслуживания установок получил подтверждение на практике. Некоторые ремонтные работы, которые первоначально считалось невозможным проводить после пуска завода, были проведены в приемлемых условиях; в докладе приводится ряд примеров. Опыт позволил определить оптимальные условия конструкции этих установок с целью улучшения их прочности и обеспечения ремонта. Определена выгода установок с непрерывным циклом.

Некоторые установки были модифицированы в соответствии с этими новыми идеями.

Аналитический контроль в лаборатории претерпел большие изменения, и принятые концепции позволили создать полную безопасность работы с радиоактивными растворами, совместимую с ритмом интенсивной работы. Опыт показал, что полезно иметь на месте группу для прикладных исследований.

Наконец, строгая дисциплина работы и сотрудничество со службой радиационной защиты позволили провести эти шесть лет эксплуатации без радиационных аварий, причем следует учесть, что в некоторые годы эксплуатация была очень интенсивной.

A/67 Francia

### Experiencia de seis años de funcionamiento de la instalación de de tratamiento de combustibles irradiados de Marcoule

por C. Jouannaud et al.

La instalación de tratamiento de combustibles irradiados de Marcoule comenzó a tratar los elementos combustibles de la pila G1 en el mes de julio

de 1958. En el transcurso de seis años de funcionamiento hemos tenido oportunidad de confirmar o revisar los criterios iniciales, tanto en lo que se refiere al procedimiento seguido, como a la tecnología o los métodos de trabajo.

En conjunto, el procedimiento seguido ha experimentado pocas modificaciones, y los resultados obtenidos han sobrepasado las previsiones iniciales; las únicas modificaciones introducidas han sido realizadas con objeto de facilitar el trabajo, obtener una mayor seguridad nuclear (criticidad), o por razones tecnológicas. La reducción del Pu<sup>IV</sup> a Pu<sup>III</sup> por medio del uranio tetravalente, así como la concentración de las soluciones de productos de fisión en presencia de formaldehído, han dado resultados satisfactorios en todos los casos.

La experiencia ha confirmado el criterio inicial de las instalaciones con mantenimiento directo. Ciertos trabajos de mantenimiento, juzgados en principio como imposibles durante la operación en activo, han podido efectuarse en condiciones aceptables, dándose un cierto número de ejemplos; la experiencia adquirida ha permitido definir una serie de criterios sobre el desarrollo óptimo de estas instalaciones de manera que se pueda mejorar su construcción y se facilite su mantenimiento; se ha evidenciado el interés que poseen las instalaciones continuas.

Algunas de las instalaciones han sido modificadas de acuerdo con estas nuevas ideas.

El control analítico de laboratorio ha experimentado profundas modificaciones, permitiendo los métodos adoptados trabajar con soluciones activas en condiciones totalmente seguras, compatibles con un intenso ritmo de trabajo; la experiencia ha demostrado igualmente la utilidad de mantener *in situ* un grupo para estudios aplicados a corto plazo.

Finalmente, el mantenimiento de una rigurosa disciplina de trabajo y una excelente colaboración con el servicio de protección contra las radiaciones ha permitido que estos seis años de trabajo, de los que algunos han sido de funcionamiento intensivo, transcurran sin accidentes de irradiación.

# The development of the new separation plant, Windscale

By B. F. Warner, W. W. Marshall, A. Naylor and G. D. C. Short\*

In 1955, the United Kingdom initiated a major nuclear power programme based upon the Calder Hall type of reactor, which uses natural uranium fuel clad in Magnox, a magnesium alloy. The programme was to be the first phase of a balanced power system of thermal and fast reactors in which plutonium, from the first generation of Magnox reactors, would be used in the fast reactors.

A new reprocessing plant was essential in this cycle because the projected arisings of irradiated fuel exceeded the capacity of the first separation plant at Windscale [1]. The Windscale Plant Design Office, Risley and the Chemical Plant Development Group, Windscale, were therefore commissioned to develop and design the process and plant to meet this new demand.

## SPECIFICATION OF THE PLANT

It was intended that the plant should be a centralized reprocessing unit, designed for long continuous operation and requiring minimum maintenance, analytical and process control effort. Thus the process was designed to eliminate batch operations, recycle of wastes or products and to be suitable for centralized instrumental control and surveillance. The broad specification of the plant called for an input of uranium at least equal in quantity, irradiation and rating to the maxima from the Magnox power programme. The products were to be suitable for recycling in a power programme; the uranium for reconversion to metal in unshielded plant and the plutonium for a range of metallurgical operations in lightly shielded facilities. The over-all targets are listed below.

### *Over-all plant specification for power reactor fuels*

Input: 1 500 t/yr, 3 000 MWd/t, 2.7 MW/t (mean),  
130 days cooled Magnox fuel  
Fission product decontamination factors:  
U stream  $1 \times 10^7$ , Pu stream  $3 \times 10^8$   
Plutonium/uranium separation factors:  
U stream  $3 \times 10^5$ , Pu stream  $1 \times 10^7$   
Uranium product:  $\text{UO}_3$  containing  $<0.1$  mc fission  
products/k U and  $<0.006$  ppm Pu  
Plutonium product: Pu nitrate containing  $<1$  mc fission  
products/k Pu and  $<2000$  ppm total metallic impurities  
Over-all recoveries: U=99.97% and Pu=99.8%

It was decided that the new plant should have an integrated storage, treatment and disposal system for effluents, based on evaporation of waste streams to minimum bulk and the recovery of the nitric acid for re-use. The highly active liquid effluent for permanent storage was not to exceed 100 l/t U processed and the salt-bearing concentrate from the medium active waste was to be stored for 2 years and treated by a flocculation process to reduce the activity. The treated liquor when discharged to sea would then contribute only one-tenth of the authorized limit as defined by the equation:

$$\frac{\text{curies } ^{106}\text{Ru}}{5000} + \frac{\text{curies } \beta - ^{106}\text{Ru}}{20000} + \frac{\text{curies } \alpha}{200} \gtrsim 1.0 \text{ per month}$$

Further factors which influenced the selection of the process and equipment were the acceptance of direct maintenance techniques for the medium and low active plant and the control of nuclear safety by concentration limitation of plutonium throughout the plant except in the final stages of concentration and storage of plutonium.

## THE SELECTION OF THE PROCESS

At the commencement of the project, the Development Group had experience of the existing Butex-TBP process [1], the all-TBP process it had designed for the fast reactor fuels at Dounreay [2] and the published information on the USA and Canadian TBP processes.

These processes were assessed against the specification and it was decided in principle to base the plant on mechanical decanning, continuous dissolving, a 3-cycle 20% TBP process with no recycling of raffinates.

Before describing the development work which supported the plant, it is of value to outline the reasoning behind the choice of process.

### Choice of decanning techniques

The quantity of Magnox associated with the specified throughput of fuel is 170 t/yr and this can be removed by either chemical or mechanical means.

Chemical decanning was at first sight attractive, in that fuel elements, rendered fragile by long irradiation and of varying designs, could easily be processed.

\* U.K. Atomic Energy Authority, Production Group, Windscale.

However, the activity in the cans was estimated to be about  $10^4$  c/t of Magnox and because the solutions arising from chemical decanning could not easily be decontaminated to a level suitable for discharge, it was concluded that storage was unavoidable. Estimates showed that it would be cheaper to do this in the compact metal form than in the most concentrated solution which could be prepared. Considerable experience was available at Windscale on mechanical decanning and on these grounds it was selected.

#### Dissolving

The continuous dissolver [1] used in the first separation plant at Windscale had given good service and the only characteristic which could cause concern was an intermittent surging of liquor from the outlet. The cause of this (a gas lift effect in the dip leg overflow) was eliminated in the design for the new plant and with this change the same principles as before were adopted.

#### Selection of the solvent process

##### Choice of solvent

The Butex-TBP process [1] had operated well in the first Windscale plant, giving products of a satisfactory quality and a manageable effluent. It had the disadvantage of a low  $DF_{Ru}$  over the first cycle and, because of the additional throughput and higher irradiation of fuel from the power programme, the site discharge limits would have been approached or exceeded. Furthermore, the material costs of the Butex process were much higher than those of a comparable TBP process.

Improvement of this basic process had been investigated and ozone, nitrous acid, heating and other treatments of the feed liquor were tried in an effort to improve the  $DF_{Ru}$  but none was successful. It was therefore decided to adopt an all-TBP process because it reduced the operating costs and the problems of effluent disposal.

##### Number of decontamination cycles

Examination of results obtained in TBP processes suggested that a 2-cycle solvent process, even with tail-end absorption processes would be inadequate to meet the proposed specification and to allow a margin for solvent degradation, operational variations and future demands. A 3-cycle process was therefore chosen.

This decision also led to more stable operation conditions, because it was less essential to use high solvent saturation and intercycle evaporation of the uranium stream (necessary concomitants of the 2-cycle process). The certainty that recycle or "rework" facilities would not be required and the scope for further development for new fuels were also deciding factors in its favour.

##### "Late" versus "Early" separation

A more difficult decision was whether to separate

the uranium from the plutonium in the first or second cycle. Assessment showed there was little difference between these possibilities so far as volumes of effluents arising or wastes to store, purities of products or usage of materials, were concerned.

Separation in the second cycle ("late separation") was chosen as it gave the following advantages:

(a) The aqueous raffinate from the second cycle, containing 75% of the activity passing the first cycle, was free of salts and could be evaporated and directed to highly active liquor storage without penalty; an advantage of even greater value in event of a breakthrough of activity from the first extractor.

(b) It required one cycle less of purification of the plutonium stream.

These advantages were judged sufficient to outweigh the disadvantage of late separation in having two additional large contactors not nuclearly safe by geometry in which uranium and plutonium were together.

#### Plutonium purification process

The plutonium purification process was chosen from the following systems:

(a) A single line of TBP solvent extraction equipment, in which the nuclear safety is controlled by limitation of concentration guaranteed by instrumentation.

(b) Evaporation of the separated plutonium stream followed by TBP cycles, all in geometrically limited equipment.

(c) Batch or continuous ion exchange in either geometrically or mass limited equipment.

Experience at Windscale suggested that, whilst ion exchange was well suited to recovery of plutonium from dilute streams, its use as a purification stage at the full throughput of the new plant was unattractive.

The use of mass limited columns requires multiple batch operation and is expensive in labour or alternatively six geometrically safe batch columns would be necessary. A continuous, geometrically safe anion exchange unit was considered and judged to require considerable development before it was suitable for an intensively worked, direct maintenance plant.

It was therefore decided to select a TBP process with its own solvent recovery system, making possible the introduction of alternative solvents if desirable.

It was shown that satisfactory flow sheets and equipment for either of the solvent extraction systems (a) or (b) were possible. A study of the relative merits of geometrically safe and concentration controlled plants showed the latter to be simpler, easier to control and yet to have an adequate margin of nuclear safety. This led to the decision to install a single line of concentration limited contactors.

After two cycles of co-decontamination with uranium in the primary separation contactors and one cycle of plutonium purification, the plutonium product was within specification. It was decided, nevertheless, to install an additional solvent extraction cycle to provide

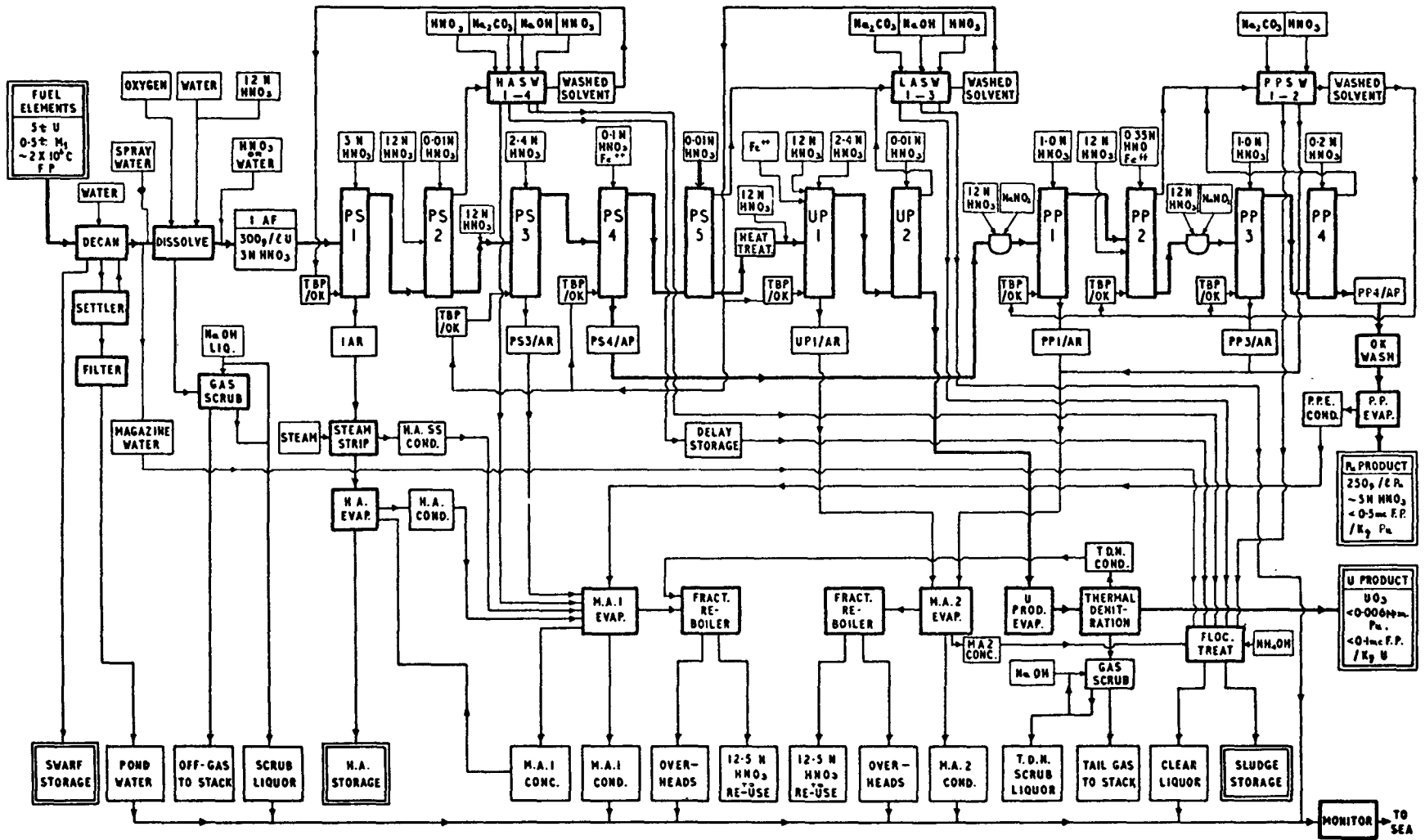


Figure 1. Flowsheet diagram of the new separation plant, Windscale



extra margins of decontamination from both fission products and uranium and to extend the application of the plant to plutonium recovery and other requirements.

The over-all flowsheet of the final process is given in Fig. 1.

## DEVELOPMENT OF THE PROCESS

The detailed development of a separation process and its equipment is an expensive operation; to minimize this expense the technique used at Windscale is to prove the finally selected flowsheet at full activity on a miniature pilot plant and to develop the design of specialized equipment by full-scale trials using uranium as a key element. The latter work also provides an opportunity for training production personnel.

### Basic data

When the necessary distribution coefficients on nitric acid, uranium and plutonium had been accumulated the number of extraction or backwash stages in each of the contactors was calculated.

From previous experience and limited partition data on fission products it was then possible to indicate provisionally the numbers of stripping stages in the contactors and to predict the approximate levels of fission products in the process. On this basis a tentative flowsheet was drawn up.

From settling rates, extraction rates and large-scale inactive trials, the provisional sizes of contactors in the plant were calculated and a small-scale pilot plant for fully active operation was built.

Preliminary supporting studies were also undertaken on the effects of solvent degradation products on the process, the behaviour of radio-iodine and the methods of effluent disposal and treatment.

### Some specific flowsheet problems

Before the final decisions on the flowsheet were taken and prior to pilot plant trials several studies were necessary to evaluate competing variants.

### Ruthenium chemistry

Following the identification of many of the labile nitrate and nitro nitrosyl-ruthenium species at Harwell, attempts were made to predict the  $DF_{Ru}$  from the measured partition coefficients and chromatographic data of these species. The ratio of ruthenium species in dissolver liquor (characterized, but not identified, by their  $R_F$  values on paper chromatograms and their partition into TBP and Butex) were determined [3] and the effect of ageing in this liquor was studied. The solution was found to contain about 60% of nitro and 40% of nitrate species and from this the behaviour of ruthenium in the first extractor was predicted. Good agreement was obtained with the existing Butex plant performance but the value of  $DF_{Ru}$  predicted in the TBP system was lower, by an order of magnitude, than

that found in various pilot plant trials, confirming the necessity of counter-current active trials for flowsheet development.

### Uranium-plutonium separation

To reduce waste treatment costs, the minimum amount of ferrous ion required to reduce the plutonium was determined in a miniature mixer-settler having the same residence times as the unit proposed for the main plant. To achieve high separation factors ( $10^3$  to  $10^5$ ) of plutonium from uranium, the minimum amount of ferrous ion required was several times the stoichiometric equivalent of the plutonium. The excess  $Fe^{2+}$  oxidation was mainly a function of the plutonium concentration and, to a lesser extent, of the nitrite concentration, acidity and residence time of the aqueous phase in the U-removal section. The above behaviour was thought to be due to recycling of  $Pu^{IV}$  in the contactor. Other studies of this process established the optimum acidities and solvent/aqueous ratios for good separation of uranium from plutonium.

Hydrazine and hydroxylamine in the presence and absence of small concentrations ( $< 0.01M$ ) of ferrous sulphamate were tested as alternative reductants. These were not successful because of the slow rate of reduction whereas ferrous nitrate and acetate, stabilized with hydrazine, were found to be effective. Recently, to achieve a salt-free system and thus further economize on waste treatment the use of  $U^{IV}$  in the presence of hydrazine or sulphamic acid has been shown to give an adequate Pu/U separation.

### Solvent washing

To minimize problems associated with solvent degradation, precipitation of solids in highly active waste solutions and process efficiency, it is essential to maintain high quality solvent.

Batch laboratory experiments established that high temperature, long residence time of the solvent and high aqueous to solvent ratios in the mixers improved the removal of activity and ligands. It was also found that the order of effectiveness of the washing reagents was NaOH,  $Na_2CO_3$  and  $(NH_4)_2CO_3$ .

From this work it was decided to provide a flexible system of contactors and filtration units, all shielded, to permit the steady development of improved processes as experience demanded. Four extractors are used; HASW 1, a crud retaining and acid pre-treatment extractor, HASW 2, a single stage Holly-Mott unit in which the solvent is in contact with  $Na_2CO_3$  at  $60^\circ C$ , for 20 mins. This second stage removes much of the zirconium, niobium, ruthenium and residual plutonium and uranium. A more vigorous alkali wash with NaOH (HASW 3) at  $60^\circ C$  in a 4-stage counter-current extractor further decontaminates the solvent, especially from the ligands derived from the degradation of kerosene.

A filter unit is provided before the next stage but development work suggests that its use may be optional as the final low acid wash, HASW 4, coagulates

colloidal matter and removes much of the suspended impurities as an interfacial crud before the solvent is passed through a final polishing filter.

### Solvent degradation

Workers in the US have clearly shown the importance of solvent degradation due to radiolytic and hydrolytic decomposition of the TBP to form di- and mono-*n*-butylphosphate and of the petroleum based diluents to give trace amounts of ligand which complex zirconium–niobium and which are not easily removed from the solvent phase.

Workers at Windscale and Harwell have studied the decomposition of TBP and it was shown that in the absence of recycle of aqueous process streams and intercycle evaporation, HDPB formation was not important to the new process.

Degradation of the kerosene in the highly radioactive cycle was studied in some detail both by batch and recycle experiments [4]: it was shown that organic hydroxamic acids were probable ligands. The conclusions reached on kerosene degradation were that besides being dependent on the radiation dose received, it was influenced by the nitrite content of the aqueous feed solution. Furthermore, in the absence of nitrite ion, carboxylic acids, which are less effective ligands, were produced at the expense of nitro compounds and nitrate esters.

The recycle experiment to simulate the main plant conditions predicted a solvent life of one year and this was sufficient to make it not worth while expending a large amount of effort, at the time, on methods of solvent recovery. However, flash steam distillation, potassium permanganate and triethanolamine were all shown to be effective treatments but the last named, although the best, was rejected because it was too expensive.

### Flowsheet development: data from miniature pilot plant trials

To establish the flowsheet and to obtain the detailed chemical design data, the next phase of the work was carried out on a miniature pilot plant. The unit, scale down by a factor of several thousands, was designed to operate under similar conditions to the large-scale plant, and replicated every stage of the process from the continuous dissolver to the plutonium product evaporator and to the uranyl nitrate aqueous product. Experience showed that it was essential to have identical residence times on the pilot and main plants, in both the individual extractors and in the intercycle treatments, if misleading results were to be avoided and direct scale-up was to be possible. For this reason, the plant also used fuel irradiated to 3000 MWd/t from Calder Hall reactors.

The mass flows of all components to the plants were controlled to  $\pm 2\%$  and the uranium and nitric acid concentrations in the dissolver product were measured to  $\pm 0.5\%$  by in-line density and conductivity meters.

The final and definitive runs, upon which the flowsheet was decided, lasted for three weeks of continuous operation with a feed of 3300 MWd/t irradiated fuel and gave precise information on the fate of fission products, neptunium, uranium and plutonium throughout the process. As a result of these runs, the optimum destination of waste streams to the effluent treatment systems was selected and because the plutonium losses were low, the decision to install an ion exchange recovery plant for the medium active effluent stream was reversed: space was left for this to be added should future operations require it.

Further interesting evidence on the operational characteristics to be expected in the production plant was obtained from these pilot plant trials.

Up to 90 mg/l of finely divided solids were present in the dissolver product and consisted chiefly of iron, carbon, silica and uranium, allied with traces of plutonium. They collected both at the interfaces and at the bottom of the stages in the extraction section of the primary separation contactor. None was transported along the stripping section of the contactor, the interfaces of which were clean at the end of three weeks' operation. This behaviour is consistent with the satisfactory decontamination factors obtained: the interfaces of a mixer-settler act as filters and the carry-over of cruds in the solvent product often found with columns is thus eliminated.

Detailed interstage profiles of uranium, plutonium and fission products were determined for each contactor to assist in the placement of instruments and the interpretation of extractor performance. In the extraction section build-up of ruthenium and zirconium–niobium occurred in the uranium-free stages, indicating recycling of extractable species. The effect was more significant in the later stages of the process (e.g., UP 1 > PS 3 > PS 1) and was much greater for ruthenium than zirconium–niobium. It was reduced if the extraction stages were filled with uranium by running at higher saturation at the feed stage.

The effects of uranium saturation of the solvent in the range of 65–95% on fission product decontamination factors showed that with a 10% increase in the uranium saturation at the feed stage, additional factors of 2 to 3 were obtained in the forward extractors.

The use of five additional stripping stages in the first extractor PS 1, heated at 60°C was shown to improve ruthenium and zirconium–niobium decontamination factors by 3 and 7 respectively. The only pretreatments of the feed prior to extraction in the primary separation contactor which have been tested have been with nitrous fumes and nitric oxide. In agreement with American work these pretreatments give little or no improvement in ruthenium decontamination.

Besides a study of the effects on fission product decontamination of heating the aqueous feed to the uranium purification cycle, the use of chemical pretreatments has also been briefly tested: hydrazine and diacetyl monoxime improved the ruthenium decontamination only by about a factor of 2 above that obtained by heating alone.

## CONTROL OF NUCLEAR HAZARDS

The decision was taken to control the nuclear safety of the plant by concentration limitation, except for the final plutonium product evaporators and storage tanks. It was therefore necessary to establish the conditions which could lead to accumulation of plutonium either in normal or abnormal operation and to decide on the instrumentation required to provide adequate safeguards. Accumulation of plutonium can arise:

(a) in a homogeneous solution because of abnormal flow-rates, temperature, nitric acid and solvent concentrations and addition of incorrect reagents;

(b) in cruds and sludges normally present in the plant; and

(c) in precipitates not normally present but formed in the plant by adventitious reagents.

Computer calculations of the effect of changes in acidity, temperature, flow-rate and solvent composition on flowsheet equilibrium conditions were carried out on a number of contactors. This work characterized those variables having a major effect on the stability of the process and showed that plutonium build-up could occur in PS 1, PS 3, PS 4 and the plutonium purification cycle under abnormal conditions. Pilot plant trials were carried out on the miniature contactors to determine the rates of plutonium accumulation and to confirm the computed steady-state profiles under selected abnormal conditions. In the main plant, nuclear control is ensured by duplicate metering of flow-rates and acidity, whilst alpha monitors are positioned at selected stages and a continuous survey is carried out by neutron monitors. Trials to establish the sensitivity of the latter on plutonium solutions in conditions representative of the plant contactors were done in collaboration with the UKAEA laboratories at Capenhurst.

The presence of trace amounts of insoluble plutonium in the dissolver feed solution and in the aqueous raffinate from the primary separation contactor, PS 1, had been detected in laboratory investigations and later confirmed on the pilot plant. The plutonium content on the solids was found to depend on the history of the rods; exposure to water and/or moist air for long periods, prior to dissolving, led to the formation of insoluble plutonium which accumulated on cruds in the contactors and storage tanks. The centrifuged solids had plutonium contents up to 4 g/l and the system was assessed as safe but, to provide a further safeguard, samples of cruds from the primary separation contactor (PS 1) are to be collected and analysed for plutonium at monthly intervals.

## EQUIPMENT DEVELOPMENT

Equipment and flowsheet development proceeded in parallel and an early start was made on the decanner, mixer-settlers, evaporators and instruments. As the flowsheet and some of the design details were worked out it became clear that development of other equipment was necessary. A supporting programme of corrosion trials was instituted using inactive liquors

under process conditions and in some instances fully active liquors from the pilot plant.

### Development of the decanner

The existing punch and die technique of mechanical decanning was in use for Calder Hall fuel of low irradiation. However, after long irradiation the fuel rods were expected to be brittle and bowed and it was doubtful if the high loads imposed on the element by the punch and die technique could be tolerated. Earlier work by the Group for the Dounreay Fast Reactor Chemical Plant had suggested the use of a hydraulically loaded three-wheel cutter to decan the fuel elements. The floating wheels would follow, within limits, the curvature of the bar and also ride over surface imperfections. Development work showed that the load to push the rod through the cutting wheels was considerably lower than that required for the punch and die. As a result of this preliminary work a specification was drawn up for the fabrication of a prototype with special attention to remote maintenance technique.

The fuel elements, all Magnox canned, varied in length from 20 in to 44 in with rod diameters within the range 0.9–1.25 in. The main operational steps in the decanning were:

(a) removal of flow splitters and braces;

(b) nose cone and spider removal;

(c) centralization of elements ready for cutting;

(d) cutting of the can;

(e) ejection of the decanned rod to a flask for transport to the dissolvers;

(f) chopping up of the strips of can material to increase the packing density and facilitate transport.

A decanning rate of at least one fuel element every 2 minutes was necessary to maintain the feed to the primary separation plant. Completely remote operation was desirable because of the high irradiation expected and cave operation was specified.

As a result of the specifications above a unit, automatic in operation and allowing removal of each assembly for maintenance, was designed in conjunction with British Industry. The prototype was then extensively tested with inactive elements.

The final design was an automatic machine in which the elements are located in two steps. In the first, the nose cone and spiders are sheared off and in the second, a single running motion passes the element through a forming and centring die, cutting wheels and rotary can chopper, leaving the decanned element ready for transfer to the transport flask. The operations are controlled by an electronic logic system.

The modified prototype was finally installed in a spare decanning pond and 130 tons of irradiated fuel were satisfactorily decanned. This trial confirmed the principles of the design, and even with pond operation the radiation to personnel was low.

Development of the cutting head assembly, the nose cone and spider shears is continuing, to keep abreast of the changing designs of Magnox fuel elements and to improve the wheel and blade lives.

### Mixer-settlers

The choice between mixer-settlers and pulsed columns was a marginal one. Capital costs slightly favoured the mixer-settlers and they also had the advantage of greater flexibility in process operation, less carry-over of crud, superior instrumentation for control and lower development costs due to the ease of direct scale-up of fission product behaviour. On the other hand, pulsed columns have a smaller liquor hold-up and fewer moving parts. Mixer-settlers were chosen and the chemical engineering work to establish design data for the range of contactors was successfully done on a single stage model.

The Windscale type of mixer-settler originally developed was stage-independent [5], the solvent from the settler falling into the next mixer over the solvent weir, with a definite step between the top levels of the settler and the mixer. The pressure drop for liquor movement was developed by the head due to differing densities of the mixed and separate phases balanced through the mixed phase port.

The mixer volume was established by studies of uranium transfer rates and its shape, basically a cube, then determined by the required port dimensions, the mixer design and the desirability to standardize as far as possible in the fabrication of the contactors.

Work at Windscale established that the major parameter in settler design was the area and not the total settler volume. Coalescence occurs in a band of emulsion the depth of which depends upon the throughput, the temperature, solvent to aqueous ratio and acidity for a given pair of solutions. The type of agitator has a secondary but significant effect on required settler volume, largely because of the proportion of fine haze produced. Agitator designs were developed to give minimum kinetic effects on the flow of liquor into and out of the mixers and little production of secondary haze.

A stage independent mixer-settler would be a very large unit at the liquor throughput required, with an undesirable large liquor hold-up. Small liquor hold-ups can be achieved by allowing the solvent to build up above the solvent weir. This leads to loss of hydrostatic independence from stage to stage but large increases in throughput can be gained.

Having established the major design features on a single stage unit, fitted with a variable length settler, a set of extractors, built at full scale in Perspex, was used to prove finally the designs, study inter-box connexions, maximum throughputs and the hydraulic changes induced by crash shut-down and maloperation. This unit was also used to provide an instrument test bed for the ultrasonic interface detectors, the com-

bined conductivity/density uranium meters and aqueous weir controllers.

The long residence time required for some solvent washes led to the choice of a single stage extractor having aqueous phase recirculation through a port between mixer and settler. This unit was developed so that the solvent to aqueous ratio in the mixer can be 1:1 when the flow ratios are 10:1 and yet give stable interface levels with no special instrumentation.

### Development of ancillary equipment

It has been our policy to test all equipment under simulated process and maintenance conditions and to arrange with manufacturers and necessary modification to meet the stringent requirements.

During this programme of work, canned rotor pumps, valves, flow controllers, metering pumps, stirrer shafts and drives, pipe couplings and bearing materials were studied and in addition it was necessary to develop special equipment such as low lift, centrifugal pumps and remotely demountable force lift ejectors.

### CONCLUSION

The new Windscale Separation Plant will be able to process economically fuel from power reactors with high efficiency of recovery and low effluent discharge: the total cost of reprocessing natural uranium from a 5000 MW(e) power programme is about 0.055 pence/unit sent out. The plant is also potentially capable of considerable increase in throughput and performance and will be able to be used for reprocessing fuels of low enrichment in either uranium or plutonium such as could arise from advanced gas-cooled reactors.

### REFERENCES

1. Howells, G. R., *et al.*, *The Chemical Processing of Irradiated Fuel from Thermal Reactors*. Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, P/307, Vol. 17, p. 3, United Nations (1958).
2. Buck, C., *et al.*, *Chemical Processes at the U.K. Atomic Energy Authority Works, Dounreay*. Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, P/82, Vol. 17, p. 25, United Nations (1958).
3. Brown, P. G. M., and Naylor, A., *Estimation of Ruthenium Species in Solutions arising from the Aqueous Processing of Irradiated Uranium*. *J. Appl. Chem.*, 10, (1960).
4. Huggard, A. J., and Warner, B. F., *Investigation to Determine the Extent of Degradation of TBP/Odourless Kerosene Solvent on the New Separation Plant, Windscale*. *Nuclear Sci. Eng.*, 17, 638-650 (1963).
5. Williams, J. A., *et al.*, *The Design of a Sample Mixer-Settler. A Method of Design by Calculation giving Automatic Interface Control*. *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, 36, No. 6, 464 (1958).

## ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/160 Royaume-Uni

## Mise au point de la nouvelle installation de séparation de Windscale

par B. F. Warner *et al.*

La nouvelle installation de séparation de Windscale est une installation de traitement centralisé à haute production, conçue pour extraire économiquement le plutonium des combustibles à uranium naturel ou à faible enrichissement provenant des réacteurs de puissance. Le mémoire décrit la mise au point du procédé et les techniques utilisées pour déterminer les caractéristiques de fonctionnement.

On a précisé les spécifications du procédé et des produits et, en partant de celles-ci comme base, le mémoire discute les avantages relatifs des différents procédés.

On donne les raisons qui expliquent la décision d'installer un ensemble de dégainage mécanique et un système d'extraction à 20 % de tributylphosphate dans du kérosène inodore en trois cycles, système dans lequel l'uranium et le plutonium sont séparés dans le deuxième cycle. On décrit également les facteurs affectant le choix des procédés d'extraction par échanges ioniques ou par solvants pour les cycles de purification du plutonium.

On signale l'influence du mode d'évacuation de l'effluent sur le choix du procédé; les implications de la dégradation des solvants sont discutées brièvement et on résume les principaux problèmes et méthodes de contrôle de la sécurité nucléaire de l'installation.

Les techniques utilisées pour déterminer d'une manière économique les valeurs du procédé et de l'équipement choisis sont décrites dans l'ordre: calculs sur la suite des opérations, études sélectionnées de laboratoire, essais sur installation pilote et essais de l'équipement.

Les problèmes chimiques particuliers discutés comprennent la séparation de l'uranium et du plutonium, le lavage des solvants et la dégradation des solvants. On décrit les méthodes utilisées pour mettre au point et essayer les schémas de principe d'extraction par solvant dans une installation pilote miniature reproduisant de très près les conditions de traitement dans une installation à grande échelle. Le mémoire indique les principes de base du dispositif de dégainage mécanique mis au point et donne les méthodes utilisées dans la conception et la mise au point des mélangeurs-décanteurs choisis pour le procédé.

On conclut que le procédé et l'installation permettent un fonctionnement souple et économique avec un potentiel d'augmentation de débit considérable, à la fois pour les combustibles à uranium naturel et pour ceux du type à faible enrichissement (par exemple pour le réacteur AGR).

A/160 Соединенное Королевство

## Разработка новой разделительной установки в Виндскейле

Б. Ф. Уорнер *et al.*

Новая разделительная установка в Виндскейле — это централизованная высокопроизводительная установка по переработке топлива, сконструированная для экономичной экстракции плутония из топлива в виде природного или слабообогащенного урана, облученного в энергетических реакторах. В докладе описано развитие процесса и методики, использованных при определении основных характеристик установки.

Приведены технические условия процесса и продуктов, и в зависимости от них в докладе обсуждаются относительные преимущества различных процессов.

Изложены также основания, которые привели к решению установить устройство для механического снятия оболочки и принять трехциклическую систему с экстракцией 20%-ным три-*n*-бутилфосфатом в керосине без запаха, в которой уран и плутоний разделяются во втором цикле. Рассмотрены факторы, влияющие на выбор процессов ионного обмена или экстракции растворителем для циклов очистки плутония.

Обращается внимание на влияние удаления жидких отходов при выборе процесса, кратко рассмотрены проблемы, связанные с разложением растворителя, и суммированы основные проблемы и методы регулирования ядерной безопасности на установке.

Описана методика, использованная при введении выбранного процесса и оборудования с экономической точки зрения как следствие расчетов технологической схемы, отдельных лабораторных исследований, опытов в полужавоцком масштабе и испытаний оборудования.

Специальные химические проблемы, рассмотренные в докладе, касаются разделения урана и плутония, отмывки и разложения растворителя. Описана процедура разработки и испытания технологической схемы экстракции растворителем на миниатюрной полужавоцкой установке, которая близко воспроизводит рабочие условия процесса в промышленном масштабе. В докладе изложены основные принципы разработки установки для механического удаления оболочки тепловыделяющих элементов и указаны методы, использованные при конструировании и разработке смесителя-отстойника, выбранного для данного процесса.

В заключение сообщается, что разработан-

ные процесс и установка пригодны для гибкой и экономичной эксплуатации и обладают значительными потенциальными возможностями в отношении увеличения производительности как для слабообогащенного (типа AGR) топлива, так и для топлива из природного урана.

A/160 Reino Unido

### La nueva fábrica de separación de Windscale

por B. F. Warner *et al.*

La nueva fábrica de separación de Windscale es una instalación centralizada de elevado rendimiento destinada a extraer económicamente plutonio del uranio natural o de los combustibles poco enriquecidos procedentes de reactores de potencia. La memoria describe la evolución del proceso y los medios empleados para obtener el máximo rendimiento.

Se indica las especificaciones del proceso y de los productos y, con relación a éstos, se discute las ventajas relativas de diversos procedimientos de obtención.

Se explica por qué se decidió instalar una unidad mecánica de desvainado y un sistema de extracción de tres ciclos a base de 20 % de fosfato tri-n-butílico en keroseno desodorizado, que separa el uranio y el plutonio en el segundo ciclo. También se analizan los

factores que influyeron en la elección entre un proceso de intercambio iónico y otro de extracción con disolventes para los ciclos de purificación del plutonio.

Se destaca la importancia que tiene la eliminación de los desechos en la selección del proceso, se discute brevemente las consecuencias de la degradación del disolvente y se resume los principales problemas y los métodos de control de la seguridad nuclear en la fábrica.

Se expone el método seguido para seleccionar el proceso y el equipo desde el punto de vista económico, partiendo de los cálculos del diagrama de producción, estudios de laboratorio, ensayos en planta piloto y pruebas de equipo.

Entre los problemas químicos que se discute se encuentra la separación de uranio y plutonio, el lavado del disolvente y su degradación. Se describen también los procedimientos empleados para establecer y ensayar los diagramas de la extracción con disolventes en una planta piloto miniatura que reproduce con gran exactitud las condiciones de la fábrica a escala normal, se exponen los principios fundamentales de la unidad de desvainado mecánico y los métodos seguidos en el proyecto y construcción de las unidades de mezclado y sedimentación que se han elegido para el proceso.

Finalmente se llega a la conclusión de que el proceso y la fábrica pueden operar económicamente con suficiente flexibilidad y con posibilidades de ampliación para tipos de combustible a base de uranio natural y de bajo enriquecimiento (por ejemplo, del tipo AGR).

# The new separation plant Windscale: design of plant and plant control methods

By H. Corns,\* D. W. Clelland,\* T. G. Hughes,\*\* and J. W. de Lisle Nichols\*

Following the authorization of the U K Civil Power Programme, it was appropriate to make plans for reprocessing the irradiated fuel that would arise from the Magnox reactors upon which that programme was based.

Early consideration indicated that additional reprocessing capacity to meet this expansion would be required by about 1963. Since by that time the first reprocessing plant at Windscale would have been in operation for some 11–12 years, it was decided that a new plant would be constructed at Windscale capable of reprocessing all the irradiated fuel arising from existing and projected Magnox reactors in the UK. The Windscale Plant Design Office, Risley, and the Chemical Plant Development Group, Windscale, were therefore commissioned to develop and design the process and plant to meet this new demand.

The experience gained from the design and operation of the first reprocessing plant at Windscale [1] and subsequent plants at Dounreay [2, 3] was most valuable in developing the process and design philosophy appropriate to the increased throughput, higher fuel irradiation and more restrictive effluent policy associated with the new plant [4, 5]. This paper is complementary to another being presented to this Conference entitled *The Development of the New Separation Plant Windscale*.

## DESIGN PRINCIPLES

### Siting

A number of advantages were obtained by selecting Windscale as the site of the new separation plant. Ancillary processes which could accept the active solid and liquid effluents were already in operation on this site, existing general services could be readily extended to include the new plant, and administrative, operating and maintenance personnel of the requisite skills were available to meet staffing requirements.

### Layout

The main processes are grouped in five separate buildings as follows:

- (a) Storage pond and decanning;
- (b) Dissolving, solvent extraction operations and concentration of plutonium product solution;
- (c) Thermal denitration of uranium, medium active liquor evaporation and nitric acid recovery;
- (d) Highly active liquor concentration and storage;
- (e) Low active effluent treatment.

The main considerations which affected the layout of the plant were segregation to obtain a plant control area free from activity, provision for gravity flow of highly active and medium active liquids, the incorporation of duplicate spare plant for highly active processes and the provision of adequate space on cell walls and roofs to mount directly maintainable active equipment.

Where activities of varying levels are being handled in the same building, separate cells are provided for high, medium and low active operations.

A minimum fall of 1 in 20 on all main process lines is used to reduce the possibility of air locking in the pipes, to ensure good drainage and to facilitate wash-out operations.

Duplication of equipment in the new plant is confined to the highly active sections.

### Nuclear safety

Various methods are used in the plant to prevent the possible occurrence of a criticality incident. Mass limitation is employed in the storage pond, the decanning plant and the dissolution process, and since the feed material is irradiated natural uranium, this involves little restriction on operations or design.

Because of the large throughput required, the solvent extraction equipment is not geometry limited and the concentration of fissile material has to be maintained below the infinite sea concentration. Several lines of safeguards are employed in this section of the plant. Double checks are used on the flows and concentrations of inactive feeds, plutonium concentrations are continuously measured at selected points in the process, and a further instrumentation system is employed to give early warning of significant rises in plutonium concentration. In addition the shielding is designed to give a substantial measure of protection in the event of a criticality excursion, and an alarm system based on neutron detection is installed to give immediate warning of an incident.

The plant for concentration of pure plutonium

\* U.K. Atomic Energy Authority, Engineering Group, Risley.

\*\* U.K. Atomic Energy Authority, Production Group, Windscale.

product solution is geometry limited and safe to very high plutonium concentrations.

Other ancillary plants dealing with the uranium stream and effluents are not geometry limited, and are protected from significant plutonium concentrations by active feed monitors.

#### Maintenance

Three design philosophies have been employed in these plants, no maintenance, direct maintenance and remote maintenance. Where the last two principles have been adopted, engineering standards have still been maintained at a high level and considerable attention has been paid to means of minimizing the possible future need for maintenance operations. Where the no maintenance principle has been adopted, provisions for plant washout, decontamination and entry have been made to allow direct access should this ever be required.

Examples of the application of these principles are cited below. No maintenance designs have been applied in the medium and highly active evaporation, fuel dissolution and most of the solvent extraction plant.

Direct maintenance designs have been applied to pumps, filters, ejectors, sampling equipment and instruments which are enclosed in small shielded compartments external to the main biological shielding.

Remote maintenance has been selected for the design of the fuel decanning equipment where there is necessarily a considerable concentration of mechanical equipment in a highly active environment.

#### Ventilation

Four self-contained systems have been installed. A plenum and extract plant for the operating areas, similar equipment for the active process cells, and separate ventilation systems for the active and inactive vessels.

These are designed to meet the following requirements:

- (a) An adequate rate of air change in the operating areas;
- (b) Air passing through the active areas cannot escape into the operating areas;
- (c) The direction of air flow is always from the lesser to the greater sources of activity;
- (d) The velocity of air passing through any temporary opening which may be required from time to time into an active area is not less than 200 feet per minute;
- (e) In the event of an emergency in any active cell, it is possible to isolate the affected area from the cell ventilation system of which it is part;
- (f) All contaminated air is treated to achieve an acceptable level of residual activity before discharge to atmosphere;
- (g) Adequate ventilation is maintained in the event of a power failure;
- (h) There is no possibility of a fire spreading from one area to another through the ventilation ducting.

#### Shielding

The shielding in the plant is designed to protect personnel according to the recommendations of the International Commission on Radiological Protection. The shielding surrounding the highly active sections of the plant was assessed on the beta gamma activity of liquor in the vessels, but this would also provide substantial protection to personnel in the event of a criticality excursion.

The shielding of medium active, low active and plutonium purification sections was assessed entirely on the possibility of a criticality excursion and so is more than adequate to protect personnel from beta gamma radiations from the process liquors.

#### Containment

Primary containment of activity is dependent on the quality of vessel fabrication and on the degree to which process vessels are sealed. Special attention has been paid to both of these factors in the design and very high standards are maintained throughout the plant.

Secondary containment of activity is provided by the concrete cells which are sealed to the highest practical standards.

A further contribution to the over-all effectiveness of the containment is made by the plant ventilation systems which maintain negative pressure differentials (1-2 in water gauge) between the vessels, cells and operating areas.

### PLANT DESCRIPTION

#### Fuel cooling

Irradiated fuel from the civil power stations is received at Windscale in heavily shielded flasks. Remote handling manipulators and hydraulic equipment are provided in a dry cave to transfer the fuel to storage skips and lower these into a pond. An overhead handling machine then positions the skips in the pond (165 ft long  $\times$  56 ft wide) where 376 skips can be accommodated under 18 ft of water.

#### Decanning

The building containing the decanning plant is 234 ft long  $\times$  50 ft wide  $\times$  65 ft high and includes a line of concrete cells for the decanning machines and associated equipment. Communication between cells is by a series of sliding and rising doors allowing equipment to be moved in or out for replacement, decontamination or maintenance. Two decanning machines are installed in separate cells, and to assist in their maintenance, the cells are equipped with a single 1½ ton hoist and two power operated manipulators each capable of lifting a load of 750 lb. Master slave manipulators with 100 lb lifting capacity are fitted at intervals along the operating face, each associated with a zinc bromide window.

Hydraulically operated tongs are provided to transfer fuel elements from the skips to an inclined elevator which conveys elements from the pond to the decanning machine. These machines are operated



remotely by hydraulic equipment and perform a series of operations. First the end appendages of the fuel elements are removed by shearing and the fins compressed to a triangular shape in a die. The cans are then cut longitudinally into strips by three wheels inclined at  $120^\circ$  to each other. A ploughing arrangement removes the strips, and a chopper is provided to reduce the strips for compact storage. Brushes sweep adhering can fragments from the uranium rods which are then charged into a water-filled magazine and raised into a shielded transport flask.

A 35-ton electric overhead travelling crane is installed to remove the flasks to a transport vehicle which conveys them to the separation plant. Swarf is transported from the decanning plant to an active storage silo by the same system.

#### Dissolving and solvent extraction

This plant is housed in a building 252 ft long  $\times$  130 ft wide  $\times$  106 ft high. Active equipment is contained within a concrete structure which is subdivided into a number of cells. The roof of the cells forms the main operating area which is enclosed by a steel-framed building clad with asbestos sheeting. This building extends beyond one side of the concrete structure to form a four-storey annexe 252 ft long  $\times$  35 ft wide. The annexe contains the main process control room, ventilation equipment, compressors and plant for mixing and metering process reagents. An isometric sketch and a diagrammatic layout of this plant are given in Figs. 1 and 2.

Mechanical drives, instrumentation and sampling facilities associated with the active processes are mounted externally on the roof and walls of the cells to provide good access for maintenance.

A 35-ton electric overhead travelling crane lifts the flasks containing the magazines of uranium rods from the transport vehicle to the dissolver charge machine. Equipment is provided to lower the magazine into a containment vessel in the charge machine and the rods are then discharged singly down an inclined tube into the dissolver vessel. The magazine discharging operations are performed under dry conditions in a nitrogen atmosphere.

Horizontal counter-current mixer settlers are provided for the solvent extraction operations. These range in size from 19 ft  $\times$  12 ft  $\times$  3 ft 6 in deep to 3 ft  $\times$  3 ft 6 in  $\times$  15 in deep according to the mass flow rate at the particular point in the process.

Two identical evaporators operating in parallel with a common recirculating system are installed to concentrate the pure plutonium product solution. This equipment is of geometry limited design and is contained in a separate concrete cell.

#### Thermal denitration

Two lines of plant occupy a space of 52 ft long  $\times$  51 ft wide  $\times$  60 ft high in a steel-framed asbestos-clad building which also houses the medium active evaporation equipment. A quadruple effect evaporator with

preheaters is used to concentrate the uranyl nitrate solution from the purification plant. Concentrate is transferred through hot water jacketed pipes from the evaporator to a heated stock tank, and diaphragm pumps with prefilters feed this concentrate under pressure through radially mounted spray guns into an electrically heated fluidized solids reactor where uranium trioxide is produced. The reactor is fluidized by air which is preheated by the off-gases from the system. These pass through a cooler condenser and an alkali gas scrubber before final discharge to the atmosphere.

#### Highly active evaporation and storage

The new plant [6] will be housed in three concrete cells which are being built on to an existing plant at Windscale. Two evaporation units and a concentrate storage facility are being provided.

A shielded pipe bridge will convey highly active waste liquors to a feed distributor in the new plant. This will direct the liquor to either of two similar evaporation cells. Each cell will contain a feed cooler and stock tank to provide buffer storage capacity. Steam ejectors will be used to transfer the liquor batchwise from the stock tank to a constant volume feeder. This will maintain a steady rate of flow to a vacuum evaporator where the concentration of the highly active waste will be carried out. A distributor positioned after the evaporator will direct the concentrate to any of the storage tanks on the site.

The new storage tank will be 20 ft diameter  $\times$  20 ft high with a flat bottom and top and will have a capacity of 150 m<sup>3</sup>. The base of the tank will be fitted with a multi-pass cooling water jacket extending up the side of the tank to a height of about 3 ft. Internally the tank will be fitted with a series of cooling coils to remove fission product decay heat, and a number of air lift circulators and jet sparge units to maintain solids in suspension.

#### Medium active evaporation and nitric acid recovery

The medium active evaporation plant is contained in two concrete cells 35 ft long  $\times$  25 ft wide  $\times$  70 ft high.

A shielded pipe bridge conveys medium active liquors from the separation and highly active liquor evaporation plants through a distributor to buffer storage tanks in both cells. The liquor is then pumped through preheaters to double effect evaporators. These have long tube calandria and operate with natural circulation under vacuum.

Pumping traps transfer the first effect distillates through coolers to delay tanks from which the streams are proportionally sampled before being passed to treatment and sea disposal.

A distillation plant is provided outside the main building in an open framed steel structure. This receives acidic vapours from the second effects and produces 12*N* nitric acid which is cooled in shell and tube heat exchangers. Centrifugal pumps are used to

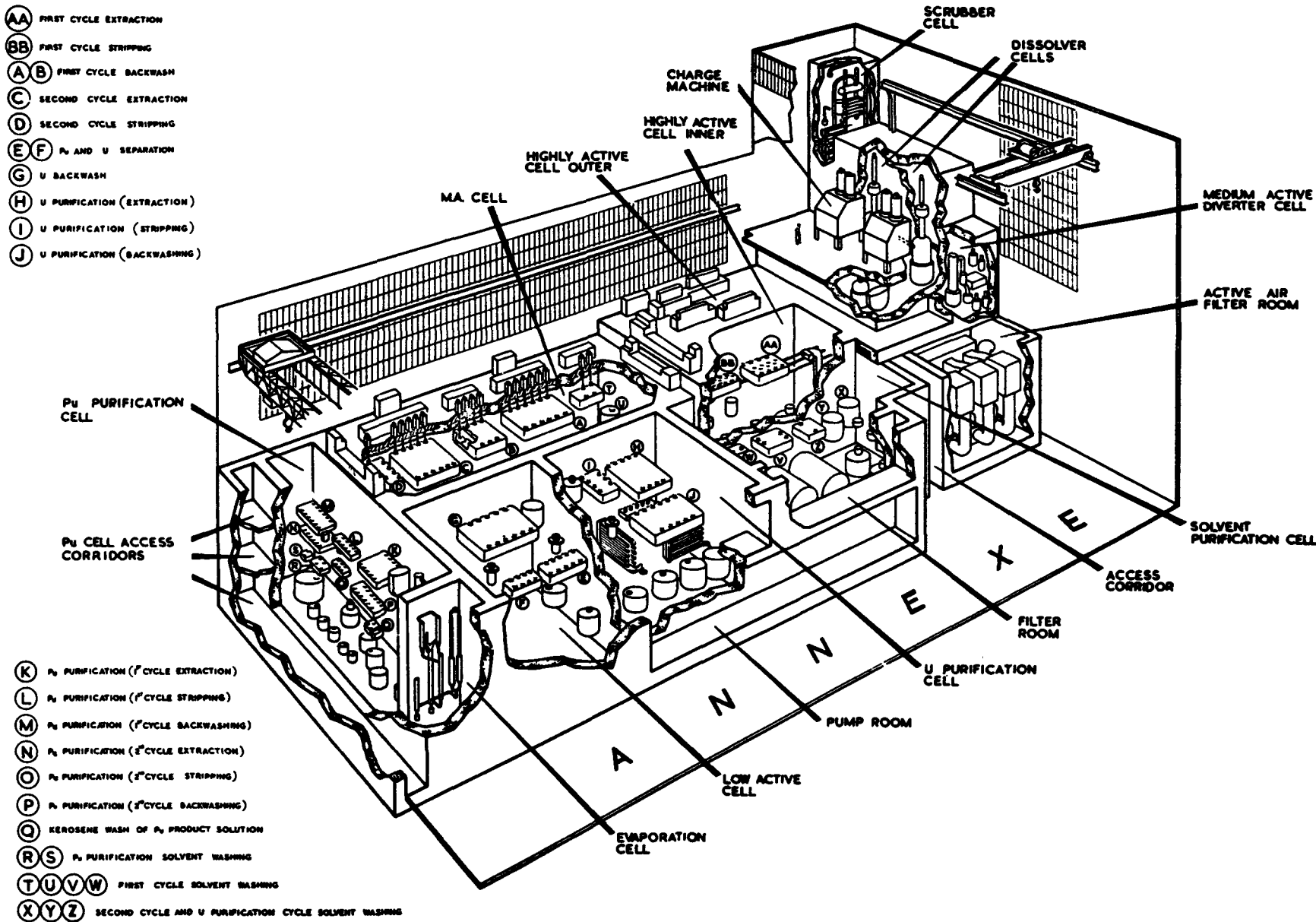


Figure 1. Second irradiated fuel reprocessing plant, Windscale (isometric arrangement)

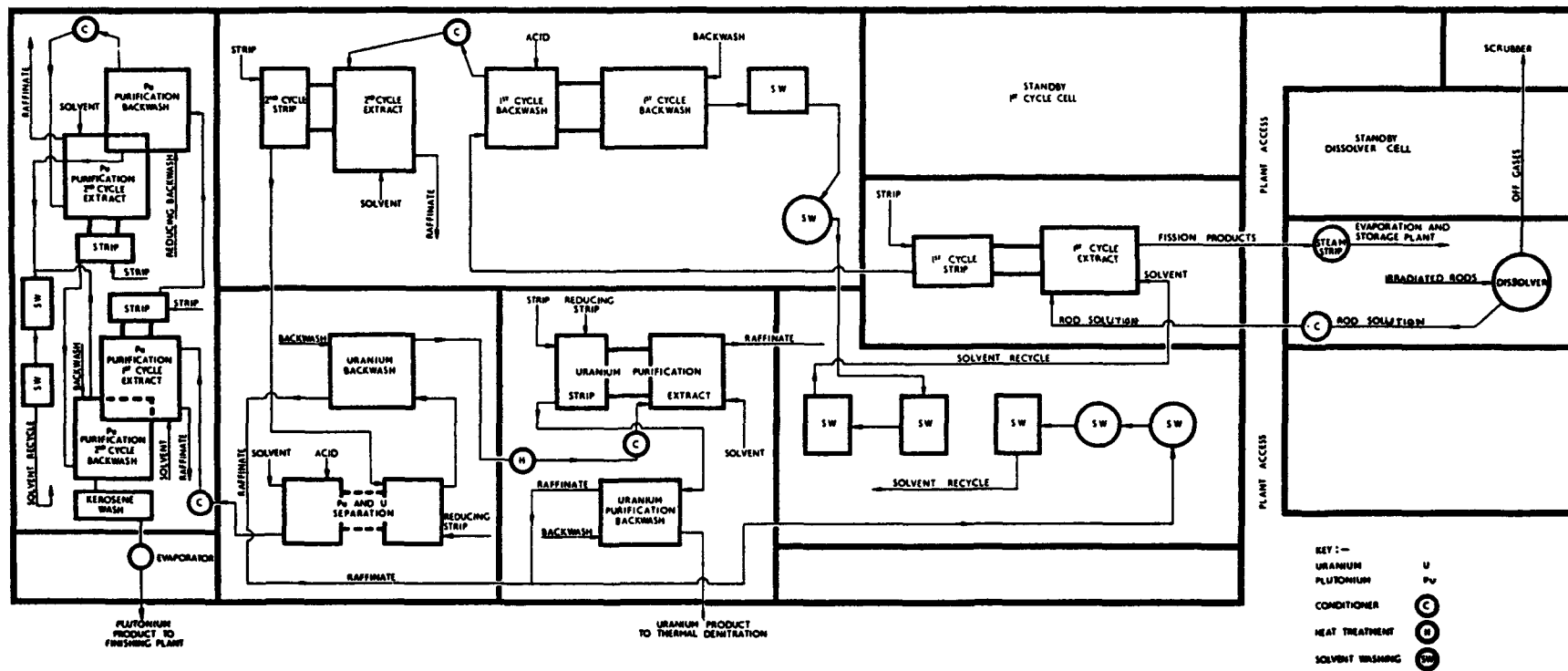


Figure 2. Second irradiated fuel reprocessing plant, Windscale (diagrammatic arrangement)

transfer the recovered acid for blending and return to the separation plant.

#### Medium and low active waste treatment

Medium active effluents from the new separation plant, which contain substantial quantities of salts, are stored for a period to allow shorter lived fission products to decay. Shielded stainless steel tanks which are used for this purpose were originally provided for the first separation plant. These tanks each has a capacity of 1250 m<sup>3</sup>.

After delay the effluent is transferred in batches to a neutralizing vessel fitted with agitation, heating and pH control equipment.

Here ferric hydroxide is precipitated and the activity in the liquor is largely adsorbed on the floc which is subsequently separated from the liquid by settling in large pre-stressed concrete tanks, each with a capacity of 1600 m<sup>3</sup>. After a period the clear liquor is transferred to similar tanks for monitoring prior to discharge to sea.

Low active effluents do not require pH adjustment or treatment for activity removal and are discharged to sea through monitoring tanks.

### PLANT OPERATION

The salient features of plant operation are now presented under a series of headings which have been chosen to cover the main general principles.

#### Campaign programming

Campaign programming in the early years of operation of the plant is dictated by the availability of feed material. When the rate of supply of feed material approaches parity with the throughput of the plant, continuous operation will be extended to the longest practicable period.

Experience in reprocessing plants indicates that factors such as solvent degradation and build-up of solids might limit the length of campaigns. This has been taken into account when drawing up specifications for plant and equipment.

#### Feed control

The irradiated fuel fed to the reprocessing plant is segregated into large batches of similar irradiation levels, the maximum variation in any batch being 500 MWd/t. This procedure enables uranium of similar depletions to be kept together, is an aid to assessing plutonium concentrations in the plant (since instrumental measurements are sensitive to the degree of burn-up of the fuel) and simplifies accounting of fissile material through the process.

Basically, the control of the process is achieved by controlling the rate of feed of irradiated fuel and the feeds of inactive materials. The weighed irradiated fuel rods are fed into the process at regular time intervals and the flow rates and compositions of the main inactive feeds are automatically controlled to  $\pm 2\%$

and  $\pm 5\%$  respectively. The composition of the solvent (20% TBP/OK) is controlled to  $\pm 0.1\%$ .

Uranium saturation levels in the solvent have to be precisely maintained because the decontamination factors achieved in forward extraction contactors are sensitive to the saturation level near the feed plate. These saturation levels are measured by density instruments and maintained by accurate control of the feeds to the process.

#### Process efficiency

It is necessary frequently to check the following main process parameters: product quality, the efficiency of product extraction, over-all and inter-stage decontamination factors, redox potentials, nitrate concentrations and activities of effluents and all outgoing condensate and cooling water streams.

#### Start-up and run-down

Operational procedures for start-up and run-down take account of the need to achieve maximum decontamination by maintenance of TBP saturation. Thus the plant at start-up is first brought into equilibrium on a feed of recovered uranium before irradiated uranium metal is fed to the dissolver. As the dissolver does not produce flowsheet quantities of uranium in solution until equilibrium has been reached, the deficit is made up by a gradually decreasing feed of recovered uranium in solution form.

At run-down, with the irradiated rod feed stopped, the uranium solution from the dissolver tends to fall off in strength. This is compensated by the addition of recovered uranium as nitrate.

Should there be a breakdown which results in a failure of the irradiated feed to the dissolver, then the latter would be "frozen" by the application of chilled water to the jacket, and recovered uranyl nitrate would be used to sweep out fission products from the first extraction cycle in order to minimize the radiation damage to the organic solvent. Following this, operations in the remainder of the plant would be arrested until irradiated uranium was again available.

#### Safety

In addition to provisions which cover conventional chemical plant hazards, routine checks are carried out for airborne activity in working areas and radiation sensitive films are worn by all personnel within the process areas.

Early instrumental warning is given to plant supervisors of any deviations from normal process conditions which might result in a criticality incident. Provision is also made for the detection and location of a criticality incident within the plant.

#### General services

All general and administrative services were available on the site before construction of the new plant, and these have been extended as required to serve the new facilities.

### Staffing

A number of processes which were previously carried out in separate buildings have now been grouped together in the new plant. In addition, extensive use has been made in the new plant of automatic equipment and centralized control. As a result, it has been possible to reduce the requirements for operating and maintenance personnel by 50 per cent while the throughput of the plant has been substantially increased.

### INSTRUMENTATION

The instruments used to ensure the efficiency and safe operation of the plant may be divided into three categories.

Firstly, those concerned with the control and monitoring of the flows and compositions of the process liquors in various parts of the plant. These instruments initiate alarms in the event of departures from the desired operating conditions.

Secondly, instruments which initiate alarms to indicate that maloperation of the plant has led to an accumulation of fissile material, which, if allowed to continue, might reach dangerous proportions.

Thirdly, those instruments which would provide an evacuation warning in the event of a criticality incident.

The plant instrumentation is now described below under these classes.

#### Process instruments

The types of instruments used for various measurements are as follows:

*Flow.* Orifice plates are used in conjunction with differential pressure transducers, or transmitting rotameters.

*Level.* The air reaction technique is employed in conjunction with differential pressure transducers.

*Density.* Two types of instruments are used, based on either the air reaction or buoyancy tube techniques. The latter method has been extensively developed and a high degree of sensitivity has been obtained.

*Temperature.* Platinum resistance thermometers are employed.

*Acidity.* Conductivity instruments are used for low acid concentrations and high acid concentrations are determined by measuring density using the air reaction technique.

*Uranium concentration.* High concentrations are determined by measuring the density using the air reaction technique. Low concentrations in raffinates (e.g. < 100 µg/ml) are measured by a specially developed analyser. This employs an automatic wet chemical method based on colorimetric measurement of the yellow colour produced by uranium and thioglycollic acid under alkaline conditions.

*Nitrite ion.* An instrument has been specially developed for this measurement. A colorimetric technique is employed based on measurement of the colour produced by adding a measured volume of the sample

to a continuously flowing stream of starch/iodide reagent.

*Ferrous ion.* An instrument has been specially developed for this measurement. The ferrous/ferric ratio is measured by mercury/mercurous sulphate and platinum electrodes. A constant amount of potassium dichromate is added to bring the ratio to a level which can be sensitively measured.

*Plutonium concentration.* Scintillation counting of alpha particles, 17 keV gamma photons, and 384 keV gamma photons is carried out on process solutions. The technique of presenting the solutions for alpha measurement has been the subject of considerable research and development.

*Fission product activity.* Total gamma activity is continuously measured by scintillation counting. The instruments are designed to minimize the effect of decontamination on the crystal. Any selected instrument can be connected to a remote multi-channel analyser for spectrometric analysis.

Because of the large number of instruments, information is presented in a central control room, and because of the variety and quantity of the measurements, a data logger is installed. This equipment is basically a mechanism for scanning a series of electrical signals, converting these into digital form, and making provision for print-out. The machine caters for 400 points and the scan rate normally used is 1 point per second.

In most applications of data loggers the input has been made to match low dc signals derived from thermocouples. In the new plant, however, ac signals have been employed because of the following advantages. Amplification is easier and a measure of signal to noise improvement is possible by the introduction of a narrow band-pass filter, provided an ac frequency is used which is well separated from that of the mains supply and its harmonics. A further advantage of the ac system is that pressure and differential pressure and consequently flow, level and density can be measured by using simple stiff element transducers based on differential transformers in place of the more complex force balance devices. The ac system permits the use of standard multi-core telecommunication cables.

A frequency of 400 c/s has been used since it is a standard one and components are readily available. All transducers have been arranged to provide outputs of 100 mV full scale.

In the data logger the signal received for each particular point is compared with appropriate alarm levels. In the event of an alarm being initiated a strip printer is operated which identifies the point, its value and whether the alarm is high or low. A warning lamp system operates simultaneously. A routine log is prepared automatically every hour and there are facilities for print-out on demand. A number of recorders are installed to assist start-up on a plug-in basis.

To ensure that controlled shut-down of the plant is possible following a failure of the main electrical supply, the data logger and measuring instruments are transistorized and designed to operate from a 24-volt

dc supply. Continuity of supply is ensured by a battery on trickle charge across the mains providing approximately two hours' emergency operation.

#### Approach to criticality detection

In various sections of the plant it is necessary to detect an increase in the plutonium concentration above the normal value. A large number of probes, which detect neutrons emitted by the alpha/n reaction in plutonium solutions, are installed in the plant. Because of the large number of these probes, the provision of an alarm indicating device for each would be prohibitively expensive. A scanning system is therefore employed. Since the count rate is very low (of the order of 1 cps) an orthodox system of measuring counts would entail unacceptably long scanning times, and to overcome this difficulty sequential analysis techniques have been employed.

#### Criticality incident detection

This system is designed to provide an evacuation

warning in the event of a criticality incident.

Gamma dose-rate detectors are installed in the less active sections of the plant. In highly active cells rate of change of dose-rate detectors are used. A number of separate circuits are each provided with three detectors and in order to minimize the possibility of a false alarm, two out of three detectors on any circuit must function before audible warning is given.

Information from these detectors is relayed to a control centre and permits re-entry procedures to be assessed.

The system is continuously energized from a central 24-volt dc supply.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

This paper describes the results of development, design and operational work carried out over several years by a large number of UKAEA staff. Grateful acknowledgement is made to Mr. M. G. Waine for assistance in preparation of this paper.

#### REFERENCES

1. Howells, G. R., Hughes, T. G., Mackey, D. R., and Saddington, K., *Chemical Reprocessing of Irradiated Fuels from Thermal Reactors*, Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, P/307, Vol. 17, p. 3, United Nations (1958).
2. Buck, C., Howells, G. R., Parry, T. A., Warner, B. F., and Williams, J. A., *Chemical Processes at U.K. Atomic Energy Authority Works, Dounreay*, Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, P/82, Vol. 17, p. 25, United Nations (1958).
3. Llewelyn, G. W., and Allardice, R. H., *Experience in Reprocessing Enriched Reactor Fuel Elements*, Nuclear Power, 6, No. 62, 71-76 (June 1961).
4. Shortis, L. P., and Mackey, D. R., *Design and Operation of Chemical Separation Plant at Windscale Works*, Dechema Monograph, Vol. 41, pp. 75-106, Dechema (1962).
5. Shortis, L. P., Clelland, D. W., Hughes, T. G., Warner, B. F., Spalding, E. G., and Tongue, R. G., *The Reprocessing of Irradiated Fuel in the United Kingdom*, Anglo-Japanese Nuclear Power Symposium, Tokyo (1963).
6. Clelland, D. W., *The Concentration and Storage of Highly Active Waste from the First States of the U.K. Civil Nuclear Power Programme*, Proceedings of IAEA Symposium on Waste Management, 8-13th October 1962, Vienna, pp. 63-91.

### ABSTRACT—RÉSUMÉ—АБХОТАЦІЯ—RESUMEN

A/161 Royaume-Uni

#### Nouvelle installation de séparation de Windscale – Conception et méthodes de commande de l'installation

par H. Corns et al.

La première installation de séparation chimique de Windscale avait été conçue pour traiter le combustible à faible irradiation provenant des réacteurs de Windscale refroidis à l'air; après modification et installation de machines supplémentaires, on a pu l'utiliser pour le combustible provenant des réacteurs de Calder Hall et de Chapelcross.

Pour faire face aux besoins futurs résultant de l'extension du programme civil d'énergie d'origine nucléaire du Royaume-Uni, une nouvelle installation de séparation a été construite à Windscale. Cet exposé

décrit la conception de la nouvelle installation, les méthodes de commande et le système d'instrumentation s'y rapportant.

On expose les considérations qui ont gouverné l'étude de la nouvelle installation et celles qui concernent son emplacement, sa disposition, la ségrégation des activités, la sûreté nucléaire, l'entretien, la ventilation, le blindage et la rétention.

Une description de l'installation est donnée pour les diverses opérations de refroidissement du combustible, dégainage, dissolution, extraction par solvant, dénitrification thermique et évacuation des effluents liquides.

On discute les questions essentielles du fonctionnement de l'installation et les principales méthodes utilisées pour le contrôle de l'installation. Cette partie est suivie d'une discussion des besoins d'instrumentation et on mentionne notamment les nouveaux instruments qui ont été incorporés à l'équipement.

A/161 Соединенное Королевство

A/161 Reino Unido

## Новая виндскейлская разделительная установка. Конструкция и методы регулирования

Х. Корнс *et al.*

Первая установка для химического разделения в Виндскейле была спроектирована для переработки несильно облученного топлива из виндскейлских реакторов с воздушным охлаждением; после реконструкции и установки дополнительных агрегатов на ней перерабатывается также топливо из колдер-холлских и чэпел-кросских реакторов.

В связи с расширением программы гражданской атомной энергетики в Соединенном Королевстве в Виндскейле была построена новая разделительная установка. В докладе описаны конструкция новой установки, методы регулирования и приборное оборудование.

Описаны принципы конструирования, примененные для новой установки, изложены в общих чертах основные соображения по расположению, схеме, сегрегации активности, ядерной безопасности, техническому обслуживанию, вентиляции, защите и удержанию активности внутри защитной оболочки.

Приведено описание установки для различных операций охлаждения топлива, снятия оболочки, растворения, операций экстракции растворителем, термического удаления азота и удаления жидких отходов.

Описываются наиболее существенные моменты эксплуатации установки наряду с главными методами регулирования. Это сопровождается обсуждением требований к приборам, в частности упоминаются характеристики новых приборов, использованных в этой конструкции.

## La nueva fábrica de separación de Windscale: su proyecto y sistemas de control por H. Corns *et al.*

La primera fábrica de separación química de Windscale fue proyectada para regenerar combustible poco irradiado procedente de los reactores de Windscale refrigerados por aire y más tarde, después de modificarla y ampliarla, ha servido también para regenerar combustible de los reactores de Calder Hall y Chapelcross.

Se ha construido una nueva fábrica en Windscale para atender las necesidades en aumento como consecuencia de la ampliación del programa de energía nucleoelectrica en el Reino Unido. La memoria describe la nueva planta, los métodos de control y su equipo de instrumentos.

Se justifican las bases del proyecto y se reseñan los principales criterios que se siguieron para el emplazamiento, montaje, separación de actividades, seguridad nuclear, mantenimiento, ventilación, blindaje y confinamiento.

Se describen las diversas operaciones de enfriamiento del combustible, desenvainado, disolución, extracción con disolventes, desnitración térmica y eliminación de los desechos líquidos.

Se explican los fundamentos del funcionamiento de la fábrica y los métodos principales que se emplean para el control y se concluye con una discusión sobre el equipo de instrumentos, mencionando en particular las nuevas características introducidas.

# Preliminary study of a fuel reprocessing pilot plant

By B. Gaudernack,\* I. Gal,\*\* J. Faines,\*\*\* E. Julsrud\*\*\* and A. Ruvarac\*\*

Recently a group of engineers from Noratom A.S., the Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences and the Institut for Atomenergi has made a preliminary design study of a fuel reprocessing pilot plant. The purpose was to provide the Boris Kidrič Institute with a specification describing in principle the technical solution of the process flowsheet, equipment and installations, plant layout, investment and operating costs, staff requirements and the time schedule for the construction of the facility. The present paper is a condensed description of the work performed.

The objectives of the reprocessing facility are: (a) to reprocess the fuel of some experimental reactors, (b) to develop fuel reprocessing for a future power reactor, and (c) to gain experience and know-how in the field of fuel reprocessing.

The pilot plant is primarily designed for aqueous reprocessing of natural and/or low enriched metallic uranium, canned in pure or alloyed aluminium or magnesium. However, oxide fuels in stainless steel or Zircaloy could also be treated by a chop-leach dissolution technique. The anticipated fuel burn-up is 3000–7000 MWd/t, and the cooling time about 120 days. The nominal plant throughput is 1 kg U per hour, but if necessary it can be increased.

The facility is designed for continuous operation and direct maintenance. Although some operations (chemical decanning, fuel dissolution and solvent recovery) are discontinuous, a continuous over-all operation is achieved by providing sufficient hold-up capacity between process units.

## CHEMICAL FLOWSHEET

The chemical flowsheet developed in the present study is based on the fuel from the RA experimental reactor (6.5 MW) at the Boris Kidrič Institute. This fuel consists of 10 cm long tubular units of 2% enriched uranium, canned in aluminium. The average burn-up is about 3000 MWd/t, and the spent fuel contains approximately 17 g  $^{235}\text{U}$ , 0.8 g Pu, 3 g fission products (total beta activity  $1.7 \times 10^3$  c and total gamma activity  $7.8 \times 10^2$  c after 120 days' cooling) per 1 kg uranium. The flowsheet developed for this fuel is used as a basis for the plant design. However, the design is made sufficiently flexible to permit process

variations within wide limits, and it is believed that the dissolving equipment can be adapted easily to other types of fuel.

The head-end flowsheet is shown schematically in Fig. 1 (and the specification in Table 1). Since mechanical removal of the canning is impracticable because of the tubular shape of the fuel unit and because of the nickel layer between the aluminium and the uranium, provision is made for caustic dissolution of the canning followed by nitric acid dissolution of the uranium. The sequence of operations is indicated in the central column (under "dissolver") of Fig. 1, which relates to a batch of fuel units of 25.1 kg U + 4.2 kg Al processed per day. Steps like scavenging and feed clarification are not thought to be necessary with the type of fuel considered, but the design gives the opportunity to incorporate such steps if they are required for future types of fuel.

The extraction flowsheet is a modified Purex process [1, 2] consisting of two cycles for uranium and plutonium and a tail-end treatment of the uranium product on a silica gel bed (see Fig. 2 and Table 2). Final purification of the plutonium product is not included in the flowsheet, since the amounts are small (about 20 grams plutonium per day) and it can be done on a laboratory scale. The flowsheet includes back-cycling of the second cycle waste solutions [1], and a reflux extraction in the second plutonium cycle, as proposed by Cooper and Walling [3]. As an alternative, the 2A and 2B extraction columns can be used for an amine (trilaurylamine (TLA)) extraction of plutonium. The waste treatment is shown in Fig. 3 and Table 3.

It is expected that the present flowsheet will give U–Pu separation factors above  $10^5$  and fission product  $DF$  values for uranium and plutonium of about  $6 \times 10^6$  and  $2 \times 10^6$  respectively.

## PROCESS EQUIPMENT

The main process equipment consists of one dissolver, nine pulsed extraction columns, five evaporators, several towers (for acid absorption and rectification, organic steam-stripping, etc.), two stirred tanks for solvent purification, several tanks, etc. The main construction material is 347 and 304L stainless steel, except for the alkaline waste tanks which may be constructed of mild steel. A rather detailed process calculation and equipment study was made, but this is beyond the scope of the present paper. The main

\* Institut for Atomenergi, Kjeller, Norway.

\*\* Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Beograd-Vinča, Yugoslavia.

\*\*\* Noratom A.S., Oslo.



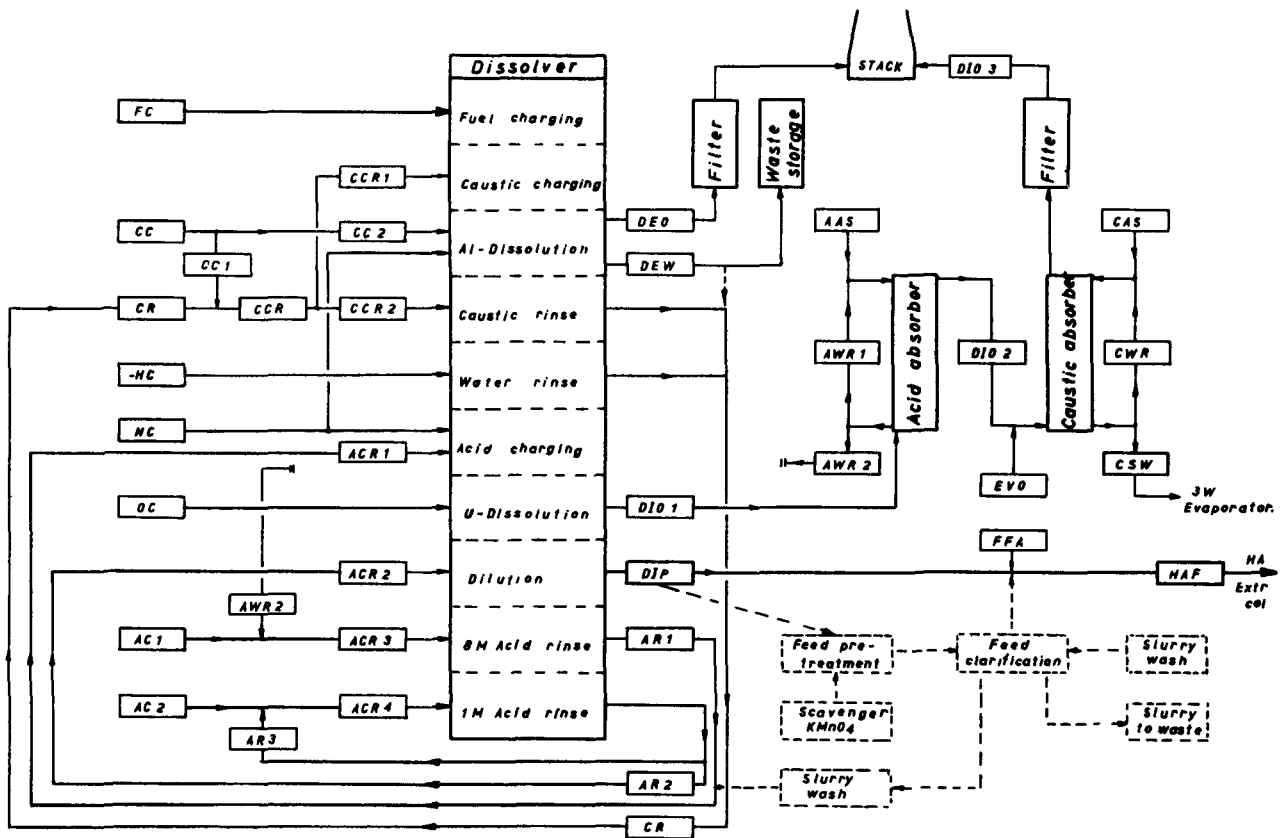


Figure 1. Dissolution

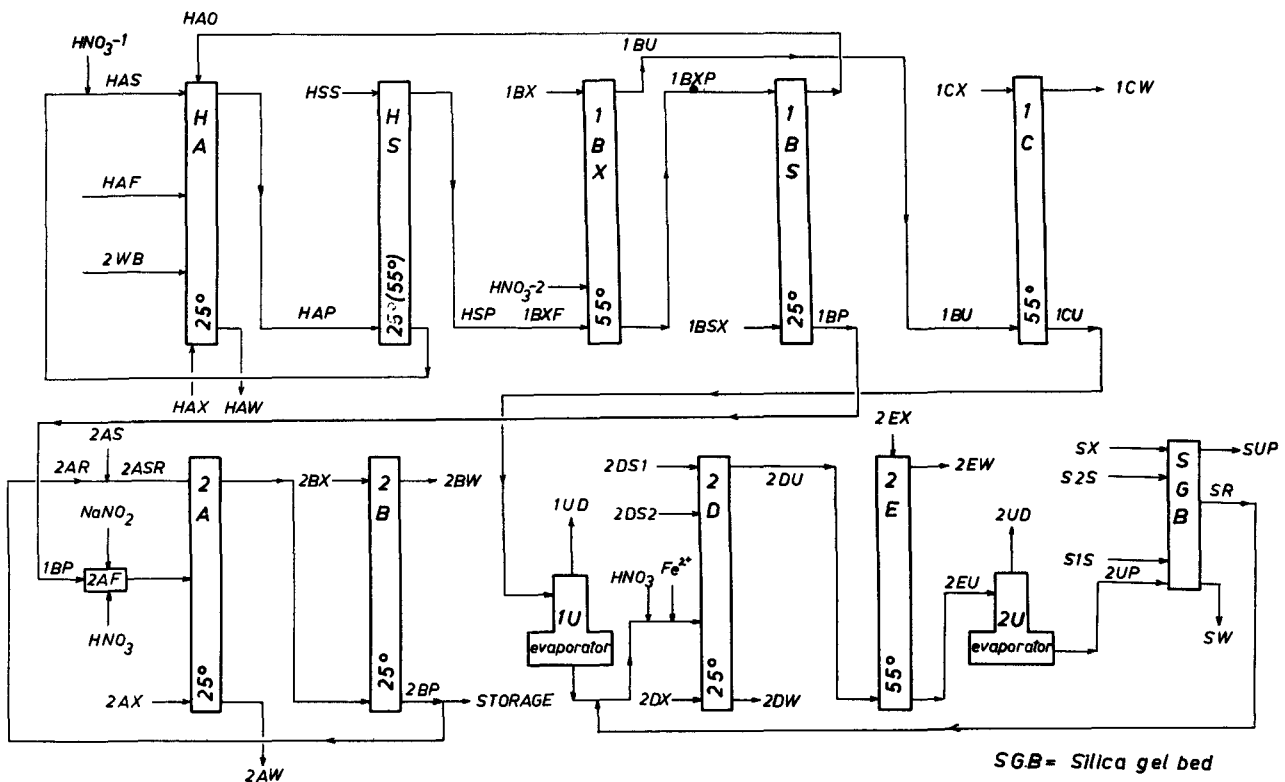


Figure 2. Extraction flowsheet



Table 2. Details of extraction flowsheet

Flow symbol		l/h	Specific gravity	T°C	U g/l	Pu mg/l	HNO <sub>3</sub> M	$\beta$ -activity c/l	$\gamma$ activity c/l	TBP %	Fe (NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> M	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> M	NaNO <sub>2</sub> (NA <sup>+</sup> )M
HAF	Aq. feed	2.33	1.60		429.2	343.3	0.66	736	338				
HAO	Org. back	1.30	0.90		34.7	13.3	0.35			30			
HSR	Aq. back	1.85	1.10		20.5	82.7	2.2						
HNO <sub>3</sub> -1	Aq.	0.51	1.32				5.07						
HAS	Aq. scrub	2.36	1.14		16.1	64.85	2.82						
HAX	Solvent	12.2	0.85							30			
2 WB	Aq. back	0.87	1.29		58.2	10.5	6.0	6.88	3.17		0.1	0.27	
HAW	Aq. waste	5.3	1.08		<0.2	<0.5	2.1	324.1	149.2		0.017	0.07	
HAP	Org. prod.	13.9	0.97		81.6	69.7	0.2			30			
HSS	Aq. scrub	1.85	1.05				1.57						
HSP	Org.	13.9	0.96		78.9	59.3				30			
1 BX	Ac. red.	1.0	1.01	55			0.1				0.045		
HNO <sub>3</sub> -2	Aq.	0.5	1.19	55			6.0						
1 BU	Org.	13.8	0.95		76.1	0.06	0.01			30			
1 BXP	Aq.	1.5	1.10		30.2	548.5	3.0				0.03		
1 BSX	Solvent	1.3	0.85							30			
1 BP	Pu. prod.	1.5	1.09		0.002	537	2.7	0.837			0.03		
1 CX	Aq. strip	13.5	1.00	60			0.01						
1 CW	Org.	13.5	0.85	65	0.08	Tr.	0.001	0.04		30			
1 CU	U prod.	13.8	1.10		76.0	0.06	0.019	0.095					
1 UC	Aq. U	2.75	1.52		381.4	0.294	0.09	0.477					
1 UD	Aq. cond.	11.0	1.00				Tr.						
Fe <sup>2+</sup>	Aq. reduct.	0.03	1.23								1.34		
SR	Aq. back	0.05	1.07		26.5		0.952	Tr.					
HNO <sub>3</sub>	Acid. add.	0.07	1.32				10						
2 DF	Feed	2.90	1.50		362.0	0.279	0.34	0.453			0.014		
2 DS 1	Aq. scrub	1.0	1.00										
2 DS 2	Aq. scrub	1.0	1.08				2.6						
2 DX	Solvent	11.1	0.85							30			
2 DW	Aq. waste	4.65	1.04		10.9	0.174	0.74	0.272			0.008		
2 DU	Org.	11.4	0.97		87.7		0.009			30			
2 EX	Aq. strip.	11.1	1.00	55			0.01						
2 EW	Org.	11.1	0.85		0.09		0.001	4		30			
2 EU	Aq. U	11.35	1.12		88.0		0.018						
2 UD	Aq. cond.	9.35	1.00				Tr.						
2 UP	Aq. U	2.0	1.67		499.1		0.1						
SX	Aq. scrub	0.101	1.02		(0.44M oxalic acid)								
S 2 S	Aq. scrub	0.067											
S 1 S	Acid add.	0.050					1.0						
SUP	U product.	2.0	1.67		498.45		0.1	0.2					
SW	Aq. waste	0.168	1.01				0.016	35	(0.24M oxalic acid)				
1 BP	Aq. Pu prod	1.5	1.09		0.002	0.537	2.7	837			0.03		
NaNO <sub>2</sub>	Aq.	0.4	1.03										0.6
HNO <sub>3</sub>	Aq.	1.1	1.32				10.0						
2 AF	Aq. feed	3.00	1.16		0.001	0.268	5.0	419			0.015	0.08	
2 AS	Aq. scrub	0.14	1.32				10.0						
2 AR	Aq. scrub	1.01	1.12		0.3	79.2	0.33	120					
2 ASR	Aq. scrub	1.15	1.14		0.26	69.4	1.5	105					
2 AX	Solvent	1.00	0.85							30			
2 AW	Waste	4.13	1.13			0.002	4.02	304			0.01	0.058	
2 AP	Org.	1.02	0.96		0.3	79.2	0.11			30			
2 BX	Aq. strip	1.0	1.01				0.25						
2 BW	Org.	1.0	0.85			0.005	0.028			30			
2 BP	Pu prod. rec.	1.02	1.12		0.3	79.2	0.33	120					
2 BPu	Pu prod. st.	1.01	1.12		0.3	79.2	0.33	120					

features concerning the auxiliary equipment are: (a) liquid transfer is achieved by means of airlifts and steam jets; (b) solutions are metered by using specially constructed metering pumps [4]; (c) an air-pulsing system with cam operated poppet valves is used for column pulsing; (d) agitation of the solutions is achieved with air spargers; (e) for sampling, air lifts (combined with vacuum if required for submergence) and sampling valves are proposed; (f) for process

measurements and controls, proved systems and instruments are chosen, while the use of some in-line analytical instruments is left for future development.

#### PLANT LAYOUT

The main process equipment is contained in shielded cells located in the central part of the main building. The building includes a "cold" and a "hot" wing with

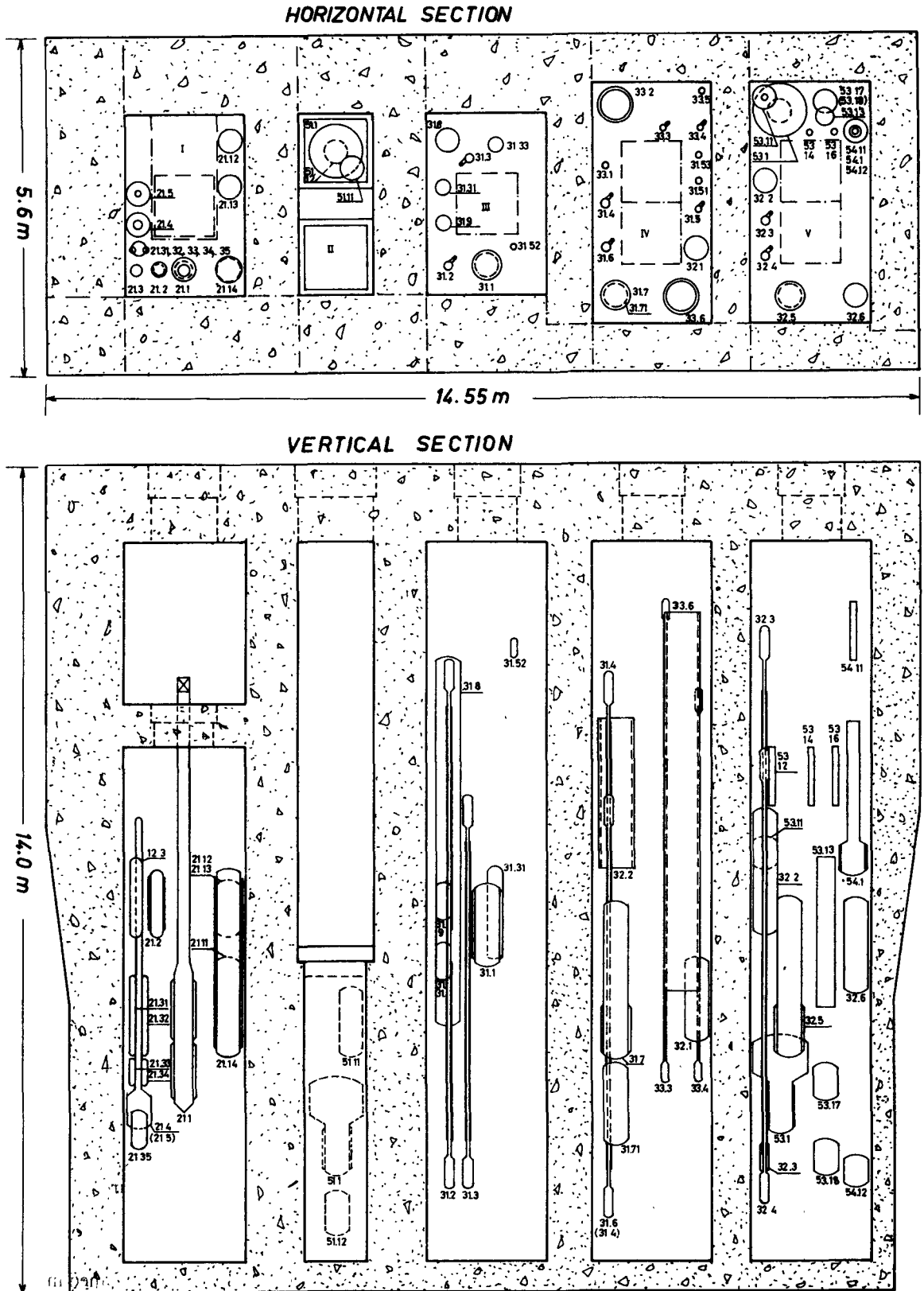


Figure 4. Main equipment layout in cells

Table 3. Details of waste treatment process

Flow symbol	l/h	U g/l	Pu mg/l	HNO <sub>3</sub> M	H <sub>2</sub> O l/h	β-activity mc/l	γ-activity mc/l	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> M	Ni <sup>2+</sup> g/l	Na <sup>+</sup> g/l	Fe <sup>3+</sup> g/l	Al <sup>3+</sup> g/l	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> +NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> g/l	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> g/l	Ox. acid. g/l	Solids g/l
TW 1	7.6			Tr.	7.6	Tr.	Tr.									
HAW	5.3	<0.2	~0.5	2.103		324·10 <sup>3</sup>	149·10 <sup>3</sup>	0.017	1	1.5	1	2				
1 WF	11.13	<0.1	~0.2	1.0		154·10 <sup>3</sup>	71·10 <sup>3</sup>	0.008	0.5	0.8	0.5	1				
1 WW	0.36	2.8	~6.1	7.0		4761·10 <sup>3</sup>	2189·10 <sup>3</sup>	0.33	15	22	15	30				
1 WD	10.77			0.8		498										
2 AW	4.13		2	4.02		304		0.01		0.1	0.3					
2 DW	4.65	10.9	0.175	0.74		272										
SSD	9			Tr.	9	Tr.										
2 WF	19.55			1.46		398										
2 WW	0.68	74.4	13.4	7.6		8790	4060									
H <sub>2</sub> O	0.19				0.19											
2 WB	0.87	58.2	10.5	6.0		6880	3170	0.1		6.4	2.8					
2 WD	18.87			1.24		~1										
ARP	2.34			10		~8.55										
ARD	16.53			Tr.		Tr.										
GSW	2									23						
SRW	6.33	0.33	0.84			84				4.6			1	6		
SW	0.168			0.016		35									21	
MW <sup>a</sup>																
3 WF	7.57	0.275	0.7			72				7.7			7.1	5	0.4	0.21
3 WW	0.32	6.6	16.6			1700			185				165	120	9.6	500
3 WD	7.25					0.2			16							Tr.
1 UD	11.0			Tr.	11.0											
2 UD	9.35			Tr.	9.35											
MBF	53.13					Tr.							Tr.			
MBP	53.13															

<sup>a</sup> Waste from: Analytical laboratory, drip trays, sumps, overflows, equipment drainlines, detergents.

auxiliary facilities. The layout of the main equipment in the shielded cells (head-end, extraction, highly active effluent (HAW) concentration) is shown in Fig. 4. In addition to the main building (Figs. 5 and 6), two small buildings are provided in the vicinity, one for liquid waste storage and the other for some utilities (Fig. 7). The latter building also provides a foundation for a stack 45 m high.

The safety aspect of the entire facility has been analysed carefully. In brief, the radiation hazard is reduced to a minimum by adequate shielding, safe containment of activity, and by providing sufficient

monitoring equipment. Normal plant operation will not result in radiation exposure of the personnel or contamination of the environment in excess of the maximum permissible levels recommended by ICRP. Criticality control is obtained by a geometrically safe design and layout of the equipment, and by imposing a limit to concentration at certain points. A system for decontaminating equipment and cells with decontamination liquids is provided. Frogmen can have access to the equipment through the top of the cells. If necessary, the equipment can be removed through the top by means of an 8-ton crane.

Figure 4. Specifications

21.1	Dissolver	31.8	Aqueous manifold vessel	33.3	2A column
21.2	Demister	31.9	2WB feed tank	33.4	2B column
21.3	Condenser	31.31	HAS feed tank	33.5	Service pot
21.4	Acid absorber	31.33	IBXF feed tank	33.6	Aqueous manifold vessel
21.5	Caustic scrub tower	31.51	HAO feed tank	51.1	1W evaporator
21.11	Service tank, 3M NaOH	31.52	HAO head tank	51.11	Feed tank
21.12	Service tank, HNO <sub>3</sub>	31.53	IBC catch tank	51.12	High active waste receiver
21.13	Service tank, HNO <sub>3</sub>	32.1	IUC adjustment tank	53.1	2W evaporator
21.14	Feed adjustment tank	32.2	2DF feed tank	53.11	Feed tank for steam stripper
31.1	HAF feed tank	32.3	2D column	53.13	Steam stripping tower
31.2	HA column	32.4	2E column	53.14	Condenser-steam stripping tower
31.3	HS column	32.5	Intercycle evaporator	53.16	Condenser-2W evaporator
31.4	IBX column	32.6	2UP catch tank	54.1	HNO <sub>3</sub> rectification tower
31.5	IBS column	33.1	2AF make-up tank	54.11	Condenser
31.6	IC column	33.2	2AF feed tank	54.12	Acid receiver
31.7	Intercycle evaporator				

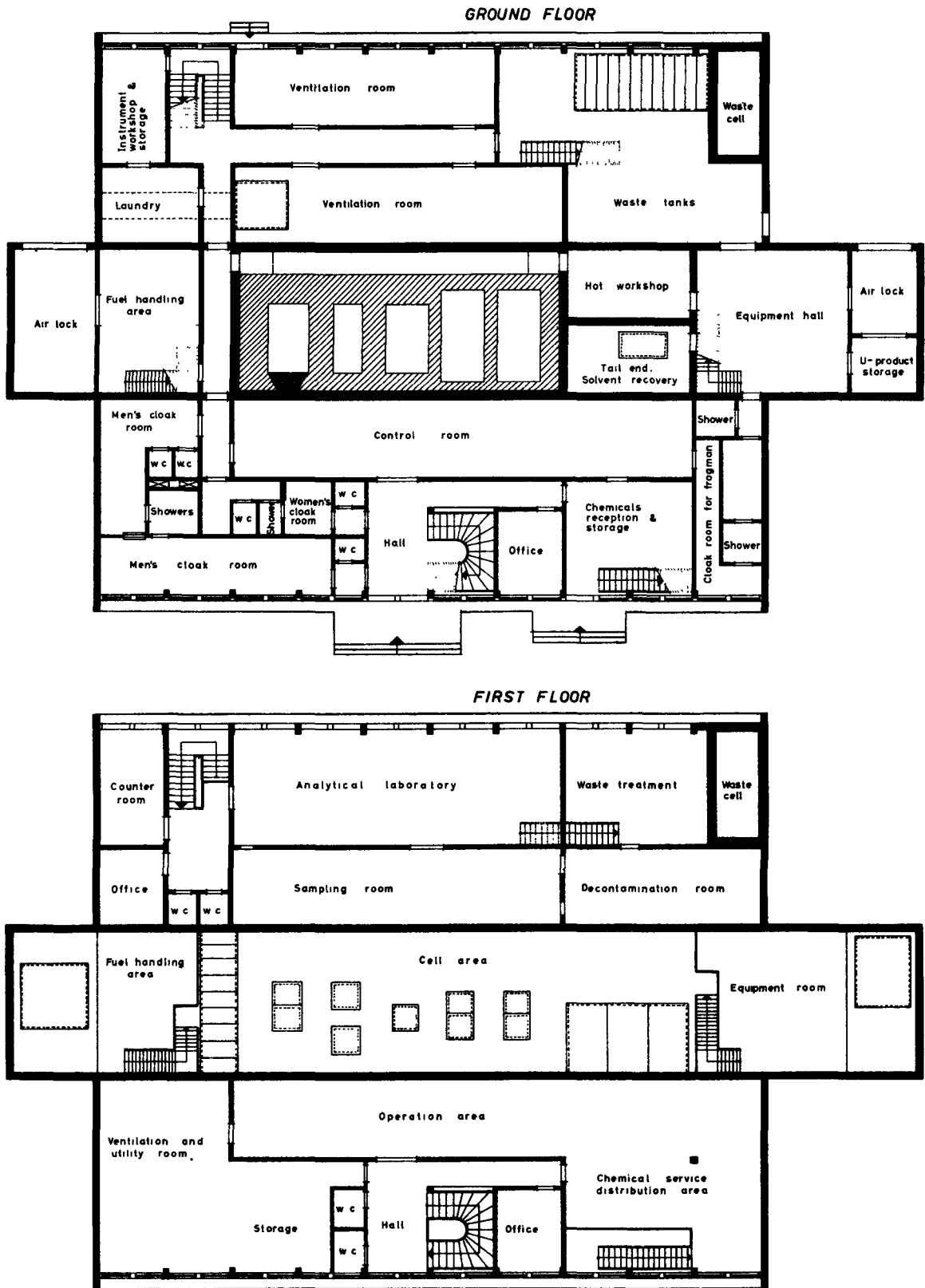
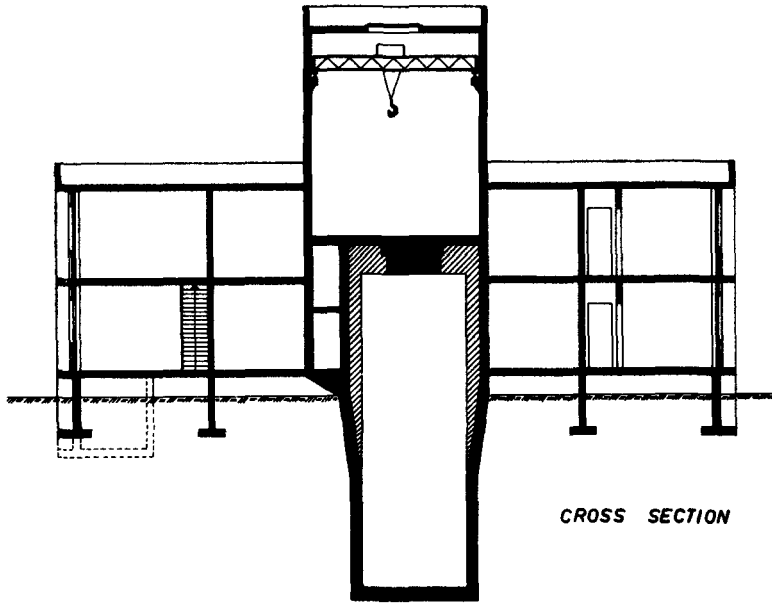
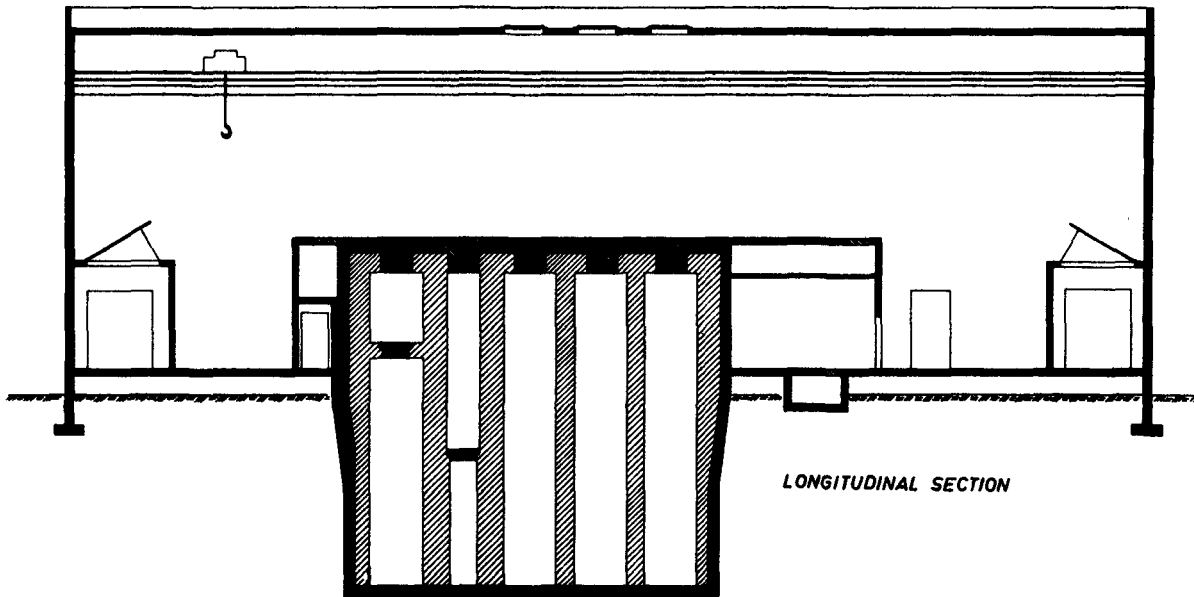


Figure 5. Main building



CROSS SECTION



LONGITUDINAL SECTION

Figure 6. Main building

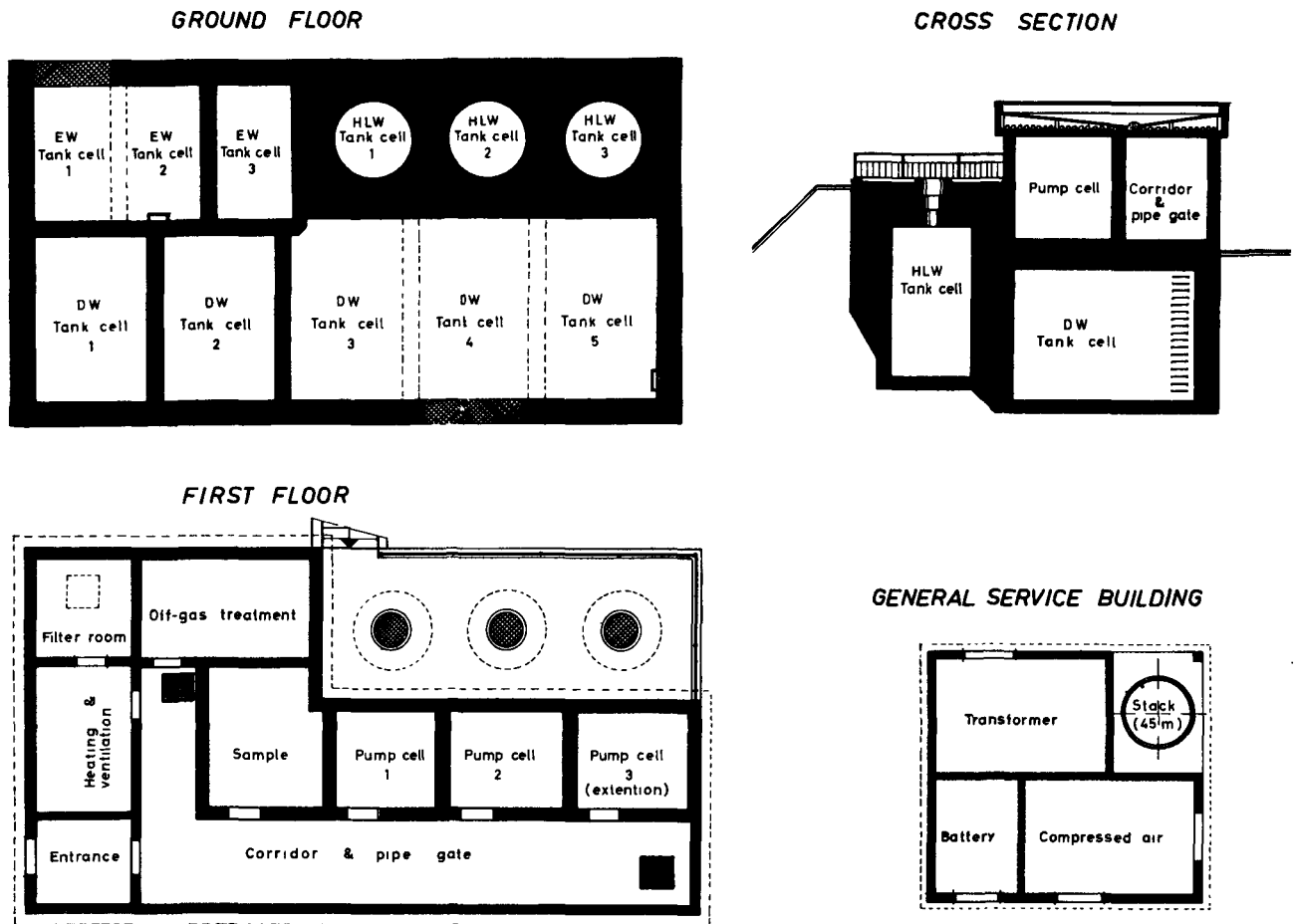


Figure 7. Waste storage building

**ECONOMIC EVALUATION**

For continuous operation of the facility, a staff of 48, working in three shifts daily, is assumed. The total investment cost for the complete facility is estimated at \$3 148 000, distributed as follows:

	\$
(a) Process equipment . . . . .	790 300
(b) Instrumentation . . . . .	380 500
(c) Buildings . . . . .	612 600
(d) Installation . . . . .	394 500
(e) Management, design, purchase and control functions . . . . .	559 500
(f) Contingency (15 %) . . . . .	410 600
Total	3 148 000

The development work and start-up costs are not included in the above sum. The prices are based on the average European cost and wage rates in January 1963.

The direct annual operating cost is estimated at \$196 700 as follows:

	\$
(a) Operating labour (including overheads) . . . . .	140 000
(b) Maintenance and repairs . . . . .	31 500
(c) Process chemicals and supplies . . . . .	8 800
(d) Utilities . . . . .	16 400
Total	196 700

These prices are based on the average Yugoslav cost and wage rates in the autumn of 1962. In view of the experimental character of the facility, possible product losses are not included in the operating cost. Owing to uncertainties in the rate of depreciation of an experimental plant, only the direct operating cost has been estimated.

A time schedule for the construction of the facility has been worked out, according to which the complete facility could be erected in about 42 months, provided the necessary development work had been completed before beginning construction.

**REFERENCES**

1. Irish, E. R., *Description of Purex Plant Process*, USAEC report HW-60116 (1959).
2. Siddall, T. H., *Chemical Processing of Reactor Fuel* (Flagg, J. F., editor), Academic Press Inc., 199-248, New York (1961).
3. Cooper, V. R., and Walling, M. T., *Aqueous Processes for Separation and Decontamination of Irradiated Fuels*, Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, P/2409, Vol. 17, p. 291, United Nations (1958).
4. Schneider, J., *Study of a Small-scale Reprocessing Plant for Dresden Power Station*, USAEC report IDO-1452 (1961).



## ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/704 Yougoslavie

**Etude préliminaire d'une installation pilote de traitement des combustibles nucléaires**par B. Gaudernack *et al.*

Un groupe d'ingénieurs de Noratom A.S., de l'Institut des sciences nucléaires Boris Kidrič et de l'Institut for Atomenergi a élaboré un avant-projet d'installation pilote pour le traitement des combustibles nucléaires. Le mémoire présente une description succincte du travail effectué.

L'installation de traitement des combustibles est destinée aux fins suivantes: 1) traiter les combustibles de quelques piles expérimentales; 2) mettre au point le traitement du combustible d'un futur réacteur de puissance; 3) acquérir une certaine expérience dans le domaine du traitement des combustibles nucléaires.

L'installation piloté est surtout destinée au traitement aqueux de l'uranium métallique naturel et/ou peu enrichi, gainé d'aluminium ou de magnésium pur ou allié. Cependant, les combustibles d'oxyde, gainés d'acier inoxydable ou de Zircaloy pourraient aussi être traités par une technique de dissolution par tronçonnage et lessivage. Le taux de combustion prévu du combustible est de 3000–7000 MWj/t et le temps de refroidissement de 120 j environ. Le débit nominal de l'installation est de 1 kg d'uranium par heure, et on peut l'augmenter en cas de nécessité.

On a adopté comme schéma chimique de base une modification du procédé Purex comprenant le dégai-nage chimique (ou mécanique) et la dissolution du combustible, suivis de deux cycles d'extraction de l'uranium et du plutonium, la purification finale de l'uranium et les opérations auxiliaires (traitement des effluents, récupération de l'acide et du solvant). Le recyclage des effluents aqueux du deuxième cycle est incorporé dans le schéma d'extraction. Pour augmenter la décontamination et la concentration du plutonium, on a choisi un schéma d'extraction à reflux dans le second cycle du plutonium ou, comme alternative, l'extraction du plutonium par des amines.

On a utilisé le schéma de traitement chimique élaboré dans cette étude comme base pour le projet de l'installation. Le projet est suffisamment souple pour permettre d'introduire d'importantes variations dans les procédés.

L'équipement principal du procédé comporte un dissolvant, neuf colonnes d'extraction, quatre évaporateurs, plusieurs tours (pour l'absorption et la rectification de l'acide et pour l'entraînement à la vapeur), ensuite l'équipement pour le traitement final de l'uranium et pour la récupération du solvant. L'équipement est contenu dans six cellules protégées, situées dans la partie centrale du bâtiment principal. Le bâtiment comprend aussi une aile «chaude» et une aile «froide» avec des équipements auxiliaires. Deux

petits bâtiments sont également prévus, l'un pour le stockage des effluents et l'autre pour les transformateurs et les compresseurs.

On présente aussi une évaluation économique comprenant les frais d'investissements et les frais annuels d'opérations.

A/704 Югославия

**Предварительное изучение опытной установки по переработке топлива**Б. Гаудернак *et al.*

Недавно группа инженеров из акц. о-ва «Норатом», Института ядерных наук им. Бориса Кидрича и Института атомной энергии Норвегии совместно разработала предварительный проект опытной установки по переработке ядерного топлива. Настоящий доклад является кратким описанием проведенной работы.

Установка по переработке топлива предназначена для: 1) переработки топлива некоторых экспериментальных реакторов; 2) изучения способов переработки топлива проектируемого энергетического реактора и 3) приобретения опыта и технических навыков в области переработки облученного ядерного топлива.

Опытная установка предназначена главным образом для водной переработки природного или слегка обогащенного металлического урана в оболочках из чистого алюминия или чистого магния, или из их сплавов. Окисное топливо в оболочке из нержавеющей стали или из циркония также можно перерабатывать методом растворения после «измельчения и выщелачивания». Предполагается, что выгорание будет достигать 3000–7000 *Мвт·сутки/т* и что время «охлаждения» будет составлять около 120 дней. Номинальная производительность установки составляет 1 кг урана в 1 ч, но в случае необходимости производительность может быть увеличена.

В основу химической схемы положен разработанный пурекс-процесс, который предусматривает химическое (или механическое) удаление оболочки и растворение топлива, два цикла экстракции для извлечения урана и плутония, очистку хвостовых фракций урана и вспомогательных процессов (например, удаление отходов, рекуперация кислоты и растворителей). В схеме экстракции предусматривается повторная прогонка жидких отходов от второго цикла. Далее, для увеличения дезактивации и концентрации плутония для второго цикла плутония была выбрана схема противо-

тока, в качестве другого варианта предусматривается экстракция плутония аминами.

Разработанные в настоящем исследовании технологические схемы положены в основу проектирования установки. Однако разрабатываемая конструкция является достаточно гибкой, чтобы в широких пределах допускать изменение намечаемых процессов.

Основное перерабатывающее оборудование состоит из одного бака для растворения, девяти экстракционных колонн, четырех испарителей, нескольких башен (для поглощения кислот и очистки, отгон паром и т. п.), оборудования для обработки урановых хвостов и для рекуперации растворителя. Все оборудование размещается в шести защищенных камерах, расположенных в центральной части главного здания. В главном здании находятся также «горячее» и «холодное» крыло с вспомогательными техническими устройствами. Помимо главного здания предусматриваются еще два небольших здания: одно для хранения отходов, а другое для размещения трансформаторов и компрессоров.

Дается экономическая оценка с указанием сметной капитальной стоимости и прямых ежегодных эксплуатационных расходов.

A/704 Yugoslavia

### Anteproyecto de una instalación piloto para la regeneración de combustibles nucleares

por B. Gaudernack *et al.*

Un grupo de ingenieros de la Noratom A.S., del Instituto de Ciencias Nucleares Boris Kidrič y del Institut for Atomenergi ha preparado un anteproyecto de instalación piloto para la regeneración de combustibles nucleares. En la memoria se describe sucintamente la labor realizada.

La instalación tiene los siguientes propósitos: 1) regenerar los combustibles de algunos reactores experimentales, 2) perfeccionar el sistema de regeneración de los combustibles de un reactor de potencia en proyecto, 3) proporcionar experiencia general en materia de regeneración de combustibles nucleares.

La instalación se destina principalmente al estudio de la regeneración acuosa del uranio metálico natural y del uranio poco enriquecido (o de uno solo de estos dos tipos de combustible), revestido de aluminio o de magnesio puros o en aleación. No obstante, también podrían tratarse los combustibles de óxidos revestidos de acero inoxidable o de Zircaloy, aplicando una técnica de disolución basada en «disgregación y lixiviación». Se ha previsto un grado de combustión comprendido entre 3000 y 7000 MWd/t y un período de enfriamiento de unos 120 d. La capacidad nominal de la instalación es de 1 kg de uranio por hora, valor que puede aumentarse en caso de necesidad.

El tratamiento químico básico adoptado es el procedimiento Purex, que incluye la separación química (o mecánica) del revestimiento y la disolución del combustible, seguida por dos ciclos de extracción del uranio y del plutonio, la purificación final del uranio y las operaciones auxiliares (tratamiento de los efluentes, recuperación del ácido y del disolvente). La recirculación de los efluentes acuosos del segundo ciclo forma parte del procedimiento de extracción. Para acrecentar la descontaminación y la concentración del plutonio, se ha elegido un procedimiento de extracción por reflujo en el segundo ciclo del plutonio, o bien, como alternativa, la extracción del plutonio mediante aminas.

El esquema de tratamiento químico desarrollado en este estudio ha servido de base para el proyecto de la instalación, al que se ha dado suficiente flexibilidad como para poder introducir considerables variantes en las operaciones.

El equipo comprende un aparato de disolución, nueve columnas de extracción, cuatro evaporadores, varias torres (para la absorción y rectificación del ácido y para el arrastre con vapor), además del equipo para el tratamiento final del uranio y para la recuperación del disolvente. Todos estos dispositivos están situados en el interior de seis cámaras blindadas, en la parte central del edificio principal. El mismo edificio comprende una sección «activa» y una sección «fría» con los equipos auxiliares. Se han proyectado asimismo dos edificios más pequeños, uno para el almacenamiento de los efluentes y el otro para los transformadores y compresores.

Los autores presentan también un análisis económico que indica el monto de las inversiones previstas y los gastos anuales de explotación.

# Operational experience from the Kjeller reprocessing pilot plant

By B. Gaudernack,\* K. P. Lindland\* and C. J. Joseph\*\*

The Norwegian-Dutch reprocessing pilot plant at Kjeller, Norway, went into operation in June 1961. A short description of the selected design flowsheet and an outline of the plant were given at the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy in 1958 [1]. As mentioned at that conference, the main purpose of the plant was to secure reasonable amounts of plutonium for fundamental studies on this element and for chemical and physical investigations directed towards the development of plutonium-containing fuel elements. In recent years, plutonium in the quantities required for research work has become readily available. Therefore, the emphasis has been put on testing various flowsheets rather than on producing plutonium. Another objective was to obtain operational experience and know-how for the design of an eventual full scale plant.

The Swedish AB Atomenergi has also installed an additional facility in the Kjeller plant for reprocessing studies. The intention during the first period of operation of this facility is to study the *Silex* process, a silica gel column separation process developed by AB Atomenergi [2]. The Swedish part of the plant has now started active operation, and this has added flexibility to the whole plant.

All flowsheets tested in the plant were based on the Purex process, i.e., solvent extraction with tributylphosphate (TBP). The main parameters studied were: concentration of nitric acid in aqueous influents, uranium concentration in the feed solution, TBP content in the organic extractant, and reduction of plutonium by  $U^{IV}$ . The influence of these parameters on the recovery of uranium and plutonium, and the resulting decontamination from fission products were studied. Two series of test runs were performed for the Eurochemic Company at Mol, Belgium, the purpose being to evaluate the decontamination factors (*DF*) which may be expected with Eurochemic's proposed flowsheet for the first extraction cycle [3].

So far, the Norwegian-Dutch plant has processed only irradiated fuel from the JEEP reactor at Kjeller, which has been in operation at 100–450 kW for 13 years. From time to time, fuel elements were taken out

of the reactor for various reasons. Therefore, the burn-up of the irradiated fuel was quite varied, ranging from 40 to 400 MWd/ton. The maximum plutonium content in the fuel was 330 mg Pu/kg U. The cooling time for the individual fuel elements also varied over a wide range, i.e., from 30 days to 8 years. There follows a short description of the plant and its performance, the various separation steps and the experimental results obtained.

## PLANT DESCRIPTION

After the desired cooling period, the spent fuel elements are transported to the reprocessing pilot plant, where they are received in a 60 m<sup>3</sup> water pond and mechanically decanned under water. Since the throughput requirements are low, relatively simple decanning equipment can be utilized. The fuel element consists of two connected aluminium tubes, containing altogether thirteen 1 ft long, 1 in diameter uranium metal slugs, plus four graphite end plugs. The decanning procedure comprises the following steps: separation of the fuel rods by means of hand operated chisels; removal of the graphite-containing end sections by means of hydraulically operated shears; longitudinal splitting of the canning by pressing the rods through a set of shearing rollers. The decanned uranium slugs are transferred via a shielded lift and feed chute to a small batch-type dissolver. This vessel is equipped with a jacket for steam heating or water cooling, and a short packed tower serving as a reflux cooler and absorber of nitrogen dioxide from the dissolver off-gas. The dissolver product is transferred by an air lift to a tank serving both as an adjustment tank and feed tank for the extraction equipment. This arrangement does not permit continuous operation and limits the extraction batch size to 10–20 kg of uranium, depending on the feed concentration used. With the established optimum throughput of 0.5 kg uranium per hour of the extraction equipment, this corresponds to extraction runs of 20–40 hours duration.

The extraction equipment consists of three pulsed columns, originally designed for a 1-cycle flowsheet comprising co-decontamination, uranium-plutonium partitioning and uranium re-extraction steps. As described in a later section, the columns have also been used in a co-decontamination-re-extraction cycle

\* Institutt for Atomenergi, Kjeller, Norway.

\*\* Reactor Centrum Nederland.

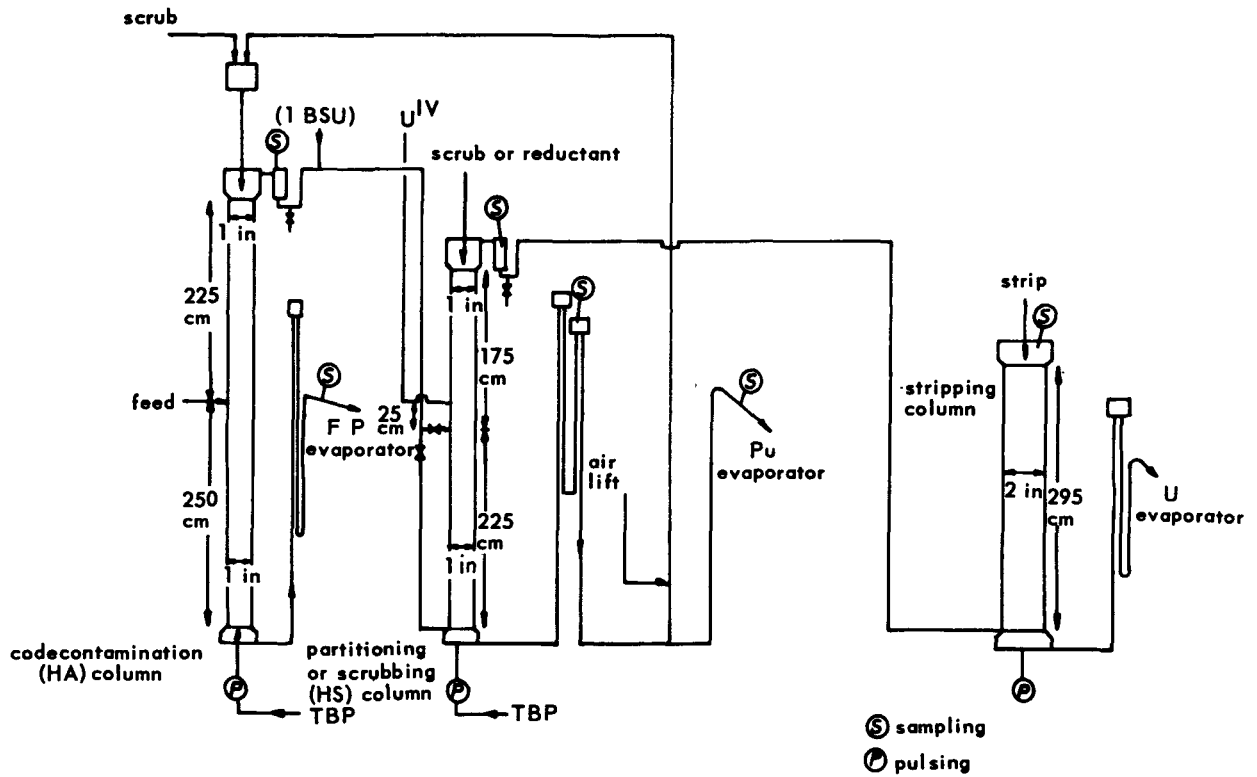


Figure 1. Layout of extraction columns

without uranium-plutonium separation. The layout and dimensions of the columns are given in Fig.1. The column heights are limited because the equipment was designed to fit into an existing building. The columns contain stainless steel sieve-plate cartridges of standard geometry [4].

The pulse generators are double diaphragm metering pumps with the check valves removed. A metering pump of the same design is used for pumping the active feed solution into the middle of the first extraction column. Inactive streams are fed to the columns by ordinary plunger-type metering pumps. Otherwise gravity flow, suction and air lifts are utilized for

liquid transport. The aqueous effluents from the extraction columns are concentrated in pot-type evaporators and subsequently transferred to storage tanks. The evaporated solutions may be recycled to the extraction equipment from either the evaporators or the storage tanks.

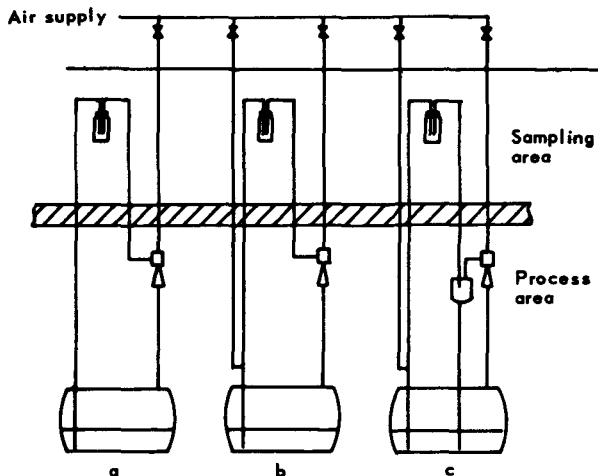


Figure 2. Schematic sketch of sampling systems

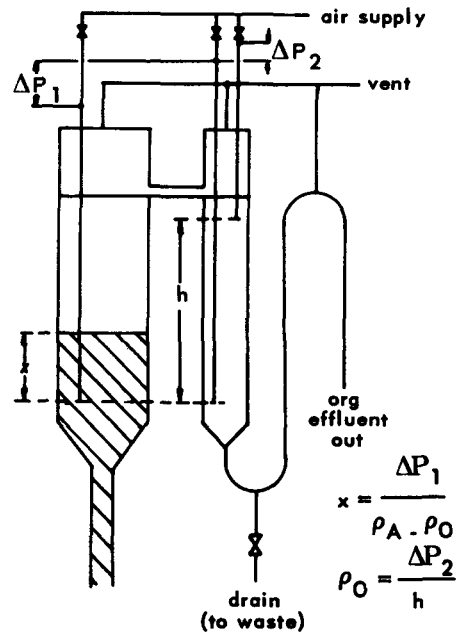


Figure 3. Top disengagement section and organic overflow pot, schematic

Solvent recovery has been carried out by washing the used TBP-kerosene with sodium carbonate and nitric acid solutions in packed columns. Attempts have also been made to purify the spent solvent by passing it through beds of activated alumina. This treatment seems to remove some of the impurities with high efficiency, but the results obtained so far are not sufficiently consistent for an evaluation of the method.

The concentrated fission products solution is stored in acid condition in stainless steel tanks within the plant. Only a few hundred litres have accumulated, and the storage of this small volume of highly active liquid waste does not involve any problem. Waste solutions of intermediate activity are also stored in liquid form within the plant, but will be subject to solidification after a suitable cooling period. Low level liquid wastes, such as condensates, contaminated pond water, etc., are transferred to a separate waste treatment facility and decontaminated by ion exchange prior to release.

Automatic control systems are used for maintaining a steady underpressure in the dissolver, and for controlling the interface levels in the extraction columns. Pneumatic PI-controllers are used for this purpose. Some sampling systems used are shown schematically in Fig. 2. Equipment containing active process streams is, of course, located within shielded cells. Local shielding has been applied to some of the most active units within the cells. The equipment is mainly constructed of stainless steel of types corresponding to AISI 316 and 347. All-welded construction has been extensively applied, and valves and other components susceptible to leakage have been avoided as far as possible. This policy has resulted in leak-proof equipment, but on the other hand has reduced plant flexibility. The plant is designed for direct maintenance.

#### PLANT PERFORMANCE

Although relatively simple mechanical operations are involved, the decanning step has presented several problems, in particular, to separate the graphite-containing end sections from the fuel rods. An abrasive cutting wheel, driven by a submerged electric motor, was originally used for this purpose but quite large amounts of dust were created and occasionally cuts were made through the uranium metal, resulting in excessive contamination of the pond water. Because of these disadvantages, the cutting wheel was replaced by two pairs of hydraulically operated shears equipped with semicircular Stellite edges. These shears cut the canning tubes cleanly without penetrating the core material, and afterwards the end sections could be removed easily with tongs. The longitudinal splitting of the canning tubes did not present difficulties. Since the dust producing operations were abandoned, the activity level of the pond water has been quite low (of the order of  $10^{-4} \mu\text{C}/\text{cm}^3$ ). A satisfactory water quality is maintained by circulating the water at intervals through a precoated filter. A chlorine concentration of a few parts per million must be maintained in the water to prevent algal growth.

Operation of the dissolver has not involved any serious problem. Occasionally, it has been difficult to maintain the desired underpressure in the dissolver, but it has always been possible to restore normal reaction rates by interrupting the steam heating.

The performance of the extraction columns has been satisfactory, in view of the design limitations. Thus, the number of theoretical stages available is limited by two circumstances: firstly, by the limitation on column height mentioned previously; secondly, because mixer-settler type operation of the columns is preferred for safety reasons. The reason is that the bottom disengagement sections of the columns are rather small and do not provide the hold-up time required for satisfactory phase separation, when the columns are operated closer to the flooding point. Since there are no other provisions for removing entrained solvent from the aqueous effluents from the columns before they enter the evaporators, it is necessary to minimize the organic entrainment by maintaining conservative operating conditions for the columns. For this reason, pulse frequencies are kept at 60–70 cpm, pulse amplitudes at 1.5 cm and 2.5 cm for total flow-rates of 6–7 l/h and 10–12 l/h in the 1 and 2 in columns, respectively. These flow-rates correspond to a throughput of about 0.5 kg uranium per hour for flowsheets with normal feed concentrations (300–400 g/l U), somewhat less when dilute feed solutions are employed.

The original design of the top disengagement sections also proved unsatisfactory. As the columns are operated with the aqueous phase continuous, the interfaces are located in the top sections. Consequently, the bubble tubes required for interface level and organic density measurements were placed in these sections. The turbulence created by air bubbling through the relatively narrow top sections resulted in poor settling conditions and considerable entrainment of crud in the organic effluent. The effect was most pronounced in the co-decontamination column. Organic solvent samples from the top of this column contained unexpectedly large amounts of Zr–Nb activity, but a large proportion of this activity (50–70 %) could be removed by centrifuging the samples. This part of the activity was obviously not extracted, but carried by crud particles or possibly water droplets entrained by the solvent.

Fortunately, it was possible to improve this situation by enlarging the top disengagement sections and installing additional overflow pots for the organic effluents, as shown in Fig. 3. With this arrangement only one bubble tube for interface detection is required in the disengagement section, the other tubes are placed in the overflow pot. The effect of this change was to improve settling conditions and reduce the crud entrainment considerably, as evidenced by the proportion of entrained Zr–Nb activity in the organic samples being reduced from 50–70 % to less than 25 % of the total Zr–Nb activity in the samples. Probably, even greater improvements would have resulted by changing to bottom interface operation, but this was not found practicable.

Sample circulation by means of air jets alone (Fig. 2a) was found to be unsatisfactory, partly because of the risk of jet clogging, and partly because considerable amounts of radioactive aerosols are formed and carried into the ventilation system. Installation of air lifts in the jet suction line (Fig. 2b) reduced the aerosol problems somewhat, but the only entirely satisfactory solution was to avoid liquid circulation through the air jets, as in the system shown in Fig. 2c. Some difficulties have arisen in using glass sample bottles since they showed a tendency to adsorb much of the Zr-Nb activity present in the samples, especially the organic ones. This tendency could be eliminated, however, by pretreating the sample bottles with dichloro-dimethyl-silane.

The precautions taken against the radiation hazards involved in the operation of the plant have proved to be adequate. Radiation exposure of the personnel has in all cases been well below the maximum permissible level recommended by the ICRP. Dose-rates were quite low in the working areas of the plant, and no incidents resulting in inhalation or ingestion of significant amounts of radioactivity have occurred. The amounts of radioactivity released via the plant effluents were quite insignificant, and have not constituted any health hazard to the environments.

#### DISSOLUTION AND FEED ADJUSTMENT

The dissolution of the uranium slugs in nitric acid has proved to be the most straightforward of the plant operations. As previously mentioned, the dissolver is designed for batch-wise operation and its small size limits the batches to about 10 kg of uranium. Thus, the metal surface exposed to the solvent is relatively small and the average dissolution rate amounts to about 0.5 kg uranium per hour. Normally a "heel" of undissolved uranium is left in the dissolver between operations in order to increase the exposed metal surface. 11*N* nitric acid is used as solvent, and the dissolution takes place at the boiling point of the solution. The density of the solution gives an indication of its uranium content. The dissolver product solution usually contains 400–500 g/l uranium and 2–3 moles/l of free nitric acid.

In some runs, problems with the adjustment of the Pu valency state in the feed were encountered. In these feed solutions about 20 % of the plutonium was in the hexavalent form, while the amount of plutonium (III) was negligible. Reduction of all the plutonium with a reductant like ferrous sulphamate and eventual re-oxidation of the plutonium (III) formed to plutonium (IV) with NaNO<sub>2</sub> [5] could be used. But this method introduces Fe<sup>\*\*\*</sup> and SO<sub>4</sub><sup>''</sup> ions into the feed, which will appear later in the process as non-evaporable species in the highly active waste. As a new alternative the addition of tetravalent uranium as plutonium reductant in the feed was tried.

As uranium (IV) (which is also TBP extractable) is easily oxidized, especially in contact with TBP, all the added tetravalent uranium will follow the main uranium stream in the extraction process. As stabilizer

for U<sup>IV</sup>, hydrazine was used, thus avoiding the addition of a non-volatile substance to the feed.

Very good results were obtained with the addition of a stabilized U<sup>IV</sup> nitrate solution of the following concentration: 100 g/l U<sup>IV</sup>, 0.09*M* N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>3</sub> and 1*M* HNO<sub>3</sub>. The amount of U<sup>IV</sup> added was about 6 times more than the total amount of Pu present in the feed. As the feed acidity was about 3*M* HNO<sub>3</sub> (300 g/l U) re-oxidation with NaNO<sub>2</sub> was not necessary, because Pu<sup>III</sup> is unstable at this acidity. Typical results were in one experiment a decrease from about 30 % Pu<sup>VI</sup> to only 2 % and in another case from 15 to 1 %. All the experiments were reproduced on laboratory scale omitting the tetravalent uranium, but no reducing effect was then found. These results show that only U<sup>IV</sup> is the effective reductant, and that a certain amount of hydrazine is needed for stabilization of the U<sup>IV</sup> against oxidation by nitrite, which will always be present in small concentrations in the feed. If the nitrite concentration in the feed is known one may add U<sup>IV</sup> solutions with a hydrazine concentration just sufficient to destroy the nitrite in the feed, while decreasing the U<sup>IV</sup> excess. This will result in a reduction of the dilution (0.5 % in our case).

#### CO-DECONTAMINATION STEP

Extraction runs were carried out for various flowsheets to investigate the influence of varying feed and scrub acidities on the decontamination factors especially for Ru, Zr, and Nb in the co-decontamination step, 20 % and 30 % TBP in Shellsol-T was used as extractant. The 20 % TBP flowsheets were designed to achieve a uranium saturation in the organic phase leaving the first column (HAP) (see [11]) of about 82 % (i.e., 66.5 g/l) and in the 30 % TBP flowsheets of 75 % (i.e., 93 g/l). Each run lasted 20–40 hours, and samples were taken every 2nd hour. Some representative results, calculated for stationary conditions, are given in Table 1. Only the results obtained in runs which were carried out with feed solutions of comparable history and specific activity are listed in the table. Feed flows for the various runs have been in the range of 1–2 l/h. According to general practice, zirconium and niobium were determined together. The decontamination factor for cerium in all the runs was > 10<sup>4</sup>.

The results confirm the well-known fact that high-acid conditions (flowsheet A and B) give good ruthenium but poor zirconium-niobium decontamination, while the contrary is true under low-acid conditions (flowsheet E), both resulting in a low gamma decontamination. Better results were obtained with flowsheets C and D. The first case seems to be the better one, i.e., high-acid in the extraction section and low-acid in the scrubbing section. This can be explained as follows: ruthenium extractability is low under high-acid conditions, and the extracted Zr-Nb is more easily scrubbed out under lower acid conditions. This fact together with the known low scrub efficiency for the higher Ru(NO)-nitrate complexes leads to the following conclusion: to achieve the best

Table 1. Decontamination factors and operating conditions of tested flowsheets

Flowsheet	A	B	C	D	E
<i>Acidity in M HNO<sub>3</sub></i>					
Scrub (HAS) . . . . .	3	2.5	1.5	3.0	1.5
Feed (HAF) . . . . .	3	2.2	3.0	0.8	1.55
<i>Decontamination factors</i>					
Zr-Nb . . . . .	80-120	50-80	300-400	800-1000	700-1200
Ru . . . . .	300	200	~600	150-200	20-25
Gross gamma . . . . .	200-400	160-200	1500	~1000	140-200
Gross beta . . . . .	500-1000	~500	~2500	~2000	~400
<i>Relative flows</i>					
Feed (HAF) . . . . .	100	100	100	100	100
Scrub (HAS) . . . . .	50	60	55	56	64
Extractant (HAX) . . . . .	450	400	450	157	186
<i>Uranium in g/l</i>					
Feed (HAF) . . . . .	295	384	302	142	143
Top 1st column (HAP) . . . . .	66	95	67	87	72
<i>Acidity in waste (HAW)</i>					
M HNO <sub>3</sub> . . . . .	3.0	2.0	2.7	1.4	1.5
% TBP . . . . .	20	30	20	30	30
Number of runs . . . . .	3	1	1	2	1

Notes (a) Specific activities in curies/kg U: Zr-Nb 0.7-2.5, Ru 0.3-0.7, Ce 1.5-3.0, Cs 0.5-1.1, gross  $\gamma$  3.3-8.3, gross  $\beta$  5.3-11.6.  
 (b) Pu content: 140-330 mg/kg U.  
 (c) Cooling times of fuel: 3-10 months.  
 (d) Flowsheets D and E were tested for the Eurochemic Company.  
 (e) An explanation of the symbols HAS, HAF, HAX and HAW are given in Ref.[11]

decontamination in one column, the Ru extractability in the extraction section should be reduced as much as possible (high-acid), and the scrubbing section should be used primarily for scrubbing out Zr-Nb (low-acid), since the Ru once extracted is very difficult to re-extract.

On completion of the above mentioned runs, a second series of test runs was carried out for the Eurochemic Company. In these runs the two first columns were used for the co-decontamination cycle (see Fig. 1). The second column served as HS column [11] with a scrub acidity of 1.5M, while the scrub acidity in the first (HA) column was about 2.9M [3]. Also a small organic flow (1 BSU) [11] containing 32 g/l uranium, simulating the recycle from the Eurochemic 1 BS column, was introduced in the organic flow leaving the first column. To achieve a maximum specific activity, the processed fuel was cooled only 30 days. Specific activities (curies per kg U) were: for Zr-Nb 12, Ru 2.8, Ce 5.3, Cs 1.1, gross gamma 30, and gross beta 32; the Pu content was about 290 mg/kg U. Because of the short cooling time, gross gamma and beta determinations of the organic phase were much influenced by the extracted short-lived isotopes <sup>131</sup>I and <sup>237</sup>U. Accordingly, the gross beta and gross gamma measurements of these samples were carried out after a cooling time of 80 days.

Decontamination factors for the first (HA) column were: for Zr-Nb 600-900, Ru 500-600, gross gamma 700-1400, and gross beta 2000-3000, while the additional decontamination factors obtained in the second (HS) column were: for Zr-Nb 3-5, Ru 2-3, gross gamma 3, and gross beta 3-5. From these results it can be seen that the DF for Zr-Nb for the first

column is comparable with the results for flowsheet D, Table 1. The  $DF_{Ru}$  is about 3 times higher, probably owing to the higher uranium saturation (92-94 g/l), and the higher specific activity. It can be seen that the effect of the second column is rather low. (The HS column has a length of only 4 m and works in the mixer-settler region, which results in a contact time of only 5-6 minutes. The column is also operated at ambient temperature).

In these last runs about 20% plutonium and 2% uranium were lost to the HAW stream. To explain this loss, calculations were performed to determine the number of theoretical extraction stages in the extraction section of the first column. In order to facilitate these rather complicated stagewise calculations for  $UO_2(NO_3)_2-HNO_3-TBP$  systems, a computer programme was developed [6]. It was shown that the 250 cm of the extraction section contained only 2.5 theoretical stages. The calculations proved that with this number of stages, and applying the given flowsheet conditions with plutonium in the recycle entering the top of the first column, a loss of 20% plutonium could be expected. It should be mentioned that in most other runs uranium and plutonium loss have been less than 0.1 and 1% respectively.

#### URANIUM-PLUTONIUM PARTITION

When the second column is used for uranium-plutonium separation, the organic stream leaving the first column is introduced at about the middle of the column, the reductant in the top, and the TBP scrub at the bottom (see Fig. 1). Thus, the upper part of the column functions as the plutonium backwash section

Table 2. Flowsheet conditions for uranium-plutonium separation

	Flowsheet			
	B1	B2	B3	B4
Reductant . . . . .	Fe <sup>II</sup>	U <sup>IV</sup>	U <sup>IV</sup>	U <sup>IV</sup>
Atomic ratio reductant/Pu . . . . .	~40	8	6	12
% loss of Pu to the TBP product . . . . .	~10	10	14	4
Decontamination factor of U from Pu product . . . . .	~1000	1300	8700	~5000
<i>Relative flows</i>				
Organic feed . . . . .	100	100	100	100
Aqueous to top of column . . . . .	24	10	9	11
Organic scrub . . . . .	35	35	38	39
Aqueous introduced near feed point . . . . .	—	—	4 <sup>a</sup>	4 <sup>b</sup>
<i>Composition of aqueous flow to top of column</i>				
HNO <sub>3</sub> mol/l . . . . .	0.5	1	0.31	0.2
Fe(NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> mol/l . . . . .	0.01	—	—	—
U (IV) g/l . . . . .	—	1.2	— <sup>a</sup>	1.3
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> mol/l . . . . .	—	~0.002	0.12	0.09
Acidity of Pu product M HNO <sub>3</sub> . . . . .	~1	0.6	1.3	1.3
% TBP used . . . . .	20 and 30	30	30	30

<sup>a</sup> The composition of the small aqueous flow introduced near the feed point was 5.3 M HNO<sub>3</sub>, 4.6 g U<sup>IV</sup>/l, and 0.11 M N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

<sup>b</sup> Composition: 5.0 M HNO<sub>3</sub>, 3.7 g U<sup>IV</sup>/l, 0.09 M N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

Note: The U concentration in the organic feed was about 66 g/l in the 20 % TBP flowsheets and 72–95 g/l in the 30 % TBP flowsheets. The Pu concentration varied between 15 and 30 mg/l.

and the lower part as the uranium strip section. In most runs ferrous sulphamate was used as plutonium reductant. In later runs the ferrous reductant was replaced by uranium (IV)-nitrate solutions, stabilized with hydrazine. The main advantage is that no non-volatile substances are added to the plant effluents and that uranium (IV) unlike Fe<sup>II</sup> can be largely removed from the plutonium stream. All the reported results using uranium (IV) as reductant in the Purex process were obtained with mixer-settlers [7, 8, 9]. (A bibliography is given in references 7 and 8.)

The uranium (IV)-nitrate solutions were made by the electrolysis of uranium (VI) solutions in nitric acid media, stabilized with hydrazine; with a mercury cathode [10]. In one run, the U<sup>IV</sup> reductant was introduced at the top of the pulsed column (flowsheet B2), whereas in another run it was introduced 25 cm above the feed point while the aqueous scrub contained hydrazine (flowsheet B3) to keep the system free from nitrous acid. In the last run (flowsheet B4), the two systems were combined by introducing U<sup>IV</sup> both at the top and near the feed point of the column.

Because of the extractability of U<sup>IV</sup> and its instability in contact with TBP, it is advantageous to introduce the reductant near the feed point to maintain reducing conditions at this point; this should reduce the amount of U<sup>IV</sup> required and result in a more efficient reduction of Pu<sup>IV</sup> in the organic phase. The flow for the organic feed in the different runs

varied between 3.5 and 7.5 l/h. The results of the tested flowsheets with Fe<sup>II</sup> and U<sup>IV</sup> as reductant are given in Table 2. From the results it can be seen that even with a 40 times excess of Fe<sup>II</sup>, 10 % of the plutonium followed the uranium product. This is probably owing to the rather limited mass transfer area and contact time (~90 s) available for plutonium stripping. On the other hand, it was shown that even with a factor of 2.5 decrease of the stoichiometric reductant excess and of the Pu product volume, the replacement of Fe<sup>II</sup> by U<sup>IV</sup> has no disadvantages. It should also be noted that only a very small amount of hydrazine was needed in flowsheet B2. Flowsheet B3 resulted in a somewhat higher plutonium loss, but gave a much better U/Pu separation, due to the acidity (5.3 M HNO<sub>3</sub>) of the small aqueous flow introduced near the feed point. However, the best plutonium recovery was obtained with flowsheet B4 which also resulted in good decontamination of uranium from plutonium. Probably in this flowsheet reducing conditions were maintained throughout the plutonium backwash section and not only in the upper section (as in flowsheet B2) or in the lower section (as in flowsheet B3).

#### ACKNOWLEDGEMENT

The authors wish to acknowledge the valuable assistance given by the analytical and operating staff of the pilot plant in carrying out the experimental work presented in this paper.



## REFERENCES

1. Barendregt, T. J. and Korenlund, L., *The Fuel Reprocessing Plant at the Joint Establishment for Nuclear Energy*, Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, P/585, Vol. 17, p. 107, United Nations (1958).
2. Sjøborg, T. V., Haefner, E., and Hultgren, A., *The Planning of a Small Pilot Plant for Development Work on Aqueous Reprocessing of Nuclear Fuels*, AE-122, AB Atomenergi, Stockholm (1963).
3. Detilleux, E., et al., *Chemical Flowsheet for TBP Extraction at the Eurochemic Plant*, Proceedings of the Symposium on Aqueous Reprocessing Chemistry for Irradiated Fuels, Paris, ENEA (1963).
4. Geier, R. G., *Application of the Pulse Column to the Purex Process*, Symposium on the Reprocessing of Irradiated Fuels, Brussels, May 20-24, 1957, USAEC report TID-7534.
5. Schlea, C. S., et al., *Recovery of Plutonium from Irradiated Plutonium-Aluminium Alloy*, DP-739, Sept. 1962.
6. Svendsås, P., and Håvie, T., Kjeller Report, to be published.
7. McKay, H. A. C., Streeton, R. J. W., and Wain, A. G., *Mixer-Settler Runs to Study Uranium IV as a Reductant in Uranium/Plutonium Separation*, UKAEA report AERE-R 4381 (1963).
8. Schlea, C. S., et al., *Uranium-IV Nitrate as a Reducing Agent for Plutonium-IV in the Purex Process*, DP-808 (1963).
9. Regnaut, P., et al., *The Processing of Irradiated Uranium in the Fontenay-aux-Roses Pilot Plant*, Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, P/2, Vol. 17, p. 73, United Nations (1958).
10. Streeton, R. J. W., and Jenkins, E. N., *The Preparation, Stabilization, and Analysis of Uranium-IV Nitrate Solutions*, UKAEA report AERE-R 3938 (1962).
11. Irish, E. R., *Description of the Purex Plant Process*, HW-60116 (1959).

## ABSTRACT—RÉSUMÉ—АБХОТАЦІЯ—RESUMEN

A/761 Norvege

## Expérience acquise pendant le fonctionnement de l'usine pilote de régénération de Kjeller

par B. Gaudernack et al.

L'usine pilote norvégéo-néerlandaise de régénération de Kjeller, en Norvège, a été brièvement décrite lors de la deuxième Conférence de Genève en 1958. Depuis juin 1961, l'usine traite du combustible irradié, en uranium naturel, provenant du réacteur JEEP à Kjeller.

Les opérations suivantes sont effectuées dans l'usine: dégainage mécanique des éléments de combustible gainé d'aluminium, dissolution de l'uranium métallique par l'acide nitrique et extraction liquide-liquide de la solution d'uranium, afin de séparer l'uranium, le plutonium et les produits de fission. L'extraction se fait dans trois colonnes pulsées: la première pour l'extraction de l'uranium et du plutonium et pour le lavage des produits de fission extraits; la deuxième colonne pour la réduction et l'extraction du plutonium et ensuite la réextraction de l'uranium. La troisième colonne sert à l'extraction de l'uranium. La capacité des colonnes d'extraction est d'environ 0,5 kg d'uranium à l'heure. La plupart des extractions ont duré environ 30 h.

Du tributylphosphate (TBP) dissous dans du kérosène a été utilisé pour l'extraction. La consommation maximale du combustible traité était d'environ 400 MWj/t et le temps de refroidissement minimal d'environ 30 j. Différents schémas de principe du type

Purex furent essayés. En particulier, on a étudié l'effet de la modification de l'acidité à l'alimentation et à l'extraction dans la première colonne sur les facteurs de décontamination pour Ru, Zr et Nb. L'on a procédé également à des extractions à partir de solutions contenant des concentrations différentes d'uranium. L'on compara également l'efficacité du TBP à 20 % et à 30 %. Deux séries d'essais furent effectuées pour Eurochemic à Mol, en Belgique. Le but de ces essais était d'estimer les facteurs de décontamination que l'on pouvait obtenir au moyen du schéma proposé par Eurochemic pour le premier cycle d'extraction.

Dans la première série d'essais on a étudié l'influence de l'acidité dans la première colonne sur l'extraction des produits de fission. Dans la seconde série, les deux premières colonnes furent utilisées dans un cycle de codécontamination, afin d'essayer le schéma Eurochemic à «extraction acide double».

Lors d'expériences ultérieures, le sulphamate ferreux fut remplacé par de l'uranium tétravalent comme réducteur du plutonium dans la colonne de séparation. Dans certains cas de l'uranium(IV) était introduit au sommet de la deuxième colonne, dans d'autres, au milieu. On a comparé des schémas utilisant différents rapports U<sup>IV</sup>/Pu.

Les produits de plutonium provenant du premier cycle d'expérience furent conservés et ensuite purifiés dans un deuxième cycle de plutonium. Diverses expériences furent effectuées afin d'étudier les conséquences de modifications de la valence du plutonium dans les solutions d'alimentation. L'on a récemment étudié l'influence que divers additifs aux solutions d'alimentation et d'extraction de la première colonne avaient sur la décontamination des produits de fission.

A/761 Норвегия

## Опыт эксплуатации кьеллерской полузаводской установки по переработке топлива

Б. Гаудернак *et al.*

Норвежско-голландская полузаводская установка по переработке топлива в Кьеллере, Норвегия, была кратко описана на Второй Женевской конференции в 1958 году. С июня 1961 года на этой установке перерабатывается облученный природный уран из реактора JEEP в Кьеллере.

На установке выполняются следующие операции: механическое удаление алюминиевых оболочек тепловыделяющих элементов, растворение металлического урана в азотной кислоте, экстракция в системе жидкость — жидкость раствора урана для разделения урана, плутония и продуктов деления. Экстракция осуществляется в трех пульсирующих колоннах: первая — для экстракции урана и плутония и отмывки экстрагированных продуктов деления; вторая колонна — для восстановления и отгонки плутония и реэкстракции урана, попадающего в плутониевый продукт, и третья колонна — для отгонки урана. Производительность экстракционных колонн около 0,5 кг/ч урана. Большая часть экстракционных операций продолжалась примерно по 30 ч.

В качестве экстрагента использовали раствор трибутилфосфата в керосине. Перерабатывалось топливо с максимальным выгоранием около 400 Мвт·сутки/т при минимальном времени высвечивания активности около 30 дней. Были испытаны различные технологические схемы типа пурекс. В частности, было изучено влияние различных кислотностей питающего и промывного растворов в первой колонне на коэффициенты очистки для рутения, циркония и ниобия. Была проведена экстракция с различными концентрациями урана в питающем растворе. Сравнивалось использование 20 и 30-процентного трибутилфосфата в качестве экстрагента. Были проведены две серии опытов для фирмы «Еврокемик» в Моле, Бельгия. Целью этих опытов была оценка коэффициентов очистки, полученных по технологической схеме, предложенной для фирмы «Еврокемик» для первого экстракционного цикла.

В первой серии опытов было исследовано влияние кислотности промывного раствора на удаление продуктов деления в первой колонне. Во второй серии две первые колонны были использованы в цикле совместной очистки для проверки технологической схемы с «промывкой с двойной кислотностью», принятой для установки фирмы «Еврокемик».

В последних экспериментах сульфат двухвалентного железа был заменен на четырехвалентный уран для восстановления плутония в

секционированной колонне. В некоторых опытах четырехвалентный уран вводили в голову второй колонны, а в других — в середину колонны. Сравнивались схемы для различных отношений уран (IV)/плутоний.

Плутониевые продукты, получаемые в экспериментах по первому циклу, были собраны и последовательно очищены во втором плутониевом цикле. Были проведены различные эксперименты в части регулирования валентности плутония в питающих растворах. Недавно было исследовано влияние различных добавок в питающие и промывочные растворы для первой колонны с целью улучшения очистки от продуктов деления.

A/761 Noruega

## Experiencias de la planta piloto de regeneración de combustible de Kjeller

por B. Gaudernack et al.

En la segunda Conferencia de Ginebra de 1958 se describió brevemente la planta piloto noruego-holandesa de regeneración de combustible de Kjeller (Noruega). Desde junio de 1961 se trata en esta planta combustible irradiado de uranio natural procedente del reactor JEEP de Kjeller.

En la planta se realizan las siguientes operaciones: desvainado mecánico de los elementos combustibles revestidos de aluminio, disolución del uranio metálico desvainado en ácido nítrico, y extracción líquido-líquido de la solución para separar el uranio, el plutonio y los productos de fisión. La extracción es realizada en tres columnas pulsantes: la primera para extracción de U y Pu y depuración de los productos de fisión extraídos; la segunda, para reducción y separación de Pu seguida de la reextracción de U y la tercera, para separación del U. La capacidad de las columnas de extracción es, aproximadamente, de 0,5 kg de uranio/h y las operaciones suelen durar unas 30 horas.

Como disolvente de extracción se ha utilizado fosfato tributilico (FTB) diluido en queroseno. El grado de combustión máximo del combustible tratado fue de unos 400 MWd/tonelada y el tiempo mínimo de enfriamiento de unos 30 días. Se han ensayado varios procesos tipo Purex y, en particular, se ha estudiado el efecto de la variación de la acidez de la solución inicial y del depurador en la primera columna sobre los factores de descontaminación correspondientes al Ru, Zr y Nb. También se han llevado a cabo extracciones con concentraciones variables de uranio en la solución inicial y se ha comparado el empleo de FTB al 20 % y al 30 % como disolvente de extracción. Se han efectuado dos series de ensayos para la Compañía Eurochémie de Mol (Bélgica), con objeto de evaluar los factores de descontaminación que se pueden alcanzar con el proceso propuesto por dicha Compañía para el primer ciclo de extracción.

En la primera serie de ensayos, se ha investigado la influencia de la acidez del depurador en la separación de productos de fisión de la primera columna. En la segunda serie, se han utilizado las dos primeras columnas en un ciclo de codescontaminación para ensayar el proceso de la Eurochimie denominado depurador de doble acidez.

En experimentos posteriores, el sulfamato ferroso fue sustituido por uranio tetravalente como reductor del plutonio en la columna de separación. En unos casos el  $U^{IV}$  se introdujo en la parte superior de la

segunda columna, en otros, a media columna. Se han comparado varios procesos con diferentes relaciones de  $U^{IV}/Pu$ .

El producto de plutonio resultante del primer ciclo de experimentos se recogió y purificó después en un segundo ciclo y, además, se ejecutaron varios experimentos relativos al ajuste de la valencia del plutonio en la solución madre. Recientemente se ha investigado el efecto de varios aditivos en las soluciones madre y depuradora de la primera columna para mejorar la descontaminación de productos de fisión.

# Quelques études d'application réalisées à Eurochemic\*

par E. Detilleux,\*\* E. Lopez-Mencheró,\*\*\* A. Redon,\*\*\*\* G. Rolandi,\*\*\*\*\* et R. Rometsch\*\*\*\*\*

Le département recherches d'Eurochemic poursuit une série d'études tant technologiques que chimiques, qui ont pour but, d'une part, de résoudre des problèmes posés par la réalisation de l'usine de Mol, d'autre part, l'amélioration des procédés existants ou l'élaboration de techniques nouvelles dans le domaine du retraitement par voie aqueuse des combustibles irradiés.

Certains aspects de ce programme sont examinés.

## PROBLÈMES TECHNOLOGIQUES

L'exploitation des colonnes d'extraction pulsées a reçu une attention toute spéciale, et a été examinée dans une installation pilote en vraie grandeur. Les études détaillées effectuées sur la pulsion à l'air des colonnes et la détection de l'interface basse par bullage d'air ont conduit à l'adoption de ces systèmes dans l'usine. Les principaux résultats de ce travail sont résumés ci-après:

### Pulsion à l'air des colonnes d'extraction

L'utilisation de systèmes mécaniques (pompes à membrane, etc.) pour la pulsion des colonnes d'extraction radioactives posant de graves problèmes de réglage, d'entretien et de sécurité de marche, une étude poussée de la pulsion à l'air a été entreprise. Les buts principaux de cette étude visaient à déterminer les paramètres du générateur de pulsion, à établir les conditions de fonctionnement industriel et à évaluer la sécurité de marche.

\* Eurochemic, Département Recherches, Mol.  
 \*\* Belgique.  
 \*\*\* Espagne.  
 \*\*\*\* France.  
 \*\*\*\*\* Italie.  
 \*\*\*\*\* Suisse.

La figure 1 donne un schéma de principe de l'installation et le tableau 1 les principales caractéristiques des colonnes qui ont été utilisées.

La pulsion est obtenue par admission et échappement alternatifs d'air comprimé au-dessus du niveau du liquide dans le tube pulseur. La période de pulsion a été définie comme la somme des temps d'admission et d'échappement sans temps mort. Les orifices d'admission et d'échappement ont toujours été choisis de façon à obtenir un déplacement pratiquement sinusoïdal du liquide dans la colonne.

### Appareillage de pulsion

Deux types d'appareillage générateur de pulsion ont été examinés:

- des vannes électromagnétiques commandées par un minuteur électronique;
- des soupapes commandées par un arbre à cames entraîné par un moteur à vitesse variable.

C'est le deuxième système qui a été retenu en raison de sa meilleure étanchéité et de la lenteur de réponse des vannes électromagnétiques aux fréquences élevées.

### Effet des principaux paramètres

Pour des raisons de sécurité, il serait souhaitable de maintenir la pression de travail du tube pulseur en-dessous de la pression manométrique de la colonne. Malheureusement, l'amplitude dans la colonne augmente avec la pression de pulsion et diminue avec la fréquence (fig. 2), de sorte qu'aux fréquences élevées, il faut augmenter la pression de pulsion au-dessus de la pression manométrique de la colonne pour maintenir l'amplitude. Il faut donc prévoir la mesure de niveaux d'alarme pour éviter une poussée d'air subite dans la colonne.

Le produit amplitude-fréquence étant le paramètre caractéristique de la colonne, il y a lieu de

Tableau 1. Principales caractéristiques des colonnes de la station d'essais

Colonne	Fonction (m)	Hauteur (m)	Diamètre (mm)	Décanteur longueur (m)	φ (mm)	Garnissage	
						Plateaux <sup>a</sup>	Espacement (mm)
C1	Extraction .	4	106	0,5	300	A ou B	50
	Lavage . .	4	121	0,5	350	B	50 ou 100
C2	Réextraction	6	191	bas: 1,0	200	A	50 ou 100
				haut: 0,5	450	C	100

<sup>a</sup> A: plateaux perforés, 23% surface libre. B: plateaux à buses, 23% surface libre. C: plateaux à buses, 8,5% surface libre.

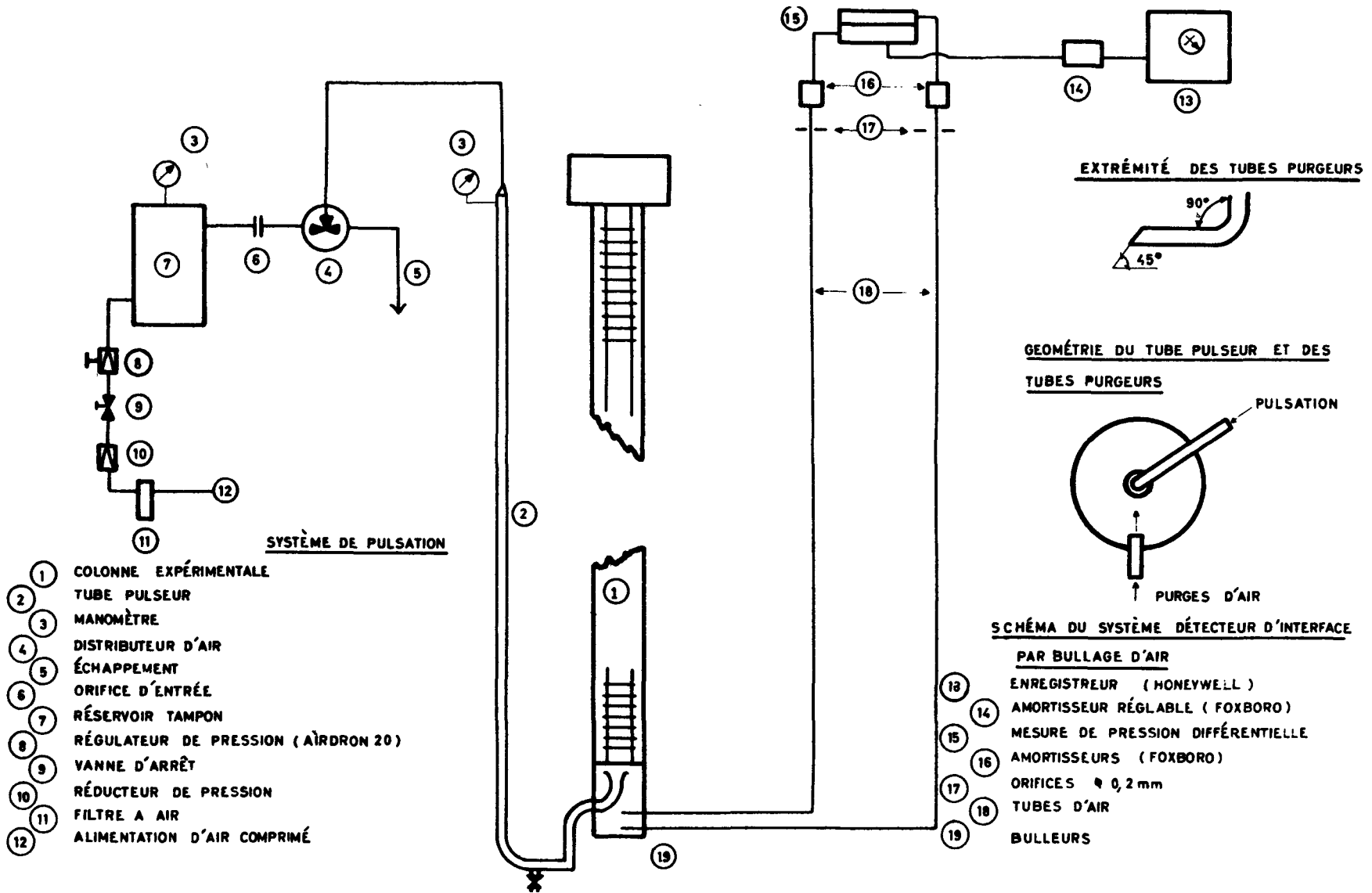


Figure 1. Schéma de principe de la pulsation à l'air et de la détection d'interface par bullage d'air

trouver un compromis permettant des amplitudes plus élevées et des pressions faibles. Ceci peut être obtenu en augmentant le diamètre du tube de pulsion.

La régulation de la pression d'air a une influence déterminante sur la stabilité du niveau moyen dans le tube de pulsion. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec les régulateurs de pression Sunvic Nulmatic.

### Résultats

Les essais ont démontré que, si l'efficacité des colonnes pulsées à l'air est légèrement inférieure à celle obtenue par pulsion mécanique (15 % dans les conditions étudiées), leur capacité est supérieure, l'augmentation pouvant atteindre 30 à 50 % (colonne C2).

#### Détection de l'interface basse par bullage d'air

Les avantages apportés par l'exploitation de certaines colonnes d'extraction du procédé Purex avec une phase organique continue ne sont plus à démontrer. Cependant, la détection de l'interface dans un tel mode de fonctionnement pose un problème technologique réel. Après avoir examiné divers systèmes tels que flotteur, thermistances, purge de liquide, le système par bullage d'air a finalement été adopté pour l'usine de Mol, les études ayant démontré de nombreux avantages comme :

- Conception simple;

- Temps de réponse pratiquement instantané (il est de l'ordre de la minute dans le cas d'une purge à liquide);

- Accroissement de la capacité de l'ordre de 20 à 25 % sans altération notable de l'efficacité;

- Indépendance vis-à-vis des petits incidents de fonctionnement comme les faibles variations des débits;

- Amélioration importante de l'élimination des boues d'interface.

Toutefois, la nécessité d'étalonner au préalable l'enregistreur en fonction de l'amplitude et de la fréquence de pulsion ainsi que les légères erreurs introduites par les variations du débit de bullage d'air sont des inconvénients certains.

### Equipement

Le montage mis au point est schématisé à la figure 1. Il a été utilisé avec des colonnes pulsées à l'air équipées des plateaux décrits au tableau 1.

### Effets des principaux paramètres

#### *Effet de la pulsion*

L'étalonnage de l'enregistreur en fonction de la fréquence et pour différentes amplitudes fait apparaître un déplacement fictif de l'interface. C'est ainsi qu'en passant de 40 à 90 cycles par minute, et pour des amplitudes de 5, 10 et 15 mm, on enregistre des déplacements fictifs d'interface de l'ordre de 36, 60 et 88 mm respectivement.

Ces valeurs ont été obtenues avec une colonne équipée de plateaux à 8,5 % de surface libre, sans écoulement de liquide ni amortisseurs sur les circuits

d'air et avec l'interface maintenue approximativement à égale distance des tubes purgeurs. L'introduction, avant la cellule de mesure de pression différentielle, d'amortisseurs fixes (orifice 0,3 mm, chambre 500 cm<sup>3</sup>) a permis de réduire le déplacement fictif d'interface à 6 et 48 mm pour les amplitudes de 10 et 15 mm.

#### *Stabilité du débit d'air*

Les expériences ont mis en évidence qu'une erreur de débit sur le tube basse pression avait une influence plus marquée sur l'enregistrement qu'une erreur sur l'autre tube. Ceci pourrait s'expliquer par une perte de pulsion qui est toujours plus importante dans ce tube situé plus près de la sortie du tube pulseur.

#### *Diamètre des tubes de bullage*

Les meilleurs résultats ont été obtenus avec des tubes ayant un diamètre intérieur allant de 4 à 8 mm.

#### *Espacement des tubes bulleurs*

Un accroissement de l'espacement des tubes de bullage étale la zone d'étalonnage, mais assure une régularité plus grande de l'enregistrement et délimite une zone de déplacement plus grande de l'interface, ce qui est avantageux pour le fonctionnement aux grandes amplitudes (20 ou 25 mm). L'espacement optimal recommandé ne doit pas être inférieur à 500 mm.

### Mode opératoire recommandé

Les essais réalisés conduisent à recommander le mode opératoire ci-après :

- Etalonnage de l'enregistreur en fonction de la fréquence et de l'amplitude pour les positions extrêmes de l'interface qui peuvent être détectées et avec la différence de densité la plus faible qui soit susceptible d'être rencontrée dans la colonne; Il est utile, mais non nécessaire, de faire cet étalonnage également pour une position intermédiaire de l'interface;

- N'utiliser que 80 % de la zone délimitée pour l'étalonnage;

- Régler le point de consigne de l'enregistreur pour chaque changement d'amplitude ou de fréquence en accord avec la courbe d'étalonnage en vue de maintenir l'interface vraie aussi stable que possible;

- Utiliser des débitmètres de précision combinés avec les amortisseurs fixes situés avant la cellule de mesure de la pression différentielle pour assurer le maximum de précision et de reproductibilité.

### PROBLÈMES CHIMIQUES

#### Utilisation de la triaurylamine (TLA) dans les cycles de retraitement

Dans le cadre du programme d'amélioration des procédés existants, l'application de la TLA comme agent d'extraction du cycle de purification finale du plutonium a été étudiée en détail, et est recommandée pour l'usine de Mol. En outre, une étude visant à

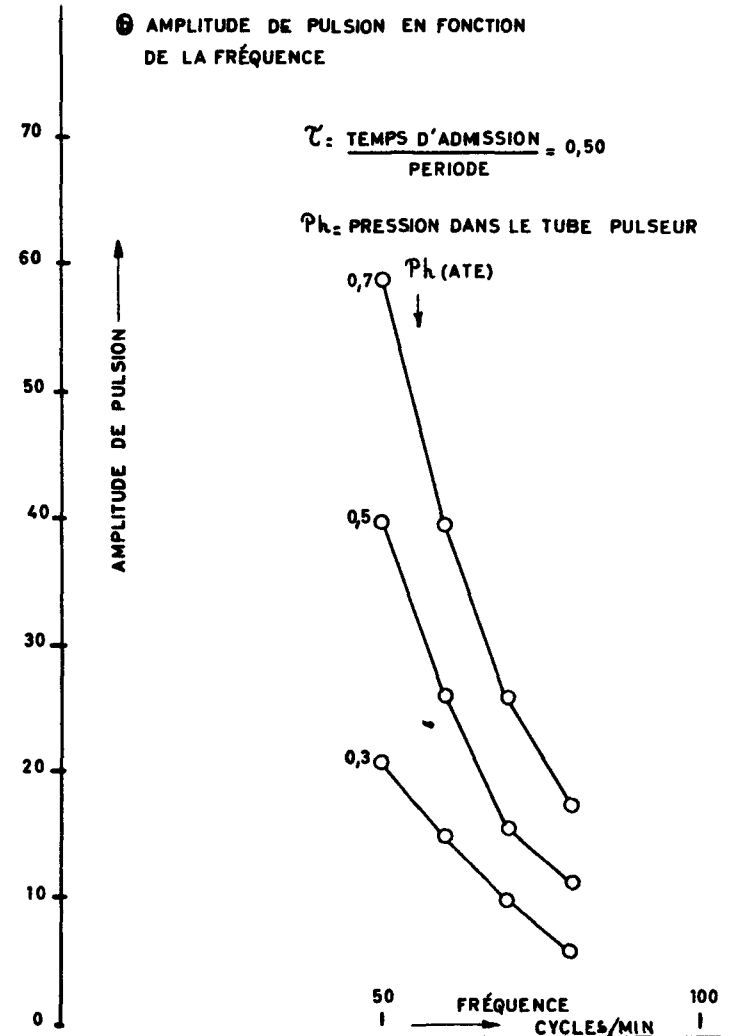
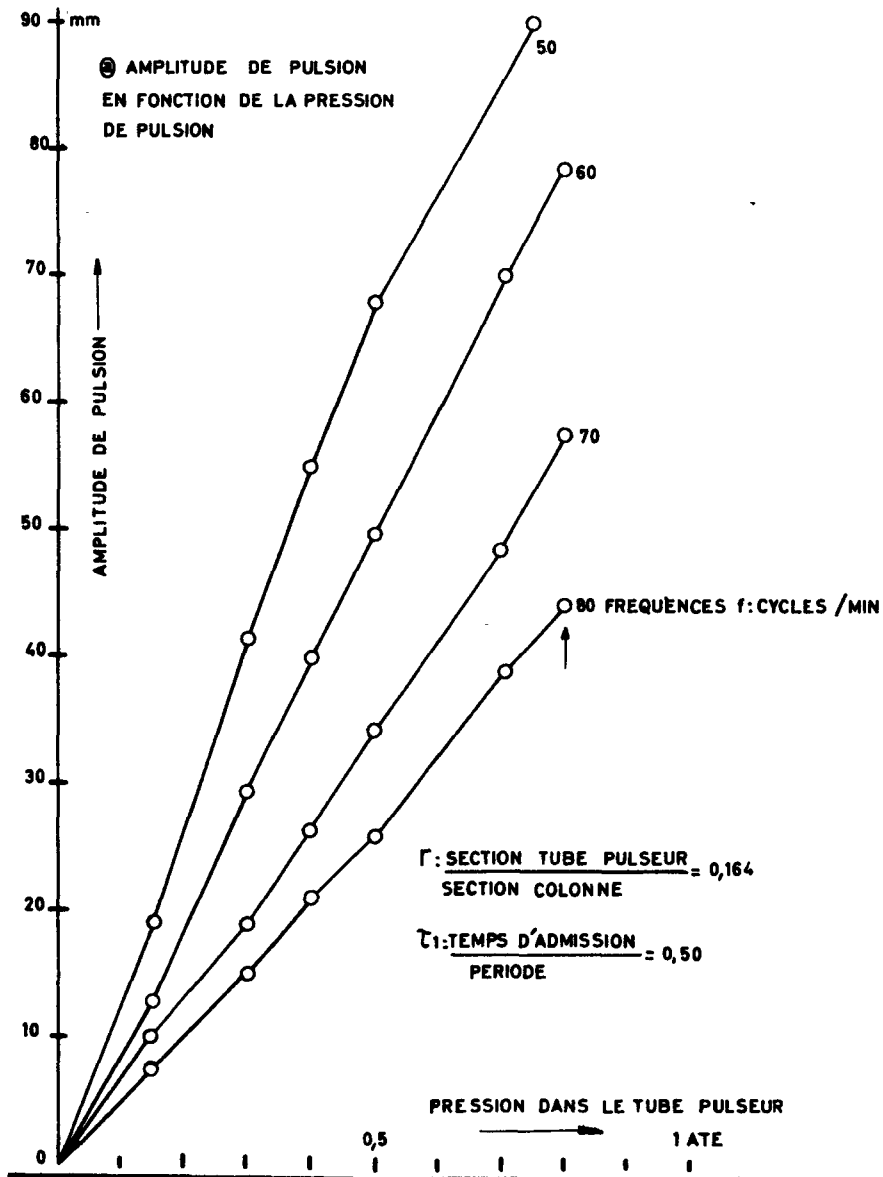


Figure 2. Influence de la pression de pulsion et de la fréquence sur l'amplitude de pulsion

utiliser la TLA comme agent de séparation de l'uranium et du plutonium, sans réduction de ce dernier, a été entamée tout récemment.

#### Purification finale du plutonium

Le schéma chimique mis au point est donné dans la figure 3. L'originalité du procédé consiste en ce qu'après extraction du plutonium dans la phase TLA (solution à 20 % en volume de TLA dans le Solvesso 100) celui-ci est directement précipité de la phase organique sous forme d'oxalate de plutonium(IV). Les principaux paramètres des différents stades du procédé sont analysés brièvement ci-après:

#### Extraction

L'utilisation d'un diluant aromatique pour la TLA (Solvesso 100 par exemple) permet d'atteindre des concentrations de Pu dans la phase organique de l'ordre de 20 g/l sans risque d'apparition d'une troisième phase.

L'acidité de 2M HNO<sub>3</sub> choisie pour la section extraction assure une séparation optimale Pu<sup>IV</sup>/U<sup>VI</sup>, ainsi qu'une extraction pratiquement quantitative du Pu<sup>IV</sup> (tableau 2). La section de lavage a une acidité moyenne de 0,5M HNO<sub>3</sub> pour parachever la décontamination en U<sup>VI</sup> (tableau 2). La décontamination en produits de fission (principalement Zr-Nb et Ru à ce stade) est satisfaisante dans ces conditions (fig. 3). Si nécessaire, elle pourrait être améliorée, au détriment de la décontamination en uranium, en augmentant l'acidité du lavage. Ce choix est à faire en tenant compte de la nature des solutions à purifier et des spécifications à respecter pour le plutonium final.

#### Précipitation

L'addition d'une solution d'acide oxalique-acide nitrique à la phase organique sortant de l'extraction donne lieu à la formation d'un précipité cristallin d'oxalate de Pu<sup>IV</sup> qui se sépare également bien de la phase organique et de la phase aqueuse. Les pertes en plutonium dans les deux phases sont largement conditionnées par les concentrations en phase aqueuse des acides nitrique et oxalique après la précipitation. Les conditions optimales déterminées par de nombreux essais indiquent que la phase aqueuse, après précipitation, doit être 1M en acide nitrique et 0,075M en acide oxalique, ce qui assure une perte en plutonium de l'ordre de 10 à 20 mg/l dans la phase aqueuse et de 2 à 5 mg/l dans la phase organique.

Tableau 2. Coefficients de partage et facteurs de séparation Pu/U dans 20% TLA-Solvesso 100

Phase aqueuse initiale: Pu<sup>IV</sup>: 1 g/l (a) et 15 g/l (b), a/o = 1  
U<sup>VI</sup>: 0,2 g/l

(HNO <sub>3</sub> ) aq. à l'équil.	(a) $E_{Pu}^{o/a}$	(b) $E_{U}^{o/a}$	$a = E_{Pu}^{o/a}/E_{U}^{o/a}$	(b)
0,5	100	10	0,3	333
1	180	16	0,5	350
2	310	30	0,85	367
3	410	27	1,5	275
5	435	35	2,5	175

Tableau 3. Répartition (en %) de l'activité entre les différentes solutions produites à la précipitation

Zr	Phase organique	Phase aqueuse (eaux-mères)	Eaux de lavage	Précipité
Zr-Nb	59	38	≈ 2	≈ 1
Ru	95	2	≈ 2	≈ 1

Le tableau 3 donne une idée de la répartition des produits de fission entre les différentes phases produites au cours de la précipitation.

Les résultats obtenus jusqu'ici sont des résultats d'essais en laboratoire. Il est hors de doute qu'en application industrielle les valeurs atteintes seront quelque peu différentes par suite de la composition très variable des solutions à traiter et des conditions particulières inhérentes à un appareillage industriel. Toutefois, les résultats présentent une telle marge de sécurité par rapport aux spécifications généralement exigées, qu'il est permis d'envisager avec confiance l'application industrielle du procédé.

#### Séparation uranium-plutonium sans réducteur

Les études réalisées dans le cadre des essais décrits au paragraphe précédent conduisent à penser qu'il est possible de réaliser la séparation de l'uranium et du plutonium sans réduction de celui-ci en utilisant des solutions de 0,2 à 0,3M en amine tertiaire. En effet, il semble que les coefficients de partage ( $E^{o/a}$ ) du plutonium et de l'uranium seraient, respectivement, de l'ordre de 5 à 10 et 0,05 à 0,1 pour une solution aqueuse initiale à ≤ 1 g/l en plutonium, ≤ 350 g/l en uranium et 1 à 2M en acide nitrique. Une étude est actuellement en cours avec la TLA; elle pourrait être étendue à d'autres amines tertiaires, si nécessaire.

Le schéma envisagé est présenté à la figure 4. La séparation uranium-plutonium interviendrait après un premier cycle de codécontamination à base de TBP (Purex classique) et une concentration de la solution aqueuse sortant de ce cycle. Les résultats obtenus nous permettent de penser que ce schéma est réalisable. Il présente l'avantage de combiner en un seul cycle la séparation uranium-plutonium et la purification finale du plutonium, tout en assurant une décontamination en produits de fission et en uranium (pour le plutonium) au moins égale à celle atteinte dans un schéma Purex classique.

#### Utilisation des sels d'ammonium quaternaires (AQ) pour la purification du plutonium (5)

Diverses études ont fait ressortir la haute stabilité des complexes formés avec les sels AQ et les anions nitriques du plutonium(IV) ainsi que leur solubilité dans les solvants organiques comparée avec celle des complexes d'uranium(VI) et des principaux produits de fission.

Les essais effectués ont permis de sélectionner quatre composés AQ parmi une série de dix produits commerciaux (tableau 4). Cette sélection a été effectuée sur la base de la facilité de transformation du composé



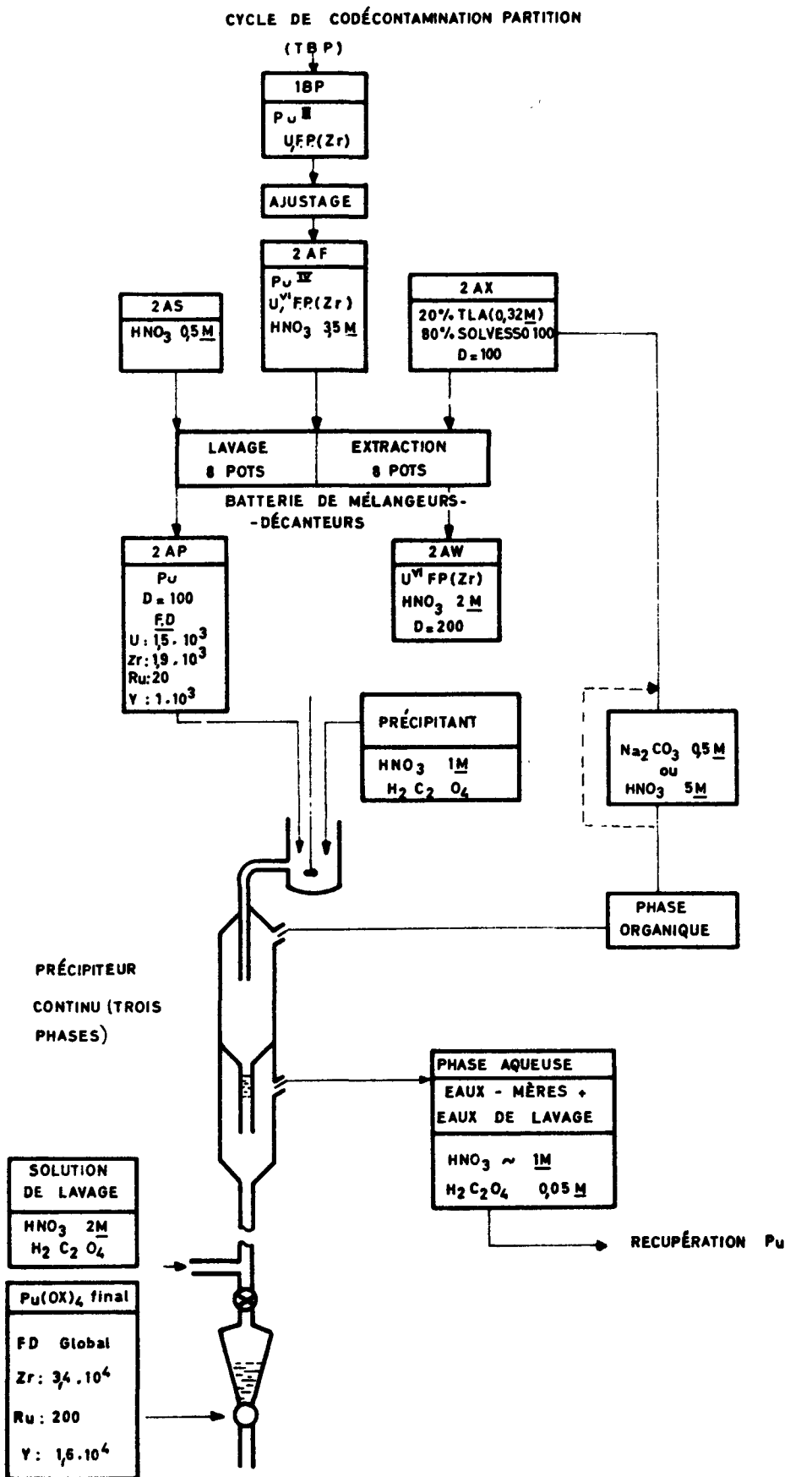


Figure 3. Diagramme de circulation pour la purification finale du plutonium par extraction à la TLA et précipitation directe de l'oxalate de plutonium (IV)

Tableau 4. Composés d'ammonium quaternaire sélectionnés

Nom commercial	Nom scientifique
Bradozol . . . . .	Bromure de lauryl-phényl ether diméthylammonium
Servamine KB 412	Chlorure de dodécylbenzyl-triméthylammonium
Vantoc CL . . . . .	Chlorure de lauryl-diméthylbenzylammonium
Vantoc B . . . . .	Bromure de tétradécyl-pyridinium Chlorure d'hexadécyl-diméthylbenzyl-ammonium

halogéné en nitrate, de la solubilité du nitrate dans des solvants organiques et de leur propriété tensio-active à l'interface. Des essais comparatifs d'extraction entre les composés et la TLA ont montré que:

Le coefficient de partage du Pu<sup>IV</sup> est plus élevé dans la TLA pour les acidités aqueuses inférieures à 2M, mais devient inférieur au-delà de cette acidité (tableau 5);

Pour les acidités de l'ordre de 4M, le facteur de séparation Pu/U est beaucoup plus élevé dans les systèmes AQ (tableau 6);

La réextraction du plutonium en phase aqueuse est aisée dans les systèmes AQ, sans altération de la valence. L'utilisation d'agents de réextraction faiblement acides, neutres ou alcalins peut être envisagée ( $E_{Pu^{IV}}^{O/a}$ :  $10^{-1}$  à  $10^{-3}$  avec  $(NH_4)_2CO_3$  0,5 à 2M) respectivement avec une phase organique à 0,15M de nitrate de Vantoc CL dans l'*o*-xylène ce qui est susceptible d'augmenter l'intérêt des systèmes AQ pour la purification du plutonium.

#### Dissolution chimique des éléments à base de carbure et de graphite

Ce programme vise à développer une ou plusieurs méthodes qui puissent permettre le traitement des éléments de ce type, si possible, par un cycle aqueux. Une série d'essais est actuellement en cours en vue de sélectionner des méthodes chimiques permettant l'attaque et la dissolution du graphite, du carbone

Tableau 5. Coefficient de partage du plutonium(IV) dans la TLA et certains systèmes ammonium quaternaires

Système	$E_{Pu^{IV}}^{O/a}$ pour $(HNO_3)$ aq.				
	0,5M	1M	2M	3M	4M
Nitrate de Vantoc CL 0,164M dans 10% Octanol-90% Shellsol T, 25°C . . . . .	0,4	2	10	18	50
TLA 0,164M dans même diluant 25°C . . . . .	1	3,5	9	12	14
Nitrate de Servamine KB 412; 0,164M-chlorobenzène, 40°C . . . . .	0,5	4	28	70	105
TLA 0,164M dans même diluant . . . . .	1,5	4,8	18	28	40

Tableau 6. Facteurs de séparation Pu/U dans la Servamine KB 412 et la TLA

	$\alpha_{Pu/U}$ pour $(HNO_3)$ aq.	
	2M	4M
Servamine KB 412 (voir tableau 5) . . . . .	$4 \times 10^2$	$7 \times 10^2$
TLA (idem) . . . . .	$1,3 \times 10^2$	90

pyrolytique et du carbure de silicium servant d'enrobage à du carbure d'uranium ou de thorium.

Les méthodes envisagées comportent deux stades:

a) Combustion sous mélanges carbonates-hydroxydes ou chlorures alcalins fondus, l'oxygène de combustion étant fourni sous forme d'air ou d'un oxyde gazeux, instable à la température du bain ( $NO_2$ , par exemple) avec ou sans combustion préalable dans courant gazeux;

b) récupération de U et Th, soit par cycles d'extraction, soit par électrolyse. Dans ce dernier cas, c'est la combustion dans les chlorures alcalins fondus qui constitue le premier stade.

La composition initiale du bain de sel est naturellement fixée par la température nécessaire pour assurer la fusion du bain dans les conditions finales d'opération. On est en droit de penser que ce type de combustion aura les effets suivants:

Formation de  $CO_2$ , CO et  $SiO_2$  à partir du graphite, du carbone, amorphe et pyrolytique, et du dicarbure de silicium;

Rétention totale ou partielle de  $CO_2$  sous forme de carbonate en présence, dans le bain de carbonate, de donneurs de  $O_2$  du type hydroxydes alcalins (ce qui facilite également l'attaque de  $SiC_2$ );

Mise sous forme soluble de  $SiO_2$  par la formation de silicates dans le cas des carbonates et hydroxydes;

Mise sous forme soluble des carbures d'uranium et de thorium avec combustion simultanée du carbone et formation de composés du type  $U_3O_8$ - $UO_3$ ,  $ThO_2$  ou  $UO_4^{2-}$ - $ThCl_6^{2-}$ ,  $UO_2Cl_2$ ,  $ThOCl_2$  suivant les conditions;

Formation de  $ZrO_2$  ou  $ZrO_3^{2-}$  dans les cas où le combustible contient du monocarbure de zirconium.

Les essais en cours ont montré:

a) Qu'entre 600 et 700°C, des particules de carbure d'uranium-carbure de thorium d'un diamètre de 300  $\mu$  enrobées dans une couche de carbure de silicium de 30  $\mu$  étaient totalement désintégrées en une heure dans un bain formé d'un mélange d'hydroxyde, de carbonate et de nitrate alcalin (donnant NO et  $O_2$  par décomposition);

b) Que, entre 600 et 700°C, les matrices de graphite électrolytique étaient attaquées par l'oxygène à raison de 200 mg/cm<sup>2</sup> h; aucune augmentation de la vitesse n'est remarquée jusqu'à 900°C;

c) Que, aux mêmes températures, les vitesses de réaction avec  $O_2$  ou  $NO_2$  dans l'eutectique de carbonates de lithium, sodium et potassium étaient respectivement de 10 et 100 mg/cm<sup>2</sup> h, tandis qu'à 900°C ces vitesses sont de l'ordre de 200 mg/cm<sup>2</sup> h.

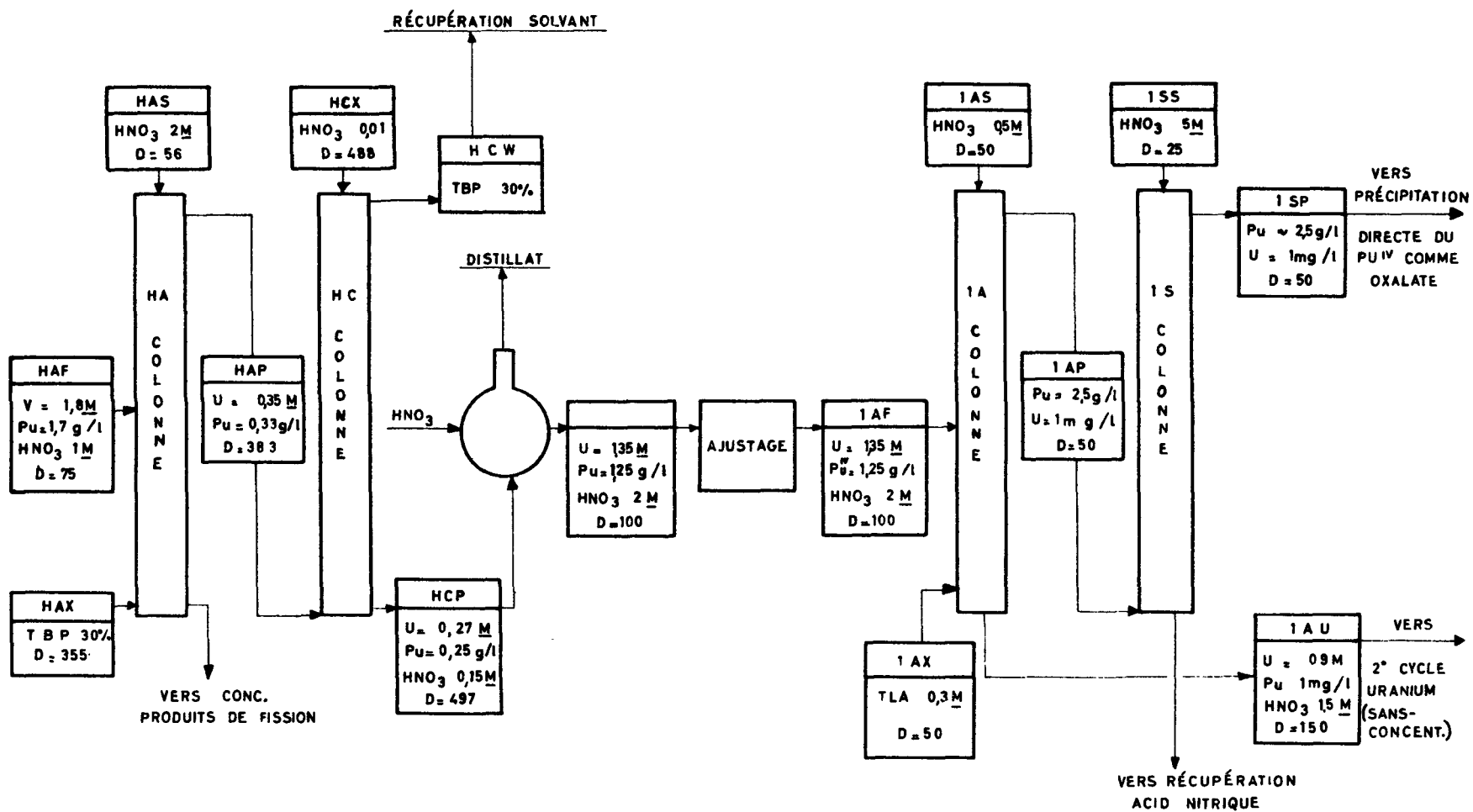


Figure 4. Proposition de diagramme de circulation pour la séparation U/Pu à l'aide d'une amine tertiaire sans réducteur

Il est trop tôt pour apprécier complètement les possibilités d'applications industrielles de ces méthodes, mais les essais en cours conduisent à conclure aux faits que:

- a) La désintégration des particules gainées en  $\text{SiC}_2$  est possible à température modérée dans un bain de carbonates alcalins fondus contenant un hydroxyde;
- b) Que la récupération de l'uranium et du thorium par léchage avec un mélange d'acides nitrique et fluorhydrique est réalisable et favorisée par le fait que les oxydes obtenus ne sont pas soumis à des températures locales élevées comme pour la combustion sèche dans l'oxygène (uniformisation de la température due au bain de sels);

- c) Que la mise en solution de l'uranium et du thorium dans des chlorures fondus permet d'envisager la récupération de l'uranium et du plutonium par électrolyse directe.

#### BIBLIOGRAPHIE

1. De Witte, R., et Geens, L., *Bottom Interface Control in a Pulsed Column by Direct Air Purge*, Eurochemic Technical Report, 155 (May 1963).
2. Rolandi, G., Detilleux, E., *et al.*, *Schéma Eurochemic pour la purification du plutonium par la trilaurylamine*, Symposium ENEA-Eurochemic, p. 241, Bruxelles (1963).
3. López-Menchero, E., et Gehem, L., *Quaternary Ammonium Systems, ibid.*, p. 147.

### ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/773 Belgium

#### Some development studies at Eurochemic

By E. Detilleux *et al.*

The Eurochemic Research Department has been simultaneously working on the chemical and technological problems involved in the future operation of the Mol plant and several studies on new processes for aqueous reprocessing of irradiated nuclear fuels are in progress.

This paper reviews some aspects of the programme. Technologically, various studies on fuel dissolution, operation of pulsed extraction columns and evaporation of radioactive solutions have been carried out. Two of these studies are discussed here in some detail, namely, air pulsation of the extraction columns and interface detection by air bubbling.

The purpose of the work on air pulsation is to increase operational safety by eliminating mechanical parts and reducing maintenance requirements. On the other hand, the work on interface control has shown that the air bubbling system, in continuous organic phase, is perfectly applicable to industrial columns.

From the chemical aspect, and in parallel with problems directly connected with plant erection, the use of tertiary amines and quaternary ammonium salts as extraction media, and the dissolution of uranium and thorium carbide-graphite fuels, are more specially considered.

In the tertiary amine field, a process has been developed for the final purification of plutonium. It involves extraction of plutonium by trilaurylamine (TLA) followed by direct precipitation from the organic phase of plutonium as an oxalate.

The possibility of applying TLA (or other tertiary amines) to achieve, without any reducing agent, the separation of plutonium from uranium is also discussed. This process would also allow uranium and plutonium separation and the final purification of the latter to be combined in one cycle.

The substitution of the tertiary amines by a quaternary ammonium salt, in particular for plutonium purification, is also discussed. These salts have the advantage of giving stable complexes with plutonium(IV) (soluble in organic solvents) but allow easy back-extraction of the plutonium by using aqueous solutions either slightly acid, neutron or even alkaline.

The studies relating to the processing of graphite fuels were mainly with elements having uranium or thorium carbide fuels incorporated in complex carbide matrices.

Dry combustion and attack by a molten salt medium have been selected as a possible initial reprocessing step.

A/773 Бельгия

#### Некоторые прикладные исследования, проведенные фирмой „Еврокемик“

Э. Детийе *et al.*

Исследовательский отдел фирмы «Еврокемик» занимался одновременно химическими и технологическими проблемами, связанными с сооружением завода в Моле, а также проводил ряд исследований по новым методам переработки облученного топлива водным путем.

В докладе рассматриваются некоторые аспекты этой программы. С точки зрения технологии были доведены до благополучного конца различные исследования, относящиеся к растворению топлива, эксплуатации экстракционных колонн и выпариванию активных растворов.

Более подробно рассматриваются два из этих исследований, а именно:

- пульсация воздухом экстракционных колонн;
- определение граничной поверхности по пузырькам воздуха.

Целью работ по пульсации воздухом было увеличение безопасности функционирования путем устранения механических деталей и сокращения потребности в ремонте; работы, касающиеся контроля граничных поверхностей, показали, что метод создания пузырьков воздуха в непрерывной органической фазе прекрасно подходит для использования в промышленных колоннах.

С точки зрения химии этого метода и проблем, характерных для завода, рассматривается в особенности применение третичных аминов и четвертичного аммония как агентов экстракции, а также растворение тепловыделяющих элементов из карбида урана или тория и графита.

В области третичных аминов был разработан метод конечной очистки плутония. Он включает извлечение плутония трилауриламином (TLA), за которым непосредственно следует осаждение плутония из органической фазы в виде оксалата.

Рассматривается также возможность использования трилауриламина или других третичных аминов для разделения урана и плутония без восстанавливающего агента. Это позволит комбинировать в одном цикле разделение урана и плутония и окончательную очистку последнего.

Рассматривалась также замена третичных аминов солями четвертичного аммония, особенно для очистки плутония. Соли четвертичного аммония обладают тем преимуществом, что наряду с образованием с Pu (IV) стабильных и растворимых в различных органических растворах комплексов они позволяют легко производить повторную экстракцию плутония водными слабодиссоцирующими нейтральными или даже щелочными растворами.

Исследования, касающиеся переработки тепловыделяющих элементов с графитом, были посвящены главным образом тепловыделяющим элементам, имеющим сердечник из карбида урана или тория, который заключен в более или менее сложную графитовую матрицу.

В качестве возможного начального этапа переработки сохранены сухое сжигание, а также обработка средой расплавленных солей.

A/773 Bélgica

## Algunos estudios de aplicación realizados en Eurochemic

por E. Detilleux *et al.*

El Departamento de Investigaciones de Eurochemic

se ha ocupado tanto de los problemas químicos como tecnológicos directamente relacionados con la construcción de la fábrica de Mol, así como de cierto número de estudios sobre procedimientos nuevos aplicables al tratamiento por vía acuosa de los combustibles irradiados.

En la memoria se analizan algunos aspectos de este programa. Desde el punto de vista tecnológico, se han llevado a cabo varios estudios relativos a la disolución de combustibles, a la explotación de columnas de extracción y a la evaporación de soluciones activas.

Se examinan más detalladamente dos de esos estudios, a saber: la pulsación mediante aire de las columnas de extracción y la detección de la superficie de separación, por burbujeo de aire.

Los trabajos sobre pulsación mediante aire se han orientado hacia un aumento de la seguridad de funcionamiento, por eliminación de las partes mecánicas y disminución de los requisitos de conservación. Los trabajos relativos a la detección de la superficie de separación han demostrado que el burbujeo de aire, en fase orgánica continua, es perfectamente aplicable a las columnas de tipo industrial.

Desde el punto de vista de los aspectos químicos del procedimiento y paralelamente a los problemas propios de la fábrica se estudian, en particular, la utilización de aminas terciarias y de sales de amonio cuaternario en calidad de agentes de extracción, y la disolución de elementos combustibles a base de carburo de uranio o torio y de grafito.

En lo que respecta a las aminas terciarias, se ha hallado un procedimiento de purificación final del plutonio, que comprende la extracción del plutonio mediante trilaúrilamina (TLA), seguida de la precipitación, directamente a partir de la fase orgánica, del plutonio en forma de oxalato.

También se estudia la posibilidad de utilizar la TLA u otras aminas terciarias para efectuar la separación del uranio y del plutonio, sin recurrir a un agente reductor. Esto permitiría, además, combinar en un solo ciclo la separación uranio-plutonio y la purificación final de este último.

Se examina asimismo la sustitución de las aminas terciarias por sales de amonio cuaternario, en particular, para la purificación del plutonio. Dichas sales ofrecen la ventaja, además de formar con el plutonio (IV) complejos estables y solubles en diversos disolventes orgánicos, de permitir una fácil reextracción del plutonio mediante soluciones acuosas ligeramente ácidas, neutras o incluso alcalinas.

Los estudios relativos al tratamiento de elementos combustibles a base de grafito se han dedicado en particular a elementos tipo formados por un alma de carburo de uranio o de torio, alojada en una matriz de grafito de complejidad variable.

La combustión en seco y el ataque por un medio de sales fundidas se han tomado en consideración como posible etapa inicial del tratamiento.

# Fuel reprocessing plant at Trombay

By H. N. Sethna and N. Srinivasan\*

The Indian Atomic Energy Commission decided in the later part of 1958 to construct a fuel reprocessing plant to handle irradiated fuel elements from the Canada India Reactor and other reactors planned for the future.

Preliminary design work was started in January 1959 and completed by January 1961. A special workshop for the fabrication of equipment was commissioned early in 1961. Construction work commenced in April 1961. During the subsequent three years, the design was finalized, experiments with pulsed perforated plate columns were carried out to check process and engineering data, all process equipment was fabricated and process and utility equipment and piping installed in the buildings constructed for the purpose. About 50 engineers and chemists were employed in design experimental work procurement, supervision of construction, fabrication and installation of equipment. On an average, the project employed 750 skilled and unskilled persons excluding civil engineering contractors' personnel.

## DESCRIPTION OF PROCESS

The process chosen is based on literature data and laboratory experiments carried out by the Radiochemistry and Isotope Division of the Atomic Energy Establishment, Trombay.

The fuel elements from the Canada India Reactor, approximately 3400 mm long, are of natural uranium clad with aluminium. Owing to problems of contamination involved in mechanical decladding and sectioning of the fuel elements prior to dissolution, it was decided to carry out chemical dejacketing with sodium hydroxide followed by dissolution of the entire fuel element with concentrated (13*M*) nitric acid under reflux conditions with addition of water and air or oxygen for the conversion of the oxides of nitrogen to nitric acid. The effluent gases from the dissolver, after passing through a down-draught condenser, pass through a sodium hydroxide scrubber for the removal of iodine and any volatilized ruthenium in the gas stream. The gases are exhausted through a deep-bed glass fibre filter into the general exhaust system thereby achieving a considerable amount of dilution (approximately by a factor of 400) when discharged up the stack. No iodine reactor or its auxiliaries have been included in the circuit since it is proposed to process

only fuel elements that have been cooled for a period of 120 days or more. A water scrubber in the off-gas train removes the ammonia evolved during dejacketing.

A Purex type process has been chosen for its flexibility as well as for the advantages it offers for concentrating the fission product raffinates. The plant has a co-decontamination cycle, a partition cycle and two separate parallel cycles for the purification of uranium and plutonium. For the extraction cycles, 30% TBP is used as solvent. Initially 1.0*M*, 2.0*M*, and 0.01*M* have been chosen as the concentration of nitric acid in the feed, scrub and strip respectively, with sodium nitrite in the feed solution to stabilize the valencies of uranium and plutonium. Ferrous sulphamate is used as a reducing agent for the partitioning of plutonium from uranium. The plutonium separated from the bulk of the uranium is purified by an anion exchange process, for which Dowex-1 with 4% cross linkage is used with loading and washing in 7.2 nitric acid medium and elution with 0.35*M* nitric acid. The fission product raffinate from the three extraction stages is subjected to two stages of evaporation. The design has visualized a conservative rate of concentration by a factor of six but trials indicate that a much greater value can be obtained in practice. The evaporation of the highly active waste can be carried out in two stages with an intermediate period of storage for the destruction of traces of organic impurities. The concentrated acidic waste (1600 curies per litre) is stored in underground concrete tanks lined with stainless steel. The acidity of the waste sent for storage will be brought down to about one molar by addition of formaldehyde. The solvent after every cycle of extraction and stripping is treated with 0.2*M* sodium carbonate solution followed by a wash with dilute nitric acid. The acidic wastes, such as the condensate from the intercycle evaporators and the second and third stage raffinate evaporators, and the alkaline wastes such as sodium carbonate solution used for solvent recovery, the sodium hydroxide used for off-gas scrubbing and the rinse after decladding of the fuel element, are evaporated to reduce the volume of waste to be stored. The condensates from these evaporators are discharged to the environments at drinking water levels after treatment by ion exchange, if necessary.

## BUILDING ARRANGEMENTS AND PLANT LAYOUT

The process plant has been housed in two separate

\* Atomic Energy Establishment, Trombay.

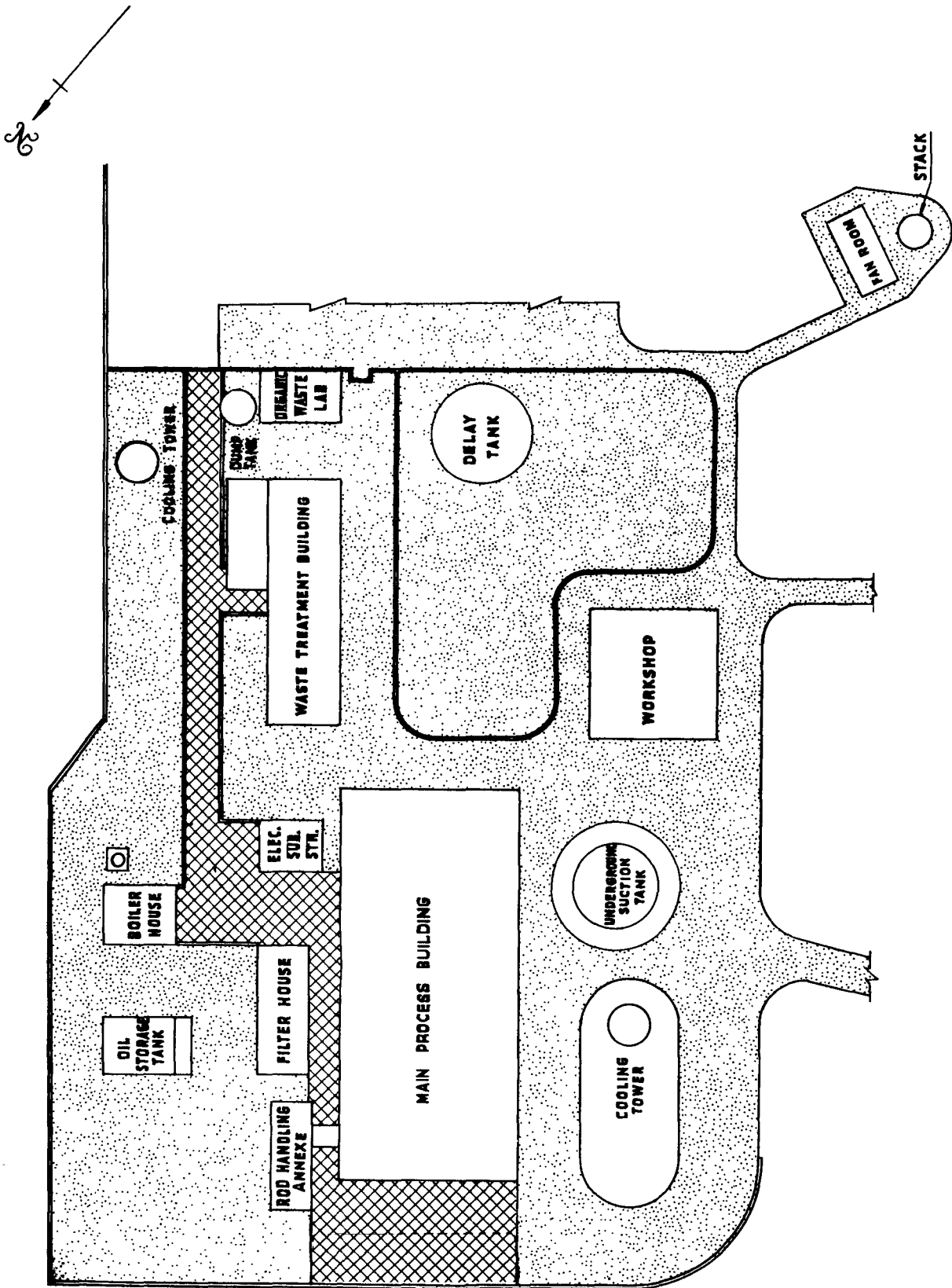


Figure 1. Site layout

buildings known as the Main Process Building and the Waste Evaporation Plant Building (Fig. 1). The former houses the three separation stages, treatment of raffinate and the solvent recovery system; the latter has evaporators for wastes of activity level of a few curies per litre and below. The radioactive part of the plant in the Main Process Building is housed in eight cells with a total volume of about 3600 m<sup>3</sup>. The layout follows the principle that in any one cell all streams should be of the same order of specific activity. The shielding provided varies progressively in thickness from 1500 mm to 900 mm of haematite concrete with a density of about 3.4 g/cm<sup>3</sup>. The walls and the roof of the cells and the stagings are lined with stainless steel in three out of the eight cells, the rest are protected by acid resistant paint. The floors of all cells are lined with stainless steel with 30 cm of skirting.

On one side of the cells are the access corridor, the service corridor, the operating gallery and the transmitter and tank space (Figs. 2, 3 and 4). The entrance doors to all the cells are situated at the access corridor (ground floor) level. The metering pumps and the pulsers are located in the service corridor. The operating gallery houses all the indicators, recorders, controllers, controls for the pumps and exhaust fans on a semigraphic instrument panel and the valves for controlling the supply of steam, air and process solutions to the cells, and a central console recording readings of area monitors. In the tank space which is at the same level as the roof of the cells are located the tanks for feeding all the inactive process solutions to the cell and also the transmitters for the various pneumatic instruments associated with the cell equipment. On the other side, the cells are isolated from the environments by isolating corridors and near the top of the cell is the sampling gallery. Thus there are isolation zones around and at the top of the cells, except at operating gallery level.

The Main Process Building has an annexe at the dissolver end of the cells for the receipt, storage and handling of irradiated fuel. The over-all length of the Main Process Building is approximately 80 metres and the width is 35 metres. The height varies from 14 to 21 metres.

The Waste Evaporation Plant Building which is approximately 50 metres long, 15 metres wide and 15 metres high has four cells with a total volume about 1200 m<sup>3</sup>. The thickness of the walls varies from 300 mm to 900 mm of ordinary concrete of density 2.3 g/cm<sup>3</sup>. Like the Main Process Building, it has an access corridor at ground level, an operating gallery at the first floor level, a control laboratory, a sampling gallery and plant rooms for housing an air compressor and ventilation equipment.

The plant complex also includes a boiler house and an electric sub-station, a filter house for the exhaust fans of the Main Process Building, a building to house the heat exchangers, instruments and the exhaust fans associated with the underground waste storage tank farm and a 135 metre high stack for venting the filtered air from the plant complex.

## DESCRIPTION OF EQUIPMENT

The irradiated fuel rods from the reactor are brought in a 6-rod flask and received in the rod handling annexe of the Main Process Building. The rods are transferred one at a time under water in a stainless steel lined pond to a transfer cask which is then aligned against a shielded opening of the dissolver cell and the rod pushed into a horizontal dissolver housed inside the cell.

The dissolver (Fig. 5) is a horizontal cylindrical vessel (900 mm diam and approximately 4.5 m long) made out of 12.5 mm thick stainless steel of AISI type 347. Inside the dissolver is a bundle of U-shaped tubes with provision to admit steam or cooling water as required during operation. The tubes have a capacity to remove about  $0.5 \times 10^6$  kcal/h. The tubes are covered by a 9 mm thick perforated plate to prevent damage to the tubes when the rods are being loaded into the dissolver. The free board available over the solution in the dissolver is approximately 140%. A water sparger is provided in the dissolver for cleaning it before changing from one reagent to another. A set of dip tubes and instrument probes are housed in a separate casing to prevent them from being damaged during the charging operation. At one end of the dissolver is a flanged opening for feeding the rod as well as the tilt shaft assembly. The length of the rod has necessitated that the rod be supported in a horizontal position until its complete entry into the dissolver to avoid bending owing to its own weight and thereby causing difficulties from jamming of the entry port or incomplete submergence in the process solution. The rod is thereafter dropped by tilting the V-shaped support.

For solvent extraction, pulsed perforated plate columns have been chosen for their simplicity of fabrication and their proved performance both as reported in the literature and in our own uranium metal plant at the Trombay Establishment. In all, there are seven columns, three extraction-cum-scrubbing columns for each of the three stages, three stripping columns and the partition column in the second stage (details are given in Table 1).

The evaporators used for intercycle product concentration are provided with a jacket as well as internal coils and are surmounted by a perforated plate stripper column for the removal of organic from the feed. The evaporators are designed for continuous operation and for boil-up rates of approximately 200 kg/m<sup>2</sup> h and free board volume of more than 100%. The highly active waste evaporator is designed for batch operation and does not have coils or stripper.

All movement of active liquids except metering is done by steam jet siphons. For the feeding of active solutions to the columns, metering pumps with remote reagent heads are used with the remote heads located inside shielded cubicles in the walls of the cells at the service corridor level. The pulsers for the columns also have remote reagent heads. In the solvent recovery system, canned rotor pumps have been installed inside the cells for the mixing of the solvent with the sodium



Table 1. Details of columns

Type of column	Continuous phase	Height of packed sections (mm)	Details of packing	Diameter of packed sections (mm)	Dimensions of end sections (mm)
1. Extraction scrub column:					
(a) Extraction section . . . . .	Organic	4100	Nozzle plates 50 mm spacing 4.83 mm diam	100	200 (diam) 900 (height)
(b) Scrub section . . . . .		4000	Nozzles 23 % free area	127	
2. Strip column . . . . .	Aqueous	5500	Sieve plates 50 mm spacing 3.2 mm diam	127	200 (diam) 900 (height)
3. Partition column . . . . .	Aqueous	8500	Sieve plates 50 mm spacing 3.2 mm diam	100	200 (diam) 900 (height)
4. Ion exchange column (water jacketed) .	—	1500	Dowex-1-X24	127	—

carbonate solution as well as the subsequent acid wash solution. The plant has been designed for direct maintenance and hence internal recirculation sprays have been provided in all vessels for efficient decontamination.

#### SAMPLING

For sampling radioactive solutions, the Thorex type sampler of the vacuum-augmented-by-airlift type has been adopted with modifications required to suit conditions existing in the plant. The shielded sampling blisters are connected by a shielded tunnel through which runs a conveyor for transferring the samples to the shielded unloading station at the end of the sampling gallery adjoining the laboratory. The bottles containing the samples are transferred to a shielded cell in the laboratory through a stainless steel chute. The activities of the solutions drawn from the first cell are higher than the rest by an order of magnitude and samples from it will be transferred to the unloading station through a mobile shielded container.

#### LABORATORY

The control laboratory has a lead shielded cell for work with highly active samples and other associated fumehoods and glove boxes for medium level and low level analytical work and for plutonium handling.

The plutonium laboratory has facilities for the conversion of plutonium nitrate purified and concentrated in the plant to different compounds leading to the production of plutonium metal. The equipment for this is housed in a train of glove boxes. The route it is proposed to adopt is plutonium nitrate to plutonium oxalate to plutonium oxide to plutonium fluoride to the metal by reduction with calcium.

#### SERVICES

The plant site has the necessary equipment for:

- (a) 5000 kg steam at a pressure of 10 kg/cm<sup>2</sup> gauge;
- (b) 2400 m<sup>3</sup> (normal)/h of compressed air at 6 kg/cm<sup>2</sup> gauge pressure;
- (c) Oil-free air 800 m<sup>3</sup>/h at 4 kg/cm<sup>2</sup> gauge pressure;

(d) Demineralized water 4.5 m<sup>3</sup>/h;

(e) Process cooling water for removal of  $0.5 \times 10^6$  kcal/h and chilled water for removal of  $0.25 \times 10^6$  kcal/h;

(f) General water supply of 1000 m<sup>3</sup>/d;

(g) A sub-station with associated switchgear for 4000 kVA;

(h) Emergency power supply from two high speed diesel engines of 150 kW each with relays for automatic switching in within 30 s in case of failure of mains power.

#### HIGH AND MEDIUM ACTIVE WASTE STORAGE

Radioactive wastes stored in underground tanks will come into two categories:

(a) The very high active waste as in the case of concentrated fission product raffinates from the extraction stages; and

(b) Wastes of specific activity of the curies per litre order with high salt concentration as in the case of wastes containing sodium carbonate and sodium hydroxide.

All the wastes are stored in an underground tank farm which consists of two reinforced concrete tanks of 500 m<sup>3</sup> capacity (10.5 m diam) each lined with stainless steel and four reinforced concrete tanks of 1500 m<sup>3</sup> capacity (18 m diam) each lined with mild steel. Each of the stainless steel lined tanks has cooling coils with heat removal capacity of about  $1 \times 10^6$  kcal/h distributed in peripheral, vertical trombone and pancake coils (Fig. 6). All the six reinforced concrete tanks have annular catchpits for collecting solutions in the remote contingency of a leak from the tank. All the six tanks with their annuli are further contained in a reinforced concrete container with a 600 mm thick raft at the bottom. The raft is anchored to rock through reinforced concrete piles. The tanks are in turn anchored to the raft. The wall thickness of the concrete tanks is 750 mm and all six have an earth covering varying from 2.0 to 2.7 m in depth. The pipes leading into the various tanks, waste solution feed pipes, for instrument probes, intertank transfer lines, etc., are

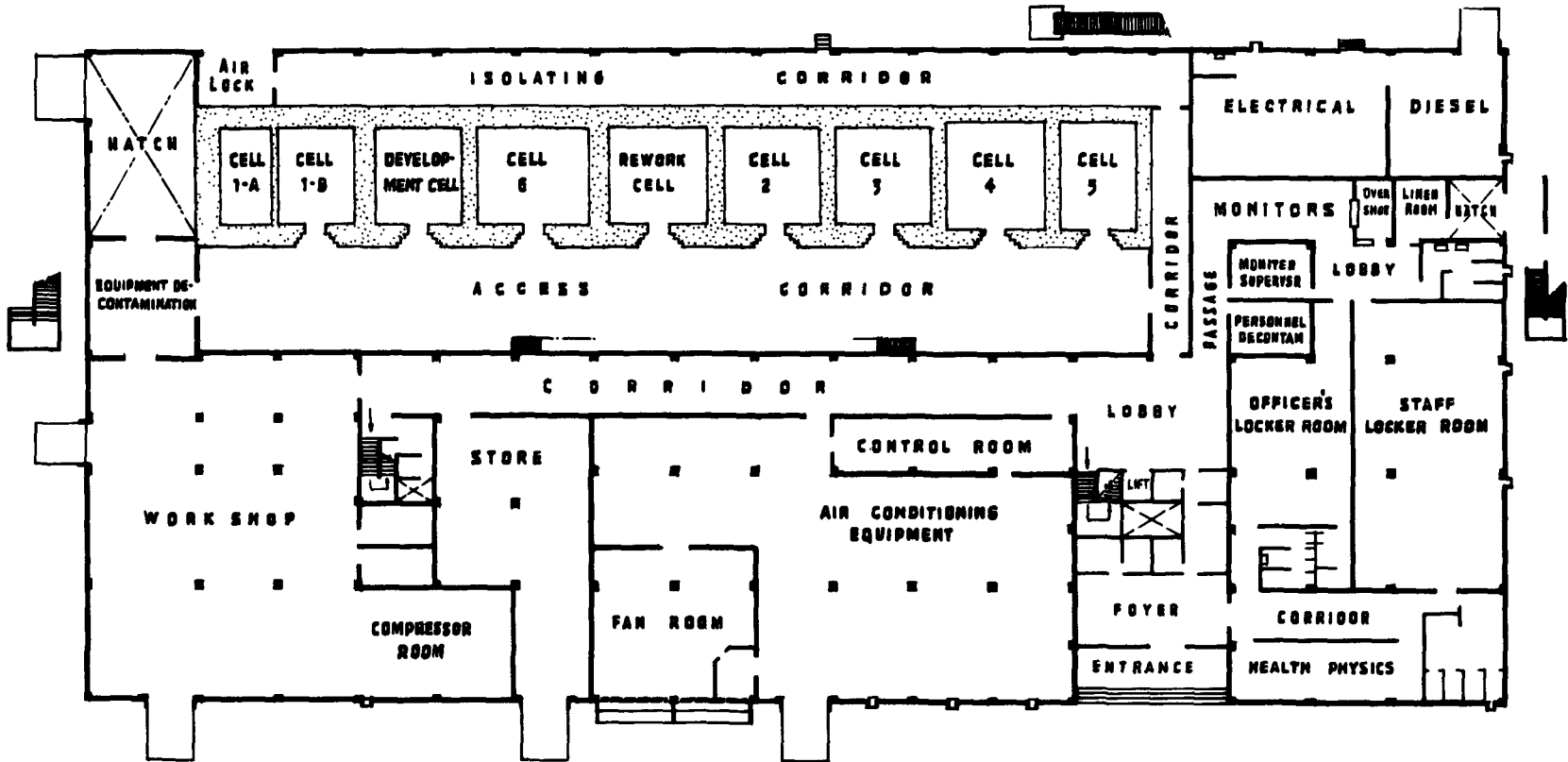


Figure 2. Ground floor plan, Main Process Building

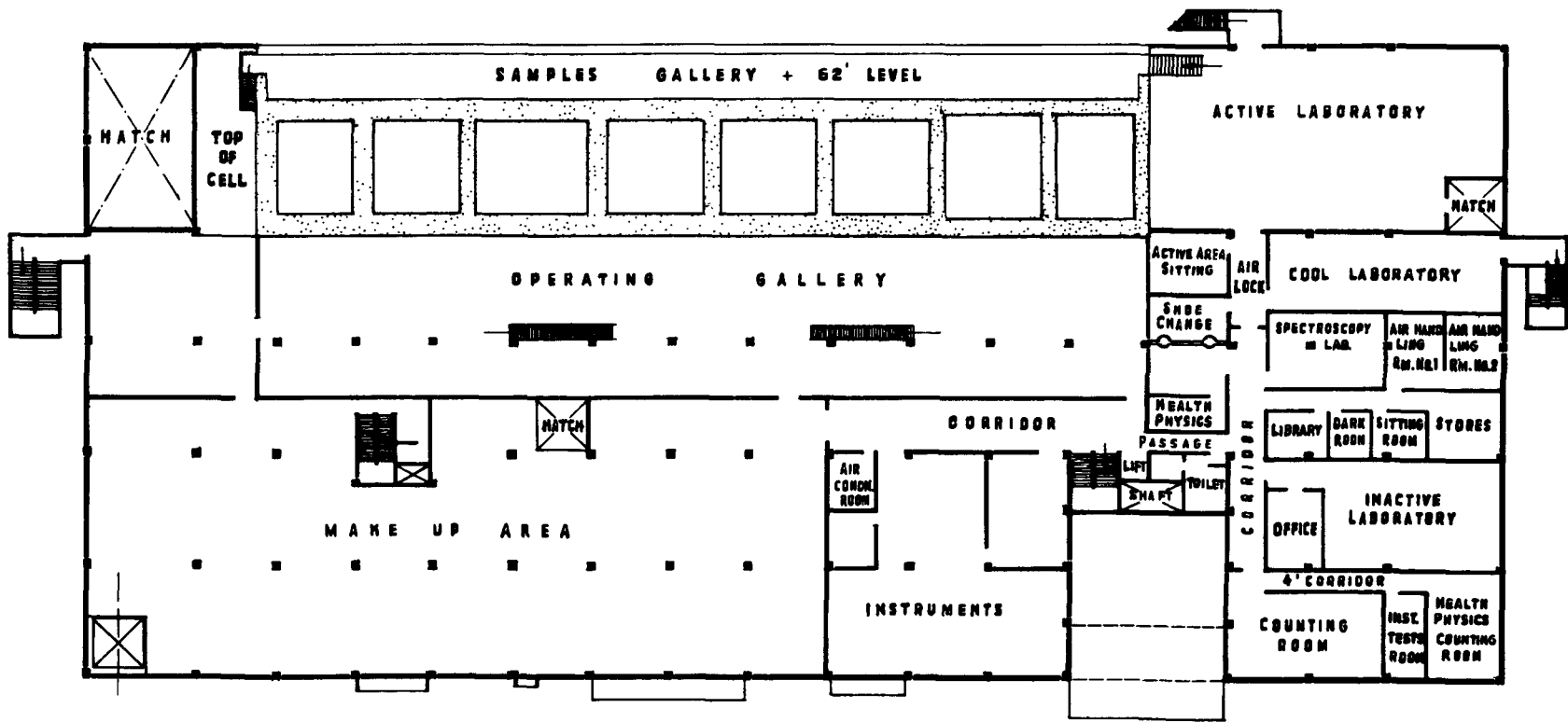


Figure 3. Operating floor plan, Main Process Building

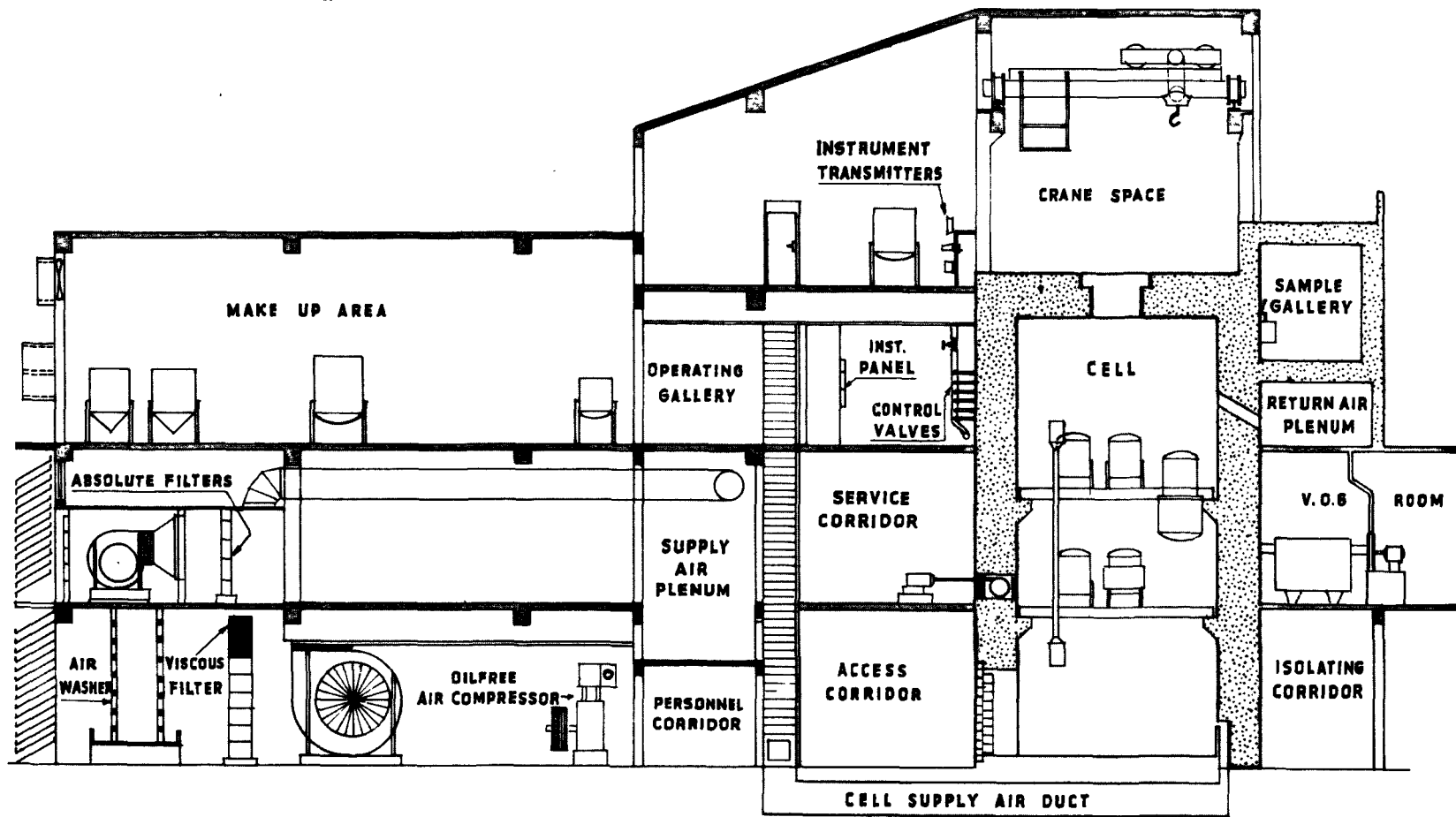


Figure 4. Sectional view of Main Process Building

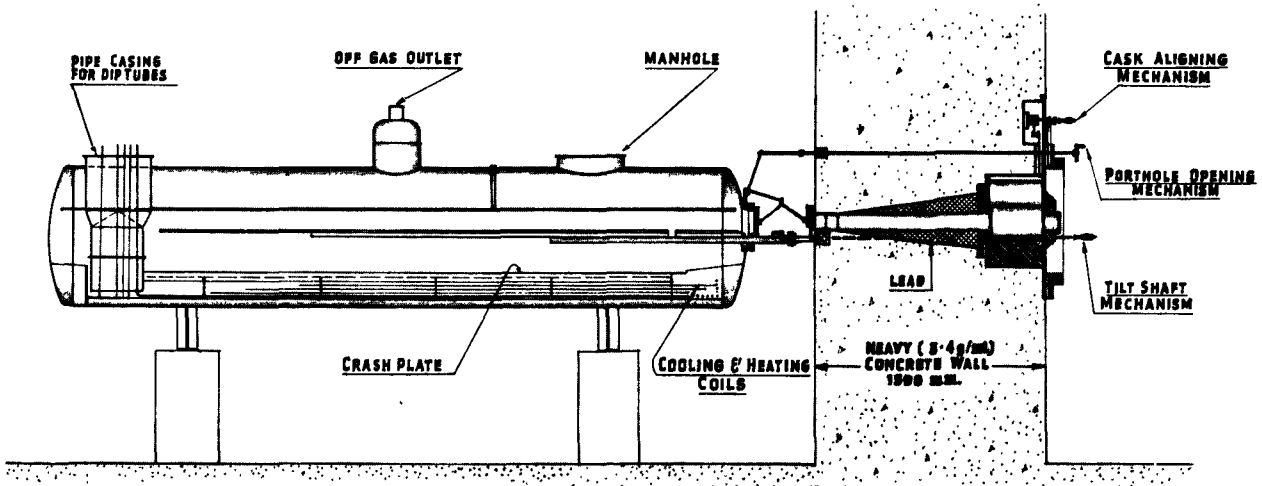


Figure 5. Dissolver

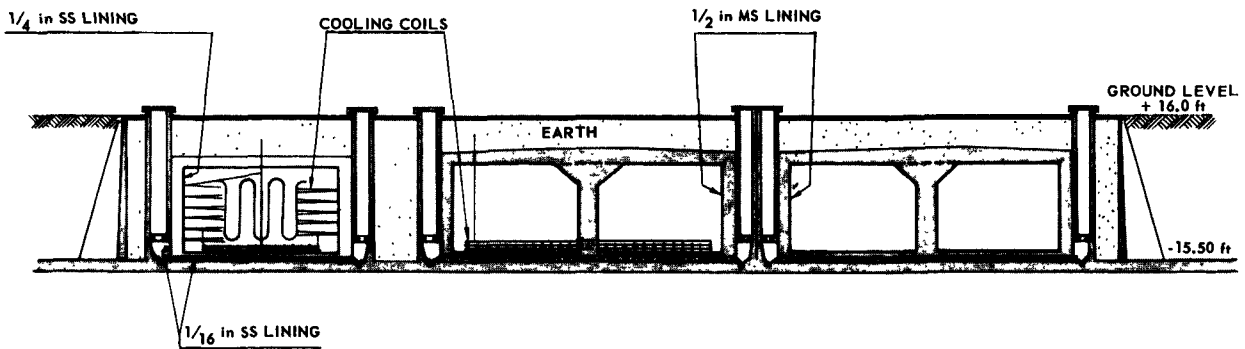


Figure 6. Sectional view of waste tank farm

encased in concrete trenches above the tank level within the earth cover. Above the earth cover is a concrete slab which will be at the general ground level.

Small concrete cubicles on top of the waste tank farm will house the sampling facility, the off-gas condensers and the instrument transmitters. It is planned that of the six, only one stainless steel lined tank and two that are mild steel lined will be filled and the other three will be available as a stand-by in case of tank failure.

The wastes are carried to the storage tanks in stainless steel pipes laid in underground concrete trenches. While lines for most foreseeable wastes have been provided, it will be possible to re-route streams by carrying out alterations to the piping in a chamber at the entrance to the tank farm. Remote jumpering for re-routing has been avoided on account of the complications involved in installation and operation.

### INSTRUMENTATION

Pneumatic air purge type instruments were chosen for the measurement of level, density and interface in the equipment housed inside the cells, on account of the obvious advantages of absence of moving parts and electrical contacts in inaccessible areas. The density of the various streams from the columns is measured in-line by locating density probes in pots in the path of the solution. For the interface control of columns where the aqueous phase is continuous, the interface is at the top of the column and a conventional pneumatic purge method has been used. In the case of extraction columns (Fig. 7) however, where the organic phase is continuous, the interface is at the bottom and hence the conventional method of purging air was unacceptable. Therefore, a liquid purge method of indirect sensing was adopted. In this method, a part of the organic purge fed to the column is by-passed through the two purge tubes discharging at two points above and below the interface and the purge tubes are extended upward to form a balancing column. The difference in the levels in the two pots at the top of the balancing column is an indirect measure of the location of the interface. The air purge method of measurement is then used to measure the difference in the levels of the column of liquid in these two pots and the reading obtained is used for the automatic control of the interface through an air operated diaphragm control valve on the aqueous discharge line. The standardization of this method presented problems on account of the many variables that can contribute to a change in the indicated interface level, such as the rate of purge, the change in density of the two liquids and the speed of response of the two probes to change in the level of the interface. Experience has, however, shown that under steady conditions automatic control of the interface by this method is quite feasible and accurate.

The measurement of temperature in the evaporators and other vessels where required is by stainless steel protected thermocouples. For the intercycle evaporator, to avoid attaining a high temperature in the

evaporator which could lead to the formation of an explosive mixture of TBP, nitric acid and uranyl nitrate, the control provides for the steam to be shut off at a specified temperature well below the lower limit for the explosive mixture. In addition, the pressure of steam used for evaporation is only 2.5 kg/cm<sup>2</sup> gauge. Other controls for the evaporator are (a) steam cut-off to the feed jet siphon when the level of the evaporator reaches a fixed high point and (b) discharging the evaporator product when the contents of the evaporator reach a specified density. Under this system, the evaporator can be regulated by instruments only under steady conditions and any upset would require manual operation to restore steady state conditions.

An attempt has also been made to install in-line radiation measurement instruments for process control purposes to give an idea of the decontamination performance of the various columns. These instruments are suitable for measurement of gross gamma as well as the gamma radiation due to ruthenium and zirconium. This type of instrumentation is being tried out as an experimental measure to assess its usefulness as well as the scope for improvement by automatic control of the process.

In the first instance the operation of the plant will be mostly manual. However, in the case of equipment associated with the purification and concentration of plutonium after partition, an elaborate interlocking system has been designed and installed to avoid attainment of near critical conditions under conditions of multiple error. The interlocking system is based on the *fail safe* principle. In addition, the vessels likely to contain plutonium solution in excess of 10 grams per litre are 127 mm in diameter and are wrapped with cadmium sheet. Criticality monitors have been installed in the plutonium purification cell and in the plutonium laboratory.

### FABRICATION AND INSTALLATION OF EQUIPMENT AND PIPING

From the point of view of corrosion resistance to the various solutions anticipated in the process, it was decided to use stainless steel of AISI type 347 (with carbon content less than 0.07% and a minimum niobium content of 10 times carbon) for all equipment and piping. While the use of stainless steel AISI type 304 might have been permissible in certain parts of the plant, it was not adopted so as to avoid the remote possibility of a mix-up during fabrication. Equipment used in the radioactive part was fabricated of plates with a minimum thickness of 6 mm. The evaporator used for the concentration of highly active wastes and also the dissolver were fabricated of 12 mm thick stainless steel plates; 9 mm stainless steel was used for the first stage conditioners because of the possibility that this equipment might be used for evaporation of the dissolver solution to bring it to the proper concentration.

All welding was done by the inert gas shielded tungsten arc method using a compatible type of filter wire. However, where conditions permitted or where

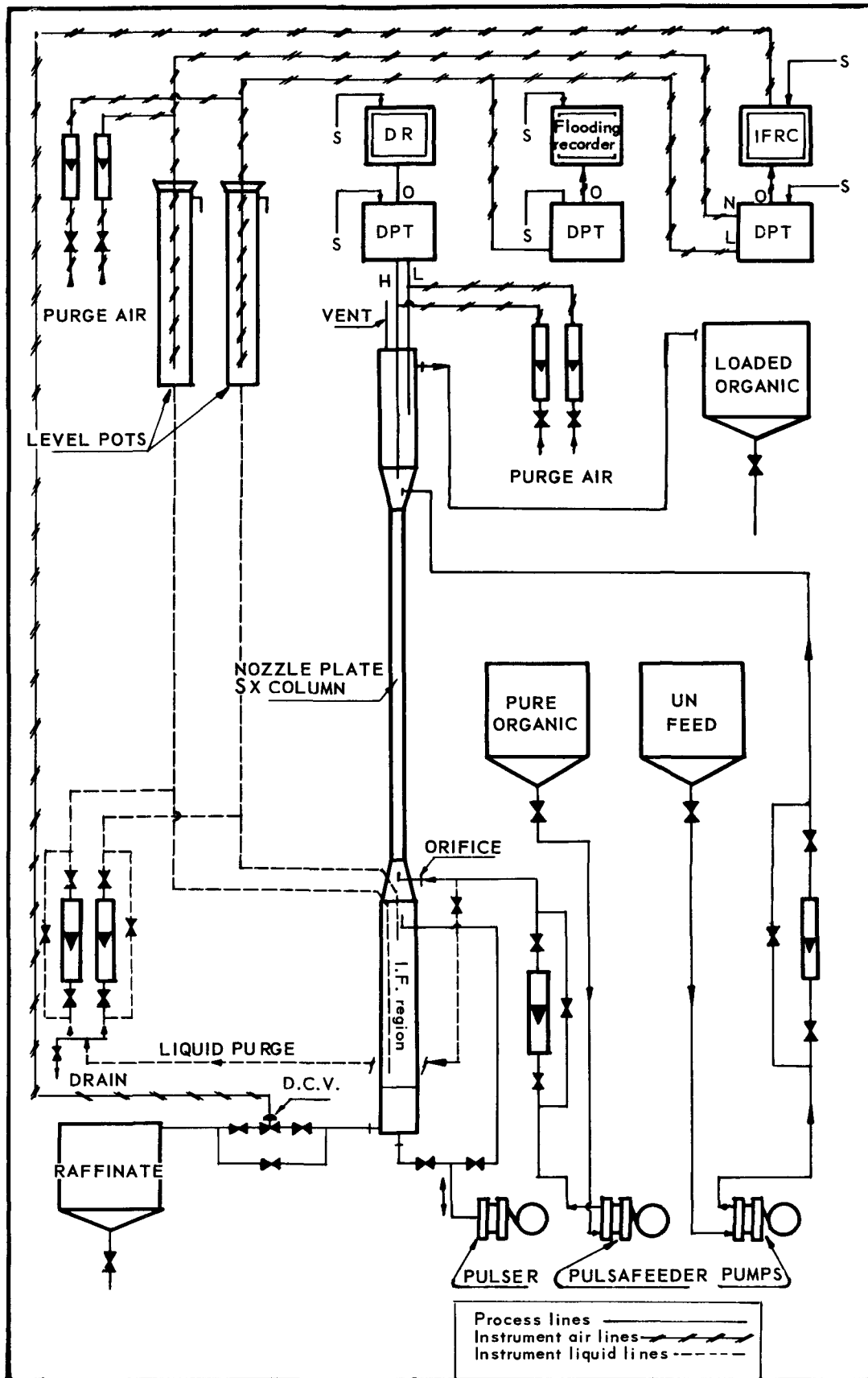


Figure 7. Schematic sketch of the interface control system

the position of welding was such that the standard tungsten arc method might not give a good weld, the semi-automatic inert gas shielded consumable electrode method was used. This resulted in a considerable increase in the progress of work without any deterioration of quality. All welds, both for equipment housed in the radioactive part of the plant and for the stainless steel lining of the underground waste storage tank, were radiographed and repairs were carried out wherever defects not permissible under the code laid down by the American Society of Mechanical Engineers for unfired pressure vessels were noticed. This was continued until re-radiography did not show any defects. In the case of plates thicker than 6 mm, radiography was also carried out between passes. Welds in pipes were radiographed wherever possible. All pipes used in the plant are of schedule 40 thickness, except for pneumatic probes used for instrumentation.

The specialized nature of the work of fabrication and installation of the equipment and piping and the non-availability of suitable agencies in the country to undertake this large volume of work to the standards of inspection specified, resulted in the decision at an early stage to carry out fabrication and installation by a separate group constituted within the Project. A workshop with all the requisite machinery was built up for this purpose. Welders, fitters and other personnel were recruited locally and trained in the Project workshop for various jobs. In the first instance, all equipment intended for inactive areas of the plant were fabricated to provide sufficient training to the personnel as well as assess the performance of various techniques. The standard of workmanship was sufficiently satisfactory to warrant taking up the active plant work at a fairly early stage. The results of inspection showed a very low percentage of defects in the workmanship especially in the matter of welding and most of these defects required only minor repairs.

### VENTILATION

The ventilation system installed for the various plants in the Project can be divided into three groups, viz., supply of washed air 300000 m<sup>3</sup> (normal)/h for comfort purposes in the inactive areas of the plant, supply of dust-free (absolute filters) air 90000 m<sup>3</sup> (normal)/h to the semi-active and active areas of the plant and provision of air-conditioning (10<sup>6</sup> kcal/h) for laboratories, operating gallery, instrument workshop, to maintain a dust-free atmosphere and at the same time to provide comfort for personnel.

Dust-free air is supplied to the service corridor and to the sampling gallery. From the service corridor, the air is drawn into the access corridor from where it passes through underground ducts to the bottom of the cells and is exhausted from the top of the cells to a masonry plenum and then it passes through aluminium ducts to absolute glass fibre filters and exhaust fans. This system ensures the maintenance of a pressure gradient in the desired direction. The air supplied to the sampling gallery is exhausted through the same return air masonry plenum. For the active laboratories

and the plutonium laboratory, the conditioned air is rendered dust-free with absolute filters and is extracted through fumehoods to maintain the minimum velocity of the air required across the face of the fumehoods. The extracted air passes through absolute filters. Installation of absolute filters on the supply side reduced considerably the dust loading on the exhaust absolute filters and thereby the frequency of changing "hot" filters and the associated hazards. The air from the cells and the laboratories after filtration passes to an underground duct from where it is carried to the 135 m high reinforced concrete stack. Booster fans have been provided at the base of the stack. The ventilation system in the waste evaporation plant is based on a similar concept. From the underground waste storage tanks, the vapours are exhausted through condensers and absolute filters to the underground duct leading to the stack. The total volume of air going up the stack is approximately 160000 m<sup>3</sup> (normal)/h.

All exhaust fans and associated filters are installed in duplicate and have been provided with interlocks for automatic switching in of the standby fan in case of the failure of the operating fan. For the exhaust fans, emergency power has also been provided so that in the event of a major power failure the exhaust system does not cease to function.

The air exhausted from the process vessels in the cells is filtered through a 1000 mm deep glass fibre of density graded between 25 mg/cm<sup>3</sup> and 10 mg/cm<sup>3</sup> and is discharged to the return air plenum to be diluted by the ventilation air from the cells. The vessels in the cells are maintained at 25 mm (water gauge) negative. The cells are maintained at 7 mm (wg) negative, the sample gallery, the service and access corridors and the active laboratories at 3 mm (wg) negative and the inactive parts of the plant at 1 to 3 mm (wg) positive. In general the cells have 10 air changes per hour, the service corridor, access corridor, and the active laboratories have 20 air changes per hour. The number of air changes for the active laboratory is much in excess of the requirements of comfort and is based on the minimum amount of air that must be exhausted through each fumehood.

### CONSTRUCTION PROBLEMS

The site chosen for the plant was suitable from various aspects but had certain drawbacks with respect to soil conditions and ground water level. The main difficulty was subsoil water. During the rainy season and for a month afterwards the subsoil water level is usually less than a metre below ground level. This necessitated special precautions especially for the waste storage tanks which had to be anchored to the rock by means of reinforced concrete piles.

The other problem encountered in construction was in connexion with the heavy concrete walls for the cells of the Main Process Building. Initial assessment indicated that it would be advantageous in view of the numerous pipes to be embedded in the walls to use heavy concrete thereby decreasing the thickness of the walls and minimizing the problems of embedding these



Table 2. Approximate costs

	Rs	\$
Equipment piping and services (including erection) <sup>a</sup>	19000000	4000000
Civil engineering works (including plumbing, drainage and site preparation, etc.)	12000000	2500000
Electrical installation	2500000	500000
Ventilation and air-conditioning equipment	1700000	300000
Charges towards plant and building design, supervision of fabrication, construction and installation	2000000	400000
Total	37200000	7700000
Main Process Building complete with process equipment, utilities, general services and plutonium facility	25500000	5300000
Waste treatment and storage facilities	9700000	2000000
Engineering costs	2000000	400000
Total	37200000	7700000

<sup>a</sup> A tentative assessment of the over-all cost of fabrication including inspection for stainless steel equipment works out at about Rs. 15 000/tonne (approximately \$3000 per tonne) with the landed cost of stainless steel at Rs. 7500 per tonne (approximately \$1500 per tonne).

pipes. Haematite was chosen in preference to barites owing to the tendency of the latter to crumble during handling and the associated problems in preparing a good concrete mix. In actual construction, it was found that haematite concrete walls did not present as smooth a surface as was desired and required a considerable amount of surface treatment before the walls were acceptably smooth for painting. In the light of

this experience, the walls for the Waste Evaporation Plant building cells were made in ordinary concrete.

#### COSTS

Since final cost figures are not available, approximate indications are given in Table 2, the cost breakdown being shown in two ways.

## ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/786 Inde

### Usine de traitement du combustible irradié à Trombay

par H. N. Sethna et N. Srinivasan

Une usine de traitement du combustible irradié basée sur le procédé Purex est en voie d'achèvement à Trombay. Elle pourra traiter les éléments combustibles métalliques d'uranium gainés d'aluminium et convertir le nitrate de plutonium en n'importe quel produit final désiré, y compris le plutonium métal. Le matériel «chaud» est logé dans des cellules à parois de béton hématite (densité 3,4 g/cm<sup>3</sup>) d'une épaisseur de 900 à 1500 mm. Le dégainage chimique des éléments de combustible, longs de 3400 mm, et la dissolution de l'uranium seront effectués dans un dissolvant horizontal de 4500 mm de long. On utilise des colonnes pulsées pour toutes les étapes d'extraction et des échangeurs d'ions pour la purification finale et la concentration du nitrate de plutonium. Tous les liquides résiduels sont soumis à l'évaporation à étages multiples jusqu'à ce que les effluents liquides rejetés au dehors répondent aux normes admises pour l'eau potable. Les déchets radioactifs concentrés acides et alcalins sont stockés dans des réservoirs souterrains en béton armé, revêtus d'acier inoxydable pour les acides

et d'acier doux pour les alcalins, d'une capacité totale d'environ 7000 mètres cubes.

Tous les appareils et tuyauteries de l'installation de traitement sont en acier inoxydable AISI de type 347. La soudure de tous les réservoirs, tuyaux, etc., destinés à contenir des solutions radioactives a été exécutée à l'arc sous gaz inerte. La radiographie a été faite pour tous les joints sans exception conformément aux normes fixées par l'American Society of Technical Engineers.

L'air d'échappement des cellules et d'autres zones actives et les gaz d'échappement du procédé sont soumis à un filtrage à étages multiples et ensuite évacués par une cheminée en béton armé de 135 m de haut. Pour assurer le fonctionnement des systèmes d'aspiration, on a prévu des ventilateurs et des filtres auxiliaires, ainsi que des générateurs de réserve en cas de panne de l'alimentation normale. On ne connaît pas encore le chiffre définitif des dépenses, mais on peut prévoir que l'usine avec tout son équipement coûtera près de 37,2 millions de roupies (7,7 millions de dollars).

L'étude, la construction, la fabrication de tout le matériel et son installation ont été exécutées par les ingénieurs du Trombay Establishment.

Le mémoire décrit quelques-unes des difficultés rencontrées au cours de la construction de l'usine et les moyens employés pour les surmonter.

A/786 Индия

## Установка для переработки тепловыделяющих элементов в Тромбее

Х. Н. Сетна, Н. Шринивасан

В Тромбее завершается строительство установки для переработки на основе пурекс-процесса облученных тепловыделяющих элементов из металлического урана в алюминиевой оболочке. На этой установке можно превращать нитрат плутония в любой требуемый конечный продукт, включая металлический плутоний. Оборудование для работы с высокоактивными веществами размещено в камерах с гематитовыми бетонными стенками (плотностью  $3,4 \text{ г/см}^3$ ), толщина которых колеблется от 900 до 1500 мм. Химическое удаление оболочки с тепловыделяющей секции длиной 3400 мм и растворение урана будет проводиться в установке горизонтального типа длиной 4500 мм. Пульсирующие колонны используются на всех стадиях экстрагирования, а ионообменники предназначаются для окончательной очистки и концентрирования нитрата плутония. Все образующиеся во время процесса водные отходы подвергаются многоступенчатому выпариванию до тех пор, пока жидкие отходы, сбрасываемые в окружающую среду, не будут удовлетворять требованиям, предъявляемым к питьевой воде. Концентрированные кислые и щелочные радиоактивные отходы помещаются на хранение в подземные баки общей емкостью около  $7000 \text{ м}^3$ , выполненные из железобетона с внутренней оболочкой из нержавеющей и внешней оболочкой из мягкой стали.

Все технологическое оборудование и трубопроводы изготовлены из нержавеющей стали марки 347 (по стандарту Американского института черной металлургии). Сварочные работы для всех баков, трубопроводов и т. д., соприкасающихся с радиоактивными растворами, проводились методом дуговой сварки в атмосфере инертного газа. Все соединения на 100% были проведены рентгенографией по стандартам Американского общества инженеров-механиков.

Воздух, подаваемый из горячих камер и других мест с высокой радиоактивностью, а также воздух, содержащий газообразные отходы, возникающие при проведении технологического процесса, подвергается многоступенчатой фильтрации и выбрасывается через железобетонную вытяжную трубу высотой 135 м. Для обеспечения непрерывной работы вытяжных систем предусмотрены запасные вентиляторы, фильтры, а также аварийный источник энергопитания на случай перебоев в обычной системе энергоснабжения.

Окончательная стоимость установки пока еще не определена, но по предварительным данным общая стоимость установки со всем оборудова-

нием составит около 37,2 млн. рупий (7,7 млн. долл.). Проектирование, конструирование и изготовление всего оборудования и его монтаж были выполнены инженерами Научно-исследовательского центра по атомной энергии в Тромбее.

В докладе описаны некоторые затруднения, с которыми столкнулись при строительстве установки, и рассмотрены меры, предпринятые для преодоления этих затруднений.

A/786 India

## La instalación de tratamiento de combustibles irradiados de Trombay

por H. N. Sethna y N. Srinivasan

En Trombay se está terminando de construir una instalación, basada en el proceso Purex, para el tratamiento de elementos combustibles de uranio metálico con revestimiento de aluminio. La instalación dispone de medios para transformar el nitrato de plutonio en el producto final que se desee, incluido el plutonio metálico. El equipo «caliente» va alojado en celdas con muros de hormigón hematítico (densidad  $3,4 \text{ g/cm}^3$ ), cuyo espesor varía de 900 a 1500 mm. El desvainado por vía química de la sección combustible de 3400 mm de longitud y la disolución del uranio se llevarán a cabo en un dispositivo horizontal de 4500 mm de largo. Se utilizan columnas pulsadas para todas las fases de extracción, e intercambiadores iónicos para la purificación y concentración finales del nitrato de plutonio. Todos los desechos acuosos producidos en el proceso se someten a una evaporación de efectos múltiples hasta que la actividad de los efluentes líquidos descargados en el medio ambiente alcance los límites admisibles para el agua potable. Los desechos radiactivos concentrados, ácidos y alcalinos, se almacenan en depósitos subterráneos de hormigón armado, revestido de acero inoxidable y de acero dulce, respectivamente, con una capacidad total de unos  $7000 \text{ m}^3$ .

Todo el equipo y tuberías que intervienen en el proceso son de acero inoxidable AISI tipo 347. Las soldaduras de todos los depósitos, tuberías, etc. en contacto con soluciones radiactivas se han ejecutado al arco eléctrico en atmósfera inerte. Se han tomado radiografías de todas las juntas con arreglo a las normas de la American Society of Mechanical Engineers.

El aire extraído de las celdas y de otras zonas activas, así como el aire que contiene los gases desprendidos durante el proceso se someten a filtraciones de varias etapas y se descargan por una chimenea de hormigón armado, de 135 m de altura. El funcionamiento ininterrumpido de los sistemas de extracción

queda asegurado por ventiladores y filtros de reserva y por un grupo electrógeno de emergencia en caso de fallar el suministro normal de electricidad.

No se sabe todavía cuál será el costo final, pero es posible que la instalación y todo su equipo cueste unos 37,2 millones de rupias (7,7 millones de dólares). El

diseño, construcción y fabricación de todo el equipo y la instalación ha corrido a cargo de ingenieros del Atomic Energy Establishment de Trombay.

En la memoria se exponen algunas de las dificultades que ha suscitado la construcción de la instalación y las medidas adoptadas para superarlas.

# Chemistry of separation of plutonium from irradiated fuel

By A. S. Ghosh-Mazumdar, M. N. Namboodiri and H. D. Sharma\*

Separation of plutonium and its purification to give a product which can be used as fuel is one of the chief aims in the reprocessing of reactor fuels consisting of irradiated uranium. It was decided to set up a plant based on a solvent extraction method for primary separation and on ion exchange for the purification of plutonium, to reprocess fuel from the existing reactors at Trombay, and data were, therefore, collected during the period 1959–61 for its design.

The dissolution of irradiated uranium in nitric acid gives a solution directly suitable for solvent extraction methods of separation. Tri-n-butylphosphate (TBP) has been found very useful as a solvent in the reprocessing of fuels [1–3]. In the Purex process [1], plutonium(IV) and uranium(VI) are separated together from the bulk of the fission products by extraction with TBP, the plutonium(IV) is reduced to the trivalent state and thus brought back to the aqueous state while the uranium(VI) remains in the solvent. Consequently, the extraction of elements like uranium, plutonium and fission products by TBP has been studied extensively. The results of such studies, however, sometimes show poor agreement even though the general trends are the same [3,4]. For example, Flanary [3] and Goldschmidt *et al.* [4] report uranium partition coefficient values which differ by nearly 100%. The present studies relate to TBP extraction of uranium(VI), plutonium(IV) and fission products under conditions of interest.

The plutonium obtained from the solvent extraction cycle is likely to contain equal concentration of uranium, a small amount of fission products and other impurities. Considerable work on the extraction and purification of plutonium with ion exchange resins, both cationic and anionic, has been reported [5–15]. It was decided to concentrate and purify plutonium by the anion exchange method in preference to cation exchanger since the former offered better possibilities of efficient separation in view of the marked tendency of the plutonium(IV) ion to form an anionic complex. It was, however, believed that the major problem in such a process was to recover plutonium completely from the resin column. It was thought desirable to examine thoroughly some of the available data, and additional data were obtained with locally available materials, which were of interest in the design of the plant.

The purified plutonium nitrate solution is concentrated by precipitation of plutonium as oxalate which is then calcined to give the oxide. The oxide is either used as fuel or in some cases it is considered desirable to convert it to metal. The optimum conditions were established for the precipitation of oxalate which could be easily filtered. The thermal decomposition of the oxalates of uranium and of plutonium to their respective oxides, in various valency states, was studied using differential thermal analysis (DTA) and parameters like heat of reaction, activation energy and order of reaction were calculated from the data along with those of other neighbouring elements like thorium and neptunium.

The mechanism of extraction of plutonium(IV) in various solvents like hexone, Butex and TBP was elucidated by studying its extraction behaviour in the solvents under varying conditions. It was shown that plutonium is extracted into organic phase by hexone and Butex as  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ , and with TBP as  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP}$  complex as reported earlier [2]; In 2 to 4M nitric acid concentration, the average number of nitrate ions associated with a plutonium ion was found to be approximately 2.5 compared with 4.0 as reported earlier [16]. This was substantiated by determining the stability constants of the nitrate ion with plutonium. The complexing of plutonium(IV) with sulphate ions was also studied using the distribution data in the presence of nitrate and sulphate ions. The data obtained in the laboratory pertaining to the separation chemistry of plutonium are presented in this paper together with the conclusions reached.

## EXPERIMENTAL

Uranium solutions were prepared by dissolving nuclear-pure uranium oxide, obtained from our uranium metal plant, with nitric acid.

Plutonium stock solution was initially purified by the usual anion exchange method. Plutonium (in 7M nitric acid) for each experiment was taken from this stock solution and the valency adjusted each time to the tetravalent state by the addition of 1 or 2 drops of 30% hydrogen peroxide, warming to decompose the excess peroxide and evaporating the solution to a very small volume after adding one or two drops of concentrated nitric acid.

Uranium irradiated in APSARA was dissolved in nitric acid in a specially designed cell to obtain the mixed fission product solution. The fission product

\* Atomic Energy Establishment Trombay, Bombay.

partition data were obtained with a one year old fission product mixture. TBP extractable fission products were prepared by extraction with an equal volume of unequilibrated 30% TBP and washed with a solution containing nitric acid, ferrous sulphamate, etc., under the same conditions encountered while separating plutonium from uranium. The aqueous phase was treated with sufficient  $\text{NaNO}_2$  to neutralize excess of ferrous sulphamate.

TBP was purified [17] by steam distillation in the presence of alkali with the volatile impurities distilling over. TBP was estimated according to the method given by Schuler [18]. Commercially available kerosene was contacted with concentrated sulphuric acid for 5 to 6 hours, washed with water and then distilled; the fraction distilling over between 180 to 220°C was used in the experiment. Ion exchange resins, Amberlite-IRA-400, Deacidite-FF and Dowex-1X4 (commercial grades) were conditioned following standard procedures.

The distribution coefficient  $K_d$  is defined as

$$K_d = \frac{\text{Concentration in organic phase (amount/ml) or resin phase (amount per gm)}}{\text{Concentration in aqueous phase (amount/ml)}}$$

The solvent extraction distribution coefficients are designated as  $K_{ds}$  and the ion exchange ones as  $K_{di}$ .  $K_{ds}$  and  $K_{di}$  were determined by contacting till equilibrium was attained.

Plutonium was assayed radiometrically and uranium by spectrophotometry using ammonium thiocyanate reagent [19]. Fission products were estimated by scintillation spectrometry.

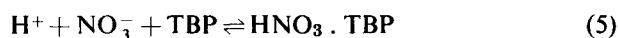
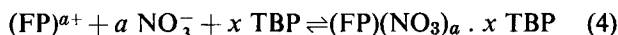
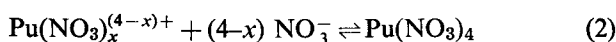
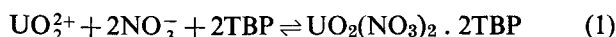
Acidity in the aqueous phase was determined by titration with alkali after precipitating uranium, whenever present, as peroxide [20].

The DTA curves of the oxalates were obtained in an apparatus which consisted of a furnace made of a silica tube wound with nichrome wire, precautions being taken to maintain a uniform temperature inside. The rate of heating was maintained at 10°C/min whilst the temperature of the furnace was determined by a chromel-alumel thermocouple. The differential output of this chromel-alumel thermocouple after appropriate amplification by a chopper type dc amplifier was fed to a strip chart recorder. Small platinum crucibles of 200 microlitre capacity were used as sample holders, and they were placed side by side in cavities drilled in a semi-cylindrical ceramic brick.

## RESULTS AND DISCUSSION

### Solvent extraction

The extraction of inorganic nitrates from aqueous solution into TBP through the formation complexes is well known [2, 21]. The following equations represent the reactions that are of importance in fuel reprocessing using TBP extraction.



$(\text{FP})^{a+}$  represents a fission product ion in solution. In the extraction of uranium and plutonium together from irradiated uranium, TBP is used up largely for complexing the major component, viz. uranium. The concentration of free TBP is thus much less than the initial amount taken. Thus the  $K_{ds}$  values of all species including uranium are dependent on the degree of saturation of TBP with uranium, expressed as the percentage of the total TBP that is used up to form the complex  $\text{UO}_2(\text{NO}_3) \cdot 2\text{TBP}$  and with nitric acid.

Tables 1 and 2 give  $K_{ds}$  for uranium and fission products respectively as a function of  $\text{HNO}_3$  in the aqueous phase.  $K_{ds}$  values for uranium are obtained at 80% saturation of the TBP with uranium and are lower than those reported by Flanary [3], using Amsco as diluent. The fission product data refer to conditions of 60% saturation of TBP with uranium. A gradual increase is noted in the gross beta and gross gamma  $K_{ds}$  values with increasing nitric acid concentration.  $K_{ds}$  values for zirconium increase while the ruthenium values show a decrease with increasing  $\text{HNO}_3$  in the aqueous phase (Table 2). These trends are similar to those described by Bruce [22].  $K_{ds}$  values for plutonium are seen to be in reasonable agreement with published data [23, 24].

As mentioned earlier, the partition coefficients of all the species are dependent on the degree of saturation of the solvent with uranium. In Fig. 1, the values of  $K_{ds}$  for uranium with 30% TBP are plotted against the

Table 1.  $K_{ds}(\text{U})$ ; 30% TBP; 80% saturation of TBP with uranium

$\text{HNO}_3$ aq $M$	$K_{ds}(\text{U})$ Present data	Flanary's data
0.5	—	1.18
1.0	0.98	—
2.0	1.40	2.84
3.0	1.80	3.28
4.0	2.00	4.28
5.0	2.3	4.16
5.8	2.5	—
6.0	—	3.61

Table 2.  $K_{ds}$  for fission products. 30% TBP; 60% saturation of TBP with uranium

Equilibrium $\text{HNO}_3$ $M$	$K_{ds} \times 10^3$			
	Gross beta	Gross gamma	Zr	Ru
0.53	1.72	1.80	1.68	10.8
1.06	1.88	2.41	1.89	18.0
2.00	2.30	2.71	1.94	12.7
3.50	1.66	3.90	5.80	3.0
4.10	2.09	4.75	8.27	2.0
5.80	3.19	24.2	25.90	—

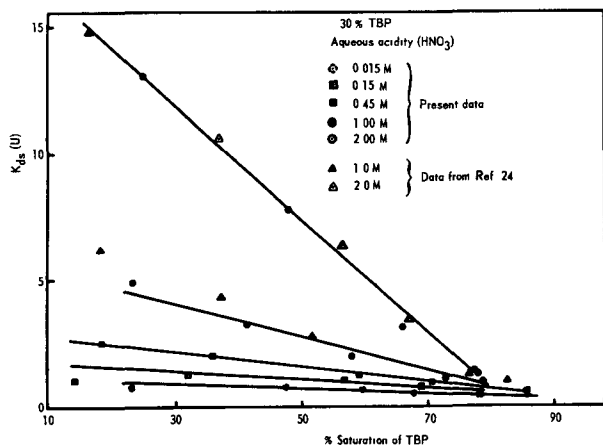


Figure 1. Variation of  $K_{ds}(U)$  with saturation of 30% TBP in kerosene

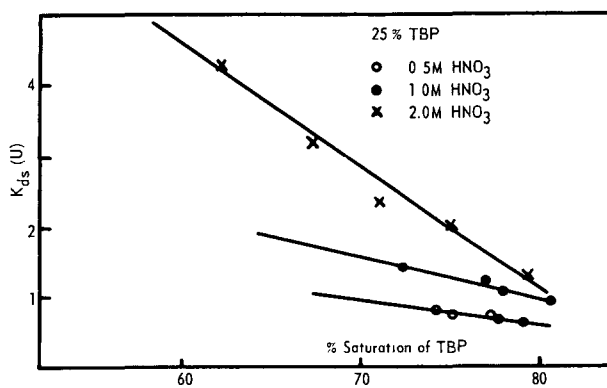


Figure 2. Variation of  $K_{ds}(U)$  with saturation of 25% TBP

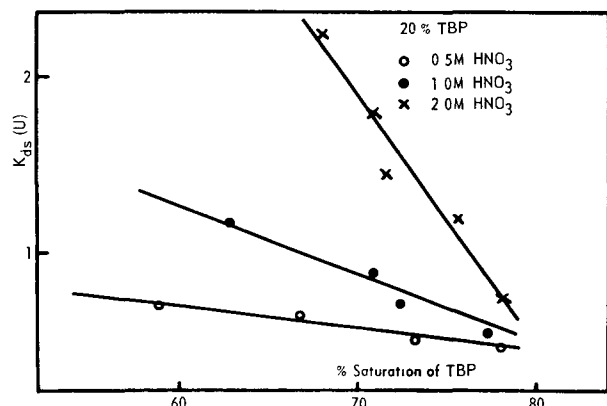


Figure 3. Variation of  $K_{ds}(U)$  with saturation of 20% TBP

percentage saturation of TBP with uranium for various aqueous phase acidities. The data can be represented approximately by straight lines the slopes of which increase with acidity and should be useful for predicting  $K_{ds}$  values at different saturations. Figure 1 also contains the data obtained by Coddling *et al.* [24] at two acidities which are in fair agreement with the present values. Figures 2 and 3 give similar results obtained with 25% and 20% TBP.

The  $K_{ds}$  results for plutonium(IV) are found to decrease with increasing saturation of the solvent in a manner similar to that reported by Flanary [3], the decrease being more marked at higher acidities. Data obtained at various acidities are given in [25].

For the separation of uranium and plutonium present together in the TBP phase, ferrous sulphamate in dilute acid is used for reducing plutonium(IV) to plutonium(III) which goes into the aqueous phase. In stripping experiments with 0.03M ferrous sulphamate and 0.17M  $HNO_3$ , it was found that plutonium was almost quantitatively removed in three washes with equal volumes of the two phases. At the same time more than 90% of fission products along with 60% of uranium were removed from the TBP. The removal of uranium is not serious when the plutonium separation is done in a counter-current column.

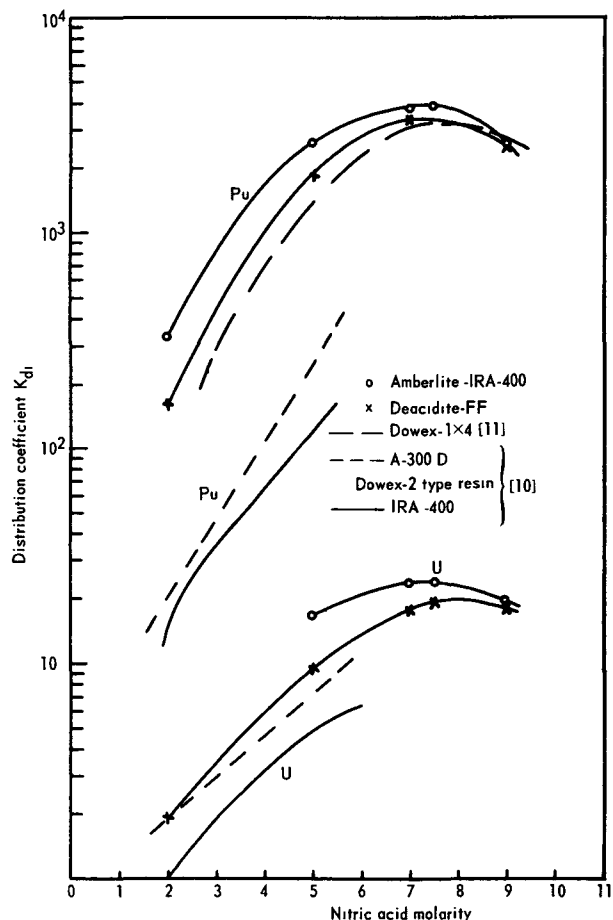


Figure 4. Variation of  $K_{d1}$  values with nitric acid molarity

Table 3.  $K_{di}$  for the TBP-extractable fission products with Dowex-1X4 (50–100 US standard sieve)

No.	Fission product	Nitric acid ( <i>M</i> )	$K_{di}$
1	Cerium . . . .	0.5	1.0
2	Cerium . . . .	4.0	1.0
3	Cerium . . . .	7.0	2.8
4	Ruthenium . . . .	0.5	4.5
5	Ruthenium . . . .	4.0	13.9
6	Ruthenium . . . .	7.0	11.6
7	Zirconium . . . .	0.5	9.4
8	Zirconium . . . .	4.0	11.5
9	Zirconium . . . .	7.0	12.2

In general, the data obtained here using locally available kerosene as diluent for TBP showed the same general trend as that of other published data, but differences in the actual values of  $K_{di}$ s were, however, observed in many cases wherever comparison could be made.

#### Ion exchange distribution

$K_{di}$  values obtained with Deacidite-FF and Amberlite-IRA-400 for uranium (with milligram amounts) and for plutonium (with micro amounts) are shown in Fig. 4 along with those obtained by others. Our data are relatively closer to those obtained by Ryan and Wheelwright [11] than to those of Prevot *et al.* [10]. But the shape of all the curves is the same including

the peak at 7.2*M* nitric acid. The  $K_{di}$  values obtained with Dowex-1X4 for the TBP-extractable fission products, e.g., zirconium, ruthenium and cerium at different nitric acid concentrations are given in Table 3, and, as expected, show that the resin has a very low affinity for the fission products at room temperature. No significant difference was observed at 60°C.

The feed from the solvent extraction stage containing ferrous sulphamate is treated with excess of sodium nitrite, before passing through an anion exchange resin column. Therefore, the effect of  $SO_4^{2-}$  (oxidation product of sulphamate),  $NO_3^-$ ,  $Fe^{III}$  and  $Na^+$  ions on the  $K_{di}$  value of plutonium(IV) was investigated. It may be seen from the following data that  $K_{di}$  values are reduced to approximately half of the original values in the presence of 0.24*M* ferric ion. The effect of sodium salts is, however, not so marked:

$NaNO_2$ added in excess (%):	0	5	50	5	50
Total ion concentration ( <i>M</i> ):	0	0.03	0.03	0.24	0.24
$K_{di}$ value (times $10^3$ ):	3.39	2.73	2.46	1.58	1.57

#### Column characteristics

Since Deacidite-FF and Dowex-1X4 appeared to be superior to Amberlite-IRA-400, in the preliminary experiments as regards their elution behaviour, subsequent experiments at milligram level were carried out with the first two resins. The results obtained with 3–5 mm id columns, filled with a known amount of the

Table 4. Column experiments

Composition of the loading solution . . . .	(5 mg of uranium + 5 mg of plutonium)/ml of 7.2 <i>M</i> $HNO_3$
Washing solution . . . . .	7.2 <i>M</i> $HNO_3$
Eluant . . . . .	0.5 <i>M</i> $HNO_3$
Rate of flow . . . . .	1 ml/min $cm^2$

Weight of resin used (mg)	Height of resin bed (cm)	Column volume (ml)	Temp. (°C)	Break-through capacity (in mg/gm of resin) for Pu	Elution behaviour: plutonium desorbed in 5 column volumes (in % of the total plutonium loaded)
Deacidite-FF (mesh size 16–50) <sup>a</sup>					
100	1.8	0.36	60	127	—
100	1.8	0.36	60	127	88.5
Deacidite-FF (mesh size 150–200) <sup>a</sup>					
50	2.4	0.20	28	232	96
50	2.6	0.20	28	256	85
50	2.6	0.20	60	280	96
50	2.4	0.20	60	240	99.5
50	2.4	0.20	60	240	99.5
50 <sup>b</sup>	2.4	0.20	28	—	—
50 <sup>c</sup>	2.4	0.20	28	260	—
Dowex-IX4 (mesh size 50–100) <sup>a</sup>					
64	2.3	0.17	28	47	88
64	2.3	0.17	28	48	84
80	2.8	0.21	60	120	96
80	2.8	0.21	60	118	94
1033	13.6	2.9	60	261	99
1033	13.6	2.9	60	260	98

<sup>a</sup> US standard sieve.

<sup>b</sup> Washing solution 7.2*M*  $HCl$ , Eluant 0.5*M*  $HCl$ ; 99.8% removed in 2 column volumes.

<sup>c</sup> Washing solution 7.2*M*  $HNO_3$ , Eluant 0.5*M*  $HCl$ , 98.8% removed in 3 column volumes (99.0% in 3.5 column volumes).

nitrate form of resin are shown in Table 4. The following observations were made:

(a) The break-through capacity is significantly affected by the bed depth for a given diameter (cf. results with Dowex-1X4, in Table 4). The capacity is likely to improve further with taller columns on the plant scale. Higher column temperature improves break-through capacity of Dowex-1X4, as has been reported earlier [11], but this is not the case with Deacidite-FF.

(b) For washing off the uranium from the 14 cm column containing Dowex-1X4, after loading with plutonium, ten column volumes of 7.2M HNO<sub>3</sub> at flow-rate of 1 ml/min cm<sup>2</sup> were found adequate.

(c) Of the three eluting agents employed at room temperature, (i) 0.5M nitric acid gives a characteristic long "tail" (for example, with 50 mg of Deacidite-FF, flow-rate 1 ml/min cm<sup>2</sup>, elution was approximately 95% in 7 column volumes and 99.5% in 12 column volumes), (ii) 0.5M hydrochloric acid gives a very satisfactory elution (e.g., under the same conditions elution was approximately 99.5% in 1.5 column volumes and 100% in 2.5 column volumes); however, the hydrochloric acid elution is unfavourable for plant operation because of the corrosion problems with chloride ions, and (iii) 0.5M nitric acid mixed with hydroxylamine rapidly desorbs plutonium from anion exchangers; hence this reagent has been used for elution by some workers [7,8]. In our experiments with a column loaded with milligram amounts of plutonium, this reagent produced severe gassing, as reported elsewhere [11].

(d) Downward sorption followed by upward elution did not result in any significant improvement in the elution behaviour of Deacidite-FF. The use of elevated temperature improved the elution considerably, particularly with Dowex-1X4 but not with Deacidite-FF.

(e) Fission products: Dowex-1X4 at 60°C was used in all column experiments with fission products. The break-through pattern obtained and the removal of the fission products from a 14 cm long column containing 1 g of Dowex-1X4 resin, showed that washing with about 15–20 column volumes of 7.2M nitric acid was sufficient to reduce the gamma activity of the effluent from about 10<sup>5</sup> cpm/ml to very near the background level (140 cpm), provided the rate of flow was maintained at 1 ml/min cm<sup>2</sup>. With a higher flow-rate, however, for example with 3 ml/min cm<sup>2</sup>, approximately double the volume of washing solution was required to attain the same result.

#### Build-up of plutonium on a resin column

Complete recovery of plutonium from resin columns is believed to be a major problem in ion exchange separation processes. The magnitude of this problem was assessed by carrying out series of experiments, each series consisting of several cycles of loading, washing and elution of plutonium. The results given in Table 5, show that the amount of plutonium remaining unrecovered is very small compared with the total amount passing through.

Table 5. Build-up of plutonium on a resin column  
Composition of the loading solution: 5 mg of Pu/ml in 7.2M HNO<sub>3</sub>; Eluant: 0.5M HNO<sub>3</sub>; Rate of flow: 1 ml/min cm

Resin used	No. of cycles in each series	Pu loaded/cycle (mg)	Pu unrecovered after last cycle (mg)
Deacidite-FF . . .	4	15	0.22
Deacidite-FF . . .	3	15	0.04
Dowex-1X4 . . .	4	12	0.45
Dowex-1X4 . . .	4	300	0.24
Dowex-1X4 . . .	10	300	0.80

#### Decontamination factor for the purification of plutonium

Data on over-all decontamination factors using anion exchange alone or in conjunction with other steps have been reported [10, 11]. The present work is concerned with a feed containing TBP-extractable fission products and equal quantities of uranium and plutonium. In some qualitative experiments, the Dowex resin seemed, at least under static conditions of contact, to be more resistant than Deacidite-FF to moderately concentrated nitric acid (cf. [15]). Moreover, since it is proposed to use the former in the Trombay plant, efficiency studies of the final purification step were confined to this resin only. With a column three-fourths loaded with approximately 200 mg of plutonium which was eluted with 0.5M HNO<sub>3</sub>, a decontamination factor (defined as the ratio of the total gamma activity in the feed to the gamma activity accompanying the plutonium eluted) of about 75 was obtained.

#### Oxalates

The precipitation of plutonium(IV) as oxalate has been considered as an efficient concentration step. A typical feed solution obtained from the anion exchange purification step was taken for precipitation. It was found that a precipitation temperature of 50–60°C was most suitable. Too rapid addition of oxalic acid at this temperature produced a finely divided oxalate. The solubility of the oxalate was checked by assaying the supernatant liquid. The optimum conditions for precipitation of plutonium(IV) oxalate appeared to be about 2–3M acidity and 0.1M oxalate in the final slurry based on the minimum solubility and coarse particles with good settling characteristics [26].

The thermal decomposition of the oxalates of plutonium(III), plutonium(IV), plutonium(VI), uranium(IV), neptunium(IV) and thorium(IV) was studied by obtaining the DTA curves and determining therefrom heat of reaction ( $\Delta H$  in kcal), activation energy ( $E^*$  in kcal) and order of reaction ( $x$ ) for the dehydration and oxidation reactions, using the following equations [27–29]:

$$\begin{aligned}
 & -[(E^*/R)\Delta(1/T)] [\Delta \ln(K(A-a) - C_p \Delta T)]^{-1} \\
 & = -x + [\Delta \ln(C_p(d\Delta T)/dt) \\
 & + K\Delta T] [\Delta \ln(K(A-a) - C_p \Delta T)]^{-1} \quad (6)
 \end{aligned}$$



Table 6. Thermodynamic data for the thermal decomposition of some actinide oxalates

	First dehydration			Second dehydration			Oxidation of anhydrous oxalate		
	$\Delta H$	$E^*$	$x$	$\Delta H$	$E^*$	$x$	$\Delta H$	$E^*$	$x$
$\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	43	26	0.8	—	—	—	-70	35	0.5
$\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	20	21	0.4	6	44	1.0	-18	60	0.9
$\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	23	27	1.0	5	—	—	-57	77	1.0
$\text{Np}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	22	24	1.0	—	—	—	-47	61	0.8
$\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	28	15	1.0	2	—	—	-59	67	1.8
$\text{PuO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	13	20	1.0	—	—	—	-25	78	1.9

and

$$\Delta H = K'A \quad (7)$$

where,  $R$  and  $T$  have their usual significance;  $K$  = heat transfer coefficient;  $A$  = total area under the curve,  $\Delta T$  = differential temperature at a particular time  $t$ ;  $a$  = area under curve up to time where  $\Delta T$  and  $d\Delta T/dt$  is taken;  $C_p$  = total heat capacity of reactants. The values are given in Table 6.

#### Mechanism of extraction of plutonium

The  $K_{ds}$  values for plutonium were determined in hexone, Butex and TBP by varying  $[\text{NO}_3^-]$  and  $[\text{H}^+]$ , and maintaining the ionic strength constant by the addition of perchlorate ions. In hexone and Butex, the plots of  $\log$  of  $K_{ds}$  against the  $\log$   $[\text{NO}_3^-]$  are straight lines with slopes of 1.3 and 1.5 respectively. The value of  $K_{ds}$  into hexone was found to be constant in varying  $[\text{H}^+]$ . Following Eq. (2) and assuming that the neutral species, viz.  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$  associated with solvent molecule is extracted (the presence of  $\text{H}_2\text{Pu}(\text{NO}_3)_6$  is ruled out from the absorption spectra), the following simple equilibrium is assumed to explain the mechanism:

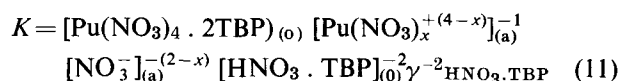


where  $x$  = average number of nitrate ions attached to the plutonium(IV) ion in aqueous phase. The equilibrium constant can be written as

$$K_{\text{ext}} = [\text{Pu}(\text{NO}_3)_4] [\text{Pu}(\text{NO}_3)_x^{4-x}]^{-1} [\text{NO}_3^-]^{-(4-x)} \quad (9)$$

$$\text{and } \log K_{ds} = (4-x) \log [\text{NO}_3^-]_{(a)} + \log K_{\text{ext}} \quad (10)$$

A log-log plot of nitrate ion concentration against distribution coefficient ( $K_{ds}$ ) will give a curve, the slope of which at a particular nitrate ion concentration gives the value of  $(4-x)$ . Calculations, using the values of stability constants for nitrate complexes of tetravalent plutonium show that  $(4-x)$  varies from 1.5 at 2M nitrate ion concentration to 1.3 at 4M nitrate ion concentration. (This will be dealt with in subsequent paragraphs.) The results obtained in hexone and Butex are in good agreement showing that the average charge on the species over the nitrate ion is approximately 1.4. However, in the case of TBP, the competition of nitric acid to form complexes with TBP has to be taken into account to explain the constancy of  $K_{ds}$  with varying  $[\text{NO}_3^-]$  as also observed by earlier workers [16], and the equilibrium can be represented by the equation



or

$$\frac{2-x}{2} \log [\text{NO}_3^-] + \log K' = \log \sqrt{K_{ds}} [\text{H}^+]_{(a)} [\text{HNO}_3 \cdot \text{TBP}]^{-1} \gamma_{\text{HNO}_3 \cdot \text{TBP}}^{-1} \quad (12)$$

From Eq. (12), a plot of  $\log [\text{HNO}_3 \cdot \text{TBP}] \gamma_{\text{HNO}_3 \cdot \text{TBP}}$  against  $\log [\text{NO}_3^-]$  at constant  $[\text{H}^+]$  gives a slope of  $\frac{x-2}{2}$ , which is 0.26 giving a value for  $x$  as 2.52. Similarly, plotting  $\log K_{ds}/[\text{HNO}_3 \cdot \text{TBP}]^2 \gamma_{\text{HNO}_3 \cdot \text{TBP}}^2$  for constant  $[\text{NO}_3^-]$  against  $\log [\text{H}^+]$ , a slope of  $-1.8$  is obtained, which is in fair agreement with the expected value of  $-2.0$ . The results are thus consistent with those of hexone and Butex.

It has been shown from the absorption spectra of plutonium(IV) in hexone and Butex that plutonium(IV) from nitrate media is extracted as  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ , which, if the acidity is high in the solvent phase, changes to  $\text{H}_2\text{Pu}(\text{NO}_3)_6$ . In TBP solution, plutonium(IV) exists as the complex of  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP}$ , and hence there is no change in the absorption spectrum when the acidity increases in the solvent phase [30].

The stability constants for the complexing of nitrate ion with plutonium(IV) were determined earlier, but it was thought worth while to re-determine from the distribution data following the Fronaeus method.

$\beta_x$  = the stability constant for the general complex,  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_x^{4-x}$  in the aqueous solution, defined as

$$\beta_x = [\text{Pu}(\text{NO}_3)_x^{4-x}] [\text{Pu}^{4+}]^{-1} [\text{NO}_3^-]^{-x} \quad (13)$$

and  $\beta$ , stability constants for general complex  $\text{Pu}(\text{SO}_4)^{4-2y}$  are given in Table 7. In calculating these values, the concentrations of  $\text{TBP} \cdot \text{HNO}_3$  and a rough estimate of its activity coefficients have been taken into account [31].

Table 7. Stepwise stability constants for  $\text{Pu}^{\text{IV}}$  nitrate and sulphate complexes at different ionic strengths

Ionic Strength	Anions	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	$\beta_4$
1.02	$\text{NO}_3^-$	5.3	9.2	4.0	—
1.9	$\text{NO}_3^-$	4.0	7.5	4.0	1.2
4.7	$\text{NO}_3^-$	4.6	14.8	10.8	2.0
2.0	$\text{SO}_4^{2-}$	$1.6 \times 10^3$	$5.10 \times 10^4$	—	—

## ACKNOWLEDGEMENTS

This paper has been compiled from several divisional reports [25]. The authors of these reports are: B. M. L. Bansal, P. K. Bhattacharyya, A. S. Ghosh Mazumdar, R. H. Iyer, A. V. Hariharan, T. S. Laxminarayanan, M. N. Namboodiri, P. Naranaya Iyer, P. R. Natara-

jan, K. Neelakantan, S. K. Patil, M. V. Ramaniah, C. L. Rao, G. S. Rao, K. Rengan, I. P. Saraswat, K. B. Shah, H. D. Sharma, D. V. Singh, R. N. Singh, C. K. Sivaramakrishnan, M. S. Subramanian and M. K. T. Nair.

## REFERENCES

- Irish, E. R., and Reas, W. H., Symposium on the Reprocessing of Irradiated Fuels, Brussels (1957); USAEC report TID-7534.
- McKay, H. A. C., Proceedings of the First International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, P/441, Vol. 7, p. 314, United Nations (1956).
- Flanary, J. R., *ibid.*, P/539, Vol. 9, p. 528.
- Goldschmidt, B., Regnaut, P., and Prevot, I., *ibid.*, P/349, Vol. 9, p. 492.
- Katz, J. J., and Seaborg, G. T., *The Chemistry of Actinide Elements*, p. 256, Methuen, London (1957).
- Benedict, M., and Pigford, T. H., *Nuclear Chemical Engineering*, Chapter 8, McGraw-Hill, New York (1957).
- Campbell, W. M., *Nucleonics*, 14, 92 (1956).
- Aikin, A. M., *Chem. Eng. Progr.*, 53, 82F (1957).
- Bruce, F. R., Symposium on the Reprocessing of Irradiated Fuels, Brussels (1957); USAEC report TID-7534, 303.
- Prevot, I., Corpel, J., and Regnaut, P., Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, P/1171, Vol. 17, p. 96, United Nations (1958).
- Ryan, J. L., and Wheelwright, E. J., *ibid.*, P/1915, Vol. 17, p. 137; *Ind. Eng. Chem.*, 51, 60 (1959).
- Bruce, F. R., Fletcher, J. M., and Hyman, H. H., eds., *Process Chemistry II*, Progress in Nuclear Energy Series III, 355, Pergamon Press, New York (1959).
- Neill, W. J., USAEC report ORNL-2592 (1958).
- Sikkeland, T., and Juul, J., JENER report No. 44 (1956).
- Philips, G., and Jenkins, E. N., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 4, 220 (1957).
- Brothers, J. A., Hart, R. G., and Mathers, W. G., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 7, 85 (1958).
- Alcock, K., Grimley, S. S., Healy, T. V., Kennedy, J., and McKay, H. A. C., *Trans. Faraday Soc.*, 52, 39 (1956).
- Schuler, W. E., DP-449.
- Crouthamel, C. E., and Johnson, C. E., *Anal. Chem.*, 24, 1780 (1952).
- Rodden, C. J., *Analytical Chemistry of the Manhattan Project*, McGraw-Hill Book Co., New York (1950).
- McKay, H. A. C., *Process Chemistry*, Progress in Nuclear Energy Series III, p. 122, Bruce, F. R., Fletcher, J. M., Hyman, H. H., and Katz, J. J., eds., Pergamon Press, New York (1956).
- Bruce, F. R., *ibid.*, p. 130.
- Best, G. F., McKay, H. A. C., and Woodgate, P. R., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 4, 315 (1957).
- Codding, J. W., Haas, W. O., Jr., and Heumann, F. K., *Ind. Eng. Chem.*, 30, 145 (1958).
- Plutonium Separation Process*, Atomic Energy Establishment Trombay report, Parts I to VII, AEET/Radiochem/3-5, 10-13 (1959-60).
- Rao, G. S., and Hariharan, A. V., Atomic Energy Establishment Trombay report AEET/Radiochem/11 (1960).
- Borchardt, H. J., and Daniels, F. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 41 (1957).
- Freeman, E. S., and Carroll, B., *J. Phys. Chem.*, 62, 394 (1958).
- Spiel, S., Rept. Inv. No. 3764, Bureau of Mines, US Department of Interior (1944).
- Laxminarayanan, T. S., Patil, S. K., and Sharma, H. D., *J. Inorg. Nucl. Chem.* (in press).
- Laxminarayanan, T. S., Patil, S. K., and Sharma, H. D., *J. Inorg. Nucl. Chem.* (in press).

## ABSTRACT—RÉSUMÉ—АБХОТАЦІЯ—RESUMEN

A/787 Inde

## Chimie de la séparation du plutonium du combustible irradié

par A. S. Ghosh-Mazumdar et al.

Une étude de l'extraction de l'uranium, du plutonium et du mélange de produits de fission à partir d'une solution simulée de combustible irradié à l'aide de tri-n-butylphosphate (TBP) dilué dans du kérosène de provenance locale a été entreprise en vue de recueillir des données pour le projet d'une usine de traitement de combustible irradié. On a déterminé les coefficients de partage à des concentrations différentes du TBP dans le kérosène en fonction de la concentration d'acide nitrique dans la phase aqueuse et du degré de saturation en uranium du solvant. Les données sont présentées sous forme graphique, avec les coefficients de

partage pour certains produits de fission tels que le ruthénium et le zirconium. L'allure générale des résultats obtenus, avec le kérosène de provenance locale comme diluant, est la même que celle d'autres résultats connus, obtenus dans des conditions semblables. Toutefois, on a constaté des différences de valeur pour les coefficients de partage, et on n'a pas pu comparer les nouvelles données obtenues pour les coefficients de partage en fonction du degré de saturation en uranium à différentes concentration de TBP dans la phase solvant.

La purification finale du plutonium par échange d'ions en lit statique a été étudiée avec trois types différents de résines, à savoir: Déacidite-FF, Amberlite-IRA-400 et Dowex-1X4 dans le but de déterminer les conditions les plus favorables. On a déterminé la variation des coefficients de partage en fonction de la concentration de l'acide nitrique pour l'uranium(VI)

et le plutonium(IV) avec la Déacidite-FF et l'Amberlite-IRA-400, et des coefficients de partage des produits de fission extraits au solvant avec le Dowex-1X4. On a examiné le comportement au point de vue de l'absorption, du point de fuite et de l'élué dans une colonne maintenue à 60°C et à la température ambiante. Pour le Dowex-1X4, l'accumulation du plutonium dans la colonne de résine, due à des cycles répétés, a été déterminée, et on a établi la décontamination du plutonium des produits de fission après avoir chargé la colonne aux trois quarts de sa capacité dans les conditions les plus favorables.

On a étudié le mécanisme d'extraction du plutonium dans l'hexone, le Butex et le TBP en déterminant les coefficients de partage du plutonium en faisant varier les concentrations de l'ion nitrate et de l'ion hydrogène. D'après les équilibres d'extraction, il semble que le plutonium s'extrait sous forme de  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$  de la phase aqueuse dans l'hexone et le Butex; mais dans la phase organique où l'acidité est plus élevée,  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$  se transforme en  $\text{H}_2\text{Pu}(\text{NO}_3)_6$ . Les changements de spectre dans la région visible dans la phase organique confirment ces résultats. Dans le TBP, le nitrate de plutonium s'extrait sous forme de  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP}$ , ce qui a aussi été confirmé par le fait que l'on n'observe pas de changements de spectre quand on fait varier l'acidité de la phase organique.

On donne les valeurs des constantes de stabilité pour les complexes nitrates de plutonium(IV) à concentrations ioniques différentes, obtenues par la méthode d'extraction au solvant avec le TBP. La constante de stabilité pour les complexes sulfates a aussi été déterminée au moyen d'une méthode concurrente, le sulfamate étant utilisé pendant le traitement pour la séparation du plutonium.

Dans le procédé décrit, le plutonium précipite à partir de la solution de nitrate sous forme d'oxalate, et on le calcine en oxyde pour le convertir ensuite en métal par l'intermédiaire du fluorure. La décomposition des oxalates a donc été étudiée à l'aide de l'analyse thermogravimétrique et de l'analyse thermodifférentielle (ATD). On a calculé à partir des courbes ATD les paramètres cinétiques, à savoir la chaleur de réaction, l'énergie d'activation et l'ordre de réaction.

A/787 Индия

## Химия извлечения плутония из облученного топлива

А. С. Гхош Мазумдар et al.

Извлечение урана, плутония и смешанных продуктов деления из имитированного раствора облученного топлива при помощи три-*n*-бутилфосфата (ТБФ) с использованием керосина в качестве разбавителя изучалось с целью получения данных для проектирования установки для переработки отработанного топлива. Коэф-

фициенты распределения для упомянутой установки при различных концентрациях три-*n*-бутилфосфата в керосине определялись как функция концентрации азотной кислоты в водной фазе и степени насыщения ураном фазы растворителя. Данные приводятся в графической форме вместе с коэффициентами распределения для определенных продуктов деления, например рутения и циркония. Общая тенденция полученных результатов вместе с керосиновым разбавителем такая же, как и в других опубликованных работах, выполненных при сходных условиях, но наблюдались различия в действительных значениях коэффициентов распределения и поэтому нельзя было провести сравнения новых данных, полученных для коэффициентов распределения, по степени насыщения ураном при различной концентрации три-*n*-бутилфосфата в фазе растворителя.

С целью установления оптимальных условий была исследована окончательная очистка плутония путем ионного обмена в неподвижном слое для трех различных типов смол: деасидит-FF, амберлит IRA-400 и дауэкс 1×4. Получены данные об изменении коэффициентов распределения как функции концентрации азотной кислоты для урана (VI) и плутония (IV) в случае использования смол деасидит-FF и амберлит IRA-400 и были также получены коэффициенты распределения продуктов деления, извлеченных при помощи растворителя с использованием смолы дауэкс 1×4. Исследованы абсорбция, критическая точка адсорбционного цикла и элюирование в колонке при температуре 60°C и при комнатной температуре. Для смолы дауэкс 1×4 определялось накопление плутония в смоле колонны в результате повторных циклов работы, а деонтаминация плутония из продуктов деления определялась при оптимальных условиях после загрузки колонны на три четверти ее емкости.

Механизм извлечения плутония в гексоне, бутексе и ТБФ изучался путем определения коэффициентов распределения плутония посредством изменения концентрации ионов нитрата и ионов водорода. Из экстракционных равновесий следует, что плутоний переходит в виде  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$  из водной фазы в гексон и бутекс, но в органической фазе с более высокой кислотностью  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$  переходит в  $\text{H}_2\text{Pu}(\text{NO}_3)_6$ . Спектральные изменения в органической фазе в видимом диапазоне подтверждают эти результаты. В ТБФ нитрат плутония экстрагируется в виде  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBF}$ , что также было подтверждено фактом отсутствия спектральных изменений при изменении кислотности органической фазы.

Приводятся значения констант устойчивости для нитратных комплексов плутония (IV) при различной ионной прочности, определенные методом жидкостной экстракции с использованием в качестве растворителя ТБФ. Константы устойчивости для сульфатных комплексов опре-

делялись также путем использования конкурентного метода, поскольку для разделения плутония во время переработки используется сульфамат.

В настоящем процессе плутоний осаждается в виде оксалата из раствора нитрата и кальцинируется для получения окиси плутония, предназначенной для превращения в металл через фторид плутония. Поэтому разложение оксалатов изучалось при помощи методов термогравиметрического и дифференциального термического анализа (ДТА). Кинетические параметры, а именно, теплота реакции, энергия активации и порядок реакции рассчитывались по кривым дифференциального термического анализа.

A/787 India

### Química de la separación del plutonio del combustible irradiado

por A. S. Ghosh-Mazumdar *et al.*

Se ha estudiado la extracción de uranio, plutonio y productos de fisión mixtos a partir de una solución simulada de combustible irradiado, por medio de fosfato de tri-*n*-butilo (TBP) empleando como diluyente el queroseno disponible en el mercado local. El estudio se emprendió con objeto de reunir los datos necesarios para el proyecto de una planta de regeneración de combustible irradiado. A tal efecto, se determinaron los coeficientes de distribución de dichos elementos para diversas concentraciones de TBP en queroseno, en función de la concentración del ácido nítrico en la fase acuosa y del grado de saturación de la fase orgánica con uranio. Los datos se presentan en forma de gráficos indicando los coeficientes de distribución correspondientes a ciertos productos de fisión como el rutenio y el circonio. La tendencia general de los resultados obtenidos con el queroseno coincide con la que se indica en publicaciones sobre trabajos realizados en condiciones similares, pero se han observado diferencias en los valores de los coeficientes de distribución y no fue posible comparar los nuevos datos obtenidos para los coeficientes de distribución en lo que atañe al grado de saturación del uranio a diferentes concentraciones del TBP en la fase orgánica.

La purificación final del plutonio por intercambio iónico con lecho fijo se ha investigado con tres tipos diferentes de resina, a saber, Deacidite-FF, Amberlite-IRA-400 y Dowex-1X4, con el fin de establecer las condiciones óptimas del proceso. Se ha determinado la variación de los coeficientes de distribución para el uranio(VI) y el plutonio(IV) en función de la concentración del ácido nítrico en los casos de la Deacidite-FF y Amberlite-IRA-400, así como los coeficientes de distribución de los productos de fisión separados con Dowex-1X4 y disolventes. Se han estudiado las propiedades de absorción, de paso y de elución en una columna mantenida a 60°C y a la temperatura ambiente. Se ha determinado la acumulación de plutonio en una columna de Dowex-1X4 debida a repetidos ciclos de operación y se determinó la separación del plutonio y de los productos de fisión después de cargar la columna a tres cuartos de su capacidad en las condiciones más favorables.

Se ha estudiado el mecanismo de extracción del plutonio en hexona, Butex y TBP determinando los coeficientes de distribución del plutonio al variar las concentraciones del ion nitrato y del ion hidrógeno. A juzgar por los equilibrios de extracción, parece que el plutonio pasa de la fase acuosa a la hexona y al Butex en forma de  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ , pero en la fase orgánica, de acidez más elevada, el  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$  se transforma en  $\text{H}_2\text{Pu}(\text{NO}_3)_6$ . Las modificaciones del espectro de absorción en la región visible confirman estos resultados. El nitrato de plutonio se extrae con TBP en forma de  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP}$ , lo que también se confirma por el hecho de que no se observan cambios espectrales al alterar la acidez de la fase orgánica.

La memoria presenta los valores de las constantes de estabilidad para los complejos nítricos del plutonio(IV) a diversas fuerzas iónicas, determinados por el método de extracción con TBP como disolvente. También se han determinado las constantes de estabilidad para los sulfatos complejos empleando el método competitivo, ya que durante la regeneración se emplean sulfamatos para separar el plutonio.

Con arreglo al proceso descrito en la memoria, el plutonio se precipita en forma de oxalato a partir de la solución de nitrato y se calcina para obtener el óxido que se transforma en metal pasando por el fluoruro. La descomposición de los oxalatos se ha estudiado por análisis termogravimétrico y térmico diferencial. A partir de las curvas obtenidas por este último método se han calculado el calor de reacción, la energía de activación y el orden de la reacción.

# Le traitement des combustibles irradiés — amélioration et extension du procédé utilisant les solvants

par P. Faugas et A. Chesne\*

## AMÉLIORATION DU PROCÉDÉ CLASSIQUE

Depuis bientôt six ans, le Centre de production de plutonium de Marcoule utilise avec succès le procédé de traitement d'uranium naturel irradié mis au point à l'usine pilote du Centre de Fontenay-aux-Roses (1953-1957) [1-3].

Parallèlement, les services de recherche ont amélioré et perfectionné ce procédé, en particulier dans les domaines suivants: fonctionnement continu; conditionnement final des produits de fission en vue d'un stockage à long terme; télémanipulation appliquée au démontage et à l'entretien.

Vers le procédé continu intégral

Le pelage chimique

Dans le schéma actuel, son rôle (dégainage nitrique

\* Commissariat à l'énergie atomique.

à froid) se limite à la dissolution du magnésium de la gaine qui adhère encore à l'uranium après dégainage mécanique. Ce dernier pourrait être supprimé par un pelage acide continu. Un tel procédé a été mis au point en collaboration avec Saint-Gobain Nucléaire. Il utilise l'acide sulfurique dilué ( $\approx 1N$ ) et froid ( $< 50^\circ C$ ). La vitesse de dissolution du magnésium est rapide (0,5 mm/h), le temps de passage court (quelques heures selon l'épaisseur de la gaine), la corrosion de l'uranium est faible ( $< 1/10000$  de l'uranium total dans notre cas). Par contre, l'ion  $SO_4^{2-}$  complique sérieusement le traitement des effluents.

La dissolution

La dissolution continue a été étudiée et mise au point à la suite d'une collaboration entre les services d'exploitation, de construction et de recherche du Commissariat à l'énergie atomique et de la

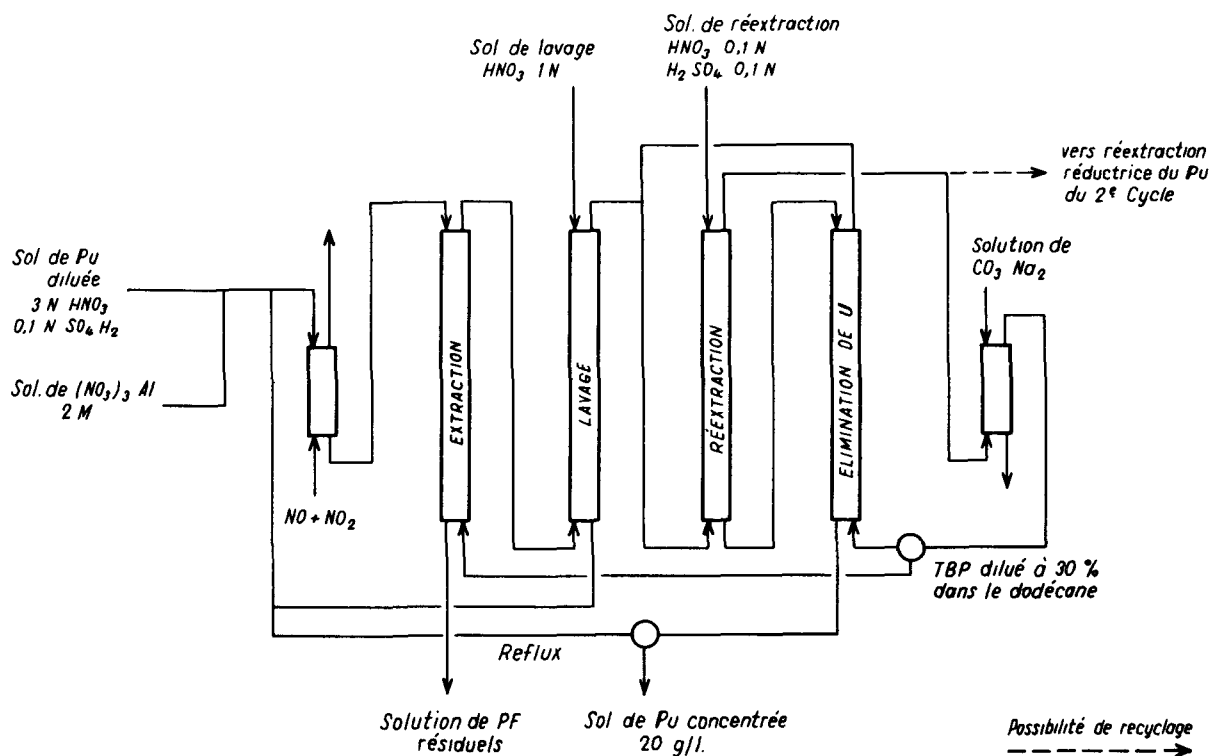


Figure 1. Concentration-purification du plutonium par extraction au TBP avec reflux. Réextraction sulfurique

Cie Saint-Gobain Nucléaire. L'usine de Marcoule et celle de La Hague s'équipent actuellement en dissolution continue.

#### La concentration du plutonium

La concentration du plutonium est effectuée actuellement à Marcoule par précipitation discontinue dans des centrifugeuses pendulaires. Un cycle d'extraction avec reflux permet de cumuler purification et concentration du plutonium.

Le premier schéma envisagé est représenté sur la fig. 1.

La solution de plutonium diluée en provenance de la réextraction réductrice du premier cycle, contenant du sulfate uraneux et de l'acide sulfamique, est ajustée à 1M en nitrate d'aluminium et 2N en acide nitrique. Ces conditions assurent une valeur de coefficient de partage en plutonium tétravalent très élevée, même en présence de  $\text{SO}_4^{2-}$ . Le plutonium est préalablement ajusté à la valence IV par contact avec des vapeurs nitreuses. Un lavage important (1N acide nitrique) est nécessaire pour l'obtention d'un bon facteur de décontamination, étant donné la non-saturation du solvant. On réextrait par une solution 0,1N acide nitrique, 0,1N acide sulfurique, ce dernier permettant une bonne réextraction et évitant l'hydrolyse du plutonium tétravalent. La solution de réextraction est recyclée en grande partie à l'extraction (à l'ajustage des valences) après avoir subi un lavage au phosphate tributylrique frais pour éliminer l'ion  $\text{UO}_2^{2+}$ .

Le facteur de concentration peut atteindre 100. On peut sortir à une concentration constante même si la concentration à l'entrée varie, en agissant sur le débit du reflux (possibilité d'asservissement). La séparation de l'uranium est excellente (on arrive facilement à 100 ppm d'uranium dans le plutonium). Le facteur de décontamination dépend de l'activité initiale du plutonium. Dans tous les cas, l'activité résiduelle en zirconium-niobium n'est que de quelques microcuries par gramme de plutonium. Le rendement en plutonium est d'environ 99,9%. La présence du relargant nitrate d'aluminium permet de supporter facilement des variations de concentration de plutonium et l'ion  $\text{SO}_4^{2-}$  mais introduit de grandes quantités d'aluminium dans les effluents.

Grâce à l'utilisation du nitrate uraneux et à la réextraction réductrice du plutonium au premier cycle, on peut supprimer le nitrate d'aluminium à condition de monter l'acidité à l'extraction vers 3 à 4N en acide nitrique.

On arrive ainsi au même résultat que précédemment, mais cette méthode ne supprime pas l'inconvénient des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  dans les pieds de colonne, empêchant le recyclage éventuel au premier cycle d'extraction et le traitement à l'évaporateur des produits de fission (corrosion).

On peut éviter l'emploi de l'ion  $\text{SO}_4^{2-}$  si on réextrait le plutonium en le réduisant par le nitrate uraneux (2 fois la quantité stoechiométrique), mais ce procédé est plus délicat à cause de l'instabilité des sels  $\text{U}^{\text{IV}}$  et  $\text{Pu}^{\text{III}}$ . On arrive à stabiliser  $\text{U}^{4+}$  en solution

aqueuse en maintenant une concentration d'hydrazine de 0,5M, mais  $\text{U}^{4+}$  est soluble dans le solvant où il s'oxyde par  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$  et  $\text{O}_2$  de l'air. On est donc contraint d'alimenter en nitrate d'uranium tétravalent à peu près au niveau d'arrivée du solvant chargé. Le nitrate uraneux exige un débit de lavage au phosphate tributylrique important si on veut réextraire quantitativement, à cause de son faible coefficient de partage (1/8 de celui de l'ion  $\text{UO}_2^{2+}$ ) (fig. 2). Ce procédé est en cours d'expérimentation à Fontenay-aux-Roses et paraît en bonne voie d'aboutir. Son application, qui est envisagée en colonnes pulsées à l'usine de Marcoule, permettrait d'abandonner la précipitation en décanteuses pendulaires.

#### Précipitation - calcination - fluoration - élaboration

Ces études sont également poursuivies par les exploitants de Marcoule en vue de l'amélioration de leur usine. Nous nous sommes plus particulièrement attachés au problème de l'usine de La Hague. La figure 3 rappelle le schéma et le principe de l'appareillage (mis au point en collaboration avec Saint-Gobain Nucléaire) de précipitation d'oxalate de plutonium en continu. On a recherché dans ces appareils les vitesses de passage maximales (dimensions les plus grandes possibles compte tenu de la criticité) compatibles avec les pertes dans les eaux mères qui, bien que récupérées, ne doivent entraîner qu'un pourcentage faible de plutonium. Pour cela, les conditions de précipitation ont été ajustées aux valeurs suivantes:

$$T = 50^\circ\text{C}$$

concentration acide nitrique: environ 2,5N

excès  $\text{C}_2\text{O}_4$ : environ 0,1M

temps de contact, 30 min

vitesses de passage; 2 m/h pour décantation, 3 m/h pour lavage.

Dans ces conditions, les pertes dans les eaux mères sont < 2%. La décontamination en uranium et fer est bonne; on arrive à avoir 25 ppm de fer et moins de < 100 ppm d'uranium dans le plutonium. Par contre, on laisse dans le précipité de grandes quantités d'ions  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Le plutonium des eaux mères (plutonium hexavalent, plutonium tétravalent, entraînement d'oxalate de plutonium) est récupéré par concentration de la solution d'un facteur 10 ou 100 (ce qui détruit l'acide oxalique par l'acide nitrique concentré), puis dilution, ajustage et recyclage à l'extraction.

L'appareil B est plus condensé que A et permet d'obtenir les grains plus homogènes grâce au reflux de fines au lavage, réglable à volonté.

La calcination de l'oxalate s'effectue dans un four à vis en acier inoxydable chauffé à 300°C. La boue est épaissie avant l'admission et un gradient de température est maintenu tout au long du four pour éviter le «bourrage» (100 à 350°C). Le temps de séjour est d'environ 1 h.

La fluoration du calcinat s'effectue à 650°C dans une goulotte de section carrée où la poudre progresse

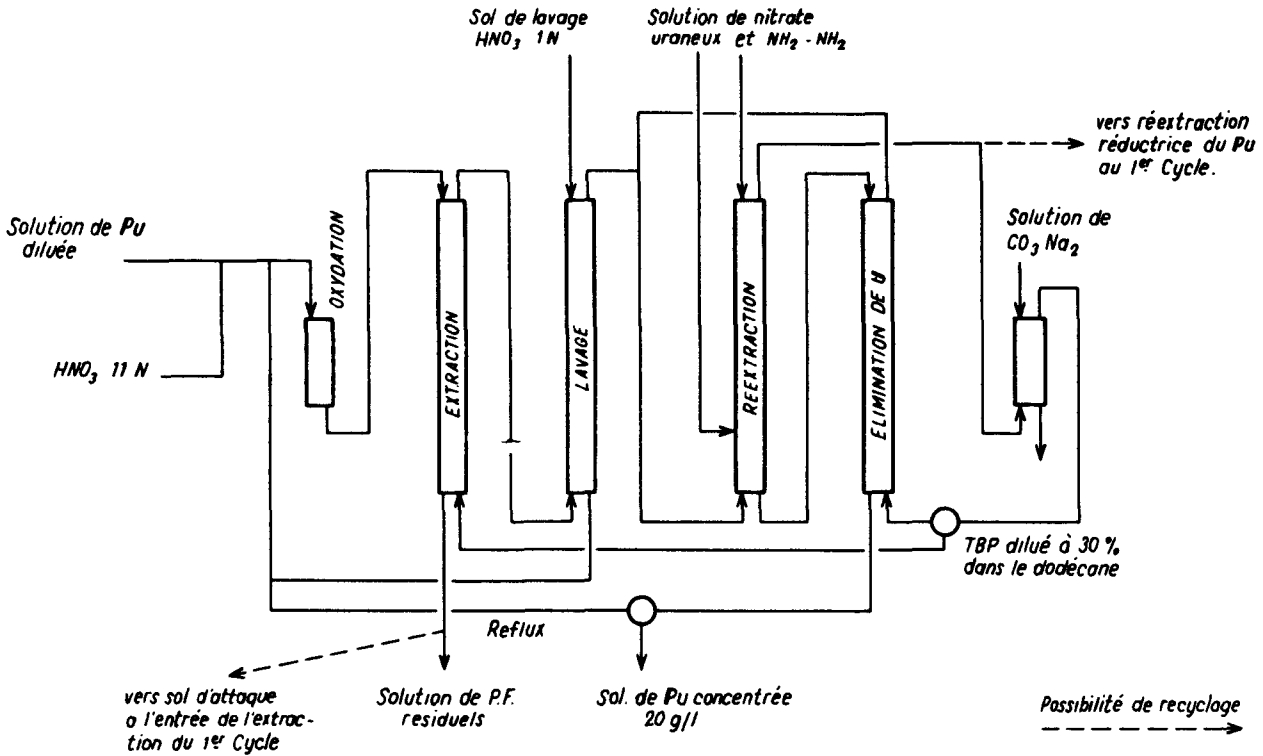


Figure 2. Concentration-purification du plutonium par extraction au TBP avec reflux. Réextraction réductrice

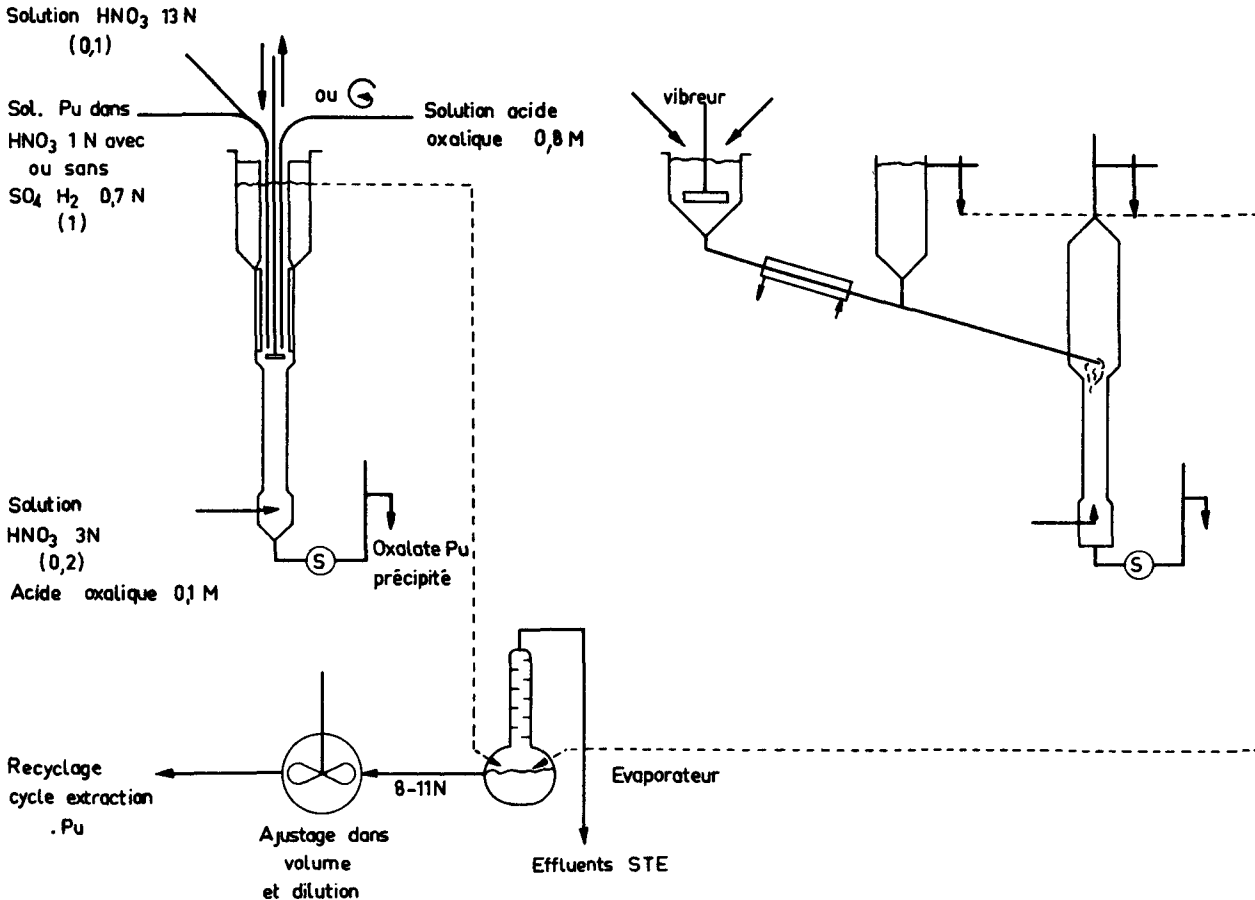


Figure 3. Précipitation de l'oxalate de plutonium en continu et récupération du plutonium des eaux mères

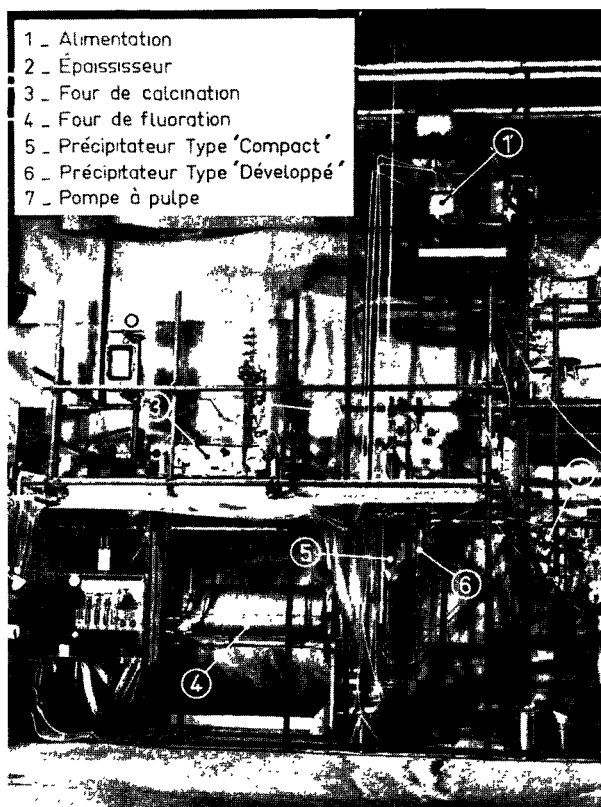


Figure 4. Ensemble semi-industriel de précipitation, calcination et fluoration continues

grâce à un système vibrant (1/2 coup/s.) à contre-courant de l'acide fluorhydrique. Le temps de passage est de 0,5 h environ.

Un ensemble capable de traiter 250 g/h de plutonium et comportant un précipitateur, un épaisseur, un four de calcination et un four de fluoration fonctionne de façon satisfaisante sur du cérium et de l'uranium tétravalent. Il correspond à une chaîne géométriquement sous-critique, à débit maximal (fig. 4).

Le traitement final de la solution de produits de fission pour un stockage définitif

La solidification des produits de fission par vitrification apporte une solution au problème de stockage à long terme, du fait non seulement de l'état solide assez bon conducteur de la chaleur mais aussi de l'insolubilité notoire qu'elle confère aux différents éléments.

Les verres silicatés sont les meilleurs du point de vue facilité de fabrication (corrosion, coulée) et tenue à l'eau. La composition adoptée résulte d'un compromis entre l'insolubilité et la fusibilité.

Par exemple, le verre suivant:

$\text{SiO}_2$ : 63,5 -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 4,5 -  $\text{Na}_2\text{O}$ : 15 -  $\text{K}_2\text{O}$ : 0,8 -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 0,7 -  $\text{B}_2\text{O}_3$ : 4,6 -  $\text{CaO}$ : 0,8 - divers 0,1, a un taux de lixiviation de  $1.10^{-7}$  g/verre  $\text{cm}^2$  jour, il se coule facilement à  $1100^\circ\text{C}$  ( $\nu = 800$  poises).

Le magnésium ( $\approx 15$  g/l) provenant de la gaine rend le verre moins fusible. En réajustant les por-

portions des constituants, on peut confectionner par exemple le verre suivant:

$\text{SiO}_2$ : 60,6 -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 4,7 -  $\text{Na}_2\text{O}$ : 15,1 -  $\text{B}_2\text{O}_3$ : 6 -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 8 -  $\text{K}_2\text{O}$ : 0,1 -  $\text{MgO}$ : 5,5 -, qui a le même taux de lixiviation mais qui coule un peu moins bien à  $1100^\circ\text{C}$  ( $\nu = 1070$  poises) mieux à  $1200^\circ\text{C}$  ( $\nu = 365$  poises).

Trois techniques industrielles peuvent être mises en œuvre: la technique dite «par gélification»; la technique «du pot»; la technique «continue» (voir schéma de principe fig. 5).

Dans la technique «gélification», on forme un gel au sein de la solution avec une argile gélifiante et les ingrédients suffisants pour respecter la composition du verre final. On calcine ensuite lentement ce gel en montant la température ( $100^\circ\text{C}/\text{h}$ ) jusqu'à la température de fusion ( $\approx 1100^\circ\text{C}$ ). Le creuset pouvant recevoir 10 l de solution de produits de fission semble être la taille optimale pour ce procédé qui est essentiellement discontinu.

Dans la technique «pot», on calcine en continu la solution des produits de fission avec les ingrédients du verre dans un cylindre en alliage réfractaire à une température de  $300\text{--}400^\circ\text{C}$  jusqu'au remplissage. On élève ensuite la température jusqu'à la fusion du verre. On stocke le verre dans le pot lui-même ou on coule ce verre dans un autre récipient moins onéreux [5].

Dans la technique «continue» on calcine en continu à  $300\text{--}400^\circ\text{C}$  la solution de produits de fission dans un four tournant. La poudre sèche tombe dans un creuset à débordement où arrivent aussi les ingrédients du verre. Le creuset peut être en silicate de zirconium. Il est chauffé à  $1100\text{--}1200^\circ\text{C}$ . On recueille le verre dans des récipients métalliques [4,5].

Ces trois procédés ont été essayés à Fontenay-aux-Roses. Le procédé par gélification fonctionne sur solutions réelles à l'atelier pilote de Marcoule. Les procédés «Pot» (pot en inconel  $\phi$  175 mm,  $h$ : 2 m, chauffage par induction) et continu, ont fonctionné sur traceur à l'échelle semi-industrielle au Centre de Fontenay-aux-Roses (près de 1 000 h de fonctionnement).

Du point de vue volatilisation de  $\text{RuO}_4$ , la méthode gel est préférable,  $< 15\%$  de  $\text{RuO}_4$  volatilisé contre  $80\%$  dans les deux autres techniques. On peut recueillir le ruthénium sur de l'oxyde de fer déposé sur des granulés de verre; on arrive à fixer à  $400\text{--}500^\circ\text{C}$ , 4 à 5 mg ruthénium par gramme de granulés, pour une absorption de  $88\text{--}90\%$ . La fusion ultérieure de cette composition ne donne pas lieu à un dégagement de  $\text{RuO}_4$  ( $< 10\%$ ). Dans le cas de forte volatilisation, on peut laver les gaz, concentrer la solution et recycler (si  $< 50\%$ ), ou stocker.

Du point de vue réduction de volume: avec la méthode du pot et du continu, on atteint des valeurs de 5 à 15; avec la méthode gel, on est limité environ à 3.

Du point de vue cadence de production, le continu semble le plus adapté, viendraient ensuite le pot, puis le gel. Pour de gros débits, en effet, pot et surtout gel demanderaient la multiplication d'appareils semblables.



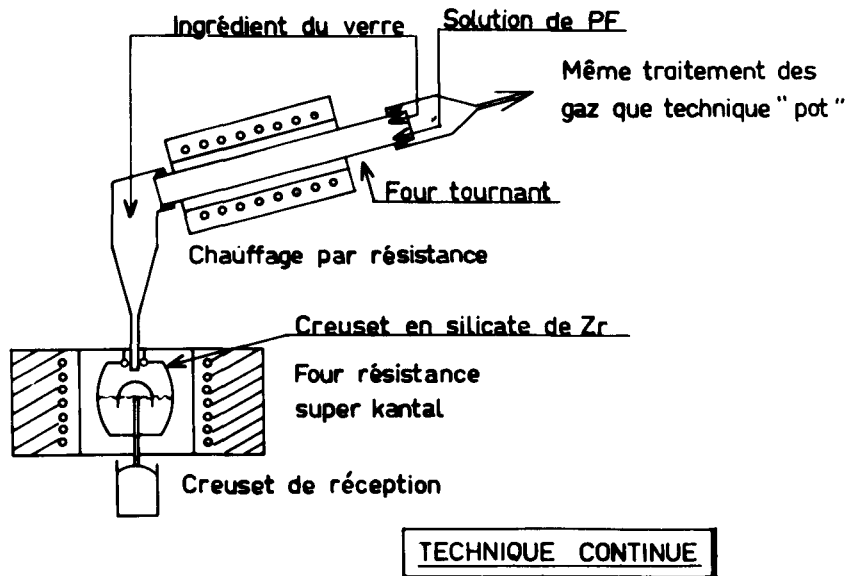
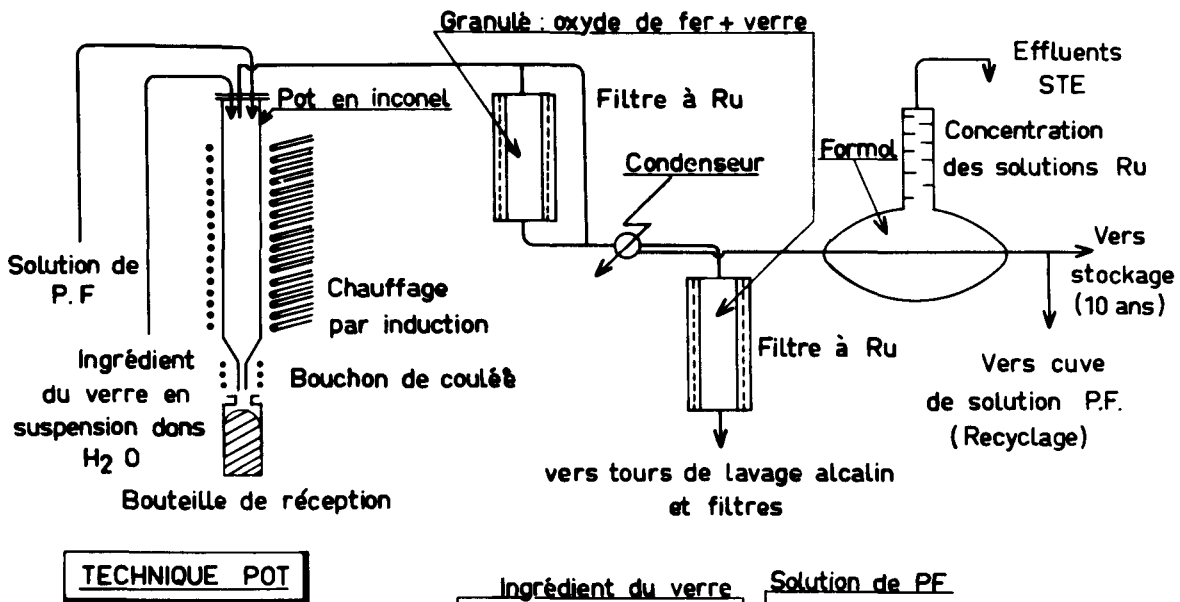
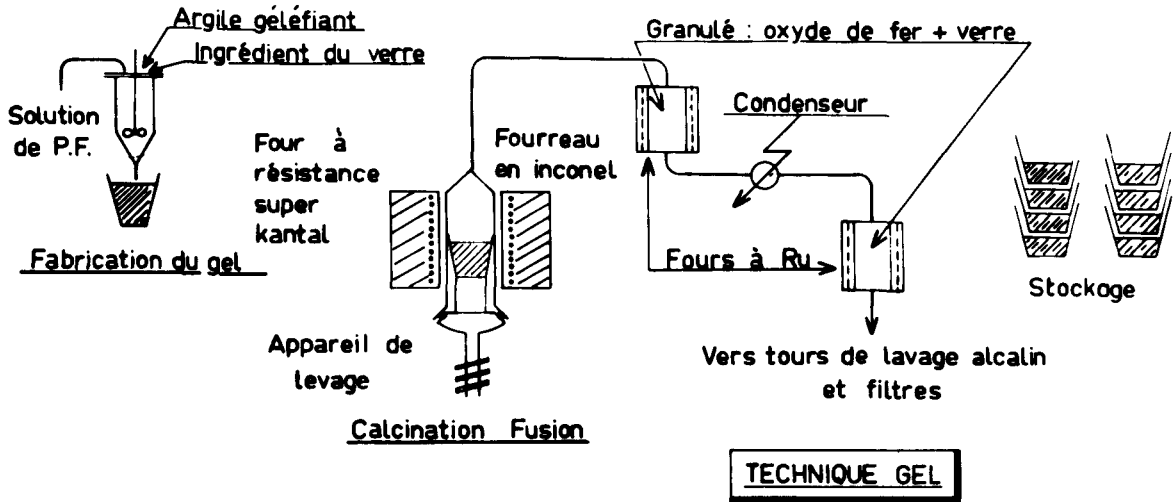


Figure 5. Schéma de principe de procédés de vitrification

Du point de vue technologique et sûreté de fonctionnement, par contre, l'ordre serait plutôt inversé, c'est pourquoi le procédé continu n'est envisagé que pour des applications plus lointaines.

#### Le télé-démontage

A l'opposé des installations de Marcoule et de La Hague à entretien direct, l'atelier pilote de Marcoule a été conçu avec des appareils entièrement télé-démontables [6-8]. Cette technique, qui permet une plus grande souplesse et rapidité dans l'intervention et les modifications est pratiquée pour un ensemble pilote; elle peut être intéressante pour certaines parties de grandes installations industrielles.

Un des principaux problèmes est le raccordement des tuyauteries: il s'agissait de trouver un raccord facilement télé-démontable, entièrement métallique, parfaitement étanche [9].

Un premier pas a été franchi avec l'utilisation de «manchettes télé-manipulables», munies de raccords avec joint souple (téflon, polythène), serrables avec un quart de tour. Grâce à la mise au point d'un joint nécessitant un effort de serrage minimal (joint acier inoxydable biconique) on a abouti ensuite au raccord dit «cabestan» entièrement métallique (fig. 6, 7). Ces deux types de raccords sont utilisés à l'atelier pilote de Marcoule et donnent entière satisfaction.

Le second pas à franchir est l'étude de l'unité télé-démontable où les raccords ne seraient plus individualisés mais rassemblés sur une plaque serrable. Des essais sur plaque multi-joints, comme celle représentée sur la fig. 8, usinée avec les normes classiques, ont été couronnés de succès. De multiples démontages n'ont pas altéré l'étanchéité.

### ADAPTATION DU PROCÉDÉ CLASSIQUE AUX NOUVEAUX COMBUSTIBLES

#### Les alliages uranium-molybdène [10]

Les piles EDF1., EDF2, EDF3 utilisent des alliages uranium naturel-molybdène à 0,5 et 1 % de molybdène, gainés d'un alliage magnésium-zirconium. On prévoit de traiter ces combustibles dans l'installation de l'usine de La Hague.

Les effets dus au molybdène se répercutent sur différentes étapes du procédé classique:

*Dégainage chimique:* si on n'observe aucune différence appréciable pour le dégainage sulfurique, on note une corrosion de l'uranium de 10 à 100 fois plus forte dans le dégainage par une solution diluée et froide d'acide nitrique.

*Dissolution:* l'alliage est plus réactif que l'uranium seul, et, si l'on veut éviter tout emballement, il faut opérer à une acidité inférieure à 6N. La solubilité du molybdène dans la solution d'attaque est faible et dépend de la concentration en nitrate d'uranyle et en acide nitrique. Elle atteint un maximum de 9 g/l (à 1,5N acide nitrique, 120 g/l U), elle descend au-dessous de 1 g/l dans l'eau et pour des concentrations en acide nitrique supérieures à 8N. [11].

Cette faible solubilité dicte les conditions finales de la solution d'attaque:

250-300 g/l uranium 2,5 à 3,5N-acide nitrique pour U-Mo 0,5%

150 g/l uranium 2,1, à 3,5N-acide nitrique pour U-Mo 1%

*Extraction:* le molybdène ne s'extrait pratiquement pas et les concentrations en uranium et acide nitrique qu'il impose n'empêchent pas d'atteindre la saturation du solvant.

*Concentration des solutions de produits de fission:* elle s'effectue par évaporation, en maintenant la concentration en acide nitrique aux environs de 2N grâce à l'addition continue de formol. Afin d'éviter la précipitation d'anhydride molybdique on utilise un complexant du molybdène, soit l'ion ferrique, soit l'ion phosphorique.

Avec le nitrate ferrique ajouté en continu au cours de l'évaporation, de manière à sortir 1,5M fer, on arrive à concentrer jusqu'à 60 g/l de molybdène (170 l/t U-Mo 1% traités). La viscosité de la solution concentrée est élevée et la présence du fer est cause de corrosion intergranulaire importante (0,5 mm/an sur l'acier uranus 1965).

Avec l'acide phosphorique, on arrive à une concentration de 100 g/l de molybdène (env. 100 l/t U-Mo 1% traités), si on maintient un rapport molaire  $\text{Mo}/\text{PO}_4^{3-} = 4,25$ . Dans ces conditions (par exemple 100 g/l de molybdène et 12,5 g/l  $\text{PO}_4^{3-}$ ) on précipite le césium (99,9%) sous forme de phosphomolybdate et le zirconium (90%) sous forme de phosphate. Le précipité obtenu, d'environ 10-11 g/l, par litre de solution concentrée, est facilement entraînable par siphonnage. Dans ce milieu, la corrosion n'excède pas  $28 \cdot 10^{-3}$  mm par an sur l'uranus 1965. C'est ce dernier procédé qui sera utilisé à La Hague.

*Vitrification:* le verre silicaté ne peut digérer l'anhydride molybdique qui se rassemble dans des cavités. Le verre phosphorique avec l'oxyde de zinc, par contre, digère jusqu'à 40% en poids d'anhydride molybdique. Son taux de lixiviation est d'environ  $10^{-6}$  mais il corrode fortement tous les matériaux.

Des verres mixtes, silico-phosphatés peuvent digérer l'anhydride molybdique dans les compositions suivantes:

$\text{P}_2\text{O}_5$ : 2,5 à 16% - Mo: 5 à 18% -  $\text{SiO}_2$ : 30 à 50% -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 10 à 20%.

Les fortes teneurs en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sont nécessaires pour compenser la lixiviation due aux phosphates. Par contre, un ajout de  $\text{B}_2\text{O}_3$  (jusqu'à 20%) est nécessaire pour diminuer la viscosité. Diverses compositions ont été testées. Les premiers résultats mettent en évidence une plus forte lixiviation (10 à 100 fois plus) que les verres silicatés.

#### Les combustibles au plutonium [12]

La pile sur génératrice à neutrons rapides RAP-SODIE utilise pour ses premiers chargements un combustible céramique  $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$  (75% d'uranium enrichi à 50 et 25%  $\text{PuO}_2$ ) gainé par de l'acier inoxydable.

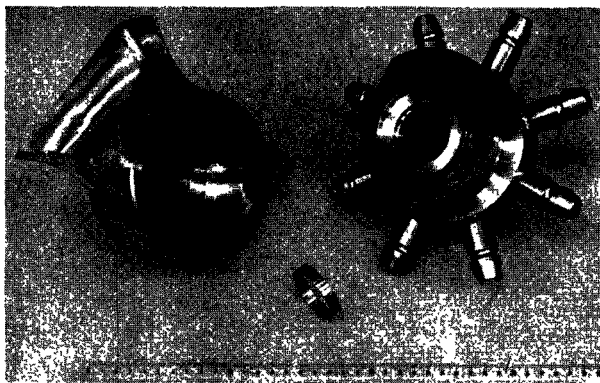


Figure 6. Raccord télé-démontable à joint métallique

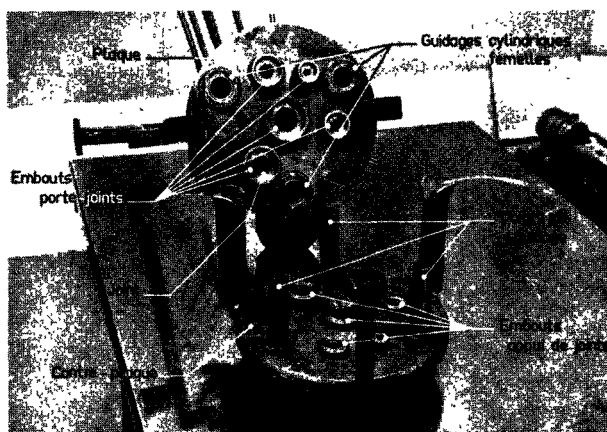


Figure 8. Plaque multi-joints télé-démontable

Un atelier de traitement de capacité 1 kg/jour est prévu à La Hague pour fonctionner au début de 1968. Le schéma adopté est représenté sur la fig. 9.

*Dissolution:* les aiguilles sont découpées par une cisaille à trépan (fig. 10) puis on dissout sélectivement l'oxyde dans une solution d'acide nitrique avec 0,05M d'acide fluorhydrique comme catalyseur et 0,05M d'ion  $Al^{+++}$  comme inhibiteur de corrosion.

*Cycles d'extraction:* le choix des conditions d'acidité de la solution aqueuse initiale (4N acide nitrique) résulte d'un compromis entre l'obtention d'une bonne décontamination en zirconium (basse acidité) et l'obtention d'un bon facteur d'extraction du plutonium (forte acidité). Le lavage sur 8 étages, par une solution moins acide (2N), est nécessaire pour améliorer la décontamination en zirconium.

A cause du risque d'hydrolyse et de dismutation, on ne concentre pas la solution entre chaque cycle.

*Remise en oxyde:* on précipite simultanément l'uranate d'ammonium et l'hydroxyde de plutonium à pH 9 par  $NH_3$  puis on calcine à 300°C. Avec le schéma décrit précédemment, divers essais en activité spécifique réduite (quelques Ci/l) à partir d'échantillons de  $UO_2-PuO_2$  irradiés ont été effectués. Les rendements en uranium et plutonium sont supérieurs à 99,9% et l'activité résiduelle après deux cycles se situait à quelques  $\mu Ci$  de zirconium niobium par gramme d'élément.

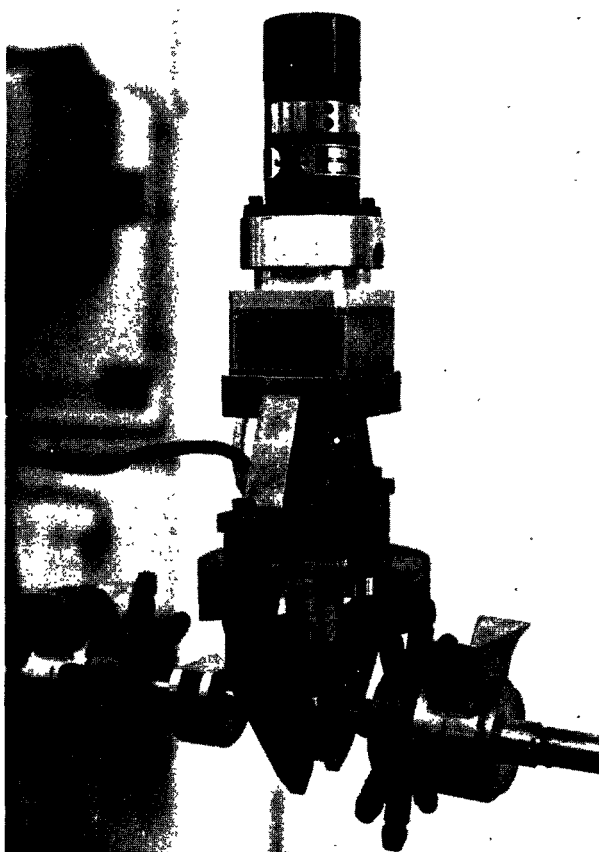


Figure 7. Manchette télé-démontable avec l'appareil de serrage mis en position par le télémanipulateur

Les essais sur solution à activité spécifique réelle seront conduits dès le début de 1965.

#### LES NOUVEAUX SOLVANTS [13-16]

L'étude des nouveaux solvants a débuté en 1951 en France avec l'utilisation d'ammonium quaternaire tel que le nitrate de didécyl-diméthyl-ammonium [13]; plus tard, l'étude a été étendue au domaine des amines et, parmi ces dernières, seule la trilaurylamine étudiée déjà par Wilson et d'autres auteurs a fait l'objet d'une étude systématique.

##### Propriétés physiques

La trilaurylamine,  $N[(CH_2)_{11}CH_3]_3$  fournie par la société Rhône-Poulenc a les caractéristiques suivantes: trilaurylamine, 99,1%; dilaurylamine, 0,5%; acide laurique, 0,2%. On l'utilise le plus souvent en solution à 20% en volumes dans le dodécane. Mise en contact avec une solution d'acide nitrique, elle extrait ce dernier en quantité supérieure à celle nécessaire à sa neutralisation et le titre en acide nitrique du solvant qui en résulte influence largement la température de cristallisation commençante du nitrate de trilaurylamine (fig. 11).

##### Propriétés extractives

Les essais effectués avec de la trilaurylamine diluée à 20% dans du dodécane ont permis de tracer les courbes

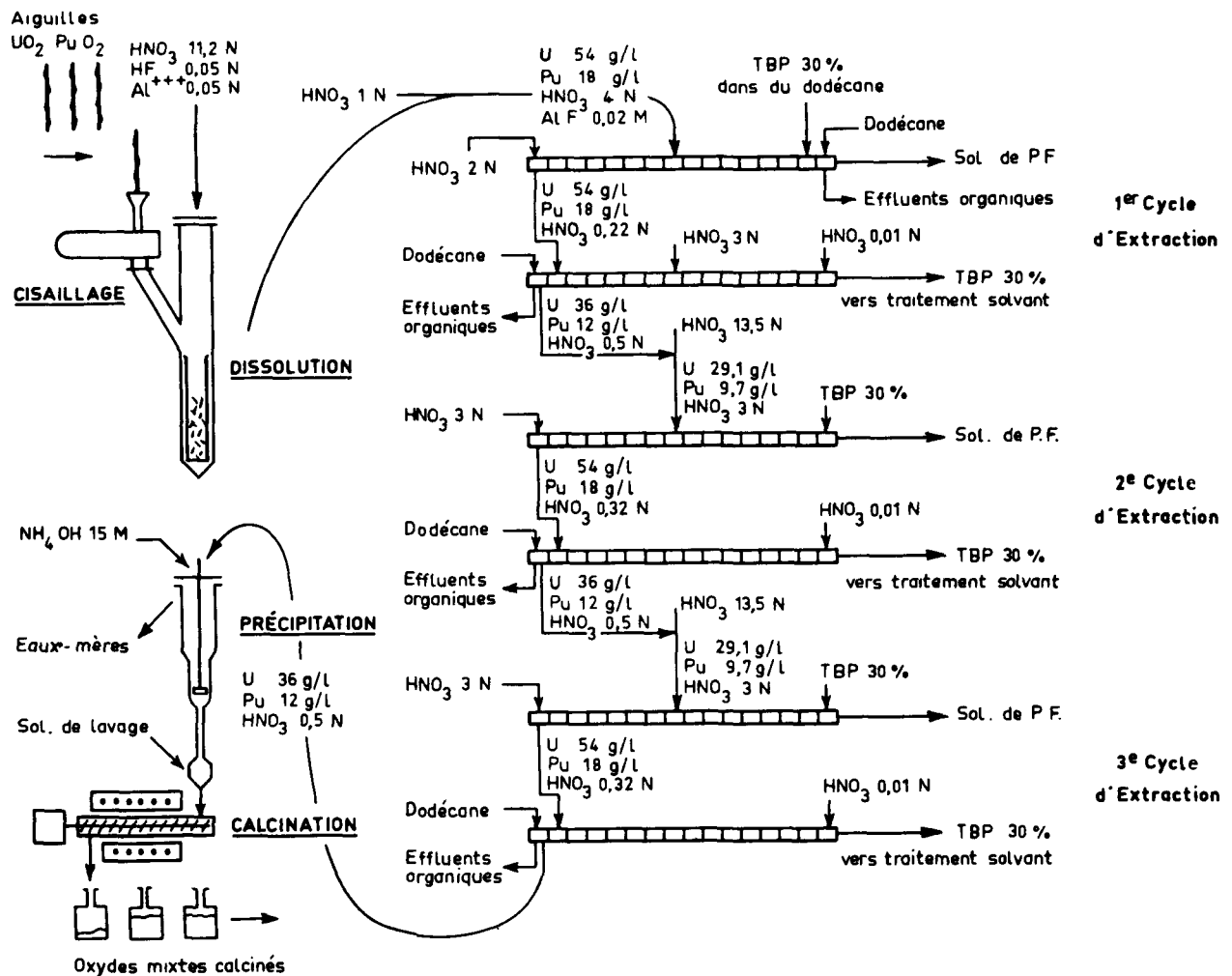


Figure 9. Schéma de traitement du combustible irradié de la pile RAPSODIE ( $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ )

de variation du coefficient de partage en fonction de l'acidité de la phase aqueuse à l'équilibre pour  $\text{Pu}^{4+}$ ,  $\text{Np}^{4+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{PuO}_2^{2+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$  (fig. 12).

Au cours de la charge de la tri-laurylamine par des complexes métalliques, il peut se produire des phénomènes de démixion dont le point commençant dépend de l'ion métallique envisagé (fig. 13). Cette démixion peut être prévenue ou retardée par addition d'alcool octylique secondaire qui permet de plus un abaissement notable de la température de cristallisation, et un abaissement du coefficient de partage de  $\text{UO}_2^{2+}$  plus important que  $\text{Pu}^{4+}$ . On a pu également retarder la démixion par utilisation d'un diluant aromatique tel que le Solvesso 150 (96% d'aromatique) qui est inerte chimiquement vis à vis de l'acide nitrique. L'apparition d'une troisième phase n'a pas lieu avant la concentration de 14 g/l de plutonium dans un solvant 75% dodécane, 25% Solvesso 150.

Du fait de la valeur élevée des coefficients de partage, la réextraction des actinides peut être difficilement réalisée dans des solutions d'acide nitrique diluées (sauf pour  $\text{UO}_2^{2+}$ ) où l'on risque en plus des hydrolyses (surtout pour  $\text{Pu}_4^+$ ). On doit donc, soit changer

la valence de l'élément par un réducteur approprié, soit complexer cet élément en phase aqueuse, soit utiliser les deux.

La réextraction réductrice pure et simple du plutonium tétravalent contenu dans le solvant par un réducteur soluble, uniquement dans la phase aqueuse, est d'un très mauvais rendement et a une vitesse de réaction très faible du fait de la présence de petites quantités de plutonium tétravalent dans la solution aqueuse où s'effectue la réduction. Il faut donc diminuer le coefficient de partage du plutonium tétravalent par utilisation de complexants en solution aqueuse tels que l'ion  $\text{SO}_4^{2-}$ . Ainsi, avec l'acide sulfurique 0,25M, et  $\text{Fe}(\text{SO}_4\text{NH}_2)$  0,1N, on arrive à un coefficient de partage apparent du plutonium plus petit que  $5 \times 10^{-4}$  en 5 minutes de contact.

Par l'utilisation de complexants en solution aqueuse tels que l'acide sulfurique, on parvient à réextraire quantitativement le plutonium. Le complexe sulfurique pur a toutefois un coefficient de partage non négligeable et on a avantage à opérer en milieu sulfonitrique où l'on a une valeur minimale du coefficient de partage pour 10%  $\text{H}^+$  d'origine nitrique

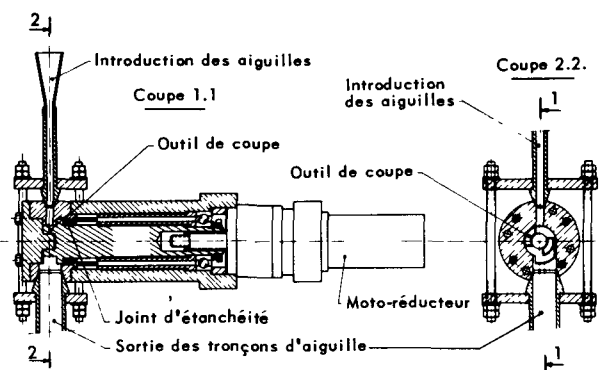


Figure 10. Appareil de cisailage des aiguilles combustibles

(fig. 14). Ce milieu a également l'avantage de maintenir la triaurylamine sous forme nitrate et d'éliminer l'extraction du sulfate. Les coefficients de partage du thorium et du neptunium sont influencés de la même manière par les ions  $\text{SO}_4^{--}$ , seul l'ion  $\text{UO}_2^{++}$  se comporte différemment et donne lieu à la formation de complexes sulfuriques très extractibles.

La cinétique d'échange est très lente et tend à condamner, surtout en ce qui concerne la réextraction, l'utilisation de colonnes pulsées; on atteint en effet des hauteurs d'étages de l'ordre de 1 m.

#### Applications de la triaurylamine

*Purification finale du plutonium.* Un cycle de purification du plutonium avec la triaurylamine est prévu après le deuxième cycle d'extraction au phosphate tributylque à l'usine de La Hague. Le schéma adopté est celui de la figure 15.

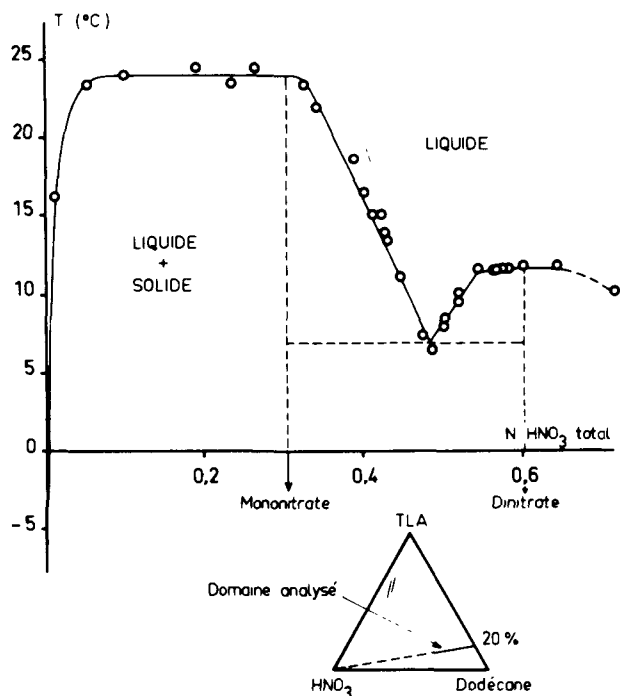


Figure 11. Courbe des solutions saturées des nitrates de TLA dans le dodécane en fonction de l'acidité nitrique totale. Titre en amine 0,304M (~20%)

On effectue une extraction à partir de la solution de plutonium provenant de la réextraction réductrice. L'acidité de cette solution est environ 2,5N acide nitrique; elle contient en outre du fer (environ 700 mg/l), l'ion  $\text{SO}_4^{--}$  (0,25N) (réducteur sulfamate ferreux), l'ion  $\text{UO}_2^{++}$  (environ 500 mg/l) et une activité  $\gamma$  d'environ 0,5 mCi/l. La triaurylamine diluée à 20% dans du dodécane est préalablement équilibrée avec une solution d'acide nitrique. On lave le solvant chargé par une solution d'acide nitrique 0,5N. La réextraction à partir du solvant chargé s'effectue avec une solution d'acide sulfurique 1,5N, acide nitrique 0,07N. Le solvant réextrait peut servir un certain nombre de fois sans traitement spécial.

Le plutonium est recueilli à une concentration d'environ 15 g/l avec un rendement d'environ 99,9%. On arrive à atteindre des teneurs de l'ordre de 1 000 ppm en uranium. La décontamination est bonne, surtout pour zirconium-niobium (quelques  $\mu\text{Ci/g}$  de plutonium).

*Récupération du neptunium 237.* Les pieds de colonne du 2<sup>e</sup> cycle de purification du plutonium à l'usine de Marcoule contiennent des quantités non négligeables de neptunium 237 sous forme de  $\text{Np}^{5+}$  et  $\text{Np}^{4+}$ . On réduit  $\text{Np}^{5+}$  en  $\text{Np}^{4+}$  par addition de fer ferreux, le coefficient de partage de  $\text{Np}^{4+}$  étant très élevé. Le schéma adopté et essayé à grande échelle à l'atelier

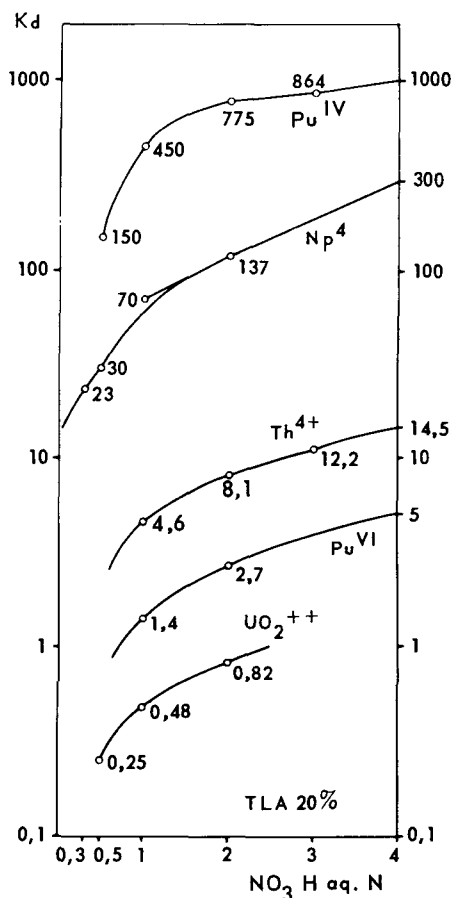


Figure 12. Extraction à la TLA. Variation du coefficient de partage des actinides en fonction de l'acidité de la phase aqueuse

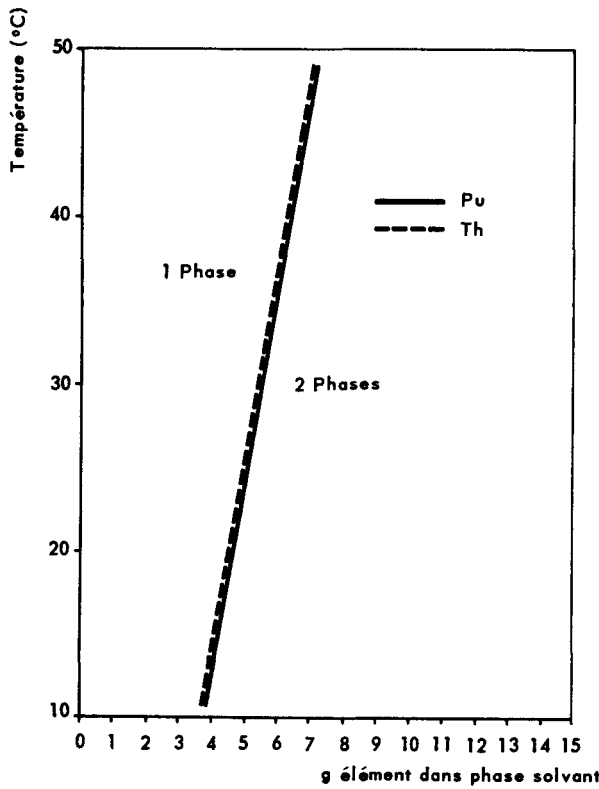


Figure 13. Limite d'homogénéité, TLA 20% dans dodécane (milieu nitrique)

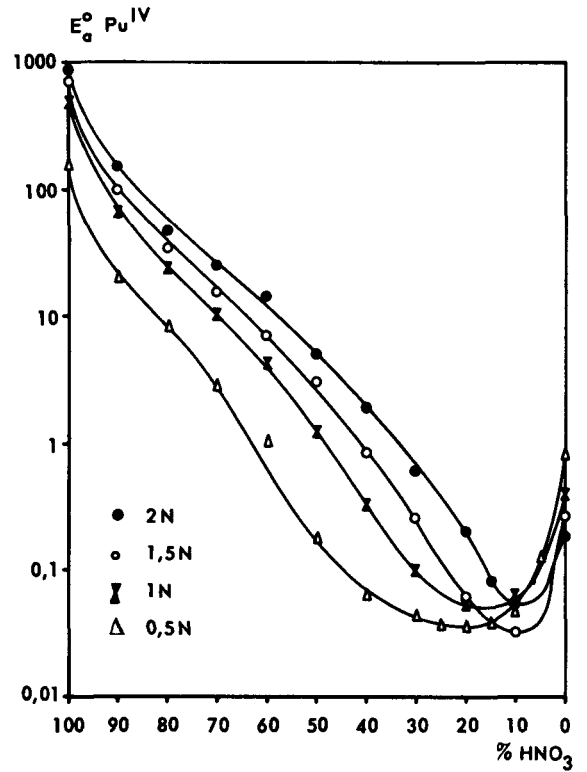


Figure 14. Effet du rapport  $SO_4^{--}/NO_3^-$  sur le coefficient de partage du plutonium(VI). Solvant: Trilaurylamine 0,3M dans le dodécane

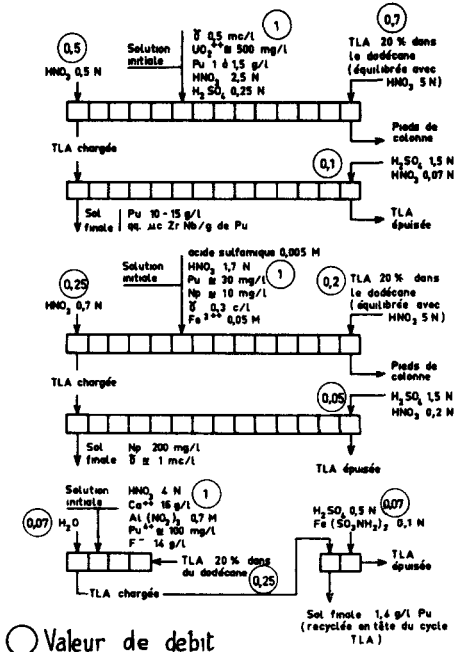


Figure 15. En haut: Purification finale du plutonium. Au milieu: Récupération du neptunium. En bas: Récupération du plutonium à partir des scories

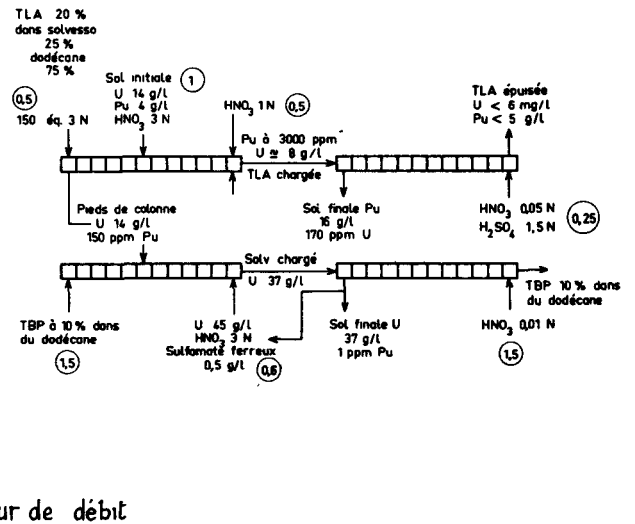


Figure 16. Schéma de récupération de l'uranium et du plutonium de déchets métalliques

pilote de Marcoule est représenté sur la figure 15. On ajuste la solution à 1,7*N* acide nitrique, 0,05*M* acide sulfamique, 0,05*M* Fe<sup>2+</sup>. Après extraction, le solvant trilaurylamine, dilué à 20% dans le dodécane, est lavé par de l'acide nitrique 0,7*N*. On réextrait le neptunium par une solution d'acide sulfurique 1,5*N*, acide nitrique 0,2*N*.

Le facteur de concentration obtenu pour le neptunium est environ 20; le rendement supérieur à 99,9%, le facteur de décontamination  $\gamma > 1\ 000$ .

#### Récupération du plutonium des scories d'élaboration.

Les solutions de dissolution des scories dans le nitrate d'aluminium ont la composition moyenne suivante: HNO<sub>3</sub>: 4*N* - Ca<sup>++</sup>: 16 g/l - Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>: 0,7*M* - Pu<sup>IV</sup> + environ: 100 mg/l - F<sup>-</sup>: 14 g/l. L'ion F<sup>-</sup>, qui en principe gêne l'extraction du plutonium tétravalent dans la trilaurylamine est complexé par Al<sup>3+</sup> sous forme AlF<sup>++</sup>; ainsi, dans ces conditions, on a un coefficient de partage du plutonium tétravalent de l'ordre de 100. On extrait avec la trilaurylamine diluée à 20% dans le dodécane, on lave le solvant chargé à l'eau, on réextrait le plutonium tétravalent du solvant par une solution sulfurique ou mieux par une solution sulfurique contenant du sulfamate ferreux (fig. 15). Le rendement de récupération du plutonium obtenu est supérieur à 99%.

*Récupération du plutonium et de l'uranium des déchets métalliques provenant de la fabrication d'éléments combustibles au plutonium et à l'uranium.*

Principalement adapté au cas du combustible de la pile RAPSODIE, le procédé, dont le schéma est représenté sur la figure 16 consiste successivement:

- à opérer une extraction à la trilaurylamine du plutonium seul;
- à opérer une extraction au phosphate tributylque sur l'uranium resté dans la solution aqueuse.

Au cours de la première extraction (trilaurylamine) un lavage nitrique 1*N* permet d'abaisser la teneur en uranium. Au cours de la deuxième extraction (phosphate tributylque) un lavage réducteur permet d'éliminer les traces de plutonium.

Ainsi, avec des rendements supérieurs à 99,9%, on arrive à un plutonium à moins de 1 000 ppm en uranium; un uranium à moins de 1 ppm en plutonium.

Les travaux décrits ci-dessus ont été exécutés par A. Bathellier (nouveaux solvants), X. Talmont et Mme C. Lheureux (chimie et génie chimique du traitement des combustibles irradiés), R. L. Bonniaud (traitement des produits de fission en vue de leur stockage à long terme) et J. Stratakis (télémanipulation appliquée au démontage et entretien).

## BIBLIOGRAPHIE

- Regnaut, P., et Faugeras, P., rapport CEA n° 764.
- Regnaut, P., et al., *Le traitement de l'uranium irradié - Résultats d'exploitation de l'usine pilote de Fontenay-aux-Roses*. Actes de la deuxième Conférence internationale sur l'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques, P/1172, vol. 8, Nations Unies (1958).
- Jouannaud, C., Symposium sur la chimie du traitement par voie aqueuse des combustibles irradiés, Bruxelles, session II, exposé n° 7 (avril 1963).
- Bonnaud, R., et Cohen, C., Colloque Idaho Falls (1960).
- Bonnaud, R., et Sombret, C., ainsi que Bonnaud, R., et Rançon, D., Colloque sur le traitement et l'entreposage des déchets fortement radioactifs, Vienne (1962), SM. 31/25 et SM 31/26.
- Faugeras, P., Couture, J., et Lefort, G., Rapport CEA n° 1980 (présenté à la 8<sup>e</sup> Conférence des laboratoires chauds, San Francisco, 11-14 décembre 1960).
- Stratakis, J., BIST n° 68, 37 (janvier 1963).
- Calame-Longjean, A., BIST n° 68, 65 (janvier 1963).
- Le Chaton, M., Brevet n° PV 822.866 du 30 mars 1960.
- Faugeras, P., BIST n° 66, 36 (novembre 1962).
- Faugeras, P., Lheureux, C., et Leroy, P., Rapport CEA n° 1823 (1961).
- Talmont, X., *Etude d'un schéma d'extraction par le TBP pour le traitement des combustibles au plutonium*.
- Goldschmidt, B., Regnaut, P., et Prevot, I., *Un procédé par solvant pour l'extraction du plutonium de l'uranium irradié dans les piles*, Actes de la première Conférence internationale sur l'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques, P/349, vol. IX, Nations Unies (1956).
- Chesne, A., BIST n° 66, 68 (novembre 1962).
- De Trentinian, M., et Chesne, A., 319, JEN Madrid 29 octobre 1959, Madrid (1960).
- Chesne, A., Bathellier, A., et Koehly, G., *Nuclear Science and Engineering* 17, 557-565 (1963).

## ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/65 France

### The reprocessing of irradiated fuels: Improvement and extension of the solvent extraction process

By P. Faugeras and A. Chesne

Improvements made in the conventional tributylphosphate process are described, in particular, concentration and purification of plutonium by single cycle extraction using tributylphosphate with reflux, and the use of continuous operation apparatus for

precipitating plutonium oxalate, calcining the oxalate, and fluorinating the oxide.

The modifications proposed for the treatment of irradiated uranium-molybdenum alloys are described, in particular, fuel dissolution and concentration of the fission product solutions.

Solvent extraction is also used in reprocessing fuel of the plutonium converter reactor (RAPSODIE). An outline of the process is presented and discussed, as well as the first experimental results and the plans for a pilot plant having a capacity of 1 kg/day.

The possible use of trilaurylamine in the plutonium

purification cycle is now under consideration for the processing plant at La Hague. The flowsheet for this process and its performance are presented.

The possibility of vitrification is considered for the final treatment of the concentrated radioactive wastes from the Marcoule (irradiated uranium) and La Hague (irradiated uranium-molybdenum) centres. Three possible processes are described and discussed, as well as the results obtained from the operation of the corresponding experimental units using tracers.

A/65 Франция

## Переработка облученного топлива. Усовершенствование и дальнейшее развитие процесса экстракции растворителями

П. Фужера, А. Шесн

Дается описание усовершенствований, внесенных в обычный трибутилфосфатный процесс, а именно: концентрирование и очистка плутония экстракцией трибутилфосфатом с противотоком, использование установки для непрерывного осаждения оксалата плутония, кальцинирования оксалата и фторирования окиси.

Сообщается об изменениях, внесенных в процесс переработки облученных уран-молибденовых сплавов, в частности о растворении топлива и концентрировании растворов продуктов деления.

Метод экстракции растворителем используется также для переработки облученного плутониевого топлива, применяемого в реакторе-размножителе на быстрых нейтронах RAPSODIE. Описываются и обсуждаются схема технологического процесса переработки, первые экспериментальные результаты и проект опытной установки производительностью 1 кг/сутки.

В настоящее время для очистки плутония на установке по переработке облученного топлива в Ла-Аге предусматривается применение трилауриламины. Приводятся технологическая схема и ее особенности.

Для окончательной обработки концентрированных радиоактивных отходов ядерных цент-

ров в Маркуле (облученный уран) и в Ла-Аге (облученный уран-молибденовый сплав) предусматривается использовать остекловывание. Описываются и обсуждаются три возможных процесса, а также результаты эксплуатации соответствующих опытных установок на индикаторных растворах.

A/65 Francia

## Tratamiento de combustibles irradiados: Perfeccionamiento y ampliación del procedimiento de extracción mediante solventes

por P. Faugeras y A. Chesne

Se describen los perfeccionamientos introducidos en el procedimiento de extracción clásico mediante fosfato de tributilo, en particular: la concentración y purificación del plutonio por un ciclo de extracción a reflujo con fosfato de tributilo, el empleo de un dispositivo continuo de precipitación del oxalato de plutonio, de calcinación del oxalato y de fluoración del óxido.

Se exponen las modificaciones previstas para el tratamiento de aleaciones de uranio-molibdeno irradiadas, principalmente en lo que concierne a la disolución del combustible y a la concentración de las soluciones de productos de fisión.

El tratamiento mediante solventes se aplica también a los combustibles del reactor convertidor de plutonio (RAPSODIE). Se exponen y comentan el esquema de tratamiento, los primeros resultados experimentales y el proyecto de una instalación piloto de 1 kg de capacidad diaria.

En la instalación de tratamiento de La Hague, se prevé la utilización de trilaúrilamina en el ciclo de purificación del plutonio. Se exponen el esquema y las características del procedimiento adoptado.

Se proyecta recurrir a la vitrificación como tratamiento definitivo de los desechos radiactivos concentrados de los centros de Marcoule (uranio irradiado) y La Hague (uranio-molibdeno irradiado). Se describen y comentan tres posibles procedimientos, así como los resultados de explotación de las instalaciones correspondientes con elementos indicadores.



# The sol-gel process for the remote preparation and fabrication of recycle fuels

By D. E. Ferguson, O. C. Dean and D. A. Douglas\*

This paper describes the sol-gel process being developed at Oak Ridge National Laboratory (ORNL) and its application to the recycle of power reactor fuels. The sol-gel process, while developed primarily for recycle of thorium reactor fuels, because of its simplicity and flexibility, promises to become an almost universal method of preparing ceramic fuel materials for nuclear reactors. When compared with more conventional methods, the process has the advantages of simplicity, flexibility, easy control of the size and shape of product particles, a much lower calcination temperature required for densification, and superior adaptability to remote operation in a shielded facility. The last advantage is most important for recycle of  $^{233}\text{U}$  and thorium fuels where handling is complicated by the gamma activity from decay products of  $^{232}\text{U}$  and  $^{228}\text{Th}$ .

Initially, the sol-gel process was developed to produce an oxide powder suitable for vibratory compaction in metal tubes. This application has been successfully demonstrated on a 10 kg/day scale in the Kilorod Facility. More recently, the process has been adapted to the preparation of the carbides of thorium and thorium-uranium mixtures and to the production of microspheres.

The Babcock and Wilcox Company has installed the sol-gel process in their pilot plant for the production of Th- $^{233}\text{U}$  recycle fuels at Lynchburg, Virginia. They will use this process along with vibratory compaction for the recycle of thoria fuels containing  $^{233}\text{U}$  to reactors such as the Spectral Shift Control Reactor.

## SOL-GEL PROCESS FOR OXIDE POWDERS

The starting material for the sol-gel process is thorium nitrate in solution or crystalline form [1-3]. There are four steps (Fig. 1): (1) drying and denitration of the nitrate to oxide; (2) dispersion of the oxide to a hydrosol; (3) conversion of the sol to a gel by evaporation of the water; and (4) densification of the gel by calcination. The desired particle size or shape can be produced in the gel state and maintained in subsequent steps except for shrinkage during calcination. For mixed oxide preparation, the flowsheet shows

uranium added at the sol formation step. However, a satisfactory denitration product was obtained from mixed thorium-uranium nitrates with uranium contents of 10% or less. Thus, mixed fuels may be processed without separating the thorium and uranium.

The oxide for sol preparation is made from thorium nitrate by drying and denitration in an atmosphere of steam. This produces an oxide that is easily dispersible in water. The critical factors in this step are temperature, which must be closely controlled to prevent local overheating, and agitation, which must be sufficient to permit good contact of the oxide with the steam. This drying-denitration step has been performed on an engineering scale in a rotary calciner, which is a stainless steel drum of 14 in diameter and 31 in long that rotates inside a cylindrical 14 kW electrical heater. It has a tapered gas exit that serves as the charging and discharging port. The steam entrance and exit ports are baffled. Sufficient thorium nitrate is introduced to produce 15 to 20 kg of  $\text{ThO}_2$ , and the drum is heated to  $200^\circ\text{C}$  with about 150 l/min air flow. When this temperature is reached, the air is replaced with superheated steam at a rate of 5 kg/h, and the temperature is raised to  $475^\circ\text{C}$ . This usually requires about 3 h, and the denitrator is then held at  $475^\circ\text{C}$  with the small superheated steam purge for an additional 3 h. The product is a free-flowing powder, which is easily dispersible in very dilute nitric acid. More than a ton of this material has been produced with a residual nitrate concentration of  $0.03 \pm 0.01$  mole per mole of  $\text{ThO}_2$ . The specific surface area of this oxide is about  $80 \text{ m}^2/\text{g}$ , and the  $\text{ThO}_2$  crystal size, as determined by X-ray line broadening, is about  $70 \text{ \AA}$ .

The  $\text{ThO}_2$  product is dispersed in very dilute nitric

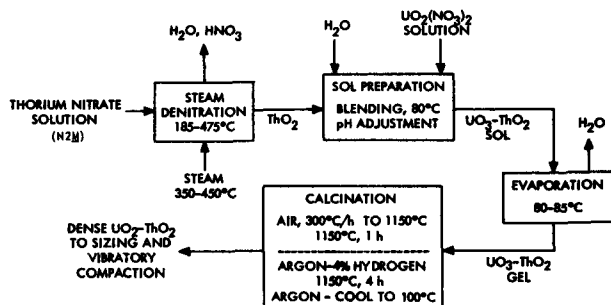


Figure 1. Schematic flowsheet for sol-gel process

\* Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.

Research sponsored by the SU Atomic Energy Commission under contract with the Union Carbide Corporation.

acid by agitation and digestion at 80°C for 1 hour. The conditions for forming a good sol of pure ThO<sub>2</sub> are not rigorous, a pH variation from 2.0 to 4.5, as measured on the sol, being satisfactory. Stable free-flowing sols can be prepared with up to 7M ThO<sub>2</sub>.

When uranium is added, the pH must be more closely controlled to obtain a uniform distribution of uranium in the thoria. Also, the mixed oxide sols above 2M in concentration tend to be viscous and difficult to handle. For preparing 97% ThO<sub>2</sub>-3% UO<sub>2</sub>, a measured amount of uranium, as dilute UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> solution, is added to a blend tank. Sufficient nitric acid is added to produce a total nitrate to ThO<sub>2</sub> mole ratio of 0.107, the ThO<sub>2</sub> added as a concentrated slurry, and the sol blended for 1 h at 80°C. A centrifugal pump recirculating the sol provides sufficient agitation. Under these conditions the uranium precipitates uniformly over the surface of the thoria crystals. After dispersion is complete, the pH is increased to 3.9 ± 0.1 by addition of 0.015-0.02 mole of NH<sub>3</sub> per mole of ThO<sub>2</sub> to stabilize the uranium oxide on the surface of the ThO<sub>2</sub> crystals during the subsequent evaporation to the gel.

The sol is evaporated to gel in shallow trays. The drying temperature is not critical, and sols can be dried in 12 to 24 h without boiling in an ambient temperature of 90-135°C. Upon reaching the solid state, the material breaks up into fragments, the size of which varies with the depth of material in the drying tray. With 0.75 in of 2M sol in the drying tray, the calcination product has been predominantly -6 + 20 mesh, which is suitable as the large fraction for vibratory packing in 0.5 in diam tubes. Fine particle-size

material has been obtained by grinding the gel in a ball mill for about 1 hour.

Densification of the thoria or mixed oxide is essentially complete in 1 h at 1150°C, with an oxide particle density usually of 9.9 g/cc or greater. In reaching this calcination temperature, a heating rate as high as 300°C/h may be used without harming the particles. For the mixed oxide, calcination in air gives a uranium oxide intermediate between UO<sub>2</sub> and U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. Stoichiometric UO<sub>2</sub> may be approached, in an inert atmosphere, but reduction is more rapid in an atmosphere containing some hydrogen. Therefore the material is heated to 1150°C in air, the furnace is then blanketed with argon - 4% H<sub>2</sub> for 4 h at 1150°C, and finally cooled down to about 100°C in argon. The final oxide approaches a homogeneous solid solution of UO<sub>2</sub> in ThO<sub>2</sub>. By adding PuO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> solution to the sol in the same manner as UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, mixed ThO<sub>2</sub>-PuO<sub>2</sub> may be prepared by the sol-gel process.

#### Mechanism of the sol-gel process

The sol-gel process produces ceramic particles of nearly theoretical density at temperatures much below the accepted sintering point. While a detailed understanding of the phenomenon is lacking, a qualitative description can be given. The ThO<sub>2</sub> used to make the sol is in the form of small crystals, about 70 Å diam, agglomerated into particles 40-100 μ diam. In this agglomerated condition, only about half the crystal surface area is exposed, as measured by nitrogen adsorption. However, dispersion in dilute nitric acid breaks down the oxide almost completely to the individual crystals, doubling the exposed surface area.

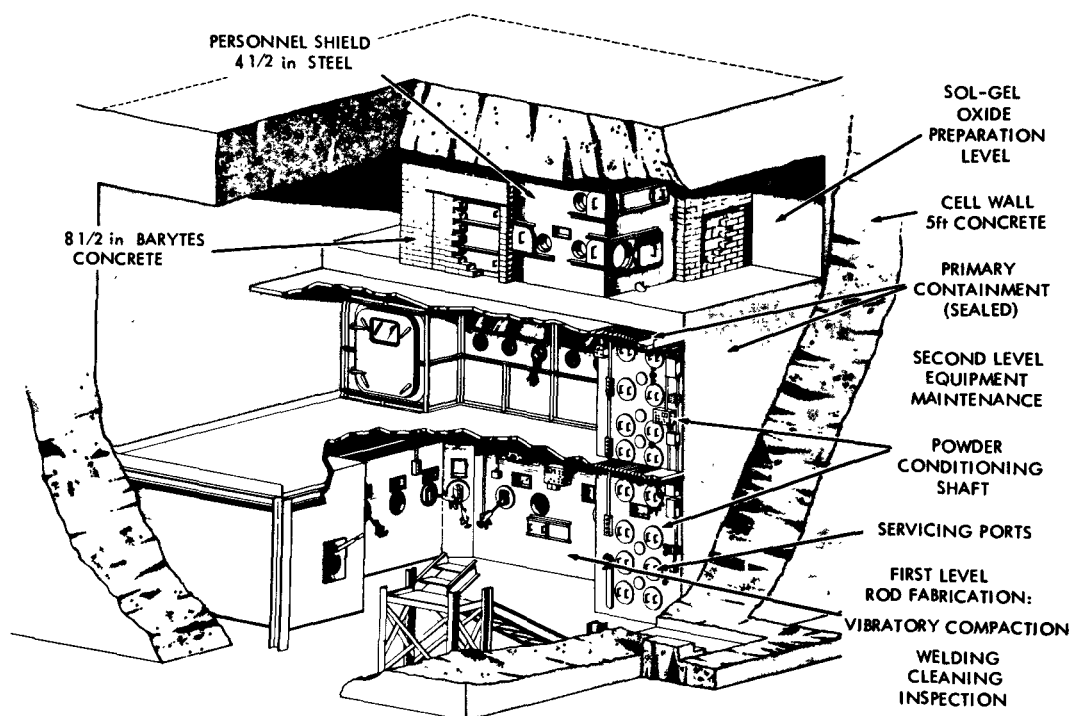


Figure 2. Kilorod Facility

As water is removed during evaporation, the crystals move more closely together until a solid form, the gel, is reached. The gel has a density of about 6 g/cc and is therefore about 55 % ThO<sub>2</sub> by volume. This is a remarkably close-packed form, which indicates a high degree of order in the packing of the crystals. As the temperature is increased to 560°C, most of the residual water and nitrate are lost and the density increases to about 7 g/cc. Up to this temperature, no change in crystal size is detectable [4]. However, at higher temperatures sintering begins, apparently by grain boundary diffusion with an activation enthalpy of 41.5 kcal/mole. Sintering is comparatively slow below 900°C, but is essentially complete in 1 h above 1000°C. When heating is rapid, there is little crystal growth until the temperature reaches 850–900°C, at which point the 70 Å crystals begin to grow very rapidly. The final ThO<sub>2</sub> crystal size in material calcined at 1150°C is about 5000 Å. Thus, the densification at low temperature in the sol-gel process would seem to be due to the orderly close-packed form of the crystals of ThO<sub>2</sub> in the gel which permits rapid and complete sintering by grain boundary diffusion in the vicinity of 1000°C.

#### KILOROD PROGRAM

The use of the sol-gel process and vibratory compaction to make fuel elements of oxide in metal tubes has been tested on an engineering scale in the Kilorod Program [5–7]. Nine hundred Zircaloy-clad rods,  $\frac{5}{8}$  in diam. by 42 in long, and 200 similar rods 19 in long, containing 97 % ThO<sub>2</sub>–3 % <sup>233</sup>UO<sub>2</sub>, were fabricated and are now being used in reactor lattice parameter studies at Brookhaven National Laboratory. The rods were manufactured at ORNL (Fig. 2) in a shielded fabrication line installed in an existing hot cell, which served as a secondary containment shell. The operators were protected by concrete and steel shielding, equivalent to 2 in of lead, installed on the sealed cubicles in which the process was performed. All sol-gel processing was done in a large cubicle on the third, or upper, level; the powder was sized in the vertical shaft connecting the three levels; and vibratory compaction, seal welding, cleaning, and inspection were performed in a series of cubicles on the ground level. A glove-box maintenance cubicle is on the second level.

The thoria feed was prepared in the rotary denitrator described previously and delivered to this facility in 10 kg batches. The <sup>233</sup>U was freed of chemical impurities and the decay products of <sup>232</sup>U by solvent extraction (see next section).

The sol-gel process equipment was designed to produce 10 kg of mixed oxide per day. The <sup>233</sup>U solution was accurately metered into the blend tank; the correct amount of ThO<sub>2</sub> was slurried in and blended, and the sol thus prepared was transferred to a tray dryer and evaporated at 90°C to a gel. The gel particles were calcined in an alundum crucible in a standard laboratory furnace remotely operated. Of the 1000 kg of mixed oxide produced in the program, all but one

10 kg batch, in which excess <sup>233</sup>U was inadvertently added, met all specifications. With this one exception, the product <sup>233</sup>U content was maintained at 3.00 + 0.05 %.

The powder was sized for vibratory compaction in standard laboratory equipment remotely operated. Two sizes were used in this program. The fraction with larger particle size, –6 + 16 mesh, was prepared by a jaw-crusher and classified on screens. The smaller particles, with a wide distribution of sizes averaging 140 μ, were prepared by grinding the powder in a ball mill for a prescribed length of time and were used without classification. The weight ratio of large fraction to fine fraction was 55 to 45. With this mixture, a compacted density of oxide in the Zircaloy tubes of 8.8 to 9.0 g/cc was routinely attained with a pneumatic vibrator, with a variation along the tube of less than 0.2 g/cc. After being filled, the tubes were tested for density variation with a gamma scan and were then sealed by welding, cleaned, and inspected. Under optimum conditions, 15 rods per day were produced as a routine. The facility operated at an over-all efficiency of 80 %.

#### Radiation levels in refabrication of <sup>233</sup>U fuels

The <sup>233</sup>U used in the Kilorod Facility contained about 40 ppm of <sup>232</sup>U. This uranium was purified, prior to use, by one cycle of solvent extraction with di-*s*-butylphenylphosphonate which removed more than 99.9 % of all the longer lived <sup>232</sup>U daughters, except for about 0.3 % of the <sup>212</sup>Pb. After purification, the high energy gamma activity, primarily <sup>208</sup>Tl, decreased for about 4 days, then began to increase as the <sup>228</sup>Th concentration built up. The <sup>233</sup>U was purified only at 3-week intervals because the solvent extraction facility (Thorex Pilot Plant) used was quite large compared to the 10 kg/day sol-gel operation, and the average times between purification and oxide preparation and rod fabrication were 15 and 19 days, respectively. With the shielding used, equivalent to 2 in of lead, the average exposure to the operators was 100 mrem/week to the hands and 20 mrem/week to the whole body, about one-fifth the allowable weekly dose. With weekly chemical purification, the average elapsed times would be 7.5 and 12 days, respectively, and on a 10 kg/day scale, feed containing 500 ppm of <sup>232</sup>U could be processed in a similar facility, whereas only 50 ppm could be tolerated with only the shielding provided by the equipment and containment. In a plant operating semicontinuously, so as to minimize hold-up times in all steps, the average elapsed times could be decreased to about 4.5 days and 6 days, respectively. Then <sup>233</sup>U containing 600 ppm of <sup>232</sup>U could be processed with 2 in of lead shielding. Such a design would be reasonable for a plant with, for example, a capacity of 100 kg of oxide per day.

In the Kilorod Program the solids-handling equipment and cubicles were decontaminated effectively with a vacuum cleaner and chemical treatment was not needed. This is contrary to previous experience with ceramic-grade ThO<sub>2</sub> powders, which were

difficult to remove from surfaces. The dissimilarity is attributed to the refractory nature of the sol-gel oxide product. This experience indicates that equipment can be maintained in unshielded or lightly shielded glove boxes after relatively easy decontamination.

#### IN-PILE EVALUATION OF SOL-GEL OXIDES FOR PACKED POWDER FUEL RODS

A study is being conducted [2, 7-9] to (a) determine if the sol-gel oxide meets the basic performance requirements of a nuclear fuel and if variations in the oxide manufacturing process affected the irradiation performance; (b) compare the sol-gel fuel with the arc-fused product; (c) learn how vibratorily compacted powders behave under irradiation and correlate their performance with that of pressed and sintered pellets; and (d) establish the maximum performance characteristics of the vibratorily-compacted sol-gel fuel. The sol-gel oxide has been shown to meet nuclear requirements; the other portions of the study are in progress.

Early materials were irradiated in experiments at the Materials Test Reactor and at the NRX Reactor at Chalk River. The total fuel exposure was rather low, ranging from 4000 to 18000 MWd/ton of uranium and thorium. The heat ratings were modest, the  $\int_{T_0}^{T_c} Kd\theta$  ranged from 18 to 45 W/cm, but are roughly equivalent to those of pressurized-water power reactors now operating in the United States. Very little fission gas was released in these tests; from 2.5 to 4 % of the  $^{85}\text{Kr}$  produced was measured in post-irradiation examination. The only change in the fuel observed by metallographic examination was the appearance of a second phase not observed in the control specimens. From numerous tests of these types, we concluded that the sol-gel fuel is an excellent nuclear material; that it is equivalent in performance to arc-fused material; and that the irradiation behaviour was not sensitive to

small variations in the processing steps. Several specimens have been irradiated to 75000 MWd/ton with no detrimental results, and even higher exposures are now being attained.

Experiments to examine the behaviour of sol-gel material at high heat ratings were conducted in the Oak Ridge Research Reactor under the following conditions: cladding temperature 260 to 705°C, peak  $\int_{T_0}^{T_c} Kd\theta$  from 50 to 60 W/cm and a maximum burn-up to 5200 MWd/ton. Sintering occurred in each fuel rod, but columnar grains and lenticular voids were found in only one of the capsules. Comparison of these structures with those found in irradiated  $\text{UO}_2$  indicates that a similar structure in powder-packed  $\text{UO}_2$  would be produced at a peak value some 10 W/cm lower. Fig. 3 is a photomicrograph showing cross sections at the peak burn-up region of two specimens exposed at different temperatures. In the upper sample, a temperature of 1925°C was recorded at the center, and sintering across 75 % of the fuel region is apparent. The center of the lower specimen was only 1425°C and no change in the sol-gel oxide is apparent. The fuel was irradiated to about 5000 MWd/ton of uranium plus thorium, and fission gas release was about 18 %. All these results indicate that thoria-based nuclear fuels are superior in thermal performance to pure uranium and that the fuels produced by the sol-gel process have excellent capabilities.

In summary, the results of this over-all study suggest that vibratorily compacted thoria-base fuels produced by the sol-gel process have excellent irradiation properties. The full extent of their capabilities is still being explored. Results support those at Hanford and elsewhere that vibratory compaction to achieve a uniformly dense fuel column in a metal tube is an economical and controllable fabrication technique. Irradiation tests extending to over 75000 MWd/ton burn-up and two years of reactor exposure, and tests at

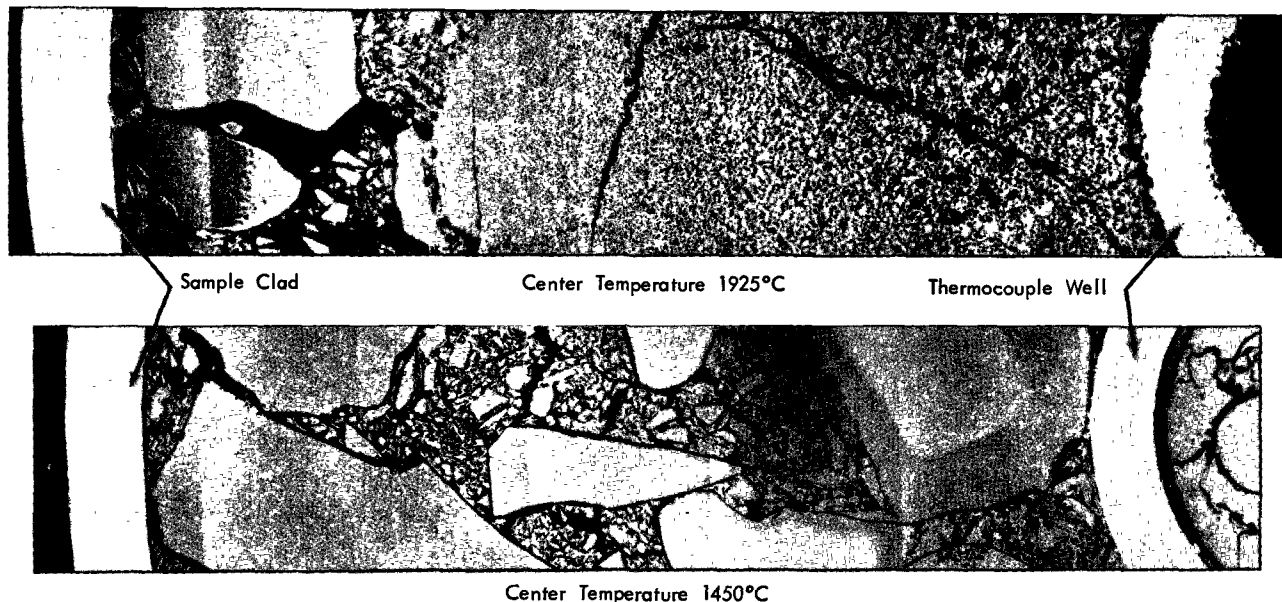


Figure 3. Cross section of irradiated sol-gel oxide capsules

heat ratings of 100 W/cm have failed to reveal any operating deficiencies. No marked differences have been noted in performance of vibratorily compacted fuel pins as compared to pins containing pellets.

### PREPARATION OF MICROSPHERES OF OXIDES AND CARBIDES

In a more recent development, the sol-gel process is being adapted to the preparation of microspheres of the oxide or carbides of thorium or mixed thorium-uranium [7]. Particle diameters can be closely controlled and varied between 50 and 2000  $\mu$ . For the preparation of carbide, high surface-area channel black carbon is blended with the oxide sol in a carbon-to-metal atom ratio of 3.4-4.4 to 1, according to whether the desired product composition is monocarbide or dicarbide.

#### Preparation of sols for microsphere formation

Oxide sols are prepared by a procedure generally similar to that described above. The important difference imposed by their use in forming microspheres is that higher oxide concentrations, 3 to 5 moles/litre, are required. That, in turn, requires closer control of sol conditions to avoid excess viscosity.

For the preparation of carbides, fine-particle-size carbon (channel black) is blended at high shear with a 2M oxide sol at room temperature. This is followed by mild agitation at 55°C for 30 min to produce a suitably stable homogeneous suspension. The preparation of dicarbides requires that 4.4 moles of free carbon per mole of metal be added to the sol to react with oxygen and nitrate and provide 2 moles of carbon per mole of U plus Th. The high solids content enhances the non-Newtonian properties of the sol and increases yield stress and apparent viscosity. The sols must be sheared mechanically to promote stability and homogeneity with respect to U/Th and carbon metal/atom ratios. Sols prepared by this general procedure were used to make microspheres of uranium-thorium dicarbide having diameters of 30 to 1000  $\mu$  and containing 0 to 20 at. % uranium. The channel black carbons used had particle sizes of 90 to 290 Å, crystallite sizes of

10 to 40 Å, specific surface areas for nitrogen adsorption of 100 to 1100 m<sup>2</sup>/g, and 5 to 16 % of a highly oxidized component volatile at 1000°C in argon.

#### Preparation of microspheres

The formation of microspheres of oxide or carbide is accomplished by dispersing the sol into an immiscible organic solvent, such as 2-ethylhexanol. This solvent partially dehydrates the sol droplets by extracting water, producing rigid gel microspheres. This operation is carried out in a spray column (Fig. 4). The sol is introduced through a small jet into a flowing stream of solvent whose linear flow rate is slightly greater than that of the sol. The sol is thus stripped off the jet into uniform-sized droplets, which gel in the column while suspended by an upflow of solvent. As water is extracted, the droplets increase in density. The column is tapered so that the solvent velocity decreases from the bottom to the top of the column, compensating for the increase in settling velocity of the spheres as they become dense. Approximately 10 % of the wet solvent effluent from the column is diverted and dried before being returned to the process. Water extraction removes only enough water to cause gelation. Before successful calcination of the gels to dense strong spheres, more water and much of the adhering solvent must be removed under mild drying conditions. Two hours drying in vacuum at 40°C or 16 h in air at 60 to 70°C is optimum.

After drying, oxide microspheres are calcined as previously described. The oxide-carbon gel is converted to dicarbide microspheres by heating in a vacuum or in a stream of argon for 6 h at 1750°C. Rates for conversion of thoria and mixed thoria-uranium to the corresponding dicarbides were investigated at temperatures from 1445 to 1750°C for carbon/metal atom ratios from 4.3 to 6.8 (excess carbon) and U/Th atom ratios of 0 to 0.05. Samples were slowly heated under vacuum to 1200°C and held at that point until gas evolution was negligible. The sample was then raised to the reaction temperature and the volume of CO gas evolved was measured. An Arrhenius plot of the data indicates an apparent activation energy of 112 kcal/mole of ThO<sub>2</sub> for conversion to thorium dicarbide between 1718 and 2023°K. Excess carbon up to 170 % of the stoichiometric requirement for forming ThC<sub>2</sub> and the presence or uranium up to 5 at. % had no significant effect on reaction rates.

#### Properties of microspheres

Microspheres of ThO<sub>2</sub> and ThO<sub>2</sub>-UO<sub>2</sub> prepared by the sol-gel process show excellent size uniformity, surface smoothness, and sphericity (Fig. 5). These spheres can be coated with pyrolytic carbon with no detectable reaction between the oxide and coating, as shown by the polished cross section in Fig. 5. The density of coated microspheres is very near theoretical, and a force of about  $5 \times 10^6$  dynes is required to crush one such sphere. The coated oxide spheres have shown

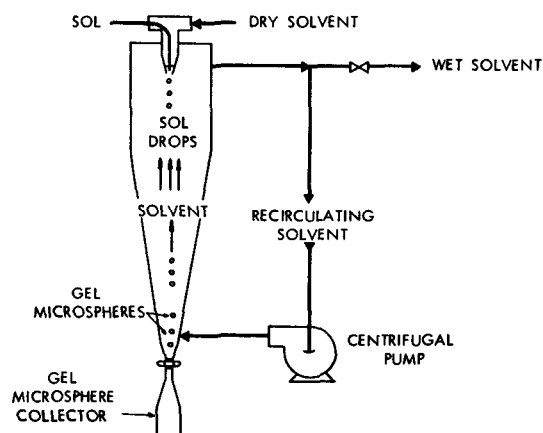


Figure 4. Schematic of sol-gel microsphere preparation

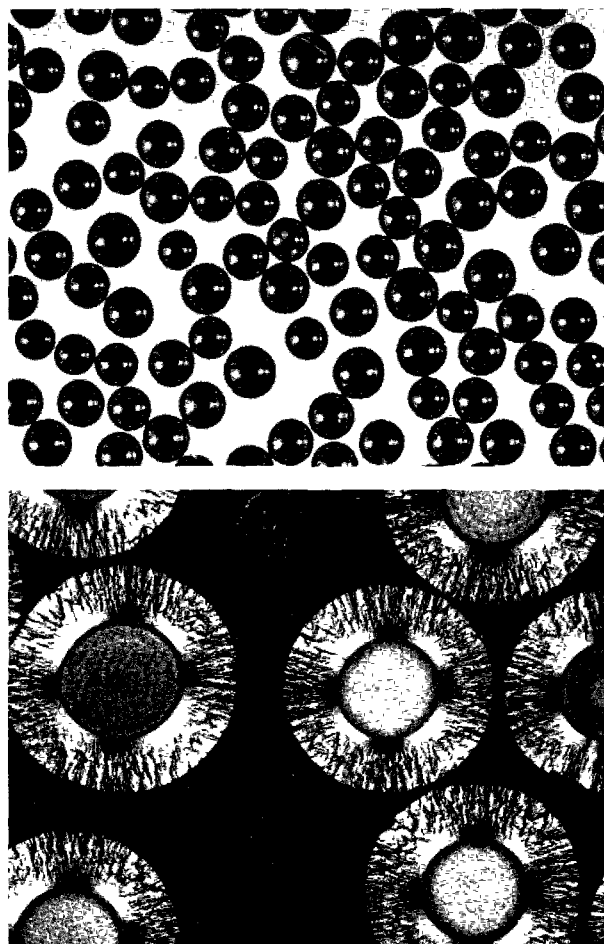


Figure 5. Above:  $\text{ThO}_2$  microspheres coated with pyrolytic carbon; Below: Polished cross section of same spheres at higher magnification

satisfactory stability when heated to  $1700^\circ\text{C}$  (above temperatures expected in power reactor fuel), and for short irradiation periods. Long irradiation tests are not yet complete. The dicarbide microspheres are less dense than the oxides, with porosity ranging from 10 to 35 % of the sphere volume. The density was decreased from 90 down to 65 % of theoretical by increasing free carbon content, and increased by increasing surface area of the carbon used. The measured ratio of carbon to metal atoms (1.96 for  $\text{ThC}_2$ ) indicated that conversion to carbide was complete. Laboratory and in-pile irradiation evaluations of these materials are now in progress.

#### DEVELOPMENT OF INTEGRATED FUEL CYCLES FOR THORIUM-URANIUM FUELS

The Thorium-Uranium Fuel Cycle Development Facility [10] is being built to provide shielded space

for the engineering-scale development of integrated fuel cycle technology. This includes space for chemical processing of spent reactor fuel, fuel material preparation, and fuel element fabrication.

The facility is to be a  $3\frac{1}{2}$  story structure having a gross building floor area, excluding hot cells, of approximately 33000 square feet and a gross hot cell area of 5500 square feet. The estimated cost of the facility including both building and process equipment is \$7275000. The shielded process cell system will consist of four cells arranged in a line, each of which is 20 ft wide with the length varying from 16 to 41 ft. The first cell is intended for chemical processing, the next two for fuel preparation and fabrication, and the fourth for inspection. Each cell is shielded by  $5\frac{1}{2}$  ft of normal concrete. The two central cells will have a 30 ft inside height. Two shielded service cells will be provided; the first will be used as a radiation lock and for decontamination of used equipment; the second will be used for storage of used equipment, which is to be re-used at some future date. Entry of large equipment to the two central cells will be through an equipment air lock and a glove maintenance area, both of which are unshielded. Transfer of large equipment items into and from the two central process cells will be by means of an overhead remote crane system. The two central cells will be remotely operated and maintained, whereas the chemical processing cell is to be constructed so that it can be maintained either by direct or by remote techniques. In addition, television equipment will be provided to permit visibility in areas which cannot be seen through the windows.

The initially installed process equipment will fabricate oxide-filled fuel rods by the sol-gel vibratory compaction processes. Less than half the available cell space will be occupied by this fabrication line. The remaining space will be available for installation of coated particle fuel fabrication equipment, and chemical process equipment lines for future work on integrated fuel cycles. This facility is scheduled for completion in 1967.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

This paper is based on the work of many persons. The authors would especially like to recognize the following staff members of ORNL for their many important contributions: R. E. Brooksbank, S. D. Clinton, F. L. Culler, W. S. Ernst, P. A. Haas, C. C. Haws, A. R. Irvine, J. L. Kelly, A. T. Kleinstaubler, M. H. Lloyd, A. L. Lotts, K. H. McCorkle, J. P. Nichols, S. A. Rabin, J. D. Sease, J. W. Snider, W. C. Thurber, J. W. Ullmann, J. E. Van Cleve, and the analytical chemistry groups under the supervision of L. T. Corbin; and also F. W. Davis of the Babcock and Wilcox Company, and M. E. Wadsworth at the University of Utah.

## REFERENCES

1. Ferguson, D. E., Arnold, E. D., and Ernst, W. S. Jr., *Preparation and Fabrication of ThO<sub>2</sub> Fuels*, II Ciclo Combustibile U-Th, VI Congresso Nucleare di Roma, 13-15 June 1961, p. 513.
2. Ferguson, D. E., *Status and Progress Report for Thorium Fuel Cycle Development for Period Ending December 31, 1962*, USAEC report ORNL-3385 (1963).
3. Dean, O. C., Haws, C. C., Snider, J. W., and Kleinstuber, A. T., *The Sol-Gel Process for Preparation of Thoria Base Fuels*, Proceedings of the Thorium Fuel Cycle Symposium, Gatlinburg, Tennessee, 5-7 December, 1962, USAEC report TID 7650, Vol. 2, p. 519 (1963).
4. Wadsworth, M. E., Department of Metallurgy, University of Utah, Salt Lake City, private communication (1964).
5. Lotts, A. L., Sease, J. D., Brooksbank, R. E., Irvine, A. R., and Davis, F. W., *The Oak Ridge National Laboratory Kilorod Facility*, Proceedings of the Thorium Fuel Cycle Symposium, Gatlinburg, Tennessee, 5-7 December, 1962, USAEC report, TID 7650, Vol. 1, p. 351 (1963).
6. Dean, O. C., Brooksbank, R. E., and Lotts, A. L., *A New Process for the Remote Preparation and Fabrication of Fuel Elements Containing Uranium-233 Oxide—Thorium Oxide*, Symposium on Manufacture of Fuel Elements of Ceramic Type for Power Reactors, within the Eighth Nuclear Congress, CNEN, Rome, 19-20 June, 1963; USAEC report ORNL-TM-588.
7. Wymer, R. G., and Douglas, D. A., et al., *Status and Progress Report for Thorium Fuel Cycle Development for Period Ending December 1963*, USAEC report ORNL-3611, in press.
8. Rabin, S. A., Osborne, M. F., Clinton, S. D., and Ullmann, J. W., *Thorium Fuel Cycle Irradiation Program at the Oak Ridge National Laboratory*, Proceedings of the Thorium Fuel Cycle Symposium, Gatlinburg, Tennessee, 5-7 December, 1962, USAEC report TID 7650, Vol. 2, p. 643 (1963).
9. Rabin, S. A., Clinton, S. D., and Ullmann, J. W., *Irradiation of Non-sintered ThO<sub>2</sub>-UO<sub>2</sub> and ThO<sub>2</sub>-PuO<sub>2</sub> Fuel Rods for Power Reactor Applications*, Proceedings of the Powder-Filled UO<sub>2</sub> Fuel Element Symposium, Worcester, Mass., 5-6 November, 1963.
10. Irvine, A. R., and Lotts, A. L., *The Thorium Fuel Cycle Development Facility Conceptual Design*, Proceedings of the Thorium Fuel Cycle Symposium, Gatlinburg, Tennessee, 5-7 December, 1962, USAEC report TID 7650, Vol. 1, p. 333 (1963).

## ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/237 Etats-Unis d'Amérique

## Le procédé sol-gel pour la préparation et la fabrication à distance des combustibles recyclés

par D. E. Ferguson et al.

Le procédé sol-gel transforme les solutions de nitrates des produits provenant du traitement par extraction aux solvants des combustibles de réacteur irradiés en matériaux combustibles utilisables pour une fabrication à distance en quatre étapes simples et économiques. Ces étapes sont: la dénitration pour obtenir un oxyde réactif; la dispersion de cet oxyde dans l'acide nitrique dilué pour former un hydrosol; la gelation par évaporation ou extraction de l'eau du sol; et la calcination pour obtenir la forme finale céramique désirée. Le procédé peut produire les oxydes ou les carbures de thorium, d'uranium, ou de plutonium. Il peut donner une poudre susceptible d'être compactée par vibration dans des tubes métalliques, ou des microsphères qui seront ensuite enrobés et utilisés dans des réacteurs à haute température refroidis au gaz. En raison de cette souplesse, le procédé sol-gel promet de devenir une méthode pratiquement universelle pour la préparation de matériaux combustibles céramiques pour réacteurs.

L'utilisation la mieux au point dans le programme est la préparation d'oxyde mixte thorium-uranium 233 que l'on charge dans des tubes de combustible par compactage par vibration. On a préparé une tonne de ce combustible qui a été chargé dans 1000 tubes de Zircaloy, de 40 pouces (101,6 cm) de long et 0,5 pouce

(1,27 cm) de diamètre dans l'installation Kilorod du Laboratoire national d'Oak Ridge. Cette installation comprend des appareils protégés et télécommandés pour la préparation de particules denses de ThO<sub>2</sub>/UO<sub>2</sub> par le procédé sol-gel, le conditionnement de la poudre par broyage et tri en fonction de la taille, le chargement par compactage par vibration dans les tubes de Zircaloy, et la soudure et le contrôle de l'élément terminé. Une fois les difficultés mécaniques initiales surmontées, l'installation a fonctionné régulièrement à 90 % de la capacité nominale, moins de 3 % des éléments nécessitant un recyclage pour défauts de densité. Cette installation, qui est notre première installation télécommandée, intégrée pour la préparation et la fabrication de combustible a précédé l'installation de recyclage de combustible thorium-uranium actuellement en construction pour la mise au point de procédés intégrés de recyclage du combustible.

De l'analyse des niveaux de rayonnement observés dans l'installation Kilorod, on peut conclure qu'à l'échelle de lots de 10 kg, on peut fabriquer en sécurité des éléments combustibles pour réacteur contenant de l'uranium 233 contaminé par environ 500 ppm d'uranium 232, en utilisant une protection d'environ 2 pouces (5 cm) de plomb. Cependant, l'assemblage final de la grappe combustible, le travail à plus grande échelle, ou des niveaux plus élevés de contamination par l'uranium 232 nécessiteront une protection complète et la télécommande.

Un programme d'essai d'irradiation est en cours sur des combustibles en oxyde de thorium sol-gel, compacté par vibration. Les résultats indiquent que cette forme de combustible convient pour l'utilisation dans

des réacteurs de puissance. Des irradiations jusqu'à 18000 MWj/t à des flux thermiques peu élevés, correspondant à une valeur de  $\int_{T_0}^{T_c} Kd\theta$  de 18 à 45 W/cm, n'ont produit que des changements négligeables dans l'oxyde. Plusieurs échantillons ont été irradiés sans dommage jusqu'à 75000 MWj/t. A des flux thermiques plus élevés correspondant à des pics de valeur de  $\int_{T_0}^{T_c} Kd\theta$  de 50–60 W/cm et des taux de combustion maximaux de 52000 MWj/t, on observe une recristallisation et un frittage de l'oxyde, mais sans effet nuisible notable. Le dégagement des gaz de fission de l'oxyde sol-gel est comparable au dégagement à partir d'oxyde fondu.

Un progrès récent est l'adaptation du procédé sol-gel à la préparation de microsphères d'oxydes ou de carbures de thorium ou de thorium et uranium. En introduisant du carbone en fines particules dans le sol d'oxyde, on peut préparer un gel mixte oxyde-carbone; après séchage, celui-ci peut être converti, par chauffage dans l'argon à 1750°C environ, en carbure de haute pureté. On a ainsi préparé du dicarbure mixte de thorium-uranium d'une densité convenable et d'une pureté suffisante pour l'utilisation comme combustible de réacteur.

A/237 США

### Золь-гель процесс для дистанционного изготовления регенерированного топлива

Д. Э. Фергусон *et al.*

Золь-гель процесс разработан для превращения продуктов нитратных растворов, полученных при экстракции растворителем отработанного реакторного топлива, в сырье для дистанционного изготовления топлива четырьмя несложными и недорогими методами: денитрование для получения реактивной окиси; диспергирование этой окиси в разбавленной азотной кислоте для образования гидрозоля; желатинирование полученного гидрозоля путем испарения или извлечения из него воды и, наконец, прокаливание для получения желаемой конечной керамической формы. Золь-гель процесс можно использовать для изготовления как окисей, так и карбидов тория, урана и плутония. Этим методом можно получать порошки, пригодные для заполнения металлических трубок методом вибрационного уплотнения, а также микрогранулы, пригодные для последующего покрытия оболочкой и употребления в высокотемпературных реакторах с газовым охлаждением. Благодаря такой широкой применимости золь-гель процесс обещает стать почти универсальным методом изготовления керамических вилов реакторного топлива.

Наиболее важным этапом в нашей программе

развития этого процесса является получение смешанной окиси тория и урана-233 для заполнения трубок с последующим вибрационным уплотнением порошка. В Окриджской национальной лаборатории изготовили одну тонну этого вещества и заполнили им 1000 трубок длиной 101,6 см и диаметром 12,7 мм установки «Килород». Эта экранированная установка с дистанционным управлением предназначена для изготовления плотных частиц смеси  $\text{ThO}_2/\text{UO}_2$  по методу золь-гель. Полученный порошок измельчают и сортируют по размерам, затем порошком заполняют трубки из циркалоя и уплотняют вибрационным методом, трубки заваривают и подвергают конечной инспекции. После устранения первоначальных механических затруднений производительность установки составила 90% от расчетной, при этом на дополнительную переработку вследствие недостаточного уплотнения пришлось сдать только 3% изготовленных элементов. Описанная установка является первой системой с дистанционным управлением, предназначенной для изготовления топлива из тория и урана. Она является предшественницей топливно-регенерационной системы, строящейся в настоящее время для совершенствования процессов переработки смесей окиси тория и урана.

Анализ уровней излучения, наблюдаемых в установке «Килород», показывает, что при загрузке 10-килограммовых партий достаточная безопасность изготовления топливных стержней из  $\text{U}^{233}$ , содержащих около 0,05%  $\text{U}^{232}$ , достигается при установке свинцового экрана толщиной 50,4 мм. Однако при окончательной сборке топливных стержней, работе с более значительными партиями топлива или при наличии более высокого содержания  $\text{U}^{232}$  требуется полная экранировка и управление на расстоянии.

В настоящее время проводятся испытания вибрационно-уплотненного топлива из окиси тория, полученного золь-гель методом. Авторы установили, что этот вид топлива вполне подходит для употребления в энергетических реакторах. Скорость выгорания 18000  $\text{Mвт} \cdot \text{сутки/т}$  при максимальной скорости тепловыделения  $\int_{T_0}^{T_c} kd\theta$  от 18 до 45  $\text{вт/см}$  производит лишь незначительные изменения в окиси. Облучение в капсулах позволяет достичь выгорания 75000  $\text{Mвт} \cdot \text{сутки/т}$ . При скорости тепловыделения  $\int_{T_0}^{T_c} kd\theta$  50–60  $\text{вт/см}$  и максимальном выгорании 52000  $\text{Mвт} \cdot \text{сутки/т}$  наблюдается перекристаллизация и спекание окиси, но без заметных дефектов. Выделение газообразных продуктов деления в окисях, полученных золь-гель методом, сравнимо с газовыделением плавленной окиси.

К последним разработкам относится применение золь-гель процесса для получения микро-сфер окисей или карбидов тория или смеси



тория с ураном. Гель смеси окиси тория и углерода можно получить путем введения мелких частиц углерода в золь окиси. После сушки такие гели могут вступить в реакцию в аргоне при температуре около 1750°С с выходом высококачественного карбида. Этим методом были получены смешанные дикарбиды тория и урана, плотность и чистота которых достаточны для их использования в качестве реакторного топлива.

A/237 Estados Unidos de América

### Aplicación del proceso sol-gel a la preparación y elaboración a distancia de combustibles recirculados

por D. E. Ferguson *et al.*

Se describe un procedimiento sencillo y económico basado en el proceso sol-gel, que transforma los nitratos solubles obtenidos por tratamiento del combustible nuclear agotado mediante extracción por disolventes, en materiales adecuados para la elaboración a distancia. Los pasos a seguir son los cuatro siguientes: obtención de un óxido reactivo por desnitrificación; dispersión de este óxido en ácido nítrico diluido para formar un hidrosol; transformación del sol en gel por evaporación o desecación; calcinación para obtener la forma cerámica deseada. Por este procedimiento se pueden obtener óxidos o carburos de torio, uranio o plutonio, tanto en forma de polvo para el llenado de tubos metálicos por vibración como en microsferas que, después de recubiertas, puedan utilizarse en reactores de alta temperatura refrigerados por gas. El proceso sol-gel, debido a su flexibilidad, está llamado a constituir el método casi universal de preparación de materiales cerámicos para el combustible de los reactores.

La aplicación más reciente de los trabajos en curso es la preparación de una mezcla de óxidos de torio y uranio-233 para rellenar, por vibración, tubos de elementos combustibles. Una tonelada de este material se ha empleado para cargar 1000 tubos de Zircaloy de 40 in (101,6 cm) de longitud y  $\frac{1}{2}$  in (1,27 cm) de diámetro en la instalación Kilorod del Laboratorio Nacional de Oak Ridge, que cuenta con equipo maniobrable a distancia para la preparación de la mezcla de ThO<sub>2</sub>-UO<sub>2</sub> mediante el proceso sol-gel, pulverización del material, clasificación del mismo y

carga de los tubos de Zircaloy por vibración, así como soldadura e inspección del elemento terminado. Después de corregir algunas dificultades mecánicas iniciales, la instalación funciona normalmente al 90 % de su capacidad con menos del 3 % de elementos devueltos por defectos de densidad. La instalación en cuestión, que es la primera en su género maniobrada a distancia para la preparación y elaboración integral de combustible, constituye el prototipo en el que ha de basarse la futura instalación integral del ciclo de combustible torio-uranio actualmente en construcción.

El examen de los niveles de radiación observados en la instalación Kilorod indica que pueden elaborarse sin riesgo partidas de 10 kg de barras de combustible conteniendo <sup>233</sup>U contaminado con unas 500 partes por millón de <sup>232</sup>U, utilizando simplemente la protección de un blindaje de plomo de unas 2 in de espesor. Sin embargo, el montaje final de los grupos de elementos combustibles, la producción en gran escala o niveles más elevados de contaminación por <sup>232</sup>U, requerirán un blindaje total y manipulación e distancia.

Actualmente se llevan a cabo ensayos de irradiación sobre material de óxido de torio obtenido por el proceso sol-gel y compactado por vibración, indicando los resultados que se trata de una forma adecuada para su utilización en reactores de potencia. Con irradiaciones de hasta 18000 MWd/ty modesto grado de calentamiento (la  $\int_{T_0}^{T_c} K d\theta$  osciló entre 18 y 45 W/cm) sólo se han producido cambios insignificantes en el óxido, y en probetas actualmente en irradiación se han alcanzado grados de combustión de 75000 MWd/t sin resultados perjudiciales. Para grados de calentamiento más altos (el máximo de  $\int_{T_0}^{T_c} K d\theta$  osciló entre 50 y 60 W/cm) y un quemado máximo de 52000 MWd/t, se observa una recristalización y sinterización del óxido pero aparentemente sin efectos perjudiciales. Por otra parte, el escape de gases del óxido obtenidos según el proceso sol-gel es comparable al escape de gases de los óxidos obtenidos por fusión.

Un progreso reciente es la adaptación del proceso sol-gel a la preparación de microsferas de los óxidos o carburos de torio e de una mezcla de torio y uranio. Añadiendo partículas muy finas de carbón al óxido en forma de sol se puede preparar un gel, mezcla de óxido y carbón, que, después de desecada, puede dar un carburo de elevada pureza calentando en atmósfera de argón a unos 1750°C. De esta manera se ha preparado una mezcla de carburo doble de torio y uranio de densidad y pureza suficientes para su empleo como combustible nuclear.

# Advances in aqueous processing of power reactor fuels

By F. L. Culler, Jr., and R. E. Blanco\*

The development of aqueous reprocessing methods in the United States for fuels and for the recovery of valuable radioactive materials has reached the stage of either pilot plant or production plant use during the past six years. These methods provide promise of overall processing capability of great diversity and relative simplicity. The separation processes used are organic solvent extraction and ion exchange and are based primarily on the well-established production processes employing tributyl phosphate (Purex, Thorex, TBP-25) for recovery of fissionable and fertile material.

For special recovery processes involving fission products, isotopes of plutonium, special heavy isotopes in the atomic mass range above 242 and  $^{233}\text{U}$ , protactinium, and neptunium, techniques using ion exchange resins, amine solvents, neutral phosphate extractants and inorganic adsorbents have been developed. The stability of organic solvents and diluents has been intensively investigated. Stable solvents or solvent purification systems can be used to assure operability in high radiation fields.

The applied effort for reprocessing power reactor fuels has concentrated on the development of feed dissolution and preparation methods. Although many fuel types exist, the principal load will come from metal clad ceramic core fuel. About 80% of the 5000 MW(e) stationary nuclear generating capacity installed or being built in the United States uses this type of fuel and contributes over 90% of the fuel load. Stainless steel clad partially enriched  $\text{UO}_2$  is most widely used, with Zircaloy-2 clad  $\text{UO}_2$  accounting for only 7% of the total. Reactors using fully enriched fuel, such as U-Al, U-Zr, or  $\text{UO}_2$ -stainless steel cermets, account for a small fraction of the total fuel load.

Only a cursory description of recent developments is possible in this paper. An abbreviated summary of dissolution and separations processes containing additional information was published recently [1]. A tabular summary is given in Table 1. Of necessity, the authors have made an arbitrary selection of topics for further discussion in this paper. Much of the work done at Brookhaven, Hanford, Phillips Petroleum Company (hereafter called Idaho), Nuclear Fuel Services, Argonne, Berkeley, Los Alamos and ORNL could not be included in the paper or bibliography. We wish to acknowledge specific contributions from Savannah River, Idaho, and Hanford.

## PROCESSES FOR POWER REACTOR FUELS

### Shear-leach

For metal clad ceramic core fuels the most useful feed preparation process appears to be shear-leach (or chop-leach) [2]. In the shear-leach process, spent fuel assemblies are dismantled by sawing off end fittings, sheath, and tube sheets. The resulting tubular array is sheared, segments of tubes collected in a perforated basket, and batch leached, using boiling nitric acid or Thorex dissolvent (Figs. 1 and 2). The empty cladding hulls are monitored, then sent to underground waste storage. The leached product is recovered by solvent extraction. The empty pieces of cladding can be stored as a solid waste at a cost at least 20 times cheaper than its liquid counterpart [3].

A 250-ton prototype shear was designed, fabricated of stainless steel, and successfully demonstrated with prototype assemblies (Fig. 3). Conditions for successful batch leaching of sheared fuel in a perforated basket have been determined but not optimized (Table 2).

The shear-leach process at present is applicable to first and second generation stainless steel clad or Zircaloy-2 clad fuels containing  $\text{UO}_2$  or  $\text{UO}_2\text{-ThO}_2$ ; processing of stainless steel clad sodium or NaK-bonded U-Mo or UC fuels has not been evaluated.

Dejacketing of the SRE Core-I fuel was accomplished, but none of the three dejacketing methods evaluated appeared to be sufficiently versatile to accommodate abnormal fuel and thus cannot be guaranteed as reliable methods for liquid-metal-bonded fuel [28]. Shearing and leaching of this fuel probably can be accomplished if the bulk of the liquid metal bonding agent is withdrawn prior to the shearing step.

### Zirflex and Sulfex processes

These processes for aqueous decladding of Zircaloy-2 or stainless steel clad  $\text{UO}_2$  or  $\text{ThO}_2\text{-UO}_2$  were successfully demonstrated at ORNL on a laboratory scale at irradiation levels as high as 28 200 MWd/ton [14]. Zircaloy jackets were dissolved in boiling  $6M \text{NH}_4\text{F}-1M \text{NH}_4\text{NO}_3$ . Stainless steel jackets were dissolved in refluxing  $4M \text{H}_2\text{SO}_4$ . Many stainless tubes were initially passive to acid attack after irradiation and required contact with a less noble metal (steel wool, iron rod) to initiate the decladding reaction. Losses of uranium and plutonium to the decladding solution were about 0.05% in both processes for  $\text{UO}_2$

\* Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.

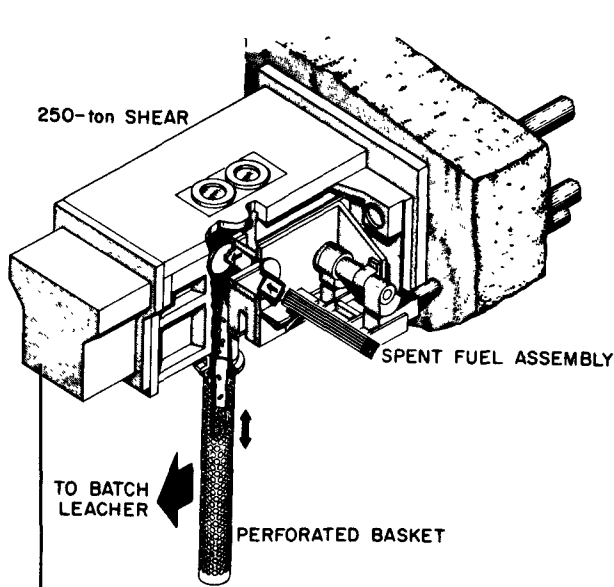


Figure 1. Shearing and leaching of spent nuclear fuels

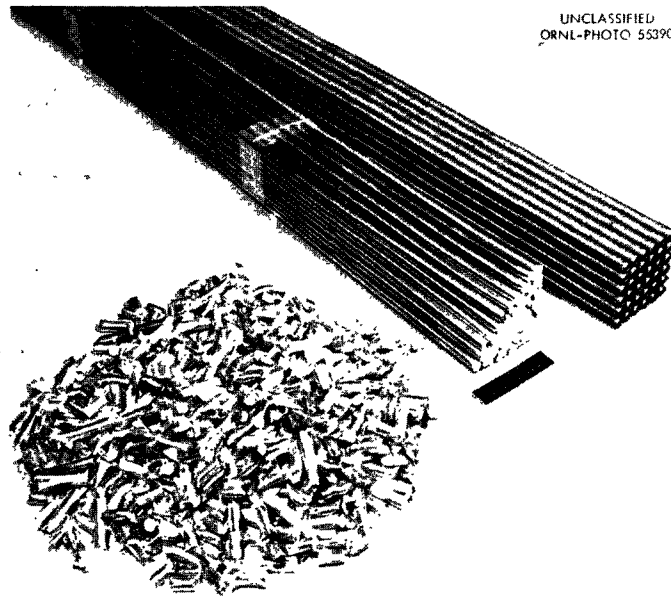


Figure 2. Prototype fuel bundle and sheared section

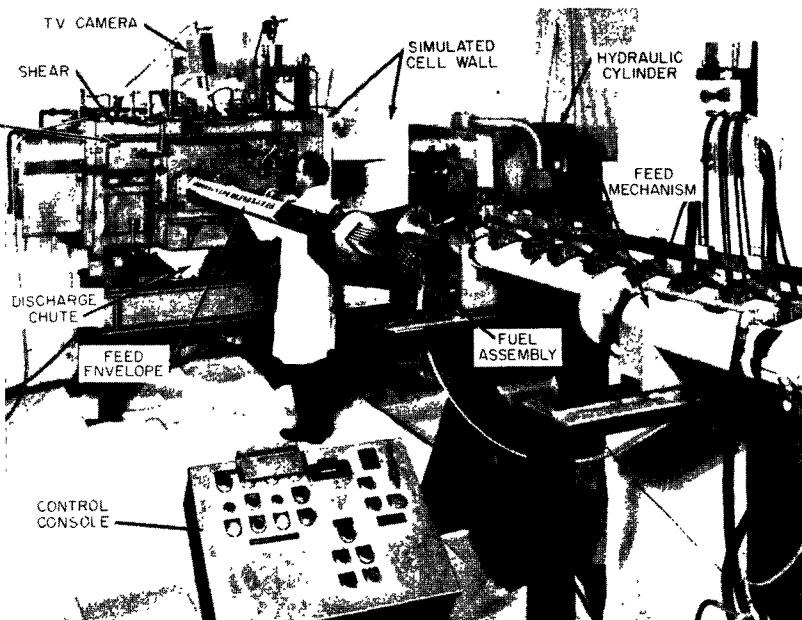


Figure 3. ORNL 250 ton prototype shear

fuel. Losses were less than 0.3% for  $\text{ThO}_2\text{-UO}_2$  fuel. In the Sulfex process, air must be excluded from the dissolver to restrict loss of U and Pu to decladding solutions. Oxide core pellets with an initial density of less than 93% of theoretical shattered during irradiation; centrifugation or filtration and careful control of criticality (soluble poisons possible) must be designed into the Zirflex and Sulfex processes. Complete dissolution of irradiated declad  $\text{UO}_2$  in 4M  $\text{HNO}_3$  requires 5 to 6 hours, producing a feed solution satisfactory for solvent extraction after clarification to remove a small quantity of insoluble residues. Irradiated  $\text{ThO}_2\text{-5%UO}_2$  dissolved in boiling 13M  $\text{HNO}_3\text{-0.04M}$

$\text{HF-0.04M Al(NO}_3)_3$  in 8 to 12 hours. The Zirflex process has been tested on a plant scale at Hanford where several tons of Zircaloy-2 clad  $\text{UO}_2$ , irradiated to approximately 1500 MWd/ton, have been processed successfully [98].

#### Electrolytic dissolution

The development at Idaho and Savannah River of electrolytic dissolvers which require no contact between the fuel and either electrode has added a significant unit operation to fuel processing. The fuel rests in an electrically insulated basket between submerged

Table 1. Summary of head end and separation processes for power reactor fuels

Fuel type	Head end feed preparation					Separation processes		
	Method	Decladding reagent	Core dissolution reagents	Bibliographical references	Development status and user	Name	Solvent used	Bibliographical references
UO <sub>2</sub> -SS clad	Shearing	None	HNO <sub>3</sub>	[2] [3] [4]	Large scale cold; small hot cell tests. NFS, Inc. and Japanese Atomic Fuel Corp.	Purex	30 % TBP in Amsco n-dodecane, Ultrasene Alkane-12	[5] [6] [7] [8] [97]
	Sulfex	4M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> in Nionel	HNO <sub>3</sub>	[9] [10] [11] [12] [13] [14]	Large scale cold; small hot to 28200 MWd/ton. Eurochemic	Purex	30 % TBP in any of above-named diluents	
	Electrolytic dissolution	HNO <sub>3</sub> Nb basket SS tank Pt electrodes	HNO <sub>3</sub>	[15] [16] [17] [18] [19] [20]	Large scale cold; pilot plants at Savannah River and Idaho Chem. Proc. Plant	Modified Purex	< 30 % TBP in suitable diluent	[5] [20] [14]
	Darex	5M HNO <sub>3</sub> -2M HCl in titanium	5M HNO <sub>3</sub> -2M HCl	[21] [22] [23]	Engineering test scale cold; small hot to 20 000 MWd/ton	Modified Purex	< 30 % TBP in suitable diluent	[5] [20] [14]
ThO <sub>2</sub> -UO <sub>2</sub> -SS clad	Similar to UO <sub>2</sub> -SS	Similar to UO <sub>2</sub> -SS	13M HNO <sub>3</sub> -0.04M HF 0.04M Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Similar to UO <sub>2</sub> -SS	Similar to UO <sub>2</sub> -SS	Thorex, Acid Thorex, Acid Interim-23		[24]
UO <sub>2</sub> -Zircaloy-2 clad	Shearing	None	HNO <sub>3</sub>	[2] [3] [4] [25]	Large scale cold; batch leach. NFS, Inc.	Purex	Same as UO <sub>2</sub> -SS	Same as UO <sub>2</sub> -SS
	Zirflex	5.5M NH <sub>4</sub> F 0.5M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> in SS	HNO <sub>3</sub>	[26] [27] [14] [98]	Large scale cold; small hot to 17700 MWd/ton. Eurochemic	Purex	Same as UO <sub>2</sub> -SS	Same as UO <sub>2</sub> -SS
	Electrolytic disintegration	HNO <sub>3</sub> (ZrO <sub>2</sub> ppt)	HNO <sub>3</sub>	[18]	Large scale cold	Purex	Same as UO <sub>2</sub> -SS	Same as UO <sub>2</sub> -SS
U-Mo, Zircaloy-2 (or SS) clad	Remote disassembly	Na reacted with steam	6M HNO <sub>3</sub> for 3 % Mo 4M HNO <sub>3</sub> -1M Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> for 10 % Mo	[28] [29]	Laboratory tests only; no hot work	Modified Purex	Same as UO <sub>2</sub> -SS	Same as UO <sub>2</sub> -SS
	Electrolytic dissolution	Na reacted with HNO <sub>3</sub>	Same as electrolytic dissolution	[18]	Large scale cold	Modified Purex	Same as UO <sub>2</sub> -SS	Same as UO <sub>2</sub> -SS
	Dilute Niflex	1M HF (added continuously) in SS	1M HNO <sub>3</sub>	[20]	Laboratory scale cold	Modified Purex	Same as UO <sub>2</sub> -SS	Same as UO <sub>2</sub> -SS

Fuel type	Method	Head end feed preparation				Separation processes		
		Decladding reagent	Core dissolution reagents	Bibliographical references	Development status and user	Name	Solvent used	Bibliographical references
U-Zr alloy Zircaloy-2 clad	Hydrofluoric acid or HF-HNO <sub>3</sub>	10M HF in Monel	HF-HNO <sub>3</sub> -Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	[30] [31]	Plant use; ICPP	TBP 25 Hexone 25	5-12 % TBP in Amsco dodecane	[30] [32] [33]
	Modified Zirflex	6M NH <sub>4</sub> F 1M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> in SS	HNO <sub>3</sub> and Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> added after dissolution	[34] [35] [36]	Small cold and hot tests	Modified TBP	<30 % TBP in suitable diluent	
	Modified Zirflex for TRIGA			[37]	Laboratory scale cold			
	Neuflex	6.5M NH <sub>4</sub> F 6.1M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> in SS	10 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> added continuously (product stable pH 6 feed solution)	[38]	Laboratory scale cold only	Dapex	0.1M D2EHPA acid plus 0.05M TOPO	[37]
UO <sub>2</sub> cermet, SS clad	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub>	6.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> in Carpenter 20	6M HNO <sub>3</sub>	[39] [40]	Plant use; ICPP	Modified Purex		
	Electrolytic dissolution	HNO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub>	[15] [16] [17] [18] [19] [20]	Large scale cold	Modified Purex		
	Darex (UO <sub>2</sub> -SS clad)							
ThC <sub>2</sub> -UC <sub>2</sub> particles, graphite matrix and clad	Disintegration-leach	90 % HNO <sub>3</sub> or anodic disintegration in 4 to 10M HNO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub> (boiling)	[41] [42] [43] [44] [45] [46]	Laboratory scale, small eng. scale, cold	Modified Purex		
	Fixed bed combustion-leach	O <sub>2</sub> at 700-1000 °C in nickel	13M HNO <sub>3</sub> -0.04M HF 0.1M Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	[47] (includes many other references)	Large scale cold tests, lab hot tests to 10000 MWd/ton (work in progress)	Acid Thorex		
	Fluid bed combustion-leach (alumina inert bed)	O <sub>2</sub> at 700 °C in nickel	Periodic HNO <sub>3</sub> -HF Leach of alumina bed	Work at BNL and ORNL	Engr. scale at BNL and ORNL (work in progress)	Acid Thorex		
	Combustion- fluorination (U recovery only; Th discarded)	O <sub>2</sub> at 700 °C to 1000 °C in fixed bed and fluid bed L-nickel or INOR-8	Combustion ash, or alumina coated with ash, treated with F <sub>2</sub> at 400 °C	[47] (BNL work)	Small scale cold at BNL; large scale (fixed bed) at ORNL, cold	NaF sorption (gas phase UF <sub>6</sub> ) and distillation		[48] [49] [50]
UC <sub>x</sub> , ThC <sub>x</sub> uncoated, clad in SS	Hydrolysis with H <sub>2</sub> O or HNO <sub>3</sub>	Mechanical disassembly or shearing	H <sub>2</sub> O, HNO <sub>3</sub>	[51] [52] [53] [54]	Lab scale cold, lab scale hot to 16000 MWd/ton for UC	Purex		
UO <sub>2</sub> -PuO <sub>2</sub> and PuO <sub>2</sub> pellets, SS or Zircaloy-2 clad	Dissolution in HNO <sub>3</sub> with additives	Mechanical disassembly or shearing	HNO <sub>3</sub> and HF	[55]	Work in progress at ORNL and Hanford	Purex		

platinum electrodes; the fuel element, basket, and solution are thus part of a series electrical circuit, and electrical contact with an anode by the fuel piece is not required. At Idaho, a trough-type pilot plant dissolver, operating at 550 A and 20 V dc, has been used to dissolve (in  $\text{HNO}_3$ ) about 10 kg of fully enriched uranium/day, contained in about 100 kg of stainless steel as a clad cermet; other nickel-chromium based cladding materials have been dissolved [15, 16, 17]. At Savannah River, a 10 000 A, 50 V dc dissolver has been designed which can be installed in an existing stainless steel tank in the process canyon. This unit has the potential of dissolving about 110 kg of stainless steel/day (equivalent to about 400 kg U/day in a Yankee reactor fuel element) [18]. Experimentally, Savannah River also has dissolved stainless steel clad, sodium-bonded fuel in the series electrolytic dissolver. By maintaining the temperature of the acid below 97°C (melting point of Na), the Na remains solidified in the fuel rods. Since dissolution in a series dissolver occurs only on the end of the fuel nearest the cathode, controlled dissolution of the "face" of the fuel and Na occurs; 2.7 kg of Na were dissolved safely at 1.2 g/min. Zircaloy-2 cladding on fuels with oxide cores can be removed by anodic disintegration in  $\text{HNO}_3$ , but solid  $\text{ZrO}_2$  precipitates and requires removal from the process streams [18]; uranium loss to the precipitates is negligible. With Zircaloy clad, Zr-U alloys, the precipitates contain significant quantities of non-leachable uranium, thus rendering electrolytic dissolution unfeasible.

#### Darex process

The electrolytic dissolvers offer excellent competition to the Darex process for stainless clad uranium cermets. The Darex process [21], now adequately developed and demonstrated, suffers in that aqua regia is used, requiring dissolution and chloride removal equipment to be made of titanium. Both electrolytic dissolution and Darex are inferior to the chop-leach process for stainless steel clad ceramic core fuels because the iron, chromium, and nickel are dissolved, thus reducing the uranium capacity of solvent extraction facilities and increasing the solids content of the wastes. However, for an existing plant with stainless steel dissolvers already installed, and with unused liquid waste storage capacity, conversion to electrolytic dissolution may be more economical than conversion to the more efficient shear-leach system.

#### Centrifugal liquid-liquid solvent extraction

The advent of centrifugal liquid-liquid solvent extraction contactors that can be operated with radioactive solutions has gone practically unnoticed by the reprocessing community. Two such contactors are emerging from development. They have high volumetric capacity, low space requirements, low hold-ups, short contact time, and offer many desirable operating characteristics. A centrifugal contactor (one centrifuge per stage) has been developed to the stage of full-scale

plant testing at Savannah River [56, 57]. A unit of different design, employing a stacked series of liquid-liquid hydroclones, has been developed to the stage of plant prototype testing at Oak Ridge National Laboratory [58]. Centrifugal contactors will reduce the over-all size of a solvent extraction facility, provide greater process versatility, and reduce contact time of organic solvents with highly radioactive fuels.

#### Combustion

Combustion, followed by ash dissolution and solvent extraction or volatility purification, appears to be the best method for processing [47] the graphite matrix fuels proposed for gas cooled reactors. Grind-leach and disintegration processes probably are not satisfactory for matrix fuels containing coated fuel particles. Engineering development work at Brookhaven and ORNL with fluidized and fixed bed burners indicate that combustion can be accomplished satisfactorily. However, volatility of fission products is a serious potential problem. In small scale burning experiments with HTGR fuel irradiated to 10 000 MWd/metric ton, the volatility of ruthenium and cesium increased with temperature (Table 3). Hence a temperature close to 800°C is recommended. Decontamination factors for Ru and Cs were  $>10^4$  when gases were filtered through a 40-micron porosity nickel filter; filters followed by a condensing scrubber should provide adequate decontamination.

### EXTENSION AND MODIFICATIONS OF SOLVENT EXTRACTION TECHNOLOGY TO NEW SEPARATIONS

The solvent extraction methods originally developed for uranium, thorium, and plutonium recovery have been modified and extended in their application.

#### Purex and Thorex processes

Few changes have been made in the Purex process, with possibly the most significant being the proposed use of uranous ion to eliminate ferrous sulfamate as the partition cycle reductant for plutonium [59, 60]. Research and extensive tests indicate that TBP solvent-diluent systems will perform satisfactorily under radiation and process conditions imposed by power reactor fuels [61, 62, 63] if either pure saturated aliphatic or aromatic diluents are employed. Simple solvent clean-up procedures will remove deleterious degradation products from recycled solvent streams. At Hanford, the Purex process has been converted from a three-cycle to a two-cycle solvent extraction system, with backcycling of waste and anion exchange for plutonium final decontamination and recovery [98].

New feed adjustment and solvent extraction techniques have been developed to correct certain obvious shortcomings of the original Thorex process. These include steam stripping to reduce corrosion during feed adjustment [64], use of  $\text{HNO}_3$  rather than  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  as a salting agent (Acid Thorex Process)

Table 2. Typical shear-leach data  
(With stepped blade, moving 1.22 in/s, 4.5 cuts/min)

Fuel	Clad	Force (tons)	Sheared length (inches)	Core dislodged (%)	Clad dislodged (%)	99.9% leach time (h)
UO <sub>2</sub> (pellets)	Stainless steel or	50-90	1	36	2	1½
	Zircaloy-2		1½	28	2½	2
UO <sub>2</sub> -ThO <sub>2</sub> (pellets)	Stainless steel	50-75	½	85	8	8
			1	36	2	12

Table 3. Per cent of fission products volatilized in 6 h combustions of HTGR fuel (47)

Temperature (°C)	Ruthenium	Cesium	Zirconium	Rare earths
800	78	24	0.008	0.02
1200	99	88	0.02	0.01

[65,66], bisulfite complexing to increase ruthenium decontamination, and the use of di-*s*-butylphenylphosphonate (DSBPP) as a substitute for tributylphosphate (TBP). An acid process (Acid Interim-23) for recovery of <sup>233</sup>U also has been developed. Perhaps the most significant improvement is the substitution of HNO<sub>3</sub> for Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in the Acid Thorex Process; this allows a tenfold decrease in the high-level waste volume. The stage height in a pulsed extraction column also is reduced approximately 50%.

The repurification of aged <sup>233</sup>U (40 ppm <sup>232</sup>U) to remove <sup>228</sup>Th and its very radioactive decay daughters was accomplished using 2.5% DSBPP in diethylbenzene; decontamination factors of greater than 10<sup>4</sup> were obtained.

#### Protactinium chemistry

The chemistry of protactinium was summarized in the special symposium in 1963 [67]. Recovery of protactinium in macro quantities from short-cooled irradiated thorium is one of the unsolved reprocessing problems for thermal breeder reactors. In the Thorex process, protactinium is precipitated in the acid feed solution and does not extract into the organic phase. Past process work for protactinium has included carrier precipitation from nitrate solutions with zirconyl phosphate, thorium iodate, thorium hydroxide, and manganese dioxide [68]; uranium and thorium in nitrate solution have been extracted from protactinium with TBP [69]; protactinium has been extracted from uranium and thorium with di-isobutylcarbinol [70], but not in high concentrations. Recent laboratory studies at ORNL have centred on an adsorption process for protactinium. Pulverized unfired Vycor glass has removed 99% with high separation factors from thorium ( $6 \times 10^3$ ), uranium ( $1.6 \times 10^4$ ), ruthenium ( $4 \times 10^3$ ), and rare earths ( $5.8 \times 10^5$ ). Silica gel may be as effective as Vycor glass as an adsorbent, if the erratic behaviour of commercially prepared silica gel can be corrected. Protactinium can be eluted from either adsorbent with oxalic or tartaric acids [71].

#### Plutonium and neptunium recovery

The recovery of plutonium from highly irradiated Pu-Al alloy is a subsidiary part of two efforts in the United States, the Transuranium and the Plutonium Recycle Programs. Plutonium-239 is the starting isotope for the production of americium, curium, berkelium and californium. Pu-Al alloy has also been irradiated to produce isotopic mixtures of plutonium rich in <sup>240</sup>Pu and <sup>241</sup>Pu for the Plutonium Recycle Reactor Program.

The first relatively large irradiation of Pu-Al alloy was made in the Materials Testing Reactor. In 1959, ORNL processed by TBP extraction eight assemblies irradiated to 60% burn-up of <sup>239</sup>Pu by TBP extraction [72]. In 1961, approximately 675 g of a mixture of the higher isotopes of Pu were recovered by anion exchange with Permutit SK resin from Pu-Al alloy dissolved in 6M HNO<sub>3</sub> catalyzed with Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and containing 0.03M HN<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> [73]. Because the <sup>239</sup>Pu burn-up exceeded 99%, the alloy was difficult to dissolve; maximum dissolution rate was 1.6 g Pu/h in the presence of a large metal "heel". During separations, the anion exchange resin suffered severe radiation and chemical damage. More recently, Savannah River has used TBP solvent extraction to recover heavy Pu isotopes from Pu-Al alloy.

Plutonium-238 (89.6 year alpha emitter) was used as the heat source for the auxiliary power unit of the first two transit satellites. Because of its long half-life and low background of penetrating radiation, it promises to provide useful auxiliary power for space vehicles. It is produced by the neutron irradiation of <sup>237</sup>Np, which is a by-product of the irradiation of <sup>235</sup>U(n,γ) and <sup>238</sup>U(n,2n) in either natural or enriched uranium reactors. Neptunium-237 is routinely recovered at Hanford by slight modification of the basic Purex solvent extraction process, so that neptunium is co-extracted with uranium through the first cycle to the second cycle where it reports to the raffinate. This raffinate is concentrated and split to form a recycle stream (two-thirds) to the first cycle feed and a

neptunium draw-off stream which is further purified and then recovered by TBP extraction in a separate set of neptunium recovery columns [74].

At Savannah River,  $\text{Np}^{\text{IV}}$  is recovered from a concentrated Purex (natural uranium) process waste stream in an agitated bed of anion exchange resin, followed by two additional anion and one cation exchange cycles for purification (Dowex-1 and Permutit SK resins were used). At the same plant, by-product  $^{237}\text{Np}$  is recovered from irradiated enriched uranium in a TBP solvent extraction process by co-extracting  $\text{Np}^{\text{IV}}$  with the U, then preferentially stripping the neptunium. Neptunium nitrate is further purified by solvent extraction, converted to  $\text{NpO}_2$ , blended with aluminum powder, and compacted into irradiation targets. Plutonium-238 is separated from residual  $^{237}\text{Np}$  with 99% efficiency and from fission products by a factor of  $5 \times 10^4$  in three cycles of anion exchange (using Permutit SK) [75].

A single cycle tertiary amine solvent extraction process for the simultaneous recovery of neptunium, technetium, and uranium from uranium fluorination feed plant residues was developed at ORNL and operated at the Paducah Gaseous Diffusion Plant [76].

#### Transuranium program

The objective of producing gram quantities of californium-252 (2.2 years) and other isotopes of atomic weight greater than 242 was established by the United States Atomic Energy Commission in 1959. This Transuranium Program [77] started with the irradiation of 10 kg of  $^{239}\text{Pu}$  in the Savannah River reactors to produce about 900 g of  $^{242}\text{Pu}$ ,  $^{243}\text{Am}$ , and  $^{244}\text{Cm}$ . At Savannah River,  $^{242}\text{Pu}$  has been recovered and purified; similarly,  $^{243}\text{Am}$  and  $^{244}\text{Cm}$  have been isolated along with about 3 kg of rare earth fission products. Separation of the Am and Cm will be done from rare earths at ORNL. These isotopes and  $^{242}\text{Pu}$  will serve as target nuclei in the light water flux trap ( $5 \times 10^{15}$  neutrons  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$  unperturbed thermal flux) of the 100 MW High Flux Isotope Reactor (HFIR) [78]. After approximately 16 months' irradiation at a perturbed flux of  $2 \times 10^{15}$  neutrons  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ , the target nuclei will be processed to isolate the curium isotopes and heavier elements in the Transuranium Processing Facility at ORNL [79, 80]. Curium isotopes will be recycled for irradiation periods of 0.4 year to produce maximum quantities of  $^{252}\text{Cf}$ . By 1969, about one gram of  $^{252}\text{Cf}$  will have been recovered; at equilibrium, this complex will produce about 0.8 g of  $^{252}\text{Cf}$ /year, along with smaller quantities of einsteinium-252 and isotopes of fermium and mendelevium.

Steps in the transuranium element production cycle are shown in outline in Fig. 4 along with the chemical processing methods to be used. At Savannah River (a) the Pu-Al alloy was dissolved in  $\text{NaNO}_3$ -NaOH solution, followed by  $\text{HNO}_3$ ; (b) silica precipitated with gelatin and centrifuged; (c) plutonium separated from aluminum, americium, curium, and fission products by four cycles of anion exchange (alternate

process could be solvent extraction with TBP); and (d) americium, curium, and rare earths were precipitated from the raffinates as double sulfates using carrier lanthanum metathesized to hydroxides, then dissolved in  $\text{HNO}_3$ .

At ORNL, the americium-curium will be isolated by the Tramex process. This process uses tertiary amine (Alamine-336 hydrochloride in diethylbenzene) extraction from highly salted acidic lithium chloride solution. Methyl alcohol is added to the feed solution to suppress radiation decomposition of the aqueous phase. A separation factor of 100 between the actinides and lanthanides is obtained [81]. This process will be used to recover americium, curium, berkelium and californium from the HFIR targets. The Am-Cm fraction will be separated from berkelium and californium by preferential extraction with 2-ethylhexylphenylphosphonic acid (2-EH( $\phi$ )P)A from dilute hydrochloric acid solutions. Solvent stability has been found satisfactory to 100 watt hours/liter exposure; the processes will be operated at exposure levels of about 10 watt hours/liter. Berkelium can be separated from californium by solvent extraction into di-2-ethylhexylphosphoric acid (D2EHPA) from a 10M  $\text{HNO}_3$  solution after  $\text{Bk}^{\text{III}}$  is preferentially oxidized to  $\text{Bk}^{\text{IV}}$  by 0.1M potassium bromate.

No satisfactory solvent extraction system exists for the separation of californium, einsteinium and fermium. Separation of einsteinium and fermium from 0.1 g to 1 g of flux trap irradiated californium probably will be done by chromatographic ion exchange using Dowex-50 and elution with  $\text{NH}_4$ - $\alpha$ -hydroxyisobutyrate 20 vol%  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Using  $^{241}\text{Am}$  and  $^{242}\text{Cm}$  (as stand-ins for californium and einsteinium), curium separation has been demonstrated at 1000 watts/liter. In microchemistry tests, the single stage separation factor for Cf-Es was measured to be 1.46; for Es-Fm, 1.8.

#### Fission product recovery

For years relatively small quantities of fission product elements have been recovered routinely by batch precipitation techniques and ion exchange; details of processes used are available in the literature [82]. Now, increasingly large quantities of certain fission products (e.g.,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{147}\text{Pm}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ) are being requested for industrial, military, space and other applications. Consequently, during the past three or four years, attention at ORNL and Hanford has been directed at development of methods that are applicable to large-scale recovery of these elements. Some rather remarkable advances have been made using solvent extraction and ion exchange. Fission product recovery is being described by Tomlinson *et al.* in this meeting. New solvent extraction processes for the recovery of most of the important fission products are shown in Fig. 5 [83].

#### Criticality control

The control of criticality in reprocessing plants has been accomplished by designing equipment of safe



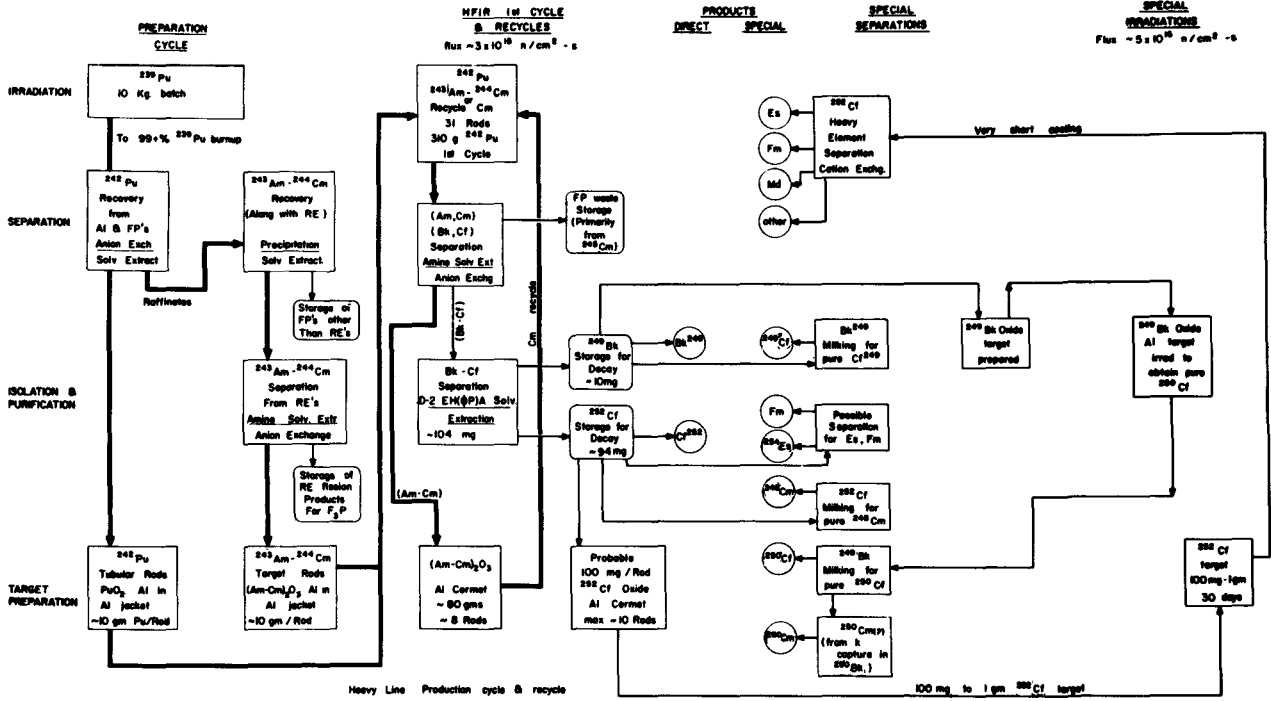


Figure 4. Transuranium program flowsheet

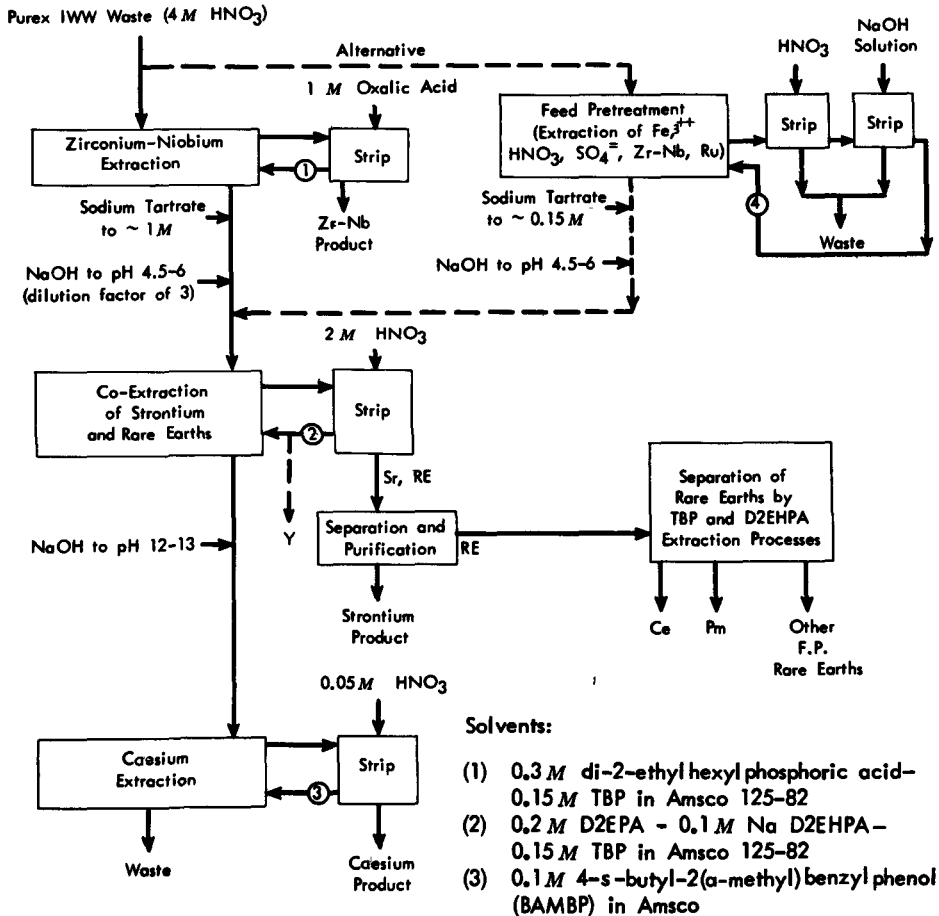


Figure 5. Integrated flowsheet for recovery of fission products

Table 4. Fuel cycle costs for 1000 MW thermal partially enriched converter at fuel cycle capacities of 1 and 10 tonnes U/day (92)

	1 tonne/day		10 tonnes/day	
	\$/kg U	%	\$/kg U	%
<i>Burn-up and inventory</i>				
Uranium burn-up . . . . .	96.20		96.20	
Less Pu credit \$8/g . . . . .	52.80		52.80	
Net burn-up charge . . . . .	43.40		43.40	
Use charges for 4.8 year cycle (reactor plus recycle) . . . . .	17.40		17.40	
	61.80	28	61.80	48
<i>Feed plant charges</i>				
Conversion UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> to UF <sub>6</sub> . . . . .	5.60		0.95	
Conversion UF <sub>6</sub> to UO <sub>2</sub> and fuel fabrication . . . . .	107.60	52	37.25	30
<i>Reprocessing and waste disposal</i>				
To tanks and losses . . . . .	32.00		6.30	
<i>Fuel shipment</i>				
Standard charge, not estimated . . . . .	10.00		10.00	
	42.00	20	16.30	13
			117.65	
(10 % contingency on 10 tonne/day) . . . . .			11.76	9
Total . . . . .	217.00		129.41	
Cost in mills/kWh electricity . . . . .	1.81		1.08	

geometry, by concentration control, and by batch fissionable material limits. In certain equipment, such as an evaporator or a solution storage tank, fixed poisons in the form of borated glass Raschig rings (about 4 % boron) [84] or stainless steel plates containing 1 % boron have been used to raise the critical mass limit [85]. Cadmium-covered vessels (20–30 mills) have been used to increase the total critical mass of fissionable material that can be stored in a close array of individually safe but interacting vessels [86]. Fixed poisons are helpful, but their use is limited by the practical considerations of design and cost. Therefore, soluble poisons such as boric acid, cadmium nitrate, gadolinium oxide and samarium oxide have been explored and tested [87]. The chemical performance of soluble poisons in the Purex, Thorex and TBP-25 systems is satisfactory [88, 89]. Recently, Idaho has used boric acid as a soluble poison in the reprocessing of <sup>235</sup>U fuel as a provisionally acceptable procedure. For economical processing of power reactor fuels, particularly in the dissolution and feed preparation steps, use of soluble poison is required.

#### Secondary containment

Because of a relatively large number of accidents involving radioactive materials, safety in radiochemical plants has been studied intensively (McBride, this Conference). At ORNL and other sites, some form of secondary containment has been incorporated into the plant design. Basic containment criteria used at ORNL are given by Gresky, Arnold and Nichols [90]. Recently a study of the possibilities and consequences of major accidents in <sup>233</sup>U and <sup>239</sup>Pu fuel fabrication and radioisotope processing plants, containing information also applicable to fuel reprocessing plants, was

prepared by ORNL. Tentative conclusions of this study are that with properly engineered safeguards and containment accidents that have "more than a theoretical possibility of occurring would not result in a monetary loss due to damage to the surroundings in excess of the limits of private insurance now available in the United States (\$60 000 000).

"It is possible to postulate accidents in plants which process streams containing the more hazardous isotopes (e.g., <sup>90</sup>Sr, <sup>238</sup>Pu, <sup>239</sup>Pu, <sup>244</sup>Cm) which would theoretically result in off-site damage in excess of \$60 000 000. Such accidents with containment have such an extremely low probability of occurrence as to be considered incredible" [91].

#### FUEL CYCLE COSTS

The cost of fuel, and the over-all fuel recycle, is normally expressed as a contribution to the unit cost of electricity produced by a particular power reactor, i.e., in mills/kWh of electricity (hereafter, kWh<sub>e</sub>). It has become common practice to include the net burn-up costs; inventory charges on fuel in irradiation and in process; fabrication costs of fuel elements; chemical reprocessing costs, and unirradiated and irradiated fuel shipping charges.

The partial enriched uranium fueled pressurized water reactors in the United States require fuel reprocessing to recover both uranium and plutonium. At the present time, no US power reactor uses the inherently cheaper natural uranium fuel cycle. Fuel elements are manufactured in small quantities in facilities that are far below economically optimum capacity. Most reprocessing will be done in a new plant being constructed by Nuclear Fuel Services, Inc. This plant

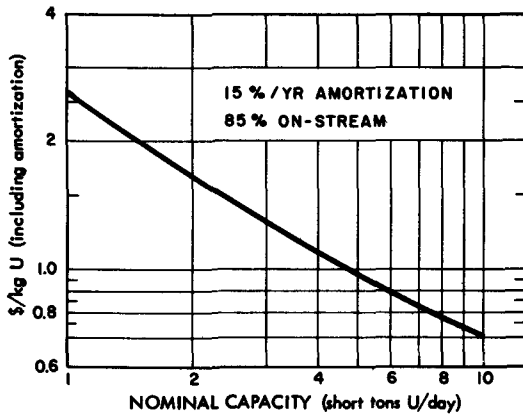


Figure 6. Unit conversion cost, concentrates to UO<sub>2</sub>

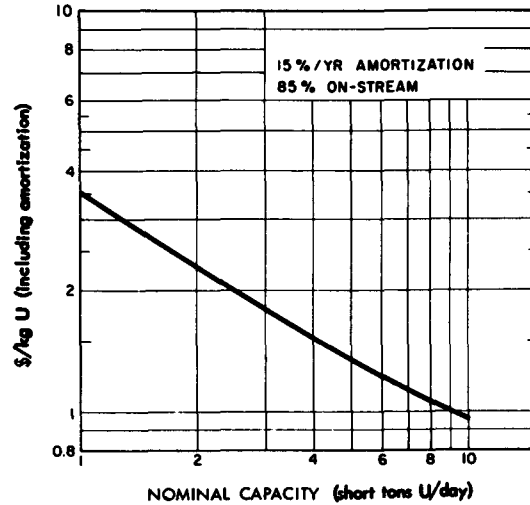


Figure 7. Unit conversion cost, UF<sub>6</sub> to UO<sub>2</sub> (base case) as a function of capacity

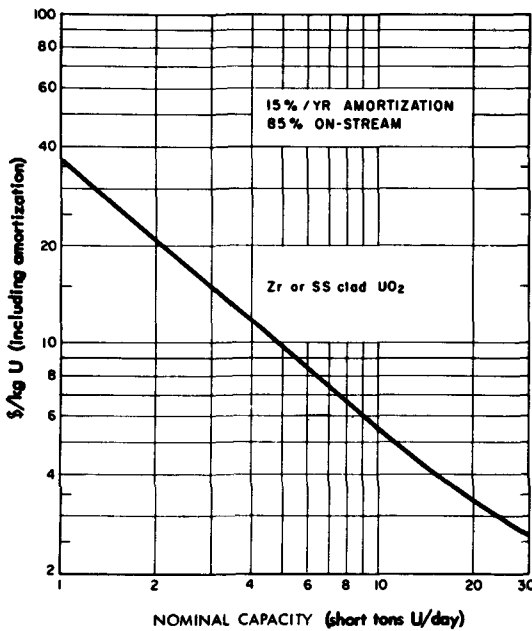


Figure 8. Unit spent fuel processing cost (base case) as a function of capacity

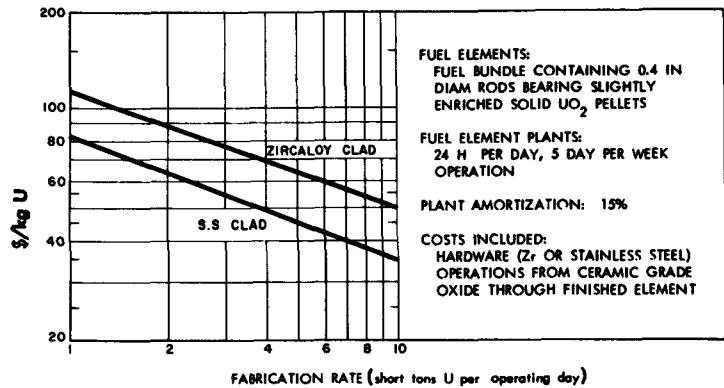


Figure 9. Effect of plant size on cost of fabrication of fuel bundles bearing slightly enriched UO<sub>2</sub>

will have a capacity of one metric ton of uranium per day, again at a capacity below economically optimum size.

In spite of these scale disadvantages, fuel cycle charges will be low enough to allow nuclear electricity to be sold for about 4.0 to 5.5 mills/kWh<sub>e</sub>. Of this, the fuel cycle cost is currently about 1.6 to 1.9 mills/kWh<sub>e</sub>. These costs can be reduced to about 1.05 mills/kWh<sub>e</sub> with a fuel cycle capacity increase to 10 tonne U/day. These estimates, given in Table 4 were made using the Bodega Bay Reactor as the estimating base: "toll" enrichment at \$30/kg of separative work; U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> available at \$5/lb; inventory charges on fuel 4.75%/year. The reactor uses 2.02% enriched U, discharging fuel containing 6.6 g Pu/kg U after 16 550 MWd/tonne burn-up; reactor thermal efficiency 30.1%. Standard USAEC charge of \$5.70/kg U for converting UO<sub>2</sub> (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> to UF<sub>6</sub> for return to diffusion cascade was used

in the 1 tonne/day estimate, but was reduced for capacity factor at 10 tonnes/day. Reprocessing charges are based on Nuclear Fuel Services proposed rates, fabrication on first core fuel costs at 1 tonne U/day.

Since we are reasonably certain that the costs of both natural uranium as U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> concentrate and partially enriched <sup>235</sup>U already are near minimum because of the large US production capacity, then cost reduction in fuel cycle may occur only with mass production. The striking decreases in cost (estimated) with increasing capacity in the feed, fabrication, and reprocessing plants for partially enriched uranium oxide contained in Zircaloy or stainless steel tubes are given in Fig. 6 [93], Fig 7 [94], Fig. 8 [95], and Fig. 9 [96].

From these estimates, several conclusions can be drawn. (a) For partially enriched water-cooled converter reactors of current design, fuel cycle costs at production rates of 1 tonne U/day or less will be about

1.7 mills/kWhe; at large fuel recycle capacity, possibly 1.0 mill/kWhe. (b) For high performance (25 000 MWd/tonne) partially enriched converters operated in conjunction with large-scale fuel recycle, over-all fuel costs will not be less than about 0.8 mill/kWh because of significant burn-up and inventory charges for partially enriched fuel. (c) Net burn-up and inventory

charges for partially enriched fuel are controlling in fuel cycles operated at large capacity. (d) Chemical reprocessing costs, even at 1 tonne/day capacity, are no more than 20% of the total fuel cycle expense and are less than the value of the plutonium that is recovered. (e) Fuel fabrication is the most costly element in fuel cycle costs at small scale.

## REFERENCES

- Culler, F. L., Blanco, R. E., Ferris, L. M., Nicholson, E. L., Rainey, R. H., and Ullmann, J. W., *Nucleonics*, 20 (8), 124 (1962).
- Watson, C. D., Finney, B. C., Hannaford, B. A., and West, G. A., USAEC report ORNL-3625 (in press).
- Adams, J. B., *et al.*, USAEC report ORNL-3227 (1962).
- Blanco, R. E., Ferris, L. M., and Watson, C. D., USAEC report ORNL-TM-131, 28-33 (1962).
- Cooper, V. R., and Walling, M. W., Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, P/2409, Vol. 17, p. 291, United Nations (1958).
- West, D. L., *Composition and Stability of "Ultrasene"*, USAEC report DP-587 (1961).
- Dennis, B. P., and West, D. L., *Evaluation of Hydrocarbon Diluents for Purex Process*, USAEC report DP-671 (1962).
- Chastagner, P. J., *Evaluation of Adakane 12 for Purex Use*, USAEC report DP-601 (1961).
- Ferris, L. M., and Kibbey, A. H., USAEC report ORNL-2934 (1960).
- Finney, B. C., and Hannaford, B. A., USAEC report ORNL-3072 (1961).
- Fisher, F., USAEC report HW-66439 (1960).
- Ewing, R., *et al.*, USAEC report BMI-1560 (1961).
- Flanary, J. R., *et al.*, USAEC report ORNL-2461 (1959).
- Goode, J. H., Baillie, M. G., and Ullmann, J. W., USAEC report ORNL-3404 (1963).
- Slansky, C. M., Roberts, M. W., and Rohde, K. L., *Nuclear Sci. Eng.*, 12, 33 (1962).
- Aylward, J. R., and Whitener, E. M., USAEC report IDO-14584 (1962).
- Bower, J. R., *et al.*, USAEC reports, Idaho Phillips Petroleum Company Status: IDO-14583 (1962); IDO-14589 (1962); IDO-14625 (1964); IDO-14635 (1964).
- Kishbaugh, A. A., and Caracciolo, V. P., *Electrolytic Dissolver for Power Reactor Fuels*; USAEC Savannah River Laboratory, E. I. du Pont de Nemours and Company, submitted to Industrial Engineering Chemistry for publication.
- Hahn, H. T., *et al.*, USAEC report IDO-14604 (1963).
- Ochchipinti, *et al.*, USAEC reports DP-393 (1959); DP-439 (1959); DP-491 (1960); DP-519 (1960); DP-546 (1961); DP-588 (1961); DP-706 (1962).
- Kitts, F. G., and Clark, W. E., USAEC report ORNL-2712 (1962).
- Blanco, R. E., Ferris, L. M., and Ferguson, D. E., USAEC report ORNL-3219, 9 (1962).
- Shefcik, J. J., USAEC report HW-62537 (1959).
- Rainey, R. H., and Moore, J. G., *Nuclear Sci. Eng.*, 10 (4), 367 (1961); US Patent 3049400 [ORNL-3155; ORNL-CF-59-10-113 (1959) 28].
- Watson, C. D., *et al.*, *Trans. Amer. Nucl. Soc.*, Winter Meeting, New York (Nov. 1963).
- Ferris, L. M., USAEC report ORNL-2940 (1960).
- Smith, P., USAEC report HW-65979 (1960).
- Watson, C. D., West, G. A., and Schaffer, W. F., *Mechanical De jacketing of Na-bonded Nuclear Fuels*, *Nuclear Sci. Eng.*, 17, 149 (1963).
- Ferris, L. M., USAEC report ORNL-3068 (1961).
- Reid, D. G., *et al.*, Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, P/526, Vol. 17, p. 145, United Nations (1958).
- USAEC Report, Idaho Phillips Petroleum Company Quarterly Progress: IDO-14635; IDO-14625; IDO-14616; IDO-14611 (1963).
- Wrigley, T., and Cemberson, C., USAEC report IDO-14447 (1958).
- Parrott, O., USAEC report IDO-14522 (1960).
- Gens, T. A., and Baird, F. G., USAEC report ORNL-2713 (1959).
- Gens, T. A., Blanco, R. E., *Nuclear Sci. Eng.*, 11, 267 (1961).
- Gens, T. A., USAEC report ORNL-2905 (1960).
- Gens, T. A., USAEC report ORNL-3065 (1961).
- Culler, F. L., *et al.*, USAEC report ORNL-3314, 10-15 (1962).
- Warzel, F., USAEC report TID-7583, 113 (1959).
- Ayers, A., and Rabb, C., USAEC report IDO-14552 (1961).
- Ferris, L. M., Kibbey, A. H., and Bradley, M. J., USAEC report ORNL-3186 (1961).
- Bradley, M. J., and Ferris, L. M., *Ind. Eng. Chem.*, 53, 279 (1961).
- Fromm, L. M., USAEC report ORNL-238 (1949).
- Hyde, K. R., O'Connor, D. J., and Woodhead, J. L., *Acid Leaching and Anode Dissolution of Graphite-Moderated Fuels*, Australian Atomic Energy Symposium, 420, Melbourne University Press (1958).
- Ewing, R. A., Elleman, T. S., and Price, R. B., *Trans. Amer. Nucl. Soc.*, 4 (1), 152 (1961).
- Gas-Cooled Reactor Progress Report*, USAEC report ORNL-3445, 132 (1963).
- Blanco, R. E., Horton, R. W., and Nicholson, E. L., *et al.*, *Processing of Graphite Reactor Fuels Contained Coated Particles and Ceramics*, to be published in *Nuclear Sci. Eng.*
- Cathers, G. I., Jolley, R. L., and Moncrief, E. C., *Nuclear Sci. Eng.*, 13, 391 (1962).
- Culler, F. L., *et al.*, USAEC report ORNL-3452, 27 (1963).
- Steunenberg, F. K., and Vogel, R. C., *Reactor Handbook* (2nd Ed.) Vol. II, Chapt. 6, Interscience Publications (1961).
- Bradley, M. J., and Ferris, L. M., *Inorganic Chemistry*, 1, 683 (1962).
- Bradley, M. J., and Ferris, L. M., *Inorganic Chemistry*, 3, 189 (1964).
- Bradley, M. J., Ferris, L. M., Hikido, T., and Ullmann, J. W., USAEC report ORNL-3403 (1963).
- Bradley, M. J., Ferris, L. M., Goode, J. H., Flanary, J. R., and Ullmann, J. W., *Inorganic Chemistry*, 3, 454 (1964).
- Culler, F. L., *et al.*, USAEC report ORNL-3452, 8-10 (1963).

56. Schlea, C. S., Henry, H. E., and Caverly, M. R., USAEC report DP-809 (1963).
57. Kishbaugh, A. A., USAEC report DP-841 (1963).
58. Whatley, M. E., and Wood, W. M., USAEC report ORNL-3533 (1964).
59. Mendel, J. E., USAEC report HW-82103 (1964).
60. Schlea, C. S., *et al.*, USAEC report DP-808 (1963).
61. Orth, D. A., and Olcott, T. W., Nuclear Sci. Eng., 17, 593 (1963).
62. Hahn, H. T., and Vander Wall, E. M., Nuclear Sci. Eng., 17, 613 (1963).
63. Blake, C. A., Davis, W., and Schmitt, J. M., Nuclear Sci. Eng., 17, 626 (1963).
64. Rainey, R. H., USAEC unpublished data, ORNL (1961).
65. Rainey, R. H., and Moore, J. G., Nuclear Sci. Eng., 10, 367 (1961).
66. Blanco, R. E., Ferris, L. M., Watson, C. D., and Rainey, R. H., USAEC report ORNL-3418 (1963); and Blanco, R. E., *et al.*, USAEC report ORNL-3219 (1962).
67. USAEC report TID-7675 (1963).
68. Rainey, R. H., Meservey, A. B., and Mansfield, R. G., USAEC report ORNL-2591 (1958).
69. Gresky, A. T., *Progress in Nuclear Energy, Series III, Process Chemistry*, Vol. 1, Pergamon Press, London (1956).
70. Oliver, J. R., Meriweather, J. R., and Rainey, R. H., USAEC report ORNL-2668 (1959).
71. Moore, J. G., and Rainey, R. H., USAEC report TID-7675, 16 (1963).
72. Culler, F. L., *et al.*, USAEC report ORNL-2993, 60-137 (1960).
73. Brooksband, R. E., and McDuffee, W. T., USAEC report ORNL-3566 (1964).
74. Isaacson, R. E., and Judson, P. F., USAEC report HW-SA-3283 (1963), submitted for publication to Ind. Eng. Chem.
75. Poe, W. T., Joyce, A. W., and Martens, R. I., <sup>237</sup>Np and <sup>238</sup>Pu Separation at the Savannah River Plant, presented ACS meeting Denver (1964) and submitted for publication in Ind. Eng. Chem.
76. Coleman, C. F., Kappelmann, F. A., and Weaver, B. S., Nuclear Sci. Eng., 8, 507 (1960).
77. Ferguson, D. E., *et al.*, Nuclear Sci. Eng., 17, (3) 435 (1963).
78. Swartout, J. A., *et al.*, The Oak Ridge High Flux Isotope Reactor, P/221, Vol. 7, these Proceedings.
79. Burch, W. D., Arnold, E. D., and Chatham-Strode, A., Nuclear Sci. Eng., 17 (3), 438 (1963).
80. Unger, W. E., Bottenfield, B. F., and Hannon, F. L., *op. cit.*, 479-485.
81. Baybarz, R. D., Weaver, B. S., and Kinser, H. B., *op. cit.*, 457-462.
82. Baker, P. S., and Rupp, A. F., *et al.*, *Isotopes and Radiation Technology*, USAEC report, Vol. 1 (1), 35 (1963).
83. Horner, D. E., Crouse, D. J., Brown, K. B., and Weaver, B. S., Nuclear Sci. Eng., 17 (2), 236 (1963).
84. Nichols, J. P., USAEC report ORNL-CF-60-3-103 (1960).
85. Weech, M. E., *Nucleonics*, 21 (7), 70 (1963).
86. Nichols, J. P., *Nuclear Safety*, USAEC report, Vol. 4 (4), 87 (1963).
87. Nichols, J. P., USAEC report ORNL-3309 (1962).
88. Goode, J. H., USAEC report ORNL-CF-61-11-36 (1961).
89. Moore, J. G., and Rainey, R. H., USAEC report ORNL-2854 (1960).
90. Arnold, E. D., Gresky, A. T., and Nichols, J. P., USAEC report TID-7627, 222-241 [ORNL-TM-16 (1961)] (1962).
91. Guthrie, C. E., and Nichols, J. P., USAEC report ORNL-3441 (1964).
92. Culler, F. L., USAEC report ORNL-TM-678 (1963).
93. Smiley, S. H., and Brater, D. C., USAEC report KL-1559 (1963).
94. Culler, F. L., USAEC report ORNL-TM-564 (1963).
95. Farrow, W. H., USAEC report DP-566 (1961).
96. Lotts, A. L., and Douglas, D. A., USAEC report ORNL-TM-587 (1964).
97. Irish, E. V., USAEC report HW-60116 (1959).
98. Shulz, W. W., and Hanson, G. L., USAEC report HW-81950 (1964).

## ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/249 Etats-Unis d'Amérique

### Progrès dans le traitement chimique par voie aqueuse des combustibles de réacteurs de puissance

par F. L. Culler, Jr., et R. E. Blanco

Les procédés de récupération des matières fissiles et fertiles contenues dans les combustibles irradiés, par dissolution aqueuse et extraction par solvant organique, ou par échange d'ions, sont maintenant applicables à la plupart des combustibles de réacteurs de puissance grâce aux nouveaux procédés de dissolution des combustibles mis au point. On a concentré l'essentiel des efforts de recherche et de mise au point sur les étapes de préparation de la solution initiale, et sur les effets du niveau d'irradiation du combustible sur les solvants. On a mis au point de nouveaux procédés pour la récupération de la plupart des matériaux radioactifs, y compris les produits de fission et les transuraniens.

On dispose de méthodes de dégainage et de dissolution pour les combustibles les plus courants, oxydes gainés d'acier inoxydable ou de Zircaloy, ainsi que pour les alliages moins usuels uranium-zirconium gainés de Zircaloy-2, les cermets UO<sub>2</sub>-acier inoxydable gainés d'acier inoxydable, et les alliages d'uranium et de molybdène.

La préparation de la solution initiale pour les oxydes gainés d'acier inoxydable peut se faire par a) cisailage et attaque chimique; b) dégainage par la méthode Sulfex; c) dissolution électrolytique et d) dissolution à l'eau régale. Pour les oxydes gainés de Zircaloy-2, on peut utiliser le cisailage suivi d'attaque chimique et le procédé Zirflex. Un mélange d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique peut dissoudre à la fois le gainage et le combustible.

Pour les cermets composés d'oxydes et d'acier inoxydable, il faut utiliser l'eau régale (dans des appareils en titane), ou une dissolution électrolytique dans l'acide nitrique. L'acide fluorhydrique ou les solutions de fluorure d'ammonium contenant HNO<sub>3</sub>

ou  $H_2O_2$  peuvent dissoudre les alliages uranium-zirconium.

La combustion, suivie de la dissolution des cendres et de l'extraction par solvant ou la purification par évaporation, apparaît comme la meilleure méthode de traitement des combustibles avec matrice de graphite proposés pour les réacteurs refroidis au gaz.

Les méthodes d'extraction par solvants (Purex et Thorex) peuvent être modifiées pour récupérer le thorium, l'uranium, le protoactinium et le plutonium des solutions ainsi préparées. Le tributylphosphate (TBP) est le solvant organique le plus utilisé, bien que d'autres puissent être équivalents. Les essais de laboratoire sur des combustibles prototypes pour réacteur de puissance irradiés à 50000 MWj/t montrent que le TBP possède une stabilité satisfaisante. On a mis au point de nouveaux diluants et de nouveaux cycles de purification des solvants.

Des méthodes d'extraction par solvant et d'échanges d'ions ont été mises au point pour la récupération du neptunium. On a récupéré le plutonium 242 et une fraction américium-curium-terres rares à partir de plutonium 239 complètement brûlé par extraction au TBP et échanges d'ions. On étudie la récupération des transuraniens par des amines tertiaires, des phosphonates, le TBP et des acides alkyl-phosphoriques. Les méthodes d'extraction par solvant et d'échanges d'ions pour la récupération et la séparation de tous les produits de fission intéressants sont étudiées et essayées. La recherche fondamentale permet une meilleure compréhension de la chimie, des mécanismes et des applications. Des contacteurs centrifuges à grande capacité ont été essayés en vue de leur utilisation en usine; on étudie d'autres contacteurs à grand débit et faible retenue.

Les éléments principaux du coût du cycle de combustible, parmi lesquels le traitement chimique représente un facteur important mais non décisif, ont été estimés. On présente ces éléments de prix en fonction de la capacité de l'usine.

A/249 США

## Успехи водной переработки топлива энергетических реакторов

Ф. Л. Каллер, Р. Э. Бланко

Процессы регенерации делящихся и воспроизводимых материалов из облученного ядерного топлива растворением в воде и экстракцией органическими растворителями и/или ионообменом благодаря развитию новых методов растворения топлива стали широко применяться для переработки большинства видов топлив энергетических реакторов. Наиболее значительные исследования и разработки были направлены на развитие методов приготовления исходных экстракционных растворов и на установление влияния степени облучения топ-

лива на системы растворителей. Разработаны новые процессы извлечения большинства радиоактивных материалов, включая продукты деления и трансураниевые элементы.

Разработаны методы снятия оболочек с топлива и/или их растворения применительно к наиболее широко употребляемым видам топлива энергетических реакторов, таким, как окислы в трубках из нержавеющей стали и в оболочках из циркалоя, а также к менее употребительным уран-циркониевым сплавам в оболочках из циркалоя-2, к керметам из двуоксида урана и нержавеющей стали в оболочке из нержавеющей стали и к сплавам урана с молибденом.

Подготовка к извлечению окисного топливного сердечника в оболочке из нержавеющей стали может осуществляться путем: 1) резки-выщелачивания; 2) удаления оболочки сульфекс-процессом; 3) электролитического растворения и 4) растворения в царской водке. Для окисных топливных сердечников в оболочке из циркалоя-2 применяется резка-выщелачивание и цирфлекс-процесс. Смесь азотной и фтористоводородной кислот растворяет как оболочку, так и сердечник.

Керметы, состоящие из окислов и нержавеющей стали, растворяют в царской водке (в сосудах из титана) или подвергают электролитическому растворению в азотной кислоте. Фтористоводородная кислота или растворы фтористого аммония, содержащие азотную кислоту или перекись водорода, растворяют сплавы циркония с ураном.

Методы переработки карбидных топлив включают гидролиз, кислотное растворение и обжиг, а топлива на основе графита — обжиг, размол-выщелачивание и разложение.

Системы экстракции растворителями (пурекс- и торекс-процессы) можно модифицировать для извлечения тория, урана, протактиния и плутония из исходных растворов указанными методами. Наиболее употребительным органическим растворителем является трибутилфосфат (ТБФ) и некоторые другие соединения. Лабораторные опыты с прототипными топливами, облученными до 50000 Мвт-сутки/т, показали удовлетворительную стабильность растворителя с ТБФ. Разработаны новые разбавители и новые циклы очистки растворителей.

Для извлечения непутия разработаны методы экстракции растворителем и ионного обмена.  $Pu^{242}$  и фракция в виде смеси америция, кюрия и редкоземельных элементов извлекаются из совершенно «выгоревшего»  $Pu^{239}$  при помощи ТБФ и ионного обмена. Разрабатываются процессы извлечения трансураниевых элементов третичными аминами, фосфонатами, ТБФ и алкилфосфорными кислотами. Разрабатываются и испытываются процессы экстракции растворителем и ионного обмена для извлечения всех ценных продуктов деления. Теорети-

ческие исследования позволяют лучше понять химию и механизмы процессов, а также разработать способы применения. Сконструированы центробежные контакторы высокой мощности для применения в заводском масштабе; разрабатываются другие контакторы с высокой пропускной способностью и малым значением времени выдержки отходов.

Оценивались основные составляющие стоимости регенерации топлива в зависимости от производительности установки.

A/249 Estados Unidos de América

### Progresos en el tratamiento químico por vía acuosa de combustibles para reactores de potencia

por F. L. Culler, Jr., y R. E. Blanco

Los tratamientos encaminados a recuperar los materiales fisibles y fértiles contenidos en los combustibles irradiados, por disolución acuosa y extracción mediante solventes orgánicos o intercambio iónico se han podido extender a casi todos los tipos de combustibles para reactores de potencia gracias a la elaboración de nuevos procedimientos de disolución. Las investigaciones y trabajos experimentales se han concentrado principalmente en torno a las fases de preparación de la solución inicial y a los efectos del grado de irradiación del combustible sobre los solventes. Se han perfeccionado nuevos procedimientos para la recuperación de la mayor parte de las sustancias radiactivas, incluidos los productos de fisión y los elementos transuránicos.

Se han elaborado métodos para desenvainar y disolver el combustible, aplicables a los combustibles más corrientes, tales como óxidos con revestimiento tubular de acero inoxidable o de Zircaloy, y a los menos usuales, como aleaciones de uranio-circonio con revestimiento de Zircaloy-2, cermetes de  $UO_2$ -acero inoxidable con revestimiento de este último metal y aleaciones de uranio y molibdeno.

Para los combustibles en forma de óxido con revestimiento de acero inoxidable, la solución inicial se prepara por 1) cizallamiento y ataque químico; 2) desenvainado por el método Sulfex; 3) disolución electrolítica; 4) disolución mediante agua regia. Para los combustibles en forma de óxido con revestimiento de Zircaloy-2, pueden utilizarse el cizallamiento seguido

de ataque químico y el método Zirflex. Una mezcla de ácido nítrico y fluorhídrico permite disolver a la vez el revestimiento y el combustible.

Para los cermetes de óxido y acero inoxidable es preciso recurrir al agua regia (en aparatos de titanio) o a la disolución electrolítica en ácido nítrico. El ácido fluorhídrico o las soluciones de fluoruro de amonio que contienen  $HNO_3$  ó  $H_2O_2$  pueden disolver las aleaciones de circonio-uranio.

La combustión, seguida de la disolución de cenizas y de extracción por disolventes o purificación por volatilización, constituye al parecer el mejor método para el tratamiento de los combustibles de grafito propuestos para los reactores refrigerados por gas.

Los métodos de extracción por disolventes (Purex y Thorex) pueden modificarse para recuperar el torio, el uranio, el protoactinio, y el plutonio de las soluciones preparado según esos procedimientos. El disolvente orgánico más comúnmente utilizado es el fosfato tributilico (FTB), aunque otros pueden dar resultados igualmente satisfactorios. Se han realizado ensayos en laboratorio con combustibles prototipo para reactores de potencia, irradiados hasta 50000 MWd/t, a juzgar por los cuales la estabilidad del FTB como disolvente es satisfactoria. Se han preparado nuevos diluyentes y nuevos ciclos de purificación del disolvente.

Por otra parte, se han elaborado procedimientos de extracción por disolventes y de intercambio iónico para la recuperación del neptunio. Por extracción con FTB e intercambio iónico, se ha recuperado plutonio 242 y una fracción compuesta por americio-curio-tierras raras procedentes de plutonio-239 completamente «quemado». Se están estudiando procedimientos de recuperación de los elementos transuránicos mediante el empleo de aminas terciarias, fosfonatos, FTB y ácidos alquilfosfóricos. Asimismo se están preparando y ensayando procedimientos de extracción por disolventes y de intercambio iónico para recuperar y separar todos los productos de fisión útiles. Las investigaciones fundamentales proporcionan gradualmente un conocimiento más amplio de la química, de los mecanismos y de las aplicaciones. Se han ensayado contactores centrífugos de elevada capacidad con miras a su empleo en escala industrial. Se están examinando otros contactores de elevado rendimiento y escala retención.

Por último, se han calculado los elementos principales del costo de la regeneración del combustible, en el que el tratamiento constituye un factor importante, pero no decisivo. Dicho costo se examina en función de la capacidad de la instalación.

# Экстракционная переработка облученного ядерного топлива с использованием смеси трибутилфосфата с четыреххлористым углеродом

**М. Ф. Пушленков, В. Г. Шумков, В. И. Землянухин,  
Б. Я. Зильберман, О. Н. Шувалов, В. Г. Воден,  
Н. Н. Щепетильников**

Настоящий доклад посвящен исследованиям по проблеме экстракционной переработки облученных тепловыделяющих элементов энергетических установок. В нем излагаются результаты испытаний технологической схемы, где в качестве экстрагента использовался трибутилфосфат (ТБФ) в смеси с  $CCl_4$ . Причины, обусловившие применение ТБФ в радиохимической промышленности, общеизвестны; этот вопрос неоднократно обсуждался в научной печати. В большинстве процессов радиохимической технологии используется 0,2—1,5 М раствор ТБФ в «инертном» разбавителе. Вопрос о преимуществах того или иного разбавителя еще окончательно не решен. Внимание исследователей привлек четыреххлористый углерод<sup>1,2</sup> вследствие его доступности в любой степени чистоты, негорючести, малой вязкости и возможности легкой регенерации. Оптимальные условия разделения и очистки полезных компонентов и другие вопросы применения экстрагента ТБФ +  $CCl_4$  в радиохимической технологии могли быть определены только при длительных непрерывных экспериментах с замкнутым технологическим циклом. Сложность проблемы экстракционной переработки тепловыделяющих элементов и подчас противоречивый подход различных авторов к ее решению делают целесообразным изложение некоторых общих принципов, положенных в основу данной технологической схемы.

1. Длительность выдержки тепловыделяющих элементов до переработки должна определяться достаточностью трех экстракционных циклов и одной осадительной аффинажной операции по каждому полезному компоненту для достижения его радиохимической чистоты.

Дальнейшее увеличение числа экстракционных операций сверх трех совершенно неэффективно.

2. Повышенное содержание делящихся изотопов в исходных материалах по соображениям обеспечения ядерной безопасности не только осложняет аппаратное оформление процессов но и существенно повышает требования к технологической надежности каждой операции.

3. Тепловыделяющие элементы энергетических реакторов являются, как правило, малообогащенными (до 5%  $U^{235}$ ) и содержат мало наполнителей и связующих материалов. Вследствие этого растворы, получающиеся при растворении тепловыделяющих элементов в азотной кислоте, практически не содержат солевых высаливателей; концентрация урана достигает 1,1 М. При наличии 2—3 М азотной кислоты в исходных растворах для полного извлечения урана и плутония наиболее приемлем экстрагент, содержащий 1,0—1,1 М ТБФ. Достижимая при этом максимальная концентрация делящихся материалов в экстрактах урана оказывается ядернобезопасной. Применение 0,2 М растворов ТБФ целесообразно только при переработке высокообогащенного горючего, содержащего много наполнителей. Оно оправдывается соображениями ядерной безопасности, но при прочих равных условиях не дает преимуществ в очистке от наиболее трудно отделяемых продуктов деления, образующих, подобно урану и плутонию, дисольваты с ТБФ.

4. Необходимость выделения большого количества компонентов помимо урана и плутония усугубляет требования к сокращению числа выводов сбросных растворов из системы. Требуется такое построение циклической схемы по обо-



ротным растворам, которое исключало бы накопление вредных для процесса продуктов сверх допустимого уровня.

5. Каждый полезный компонент ядерного горючего (а именно, уран, плутоний, нептуний) должен быть очищен от продуктов деления в десятки и сотни миллионов раз с одновременным отделением их друг от друга в тысячи раз. Если для первой задачи требуется четыре стадии переработки, то для разделения их требуется не менее двух стадий. При такой постановке вопроса для максимального сокращения числа основных технологических операций целесообразно производить совместное извлечение всех полезных компонентов на первом экстракционном цикле и начинать их разделение на этом же цикле.

## ОПИСАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ УСТАНОВКИ

Принципиальная технологическая схема установки производительностью 8—12 кг урана в сутки и основные условия проведения операций приведены на рис. 1 и в табл. 1.

1. Подготовка исходных растворов теплоделяющих элементов к экстракции заключалась в доведении концентрации урана в них до 1,1 М и азотной кислоты до 2 М. Концентрация солевых высаливателей не превышала 0,3 г-экв/л. Плутоний находился в состоянии окисления 4 и 6. Суммарная β-активность раствора 50—200 кюри/л, из них циркония 10—25 кюри/л, рутения 3—8 кюри/л, комплекса редкоземельных элементов 20—100 кюри/л; γ-активность исходных растворов 10—35 г-экв Ra/л. После доведения концентрации по составу раствор отстаивался в течение 4—6 ч.

2. Все экстракционные операции проводились в батареях смесителей-отстойников\*. На первом цикле экстракции экстрагент насыщался ураном на 85%. Число ступеней  $m$  в первой экстракционной батарее достигает трех, что гарантирует извлечение нептуния на 85—90% и плутония на 99,9%, даже если он весь был в шестивалентном состоянии. Средний к.п.д. ступени смесителей-отстойников составлял 0,95. Соотношение объемов фаз в экстракционных аппаратах — около 2. Время смещения органической фазы с водной — не менее 2 мин.

3. Экстракт промывается 3 М  $\text{HNO}_3$  в четырехступенчатом аппарате при соотношении фаз  $V_{\text{орг}} : V_{\text{водн}} = 15$ . В результате экстракции и промывки достигались следующие показатели по очистке: от Zr-Nb 250; от Ru 500—600; от редкоземельных элементов 1500, от Cs и Sr  $10^4$ . Поведение Tc как аниона определяется его соэкстракцией с ураном; в указанных условиях экстрагируется примерно половина его количества. После первого цикла продуктами деления,

лимитирующими очистку урана и плутония, оказываются цирконий и рутений.

4. Отделение плутония от урана и нептуния производится путем восстановительной реэкстракции плутония раствором азотнокислого закисного железа с гидразином и последующей дополнительной экстракции (отмывки) урана и нептуния (IV) из раствора плутония (III). Для обеспечения необходимой эффективности отмывки концентрация азотной кислоты в водной фазе на этой операции поддерживается в пределах 2,5—2,8 М. Время контактирования фаз на реэкстракции и отмывке не менее 3 мин, соотношение объемов фаз в аппарате восстановительной реэкстракции около 4. Эффективность: восстановление Pu на 99,5%; отмывка U от Pu на 99%; содержание Np в концентрате Pu не более 3% от поступившего на операцию; распределение продуктов деления между урановым и плутониевым потоками составляет соответственно 1 : 3 для Zr и 1 : 50 для редкоземельных элементов.

5. Реэкстракция урана и нептуния проводится в 8-ступенчатом аппарате. Концентрация урана в реэкстракте 0,3 М.

6. Дальнейшая очистка урана и разделение урана и нептуния, а также отделение остатков плутония производится на двух последовательных циклах. При этом экстракция урана на втором цикле проводится из раствора, содержащего 0,5 н. азотной кислоты и 0,1 н. гидразина (урана 1,1 М). На третьем цикле исходный раствор восстановителей не содержит, концентрация урана и азотной кислоты та же, что и на втором цикле. Условия проведения экстракции и реэкстракции на этих циклах не отличаются от таковых на первом цикле за исключением того, что степень насыщения трибутилфосфата ураном повышена до 92—96%.

Благодаря отделению основной массы плутония на первом цикле становится возможной межциклическая упарка уранового реэкстракта при низкой концентрации азотной кислоты ( $\leq 0,3$  М), чем обеспечиваются хорошие условия для образования неэкстрагируемых гидрозольных форм циркония. Чередование окислительных и восстановительных экстракций способствует очистке от рутения. Указанные условия проведения операций на втором и третьем урановых циклах обеспечивают отделение Np от U на 99%; Pu от U на 97—98% (от поступившего на второй цикл); U от Zr в  $2 \cdot 10^3$  раз, от Ru в  $5 \cdot 10^3$ , от редкоземельных элементов более чем в  $10^4$  раз, от Tc в 2 раза.

7. Для аффинажа урана использовано осаждение уранилтрикарбоната аммония с последующим прокаливанием осадка до двуокиси урана. При осаждении технеций остается в маточных растворах, откуда при необходимости может быть извлечен.

8. Плутоний, отделенный на первом цикле от урана и нептуния, очищается от продуктов деления на двух последовательных циклах. Эк-

\* Аналогичные исследования, проведенные в вертикальных насадочных колоннах с пульсацией, показали идентичные результаты.

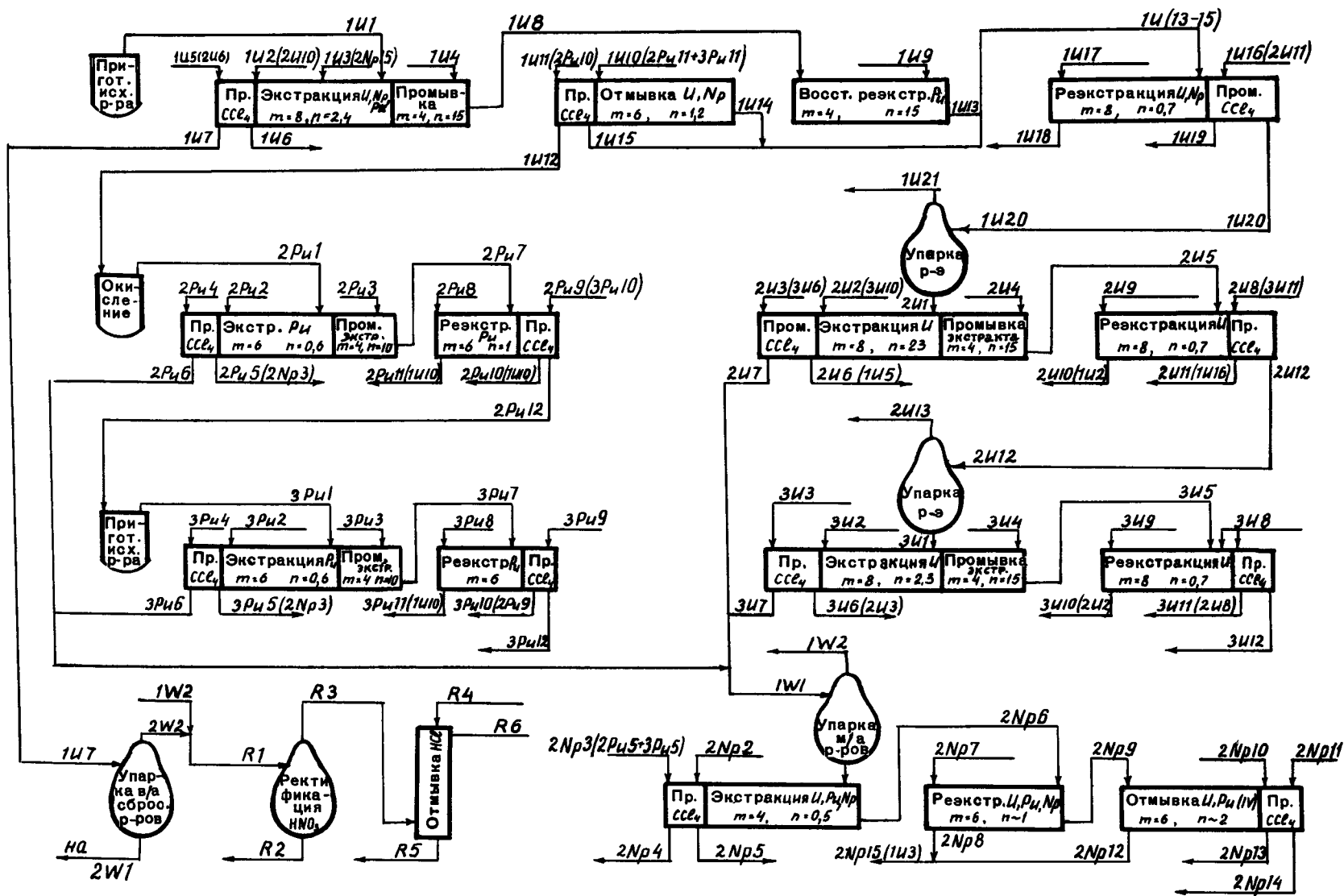


Рис. 1. Технологическая схема установки. Характеристики потоков приведены в табл. 1

Таблица 1. Обозначение потоков технологической схемы

Поток	Состав	Объем	Использование	Поток	Состав	Объем	Использование
				3 U 6	CCl <sub>4</sub>	5	(2 U 3)
				3 U 7	Воднохвостовой раст-вор III цикла	107	(1 W 1)
I урановый цикл				3 U 8	CCl <sub>4</sub>	20	
1 U 1	Исходный раствор I цикла, 1,1 M U, 2 M HNO <sub>3</sub> , Pu, Np, ПД	100		3 U 9	Вода	352	
1 U 2	Экстрагент, 1,1 M ТБФ	230		3 U 10	Экстрагент	230	(2 U 2)
1 U 3	Экстрагент, следы U, Pu	10		3 U 11	CCl <sub>4</sub>	20	(2 U 8)
1 U 4	3 M HNO <sub>3</sub>	16		3 U 12	Реакстракт, 0,3 M U	360	Осаждение (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> × [UO <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ] <sub>n</sub>
1 U 5	CCl <sub>4</sub>	5		II нептуниевый цикл			
1 U 6	CCl <sub>4</sub>	5	Регенерация	2 Np 1	Исходный раствор, U, Pu, Np в сопоставимых концентрациях, 5 M HNO <sub>3</sub>	10	
1 U 7	Высокоактивный воднохвостовой раствор, ПД, 2,1 M HNO <sub>3</sub>	108		2 Np 2	Экстрагент 1,1 M ТБФ (свежий)	5	
1 U 8	Экстракт, 0,47 M U, 0,1 M HNO <sub>3</sub> , Pu — 99,9%, Np — 90%	248	Восстановление	2 Np 3	CCl <sub>4</sub>	2,0	
1 U 9	Раствор восстановителя, 0,10 M Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 0,05 M N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , 0,1 M HNO <sub>3</sub>	16		2 Np 4	Солевой сбросный раствор	10	Хранение
1 U 10	Экстрагент для отмывки U и Np, 1,1 M ТБФ	20		2 Np 5	CCl <sub>4</sub>	2,0	Регенерация
1 U 11	CCl <sub>4</sub>	1,0		2 Np 6	Экстракт, U, Pu, Np, 0,6 M HNO <sub>3</sub>	5	
1 U 12	Раствор Pu (III), 2,8 M HNO <sub>3</sub>	16,5	Окисление (2 R 1)	2 Np 7	Нитрит натрия, 0,1 M	5	
1 U 13	Экстракт U и Np	248	Реакстракция	2 Np 8	Экстрагент	5	2 Np 15 (1 U 3)
1 U 14	Экстракт U и Np	20		2 Np 9	Реакстракт U, Pu, Np (V)	5	
1 U 15	CCl <sub>4</sub>	1,0		2 Np 10	Экстрагент для отмывки U и Pu	10	
1 U 16	CCl <sub>4</sub>	20		2 Np 11	CCl <sub>4</sub>	0,5	
1 U 17	Вода (pH = 2-3)	384		2 Np 12	Экстрагент	10	2 Np 15 (1 U 3)
1 U 18	Экстрагент, 1,1 M ТБФ	260	Регенерация	2 Np 13	CCl <sub>4</sub>	0,5	Регенерация
1 U 19	CCl <sub>4</sub>	20		2 Np 14	Концентрат нептуния (V), 0,7 M HNO <sub>3</sub>	5	Аффинаж Np
1 U 20	Реакстракт, 0,28 M U	392	Упарка (2 U 1)	II плутониевый цикл			
1 U 21	Конденсат упарки 1 U 20	292	Реакстракция	2 Pu 1	Исходный раствор (IV, VI), 2,5 M HNO <sub>3</sub>	16	
II урановый цикл				2 Pu 2	Экстрагент, 1,1 M ТБФ	10	
2 U 1	Исходный раствор II цикла, 1,1 M U, 0,3 M HNO <sub>3</sub> , Pu — следы	100		2 Pu 3	3,0 M HNO <sub>3</sub>	1,0	
2 U 2	Экстрагент, 1,1 M ТБФ в CCl <sub>4</sub>	230		2 Pu 4	CCl <sub>4</sub>	1,0	
2 U 3	CCl <sub>4</sub>	5		2 Pu 5	CCl <sub>4</sub>	1,0	(2 Np 3)
2 U 4	1,0 M HNO <sub>3</sub>	15		2 Pu 6	Воднохвостовой раст-вор II цикла	17	(1 W 1)
2 U 5	Экстракт урана, 0,48 M U	238		2 Pu 7	Экстракт Pu, O, 6 M HNO <sub>3</sub>	10	
2 U 6	CCl <sub>4</sub>	5	(1 U 5)	2 Pu 8	Вода	10	
2 U 7	Воднохвостовой раст-вор II цикла	107	(1 W 1)	2 Pu 9	CCl <sub>4</sub>	1,0	
2 U 8	CCl <sub>4</sub>	20		2 Pu 10	CCl <sub>4</sub>	1,0	(1 U 11)
2 U 9	Вода	352		2 Pu 11	Экстрагент	10	(1 U 10)
2 U 10	Экстрагент	230	(1 U 2)	2 Pu 12	Реакстракт Pu, 0,6 M HNO <sub>3</sub>	10	(3 Pu 1)
2 U 11	CCl <sub>4</sub>	20	(1 U 16)	III плутониевый цикл			
2 U 12	Реакстракт, 0,3 M U	360	Упарка	3 Pu 1	Исходный раствор, Pu (IV), 2,0 M HNO <sub>3</sub>	16	
2 U 13	Конденсат	260	Реакстракция	3 Pu 2	Экстрагент	10	
III урановый цикл				3 Pu 3	2,0 M HNO <sub>3</sub>	1,0	
3 U 1	Исходный раствор III цикла, 1,1 M U, 0,3 M HNO <sub>3</sub> , Pu — следы	100		3 Pu 4	CCl <sub>4</sub>	1,0	
3 U 2	Экстрагент (свежий)	230		3 Pu 5	CCl <sub>4</sub>	1,0	(2 Np 3)
3 U 3	CCl <sub>4</sub>	5		3 Pu 6	Воднохвостовой раст-вор III цикла	17	(1 W 1)
3 U 4	1,0 M HNO <sub>3</sub>	15		3 Pu 7	Экстракт плутония	10	
3 U 5	Экстракт урана, 0,48 M U	238		3 Pu 8	0,05 M гидразин		
				3 Pu 9	CCl <sub>4</sub>	1,0	
				3 Pu 10	CCl <sub>4</sub>	1,0	(2 Pu 9)
				3 Pu 11	Экстрагент	10	(1 U 10)
				3 Pu 12	Концентрат плутония 0,03 M Pu (III)		Оксалатное осаждение

Продолжение табл. 1.

Поток	Состав	Объем	Использование
<i>Переработка сбросных растворов</i>			
1 W 1	Объединенные малоактивные воднохвостовые растворы, 0,8—1,0 M HNO <sub>3</sub>	260	
1 W 2	Дистиллат упарки (1 W 1) 0,7 M HNO <sub>3</sub>	255	(R 1)
1 W 3	Кубовый остаток упарки малоактивных растворов, 9,0 M HNO <sub>3</sub> , соли, U, Pu, Np	6	Разбавление (2 Np 1)
1 U 7	Высокоактивный раствор, РД, Cl', 2,1 M HNO <sub>3</sub>	108	
2 W 1	Высокоактивный концентрат, 9 M HNO <sub>3</sub>	6	Разбавление, хранение
2 W 2	Дистиллат упарки 2 W 1, 2 M HNO <sub>3</sub> , Cl'	103	(R 1)
R 1	Питание колонны ректификации, HNO <sub>3</sub> , 1,1 M HNO <sub>3</sub>	360	
R 2	Кубовый остаток ректификации, 10 M HNO <sub>3</sub>	40	Растворение твэлов
R 3	Дистиллат ректификации, 0,02 M HNO <sub>3</sub> , Cl'	330	
R 4	Промывной раствор, 1,0 M NaOH	7	
R 5	Промывной раствор, NaCl, NaNO <sub>3</sub> , NaN <sub>3</sub>	11	Водосброс
R 6	Конденсат	325	Реэкстракция

стракция Pu производится экстрагентом упомянутого состава. В основу этой переработки положен принцип постоянства материального потока экстрагента, что позволяет перерабатывать без дополнительной корректировки состава плутониевые концентраты от различных тепловыделяющих элементов. В результате двух циклов экстракционной обработки плутоний очищается от Zr в  $2 \cdot 10^3$  раз, от Ru в  $1 \cdot 10^4$  раз, от редкоземельных элементов в  $5 \cdot 10^4$  раз.

9. Реэкстракция на втором плутониевом цикле производится в раствор гидразина при соотношении фаз, обеспечивающем постоянную (0,03 M) концентрацию плутония в растворе, выдаваемом на аффинажное осаждение оксалата Pu (III). На оксалатном осаждении плутоний очищается от Zr и Ru в 20—40 раз, а также освобождается от остатков урана.

10. Нептуний выделяется из уранового потока с воднохвостовыми растворами второго и третьего урановых циклов, которые содержат кроме нептуния сопоставимые количества плутония и урана. Концентрирование этих растворов будет рассмотрено ниже. Получаемый при этом концентрат служит исходным для нептуниевой ветви схемы. Извлечение и очистка Np производится следующим образом. Из первичного концентрата, содержащего 5 M HNO<sub>3</sub>, про-

изводится экстракция шестивалентных урана, плутония и нептуния, которые затем реэкстрагируются в 0,1 M раствор нитрита натрия. Из полученного реэкстракта, содержащего не более 0,8 M HNO<sub>3</sub>, производится отмывка U и Pu, а Np (V) остается в рафинате. Экстракт передается на экстракцию первого цикла, а рафинат — на аффинажную очистку нептуния от продуктов деления и остатков плутония. Очистка нептуния на упомянутой операции невелика и составляет от Zr около 5, от Ru 5—10, от редкоземельных элементов до 500.

11. Коэффициенты отделения ценных компонентов друг от друга и показатели их очистки от продуктов деления, достигаемые за весь технологический цикл, представлены в табл. 2.

Таблица 2. Достижимое разделение элементов (по балансу)

От чего отделяется	Очищаемый элемент			
	уран (после экстракции)	плутоний (после экстракции)	плутоний (после аффинажа)	нептуний (после экстракции)
Zr — Nb	$\sim 10^6$	$5 \cdot 10^5$	$> 10^7$	$2 \cdot 10^3$
Ru	$\sim 10^7$	$5 \cdot 10^6$	$\sim 10^8$	$\leq 10^4$
Редкоземельные элементы Cs, Sr	$> 10^7$	$\sim 10^8$	$\sim 10^8$	$\sim 10^6$
	$> 10^8$	$> 10^8$	$> 10^8$	$\sim 10^7$
$\Sigma$	$> 2 \cdot 10^6$	—	$\sim 10^8$	$\sim 10^4$
U	—	$2 \cdot 10^3$	$> 10^5$	$\geq 10^7$
Pu	$10^4$	—	—	$\sim 10^4$
Np	$> 100$	30	30	—

Приведенные значения даны в расчете на соотношение элементов в исходном растворе. Естественно, что суммарные показатели очистки по всем продуктам деления зависят от вида перерабатываемого материала. В табл. 2 даны также значения для наиболее неблагоприятных составов исходных растворов и спектров содержащихся в них продуктов деления.

## ПЕРЕРАБОТКА ОБОРОТНЫХ РАСТВОРОВ

В технологическом цикле установки можно выявить четыре типа оборотных растворов: а) экстрагент, б) малоактивные воднохвостовые растворы, в) конденсаты, г) регенерированную азотную кислоту.

1. Экстрагент циркулирует по замкнутому циклу. Он последовательно используется в полном объеме на третьем урановом цикле, затем без какой-либо обработки поступает на второй урановый цикл и далее таким же образом на первый цикл. На плутониевые циклы подается свежий экстрагент, который затем поступает на первый цикл для отмывки урана и нептуния

из раствора плутония (III). По прохождении первого цикла экстрагент подвергается регенерации, состоящей из карбонатной промывки и дистилляционной очистки обоих компонентов органической смеси. Разделение  $\text{CCl}_4$  и ТБФ производится путем ректификации с водяным паром. Дистилляция ТБФ производится при остаточном давлении не выше 5 мм рт. ст. Четыреххлористый углерод, используемый для промывок реактрактов и воднохвостовых растворов от растворенного в них ТБФ, перемещается по схеме аналогично экстрагенту и объединяется с ним перед карбонатной промывкой.

2. Под малоактивными воднохвостовыми растворами имеются в виду воднохвостовые растворы II—III урановых и II—III плутониевых циклов, маточники оксалатного осаждения плутония и карбонатные растворы промывки экстрагента. Решение вопроса о возврате полезных компонентов, содержащихся в этих растворах, является наиболее сложным из-за большого числа растворов, разнообразия объемов и пестроты химического состава. По мнению авторов, целесообразно объединить растворы, состав которых это позволяет, упарить более или менее глубоко, извлечь полезные компоненты и вернуть их в систему. Оксалатные маточники объединяются с основной массой оборотных растворов после предварительного окисления оксалатионов, а уран из карбонатных растворов возвращается после отделения его от алкилфосфорных кислот. Такое построение схемы утилизации малоактивных оборотных растворов позволяет легко провести как контрольное доизвлечение урана и плутония, так и выделение нептуния.

3. Конденсаты, получающиеся при упарке урановых реактрактов, обладают достаточной чистотой, чтобы быть использованными для ректификации. Конденсат от ректификации  $\text{HNO}_3$  используется для этих целей после очистки от таких легколетучих веществ, как  $\text{HCl}$  (продукт разрушения  $\text{CCl}_4$ ) или  $\text{HN}_3$  (продукт окисления  $\text{N}_2\text{H}_4$ ) и т. д.

4. При глубокой упарке высокоактивных и малоактивных хвостовых растворов получают паровые фазы, содержащие значительные количества азотной кислоты. Эти дистиллаты (без конденсации) объединяются и поступают на ректификацию кислоты. Ректификация  $\text{HNO}_3$ , как и упарка воднохвостовых растворов, проводится при кислотности кубового остатка не выше 10 М во избежание летучести  $\text{RuO}_4$ .

Необходимо также рассмотреть поведение хлор-иона, образующегося при радиолизе экстрагента на первом цикле. Хлор-ион незначительно соэкстрагируется с ураном и более чем на 90% оказывается в высокоактивном воднохвостовом растворе. Упарка и ректификация проводятся при атмосферном давлении. Хлор-содержащие продукты выводятся в дистиллаты. В результате хлор-ион выводится на 85—90%, и накопление его в системе не превышает 15% от образующегося на первом цикле.

## РАДИОЛИЗ ЭКСТРАГЕНТА И ВОПРОСЫ КОРРОЗИИ АППАРАТУРЫ

Основными продуктами разрушения трибутилфосфата и четыреххлористого углерода, которые могли бы оказывать нежелательное воздействие на проведение процесса, являются алкилфосфорные кислоты и соляная кислота. Накопление алкилфосфатов при радиолизе экстрагента пропорционально дозе облучения: выход равен 5—7 молекулам на 100 эв энергии, поглощенной трибутилфосфатом в азотнокислой системе, и уменьшается до  $\sim 4$  при насыщении экстрагента ураном. В условиях процесса это приводило к образованию до  $1 \cdot 10^{-4}$  М дибутилфосфорной кислоты (ДБФ). Такое количество ДБФ еще не нарушает нормального течения процесса, и накопления ДБФ в системе не происходит. Выход хлор-иона равен 25—50 атомам на 100 эв, поглощенных  $\text{CCl}_4$ . Максимальная концентрация соляной кислоты в воднохвостовом растворе первого цикла при эксплуатации установки достигала  $4 \cdot 10^{-3}$  М.

В отсутствие накопления хлор-иона в системе такая концентрация соляной кислоты не вызывает заметной коррозии выпарной и экстракционной аппаратуры, выполненной из нержавеющей стали 1X18H9T. После годичной работы на активных растворах, был произведен осмотр состояния аппаратуры и специальных образцов нержавеющей стали, помещенных в аппараты перед началом работы. Было отмечено, что скорость коррозии не превышала 0,1 мм/год, в том числе и в сварных швах.

## РАВНОВЕСНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ КОМПОНЕНТОВ

Для расчета эффективности ступеней экстракторов и математического рассмотрения процессов необходимо иметь информацию о распределении урана, плутония и нептуния между органической и водной фазами. Такого рода данные при использовании раствора ТБФ в  $\text{CCl}_4$  и азотнокислых водных растворах, содержащих переменные количества  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{HNO}_3$  в отсутствие других высаливателей, можно представить в виде зависимости констант экстракции от ионной силы равновесного водного раствора I. Концентрационные константы экстракции  $\bar{K}$  связаны с эффективными константами экстракции  $K$  соотношением  $K = \bar{K} \gamma_{\pm}^{\nu}$ , где  $\gamma_{\pm}$  — средний коэффициент активности электролита в водном растворе, а  $\nu$  — число ионов, на которое диссоциирует электролит. В ряде случаев оказывается удобнее задать значения коэффициентов активности компонентов в водной фазе  $\gamma_{\pm}$  и значения констант  $\bar{K}$ , характерных для данного состава экстрагента. В табл. 3 представлены значения эффективных констант экстракции урана, плутония и нептуния, вычис-

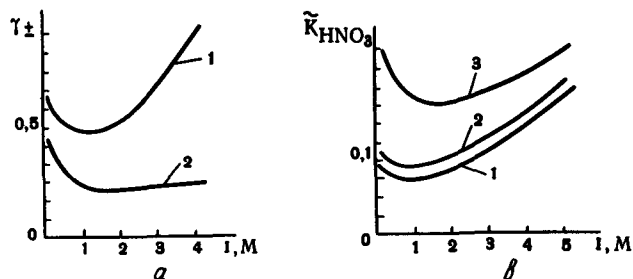


Рис. 2.

а — зависимость коэффициентов активности урана (I) и плутония (IV)<sup>2</sup> в водном азотнокислом растворе от ионной силы раствора; б — зависимость концентрационной константы экстракции азотной кислоты трибутилфосфатом от ионной силы раствора:

1 — 0,11 М 2 — 0,37 М; 3 — 1,1 М ТБФ в  $\text{CCl}_4$

ленные при допущении, что  $\gamma_{\pm\text{Pu(VI)}}$  и  $\gamma_{\pm\text{Np(VI)}}$  близки к  $\gamma_{\pm\text{U(VI)}}$ , а  $\gamma_{\pm\text{Np(IV)}}$  близко к  $\gamma_{\pm\text{Pu(IV)}}$ . Подобное допущение упрощает расчеты, точность которых остается достаточной для практических целей. На рис. 2, а представлены зави-

Таблица 3. Эффективные константы экстракции урана, плутония и нептуния при использовании раствора ТБФ в четыреххлористом углеводе

$C_{\text{ТБФ}}/M$	$\bar{K}_{\text{U}}$	$\bar{K}_{\text{Pu(VI)}}$	$\bar{K}_{\text{Pu(IV)}}$	$\bar{K}_{\text{Np(VI)}}$	$\bar{K}_{\text{Np(IV)}}$
0,11	$66 \pm 8$	$6,7 \pm 1,1$	—	—	—
0,37	$70 \pm 8$	$7,3 \pm 0,6$	$1190 \pm 70$	—	—
0,10	$63 \pm 7$	$6,9 \pm 0,6$	$1160 \pm 100$	$35 \pm 5$	$360 \pm 50$
1,40	$60 \pm 10$	—	—	—	—
3,67	—	$6,2 \pm 1,4$	$1300 \pm 200$	—	—

ных ступеней экстракторов, которая оказалась достаточно близкой к 100%.

При проведении реального процесса были испытаны различные технологические режимы. Для более строгого отбора оптимальных условий были проведены контрольные расчеты различных вариантов с помощью электронной цифровой вычислительной машины «Урал». Например, было рассчитано распределение азотной кислоты, урана и плутония (VI), как наиболее трудно экстрагируемого, при осуществлении

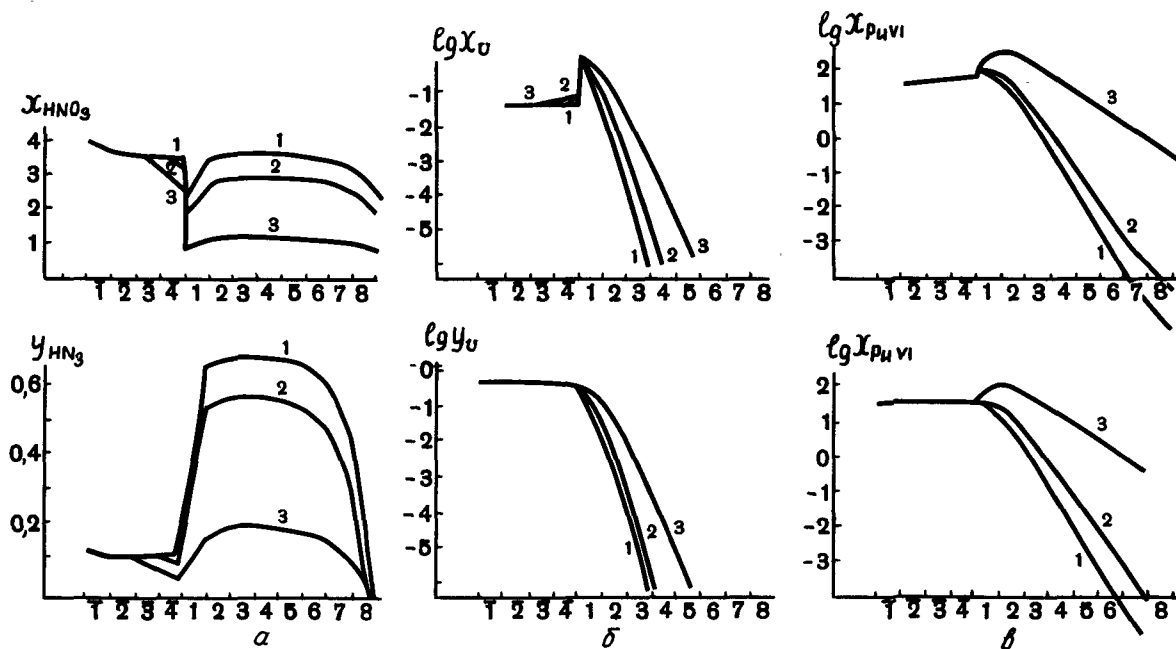


Рис. 3. Распределение азотной кислоты (а), урана (б) и плутония (IV) (в) по ступеням экстракционно-промывного каскада (результат машинного расчета)

симости  $\gamma_{\pm\text{U(VI)}}$  и  $\gamma_{\pm\text{Pu(IV)}}$ , а на рис. 2, б — зависимости  $K_{\text{HNO}_3}$  от ионной силы раствора при нескольких концентрациях ТБФ в  $\text{CCl}_4$ .

На основании этих данных по методике прямого счета путем последовательных приближений<sup>3</sup> рассчитано распределение компонентов по теоретическим ступеням экстракции. Из сравнения полученных данных с экспериментальными для различных операций технологического процесса определена эффективность отдель-

процесса экстракции в аппарате из 8 ступеней ( $m$ ) при непрерывной промывке экстрагента азотной кислотой на 4 ступенях ( $\bar{m}$ ). Рассмотрены различные варианты, отличающиеся концентрациями уранилнитрата в исходном водном растворе ( $x_{00}, u$ ) и кислоты в исходном ( $x_{00}, \text{HNO}_3$ ) и промывном ( $\bar{x}_0, \text{HNO}_3$ ) водных растворах. Варьировались также соотношения потоков исходной органической фазы к исходному водному раствору ( $n_0$ ) и органической фазы к

потоку промывного азотнокислого раствора ( $\bar{n}_0$ ).

На рис. 3, а, б, в представлены распределения концентраций компонентов в водной ( $x$ ) и органической ( $y$ ) фазах для случая  $x_{00, U} = 1,09 M$ ,  $x_{00, Pu(VI)} = 100\%$ ,  $\bar{x}_{0, HNO_3} = 4 M$ ,  $x_{00, HNO_3} = 2 M$  (кривые 1),  $x_{00, HNO_3} = 1,5 M$  (кривые 2),  $x_{00, HNO_3} = 0,5 M$  (кривые 3),  $n_0 = 2,4$  и  $\bar{n}_0 = 15$ . Извлечение плутония на практике было лучше, чем по расчету, но хуже, чем

для чистого плутония (IV). Результаты расчетов по кислоте и урану достаточно хорошо подтверждают приведенные выше опытные данные.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Symposium on Reprocessing of Irradiated Fuels. Brussels, TID-7534, 1957.
2. Reactor Handbook, 2 ed., 2, 179 (1961).
3. О. Н. Шувалов и М. Ф. Пушленков. Радиохимия, 3, 6, 667 (1961).

## ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/344 USSR

### Processing of irradiated fuels by extraction using a mixture of tributylphosphate and carbon tetrachloride

By M. F. Pushlenkov *et al.*

This paper is concerned with processing on the pilot-plant scale of solutions of irradiated fuel elements from power reactors using a solution of 1.1M TBP in  $CCl_4$ . The reasons for the choice of flowsheet and order of operations are explained. The flowsheet allows for simultaneous extraction of uranium, plutonium and neptunium with two stages for uranium separation, two for plutonium and one for neptunium, and for processing aqueous raffinates and extractant regeneration. During development of the process, particular attention was given to solution recycling. The decontamination factors for the fission products (Zr, Ru, rare earths) are given for the different processing stages.

et l'ordre de déroulement des opérations. Le schéma technologique comprend un cycle d'extraction simultanée de l'uranium, du plutonium et du neptunium, deux cycles uranium et deux cycles plutonium, un cycle neptunium, le traitement des solutions aqueuses résiduelles et un cycle de régénération de l'extractant. Lors de la mise au point du procédé, on a particulièrement étudié les solutions recyclées. On donne les facteurs de décontamination des divers cycles relatifs aux produits de fission qui limitent le processus d'extraction (Zr, Ru, terres rares).

A/344 URSS

### Tratamiento extractivo del combustible nuclear irradiado utilizando una mezcla de fosfato de tributilo y tetracloruro de carbono

por M. F. Pushlenkov *et al.*

La memoria versa sobre el tratamiento de disoluciones de elementos combustibles irradiados de reactores de potencia mediante una solución 1,1M de TBP en  $CCl_4$ . Se justifica la elección del esquema del proceso y del orden en que se efectúan las operaciones. El esquema consta de un ciclo de extracción conjunto del uranio, del plutonio y del neptunio; de dos ciclos de uranio y dos ciclos de plutonio; de un ciclo de neptunio, de un ciclo de tratamiento de soluciones acuosas residuales y de un ciclo para la regeneración del agente de extracción. Al montar el proceso, se prestó atención especial a las soluciones en contracorriente. Se dan los coeficientes de purificación por ciclos, de los productos de fisión que limitan el proceso extractivo (Zr, Ru, tierras raras).

A/344 URSS

### Traitement par extraction du combustible nucléaire irradié à l'aide d'un mélange de tributylphosphate et de tétrachlorure de carbone

par M. F. Pushlenkov *et al.*

Le mémoire est consacré au traitement de solutions de combustible irradié provenant de réacteurs de puissance avec une solution 1,1M de TBP dans  $CCl_4$ . On expose les raisons du choix du schéma technologique

# Процессы экстракции и их математическое описание\*

**А. М. Розен, А. И. Беззубова, В. А. Васильев, Б. В. Елатомцев, А. М. Немировский, З. И. Николотова, М. Ф. Пушленков, Ю. В. Решетько, Э. Г. Тетерин, Л. П. Хорхорина, О. Н. Шувалов, В. Г. Юркин**

В настоящем докладе, являющемся обобщением и развитием работ<sup>1-15</sup>, изучаются и интерпретируются количественные закономерности экстракционной химии и техники.

## 1. ЭКСТРАКЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ

**Общие положения.** Закономерности экстракционных равновесий рассматриваются на примере экстракции нитратов уранила и других актинидов нейтральными фосфорорганическими соединениями (более общее рассмотрение вопроса указано в работе<sup>4</sup>). Эти системы — пример равновесия электролит — неэлектролит, при котором для преодоления электростатического взаимодействия в водной фазе необходима химическая связь экстрагента с извлекаемым соединением, однако связь достаточно слабая, чтобы не затруднить реэкстракцию (энергия взаимодействия менее 10 ккал/моль). Соответственно для интерпретации экстракционной способности растворителей необходимо привлечь теорию химической связи, а в силу слабости химических взаимодействий при описании зависимости равновесий от условий экстракции необходимо учитывать вклад ван-дер-ваальсовых (до 3 ккал/моль) и особенно электростатических взаимодействий в химический потенциал, что позволяет сделать теория растворов. Поэтому описание процессов в водной фазе должно производиться на основе теории растворов электролитов, в органической — с помощью теории многокомпонентных растворов неэлектролитов. Экстракция, не осложненная образованием анионных комплексов или гидролизом, описывается уравнением



\* Более полное изложение материала будет опубликовано в сборнике трудов Второго всесоюзного совещания по экстракции.

где А — анион, S — экстрагент. Соответственно для негидратированных сольватов ( $\text{A} = \text{NO}_3$ ) коэффициент распределения

$$\alpha = y/x = K (\text{NO}_3)^n \gamma_{\pm}^{n+1} S^q \gamma_s^q / \dot{\gamma}_c, \quad (1.1)$$

где  $K$  — термодинамическая константа распределения,  $y$  и  $x$  — концентрации извлекаемого вещества в органической (о.ф.) и водной (в.ф.) фазах, круглые скобки означают концентрации,  $\gamma$  — коэффициент активности ( $\gamma_{\pm}$  — ионов в водной фазе,  $\gamma_c$  — сольвата в органической фазе,  $\gamma_s$  — экстрагента; точкой сверху обозначены концентрационные коэффициенты активности;  $\gamma = 1$  при  $x = 0$  или  $y = 0$ ;  $\gamma_s = 1$  при  $N_s = 1$ ).

Входящие в уравнение величины характеризуют:  $K$  — экстрагируемость,  $(\text{NO}_3)^n \gamma_{\pm}$  — процессы в водной фазе, высаливание,  $S^q$  — влияние разбавления, обусловленное сольватацией; в случае экстракции нескольких соединений — конкуренцию за свободный экстрагент;  $\dot{\gamma}_s^q / \dot{\gamma}_c$  — влияние индивидуальности разбавителя (слабые взаимодействия в органической фазе). Рассмотрим последовательно эти эффекты.

**Экстрагируемость** зависит от экстракционной способности растворителя и сил, удерживающих соединение в водной фазе. Согласно<sup>4, 5</sup>

$$K_N = \exp [\mu_{\text{водн}}^{\phi} - \mu_{\text{орг}}^{\phi}] / RT = \\ = \gamma_{\pm}^{n+1} (0)_{\text{водн}} / \gamma_{\text{орг}} (0) = \gamma_{\pm}^{n+1} (0)_{\text{водн}} (1 + K_s),$$

где  $\mu^{\phi}$  — значение химического потенциала в стандартном состоянии,  $\gamma(0)$  — значение  $\gamma$  при нулевой концентрации,  $K_s$  — константа сольватации в органической фазе. Значения  $\gamma_{\pm}(0)$ , найденные нами пока только для HCl и HNO<sub>3</sub>, очень малы (соответственно  $3 \cdot 10^{-5}$  и  $2,1 \cdot 10^{-2}$ ), то есть ионы сильно связаны с водой, особенно ионы HCl, благодаря чему она хуже экстрагируется ТБФ ( $K_{\text{HCl}} \approx 2 \cdot 10^{-4}$ ,  $K_{\text{HNO}_3} \approx 0,2$ ), хо-



тя прочность комплексов обеих кислот с ТБФ и близка:  $K_{s, HCl} \approx 7$ ,  $K_{s, HNO_3} \approx 10$ . Поэтому для обеспечения экстракции нужна сильная сольватация в органической фазе.

Экстракционная способность максимальна у фосфиноксидов  $R_3PO$  и падает при замене алкильных групп  $R_a$  более электронофильными (RO, Ph, Cl)<sup>16, 17</sup> Чтобы найти количественные закономерности, необходимо улучшить критерии экстрагируемости и строения. В качестве таковых были приняты<sup>6</sup> эффективная константа  $\bar{K} = K\gamma_s^q / \gamma_c = K dil$  и электроотрицательность (ЭО) групп  $X$ . Опыты проводились

го алкильного радикала,  $\Delta X = X - X_a$ ,  $\mu \approx \approx const \approx 2^*$ .

Одной из причин отличия  $X_{эфф}$  от  $X$  может быть действие энтропийных или стерических факторов, так как ЭО ответственна только за изменение энергии связи, а не всей свободной энергии. Действительно, отклонения от общей закономерности меньше для  $\Delta H$ , чем для  $\Delta F$  (рис. 2, c, d), то есть

$$-\Delta H = A_3 - B_3 \Sigma X = A_4 - B_4 \omega_{PO}.$$

При увеличении длины углеводородной цепочки  $n_C$  ЭО сколько-нибудь заметно снижается

Изменяемая группа	OR <sub>a</sub> *	OPh	R <sub>a</sub> *	Ph	ClCH <sub>2</sub>	Cl(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	CCl <sub>4</sub>
	фосфаты (R <sub>a</sub> O) <sub>2</sub> ROPO		фосфаты (R <sub>a</sub> O) <sub>2</sub> RPO				
$\omega_{PO}$ , см <sup>-1</sup>	1271		1246	1258	1269	1258	1286
Константа экстракции уранилнитрата	43	3	1750	110	14,7	110	0,05
$X_{спектр}$ по уравнению (1.2)	2,90	3,30	2,00	2,34	2,60	2,35	2,95
$X_{эфф}$ по уравнению (1.3)	2,90	3,60	2,00	2,60	3,12	2,64	4,28
$c$ по Тафту	1,45	2,38	0,10	0,60	1,05	0,39	2,65
$\mu = (X_{эфф} - X_a)/(X - X_a)$		2,00		1,90	1,90	1,90	2,30

\*  $R_a = C_nH_{2n+1}$ ,  $n=4+6$ .

при использовании в качестве разбавителя CCl<sub>4</sub>, для которого  $dil \approx 1$  и влияние неидеальности органической фазы невелико; для надежности расчета  $K$  снимались изотермы экстракции уранилнитрата и HNO<sub>3</sub>,  $\Delta H$  определялось по температурной зависимости  $\lg K$ . С целью улучшения шкалы ЭО<sup>18</sup> были исследованы ИК-спектры ряда фосфорорганических соединений R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>PO и получены шкалы (рис. 2, a, b)

$$\begin{aligned} \Sigma X &= X_{R_1} + X_{R_2} + X_{R_3} = \\ &= 6,13 + 0,0237(\omega_{PO} - 1170). \end{aligned} \quad (1.2)$$

Как видно из рис. 1  $\lg \bar{K}$  (свободная энергия) при замене алкильных радикалов на эфирные примерно линейно падает с возрастанием ЭО, числа радикалов  $n_{OR}$  и  $\omega_{PO}$ :

$$\lg K = A - B \Sigma X = A_1 - B_1 n_{OR} = A_2 - B_2 \omega_{PO}, \quad (1.3)$$

где константы  $A$  и  $B$  зависят от природы экстрагируемых соединений, например для уранилнитрата  $A_U = 18,05$ ,  $B_U = 1,88$ , для азотной кислоты  $A_H = 1,19$ ,  $B_H = 0,68$  (рис. 1, a, b, c).

Более сильное снижение экстрагируемости при введении фенильных и хлорметильных радикалов приблизительно описывается той же закономерностью (см. рис. 1, b) с помощью эффективной (повышенной) ЭО;  $X_{эфф} = X_a + \mu \Delta X = X_a + \mu \Delta X$ , где  $X_a$  — ЭО заменяемо-

только для первых членов ряда, а стерические затруднения возрастают, что дает наблюдаемые кривые со слабым максимумом при  $n_C = 5 \div 6$  (см. рис. 2, d). Для описания влияния  $n_C$ , то есть действия энтропийных и стерических факторов, можно использовать найденную для эфиров зависимость  $\lg K = p - q(C/O)$ <sup>20</sup>, так как падение константы нельзя объяснить изменением ЭО, а  $C/O = 2n_C$ . Учитывая, что для сильно разветвленных радикалов эффективная длина углеводородной цепочки  $l > n_C$ , получим общее уравнение экстракционной способности

$$\begin{aligned} -\Delta F^0 / RT = \lg K &= A - B \Sigma X_{эфф} - ql = \\ &= A_3 - B_3 \Sigma X - ql'. \end{aligned} \quad (1.4)$$

Аналогичных зависимостей можно ожидать при экстракции аминами и кислотными экстрагентами (в этом случае  $B < 0$ ), однако с еще большим отличием  $X_{эфф}$  от  $X$  вследствие полимеризации<sup>6</sup>.

При отсчете констант от их значения для некоторого стандартного соединения уравнение (1.4) примет вид

$$\lg K / K_0 = -B \Sigma (X_{эфф} - X_0) - q \Sigma (l - l_0). \quad (1.5)$$

Это выражение аналогично известному уравнению Гаммета — Тафта  $\lg K / K_0 = \rho^* \Sigma \sigma^* + \delta \Sigma E_s$ , предложенному для описания влияния групп-заместителей на реакционную способ-

\* В пределах одного класса (например, фосфонатов) можно не вводить эффективные ЭО: данные удовлетворительно коррелируются по спектральным ЭО.

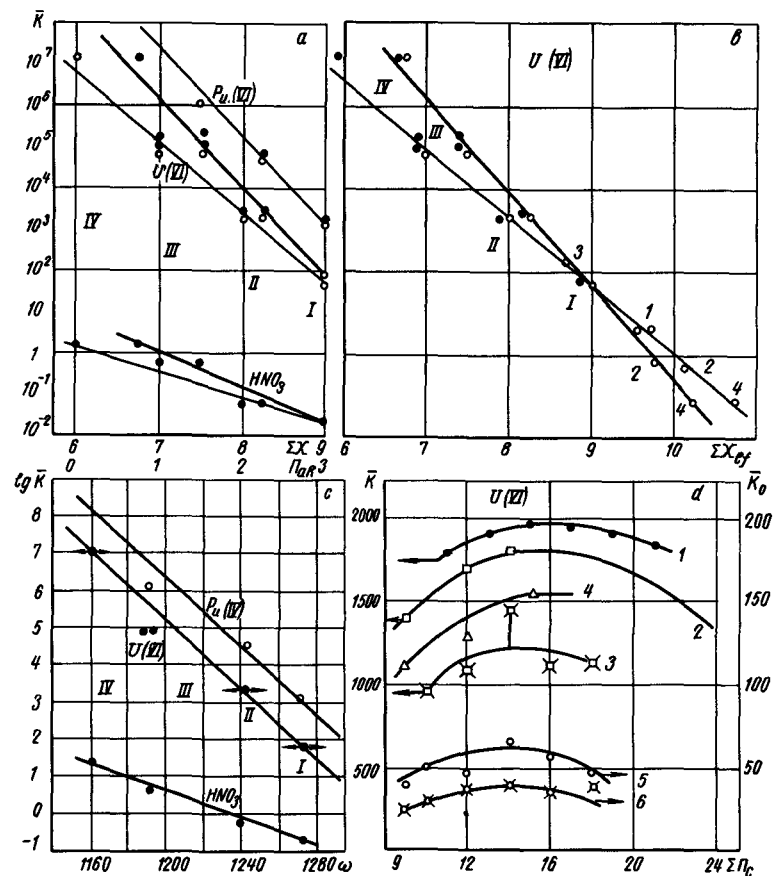


Рис. 1. Влияние строения на экстракционную способность нейтральных фосфорорганических соединений:

*a, c* — влияние ЭО групп-заместителей и  $\omega_{PO}$  при замене алкильных групп  $R_a$  на эфирные  $OR_a$ ; *b* — общая корреляция (эффективные ЭО); *I* — фосфаты  $(RO)_3PO$ ; *II* — фосфонаты  $(RO)_2RPO$ ; *III* — фосфинаты  $ROR_2PO$ ; *IV* — фосфинокиси  $R_3PO$ ; *1* —  $(RO)_2PhPO$ , где Ph — фенил; *2* —  $(C_2H_4ClO)_3PO$ ; *3* —  $(RO)_2PhPO$ ; *4* —  $(RO)_2CCl_3PO$ ; ● — данные авторов<sup>6</sup>,  $R = C_8H_{17}$ ; ○ — рассчитано по данным работы<sup>16</sup>, где  $R = C_4H_9$ ; — шкала по уравнению (1.2); — шкала из работы<sup>6</sup>; *d* — влияние длины углеводородной цепочки, рассчитано по данным: *1* — из работы<sup>6</sup>; *2, 4* — из работы<sup>16</sup>; *3* — из работы<sup>24</sup> (фосфонаты); *5, 6* — из работы<sup>16</sup> (фосфаты)

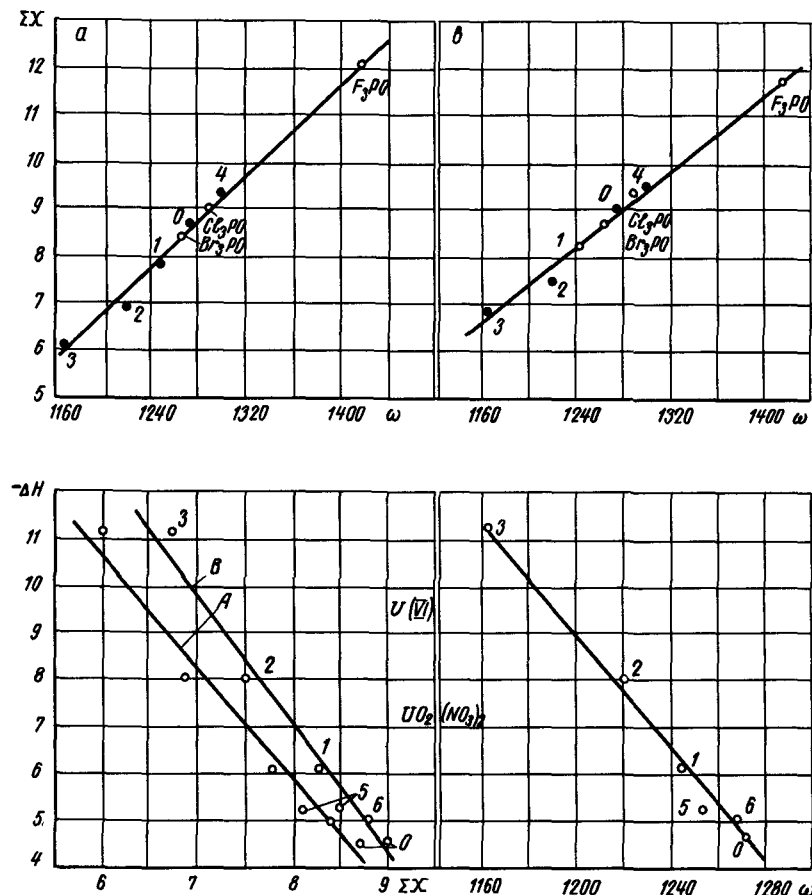


Рис. 2. Электроотрицательность и ее влияние на экстракцию: *a* — построение шкалы по уравнению (1.2),  $X_F = 4$ ,  $X_{Cl} = 3,0$ ,  $X_{Br} = 2,8$ ; *b* — построение шкалы в работе<sup>6</sup>,  $X_F = 3,9$ ,  $X_{Cl} = 3,1$ ,  $X_{Br} = 2,9$  (соответственно  $X_{Ra} = 2,25$ ); *c* и *d* — зависимость энергии связи ( $-\Delta H$  ккал/моль) при экстракции уранилнитрата от суммы ЭО и  $\omega_{PO}$ ; *A* и *B* — шкалы по уравнению (1.2) и из работы<sup>6</sup>; *O* — ТБФ, триоктилфосфат; *1* — метилизоамилфосфонат; *2* — октилдидиоктилфосфинат; *3* — триоктилфосфинокись ТОФО; *4* — трифенилфосфат; *5* — дигексилфенилфосфонат; *6* — дигексилхорметилфосфонат

ность соединений. Действительно, константы Тафта  $\sigma$  приблизительно пропорциональны  $(X_{эфф} - X_a) = (X_{эфф} - 2)$ . Таким образом, соотношения (1.4, 1.5) позволяют обосновать уравнение Гаммета и сделать вывод, что константы Тафта характеризуют частично энтропийную составляющую  $(X_{эфф} - X)$  и могут быть использованы для корреляции данных об экстракционной способности.

**Теория высаливания**<sup>4</sup>. Из выражения  $A^n \gamma_{\pm}^{n+1}$ , описывающего процессы в водной фазе, следует, что высаливатель содействует экстракции за счет: а) увеличения концентрации одноименных ионов  $A = x_{Me} + \sum z_{выс} x_{выс}$  и б) изменения химического потенциала (коэффициента активности  $\gamma_{\pm}$ ), обусловленного межмолекулярными и межмолекулярными взаимодействиями; последнее описывается с помощью теории растворов электролитов. В результате удается количественно предсказать действие высаливателя. При этом кулоновские взаимодействия ионов учитываются теорией Дебая — Хюккеля, а взаимодействие ионов с растворителем можно приближенно описать как гидратацию по Робинсону и Стоксу. Тогда для предсказания действия высаливателя достаточно знать эффективный диаметр экстрагируемых ионов  $d_0$ , гидратные числа экстрагируемых ионов  $n_{Me}$  и высаливателя  $n_{выс}$ . Например, для индикаторных концентраций металла

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{0,509 z_1 z_2 \sqrt{I}}{1 + 0,33 a_0 \sqrt{I}} - \frac{n_{Me}}{\nu} \lg a_{H_2O} + \lg \frac{1}{1 - 0,018 (n_{выс} - \nu) m_{выс}},$$

где  $I$  — ионная сила,  $\nu$  — число ионов, на которые диссоциирует экстрагируемое соединение,  $z_1$  и  $z_2$  — их валентность,  $m$  — концентрация высаливателя. Результаты расчета по приведенной формуле удовлетворительно согласуются с экспериментом<sup>4</sup>. Значения гидратных чисел найдены из коэффициентов активности:

Соединение  $UO_2(NO_3)_2$   $LiNO_3$   $NaNO_3$   $NH_4NO_3$   $Ca(NO_3)_2$   
Гидратное число 12 5 0 0

Из формулы видно, что увеличение гидратного числа повышает эффективность высаливателя. Поскольку гидратация — лишь приближенный способ описания ион-дипольного взаимодействия, то гидратное число должно возрастать с энергией этого взаимодействия  $u$ . И действительно было показано<sup>4</sup>, что

$$n = c(u - u_0) = c'(\rho - \rho_0) = c''[(r + r_{H_2O})^{-2} - r_0^{-2}],$$

где  $u = z\mu e^2 / (r + r_{H_2O})^2$ ,  $z$  — координационное число,  $\mu$  — дипольный момент,  $r$  — радиус иона,  $\rho$  — плотность расположения молекул в координационной сфере иона,  $c, c', c'', r_0, u_0$  — константы. Наибольшую плотность электростатической энергии и соответственно наибольшие гидратные числа имеют ионы малых размеров, которые и являются наилучшими высаливателями.

При расчете на ЭВМ удобно выражать коэффициенты активности по уравнению Харнеда, а в пределах линейной зависимости  $\lg \gamma$  от концентрации — по уравнению Розена<sup>1</sup>

$$\lg \gamma(x_{Me}, x_{выс}) = \lg \gamma(x_{Me}, 0) + (\delta^* - \delta) I_{выс}. \quad (1.6)$$

Для уранила и плутонила  $\lg \gamma(x_{Me}, 0) = -0,46 + 0,116I$ , т. е.  $\delta_{U(VI)}^* \approx \delta_{Pu(VI)}^* = 0,116$ . Приблизительные значения коэффициентов Харнеда  $\delta$  указаны ниже:

Катион	$H^+$	$Na^+$	$NH_4^+$	$Be, Mg, Ca^{++}$	$Al^{+++}$
для U (VI)	0	+0,06	0,08	0,033	0,054
для Pu (VI)	0	—	0,13	0,053	0,078

**Влияние разбавителей**<sup>1, 2, 4, 5</sup>. Образование сольватов приводит к известной зависимости экстракции от концентрации экстрагента  $S(\alpha \sim S^q)$ . Этот эффект не зависит от индивидуальности разбавителя, последняя определяет величину комплекса разбавителя  $dil = \gamma_2^2 / \gamma_3$ . Входящие в выражение  $dil$  коэффициенты активности во многокомпонентных системах с помощью теории растворов могут быть выражены и объяснены через свойства бинарных систем. Измеренные<sup>5</sup> коэффициенты активности в бинарных системах разбавитель — ТБФ и разбавитель — сольват уранилнитрата (табл. 1) приближенно описываются уравнениями с двумя константами

$$\lg \gamma_1 = \varphi_2^2 (b_{12} - 2\varphi_1 \Delta_{12}); \quad \Delta_{12} = b_{12} - b_{21} V_2 / V_1,$$

а данные для трехкомпонентных систем в первом приближении удовлетворительно описываются по данным о бинарных системах при  $C = 0$  (см. рис. 4, e).

$$\lg \gamma_1 = (1 - \varphi_1) [\varphi_2 (b_{12} - 2\varphi_1 \Delta_{12}) + \varphi_3 (b_{13} - 2\varphi_1 \Delta_{13})] + \varphi_2 \varphi_3 [(\Delta_{12} - C)(1 - 2\varphi_1) - b_{23} V_2 / V_1], \quad (1.7)$$

где  $C$  — константа тройного взаимодействия;  $\varphi$  — объемная доля;  $V$  — мольный объем; номера компонентов: 1 — разбавитель, 2 — экстрагент, 3 — сольват.

С учетом кислоты и воды выражение для  $dil$  становится громоздким и содержит 20 констант, описывающих все возможные бинарные взаимодействия; соответственно  $dil$  зависит от индивидуальности разбавителя и экстрагируемого вещества (рис. 3, a и d), а также от концентрации кислоты (см. рис. 3, c). Простые выражения получаются для случая экстракции микроколичеств металла ( $y_3 \rightarrow 0$ ) сильно разбавленным экстрагентом ( $y_2 = 0$ ). Их вид зависит от выбора стандартного состояния для сольвата. Если выбрать для сольвата, как и для ТБФ, чистое вещество, получим  $dil^I = \gamma^2(1, 0, 0) / \gamma_3(1, 0, 0)$ ; в скобках указаны значения концентраций разбавителя, ТБФ и сольвата. Соответственно  $\lg dil^I = 2b_{21} - b_{31}$ .

Чтобы охарактеризовать влияние неидеальности растворов в системе экстрагент — сольват, следует выбрать за стандартное состояние соль-

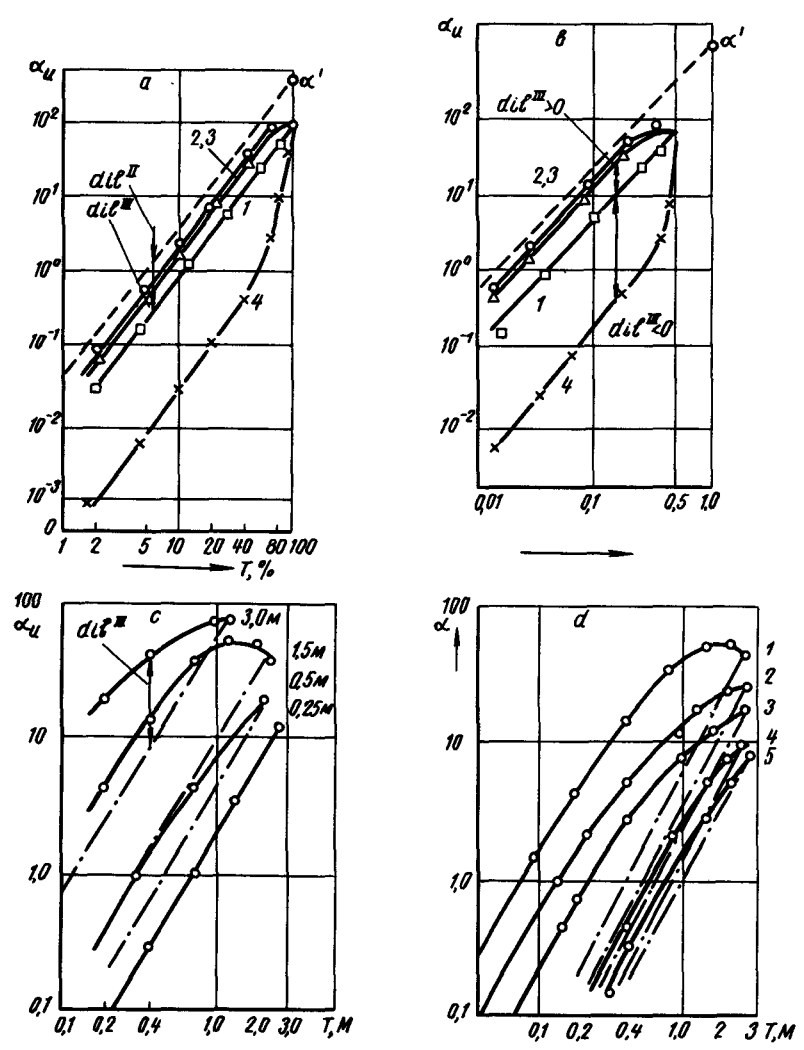


Рис. 3. Влияние разбавителей и азотной кислоты на экстракцию микроколичеств металлов трибутилфосфатом:  
 а, б — экстракция уранилнитрата из 2 М  $\text{NaNO}_3$ . Разбавители: 1 —  $\text{CCl}_4$ ; 2 — керосин; 3 — бензол; 4 —  $\text{CHCl}_3$ ;  $N_T$  — мольная доля ТБФ;  $\alpha'$  — коэффициент распределения в сухом ТБФ, — — — идеальный раствор; с — влияние кислотности водной фазы и концентрации ТБФ на коэффициент распределения уранилнитрата (данные Л. А. Блэскиной); d — влияние специфических свойств элементов на  $dil$  при экстракции из азотнокислых растворов,  $x_N = 1,5$  моль/л, разбавитель — бензол (данные Л. А. Блэскиной); 1 — U(VI); 2 — Np(VI); 3 — Pu(IV); 4 — Np(IV); 5 — Th(IV); - - - - квазиидеальный раствор

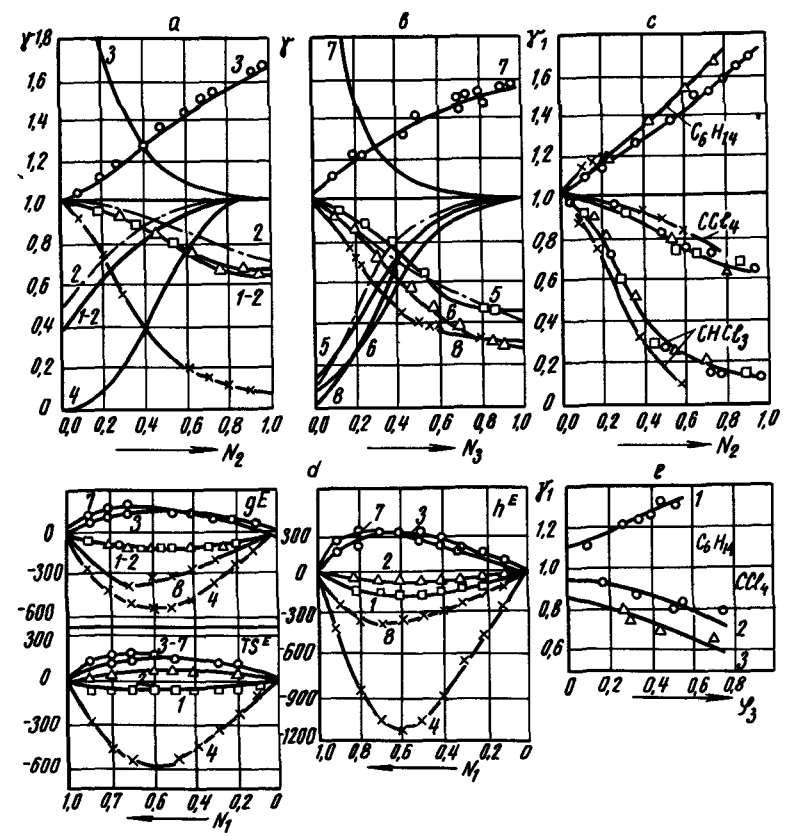


Рис. 4. Характеристики взаимодействия разбавителей с экстрагентом и сольватом уранилнитрата:  
 а, б — коэффициенты активности в системах разбавитель — ТБФ (а) и разбавитель — сольват (б). Кривые с точками — коэффициент активности разбавителя  $\gamma_1$ , без точек — коэффициент активности ТБФ  $\gamma_2$  и сольвата  $\gamma_3$ ; - - - - коэффициент активности атермического раствора; 1-8 — номера систем, указанных в табл. 1; d — избыточные термодинамические функции тех же систем в кал/моль,  $g^E$  — свободная энергия;  $T_S^E$  — энтропия;  $h^E$  — теплосодержание; с — влияние замещения алкильных групп эфирными на коэффициент активности разбавителя  $\gamma_1$ ; 1 — ТБФ; 2 — ДБФ; 3 — БДБФ; 4 — ТБФО; e — описание трехкомпонентных систем по характеристикам бинарных систем (точки — экспериментальные данные, сплошные линии — рассчитано по уравнению (1.7).  $N_1, N_2, N_3$  — мольные доли разбавителя, ТБФ и сольвата соответственно;  $\varphi_3$  — объемная доля сольвата

Таблица 1. Характеристики влияния разбавителей<sup>5</sup>  
а) Свойства бинарных систем

Характеристика систем	Номер и наименование системы							
	1	2	3	4	5	6	7	8
	CCl <sub>4</sub> — ТБФ	Бензол — ТБФ	Гексан — ТБФ	Хлороформ — ТБФ	CCl <sub>4</sub> — сольват уранилнитрата	Бензол — сольват	Гексан — сольват	Хлороформ — сольват
$b_{12}$	-0,54	-0,51	0,5	-2,6	—	—	—	—
$b_{21}$	-0,85	-0,98	1,47	-4,5	—	—	—	—
$\gamma_2(0)^*$	0,38	0,38	4,36	0,01	—	—	—	—
$b_{13}$	—	—	—	—	-0,8	—	0,4	-1,29
$b_{31}$	—	—	—	—	-1,56	—	2,5	-4,85
$\gamma_3(0)^*$	—	—	—	—	-0,15	0,06	12,3	0,008
$K_{AB}^{**}$	0,1	0,05	—	6	—	0,91	—	0,5
$K_{A_2B}$	0,16	0,19	—	16	0,4	—	—	1,0

\*  $\gamma_2(0)$  и  $\gamma_3(0)$  — коэффициенты активности ТБФ и дисольвата уранилнитрата при нулевой концентрации (ТБФ или сольвата).

\*\* А — разбавитель, В — ТБФ или сольват.

б) Сопоставление характеристик разбавителя  $dil$ , рассчитанных по коэффициентам активности бинарных систем, с экстракционными данными

Значение $dil$ и константы экстракции	Разбавитель				Примечание
	CCl <sub>4</sub>	Гексан	Бензол	Хлороформ	
$dil^I = \gamma_2^2(0)/\gamma_3(0)$	0,999	1,55	2,42	0,013	По коэффициентам активности
$K_C$ (10%-ный ТБФ) *	55	113	120	0,9	
$K_N = K_C \Sigma C$	525	820	1240	10,3	По данным экстракции
$K_N/K_{CCl_4} = dil/dil_{CCl_4}$	1	1,55	2,35	0,02	
$\alpha_U$ (10%-ный ТБФ) для микроконцентраций	0,716	1,5	1,6	0,034	Уран, микроконцентрации
$dil/dil_{CCl_4} = \alpha \Sigma C_{CCl_4} / \alpha_{CCl_4} \Sigma C$	1,0	2,77	2,07	0,04	Pu (IV), микроконцентрации
$\alpha_{Pu}$ (10%-ный ТБФ)	0,155	0,41	0,355	0,0022	
$dil/dil_{CCl_4}$	1	3,5	2,0	0,012	

\*  $K_C$  и  $K_N$  — константы экстракции при выражении концентраций в о. ф. в моль/л ( $K_C$ ) и в мольных долях ( $K_N$ ),  $\Sigma C$  — сумма концентраций компонентов (в моль/л).

вата его бесконечно разбавленный раствор в сухом экстрагенте. Тогда  $\gamma_3 = \gamma_3^0 / \gamma_3^S$  и

$$dil^{II} = \alpha / \alpha_{ид} = \gamma_2^2(1, 0, 0) \gamma_3^0(0, 1, 0) / \gamma_3(1, 0, 0);$$

$$\lg dil^{II} = 2b_{21} - b_{31} + b_{32}, \quad (1.8)$$

то есть отклонение от идеальности обусловлено взаимодействиями экстрагент — разбавитель ( $b_{21}$ ), сольват — разбавитель ( $b_{31}$ ) и экстрагент — сольват ( $b_{23}$ ).

Наконец, если заменить сухой экстрагент реальным, содержащим воду и кислоту в количестве  $y_4^0$  и  $y_5^0$ , то  $dil$  характеризует отклонение от квазиидеальной прямой, проведенной по предельному закону  $S^q$  в точку для неразбавленного экстрагента (см. рис. 3)

$$dil^{III} = \gamma_2^2(1, 0, 0) \gamma_3^0(0, y_{21}^0, 0, y_4^0, y_5^0) / \gamma_3(1, 0, 0) \gamma_2^0(0, y_2^0, 0, y_4^0, y_5^0).$$

Совпадение значений  $dil^I$  бинарных систем, рассчитанных по экстракционным данным и по коэффициентам активности, было вполне удовлетворительным<sup>5</sup> (см. табл. 1).

За исключением системы с хлороформом для остальных разбавителей  $dil$  имеет близкое зна-

чение, хотя знак неидеальности в растворе ТБФ — разбавитель различен и  $\gamma_T^2$  изменяется примерно в 100 раз (см. табл. 1). Это объясняется подобием свойств ТБФ и сольвата (с усилением неидеальности при переходе к сольвату), из-за которого взаимодействия ТБФ — разбавитель ( $b_{21}$ ) и сольват — разбавитель ( $b_{31}$ ), противоположно влияющие на  $dil$  (уравнение 1.8), в основном компенсируются,  $b_{31} \approx 2b_{21}$ . Повышение  $dil$  для гексана по сравнению с CCl<sub>4</sub> (см. рис. 3, а, б) обусловлено преобладанием взаимодействия с экстрагентом, для бензола — преобладанием взаимодействия с сольватом. Положительная неидеальность растворов ТБФ и сольвата в предельных углеводородах означает, что взаимодействие между одинаковыми молекулами сильнее, чем между разными, что характерно для ван-дер-ваальсовых сил. Сильная отрицательная неидеальность в системе ТБФ — хлороформ объясняется образованием водородной связи, что подтверждается спектральными данными<sup>14, 21</sup> и большим значением теплоты смешения (рис. 4, д). Основной причиной умеренной отрицательной неидеальности в системах с CCl<sub>4</sub> и бензолом (как и в системе СНCl<sub>3</sub> — сольват)

является атермический эффект — возрастание энтропии раствора из-за различия в размерах молекул компонентов (см. рис. 4, *a, b*). Однако отрицательная неидеальность не исчерпывается атермическим эффектом, так как теплота смешения отрицательная (см. рис. 4, *d*). Таким образом в этих системах наблюдается «молекулярная» отрицательная неидеальность ( $\gamma' = \gamma / \gamma_{\text{атерм}} < 1$ ), которую можно интерпретировать как образование непрочных соединений<sup>5</sup> (константы даны в табл. 1); вероятно, имеет место слабое взаимодействие  $\pi$ -электронов бензола и пустых  $3d$ -орбит Cl с ТБФ.

Система сольват уранилнитрата — ТБФ также характеризуется отрицательной неидеальностью ( $b_{23} \leq -0,6$ ) и большим значением теплоты смешения ( $h^E = -775$  кал/моль), что может интерпретироваться как образование трисольвата  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 3TBF$  с константой образования  $\sim 1 \div 2$ . Взаимодействие разбавителей с сольватами нитратов Th и Pu (IV) качественно такое же, как и с сольватом уранилнитрата (см. табл. 1), но для Th сильнее положительная неидеальность в системах с предельными углеводородами, приводящая к образованию двух органических фаз. Растворы сольвата Th в тетрагидроуглероде и бензоле близки к атермическим; для них  $h^E \approx 50$  кал, то есть имеется даже незначительная «молекулярная» положительная неидеальность.

При замене эфирных групп алкильными (ряд ТБФ — ТБФО) коэффициенты активности  $CCl_4$ ,  $C_2H_4Cl_2$  и  $CHCl_3$  и, следовательно, взаимодействия экстрагент — разбавитель заметно меняются только для ТБФО<sup>15</sup> (см. рис. 4, *c*).

Расчет изотерм экстракции<sup>1, 2, 4, 8</sup>. В случае совместного распределения микроколичеств U, Pu и  $HNO_3$  можно написать уравнения (1.1) для каждого из соединений. Обозначив  $f = K(NO_3)^n \gamma_{\pm}^{n+1} dil$ , где для U(VI)  $n = 2$ ,  $q = 2$ , для Pu(IV)  $n = 4$ ,  $q = 2$ , допуская, что азотная кислота экстрагируется в виде сольватов  $HNO_3 \cdot S$  и  $2HNO_3 \cdot S$  и что  $S = S_0 - 2y_U - 2y_{Pu} - y_{H^+} - y_{2H^+}$ , и совместно решая уравнения с учетом изменений объемов при экстракции, получим

$$y_U = f_U S^2, \quad y_{Pu} = f_{Pu} S^2, \quad y_H = (f_{1H} + 2f_{2H}) S, \quad (1.9)$$

$$S = 2\bar{S}_0 / (1 + f_{1H} + f_{2H}) (1 + \sqrt{1 + 8F_0 \bar{S}_0});$$

$$\bar{S}_0 = S_0 / (1 + \beta_U / 2);$$

$$F_0 = f_U + f_{Pu} / (1 + f_{1H} + f_{2H})^2, \quad (1.10)$$

где  $y$  и  $x$  — концентрация соединений в о. ф. и в. ф.,  $S$  и  $S_0$  — концентрация свободного и исходного экстрагента,

$$f_U = (1 + \beta_U) \tilde{K}_U x_U (NO_3)^2;$$

$$f_{Pu} = (1 + \beta_{Pu}) \tilde{K}_{Pu} x_{Pu} (NO_3)^4;$$

$$\tilde{f}_{1H} = \tilde{K}_{1H} (1 + \beta_H) x_H (NO_3);$$

$$f_{2H} = \tilde{K}_{2H} (1 + 2\beta_H) x_H^2 (NO_3)^2;$$

$$(NO_3) = x_H + 2x_U + 4x_{Pu} + \sum z_i x_{\text{выс. } i};$$

$$\beta_U = \beta_{Pu} = 0,0247 S_0 / (0,747 + 0,0232 S_0);$$

$$\beta_U \approx \beta_U / 2,$$

причем для ТБФ  $\tilde{K}_U = \bar{K}_{\gamma_{\pm}}^3 = 7,1 \times 10^{0,65(x_U + x_H/3 + x_{Pu})}$ ,  $\bar{K}_{Pu} \approx 1,0$ ,  $\tilde{K}_{1H} = 0,19$ ,  $\tilde{K}_{2H} = 0,0004$ . Если концентрация отнесена к объемам растворителей, то поправка на изменение объемов  $\beta = 0$ ,  $\tilde{K}_U = 5,95 \cdot 10^{0,625(x_U + x_H/3 + x_{Pu})}$ ,  $\tilde{K}_{1H} = 0,174$ ,  $\tilde{K}_{2H} = 0,0002$ .

Показано<sup>1, 2, 4, 8</sup>, что формулы (1.9), (1.10) правильно описывают данные о совместном распределении уранилнитрата и азотной кислоты, полученные авторами и другими исследователями<sup>30</sup>.

## 2. ЭКСТРАКЦИОННЫЕ КАСКАДЫ

Расчет каскадов с различными схемами. Если число аппаратов и режимов невелико, расчет распределения микрокомпонентов по ступеням экстрактора удобно производить графически (рис. 5, *a*) методом последовательных приближений<sup>9</sup>. Распределение элементов, содержащихся в микроколичествах, рассчитывается аналитически (табл. 2). Формулы получены совместным решением уравнений равновесия  $y_i = a_i x_i$  и материального баланса, который для некоторой  $i$ -й ступени имеет вид

$$L_{i-1} x_{i-1} + V_{i+1} y_{i+1} = L_i x_i + V_i y_i, \quad (2.1)$$

где  $L$  и  $V$  — объем водной и органической фаз. Из формул видно, что коэффициент очистки в экстракционной секции при  $a_1 n \ll 1$  определяется условиями экстракции на первой ступени и не зависит от длины каскада (колонны). Наоборот, в промывной секции при  $a' n' < 1$  коэффициент очистки зависит от числа ступеней; если  $a' \approx \text{const}$ , то

$$K_{\text{каскад}} \approx (1/a_1 n) 1/(a' n')^{N'}. \quad (2.2)$$

Если  $a' n' > 1$ , то промывка неэффективна и  $K_{\text{пр}} \sim 1 + 1/a_1' n' + 1/(a_1' n') \cdot (a_2' n') + \dots \leq 2$ .

$$(2.3)$$

Например для Pu при  $a' = 0,2$  и  $n' = 10$  найдем  $K_{\text{пр}} \leq 2$ .

Если экстракция сопровождается химической реакцией, то концентрация элемента в растворе на  $i$ -й ступени, которая в отсутствие реакции составила бы  $x_i^0 = x_{i-1} + n(y_{i-1} - y_i)$ , будет  $x_i = x_i^0 e^{-k_i t_i}$ , где  $k_i$  и  $t_i$  — константа скорости\* и время протекания реакции.

\* Значение констант скорости можно оценить по данным<sup>22</sup>, согласно которым  $k = 2000 [Fe]Pu^{4+}$ , и учитывая, что  $Pu^{4+} = [Pu(IV)]/(1 + \sum \beta_i NO_3) = [Pu(IV)]/(1 + S_0)$ , где  $\beta_i$  — константы комплексообразования с нитрат-ионами. Интересно, что при использовании  $\beta$ , найденных экстракционным методом<sup>3</sup>, получаются слишком низкие значения констант скорости: при  $Fe = 0,04 M$  и  $x_H = 2$  моль/л,  $S = 360$ ,  $1/K_{\text{расч}} = 4$  мин, тогда как  $1/K_{\text{экс}} < 10$  сек и при  $t \geq 1$  мин  $e^{kt} > 10$ . По-видимому, экстракционный метод значительно завышает константы  $\beta$ .

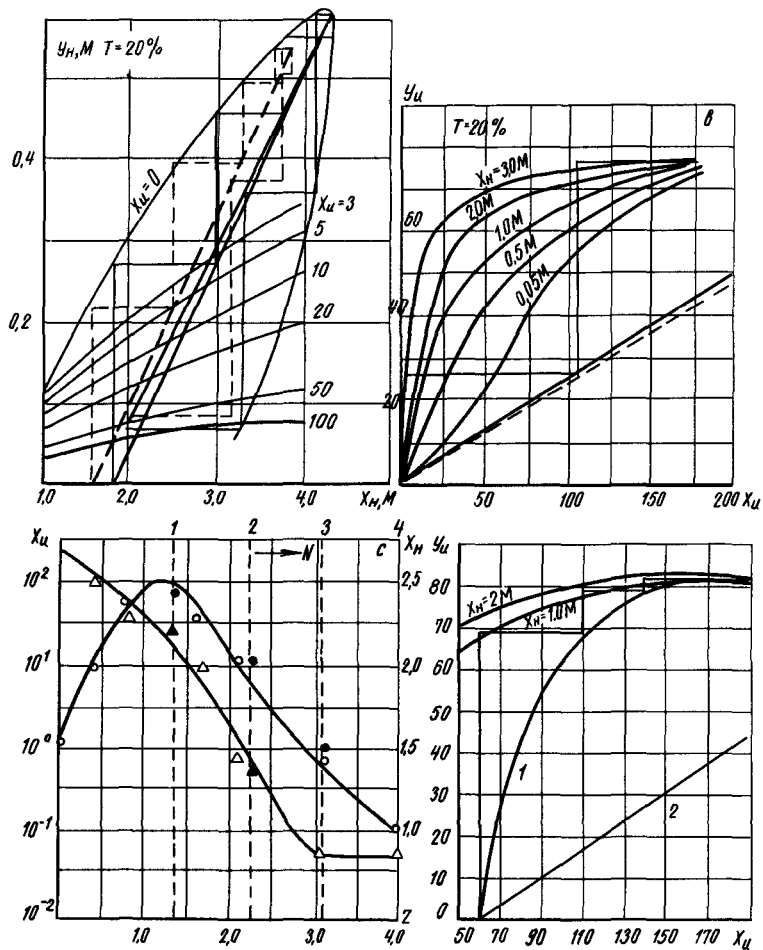


Рис. 5. Расчет распределения макрокомпонентов по ступеням экстрактора:  
 а — азотная кислота, моль/л; цифры у кривых равновесия — концентрация урана, г/л; б — уранилнитрат, г/л; — — — расчет без учета изменения объемов; с — распределение уранилнитрата (Δ, ▲) и кислоты (○, ●) по высоте колонны (Δ и ○ — эксперимент, ▲ и ● — расчет); д — рабочая линия нестационарного (1) и стационарного (2) процессов

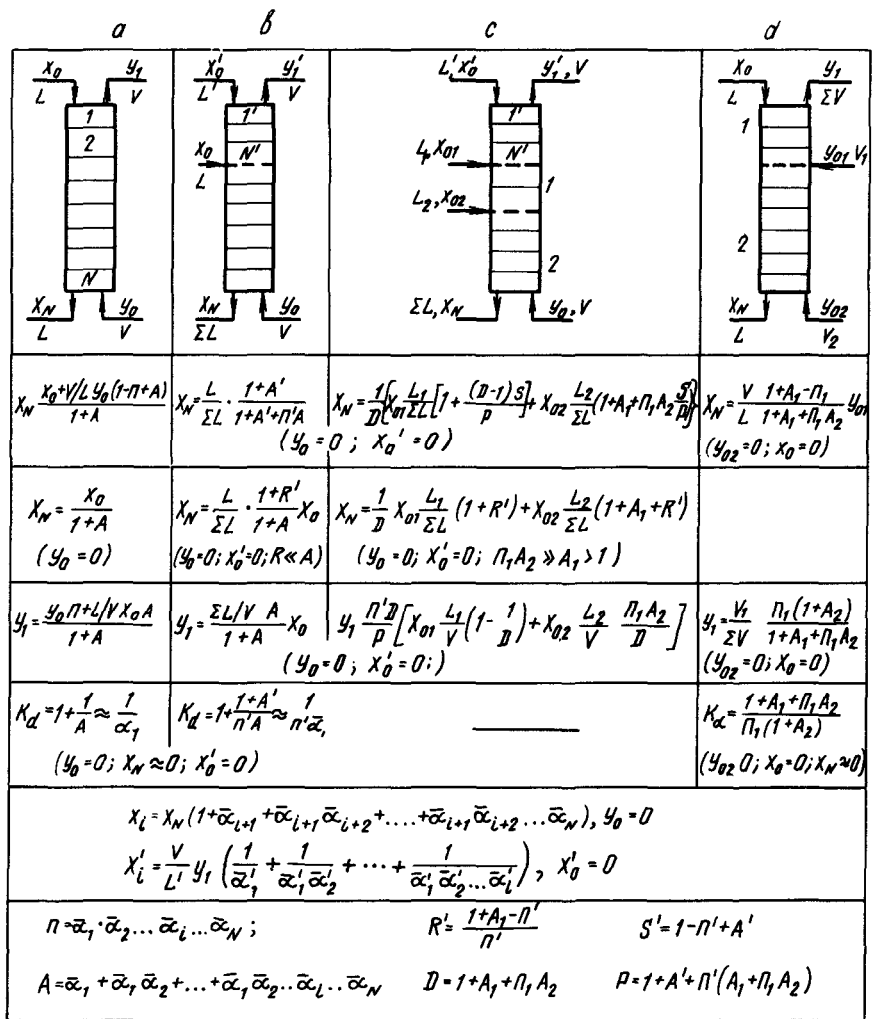


Рис. 6. Схемы колонн различного типа (формулы для расчета см. в табл. 2): а — экстракционная колонна; б — экстракционно-промывная колонна; с — экстракционно-промывная колонна с двумя вводами перерабатываемого раствора; д — колонна восстановительной ректификации

Таблица 2. Формулы для расчета распределения элементов, присутствующих в микроколичествах, для экстракторов с различными схемами

Тип колонны		(схемы — см. рис. 6)	
Экстракционная	экстракционно-промывная	Экстракционно-промывная с двумя вводами перерабатываемого раствора	Восстановительная реакэкстракция
Выходная концентрация соединения в водной фазе (общие формулы)			
$x_N = \frac{x_0 + (V/L)y_0(1 - \Pi + A)}{1 + A}$	$x_N = \frac{L}{\Sigma L} \cdot \frac{1 + A'}{1 + A' + \Pi' A}$	$x_N = \frac{1}{D} \left\{ x_{01} \frac{L'}{\Sigma L} \left[ 1 + \frac{(D-1)S'}{P} \right] + x_{02} \frac{L_2}{\Sigma L} \left( 1 + A_1 + \Pi_1 A_2 \frac{S'}{P} \right) \right\}$	$x_N = \frac{V_1}{L} \cdot \frac{1 + A_1 - \Pi_1}{1 + A_1 + \Pi_1 \cdot A_2} y_{01}$
	при $y_0 = 0; x'_0 = 0$		при $y_{02} = 0; x_0 = 0$
То же для ценного компонента в эффективном экстракторе с глубоким извлечением			
$x_N = \frac{x_0}{1 + A}$	$x_N = \frac{L}{\Sigma L} \cdot \frac{1 + R'}{1 + A} x_0$	$x_N = \frac{1}{D} \left[ x_{01} \frac{L_1}{\Sigma L} (1 + R') + x_{02} \frac{L_2}{\Sigma L} \cdot (1 + A_1 + R') \right]$	
	при $y_0 = 0; x'_0 = 0; R \ll A$	при $y_0 = 0; x_0 = 0; \Pi_1 A_2 \gg A_1 > 1$	
Выходная концентрация элемента в органической фазе			
$y_1 = \frac{y_0 \Pi + (L/V) x_0 A}{1 + A}$	$y'_1 = \frac{L}{V} \cdot \frac{\Pi' A x_0}{(1 + A' + \Pi' A)}$	$y'_1 = \frac{\Pi' D}{P} \left[ x_{01} \frac{L_1}{V} \left( 1 - \frac{1}{D} \right) + x_{02} \frac{L_2}{V} \cdot \frac{\Pi_1 A_2}{D} \right]$	$y_1 = \frac{V_1}{\Sigma V} \cdot \frac{\Pi_1 (1 + A_2)}{1 + A_1 + \Pi_1 A_2}$
	при $y_0 = 0; x'_0 = 0$	при $y_0 = 0; x_0 = 0$	при $y_{02} = 0; x_0 = 0$
То же для ценного компонента в эффективном экстракторе с глубоким извлечением			
	$y'_1 = \frac{L x_0}{V}$	$y'_1 = x_{01} \frac{L_1}{V} + x_{02} \frac{L_2}{V}$	
Коэффициент очистки			
$K = 1 + \frac{1}{A} \approx \frac{1}{\bar{\alpha}_1}$	$K = 1 + \frac{1 + A'}{\Pi' A} \approx \frac{1}{\Pi' \bar{\alpha}_1}$		$K = \frac{1 + A_1 + \Pi_1 A_2}{\Pi_1 (1 + A_2)} \approx \frac{1}{\Pi_1}$
при $y_0 = 0; x_N \approx 0; x'_0 = 0$			при $y_{02} = 0; x_0 = 0; x_N^U = 0$
Концентрация на промежуточных ступенях			
$x_i = x_N (1 + \bar{\alpha}_{i+1} + \bar{\alpha}_{i+1} \bar{\alpha}_{i+2} + \dots + \bar{\alpha}_{i+1} \cdot \bar{\alpha}_{i+2} \dots + \bar{\alpha}_N)$	при $y_0 = 0$		
$x'_i = \frac{V}{L'} y'_1 \left( \frac{1}{\bar{\alpha}_1} + \frac{1}{\bar{\alpha}_1 \bar{\alpha}_2} + \dots + \frac{1}{\bar{\alpha}_1 \cdot \bar{\alpha}_2 \dots \bar{\alpha}_i} \right)$	при $x'_0 = 0$		
Обозначения			
$\Pi = \bar{\alpha}_1 \bar{\alpha}_2 \dots \bar{\alpha}_i \dots \bar{\alpha}_N; R' = \frac{1 + A' - \Pi'}{\Pi'}; S' = 1 - \Pi' + A'$			
$A = \bar{\alpha}_1 + \bar{\alpha}_1 \bar{\alpha}_2 + \dots + \bar{\alpha}_1 \bar{\alpha}_2 \dots \bar{\alpha}_i \dots \bar{\alpha}_N; D = 1 + A_1 + \Pi_1 A_2; P = 1 + A' + \Pi' (A_1 + \Pi_1 A_2)$			
$L$ — поток водной фазы; $V$ — поток органической фазы; $n$ — отношение потоков в соответствующей секции ( $n = V/L$ ); $\alpha_i$ — коэффициент распределения на $i$ -й ступени; $\bar{\alpha}_i$ — коэффициент экстракции $i$ -й ступени ( $\bar{\alpha}_i = \alpha_i n$ ); $N$ — число ступеней; $A$ — коэффициент экстракции каскада; $R'$ — коэффициент рециркуляции при промывке; $K$ — коэффициент очистки; ' — обозначение величины, относящейся к промывной секции экстрактора.			

Допуская, что  $y_i = \alpha_i x_i$ , получим уравнение, описывающее процесс в каскаде,

$$x_i (\bar{\alpha}_i + e^{k_i t_i}) = x_{i-1} + n y_{i+1} = x_{i-1} + \bar{\alpha}_{i+1} x_{i+1}. \quad (2.4)$$

Если восстановление идет эффективно ( $e^{k_i t_i} \geq 10$ ), так что концентрация  $\text{Pu(IV)}$  в водной фазе, поступающей на  $i$ -ю ступень,

очень мала ( $x_{i-1} \approx 0$ ), то получается простое соотношение, связывающее концентрацию невосстановленного элемента с исходной ( $y_{N+1}$ ),  $y_1 = y_{N+1} / \lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_N$ ;  $y_i = y_{N+1} / \lambda_{i+1} \lambda_{i+2} \dots \lambda_N$ , (2.5)

где  $\lambda_i = 1 + e^{k_i t_i} / \bar{\alpha}_i$  — эффективный коэффициент восстановления на ступени.



Изложенный метод расчета, основанный на модели ступенчатого контакта, дает удовлетворительное описание процесса в колонне (рис. 6, с).

Если два актинидных элемента присутствуют в макроколичествах, а также при массовых расчетах, например при определении статических характеристик, необходим расчет на ЭВМ. Нами были реализованы программы прямого («Урал-1») и поступенчатого («Минск-1») счета. В последнем случае используются уравнения равновесия (1.9), (1.10), материального баланса (2.1) и смешения. Расчет ведется от ступени выхода водного раствора; задаются выходными концентрациями и рассчитывают входные. Программа предусматривает минимизацию отклонения рассчитанных входных концентраций от заданных путем воздействия на принимаемые значения сбросных концентраций  $x_N$ . Метод прямого счета заключается в совместном решении уравнений, связывающих концентрации веществ с величинами  $\alpha$  на всех ступенях каскада<sup>15</sup>. Концентрации микрокомпонентов вычисляются после определения урана и кислоты по дополнительной программе.

Статические характеристики процессов в экстракторе определяются рядом переменных ( $L_0$ ,  $L'$ ,  $V_0$ ,  $x_U^0$ ,  $x_H^0$ ,  $T$  и т. д.), влияние которых можно приближенно описать как действие одного обобщенного параметра — степени приближения к предельному режиму\* (или отношения потока к теоретически минимальному):

$$\eta = y/y_p = V_{\min}/V = 1/(\alpha n), \quad (2.6)$$

где  $y$  и  $y_p$  — рабочая и равновесная концентрация в о. ф. на выходе из экстракционной секции каскада,  $V$  и  $V_{\min}$  — рабочий и минимальный потоки о. ф. Покажем это иллюстративным расчетом экстракционно-промывной колонны схемы пурекс-процесса ( $N=4$ ,  $N'=1$ ,  $L^0=76,5$ ,  $L'=56,2$ ,  $V=383$ ,  $x_U^0=1,8$  моль/л,  $x_H^0=0,95$  М,  $x_H^{0'}=2$  моль/л,  $T_0=1,2$  моль/л). Использовались данные о распределении  $U^2$ ,  $HNO_3^{7a}$ ,  $Pu^3$ ,  $Zr^{76}$  и  $Ru^{23}$ . Очистка от Ru рассчитывалась по распределению три- и динитрозонитратов RuT и RuD в отдельности (суммарно  $\alpha_{Ru} = c_{RuT}\alpha_{RuT} + c_{RuD}\alpha_{RuD}$ , где  $c$  — доля формы в водной фазе). Данные<sup>23</sup> пересчитывались для растворов, содержащих уран (рис. 7, g).

Принималось, что исходная концентрация RuT составляет  $c_{RuT}^0 = f(x_H^0) = f(0,95) = 0,025$ , в промывной части  $c_{RuT} = 1$ ,  $\alpha_{Ru} = \alpha_{RuT}$ . Варьировались потоки  $L^0$ ,  $V$ , концентрации  $x_U^0$ ,  $T$ . Как видно из рис. 7, 8, с ростом  $\eta$  расширяется урановая зона, возрастает накопление Ru и Pu (снижение накопления при  $\eta > 99\%$  объясняется сбросом из-за недостаточного числа ступеней), одновременно возрастают сбросные концентрации ценных элементов и коэффициенты очистки от Zr и Ru. Правда, поскольку  $\alpha_{RuT} > \alpha_{Pu}$ , то RuT полностью экстрагируется и  $K_{Ru} =$

$= 1/c_{RuT}^0 \approx 50$  не зависит от  $\eta$ . Однако накопление RuT очень велико, и если скорость реакции  $RuT \rightarrow RuD$  в присутствии урана достаточна, то  $K_{Ru}$  возрастает с увеличением  $\eta$ .

Из рис. 8 видно также, что статические характеристики экстрактора определяются степенью приближения к предельному режиму и слабо зависят от способа приближений к нему. Этот вывод справедлив также при изменении числа экстракционных ступеней.

**Оптимизация режима.** Возможный путь оптимизации — поддержание максимального  $\eta$  и коэффициента очистки при допустимых сбросных концентрациях ценных компонентов. Другой путь — введение критерия оптимизации. Полагая, что оптимальными являются режимы, обеспечивающие максимальный коэффициент очистки при минимальном сбросе ценных компонентов  $x_N$  и минимальном накоплении плутония  $q$ , можно ввести критерий<sup>11</sup>

$$Opt = K_{Zr}^m K_{Ru}^n / (x_N^{Pu})^r (q_{Pu})^s, \quad (2.7)$$

где  $m$ ,  $n$ ,  $r$  и  $s$  — коэффициенты, характеризующие значимость каждого из факторов при переработке различных видов топлива. Введение коэффициентов очистки от Ru и Zr в качестве отдельных множителей имеет смысл из-за различного влияния на них кислотности, температуры промывки и т. д.

Во многих случаях все факторы равнозначны,  $m = n = r = s = 1$  (см. рис. 8, d, кривая 1). При переработке естественного урана накопление Pu не играет роли,  $s = 0$  (кривая 2). Если перерабатывается высокоактивный материал, то повышается значение очистки, поэтому можно принять  $m = n = 2$  (кривая 3). Интервал оптимальных режимов составляет  $\eta = 0,90 \div 0,99$ ,  $\eta_{opt}$  тем выше, чем большее значение придается очистке. Осуществление режимов, близких к предельному, возможно лишь при наличии чувствительной системы регулирования (например, фиксирующей положение уранового фронта в экстракторе).

**Динамика экстракции.** Если  $dy_p/dx = \alpha = \text{const}$ , то уравнение нестационарной массопередачи\* можно решить (приближенно — методом подобия<sup>13, 24</sup> или точно — операционным методом<sup>24</sup>). При  $t > t_0$  зависимость концентрации  $x(z, t)$  в колонне на высоте  $z$  от времени  $t$  определится уравнением:

$$x_0 - x(z, t) \approx (x_0 - x_p)(1 - e^{-t/t_0}), \quad (2.8)$$

где  $x_p(z) = x(z, \infty)$  — равновесная концентрация, а время релаксации  $t_0$  (постоянная времени) определяется соотношением<sup>13, 24</sup>

$$\begin{aligned} * \frac{\partial^2 x}{\partial z^2} + \left( n \frac{\partial y_p}{\partial x} - 1 \right) \frac{\partial x}{\partial z} - \left( \tau_x + n \frac{\partial y_p}{\partial x} \tau_y \right) \frac{\partial x}{\partial t} + \\ + (\tau_x - \tau_y) \frac{\partial^2 x}{\partial z \partial t} - \tau_x \tau_y \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = 0, \end{aligned}$$

где  $y_p = \alpha x$  — равновесная концентрация,  $\bar{z} = z/h$ ,  $h = \text{ВЕП}$ ;  $\tau$  — время ВЕП ( $= Y. C.$  высоты единицы переноса/поток),  $n = V/L$  — отношение потоков органической и водной фаз.

\* Предельный режим соответствует точке пересечения кривой равновесия с рабочей линией (pinch point).

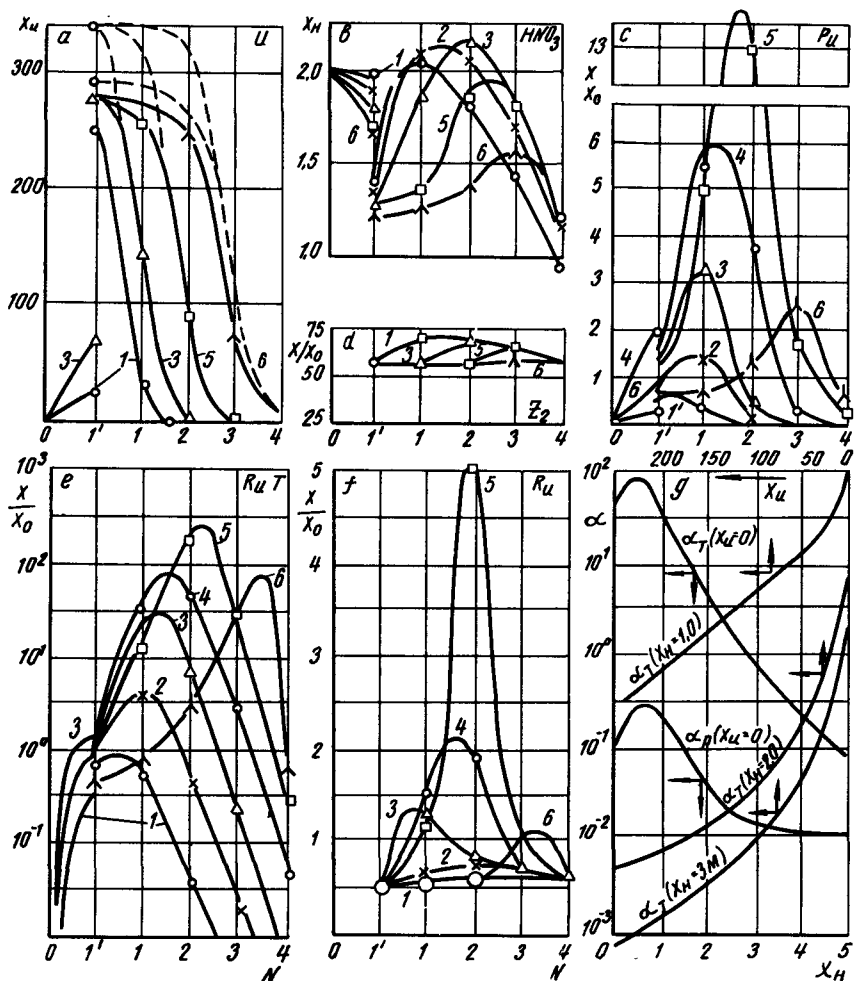


Рис. 7. Влияние степени приближения к предельному режиму  $\eta$  на распределение соединений по ступеням экстрактора пурекс-процесса (четыре экстракционных, одна промывная ступень):  
 а — уран, г/л; б —  $HNO_3$ , моль/л; с — Pu; д — Zr, е — RuT и Ru в отсутствие диспропорционирования. Значения  $\eta$ : 1 — 0,76; 2 — 0,90; 3 — 0,99; 4 — 0,99; 5 — 0,99; 6 — 0,999999; N — номер ступени; г — рассчитанные коэффициенты распределения RuT и RuD ( $x_u$ , г/л;  $x_H$ , моль/л)

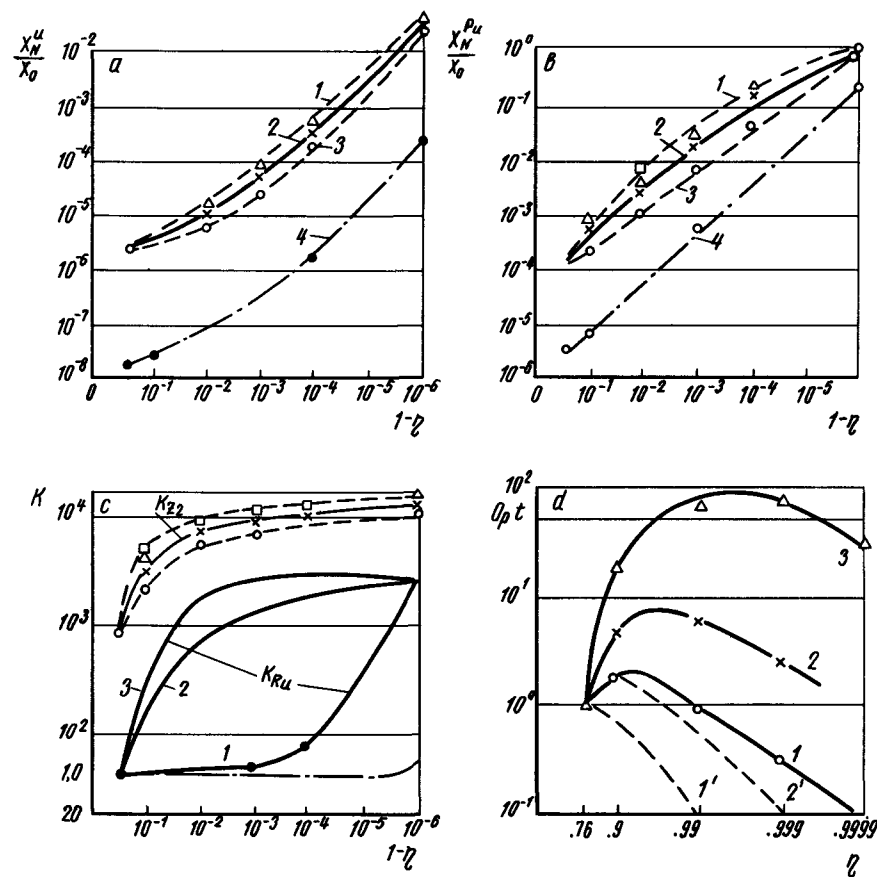


Рис. 8. Статические характеристики и оптимизация режима экстрактора:  
 а, б — зависимость сбросных концентраций урана и плутония от  $\eta$ ; 1 — варьирование концентрации ТБФ или потока V; 2 — варьирование потока водной фазы  $L_0$ ; 3 — варьирование исходной концентрации урана  $x_U$ ; 4 — положение кривой 2 при добавлении одной экстракционной ступени; с — коэффициент очистки от Zr и Ru; 1 — реакция  $RuT \rightarrow RuD$  не идет; 2 — реакция идет быстро; 3 — накопление Ru отсутствует; — — положение кривой 1 при увеличении числа экстракционных ступеней до 6; д — зависимость критерия оптимизации от  $\eta$ ; 1' и 2' — положения кривых 1 и 2 в отсутствие диспропорционирования RuT

$$t_0^{\circ} = \frac{\text{вынесенное или накопленное количество вещества}}{\text{начальный перенос}} = \frac{M}{j_0}, \quad (2.9)$$

причем в случае, если колонна вначале заполнена раствором с концентрацией металла  $x_0$  (пуск от рабочего раствора), то

$$j_0 = Vy_p(x_0) = Lx_0\alpha n, \quad M = M_0 - M_p = \\ = \Omega_x^{\text{кол}}(x_0 - \bar{x}) + \Omega_y^{\text{кол}}(y_0 - \bar{y}),$$

где  $\Omega_x^{\text{кол}}$  и  $\Omega_y^{\text{кол}}$  — удерживающая способность (У. С.) колонны по фазам  $x$  и  $y$ ,  $\bar{x}$  и  $\bar{y}$  — средние концентрации по высоте колонны. Например:

$$\bar{x} = \left[ \int_0^H x dz \right] / H = x_0(1 - \Delta) / \varepsilon N;$$

$$\Delta = \varepsilon(N + 1)[(1 + \varepsilon)e^{\varepsilon N} - 1] \ll 1;$$

$$\bar{y} \approx y_{\text{вых}} / \varepsilon N;$$

$$x_p(z) = x_0[(1 + \varepsilon)e^{\varepsilon(N-z)} - 1] / [(1 + \varepsilon)e^{\varepsilon N} - 1] \approx \\ \approx x_0 e^{-\varepsilon z};$$

$\varepsilon = \alpha n - 1$ ;  $N = H/h$  — число единиц переноса в колонне.

Более точно  $t_0 = (1 - \lambda)t_0^{\circ}$ , поправка  $\lambda$  вычисляется из точного решения<sup>24</sup>. Как и в случае любых разделительных каскадов, уравнению (2.8) соответствует подобие нестационарных и стационарных профилей концентрации, степень приближения к равновесию  $\varphi = (x_0 - x) / (x_0 - x_p) = 1 - e^{-t/t_0}$  зависит от времени и слабо зависит от координаты. Время установления стационарного режима равно  $(3 \div 5)t_0$ , что соответствует приближению к равновесию на 0,95—0,99.

Экспериментально найденная кривая разгона колонны диаметром 200 мм,  $H = 2,8$  м, с кольцами Рашига  $25 \times 25 \times 4,5$  мм, ( $x_0^U = 35$  г/л,  $x_0^H = 0,5$  моль/л,  $n = \alpha = 1$ ) близка к экспоненте (рис. 9, а), а время релаксации — к рассчитанному по уравнению (2.9).

$$L=230 \text{ л/ч; } \tau_{\text{обм}}=14,6 \text{ мин} \quad L=300 \text{ л/ч; } \tau_{\text{обм}}=11,2 \text{ мин}$$

Интенсивность пульсации  $a \cdot f$  мм/мин

$$0 \quad 4 \times 78 \quad 4 \times 108 \quad 0 \quad 4 \times 54 \quad 4 \times 108$$

ВЭТТ	1,11	0,95	0,65	1,11	0,905	0,565
$t_0$ , мин. расч.	4,35	2,8	5,6	3,3	3,7	4,33
$t_0$ , мин. эксп.	3,3	4,8	5,6	2,6	3,2	4

Если колонна вначале заполнена кислотой (пуск от холостого раствора), решение для выходной концентрации  $x_{\text{вых}}$  близко к экспоненте, определяемой уравнением (2.8), (причем  $t_0 = M/j_0$ ,  $M = \Omega_x^{\text{кол}}\bar{x} + \Omega_y^{\text{кол}}\bar{y}$ ;  $j_0 = Lx_0$ ) с запаздыванием  $\Delta t$ .

В случае нелинейных изотерм экстракции

(уранилнитрат в широких диапазонах концентраций и кислотностей) уравнения процесса\* решались с помощью ЭВМ. Одновременно были сняты (рис. 9, 10) динамические характеристики пульсирующей колонны диаметром 200 мм и высотой 4,2 м с насадкой  $15 \times 15 \times 1$  мм при интенсивности пульсации 700 мм/мин при пуске «от раствора» ( $x_0^U = 250$  г/л,  $x_0^H = 1,55$  моль/л,  $y_{N+1}^U = y_0^U = 0,2$  г/л,  $T_0 = 0,8$  моль/л,  $L = 75$  л/ч,  $V = 315$  л/ч) и «от кислоты» ( $x_0^U = 0$ ,  $x_0^H = 2$  моль/л). Кривые разгона для уранилнитрата близки к экспонентам (см. рис. 9, с, d) с запаздыванием  $\Delta t$ , линейно возрастающим по мере удаления от низа колонны (который является точкой подачи возмущения — ненасыщенной органической фазы). Наоборот, при пуске «от кислоты», когда фронт концентраций движется вниз по колонне, запаздывание  $\Delta t \approx z/w_c$  возрастает сверху вниз (см. рис. 9, e, f). Заметим, что вынос  $M_p = 19$  кг,  $j_0 = 27$  кг/ч и рассчитанное по уравнению (2.9)  $t_0 = 0,7$  ч  $>$   $t_0^{\text{эсп}} = 0,4$  ч. При пуске от кислоты  $M_p = 7$  кг,  $j_0 = 17,5$  кг/ч и  $t_0 = 0,4$  ч ( $t_0^{\text{эсп}} = 0,3$  ч).

Расчет переходного процесса на ЭВМ дал результаты, близкие к экспериментальным данным.

### 3. МАССОПЕРЕДАЧА

*Движущая сила.* В случае нелинейной изотермы экстракции из уравнений для потока вещества через диффузионный пограничный слой не удается простым способом исключить граничные концентрации  $x_i$  и  $y_i = a_i x_i$ . Действительно,  $j = \beta_x(x - x_i) = \beta_y(y_i - y)$ , где  $\beta = D/\delta$  — коэффициент массоотдачи,  $\delta$  — толщина диффузионного пограничного слоя<sup>25</sup> [причем  $\delta = f(D)$ ]. Отсюда  $j = \tilde{k}(a_i x - y)$ , где  $1/\tilde{k} = 1/\beta_y + a_i/\beta_x$ ; исключить  $a_i$  можно лишь, если  $a = \text{const}$  и  $a_i x = ax = y_p$ . В случае же, изображенном на рис. 13,  $a \neq \text{const}$  и движущая сила  $a_i x - y$  больше, чем  $y_p - y$ . Показанную кривую равновесия нельзя кусочно аппроксимировать и уравнением прямой  $y_p = a + mx = a + y_p'x$ , так как оно не удовлетворяется в области граничных концентраций (см. рис. 13). Поэтому нельзя написать и  $j = k(y_p - y)$ ,  $1/k = 1/\beta_y + m/\beta_x$ , то есть обычное уравнение массопередачи становится неверным.

В случае распределения неэлектролитов задача может быть решена на основе термодинамики необратимых процессов, согласно которой диффузионный поток пропорционален градиенту химического потенциала; поскольку  $\mu = \mu^{\phi} + RT \ln a$ , то

$$j = -D_0 c d\mu / dz = \tilde{\beta}(a - a_i),$$

$$\text{где } \tilde{\beta} = \frac{D_0 RT}{\gamma \delta} = (\beta / \gamma),$$

$$da / dz \approx (a - a_i) / \delta,$$

\*  $\Omega_{x_i} dx_i / dt + \Omega_{y_i} dy_i / dt = L(x_{i-1} - x_i) + V(y_{i+1} - y_i)$ , где  $\Omega_i$  — У. С.  $i$ -й ступени.

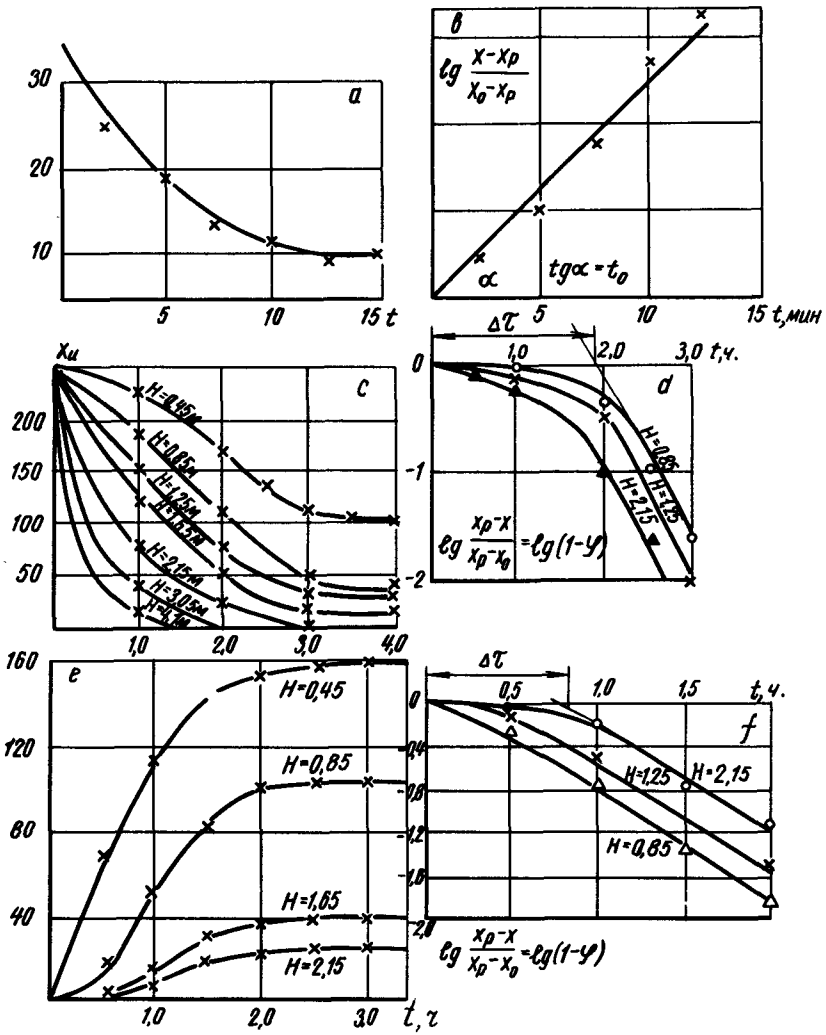


Рис. 9. Динамика экстракционной колонны диаметром 200 мм (кривые разгона для уранилнитрата в различных сечениях колонны):  
 a, b, c, d — пуск от рабочего раствора; e, f — пуск от холодного раствора (a, b — система с  $\alpha = n = 1$  при  $I = 4 \times 78$  мм/мин; c, d, e, f — система с нелинейной изотермой экстракции);  $x_u$  — концентрация урана, г/л;  $t$  — время;  $z, H$  — высота сечения от верха колонны, м.

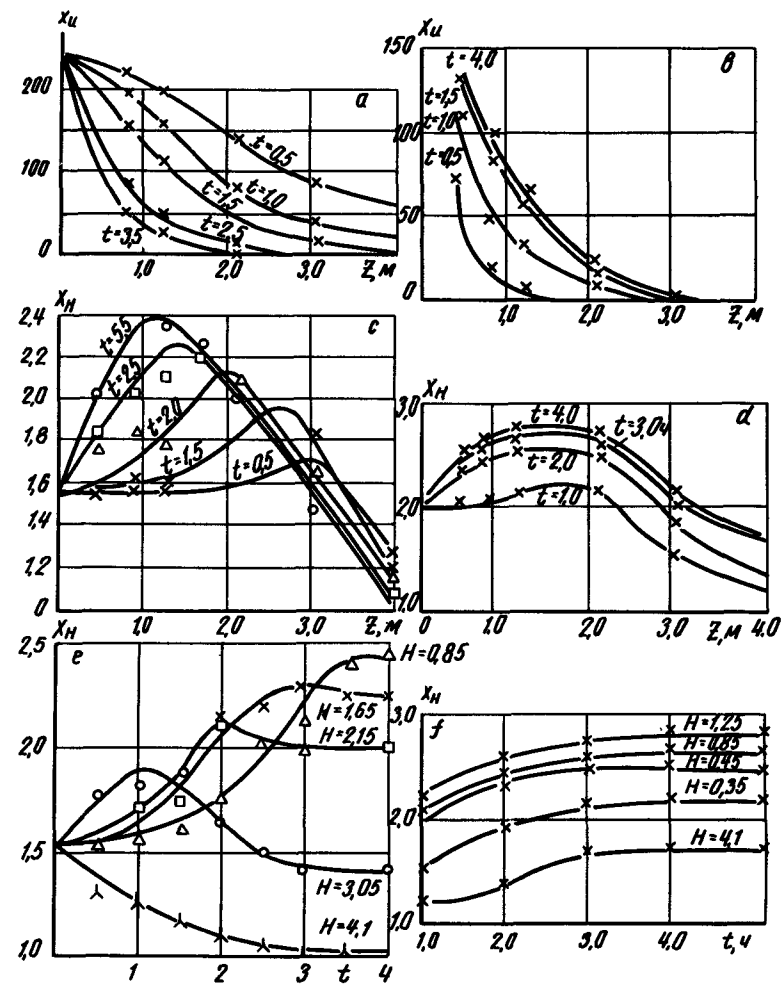


Рис. 10. Переходные процессы в экстракционной колонне.  
 Распределение концентраций уранилнитрата (a, b) и  $HNO_3$  (c, d) по высоте колонны в различные моменты времени: a и c — пуск от исходного раствора; b и d — пуск от холодного раствора; e и f — кривые разгона по азотной кислоте при пуске от исходного (e) и холодного (f) раствора;  $x_u$  — концентрация урана, г/л;  $x_H$  — концентрация азотной кислоты, моль/л;  $t$  — время;  $z, H$  или  $z$  — расстояние сечения от верха колонны, м.

С учетом условия равновесия  $a_y^* = Ka_x$  получается обобщенное уравнение массопередачи, в котором движущая сила выражена через активности

$$j = A_y(a_y^* - a_y) = A_x(a_x - a_x^*);$$

$$1/A_y = 1/\tilde{\beta}_y + K/\tilde{\beta}_x;$$

$$A_x = KA_y.$$

Другой путь, полезный при экстракции электролитов (когда усреднение  $\beta$  затруднено), — это расчет граничных концентраций. Пусть  $y_p = F(x)$  и  $x - x_i = \Delta x$ . Тогда  $y_i = F(x_i) = F(x - \Delta x)$  и поток  $j = \beta_x \Delta x = \beta_y [F(x - \Delta x) - y]$ . Зная  $F$  и  $\beta$ , из этого уравнения можно найти  $\Delta x$ ,  $x_i$ ,  $y_i$  и  $j$  (или непосредственно  $j$ , заменив  $\Delta x$  на  $j/\beta_x$ ). Можно, например, разложить  $F(x - \Delta x)$  в ряд по степеням  $\Delta x = j/\beta_x$ , что дает  $j = k_y(y_p - y)$ ;  $1/k_y = 1/\beta_y + (y_p' + \Delta)/\beta_x$ . Поправка  $\Delta \approx n(y_p - y)/(y_p' + \beta_x/\beta_y)$  \* зависит от  $\beta_y$  и  $j$ , так что сопротивления фаз не вполне аддитивны.

Массопередача в реальных аппаратах осложняется молекулярной и турбулентной продольной диффузией ( $\tau$ ), продольным перемешиванием ( $\pi$ ) за счет макропотоков и поперечной неравномерностью ( $\Pi$ ). Все эти эффекты можно приблизительно описать как продольную диффузию с эффективным коэффициентом  $D_{эфф} = D_\tau + D_\pi + D_\Pi$ , приводящую к возрастанию ВЕП

$$h_a = h_h + D_{эфф, x}/v_x + D_{эфф, y}/v_y = h_h + h_D, x + h_D, y = h_h + h_D^{**},$$

где  $h_x = v/kS$  — составляющая ВЕП, обусловленная коэффициентом массопередачи ( $v$  — линейная скорость), а диффузионная составляющая  $h_D = h_\tau + h_\pi + h_\Pi$ ;  $h_\tau = D_x/v_x$ ;  $h_\pi = D_\pi, x/v_x + D_\pi, y/v_y$  и т. д.

Особое значение имеет поперечная неравномерность (непостоянство скоростей потока по сечению колонны), являющаяся основой причиной ухудшения эффективности аппаратов при увеличении диаметра и длины; обусловленная поперечной неравномерностью дополнительная составляющая ВЕП,  $h_\Pi$  может превышать  $h_h$  в 5—10 раз <sup>10</sup>. Диффузионная поправка  $h_D = D/v$  особенно велика при малых нагрузках, поэтому эффективность колонн большого диаметра с ростом нагрузки возрастает  $T$  (см. рис. 11, а), где принято  $h_\Pi = h - h_h$ ,  $h_h \approx$  ВЭТС колонны диаметром 25 мм. Если  $D_y$  уменьшается при увеличении числа точек подачи, а  $D_x$  уменьшается при секционировании и в последнем случае  $D_y = D_x = 1,5 \text{ м}^2/\text{ч}$ , то кривая  $I$  соответствует  $D_y = 5,5 \text{ м}^2/\text{ч}$ ,  $D_x = 3,5 \text{ м}^2/\text{ч}$ , то есть в органической фазе поперечная неравномерность больше, чем в водной фазе.

Особенность модели — большое различие между коэффициентом диффузии в продольном ( $D_{эфф}$ ) и поперечном ( $D_\perp = D_\tau + D_\pi$ ) направлении  $D_{эфф} = D_\perp + D_\Pi > D_\perp$ . Поскольку при усилении перемешивания поперечная неравномерность уменьшается, можно ожидать, что  $D_\pi = c_1/D_\perp^m$  (где  $\gamma_1$  растет с диаметром колонны (см. рис. 11, б),  $c_1 \sim d^2$  или  $\exp d$ ) и  $D_{эфф} = D_\perp + c_1/D_\perp^m$ , так что 1) при турбулизации  $D_{эфф}$  и  $D_\perp$  должны сближаться; правильность этого вывода теории недавно подтверждена опытом (см. рис. 11, с); 2) в отличие от малых колонн, в больших аппаратах  $D_{эфф}$  должен уменьшаться с пульсацией из-за уменьшения поперечной неравномерности, хотя  $D_\tau$  растет (уменьшается  $D_\pi = c_1/(D_0 + c_2 d_{насадки} I)^m$ , а значение  $c_1$  велико,  $D_\pi > D_\tau$ ). Действительно, для колонны диаметром 500 мм при  $v = 7 \text{ м}/\text{ч}$  мы получили: без пульсации  $D_x = 2 \text{ м}^2/\text{ч}$ , а при  $I = 500 \text{ мм}/\text{мин}$   $D_x = 1 \text{ м}^2/\text{ч}$ . Для колонны же диаметром 100 мм имеем соответственно  $D_x = 0,5$  и  $0,85 \text{ м}^2/\text{ч}$ , что объясняется ростом коэффициента турбулентной диффузии  $D_\tau = D_\tau^0 + c_2 d_{насадки} I$ , в то время как  $c_1$  и  $D_\pi$  малы.

Для разработки аппаратов больших размеров важно (см. рис. 10, б, в), что поперечная неравномерность — явление чисто гидравлическое, поэтому изучение и устранение ее возможно на гидравлических моделях, без опытов с массопередачей \*. Конструктивные меры вытекают из теории, основанной на модели каналаобразования <sup>24</sup>,

$$h_\Pi = l_x(\Delta L_x/L_x) + l_y(\Delta L_y/L_y),$$

где  $\Delta L/L$  — доля потока, уклонившегося от массообмена,  $l$  — длина канала. Эти меры заключаются в уменьшении  $\Delta L$  путем установки распределителей фаз и сокращения длины байпасов путем секционирования, обеспечивающего поперечное перемешивание потока; хорошее перемешивание дают жалюзийные вращательные тарелки <sup>28</sup>.

Методом гидравлического моделирования было изучено распределение дисперсной фазы в насадочной колонне диаметром 700 мм и высотой 1 м. Найдено, что с увеличением интенсивности пульсации конус подачи расширяется, а число точек подачи, необходимое для равномерного распределения о. ф., уменьшается (рис. 12, б). Выравнивание плотности потока с пульсацией наблюдалось также для распределителей типа гидравлический затвор (см. рис. 12, с, d). Достигнутую степень равномерности движения сплошной фазы можно проверить импульсным методом; при этом важно смоделировать градиент плотностей, увеличивающий длину каналов и соответственно ВЭТТ в урановой зоне (см. рис. 5, с и также <sup>28</sup>).

Механизм интенсификации экстракции часто связывают с обновлением поверхности, то есть

\* Точнее  $\Delta = -(j/\beta_x)y_p''/2l + (j/\beta_x)^2 y_p'''/3l - \dots$ , где  $y_p^n = d^n F(x) dx^n$ .

\*\* Более точно  $h_{0y} = h_k + h_{dx}[1 + (an - 1)h_k/h_a] + h_{0y}[1 + (an - 1)h_{0x}/h_a]/[1 - (an - 1)h_{0y}/h_a]$ .

\* Таким способом была, например, повышена <sup>24</sup> на 50% эффективность дистилляционных тарелок диаметром 5 м.

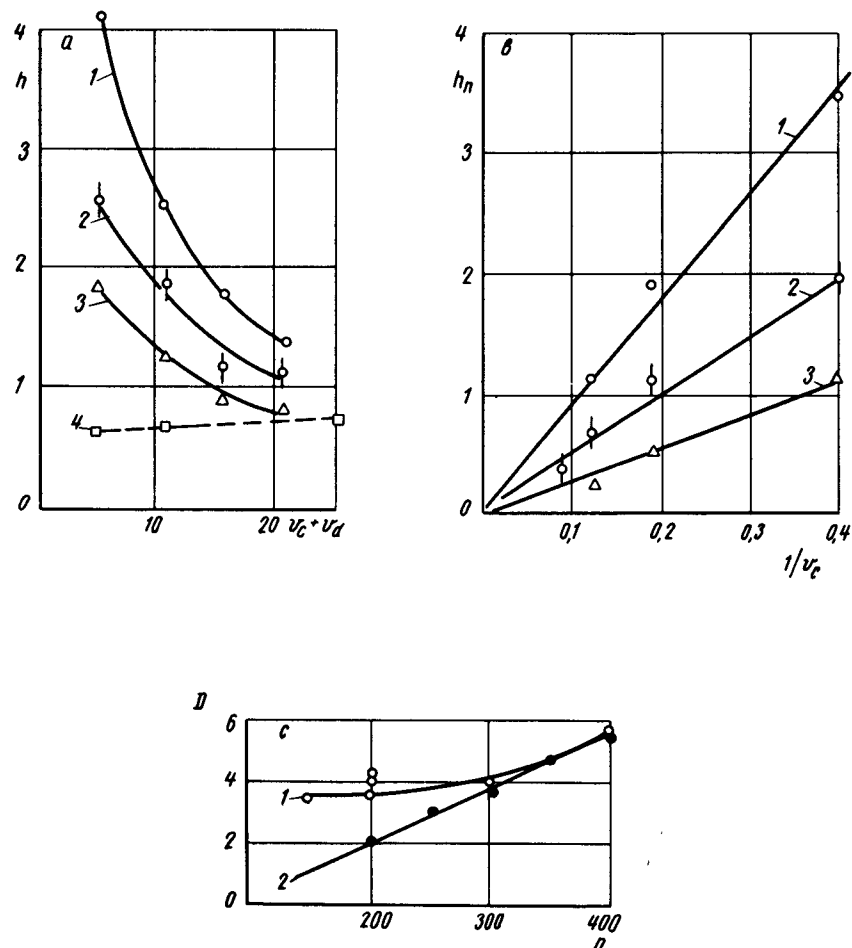


Рис. 11. Характеристики поперечной неравномерности экстрактора:  
 а — нагрузочные характеристики насадочных колонн диаметром 400 и 25 мм (кривая 4)<sup>12</sup> при экстракции уранилнитрата <sup>116</sup>; 1 — распределитель с 50 отверстиями; 2 — распределитель с 200 отверстиями; 3 — секционирование<sup>26</sup>;  $h$  — ВЭТС, м;  $v$  — нагрузка, м/ч;  $b$  — применимость диффузионной модели (линейная зависимость  $h_n$  от  $1/v$ );  $c$  — зависимость<sup>27</sup>  $D_{эфф}$  (кривая 1) и  $D_T$  (кривая 2),  $см^2/сек$ , от числа оборотов  $n$  ( $мин^{-1}$ ) роторной колонны диаметром 200 мм

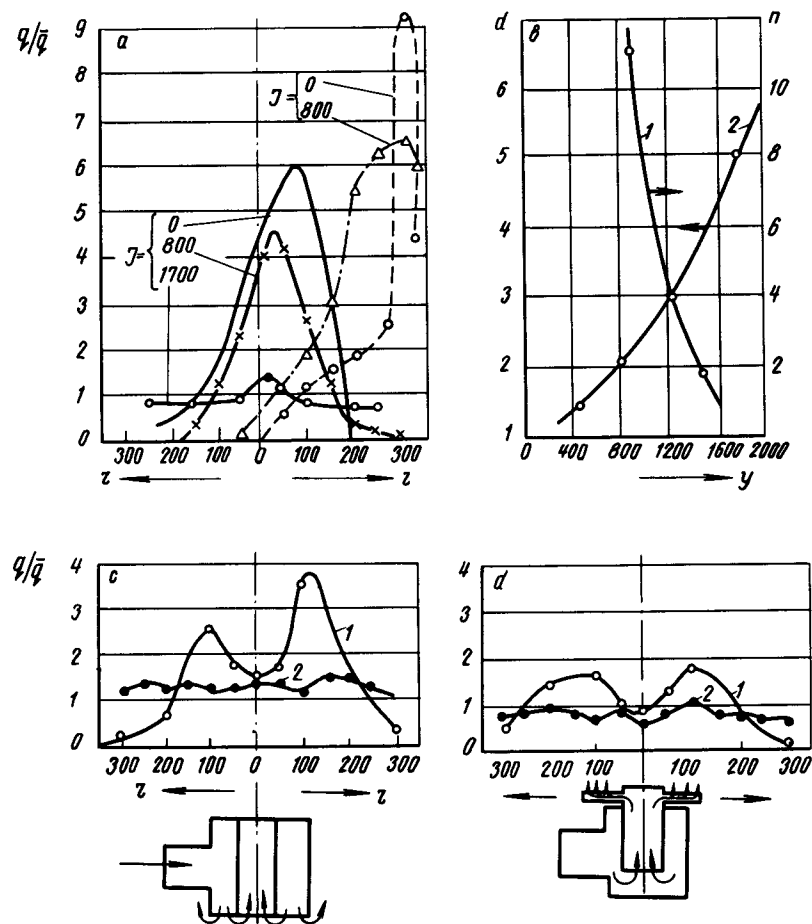


Рис. 12. Гидравлическое моделирование распределения дисперсной фазы в экстракционной колонне:

а — относительная плотность распределения дисперсной фазы (одиночная точка подачи в центре и на периферии);  $r$  — расстояние от центра колонны, мм;  $J$  — интенсивность пульсации, мм/мин; б — зависимость диаметра факела подачи  $d$ , дм (кривая 2) и необходимого числа точек подачи  $n$  (кривая 1) от интенсивности пульсации; в, д — распределение дисперсной фазы по сечению колонны при использовании распределителя типа гидрозатор (в) и многоточечного распределителя (д)

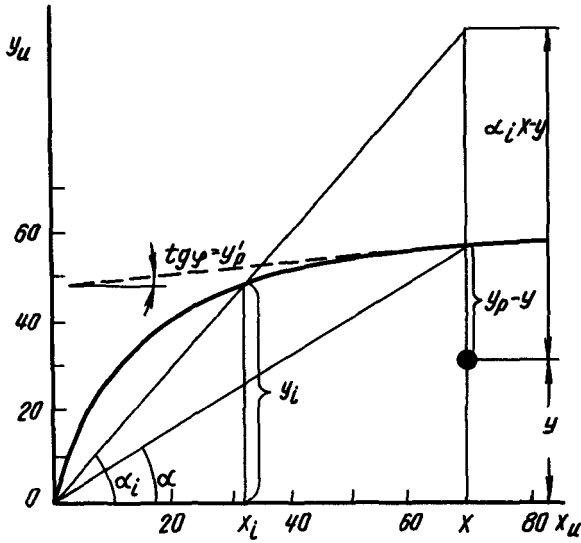


Рис. 13. Массопередача при нелинейной изотерме экстракции:

кривая — изотерма экстракции; пунктир — представление участка изотермы прямой линией;  $y$  и  $x$  — концентрации в ядре потока;  $x_i$  и  $y_i$  — граничные концентрации;  $\alpha_i$  и  $\alpha$  — коэффициенты распределения на границе раздела фаз и в ядре потока

с возрастанием коэффициента массопередачи. Однако анализ элементарных составляющих процесса и экспериментальных данных для ситчатой и насадочной пульсационной колонны показал<sup>11</sup>, что возрастание эффективности обусловлено ростом поверхности контакта фаз, а эффективный коэффициент массопередачи даже уменьшается (рис. 15, а),  $K_m < 1$  ( $K_o = h_o/h$ ,  $K_R = d_o/d$ ,  $K_\Omega = \Omega/\Omega_o$ ,  $K_S = S/S_o$  и  $K_m = k/k_o$  — коэффициенты эффективности, дробления, изменения задержки, поверхности и коэффициента массопередачи; индекс «о» указывает значение величины до интенсифика-

ции,  $d$  — диаметр капли;  $K_o = K_R K_\Omega K_m = K_S K_m < K_S$ ).

В первом приближении изменения  $\Omega$  и  $K$  в пульсационных и роторных колоннах являются вторичными и определяются уменьшением диаметра капли. Тогда для построения количественной теории достаточно знать зависимость 1) радиуса капли от параметра интенсификации (числа оборотов  $n$ , интенсивности пульсации  $I$ ); 2) скорости всплывания и коэффициента массопередачи от диаметра капли  $d$ .

Найденные для различных типов аппаратов зависимости<sup>11, 12</sup>  $d$  от интенсивности типа  $1/d \sim v^{1-1.5}/\sigma^{0.5}$  соответствуют теоретическим<sup>25</sup>, то есть размер капли определяется общими закономерностями дробления в турбулентном потоке.

Зависимость скорости движения капель от их диаметра показана на рис. 14, а (обобщенные координаты,  $Q = U\mu/\sigma$ ,  $R = d\sqrt{g\Delta\rho}/\sigma \approx d/d_{max}$ ,  $S = d\rho\sigma/\mu^2 \approx d/d_{min}$ ;  $T = \rho\sigma^{3/2}/\mu^2\sqrt{g\Delta\rho} = S/R = d_{max}/d_{min} = \sqrt{P}$ , где  $P$  — критерий Кинтера<sup>29</sup>. Величина  $\sqrt{\sigma/g\Delta\rho}$  пропорциональна возможному максимальному диаметру капли, а  $\mu^2/\rho\sigma$  — минимальному, устойчивому против турбулентных пульсаций<sup>25</sup>). Нагрузка захлебывания  $w_f$  пропорциональна скорости всплывания капель  $u$  и при дроблении должна снижаться. Зависимость  $w_f$  от  $I$  должна повторять рис. 14, а в зеркальном изображении, что и наблюдается (см. рис. 15, б, с)<sup>12</sup>:  $w_f \approx w_f^0 / [1 + 0,265(cI_{эфф})^3]$ ; при расчетах следует учитывать, что в насадочных пульсационных колоннах насадка уплотняется и  $w_f^0$  снижается<sup>12</sup>. Возрастание задержки с интенсивностью можно описать с помощью уравнения Пратта, поскольку характеристическая скорость ( $v$ ) зависит от  $I$ . Следовательно, зависимости задержки от  $I$  и нагрузки аналогичны и определяются степенью приближения к предельному режиму<sup>11</sup>  $\phi = w/w_f$ .

Коэффициент массопередачи при уменьшении диаметра капель несколько снижается, особенно

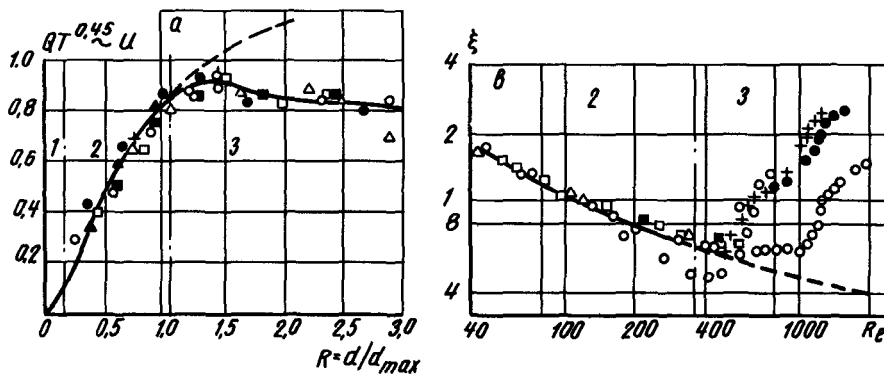


Рис. 14. Гидродинамика и массоотдача от одиночных капель:

а — зависимость скорости движения капли  $u$  от ее диаметра  $d$  (обобщенные координаты, рассчитано по данным работы<sup>29</sup>); системы: вода + тетрабромэтан ( $\Delta$ ), дибромэтан ( $\blacksquare$ ), этилбромид ( $\square$ ), бромбензол ( $\bullet$ ), нитробензол ( $\circ$ ), нитротолуол ( $+$ ), хлорбензол ( $\blacktriangle$ ); 1, 2, 3 — мелкие, средние и крупные (сплюснутые) капли; — — твердые сферы; б — зависимость коэффициента сопротивления от числа Рейнольдса

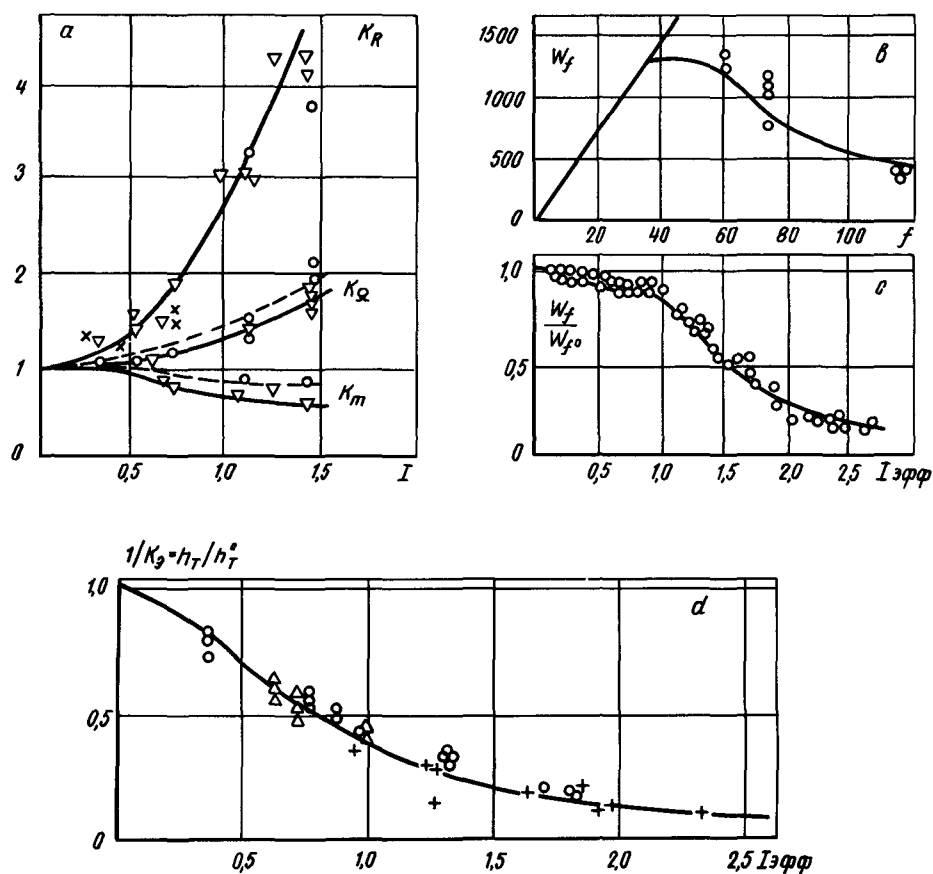


Рис. 15. Влияние интенсивности пульсации на характеристики экстракторов:  $a$  — коэффициенты  $K_m$ ,  $K_Q$  и  $K_R$  (насадочная колонна <sup>12</sup> диаметром 100 мм);  $b$  и  $c$  — предельные нагрузки ситчатой и насадочной колонн (кривая на рис. 15,  $c$  — корреляция <sup>12</sup>);  $d$  — эффективность насадочных колонн;  $\circ$ ,  $\Delta$  и  $+$  — колонны диаметром 100, 200 и 400 мм, насадка  $15 \times 15 \times 0,6$  мм <sup>12, 28</sup> (кривая — корреляция <sup>12</sup>);  $I_{эфф}$  — эффективная интенсивность пульсации,  $I_{эфф} = Ie^{a(f-100)}$ , м/мин;  $I = af$ , где  $I$  — интенсивность пульсации,  $a$  — амплитуда,  $f$  — частота

при переходе от крупных (деформированных) капель к средним, что наряду с ростом продольной диффузии объясняет <sup>11</sup> зависимость  $K_m$  от  $I$ . Суммарное возрастание эффективности насадочно-пульсационных колонн для двух систем при  $I < 2$  м/мин приблизительно описывается <sup>12</sup> уравнением  $K_Q = 1 + b_3 I_{эфф}^2$  (см. рис. 15,  $d$ ), где  $b_3 \approx 1,7$ , если  $d_{кол} / d_{нас} < 7$ , то  $b = 0,25 d_{кол} / d_{нас}$ .

При очень высоких  $I$  ВЕП снижается из-за коалесценции капель и возрастания продольного перемешивания <sup>11</sup>. Для выбора оптимальных условий следует использовать <sup>11, 24</sup> критерий  $\Phi = w / h$ .

#### 4. ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Розен. Атомная энергия, 2, 445 (1957).
2. А. М. Розен и Л. П. Хорхорина. Ж. неорг. химии, 2, 1956 (1957); Радиохимия, 4, 594 (1962).
3. А. М. Розен и Э. И. Моисеенко. а) Ж. неорг.

- хим., 4, 1209 (1959); Радиохимия, 2, 274 (1960); б) В сб. «Экстракция». Т. 2. М., Атомиздат, 1962.
4. А. М. Розен. Физическая химия экстракционных равновесий. Доклад на Всесоюзной конференции по экстракции, 1959 г. В сб. «Экстракция». Т. 1. М., Атомиздат, 1962.
5. А. М. Розен, Л. П. Хорхорина и В. Г. Юркин. Докл. АН СССР, № 6, 153 (1963); Ж. неорг. химии, 9, № 10 (1965).
6. А. М. Розен и З. И. Николотова. Ж. неорг. химии, 8, № 7 (1964); Радиохимия, 7, № 5 (1965).
7. Н. М. Адамский, С. М. Карпачева, И. М. Мельников и А. М. Розен. а) Радиохимия, 2, 13 (1960); б) Там же, 2, 400 (1960).
8. А. М. Розен и Ю. В. Решетько. Радиохимия, 7, № 6 (1965).
9. А. М. Розен. Атомная энергия, 7, 277 (1959).
10. А. М. Розен и Б. В. Елатомцев. а) Радиохимия, 7, № 6 (1965); б) Они же и Л. И. Лапавок. Хим. и нефтяное машиностроение, № 4, 14 (1964); в) А. М. Розен. Хим. пром., № 2 (1965).
11. А. М. Розен. а) Докл. высшей школы, серия Энергетика, № 3, 173 (1958); б) В сб. «Экстракция». Т. 2. М., Атомиздат, 1962.



12. А. М. Розен, В. А. Васильев, Г. А. Горшкова и А. И. Беззубова, Докл. АН СССР, *136*, 1461 (1961); В сб. «Экстракция». Т. 2. М., Атомиздат, 1962.
13. А. М. Розен. а) Докл. АН СССР, *107*, 295 (1956); б) Там же, *122*, 671 (1958).
14. М. Ф. Пушленков, Е. В. Комаров и О. П. Шувалов. Радиохимия, *2*, 537 (1960).
15. а) О. Н. Шувалов и М. Ф. Пушленков. Радиохимия, *3*, 668 (1961); Там же, *5*, 536 (1963); б) В. И. Землянухин и М. Ф. Пушленков. Радиохимия, *4*, 557 (1962).
16. L. Burger. J. Phys. Chem., *62*, 590 (1958).
17. В. Г. Тимошев и др. Радиохимия, *2*, 419 (1960); В сб. «Экстракция». Т. 1. М., Атомиздат, 1962.
18. J. Goldenson *et al.* J. Amer. Chem. Soc., *76*, 5158 (1954).
19. С. Бацанов. Электроотрицательность элементов. Новосибирск, 1962.
20. E. Glueckauf and H. McKay. Trans. Faraday Soc., *47*, 428 (1951).
21. J. Goldenson *et al.* J. Amer. Chem. Soc., *77*, 4473 (1955).
22. T. Newton and G. Gowen. J. Phys. Chem., *64*, 244 (1960).
23. C. Rudstam. Acta chem. scand., *13*, 1481 (1959).
24. А. М. Розен. В сб. «Получение изотопов. Мощные гамма-установки. Радиометрия и дозиметрия». М., Изд-во АН СССР, 1958; Теория разделения изотопов в колоннах. М., Атомиздат, 1960.
25. В. Г. Левич. Физико-химическая гидродинамика. М., Изд-во АН СССР, 1952.
26. С. М. Карпачева, С. Ф. Медведев. Хим. машиностроение, № 3 (1959).
27. М. Э. Аэров, С. Э. Каган и Т. С. Волкова. Ж. прикл. химии, *36*, 1994 (1963).
28. F. Woodfield and G. Sege. Chem. Eng. Progr. Sympos. Series, *50*, 13 (1964).
29. S. Hu, R. C. Kintner. Amer. Inst. Chem. Eng. J., *1*, 42 (1955).
30. J. Coddling, W. Haas and F. Neumann. Ind. Eng. Chem., *50*, 145 (1958).

## ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/346 USSR

### Extraction processes and their mathematical description

By A. M. Rozen *et al.*

The present work was undertaken to investigate and interpret quantitatively the laws governing extraction processes: extraction equilibria, material distribution in multi-stage radiochemical extractors and mass transfer processes.

The *equilibria study* includes the investigation of the effects of extractant composition and structure, the action of salting-out agents and the influence of diluent on the extraction of certain actinides by neutral organophosphorus compounds.

An attempt was made to establish the quantitative relationship between extractability and solvent structure. An approximately linear relationship was found between the free energy of extraction for the actinides and the sum of the effective electronegative functional groups entering into the composition of the extractant.

The characteristic feature of extraction, i.e., the relative weakness of the principal chemical interaction of the extracted species and the extractant, requires that the contributions from electrostatic and from Van der Waals' interactions to the chemical potential should be taken into account, i.e., the theory of solutions should be applied. Thus, taking into consideration electrostatic forces and hydration in electrolyte solution theory, it is possible to interpret theoretically and describe quantitatively the effect of salting-out agents (it being sufficient to know the diameter of the ions and the degree of hydration of the compound and salting-out agent).

The quantitative description of the diluent effect is attained using the theory of multicomponent non-electrolyte solutions. The need to calculate pair interactions between all the components of the organic phase (diluent, extractant, metallic solvate, water,

$\text{HNO}_3$ ) is revealed. The interactions are investigated by measurements of the activity coefficients in binary systems. Physicochemical interpretation of the deviations observed from ideality and their influence on extraction are given.

In conclusion, the form of the extraction isotherms were studied and the formulae for calculating them are given.

Studies of the laws governing *extraction cascades* include techniques for calculating material distribution at each stage. The determination of recovery and decontamination in the extractors for different flow-sheets and the combination of extraction performance and optimization methods are discussed; it is shown that the influence of the change of different parameters (flow, concentration) can be described in terms of a variation of one generalized parameter, namely, the degree of approximation to the limiting condition. Optimization of extraction conditions is attained by using criteria which show the relative value of decontamination factor, loss of valuable constituents and accumulation of elements in reprocessing different materials.

In conclusion, static and dynamic characteristics, experimentally determined and computed, of extractors are discussed.

*Mass transfer.* The general rules of mass transfer are modified by the non-ideality of solutions and non-linearity of distribution isotherms (as, for example, is typical of extraction of actinides by TBP). The inconstancy of distribution coefficients does not allow elimination of the interface effects from simple expressions for diffusion controlled flow; in view of this the typical equation for mass transfer is no longer useful. A more general equation is deduced taking into account that diffusion controlled flow is proportional to the chemical potential gradient rather than to the concentration gradient. Some other possibilities for eliminating interface effects are reviewed; mass transfer data for extraction of uranium by TBP are interpreted.

Some problems are discussed of hydrodynamics and mass transfer from single drops and in the extractors, as well as the criteria facilitating data correlation. The mechanism of extraction intensification was studied.

The effect of longitudinal mixing and transverse non-uniformity on extractor efficiency was examined and the additive limits of effects were determined. The possibilities of extractor calculations are discussed.

A/346 URSS

## Processus d'extraction et leur description mathématique

par A. M. Rozen *et al.*

Les auteurs étudient et interprètent des lois quantitatives des processus d'extraction: équilibres d'extraction, répartition des substances dans les extracteurs radiochimiques à plusieurs étages, transfert de masse.

L'étude des équilibres comprend celle de l'influence de la structure et de la composition des agents d'extraction, l'action des relargants et des diluants sur l'extraction de certains actinides par des composés organophosphoriques neutres.

On a essayé d'établir une relation quantitative entre le pouvoir d'extraction et la structure des solvants. On a trouvé une relation approximativement linéaire entre l'énergie libre d'extraction des actinides et la somme des groupes fonctionnels électronégatifs effectifs entrant dans la composition de l'agent d'extraction.

La faiblesse relative de l'interaction chimique principale entre la substance extraite et l'extractant, caractéristique de l'extraction, exige le calcul de la contribution au potentiel chimique des interactions électrostatique et de Van der Waals, c'est-à-dire l'application de la théorie des solutions. Ainsi, en tenant compte des forces électrostatiques et de l'hydratation à l'aide de la théorie des solutions d'électrolytes, on peut donner une interprétation théorique et une description quantitative de l'action des relargants (pour la décrire, il suffit de connaître le diamètre de l'ion, les degrés d'hydratation du composé et du relargant).

La description quantitative de l'action des diluants est obtenue au moyen de la théorie des solutions à plusieurs composants de non électrolytes. Il apparaît nécessaire de calculer les interactions paires de tous les composants de la phase organique (diluant, agent d'extraction, produit de solvatation du métal, eau,  $\text{HNO}_3$ ). Les interactions sont étudiées en mesurant les coefficients d'activité dans des systèmes binaires; on donne l'interprétation physico-chimique des écarts observés par rapport au cas idéal et de leur influence sur l'extraction.

En conclusion on étudie la forme des isothermes d'extraction et on donne les formules pour les calculer.

L'étude des lois des cascades d'extraction fait intervenir les méthodes de calcul de la répartition des substances par étage, la détermination de l'extraction et de la décontamination pour différents schémas d'extracteurs et compte tenu de la combinaison de l'extraction

et de la réaction chimique (au cours de la réextraction réductrice). On étudie les caractéristiques de fonctionnement de l'extracteur et les méthodes d'optimisation; il est montré que la variation des différents paramètres (débits, concentrations) peut être décrite comme la variation d'un seul paramètre généralisé, à savoir le degré dont on se rapproche du régime limite. L'optimisation du régime d'extraction se fait à l'aide de critères caractérisant l'importance des coefficients de décontamination, des pertes en composants de valeur et de l'accumulation interne d'éléments dans le traitement de différents matériaux.

En conclusion on examine les caractéristiques statiques et dynamiques des extracteurs, obtenues expérimentalement ou calculées sur machines électroniques.

*Transfert de masse.* Les solutions n'étant pas idéales et les isothermes de partage n'étant pas linéaires (ce qui est caractéristique, par exemple, pour l'extraction des actinides par le TBP), les règles générales du transfert de masse sont modifiées. Le coefficient de partage n'étant pas constant, on ne peut éliminer d'une façon simple les concentrations limites des expressions du courant de diffusion, et, en conséquence, l'équation usuelle du transfert de masse n'est plus valable. On déduit une équation plus générale en tenant compte du fait que le courant de diffusion est en réalité proportionnel au gradient du potentiel chimique et non au gradient de la concentration. D'autres possibilités d'éliminer les concentrations limites sont également examinées et les données sur le transfert de masse dans l'extraction de l'uranium par le TBP sont interprétées.

On étudie certains problèmes d'hydrodynamique et de transfert de masse à partir de gouttes isolées et dans les extracteurs, et aussi les critères facilitant la corrélation des données. On étudie le mécanisme d'intensification de l'extraction.

On examine l'influence d'un brassage longitudinal et d'une non-uniformité transversale sur l'efficacité de l'extracteur et on détermine les limites de l'additivité des effets. Les possibilités du calcul des extracteurs sont discutées.

A/346 URSS

## Los procesos de extracción y su descripción matemática

por A. M. Rozen *et al.*

Los autores estudian e interpretan las leyes cuantitativas de los procesos extractivos: equilibrios extractivos, distribución de los materiales en los extractores radioquímicos de varias etapas y transferencia de masas.

El estudio de los equilibrios incluye la investigación de la influencia de la estructura y composición de los disolventes, de la acción de los agentes salinos y de los diluentes sobre la extracción de algunos actínidos por compuestos fosforoorgánicos neutros.

Se ha tratado de establecer una relación cuantitativa

entre la capacidad de extracción y la estructura del disolvente. Se encontró que la energía libre de extracción de los actínidos depende de manera aproximadamente lineal de la suma de los grupos funcionales electronegativos efectivos que entran en la composición del extractante.

Una particularidad de la extracción: la interacción química fundamental entre la sustancia extraída y el extractante es relativamente débil, lo que exige el cálculo de la contribución al potencial químico tanto de las interacciones electrostáticas como de las de Van der Waals, es decir, aplicar la teoría de las disoluciones. Así, teniendo en cuenta las fuerzas electrostáticas y la hidratación con ayuda de la teoría de las disoluciones de electrolitos, se puede interpretar teóricamente y describir cuantitativamente la acción de los agentes salinos (basta conocer el diámetro del ion y los grados de hidratación del compuesto y del agente salino).

La descripción cuantitativa de la acción del diluyente se consigue mediante la teoría de las disoluciones con varias componentes de no-electrolitos. Se pone de manifiesto la necesidad de calcular las interacciones pares de todas las componentes de la fase orgánica (diluyente, extractante, solvato del metal, agua y  $\text{HNO}_3$ ). Las interacciones se estudian midiendo los coeficientes de actividad en los sistemas binarios y se da una interpretación quimicofísica de las desviaciones observadas con relación al modelo ideal y la influencia de éstas sobre la extracción.

Para terminar, se analiza la forma de las isothermas de extracción y se dan fórmulas para calcularlas.

El estudio de las leyes de las cascadas de extracción incluye métodos para el cálculo de la distribución de las sustancias por etapas, la determinación de la extracción y purificación para distintos esquemas de extractores cuando se une la extracción a una reacción química (reextracción reductora). Se consideran las características de funcionamiento del extractor y métodos para su optimización. Se demuestra que la

variación de los diferentes parámetros (flujos, concentraciones) puede considerarse como cambio de un solo parámetro generalizado, a saber: del grado de aproximación al régimen límite. La optimización del régimen de extracción se lleva a cabo mediante criterios que caracterizan la importancia de los coeficientes de purificación, la pérdida de componentes valiosos y la acumulación interior de elementos en el tratamiento de diferentes materiales.

Finalmente, se examinan las características estáticas y dinámicas de los extractores, determinadas experimentalmente o calculadas con calculadoras electrónicas.

*Transferencia de masas.* El hecho de que las disoluciones no sean perfectas ni las isothermas de distribución lineales (característica, por ejemplo, para la extracción de actínidos por el fosfato de tributilo (TBP) cambia las leyes generales de la transferencia de masas. Por no ser constante el coeficiente de distribución, no se pueden eliminar de manera simple las concentraciones límite en las expresiones de la corriente de difusión y, como consecuencia, la ecuación ordinaria de la transferencia de masas no es válida. Se deduce una ecuación más general teniendo en cuenta que la corriente de difusión es, en realidad, proporcional al gradiente del potencial químico, no al gradiente de la concentración. Se consideran también otras posibilidades de eliminar las concentraciones límite y se interpretan los datos relativos a la transferencia de masas en la extracción del uranio por TBP.

Se examinan algunas cuestiones de hidrodinámica y de transferencia de masas de gotas aisladas y en extractores, como también algunos criterios que facilitan la correlación de datos. Se explica el mecanismo de intensificación de la extracción.

Se considera la influencia de la mezcla longitudinal y de la no uniformidad transversal sobre el rendimiento del extractor y se establecen los límites dentro de los cuales los efectos son aditivos. Se examinan las posibilidades del cálculo de extractores.

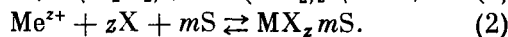
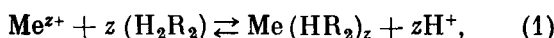
# Экстракция некоторых элементов фосфорсодержащими одноосновными кислотами\*

Е. С. Гуреев, С. М. Карпачева, М. Н. Рыжов, В. С. Смелов,  
Э. Г. Тетерин, В. Г. Тимошев, И. К. Швецов

Широкое применение в экстракционных процессах кислых фосфорорганических соединений определяет интерес к механизму экстракции и связи экстракционной способности этих реагентов с их строением.

В состав рассматриваемых экстрагентов входит группа  $\begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{P} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{matrix}$ , в которой кислотный

водород замещается на катион, а фосфорильный кислород способен к координационной связи с извлекаемым элементом. Этим механизмам соответствуют следующие схематические уравнения:



Несмотря на значительное число работ, посвященных экстрагированию различных элементов алкилфосфорными кислотами<sup>1-20</sup>, многие вопросы механизма извлечения одно-, двух- и поливалентных катионов исследованы недостаточно полно. Если экстракция слабополяризуемых элементов удовлетворительно описывается уравнением с замещением кислородного водорода, то для уранил-иона было установлено участие фосфорильного кислорода в координационной связи. Полученные некоторыми исследователями данные<sup>19,20</sup> свидетельствуют о возможности экстракции уранилнитрата как по катионообменному, так и по сольватному механизму, причем преобладание какого-либо из этих направлений процесса зависит от условий его проведения. Если же при экстракции одновременно наблюдается замещение ионов водорода и координирование через фосфорильный кислород, то образуется хелат.

Для рассмотрения влияния на экстракционную способность строения и состава фосфорорганических кислот целесообразно исследовать экстракцию тех элементов или соединений, ко-

торые реагируют по какому-либо одному механизму (например, азотная кислота экстрагируется только по сольватному механизму, а трехвалентные актиниды и лантаниды — по катионообменному).

## МЕХАНИЗМ ЭКСТРАКЦИИ

**Экстракция азотной кислоты.** Азотная кислота извлекается из растворов одновременно с катионами или комплексами и конкурирует с ними за экстрагент. Поэтому в первую очередь исследовалась экстракция азотной кислоты фосфорорганическими кислотами, различающимися между собой длиной и строением радикала и количеством связей С—О—Р. Качественная характеристика экстракции азотной кислоты представлена в табл. 1. Как следует из приводимых результатов, азотная кислота начинает извлекаться при ее исходной концентрации около 4 М.

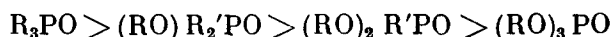
Таблица 1. Распределение азотной кислоты

Концентрация HNO <sub>3</sub>	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{P}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{matrix}$							
	(C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub> O) <sub>2</sub> POOH ~0,3 М в керосине	C <sub>n</sub> H <sub>2n-1</sub>	(C <sub>n</sub> H <sub>2n-1</sub> ) <sub>2</sub> POOH ~0,3 М в керосине					
	C <sub>5</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>
Содержание азотной кислоты в органической фазе								
4 М	0,023	0,02	0,023	0,023	0,096	0,058	0,098	0,107
6 М	0,059	0,054	0,046	0,061	0,15	0,113	0,170	0,170
8 М	0,095	0,112	0,110	0,111	0,21	0,174	0,231	0,240
10 М	0,151	0,156	0,156	0,186	—	0,25	0,285	0,278

Выраженная в логарифмических координатах зависимость коэффициента распределения азотной кислоты от концентрации ДЭГОФК описывается уравнением прямой с наклоном, близким к единице, что приводит к выводу об образовании моносольватного комплекса.

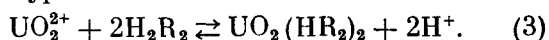
\* В докладе использованы работы Ю. И. Верещагина, В. С. Ильяшенко, В. Н. Косякова, К. П. Луничкиной, Л. А. Мамаева, В. Г. Москалевой, А. В. Страховой.

Извлечение азотной кислоты практически не зависит от числа углеродных атомов в радикале RO—. Однако, если алкокси-радикал заменяется на группу —СН<sub>3</sub>, то есть из молекулы экстрагента удаляется эфирный кислород, экстрагируемость азотной кислоты увеличивается. Это находится в соответствии с известным рядом повышения экстракционной способности фосфорорганических соединений:

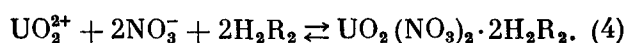


**Экстракция шестивалентного урана.** Рассмотрим далее полученные авторами данные о механизме экстракции шестивалентного урана из азотно- и солянокислых растворов. Зависимость коэффициентов распределения  $K_D$  от концентрации минеральной кислоты, представленную на рис. 1, можно объяснить, исходя из следующих соображений.

При низких концентрациях азотной кислоты извлечению урана соответствует катионообменный механизм (рис. 2), который может быть описан уравнением



Наблюдаемое при концентрации азотной кислоты свыше 3 *M* повышение извлечения урана объясняется изменением механизма экстрагирования. Известно, что увеличение концентрации азотной кислоты в водном растворе существенно снижает степень диссоциации фосфорорганических кислот; в этих условиях ( $HNO_3 > 3 M$ ) недиссоциированные молекулы диалкилфосфорных кислот начинают проявлять свойства нейтральных фосфорорганических реагентов. Механизм экстракции в этом случае соответствует уравнение



Трудно определить строгие граничные концентрации азотной кислоты, при которых один механизм экстракции сменяет другой, так как существует интервал изменения кислотности, в котором, по-видимому, действует как катионообменный, так и сольватный механизм.

Максимальное значение коэффициента распределения урана при экстракции по сольватному механизму отвечает концентрации азотной кислоты около 5 *M*. Последующее уменьшение извлечения урана объясняется конкурирующим действием азотной кислоты.

Раздельно оба механизма — сольватный и катионообменный — можно наблюдать при распределении слабосольватируемого хлорида уранила между растворами ди-*n*-гептилфосфорной кислоты, три-*n*-гептилфосфата и водными растворами соляной кислоты (рис. 3). Извлечение хлорида уранила дигептилфосфорной кислотой увеличивается с понижением концентрации соляной кислоты и уменьшается в случае экстракции тригептилфосфатом. Это соответ-

ствует в первом случае катионообменному, во втором — сольватному механизмам.

Для подтверждения выводов о характере экстракции нитрата уранила были исследованы ИК-спектры поглощения 0,5 *M* раствора  $(n-C_7H_{15}O)_2POOH$  в  $CCl_4$  до и после экстракции урана из водных растворов, содержащих 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 *M* азотной кислоты. Для сравнения проверялись аналогичные растворы  $(n-C_7H_{15}O)_3PO$  в  $CCl_4$ .

Спектры исходных растворов  $(n-C_7H_{15}O)_2POOH$  и  $(n-C_7H_{15}O)_3PO$  весьма сходны, и основным отличием спектра  $(n-C_7H_{15}O)_2POOH$  является наличие полос в области 2300—2700  $cm^{-1}$ , характерных для валентных колебаний —ОН, и полосы  $\sim 1655 cm^{-1}$ , соответствующих, по-видимому, деформационным колебаниям той же группы. Частота валентных колебаний  $P=O$   $(n-C_7H_{15}O)_3PO$  1262  $cm^{-1}$  (сильная) и 1277  $cm^{-1}$  (спутник),  $(n-C_7H_{15}O)_2POOH$  1228  $cm^{-1}$  (сильная), колебаний  $(P)-O-C$  соответственно 993  $cm^{-1}$  (спутник), 1016  $cm^{-1}$  (сильная), 1050  $cm^{-1}$  (спутник) и 1026  $cm^{-1}$  (сильная), 1063  $cm^{-1}$  (спутник).

При экстракции раствором  $(n-C_7H_{15}O)_2POOH$  из 0,1 *M* растворов  $HNO_3$  полоса  $P=O$  смещается до 1200  $cm^{-1}$  (рис. 4) и наряду с основной полосой  $O-C$  появляется смещенная полоса 1070  $cm^{-1}$  примерно равной интенсивности. В спектре появляется также полоса 937  $cm^{-1}$ , соответствующая антисимметричному валентному колебанию  $\nu_3$  группы уранила.

Аналогичные изменения наблюдаются и в случаях всех остальных растворов до тех пор, пока концентрация азотной кислоты в водном растворе не достигнет примерно 2 *M*. При достижении этой концентрации кислоты и при дальнейшем ее повышении вид спектра меняется. Определенно изменяется характер полосы  $P=O$ . Частота этой полосы повышается до 1210  $cm^{-1}$ , а ее интенсивность уменьшается. Наряду с этой полосой появляется и усиливается при переходе к более кислым растворам еще одна смещенная полоса, соответствующая валентным колебаниям более сильно связанной группы  $P=O$  (1170  $cm^{-1}$ ). Усиливается также полоса поглощения 1255  $cm^{-1}$ , соответствующая симметричным валентным колебаниям  $NO_2^-$ , и полоса 939  $cm^{-1}$ , соответствующая антисимметричным валентным колебаниям  $\nu_3$  группы уранила. Контур полосы  $O-C$  упрощается и становится подобным контуру полосы исходного раствора.

Эти результаты свидетельствуют о том, что при повышении кислотности исходных растворов уранилнитрата от 2 *M* и выше механизм экстракции претерпевает изменения, которые становятся более заметными при переходе к высоким кислотностям растворов.

Результаты исследования спектров поглощения авторы сопоставили с аналогичными данными, полученными при извлечении уранилнитрата  $(n-C_7H_{15}O)_3PO$  (рис. 5). При экстрак-

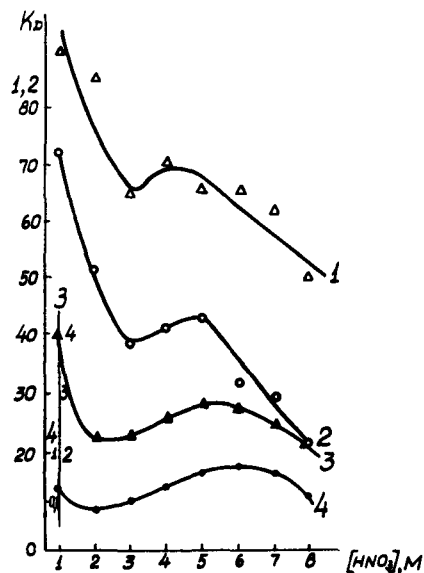


Рис. 1. Коэффициенты распределения нитрата уранила в зависимости от концентрации азотной кислоты в водной фазе и концентрации ди-2-этилгексилфосфорной кислоты в декане: 1 — 5% Д2ЭГОФК; 2 — 2,5% Д2ЭГОФК; 3 — 1,0% Д2ЭГОФК; 4 — 0,5% Д2ЭГОФК

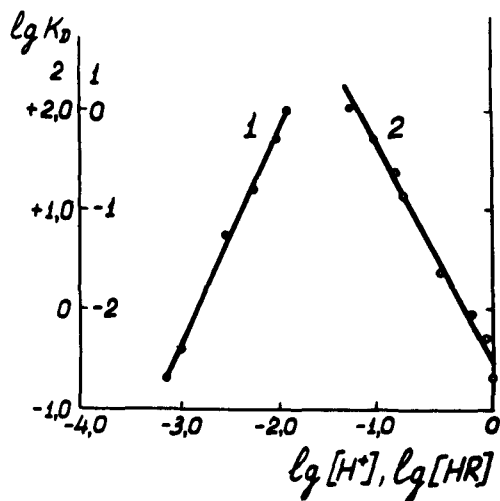


Рис. 2. Экстракция урана из хлорнокислых растворов:

1 — концентрация ионов  $(H^+)$  1 M, 2 — концентрация Д2ЭГОФК 0,005 M в изоктане

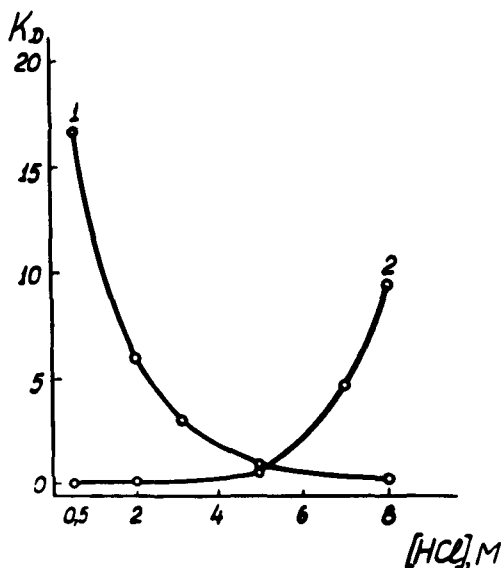


Рис. 3. Распределение хлорида уранила между 0,5 M HCl и 0,5 M растворами:

1 —  $(C_7H_{15}O)_2POOH$ ; 2 —  $(C_7H_{15}O)_3PO$  в  $CCl_4$

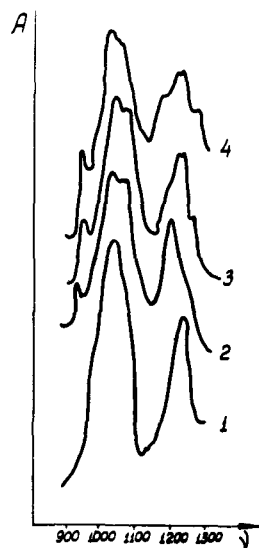


Рис. 4. Инфракрасные спектры поглощения растворов:

1 —  $(n-C_7H_{15}O)_2POOH$ ; 2 —  $(n-C_7H_{15}O)_2POOH$  после извлечения уранилнитрата из 0,1 M раствора азотной кислоты; 3 —  $(n-C_7H_{15}O)_2POOH$  после извлечения уранилнитрата из 2,0 M раствора азотной кислоты; 4 —  $(n-C_7H_{15}O)_2POOH$  после извлечения уранилнитрата из 8,0 M раствора азотной кислоты.

ции уранилнитрата из водного раствора 0,1 *M* наблюдается появление наряду с основной дублетной полосой  $P = O$ , интенсивность которой уменьшается, сложной смещенной полосы с максимумом при 1185  $cm^{-1}$ . Интенсивность этой полосы возрастает при увеличении концентрации азотной кислоты до 0,5 *M*. При дальнейшем повышении кислотности интенсивность остается примерно на том же уровне. Контур полосы постепенно усложняется вследствие наложения дополнительных полос нитратной группы, интенсивность которых растет одновременно с ростом интенсивности полосы 939  $cm^{-1}$  ( $\nu_3$  группы уранила).

Таким образом, как в случае экстракции уранилнитрата растворами  $(n-C_7H_{15}O)_2POOH$  из кислых растворов (выше 2 *M*  $HNO_3$ ) так же, как и при экстракции растворами  $(n-C_7H_{15}O)_3PO$  наблюдаются смещения полос, соответствующие валентным колебаниям  $P = O$ , в область более низких частот. Это свидетельствует об ослаблении связей  $P = O$  и об участии фосфорильного кислорода молекулы экстрагента в образовании извлекаемых комплексов. Полосы поглощения  $O-C$  при образовании комплексов рассмотренными экстрагентами претерпевают более сложные изменения, которые трудно сопоставимы, учитывая различия в строении самих молекул (изменения частот и характера колебаний групп  $C_7H_{15}O-P$  в одном случае и  $C_7H_{15}O-P$  и  $HO-P$  в случае дигентилфосфорной кислоты).

Попутно можно отметить, что отсутствие сколько-нибудь заметных изменений в области валентных колебаний  $OH^-$  в спектрах растворов комплексов уранила с  $(n-C_7H_{15}O)_2POOH$  по сравнению со спектром чистой  $(n-C_7H_{15}O)_2POOH$  согласуется с данными Сато<sup>19</sup>. Однако предложенное им объяснение<sup>22</sup> — образование новых связей с атомом водорода  $HNO_3$ , приводящих к появлению спектра, идентичного спектру димеров фосфорорганических кислот, представляется сомнительным.

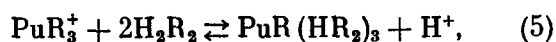
Таким образом, данные ИК-спектров являются дополнительным подтверждением существования двух различных механизмов экстракции урана: катионообменного при низкой концентрации азотной кислоты в водной фазе и сольватного при концентрации азотной кислоты выше  $\sim 2$  *M*.

**Экстракция  $Np(V)$  и  $Pu(IV)$ .** Поведение  $Np(V)$  изучалось при экстракции раствором ДЭГОФК и МЭГОФК в изооктане. На рис. 6 и 7 приводится зависимость коэффициента распределения нептуния от концентрации  $HNO_3$ .

Анализируя полученные результаты, следует учитывать неустойчивость пентавалентного нептуния. При концентрации азотной кислоты выше 2 *M* имеет место заметное диспропорционирование пентавалентного нептуния. Поэтому экстракцию нептуния в пентавалентном состоянии можно рассматривать только из слабых растворов. В случае концентрации азотной

кислоты выше 5 *M* эффект диспропорционирования настолько велик, что полученные значения коэффициентов распределения относятся к смеси четырех-, пяти- и шестивалентных ионов нептуния.

Экстракция четырехвалентного плутония изучалась при извлечении его из хлорнокислых растворов ди-2-этилгексилфосфорной кислотой в изооктане. Результаты двух серий опытов, в которых определялась зависимость коэффициента распределения от концентрации экстрагента и ионов водорода (рис. 8), приводят к заключению, что коэффициент распределения пропорционален концентрации ДЭГОФК во второй степени и обратно пропорционален концентрации  $H^+$ . На основании полученных зависимостей реакция может быть представлена уравнением



что, по-видимому, свидетельствует о комплексообразовании четырехвалентного плутония с ди-2-этилгексилфосфорной кислотой в водной фазе.

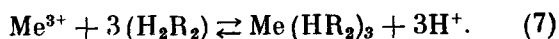
Из приведенных результатов видно, что механизм экстракции пентавалентного нептуния и четырехвалентного плутония имеет сложный характер. Представить строгое и однозначное выражение взаимодействия этих элементов с моно- и диалкилфосфорными кислотами в настоящее время не представляется возможным. Поэтому авторы ограничиваются описанием механизма — см. уравнение (5), вытекающего из полученных нами закономерностей, не учитывая сложные взаимодействия, происходящие как в органической, так и в водной фазе.

**Экстракция цезия.** Механизм взаимодействия цезия с ди-2-этилгексилфосфорной кислотой определяется на основании изучения зависимости коэффициента распределения от концентрации экстрагента и ионов водорода. Результаты опытов показаны на рис. 9. Коэффициент распределения цезия прямо пропорционален квадрату концентрации ДЭГОФК и обратно пропорционален концентрации ионов водорода. Исходя из полученных данных, механизм экстракции цезия ди-2-этилгексилфосфорной кислотой можно выразить уравнением



Аналогичный механизм обнаружен при экстракции натрия ди-2-этилгексилфосфорной кислотой<sup>18</sup>.

**Экстракция трехвалентных элементов.** Коэффициенты распределения америция, иттрия и церия при экстракции ДЭГОФК из азотнокислых растворов уменьшаются с ростом концентрации азотной кислоты (рис. 6, 10). Механизм экстракции в соответствии с полученными зависимостями коэффициентов распределения от концентрации экстрагента и ионов водорода можно представить в общем виде уравнением



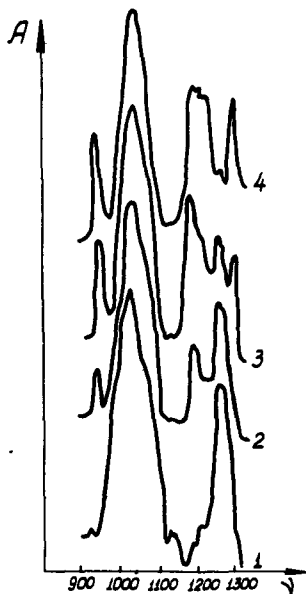


Рис. 5. Инфракрасные спектры поглощения растворов:

1 —  $(n-C_7H_{15}O)_3PO$ ; 2 —  $(n-C_7H_{15}O)_3PO$  после извлечения уранилнитрата из 0,1 M раствора азотной кислоты; 3 —  $(n-C_7H_{15}O)_3PO$  после извлечения уранилнитрата из 2,0 M раствора азотной кислоты; 4 —  $(n-C_7H_{15}O)_3PO$  после извлечения уранилнитрата из 8,0 M раствора азотной кислоты

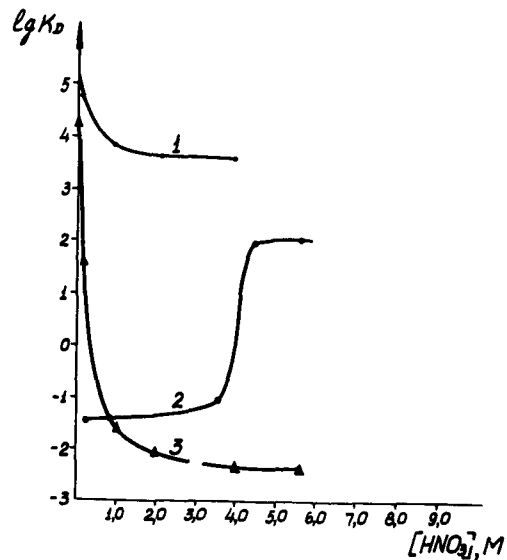


Рис. 6. Распределение актинидных элементов в зависимости от концентрации азотной кислоты. Экстрагент 0,5 M ДЭГОФК в изооктане:

1 — плутоний; 2 — нептуний; 3 — америций

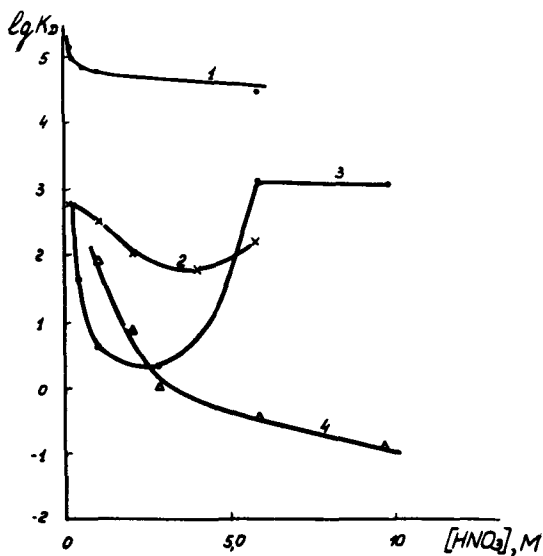


Рис. 7. Распределение актинидных элементов в зависимости от концентрации азотной кислоты. Экстрагент 0,1 M МЭГОФК в изооктане:

1 — плутоний; 2 — уран; 3 — нептуний; 4 — америций

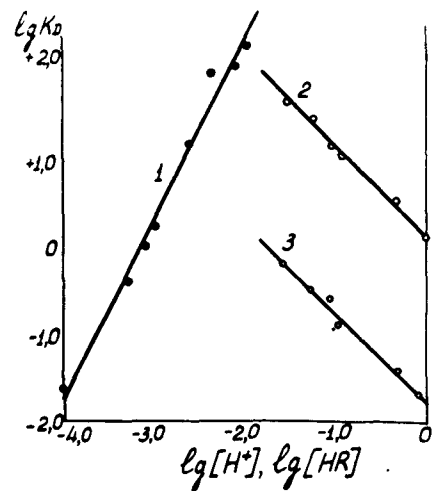


Рис. 8. Экстракция  $Pu(IV)$  растворами ДЭГОФК в изооктане:

1 — концентрация ионов  $(H^+)$  1 M;  
2 — концентрация ДЭГОФК  $10^{-3}$  M;  
3 — концентрация ДЭГОФК  $10^{-4}$  M



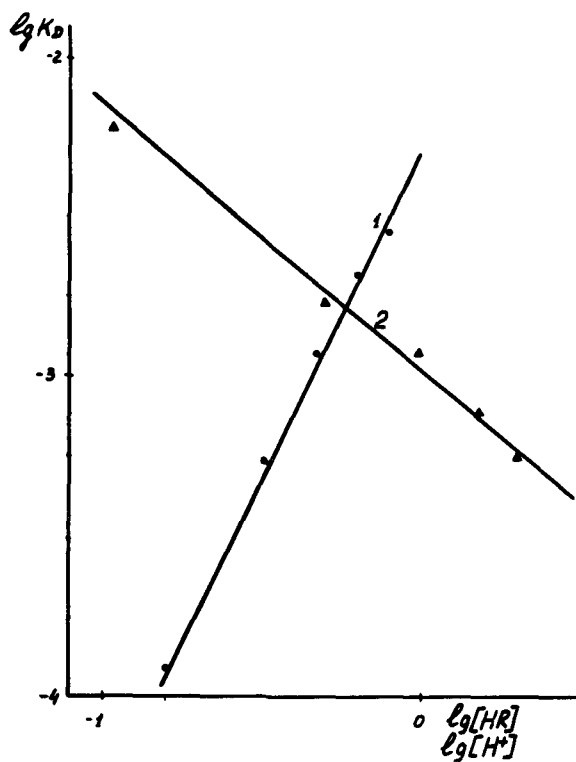


Рис. 9. Экстракция Cs растворами ДЭГОФК в декане:  
1 — концентрация ионов (H<sup>+</sup>) 2 M; 2 — концентрация ДЭГОФК 0,3 M

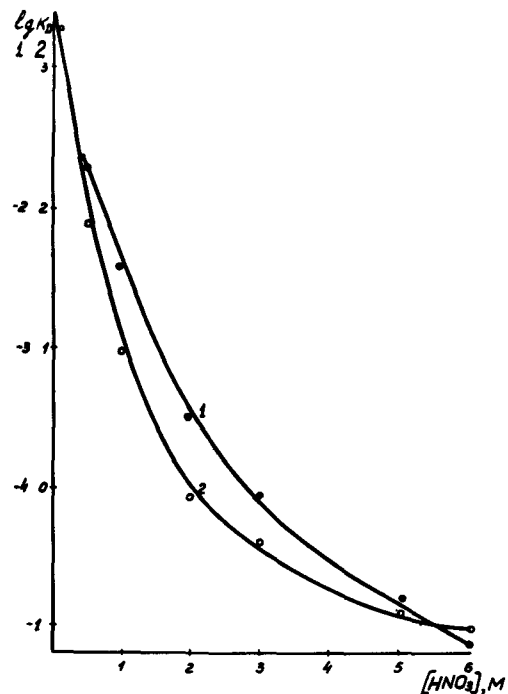


Рис. 10. Экстракция Y и Ce из азотнокислых растворов:  
1 — Ce концентрация ДЭГОФК 0,3 M в керосине;  
2 — Y концентрация ДЭГОФК 0,3 M в керосине

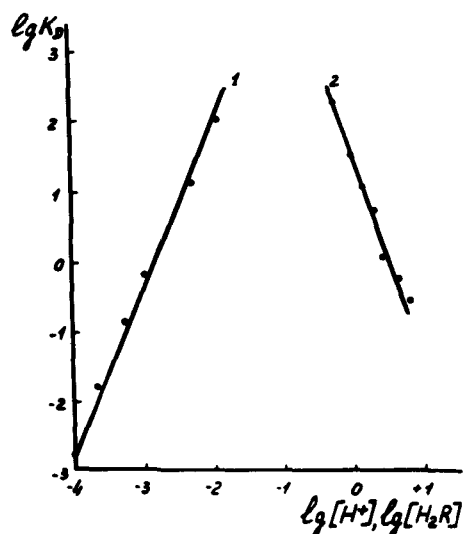


Рис. 11. Экстракция Am растворами МЭГОФК в декане:  
1 — концентрация ионов (H<sup>+</sup>) 1,5 M;  
2 — концентрация МЭГОФК 0,01 M

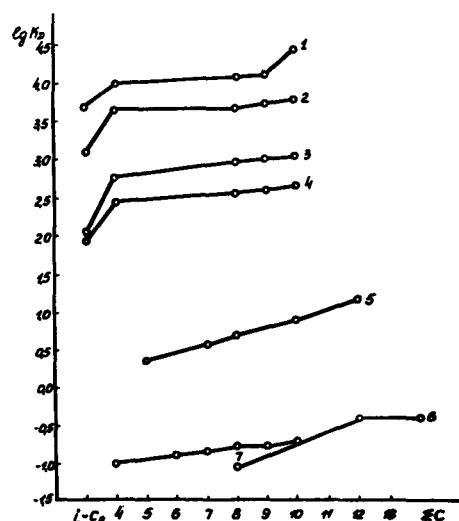


Рис. 12. Коэффициенты распределения Am, Pu(IV) и U(IV) в зависимости от числа углеродных атомов в радикале экстрагента (R):  
1 — Pu(IV), 0,1 M HNO<sub>3</sub>  
2 — Pu(IV), 1,0 M HNO<sub>3</sub>  
3 — U(VI), 0,1 M HNO<sub>3</sub>  
4 — U(VI), 1,0 M HNO<sub>3</sub>  
5 — Am 0,1 M HNO<sub>3</sub>, 0,2 M (RO)<sub>2</sub>PO(OH)  
6 — Am 1,0 M HNO<sub>3</sub>, 0,1 M (RO)(ClCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PO(OH)  
7 — U(IV), 2,0 M HNO<sub>3</sub>, 0,01 M R<sub>2</sub>PO(OH)  
} в изооктане } 0,5 M;  
} в толуоле:  
} в ортоксилоле

Константа равновесия выражается как

$$K = \frac{[Me(HR_2)_3] \cdot [H^+]^3}{[Me^{3+}] \cdot [H_2R_2]^3} \quad (8)$$

Не принимая во внимание комплексообразование этих элементов с анионами минеральных кислот, можно придать уравнению (8) следующий вид:

$$\tilde{K} = K_p = \frac{[H^+]^3}{[H_2R_2]^3} \quad (9)$$

Для интерпретации полученных результатов используются константы равновесия  $K$ , приведенные к ионной силе, равной нулю ( $K_0$ ). Авторы не учитывали природу аниона, так как было замечено, что замена в водной фазе нитрат-иона на хлорид-ион практически не влияет на коэффициент распределения америция, церия и европия (табл. 2). Аналогичные результаты были получены Пешардом<sup>17</sup> при экстракции кюрия и прометия ( $i\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O}$ ) ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ) $\text{POOH}^*$  из азотно-, соляно- и хлорнокислых растворов. Различия в коэффициентах распределения при экстракции из растворов азотной и соляной кислот оказались незначительными.

Таблица 2. Влияние аниона на распределение Am, Ce, Eu

Концент-рация кислоты, M	$i\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O}$ $\text{C}_6\text{H}_5$	P		0,1 M толуол		
		OH	OH	Am	Ce	Eu
0,05	HCl	9,7	8,0	6,55	6,33	108,0
0,1	HCl	0,08	0,06	0,054	0,047	1,78
0,2	HCl	0,007	0,006	0,007	0,005	0,065
0,5	HCl	0,007	0,006	0,007	0,005	0,065

Тот же механизм наблюдается при экстракции америция моно-2-этилгексилфосфорной кислотой (рис. 14). Однако для этого случая ввиду осложнений, вызываемых высокой степенью полимеризации моно-2-этилгексилфосфорной кислоты, толкование механизма не может считаться однозначным и нуждается в дальнейшем уточнении.

### ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ И СОСТАВА ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ НА ИХ ЭКСТРАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ

**Влияние длины радикала.** Влияние длины радикала органического соединения на его экстракционную способность было проверено на диалкилфосфорных кислотах с прямой цепью от  $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O})_2\text{POOH}$  до  $(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O})_2\text{POOH}$ . Экстракция урана и плутония проводилась полумлярными растворами органических кислот из

\* Здесь и далее  $i\text{-C}_8\text{H}_{17}$ -2-этилгексил.

водных растворов, содержащих от 0,1 до 1,0 M  $\text{HNO}_3$ . Экстракция америция проводилась из 0,1 M азотной кислоты 0,2 M экстрагентами в толуоле.

Зависимость коэффициента распределения от числа углеродных групп для различных металлов специфична. Она хорошо заметна при экстракции америция (рис. 12), для которого коэффициент распределения при увеличении числа углеродных атомов от  $\text{C}_5$  до  $\text{C}_{12}$  возрастает в шесть раз. В случае урана и плутония эта зависимость выражена более слабо. Следует отметить, что строение органического соединения оказывает значительно большее влияние на экстракцию трехвалентных актинидов и лантанидов, чем на экстракцию таких актинидов, как уран и плутоний. Это положение также справедливо для интервала концентрации минеральной кислоты, где действует только катионообменный механизм.

Из рис. 12 следует, что зависимость коэффициента распределения от длины радикала имеет место и при наличии в молекуле экстрагента сильно электроотрицательной группировки —  $\text{CH}_2\text{Cl}$ .

#### Изменение числа кислородных атомов.

На экстракционную способность нейтральных экстрагентов изменение числа кислородных атомов оказывает гораздо большее влияние, чем любые другие изменения строения соединений<sup>23, 24</sup>. Так, переход от фосфинокиси к фосфатам уменьшает экстракционную способность более чем в 1000 раз.

При экстракции кислыми соединениями  $(\text{R})_2\text{POOH}$ ,  $(\text{R})(\text{RO})\text{POOH}$ ,  $(\text{RO})_2\text{POOH}$ ,  $(\text{R})\text{R}_1\text{POOH}$ ,  $(\text{RO})(\text{R}_1)\text{POOH}$ ,  $\text{RO}(\text{R}_1\text{O})\text{POOH}$ , где  $\text{R} - i\text{-C}_8\text{H}_{17}$ , а  $\text{R}_1 - \text{C}_6\text{H}_5$ , эффект остается таким же, но влияние его противоположно (рис. 13, 14), то есть увеличение числа кислородных атомов повышает экстракционную способность. Так, например, при экстракции америция и европия переход от фосфиновых кислот  $(i\text{-C}_8\text{H}_{17})_2\text{POOH}$  и  $(i\text{-C}_8\text{H}_{17})(\text{C}_6\text{H}_5)\text{POOH}$  к фосфорным  $(i\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2\text{POOH}$  и  $(i\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})\text{POOH}$  повышает константу равновесия примерно в  $10^2$  и  $10^6$  раз соответственно.

Вероятное объяснение этому факту можно найти, рассматривая изменение распределения «электронной плотности» при введении электроотрицательных групп и атомов. Введение атома кислорода вызывает смещение «электронной плотности» в сторону углеводородного радикала, что в свою очередь делает кислород оксигруппы как бы более положительным и приводит к возрастанию подвижности гидроксильного водорода.

Эти выводы хорошо согласуются с данными<sup>23</sup> об изменении «кислотности» экстрагентов в зависимости от класса соединений. Так, например, pH полунейтрализации ди-2-этилгексилфосфорной кислоты равно 3,2, а ди-2-этилгексилфосфиновой кислоты — 5,6. Очевидно, разница в величине pH объясняется различием в

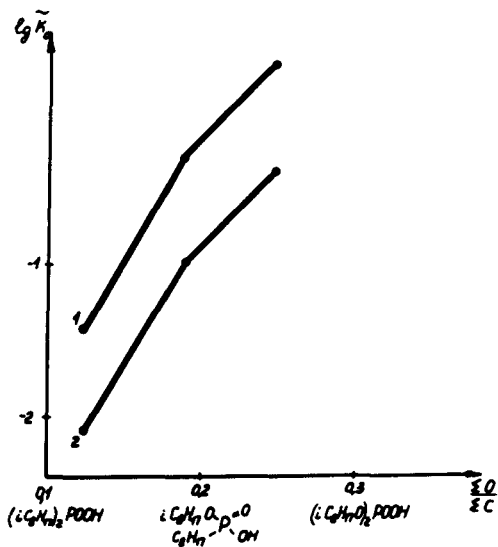


Рис. 13. Влияние кислородных атомов на константу равновесия. Разбавитель—толуол: 1 — прометий; 2 — америций

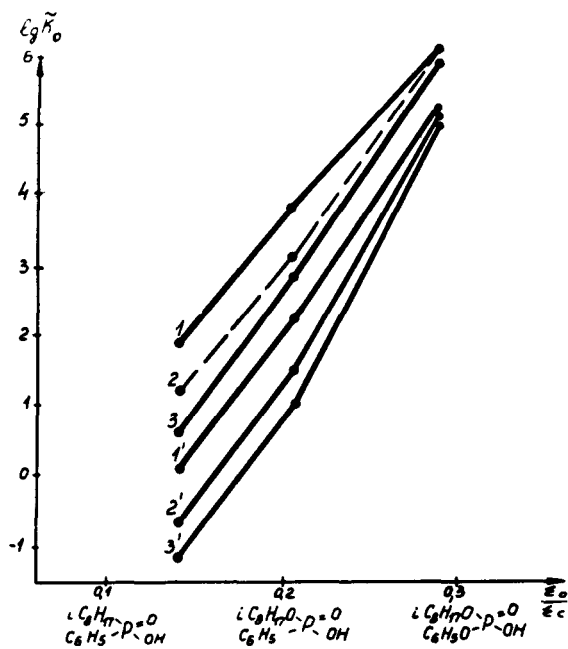


Рис. 14. Влияние кислородных атомов на константу равновесия:

1 — Eu; 2 — Pm; 3 — Am в декане; 1' — Eu; 2' — Pm; 3' — Am в толуоле

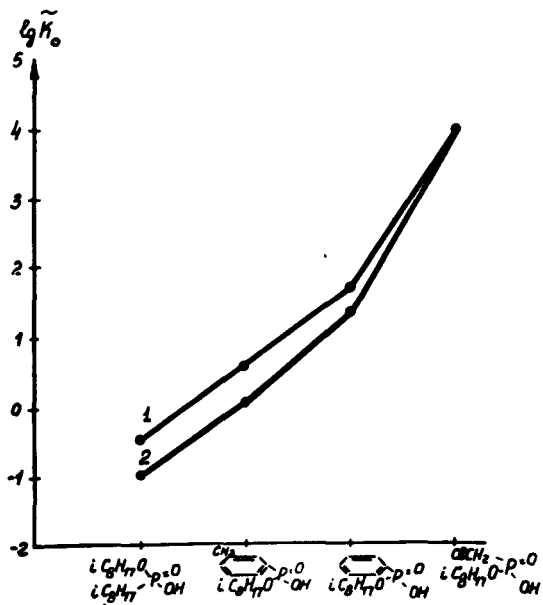


Рис. 15. Влияние электроотрицательных групп на константу равновесия при экстракции. Разбавитель — толуол:

1 — прометий; 2 — америций

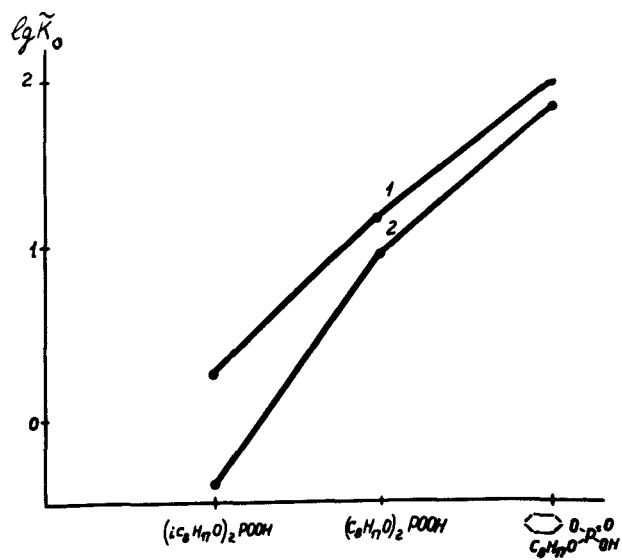
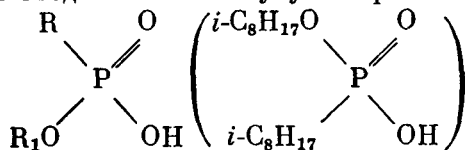


Рис. 16. Влияние разветвления радикалов на константу равновесия. Разбавитель — толуол:

1 — прометий; 2 — америций

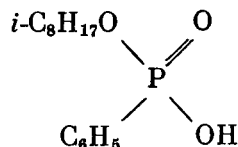
количестве кислородных атомов в молекуле экстрагента типа  $\begin{matrix} R \\ \text{R}_1 \end{matrix} \text{O} \rangle \text{POOH}$ . В дальнейшем предполагается изучить, является ли этот эффект общим для всех радикалов при экстракции данного катиона. Кроме того, следует отметить, что на величину эффекта изменения экстракционных свойств оказывает влияние и разбавитель.

Влияние ароматического радикала на константу равновесия Am и Pm было проверено путем введения в молекулу экстрагента типа

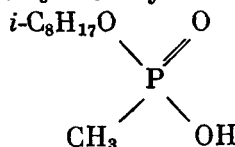


ароматического (фенил) радикала взамен алкильного R ( $i\text{-C}_8\text{H}_{17} - \text{P}$ ).

Как видно из рис. 15, при наличии фенильной группы



константа равновесия Am и Pm увеличивается примерно на два порядка по сравнению с экстрагентом, содержащим радикал с насыщенной цепью. Обнаруженный эффект, по-видимому, можно объяснить увеличением подвижности водорода гидроксильной группы. Введение хлора взамен водорода в группу  $\text{CH}_3^-$  молекулы



оказывает еще большее влияние на константу равновесия америция и прометия (табл. 3).

Разветвление в молекуле октильного радикала, как это показано на рис. 12, 16, заметно ухудшает экстракцию Am, Pm, Pu(IV) и U(VI). Ди-2-этилгексилфосфорная кислота экстрагирует уран и плутоний примерно в 6 раз хуже, чем экстрагент с нормальными октильными цепями (см. рис. 12), для Am и Pm это влияние еще более существенно (примерно в 20 раз). Аналогичная картина наблюдается при наличии разветвления бензольного кольца (см. рис. 15). При замещении октильного радикала на циклический константа равновесия Am и Pm повышается почти в 10 раз (см. рис. 16).

Таблица 3. Влияние введения галоидированного радикала на константу равновесия Am и Pm

Формула экстрагента	$\begin{matrix} i\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O} \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{P} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{OH} \end{matrix}$	$\begin{matrix} i\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O} \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{matrix} \text{P} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{OH} \end{matrix}$
$\tilde{K}_0 \text{ Am}$	0,1	$\sim 8,8 \cdot 10^3$
$\tilde{K}_0 \text{ Pm}$	0,25	$\sim 9,0 \cdot 10^3$

На основании этих данных можно предположить, что разветвление вблизи атома фосфора смещает «электронную плотность» в сторону гидроксила, уменьшая тем самым диссоциацию органической кислоты. С другой стороны, возможно экранирование водорода оксигруппы боковыми цепями.

Влияние разбавителя отмечается почти во всех исследованиях по экстракции<sup>25, 26</sup>. Для нейтральных фосфорорганических соединений природа разбавителя незначительно влияет на коэффициенты распределения экстрагируемых элементов. Фосфорорганические кислоты более чувствительны к природе разбавителя. Исследуя распределение Am между 0,5 M раствором  $\text{HNO}_3$  и 0,5 M раствором Д2ЭГОФК в различных разбавителях, обнаружили, что коэффициенты распределения уменьшаются почти в 1000 раз при переходе от изооктана к хлороформу (табл. 4). Замена декана на толуол

Таблица 4. Влияние природы разбавителя на экстракцию америция растворами Д2ЭГОФК. Водная фаза 0,5 M

Разбавитель	Коэффициент распределения
Изооктан	21,2
Декан	17,7
Циклогексан	4,5
Четыреххлористый углерод	0,49
Толуол	0,15
Бензол	0,092
Хлороформ	0,0167

уменьшает экстракцию Am в 100 раз (табл. 5). Дирсен и Харди<sup>27</sup> связывают это влияние со степенью полимеризации экстрагента в органической фазе и взаимодействием его с разбавителем.

Как показано многими авторами<sup>28</sup>, димеризация — основная форма ассоциации одноосновных кислот, но весьма вероятно и дальнейшее укрупнение молекул за счет сольватации димера мономерами. Сольватацию можно примерно характеризовать диэлектрической постоянной разбавителя. Количеством эти взаимодействия Байс<sup>29</sup> оценивает по произведению константы димеризации и коэффициента распределения мономера между органической и водной фазами. Для дибутилфосфорной кислоты эта величина составляет  $\sim 5 \cdot 10^3$ . В действительности наблюдаются отклонения от этого значения, вызванные, во-первых, дальнейшим укрупнением димеров, во-вторых, диссоциацией последних. Первое взаимодействие относится к предельным углеводородам (керосин), второе к сильно полярным разбавителям (хлороформ). Исследуя экстракцию трехвалентного железа ди-2-этилгексилфосфорной кислотой в октане, Дирсен<sup>30</sup> обнаружил частичную тримеризацию экстрагента. Дальнейшая полимеризация особенно заметна при экстракции многозарядных

катионов. Хлороформ сольватирует димеры довольно сильно и преимущественно через водородные связи. Таким образом, молекула димера сольватируется полярным разбавителем, что затрудняет проникновение извлекаемых катионов к активным центрам экстрагента. Так, при замене керосина (диэлектрическая постоянная 2,0) на хлороформ (диэлектрическая постоянная 5,1) коэффициент распределения урана между водным раствором и ди-2-этилгексилфосфорной кислотой падает почти в 40 раз, америция в 1000 раз. При этом следует учитывать, что влияние разбавителя в значительной степени зависит от строения самого экстрагента.

Из вышеизложенного видно, что поведение рассмотренных элементов при экстракции фосфорных кислот по-разному зависит от кислотности водных растворов, природы разбавителя и комплексообразования в водной фазе. Все это дает возможность создавать различные варианты схем экстракционного выделения, разделения и очистки актинидных и редкоземельных элементов с использованием алкилфосфорных кислот в сочетании с окислительно-восстановительными процессами.

## ЛИТЕРАТУРА

1. W. J. McDowell and C. F. Coleman. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 252, 234 (1963).
2. Е. Е. Крисс и З. А. Шека. *Ж. неорг. химии*, 5, No. 12, 2819 (1960).
3. G. Duyskaerts, P. Dreze and A. Simon. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 13, No. 3/4, 332 (1960).
4. В. Б. Шевченко, В. А. Михайлов и Ю. П. Завальский. *Ж. неорг. химии*, 3, No. 8, 1957 (1958).
5. D. F. Peppard, G. W. Mason and S. McCarty. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 13, No. 1/2, 138 (1960).
6. Е. Е. Крисс. *Ж. неорг. химии*, 8, No. 6, 1512 (1963).
7. D. F. Peppard, G. W. Mason, S. McCarty and F. D. Johnson. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24, 321 (1962).

8. D. F. Peppard, E. P. Horwitz and G. W. Mason. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24, 429 (1962).
9. J. R. Ferraro. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24, 475—482 (1962).
10. D. F. Peppard, M. N. Namboodiri and G. W. Mason. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24, 979 (1962).
11. T. Sato. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24, 699—706 (1962).
12. D. F. Peppard, G. W. Mason, J. L. Maier and W. J. Priscoll. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 4, 334 (1957).
13. A. E. Comins. *Chem. Revs.*, 60, No. 2, 115 (1960).
14. D. F. Peppard, G. W. Mason, W. J. Driscoll and R. J. Sironen. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 7, 276 (1958).
15. D. F. Peppard, J. R. Ferraro and G. W. Mason. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 7, 231 (1958).
16. D. F. Peppard, J. R. Ferraro and G. W. Mason. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24, 979 (1962).
17. D. F. Peppard, G. W. Mason and I.ucher. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 18, 245 (1961).
18. D. F. Peppard, G. W. Mason, S. McCarty and F. D. Johnson. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24, No. 3, 321 (1962).
19. T. Sato. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25, No. 1, 109 (1963).
20. D. F. Peppard et al. *Nucl. Sci. and Engng.*, 16, No. 4, (1963).
21. К. В. Браун, К. Ф. Колман, Д. Дж. Краус, К. А. Блейк и А. Д. Район. *Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958. Доклады иностранных ученых*, P/509, т. 7, стр. 324, Атомиздат, Москва (1959).
22. D. F. Peppard and J. R. Ferraro. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 15, 365 (1960).
23. К. А. Блейк, К. Ф. Бейс, К. В. Браун, К. Ф. Коулмен и Дж. К. Уайт. *Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958. Доклады иностранных ученых*, P/1550, т. 7, стр. 393, Атомиздат, Москва (1959).
24. В. И. Землянухин. *Радиохимия*, 1, No. 5, 570 (1962).
25. В. Б. Шевченко и др. *Радиохимия*, 1, No. 3, 257 (1959).
26. D. F. Peppard et al. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24, No. 3, 205—214 (1962).
27. D. Dyrssen. *Acta chem. scand.*, 11, 1771 (1957).
28. C. F. Baes, Jr. et al. *J. Phys. Chem.*, 62, 129 (1958).
29. C. F. Baes, Jr. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24, 707 (1962).
30. D. Dyrssen and L. P. Hay. *Acta chem. scand.*, 14, 1091 (1960).

## ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/347 USSR

### Extraction of certain elements with phosphorus-containing monobasic acids .

By E. S. Gureev et al.

This paper is concerned with the mechanism of extraction of certain elements by acidic phosphorus-containing compounds and gives the results of investigations of the effect of structure and composition of these compounds on their extraction properties.

For the extractants considered the group  $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{P} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{OH} \end{array}$  is common, in which hydrogen may be substituted by a cation, while the oxygen of the phosphoryl radical takes part in the co-ordination link with an element being extracted.

The cation exchange mechanism of extraction corresponds to the substitution of hydrogen, while the solvation mechanism corresponds to co-ordination through oxygen phosphoryl of the radical. When substitution and co-ordination are simultaneous, a chelate is formed. Both mechanisms may be observed when extracting uranium from hydrochloric and nitric acid solutions.

The cation exchange mechanism prevails at low acidity. At much higher mineral acid concentrations the degree of the dissociation of the organic extractant is appreciably lowered and the extraction of uranium(VI) is possible by the solvation mechanism which is confirmed by distribution curves and infra-red spectra.

Nitric acid extraction is only by the solvation mechanism, while for the weakly polarized cations Cs,

Sr, Ce, Am, only the cation exchange mechanism prevails.

The relation between extraction power and the structure of the extractant depends on the extraction mechanism. Thus, in extracting uranyl and zirconium nitrates with di-alkylphosphinic acids and acid esters of methylphosphinic acid a maximum in the extraction power is observed corresponding to a determined number of carbon atoms in the extractant molecule.

The effect of structure of the extractant was studied in more detail for extracting trivalent cations, since then only the cation exchange mechanism of extraction need be considered.

The extraction properties of organic compounds were compared using stability constant values for the complexes being extracted at zero ionic strength. The dependence of the constant as a function of the nature of the anion, the length of the alkyl chain in the extractant radical and the introduction of electro-negative groups was also studied. The constants were determined for different classes of organic extractants.

Synergism in extracting uranium(VI) from nitric acid solutions with the binary mixture *n*-trioctylamine (TOA)-di-iso-amyolphosphoric acid (DiAPA) was also investigated. The synergistic effect was found to have a maximum at the certain ratios of TOA to DiAPA and nitric acid concentrations.

A/347 USSR

### Extraction de certains éléments par des acides monobasiques contenant du phosphore

par E. S. Gureev *et al.*

On examine dans le mémoire le mécanisme d'extraction de certains éléments par des composés acides contenant du phosphore et on donne les résultats de l'étude de l'influence de la structure et de la constitution de ces composés sur leurs propriétés d'extraction.

Le groupe  $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{P} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{OH} \end{array}$ , dans lequel l'hydrogène peut être remplacé par un cation et l'oxygène du phosphoryle participe à la liaison de coordination avec l'élément extrait, est commun aux agents d'extraction étudiés.

A la substitution de l'hydrogène correspond le mécanisme d'extraction par échange de cations, et à la coordination par l'oxygène du phosphoryle le mécanisme de solvatation. En cas de substitution et de coordination simultanées, il se forme un produit de chélation. On peut observer les deux mécanismes lors de l'extraction de l'uranium de solutions nitriques ou chlorhydriques.

Le mécanisme d'échange de cations prédomine à faible acidité. Dans le domaine de concentration plus forte de l'acide minéral, le degré de dissociation de l'extractant organique diminue notablement, et l'extraction de l'uranium hexavalent selon le mécanisme de solvatation devient possible, ce que confirment les courbes de partage et les spectres infrarouges.

L'acide nitrique s'extrait seulement par le mécanisme de solvatation, et les cations faiblement polarisables Cs, Sr, Ce, Am seulement par échange de cations.

La relation entre le pouvoir d'extraction et la structure de l'extractant dépend du mécanisme d'extraction. Ainsi, au cours de l'extraction de nitrates d'uranyle et de zirconium par des acides dialkylphosphiniques et des esters acides de l'acide méthylphosphinique, on observe un maximum du pouvoir d'extraction, correspondant à un nombre déterminé d'atomes de carbone dans la molécule de l'extractant.

L'influence de la structure de l'agent d'extraction est étudiée plus en détail dans le cas de l'extraction de cations trivalents, où seul le mécanisme par échange de cations entre en jeu.

On a comparé les propriétés d'extraction des composés organiques d'après la valeur des constantes de stabilité des complexes extraits pour une force ionique nulle. On a étudié les constantes en fonction de la nature de l'anion, de la longueur de la chaîne alkyle dans le radical de l'agent d'extraction, et de l'introduction de groupements électro-négatifs. On a déterminé la valeur des constantes pour différentes classes d'agents d'extraction organiques.

On a également étudié la synergie dans l'extraction de l'uranium(VI) de solutions nitriques par des mélanges binaires: *n*-trioctylamine (TOA)-acide di-isoamyolphosphorique (DiAPA). L'effet de synergie présente des maximums pour des valeurs déterminées du rapport TOA/DiAPA et de la concentration d'acide nitrique.

A/347 USSR

### Extracción de algunos elementos por ácidos monobásicos que contienen fósforo

por E. S. Gureev *et al.*

En la memoria se considera el mecanismo de extracción de algunos elementos por compuestos ácidos que contienen fósforo y se exponen los resultados de la investigación de la influencia de la estructura y la composición de estos compuestos sobre sus propiedades extractivas.

Todos los disolventes considerados contienen el grupo  $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{P} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{OH} \end{array}$  en el cual el hidrógeno ácido puede ser reemplazado por un catión, y el oxígeno del fosforilo participa en el enlace coordinado con el elemento que se extrae.

La sustitución del hidrógeno constituye el mecanismo de intercambio catiónico de la extracción, mientras que la coordinación mediante el oxígeno fosforílico constituye el mecanismo de solvatación. En el caso de producirse simultáneamente la sustitución y la coordinación se forma un complejo. Se pueden observar ambos mecanismos en la extracción del uranio de soluciones de cloruros y nitratos.

En soluciones poco ácidas predomina el mecanismo

de intercambio catiónico. Con mayores concentraciones de ácido mineral disminuye sensiblemente el grado de disociación del disolvente orgánico y es posible la extracción del uranio hexavalente por el mecanismo de solvatación, lo que está de acuerdo con las curvas de distribución y con los espectros infrarrojos.

El ácido nítrico se extrae solamente por el mecanismo de solvatación, y los cationes débilmente polarizados Cs, Sr, Ce, Am sólo por intercambio catiónico.

La relación entre la capacidad de extracción y la estructura del disolvente está ligada con el mecanismo de extracción. Así, en la extracción de los nitratos de uranio y de circonio por los ácidos dialquilsfosfínicos y por los ésteres ácidos del ácido metilfosfínico se observa un máximo de la capacidad de extracción que corresponde a un número determinado de átomos de carbono en la molécula de disolvente.

Se ha estudiado más detalladamente la influencia de la constitución del disolvente en el caso de la extrac-

ción de los cationes trivalentes, ya que entonces se observa sólo el mecanismo de extracción por intercambio catiónico.

Se han comparado las propiedades extractivas de los compuestos orgánicos, refiriéndolas a los valores de las constantes de estabilidad de los complejos disueltos con efecto salino nulo. Se ha estudiado cómo influyen sobre el valor de la constante, la naturaleza del anión, la longitud de la cadena alquílica del radical del disolvente y la introducción de grupos electronegativos. Se han determinado los valores de las constantes para diversas clases de disolventes orgánicos.

Se ha estudiado también el efecto sinérgico en la extracción del uranio(VI) de soluciones nítricas por una mezcla binaria: *n*-trioctilamina (TOA)-ácido diisoamil-fosfórico (AdiAF). Se ha encontrado que el efecto sinérgico es máximo para determinados valores de la razón TOA/AdiAF y de la concentración del ácido nítrico.

# A reprocessing alternative for Zircaloy clad natural or slightly enriched uranium oxide fuel elements

By E. Haeffner, A. Hultgren and A. Larsson\*

The main interest in processing spent fuel elements containing natural or slightly enriched uranium is the recovery of the plutonium produced during irradiation. The recycling of depleted uranium in thermal power reactors seems at present to be of low economical value. It is therefore not necessary to decontaminate the uranium further than required for its storage without increasing the cost for radiation shielding.

The reprocessing method described here is intended for the treatment of uranium oxide fuel clad in zirconium alloy and irradiated to a burn-up of the order of 10000 MWd/tonne. The decladding is carried out by high temperature oxidation of the zirconium followed by a dissolution of the oxide core in nitric acid. Plutonium is separated from the uranium and fission products by an amine extraction process. The uranium is decontaminated to an adequate degree with tributylphosphate extraction.

The economical feasibility of the processes mentioned has been evaluated for a plant with a capacity of 1 tonne/day.

## CHEMICAL PROCESS

The chemical head-end method usually proposed for Zircaloy clad fuel (the Zirflex process) produces considerable amounts of liquid intermediate radioactive waste, causing high storage costs. The Thermox process suggested here has the advantage that only small amounts of solid waste are generated in the decladding step.

Tertiary amine extraction has been proposed for the final purification of plutonium [1,2] after co-decontamination and separation of uranium and plutonium [3]. Long chain tertiary amines offer comparatively good resistance against radiation and this property is advantageously used with a direct plutonium extraction from the high active feed solution. Because of the selectivity for plutonium(IV) also in the presence of uranium(VI) in high concentrations, the organic product flow is of the same order as the feed stream, in contrast to the Purex process where the organic stream must be at least three times as large as the feed stream. Uranium in high concentration increases the decontamination from fission products in

amine extraction [4] as in tributylphosphate extraction.

For the uranium decontamination cycle no feed evaporation is necessary. This cycle can also be made very effective in decontamination from fission products by working at high uranium saturation in the organic phase as no additional plutonium extraction is desired.

### Head-end

The Thermox process was developed for decladding and dissolving irradiated Zircaloy-2 clad uranium dioxide fuel elements [5]. The process consists of the following steps:

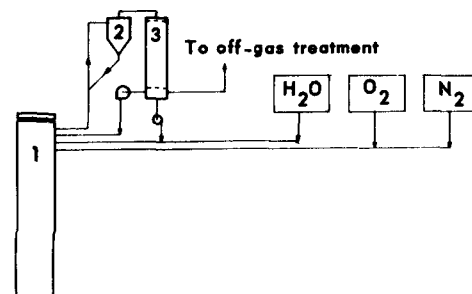


Figure 1. Functional flowsheet for Thermox process (oxidation step)

1: Furnace; 2: Entrainment separator; 3: Heat exchanger

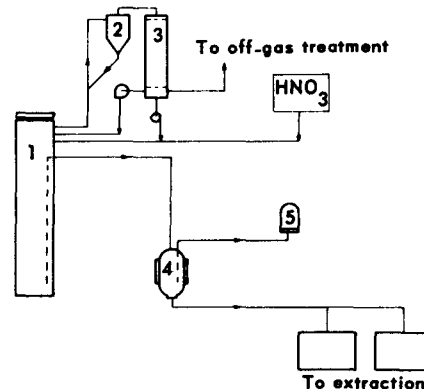


Figure 2. Functional flowsheet for Thermox process (dissolution step)

1: Furnace; 2: Entrainment separator; 3: Heat exchanger; 4: Filter vessel; 5: Transfer vessel

\* AB Atomenergi, Stockholm.



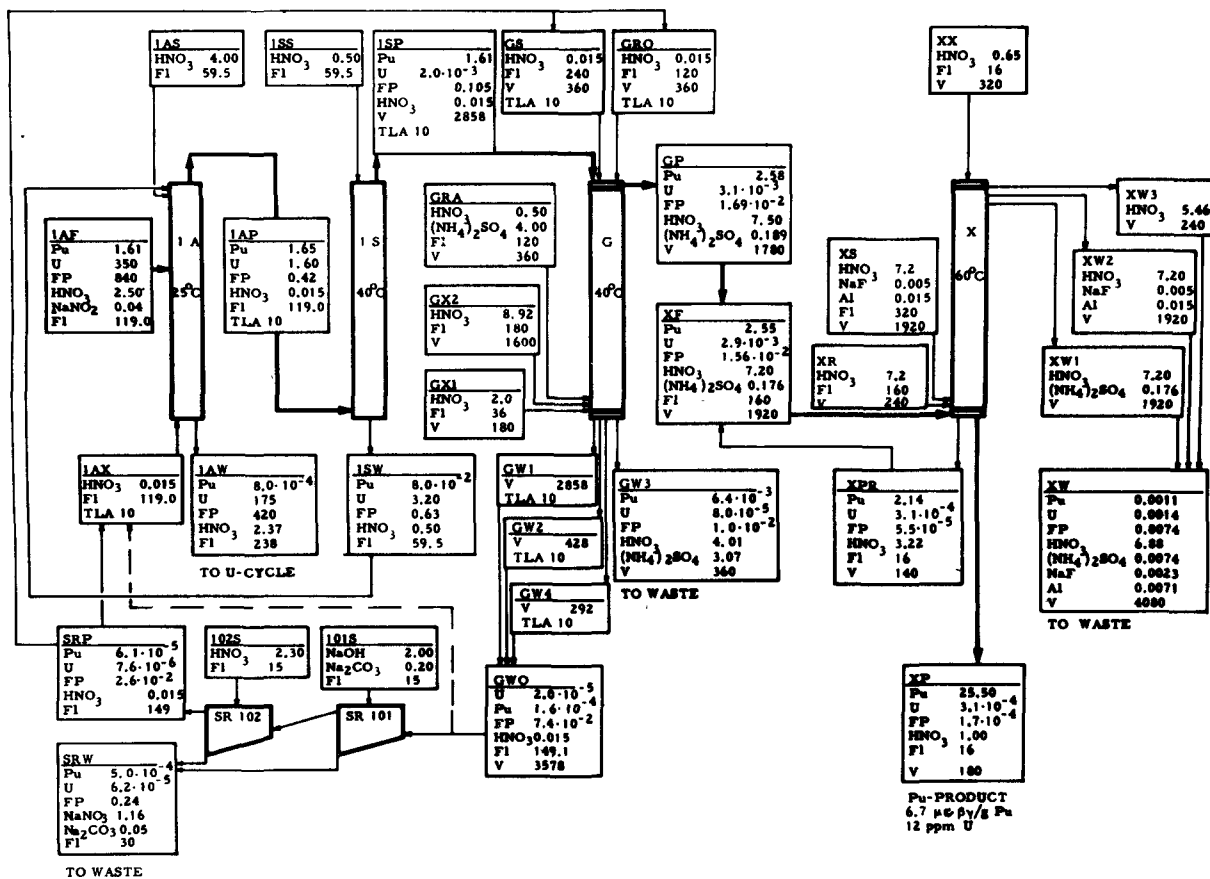


Figure 3. Plutonium extraction flowsheet. Alternative 1

Concentrations for U and Pu in g/l; FP in c/l gross  $\beta\gamma$ -activity; other components in M/l; flows in l/h; volumes in l/24 h. Volume figures indicate batch process

- Decladding by means of thermal oxidation of Zircaloy-2 with oxygen and water vapour in the presence of nitrogen at 825°C;
- Oxidation of uranium dioxide pellets to  $U_3O_8$  with air and oxygen at 450–650°C;
- Dissolution of uranium oxide with nitric acid, leaving the zirconium oxide as an insoluble residue;
- Filtration of the uranyl nitrate solution and washing the residues.

The decladding and dissolving operations are carried out in a steel vessel placed inside an electrically heated furnace.

The oxidation of zirconium and Zircaloy-2 proceeds in several steps. The original black or brown passivation oxide layer changes to yellow-brown and finally to almost pure white as the oxidation proceeds with oxygen diffusion into the metal. Small cracks start to form in the homogeneous surface layer and the rate of oxidation changes from a cubic or parabolic to a linear time dependence. At more advanced stages of oxidation, oxide scale falls from the Zircaloy metal which is finally penetrated.

To a certain degree the oxidation rate seems to be dependent on the composition of the surrounding gas. The oxidation is more rapid in oxygen than in water

vapour. More remarkably, the oxidation proceeds faster in air than in pure oxygen. This fact might be explained by an active participation of nitrogen in the reaction mechanism.

Hardly any oxidation of the uranium dioxide takes place at such high temperatures as 800°C. For that reason it is necessary to cool the furnace to about 500–600°C before the reaction starts and progresses with an acceptable speed.

Pilot plant experiments have been carried out to confirm the feasibility of the Thermox process with actual, non-irradiated fuel elements.

In the one tonne per day plant it is necessary to foresee two furnaces, each containing seven fuel elements and working on a 48 hour time cycle. Approximately 1000 kg of uranium as uranyl nitrate and 250 kg of zirconium oxide residue are produced in each cycle. Functional flowsheets for the decladding and dissolving steps are given in Figs. 1 and 2.

#### Plutonium extraction flowsheets

Two chemical flowsheets for amine extraction of plutonium are presented in this study. The primary plutonium extraction and scrubbing procedures are identical, while the subsequent handling of the plutonium-bearing amine solution is different. Common

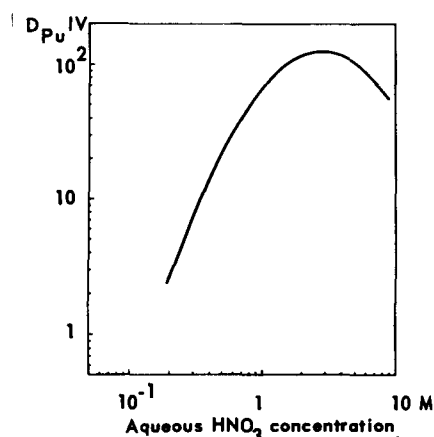


Figure 4. The distribution coefficient of plutonium (IV) as a function of aqueous nitric acid concentration. TLA 10 in Solvesso 100

to both flowsheets is a tributylphosphate extraction process for the decontamination of uranium.

In the experimental studies 10 vol % of triaurylamine (TLA 10) in Solvesso 100 was chosen as solvent. The triaurylamine used had a purity of 99 %, as checked by non-aqueous perchloric acid titration. Solvesso 100 has a variable composition of mainly di- and trialkylbenzenes with an aromatic content around 96 %. The use of an aromatic diluent is a necessity at the high uranium concentrations in the primary extraction in order to avoid third-phase formation, unless polar solvent modifiers such as n-octanol are used. It was found, however, that n-octanol decreases the plutonium(IV) extraction considerably, which is also the case for uranium [6] and technetium [7]. As the modifier also very probably affects the chemical and radiolytic stability of the system, an aromatic diluent was preferred. Lately, aromatic diluents, more stable against attack from nitric acid than Solvesso 100, have appeared, i.e. the butylbenzenes. Tertiary butylbenzene (TBB) has a low retention ability for fission

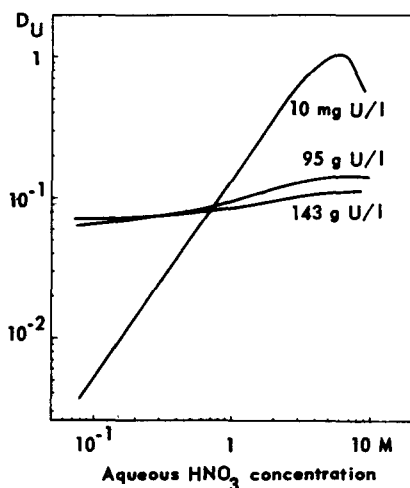


Figure 6. The distribution coefficient of uranium (VI) as a function of aqueous nitric acid concentration at different aqueous uranium concentrations. TLA 10 in Solvesso 100

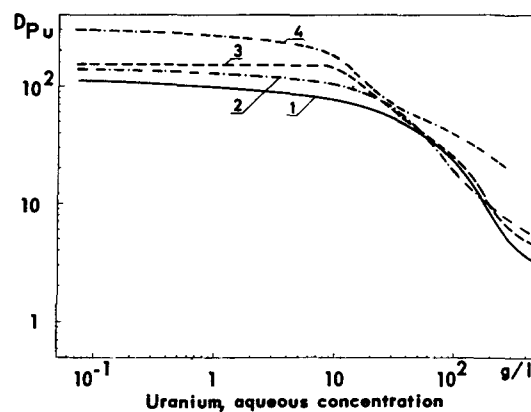


Figure 5. The distribution coefficient of plutonium (IV) as a function of aqueous uranium concentration at a constant aqueous nitric acid concentration of 2M

Curve 1: 0.156M TLA in branched dodecane + 5 % octanol (this study); Curve 2: 0.15M TLA in Amsco + 2 % octanol; Curve 3: 0.156M TLA in Solvesso 100 (this study); Curve 4: 0.17M TLA in branched dodecane + 5 % octanol

products [8] and for this reason it was chosen as diluent in the flowsheet studies. Preliminary testing in mixer-settler columns on a small pilot plant scale with TBB (98.6 % purity) has shown that an increased settling time might be necessary. However, the similarity in physical and chemical properties of Solvesso 100 and TBB indicates that the physical performance of the TLA 10-TBB system should not deviate much from the TLA 10-Solvesso 100 system.

The flowsheets are based on a plant capacity of 1 tonne U per day for fuel of the following characteristics: average enrichment, 1.5 %; irradiation,

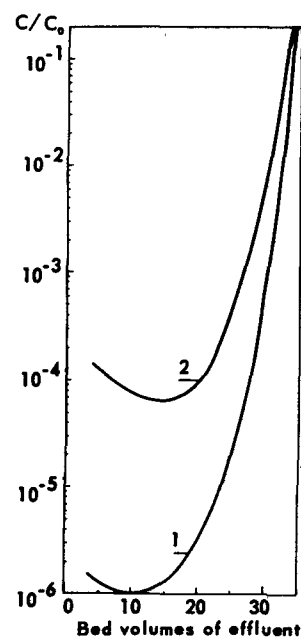


Figure 7. Break-through curves for plutonium at 40°C TLA 10 in Solvesso 100. Column: 1 × 10 cm  $C_0 = 1.20$  g/l plutonium (IV). Stationary phase: (a) 0.5M  $HNO_3$ , 2.0M  $(NH_2OH)_2 \cdot H_2SO_4$ ; (b) 0.5M  $HNO_3$ , 4.0M  $(NH_4)_2SO_4$

13000 MWd/t; cooling time, 150 days; fission product activity,  $2.4 \times 10^6$  curies/tonne gross  $\beta\gamma$ ; plutonium content, 4.6 kg/tonne U.

#### Alternative 1 (Figure 3)

After dissolution and adjustment of the solution, the plutonium(IV) is extracted in the 1A-column at ambient temperature. A 4M nitric acid scrub is introduced one stage below the top of the column. An additional decontamination from uranium and fission products is attained in the 1S-column, operated at 40°C. The aqueous bottom stream from the 1S-column is recycled to the top of the 1A-column. These two columns supply the main separation of fission products and uranium from plutonium, and this part of the flowsheet has been tested with satisfactory results at ambient temperature in mixer-settlers on low irradiated uranium. The distribution of plutonium(IV) as a function of the acidity and uranium concentration is illustrated in Figs. 4 and 5 [9, 10], and the distribution of uranium at different acidities and uranium concentrations in Fig. 6.

The approximate distribution coefficients for plutonium(IV) and uranium(VI) (at 25°C) and the number of theoretical stages are summarized as follows:

Position	$D_{Pu^{IV}}$	$D_{U^{VI}}$	Stages
1A, extraction . . . . .	10	0.1	5
1A, scrub . . . . .	100	0.4	3
1S . . . . .	20	0.05	4

The plutonium bearing ISP-stream then enters the silica gel cycle. The use of a silica gel column for the separation of uranium and plutonium in a TBP extraction process has been demonstrated in earlier work [11, 12]. In this flowsheet, six silica gel columns, containing 30–50 mesh silica gel of middle pore size quality, are conditioned with an aqueous solution of 4M ammonium sulphate and 0.5 M nitric acid, the excess of this solution being removed with TLA 10 in TBB. The columns are operated three in parallel at 40°C on a 24 hour cycle, where the loading takes exactly 12 hours. In the loading step the plutonium is transferred to the stationary water phase of the silica gel and stays there as sulphate complexes, very weakly extracted by TLA 10 and thus very slowly moving down the column. Fifteen bed volumes of ISP-solution give a 24 g Pu/l average column loading with less than 0.1 % loss of plutonium. As very little sulphate leaves the column in this step, the effluent might be recycled as 1AX-extractant for some time without solvent treatment. Two bed volumes of TLA 10 are passed through after the loading step before the plutonium elution. This is carried out in two steps with nitric acid, 2.0M and 8.9M respectively, to give a plutonium(IV) nitrate solution, which can be directly fed to an anion exchange cycle, working at 60°C [13, 14, 15]. Because of the sulphate concentration in the ion exchange feed solution, loading of the ion exchange column has been restricted to 36 g Pu/l bed volume. The four ion exchange columns operate two in parallel on a 20 hour

cycle. They have the same dimensions as the six silica gel columns: Diameter 13.0 cm, height 240 cm, volume 32.0 l.

The silica gel cycle has been tested with amine solutions containing 1.2 g Pu<sup>IV</sup>/l. Two break-through experiments on a small silica gel column conditioned with 4M ammonium sulphate and 2M hydroxylamine sulphate respectively are illustrated in Fig. 7. The plutonium leakage is exceptionally small in the latter case ( $1 \times 10$  cm column, 1 ml/cm<sup>2</sup> min).

It should also be pointed out that at tracer level concentrations of plutonium a very high concentration factor of the order of 500–1000 can be obtained in the silica gel step.

A solvent treatment, using alkali-acid scrub, is intended to be used periodically when excessive activity has been built up in the solvent.

In alternative 1 the following decontamination factors are anticipated:

Step	$DF_{\beta\gamma}$	$DF_U$
1A . . . . .	$2 \times 10^3$	$2.2 \times 10^2$
1S . . . . .	4	$8 \times 10^2$
G . . . . .	10	1
X . . . . .	$10^3$	$10^2$
Total . . . . .	$8 \cdot 10^7$	$1.75 \times 10^7$

This leaves a plutonium product containing 12 ppm U and 6.7  $\mu\text{C}$   $\beta\gamma$ -activity per gram of plutonium.

#### Alternative 2 (Figure 8)

This flowsheet is identical in the 1A–1S-cycle but the plutonium in the ISP-stream is re-extracted with acetic acid containing nitric acid [1]. The plutonium(IV) distribution as a function of the acetic acid concentration is illustrated in Fig. 9, and the plutonium distribution as a function of the nitric acid concentration at a constant acetic acid concentration of 4M is shown in Fig. 10. As seen from the latter figure, it is possible to carry out a second plutonium(IV) extraction after increasing the nitric acid concentration.

The plutonium stripping is carried out in the 1B-column with 3M acetic acid and 0.1M nitric acid and requires four theoretical stages at an aqueous/organic flow ratio of 1/5. As demonstrated in a mixer-settler run, a decontamination is obtained at the same time, because the  $\beta\gamma$ -activity mainly follows the organic stream.

Acetic acid has been shown to distil at a fairly constant aqueous concentration of 3–5M after acidification to 2M nitric acid. The distribution coefficient of plutonium(IV) between the anion exchanger Permutit SK and an aqueous solution of 7.2M nitric acid with varying concentrations of acetic acid at 60°C has been found to be almost independent of the acetic acid concentration. This points to different possibilities of concentrating the 1BP-product. In this flowsheet, however, a second plutonium extraction is carried out in the 2A-column after adjustment of the nitric acid concentration, and the plutonium is precipitated

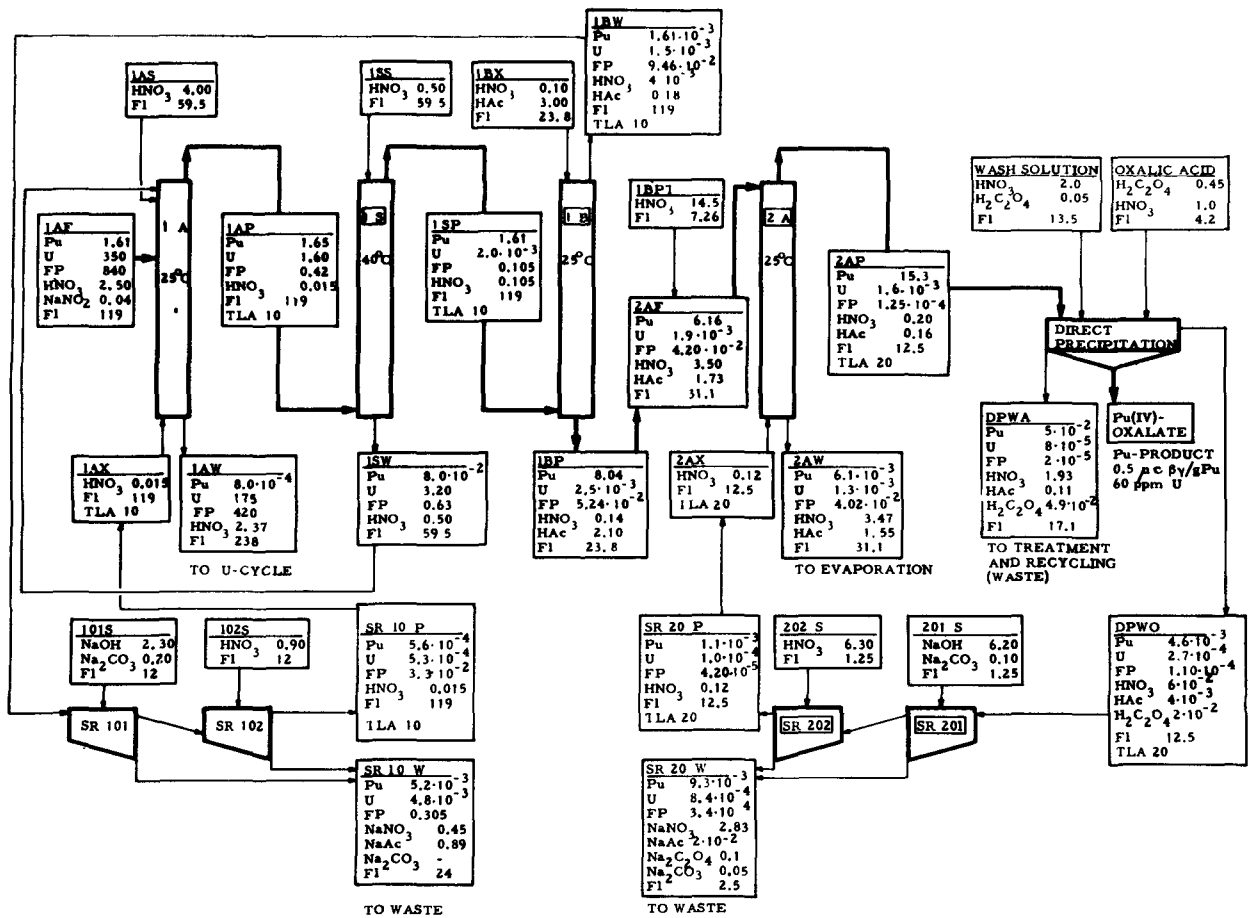


Figure 8. Plutonium extraction flowsheet. Alternative 2

Concentrations for U and Pu in g/l; FP in c/l gross βγ-activity; other components in M/l; flows in l/h; volumes in l/24 h

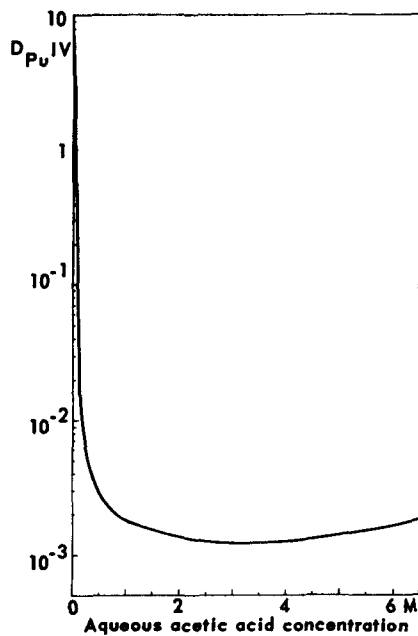


Figure 9. The distribution coefficient of plutonium (IV) as a function of aqueous acetic acid concentration. TLA 10 in Solvesso 100 in equilibrium with 2M nitric acid

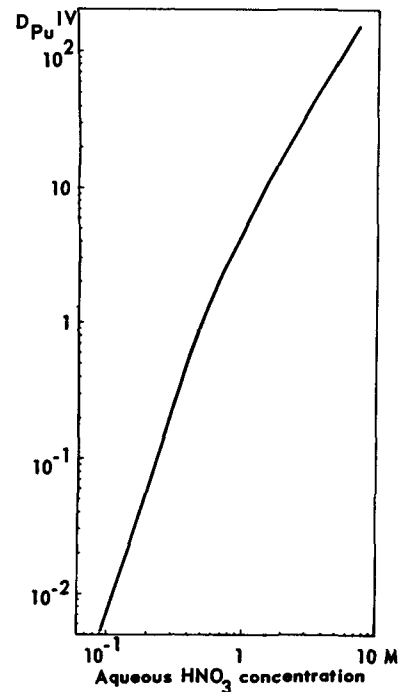


Figure 10. The distribution coefficient of plutonium (IV) as a function of aqueous nitric acid concentration at 4M aqueous acetic acid concentration. TLA 10 in Solvesso 100

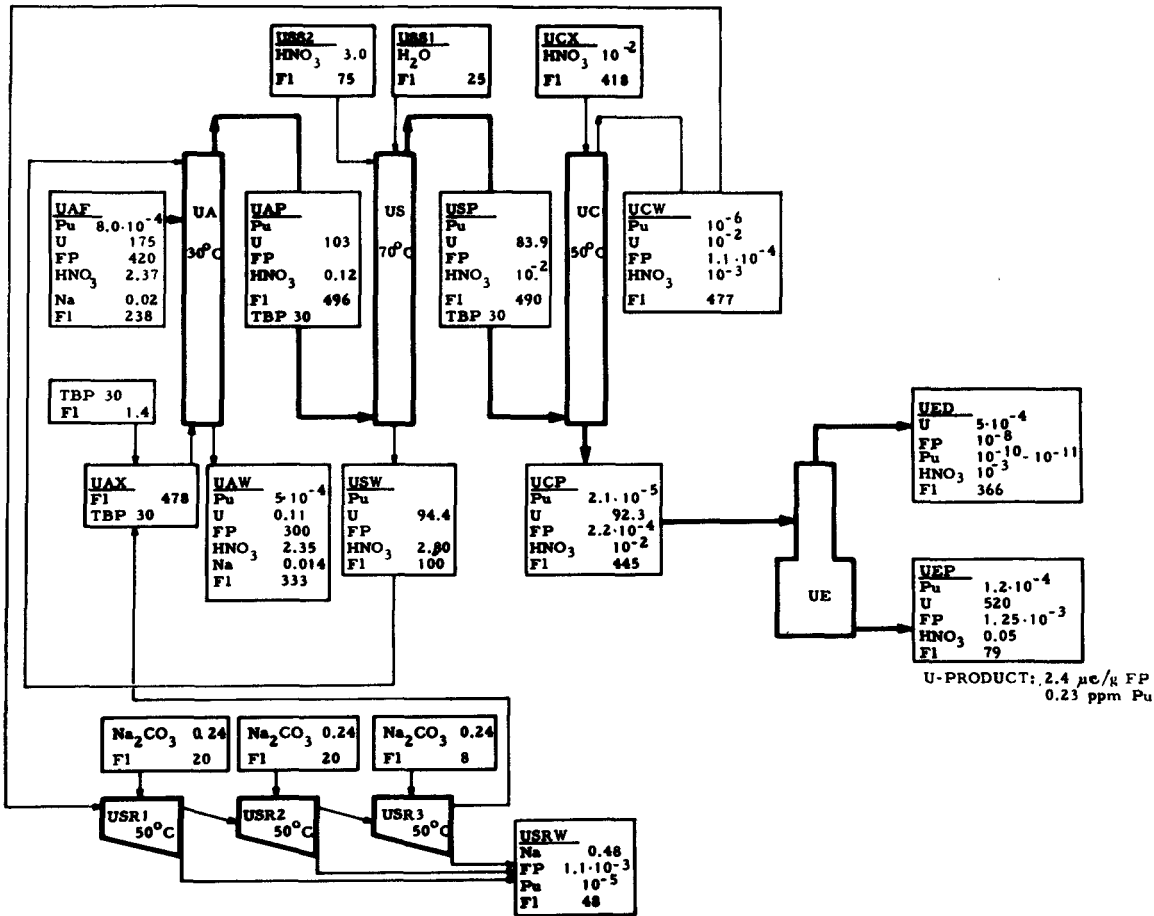


Figure 11. Uranium decontamination flowsheet

Concentrations for U and Pu in g/l; FP in c/l gross βγ-activity; other components in M/l; flows in l/h; volumes in l/24 h

directly from the organic solution with an aqueous solution of oxalic acid [16]. Because of the desirability to work at higher plutonium concentrations, 20 % TLA in TBB (TLA 20) is used in this part of the flowsheet. No scrubbing is necessary in the 2A-column because of the low uranium concentration. For 99.9 % Pu-extraction three theoretical stages are necessary.

Two solvent treatment cycles are required as in this flowsheet two solvents are used. The one for the second plutonium cycle needs, however, only one tenth the capacity of the treatment cycle for the primary solvent.

The different steps in alternative 2 result in the following decontamination factors:

Step	DF <sub>βγ</sub>	DF <sub>U</sub>
1A . . . . .	2 × 10 <sup>3</sup>	2.2 × 10 <sup>2</sup>
1S . . . . .	4	8 × 10 <sup>2</sup>
1B . . . . .	10	4
2A . . . . .	8 × 10 <sup>2</sup>	3
DP . . . . .	15	1.7
<b>Total . . . . .</b>	<b>9.6 × 10<sup>8</sup></b>	<b>3.6 × 10<sup>6</sup></b>

The plutonium product in this alternative thus contains 60 ppm uranium and 0.5 μc βγ-activity/g Pu.

### Uranium decontamination

The purpose of this process (Fig. 11) is solely to decontaminate the uranium to a level sufficient for simple and compact uranium storage. New solvents of promising character for the extraction of irradiated uranium are di-*s*-butylphenylphosphonate [17] and di-2-amyl-2-butylphosphonate [18]. Also changing the aliphatic diluent to an aromatic one has increased the decontamination from fission products [17]. However uranium extraction data for these solvents are only partially known and the introduction of aromatic solvents in the Purex process will somewhat change the requirements of the extraction equipment as the difference in density between the aqueous and organic phase decreases.

A one-cycle tributylphosphate extraction process for the decontamination of uranium with a factor of 10<sup>6</sup> was published in the 1958 Geneva conference [19], where the influence of temperature on the distribution of extractable fission products was utilized. The uranium decontamination cycle presented here is based on this process, which has been modified to give also a further decontamination from the small amounts of plutonium left from the amine extraction. Adakane 12

(Archer-Daniels-Midland Company) has been chosen as diluent because its stability and high flashpoint permit operation at 70°C [20].

The uranium is extracted and scrubbed at slightly increased temperature in the UA-column, given a complementary scrubbing at 70°C in the US-column and then re-extracted in the UC-column at 50°C [21,22]. The aqueous uranium solution is finally evaporated before calcination and storage.

The tributylphosphate extractant is continuously washed in three sodium carbonate washers to remove chemically and radiolytically produced di- and mono-butylphosphates with accompanying activities.

Tentatively, the uranium from this process will contain 2.4  $\mu\text{C}$   $\beta\gamma$ -activity/gram and 0.2 ppm plutonium. It will thus contain  $\gamma$ -activity greater by an order of magnitude than unirradiated natural uranium and perhaps an order of magnitude too much plutonium to allow direct handling.

## EQUIPMENT

As far as possible, conventional equipment has been chosen. However, the Thermox process is only partly investigated in full scale and the selection of materials and design is therefore not final.

### Decladding and dissolving equipment

Decladding and dissolving of the fuel is performed in a tubular steel vessel placed inside an electrically heated furnace. Because of the severe conditions to which the furnace vessel is exposed, it is proposed to be manufactured of a steel with high chromium and nickel content. (Avesta 854 E was used with good results in the pilot plant tests.) A preliminary design of the furnace is found in Fig. 12.

The furnace vessel can receive seven fuel elements 4 metres in length. Underneath the lid of the furnace a collar arrangement is made for the connection of a number of tubes for the introduction and extraction of gases and liquids and for the removal of decanning waste material and dissolved fuel.

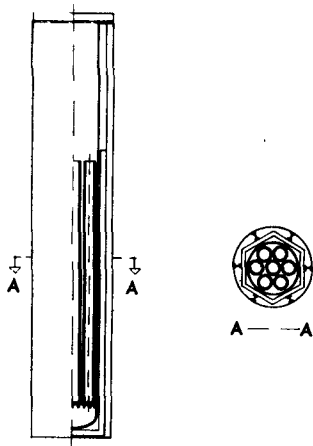


Figure 12. Thermox furnace

A loop for external gas circulation and a gas cleaning system with heat exchanger, scrubber, silica gel filter and high efficiency filter are connected to the furnace vessel. The gas cleaning system must be dimensioned to handle not only released fission gases and airborne particles but also ruthenium oxide that is volatilised during the heat treatment. During the dissolution step nitric acid fumes are condensed in a heat exchanger.

The separation of decladding waste and dissolved uranium fuel is made in a filter vessel of a special design. The transport to this vessel is made by a vacuum air lift. The clear solution is transferred to feed adjustment tanks for additional treatment in the extraction section of the plant. The solids are washed in the filter vessel and then transferred as a slurry to a detachable vessel for further removal to solid waste disposal.

### Extraction equipment

Four extraction units are needed for the trilaurylamine extraction. Pulse columns are chosen in this study as extractors although pilot plant experiments indicate [23] that mixer-settler columns could be used with some advantage. The tributylphosphate extraction process requires three pulse columns. The height of the seven pulse columns varies between 8 and 12 metres. The diameter is usually small enough to comply with the criticality requirements, although neutron absorbing material might be needed in the separation parts of one or two columns.

### Plutonium oxalate precipitation

The plutonium is precipitated as oxalate directly from the organic trilaurylamine phase. The wet product is subsequently dried and calcined.

### Final uranyl nitrate handling

The purified uranyl nitrate solution is evaporated and fed into a fluidised bed calciner. The uranium oxide product from this calciner might be stored in drums. Equipment for the absorption of nitrous oxides is attached to the calciner. The weak nitric acid formed is introduced into the distillation column of the acid recovery system for concentration.

### Solvent treatment and acid recovery systems

Three different solvent treatment systems are included, two for the trilaurylamine extraction and one for the tributylphosphate extraction. The solvent is treated with sodium carbonate in contactors of mixer-settler type. Two evaporators and one distillation column are included in the acid recovery system. The concentrated high-active waste from the first evaporator is transferred to underground storage tanks.

### Flowsheet alternatives

Two alternatives are given for the chemical flowsheet for the trilaurylamine process. However, in the cost estimate as well as in the plant layout only the direct precipitation alternative has been considered.

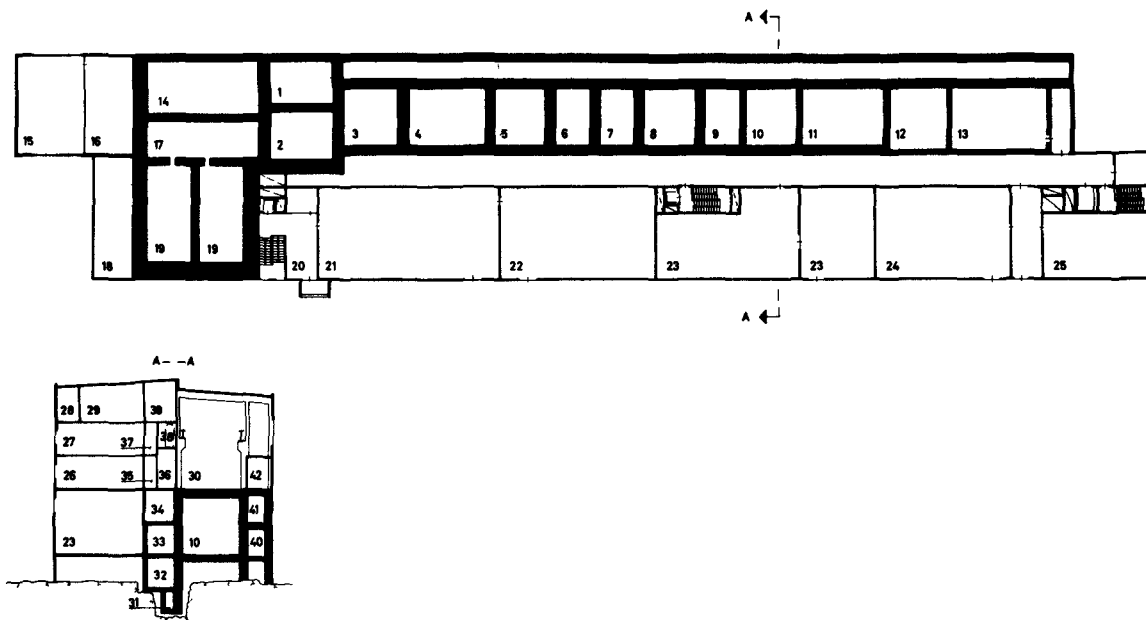


Figure 13. Main plant lay-out

1, 2: Decladding and dissolution; 3: Off-gas treatment; 4: Extraction; 5: Solvent treatment; 6, 7, 8, 9: Acid recovery; 10, 11: Tanks; 12: Solvent treatment; 13: Pu final treatment; 14: Spare cell; 15, 16: Fuel receiving station; 17: Unloading pond; 18: Pond water treatment; 19: Storage pond; 20: Entrance; 21: Utilities; 22: Electrical distribution; 23: Make-up area; 24: Active filters; 25: Uranium final treatment; 26: Frogman area; 27: Analytical lab.; 28: Store; 29: General ventilation; 30: Crane-way; 31: Cell ventilation; 32: Equipment ventilation; 33: Personnel corridor; 36: Transmitter corridor; 37: Ventilation ducts; 38: Electrical cables; 39: Ventilation ducts; 40, 41: Active pipe gallery

### PLANT LAYOUT

The main plant building consists of two parts (Fig. 13), one with shielded cells containing the main equipment, and one for the service functions. The length of the plant is 135 m, the width 26 m and the height varies from about 20 to about 30 m. Service facilities such as control room, chemicals make-up area, final uranium treatment, analytical laboratory, filter and fan house, active work shop, decontamination facility, and change rooms are all included in the main plant. The low-active waste handling building,

boiler house, pump station for cooling water, control basins, laundry, main workshop, health physics laboratory, water works, administration building, cafeteria, etc., are built adjacent to the main plant building. The storage tanks for high-active liquid and solid waste and for intermediate level waste are located in tunnels excavated in the rock.

### COST ANALYSIS

Investment costs are calculated not only for the main plant but also for utility and service facilities.

Table 1. Investment costs, main plant (figures in 1000 dollars)

	Total	Buildings	Equipment piping	Instruments	Construction	Design, control, adm.	Not specified
Building, including general services . . . . .	5740	4720	380	—	50	590	—
General process equipment and instruments . . . . .	200	—	70	20	90	20	—
Receiving station . . . . .	160	—	130	—	10	20	—
Decladding and dissolution . . . . .	750	—	450	80	100	80	40
Plutonium extraction cycles . . . . .	410	—	160	170	50	30	—
Uranium extraction cycle . . . . .	250	—	90	110	30	20	—
Final uranium treatment . . . . .	140	—	100	20	10	10	—
Plutonium precipitation and calcination . . . . .	90	—	50	20	10	10	—
Distribution tanks . . . . .	130	—	70	30	20	10	—
Solvent recovery . . . . .	350	—	120	150	50	30	—
Acid recovery . . . . .	550	—	250	180	70	50	—
Chemical make-up . . . . .	190	—	100	40	30	20	—
Piping . . . . .	1450	—	660	—	610	180	—
Sampling . . . . .	210	—	160	10	20	20	—
Radiation protection . . . . .	300	—	20	260	10	10	—
<b>Total . . . . .</b>	<b>10920</b>	<b>4720</b>	<b>2810</b>	<b>1090</b>	<b>1160</b>	<b>1100</b>	<b>40</b>

Table 2. Total investment costs (figures in 1000 dollars)

	Total	Buildings	Equipment piping	Instruments	Construction	Design, control, adm.	Not specified
Temporary buildings, water, etc.	590	410	—	—	—	50	130
Site development	1040	820	—	—	—	200	20
General service facilities	2080	1220	580	10	30	210	30
Electrical supply	670	20	520	—	50	80	—
Steam and heat	940	310	330	50	150	60	40
Water and waste	2840	1290	1000	50	270	230	—
Culvert system	690	410	170	—	40	70	—
Active waste handling	5630	1900	1850	410	960	510	—
Main plant	10920	4720	2810	1090	1160	1100	40
Miscellaneous	930	—	—	—	—	890	40
<b>Total</b>	<b>26330</b>	<b>11100</b>	<b>7260</b>	<b>1610</b>	<b>2660</b>	<b>3400</b>	<b>300</b>

### CONCLUSION

The present study is intended to serve as a basis for an economical evaluation and a comparison of different chemical processes and equipment. With this background it is also possible to estimate the influence of such items as radioactive waste storage, site selection and general services on the over-all cost picture.

As has already been pointed out elsewhere, a change of the chemical process has only a very limited influence on the total cost, unless a considerable saving can be made either in shielded cell space or in the amount of radioactive effluents produced. The amine extraction process and the Thermox head-end seem to

have potential advantages in both these respects.

The storing of radioactive wastes in underground rock excavations as suggested adds considerably to the safety of the plant but increases the cost. Other items, which in this study represent seemingly disproportionately high costs, are site development, general services and supplies of water, steam, electricity, etc. This is partly due to the consideration that the site in the future might be used either for an extension of the reprocessing plant or for other nuclear installations. Another factor influencing the cost is the expensive and high quality building standards necessary because of the climate.

### REFERENCES

- Coleman, C. F., *Final cycle plutonium recovery by Amine Extraction*, USAEC report CF-61-5-74 (1961).
- Chesne, A., Koehly, G., and Bathellier, A., *Recovery and Purification of Plutonium by Trilaurylamine Extraction*, Nuclear Sci. Eng., 17, 557 (1963).
- Irish, E. R., *Description of Purex plant process*, USAEC report HW-60116 (1959).
- Facchini, A., *et al.*, *The Extraction of Uranium, Cerium, Zirconium and Ruthenium by Tri-iso-Octylamine from Nitric Acid Solutions*, Energia Nucleare, 9, 681 (1962).
- Tjälldin, O., *The Thermox Process*, AB Atomenergi report AE-120 (1963).
- Dyrssen, D., and Ekberg, S., AB Atomenergi report KFA-17 (1961).
- Coleman, C. F., *et al.*, *Solvent Extraction Recovery of Technetium, Neptunium, and Uranium from Fluorination Plant Residues*, Nuclear Sci. Eng., 8, 507 (1960).
- Oak Ridge National Laboratory, Chemical Technology Division, *Annual Progress Report for Period ending June 30, 1962*, USAEC report ORNL-3314 (1962).
- Wilson, A. S., *Tertiary Amine Extraction of Plutonium*, Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, P/544, Vol. 17, p. 348, United Nations (1958).
- de Trentinian, M., and Chesne, A., *Extraction et purification du plutonium par une amine tertiaire*, French Atomic Energy Commission report CEA 1426 (1960).
- Hultgren, Å., and Haeffner, E., *Separation of Plutonium from Uranium by Partition between an Organic Solvent and Stationary Water Phase Adsorbed on Silica Gel*, Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, P/144, Vol. 17, p. 324, United Nations (1958).
- Sjöborg, T. U., *et al.*, *The Planning of a Small Pilot Plant for Development Work on Aqueous Reprocessing of Nuclear Fuels*, AB Atomenergi report AE-122 (1963).
- Ryan, J. L., and Wheelright, E. J., *Application of Anion Exchange to the Reprocessing of Plutonium*, Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, P/1951, Vol. 17, p. 137, United Nations (1958).
- Tober, F. W., *Concentration and Purification of Uranium, Plutonium and Neptunium by Ion Exchange in Nuclearly Safe Equipment*, Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, P/520, Vol. 17, p. 574, United Nations (1958).
- Oberg, G. C., and Swift, W. H., *Continuous Anion Exchange Processing of Plutonium*, USAEC report HW-SA-2290 (1961).
- Rolandi, G., *et al.*, *Le schéma Eurochemic pour la purification finale du plutonium par la trilaurylamine*, Proceedings of the Symposium on Aqueous Reprocessing Chemistry for Irradiated Fuels, pp. 241-258, Brussels (1963).
- Blake, C. A. Jr., *et al.*, *Comparison of Dialkyl Phenylphosphonates with Tri-n-butylphosphate in nitrate systems: Extraction Properties, Stability, and Effect of Diluent on the Recovery of Uranium and Thorium from Spent Fuels*, USAEC report ORNL-3374 (1963).
- Siddall, T. H., *Di-2-amyl-2-butylphosphonate as an Extractant for the Recovery of Uranium and Plutonium*, USAEC report DP-548 (1961).
- Karraker, D. G., *Temperature Effects on TBP Solvent Extraction Processes*, Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, P/519, Vol. 17, p. 331, United Nations (1958).



20. Chastagner, P. J. P., *Evaluation of Adakane 12 for Purex Use*, USAEC report DP-601 (1961).
21. Coddling, J. W., *et al.*, *Equilibrium Data for Purex Systems*, USAEC report KAPL-602 (1951).

22. Siddall, T. H., *et al.*, *Equilibrium Distribution Data for Purex and Similar Extraction Processes*, USAEC report DP-53 (1957).
23. Svenander, E., and Berggren, H., AB atomenergi report KFK-224 (1963).

## ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/418 Suede

### Une méthode de retraitement des éléments de combustible en oxyde d'uranium naturel ou légèrement enrichi gainés en Zircaloy

par E. Haeffner *et al.*

Le principal motif du traitement des éléments de combustible usés contenant de l'uranium naturel ou légèrement enrichi réside dans la récupération du plutonium produit au cours de l'irradiation. Le recyclage de l'uranium appauvri dans des réacteurs thermiques semble avoir, pour le moment, une valeur économique faible. Pour cette raison, il n'est pas nécessaire de décontaminer l'uranium plus qu'il n'est requis pour son stockage sans augmentation du coût de la protection contre les rayonnements.

La méthode de récupération décrite ici est prévue pour le traitement du combustible d'oxyde d'uranium gainé dans des alliages de zirconium et irradié à un taux de combustion de l'ordre de 10000 MWj/t. Le dégainage s'effectue par oxydation à température élevée du zirconium suivie d'une dissolution de l'âme en oxyde dans l'acide nitrique. Le plutonium est séparé de l'uranium et des produits de fission par extraction à l'amine. L'uranium est décontaminé à un degré approprié par extraction au tributylphosphate.

Une évaluation économique est établie pour une installation d'un débit de 1 t par jour.

Le traitement chimique initial habituellement suggéré pour le combustible à gaine de Zircaloy (procédé Zirflex) produit une quantité considérable de résidus radioactifs intermédiaires liquides, ce qui entraîne des frais élevés de stockage. Le procédé Thermox proposé a l'avantage de ne fournir qu'une quantité restreinte de résidus solides lors du dégainage. Des ensembles entiers d'éléments de combustible sont introduits dans un four à tube vertical, où le zirconium est oxydé à l'air et à la vapeur à la température de 800°C. Ensuite, l'oxyde d'uranium est dissous dans de l'acide nitrique dilué. L'oxyde de zirconium constitue un résidu solide d'un volume beaucoup moins grand que le résidu liquide dans le procédé Zirflex.

Les amines tertiaires utilisées comme solvants d'extraction sont caractérisées par une sélectivité élevée pour le plutonium à l'état tétravalent. Cette propriété demeure même après une forte irradiation. Dans cette étude deux schémas de circulation sont présentés. Après une extraction primaire du plutonium par un solvant contenant 10% de trilaurylamine (TLA) dans du butylbenzène tertiaire et épuration

ultérieure, le courant de plutonium organique passe, dans la première variante, à travers une colonne de gel de silice pour une réextraction du plutonium suivie de concentration. Sorti de cette colonne, le plutonium est encore purifié dans un cycle d'échange d'anions.

Le traitement au gel de silice proposé a été essayé en laboratoire avec les concentrations de plutonium prévues à l'échelle industrielle. Dans la deuxième variante, après une extraction primaire suivie d'épuration, le plutonium est extrait à l'acide acétique. Après une seconde extraction du plutonium avec 20% de TLA, on précipite directement le plutonium provenant de la solution organique à l'acide oxalique.

L'uranium est décontaminé dans un cycle distinct du tributylphosphate à un degré suffisant pour permettre le traitement et le stockage subséquents.

Le projet de l'usine et l'analyse des frais sont basés sur la seconde variante du schéma.

Un équipement spécial est requis pour le traitement initial, alors qu'un équipement plus classique est envisagé pour le reste de l'installation.

L'estimation du coût n'inclut pas uniquement la construction des bâtiments principaux, mais également celle des services généraux et autres dépendances nécessaires à la marche de l'installation.

A/418 Швеция

### Альтернативный метод переработки тепловыделяющих элементов на природной или слегка обогащенной окиси урана с оболочкой из циркалоя Э. Хефнер *et al.*

Основной интерес при переработке облученных тепловыделяющих элементов, содержащих природный или слегка обогащенный уран, представляет извлечение плутония, образующегося во время облучения. Повторное использование обедненного урана в энергетических реакторах на тепловых нейтронах, по-видимому, в настоящее время не имеет большой экономической ценности. Поэтому при осуществлении цикла регенерации нет необходимости очищать уран в большей степени, чем это необходимо для его хранения без увеличения стоимости защиты от излучений.

Описываемый здесь метод переработки предназначается для переработки топлива в виде

оксида урана в оболочке из сплавов циркония, облученного до выгорания  $10\,000\text{ Мвт} \cdot \text{сутки/т}$ . Удаление оболочки осуществляют окислением циркония при высокой температуре с последующим растворением двуоксида урана в азотной кислоте. Плутоний отделяют от урана и продуктов деления экстракцией амином. Уран очищают экстракцией трибутилфосфатом.

Дается экономическая оценка установки мощностью  $1\text{ т/сутки}$ .

При применении метода предварительной химической обработки для растворения оболочки из циркония (цирфлекс-процесс) образуются значительные количества жидких промежуточных радиоактивных отходов, хранение которых связано с большими затратами. Предлагаемый термокс-процесс обладает тем преимуществом, что при его использовании образуются лишь небольшие количества твердых отходов в результате процесса удаления оболочки.

Целые сборки тепловыделяющих элементов помещают в вертикальную трубчатую печь, где цирконий окисляется на воздухе и в паре при температуре  $800^\circ\text{C}$ . Затем окись урана растворяют в разбавленной азотной кислоте. Окись циркония образуется в виде твердых отходов в объеме на один или два порядка меньше, чем соответствующие жидкие отходы при цирфлекс-процессе.

Третичные амины, используемые в качестве растворителей для экстракции, характеризуются высокой избирательностью в отношении плутония в его четырехвалентном состоянии. Это свойство не изменяется также после облучения высокой дозой.

В данном исследовании предлагаются две альтернативные химико-технологические схемы. После первичной экстракции плутония растворителем, содержащим 10%-ный трилауриламин (ТЛА) в третичном бутилбензоле, и последующей промывки поток органического плутония при первом варианте проходит через силикагельную колонку для повторной экстракции и концентрирования плутония. Плутоний, элюируемый из этой колонки, подвергается дальнейшей очистке в анионообменном цикле.

Предлагаемый силикагельный процесс испытывался в лаборатории при использовании предполагаемых в действительности концентраций плутония.

Во второй альтернативной схеме плутоний после первичной экстракции и промывки реэкстрагируют уксусной кислотой. Вторичная экстракция плутония 20%-ным ТЛА сопровождается непосредственным осаждением плутония из органического раствора щавельной кислотой.

Уран очищают отдельным трибутилфосфатным циклом до чистоты, достаточной для последующей обработки и хранения.

Общий план установки и анализ стоимости основываются на второй химико-технологической схеме.

При использовании метода предварительной химической обработки необходимо специальное оборудование, в то время как для остальной части установки предполагается использовать оборудование более обычной конструкции.

В расчет стоимости включается не только стоимость здания для основной установки, но также общие службы и бытовые помещения, необходимые для эксплуатации установки.

A/418 Suecia

## Una alternativa para el reproceso de elementos combustibles de óxido de uranio natural o ligeramente enriquecido envainado en Zircaloy

por E. Haeffner *et al.*

El principal interés en el reproceso de combustibles irradiados de uranio natural o ligeramente enriquecido es la recuperación del plutonio producido durante la irradiación. El reciclado del uranio agotado en reactores térmicos de potencia parece tener un bajo valor económico en el momento actual. En el ciclo de reproceso no es por tanto necesario descontaminar el uranio más allá de lo requerido para su almacenamiento sin aumento de coste en el blindaje contra la radiación.

El método de reproceso descrito está encaminado al tratamiento de óxido de uranio envainado en aleaciones de circonio e irradiado a un grado de quemado del orden de  $10\,000\text{ MWd/t}$ . El desenvainado se realiza por oxidación del circonio a alta temperatura seguido por la disolución del óxido de uranio con ácido nítrico. El plutonio se separa del uranio y de los productos de fisión por un proceso de extracción con aminas. El uranio es descontaminado a un nivel adecuado por extracción con fosfato de tributilo.

Se hace una evaluación económica de una instalación con capacidad de 1 tonelada por día.

El método de desenvainado químico usualmente propuesto para combustibles envainados en Zircaloy (proceso Zirflex) produce cantidades considerables de residuos radiactivos líquidos de actividad intermedia, que acarrearán altos costes de almacenamiento. El proceso Thermox propuesto tiene la ventaja de que solamente resultan en la etapa de desenvainado pequeñas cantidades de residuos sólidos.

Los elementos combustibles son introducidos en un horno vertical tubular donde el circonio es oxidado en aire y vapor de agua a  $800^\circ\text{C}$ . Posteriormente el óxido de uranio es disuelto con ácido nítrico diluido. El óxido de circonio aparece como residuo sólido con un volumen una o dos veces menor que el correspondiente al residuo líquido del proceso Zirflex.

Las aminas terciarias empleadas como disolventes para la extracción se caracterizan por una alta selectividad para el plutonio en su estado tetravalente. Esta

propiedad es inalterable después de sufrir una alta irradiación.

En este trabajo se presentan dos alternativas para un diagrama de flujo. En la primera alternativa, después de una primera extracción del plutonio con un disolvente que contiene 10 % de trilaurilamina (TLA) en butilbenceno terciario, y un posterior lavado, la corriente orgánica con plutonio pasa a través de una columna de gel de sílice para llevar a cabo la re-extracción y concentración del plutonio. El plutonio eluido de esta columna es posteriormente purificado por un ciclo de cambio aniónico.

El proceso con gel de sílice propuesto fue ensayado en el laboratorio con las concentraciones de plutonio esperadas en la realidad.

En la segunda alternativa, el plutonio, después de una primera extracción y lavado, es reextraído con

ácido acético. Una segunda extracción del plutonio con TLA al 20 % es seguida por una precipitación directa del plutonio con ácido oxálico a partir de la fase orgánica.

El uranio es descontaminado en un ciclo separado con fosfato de tributilo hasta un nivel suficiente para su posterior manejo y almacenamiento.

La distribución de la instalación y el análisis de costes están basados en la segunda alternativa del diagrama de flujo químico.

Se requiere equipo especial para el proceso de «head-end», mientras que para el resto de la instalación puede utilizarse material convencional.

El coste estimado incluye no solamente el edificio principal de la instalación sino también los servicios generales y de mantenimiento necesarios para el funcionamiento de la misma.

# Research in British universities related to nuclear fuel reprocessing

By G. R. Hall,\* F. L. D. Cloete,\* G. C. Coggan,\*\* S. Hartland,\*\*  
G. H. Nancollas,\*\*\* L. V. C. Rees,\*\*\*\* J. E. Salmon,\*\*\*\*\* M. Streat,\*  
D. G. Tuck\*\*\*\*\* and J. C. R. Turner\*\*\*\*\*

This paper presents contributions representative of current research in several British universities in the general field of fuel reprocessing with particular relevance to the chemistry and engineering of aqueous processes.

## IRRADIATION OF ION EXCHANGE RESINS

Physical and chemical degradation due to irradiation and possible thermal cycling are the limiting factors that determine the useful life of synthetic organic ion exchange resins for applications in the field of nuclear technology. Degradation by gamma irradiation has been extensively studied but the results have often been qualitative or confined to observations of capacity change. Some results are reported here from an investigation by Hall, Streat and co-workers at Imperial College [1,2], into the chemical and physical degradation mechanisms.

Commercially available samples of cation and anion exchange resins (polystyrene based resins with sulphonic acid and quaternary ammonium functional groups) have been irradiated using a kilocurie cobalt-60 source. Dose-rates of  $6-8 \times 10^5$  rad per hour have been used to achieve total doses up to  $2 \times 10^9$  rad. Irradiation results in degradation of the resin structure, primarily, by breaking the chemical bond between the polystyrene matrix and the side chain containing the functional group and by breaking bonds in the functional group side chain itself. This leads to a loss in exchange capacity, and in the case of strong base resins can lead to conversion of some strong base to weak base groups. Some typical results are presented in Table 1. With anion exchange resins, degradation

appears to be related to the ionic form, and the salt forms of the anion exchange resin are more stable than the free base form. The strong base capacity of the hydroxide form is almost entirely destroyed at  $10^9$  rad. Decomposition of the functional groups of an anion exchange resin results in release into the solution of water-soluble aliphatic amines and ammonia. The primary products appear to be trimethylamine and dimethylamine; methylamine and ammonia are produced by secondary decomposition. Severe chemical and physical degradation occurs in specimens of the nitrate form irradiated in  $7M$   $HNO_3$  with evidence of complete destruction of the exchanger at  $8 \times 10^8$  rad. This can be explained by a significant de-cross-linking effect (expressed in terms of the swelling weight) during irradiation, which renders the resin soluble in the  $7M$   $HNO_3$  as shown by measurements of weight loss. Samples irradiated in water show a slight weight loss which is roughly proportional to the loss of functional groups. The polystyrene matrix tends to become more tightly cross-linked, a behaviour similar to that of polystyrene when irradiated in aqueous solution.

In experiments with a small-scale anion exchange resin bed, in the hydroxide form, irradiated in a flowing circuit of de-ionized water, the main difference observed is that secondary irradiation products are depressed in favour of trimethylamine formation.

Cation exchange resins (Zeo Carb 225 resin) are appreciably more stable than anion exchange resins to gamma irradiation. The capacity falls from 4.4–2.8 meq/g (milliequivalents per gram) for doses of  $10^9$  and  $1.4 \times 10^9$  rad in the hydrogen forms and sodium, respectively. Sulphate ions are released into solution and small quantities of organic sulphonic acids may also be produced. Cation and anion exchange resins are being irradiated with alpha particles emitted by americium-241 adsorbed on the functional groups. Americium is sorbed in the trivalent state on strong acid resins, and as an anionic thiocyanate complex on strong base resins. In this way dose-rates of approximately  $8 \times 10^7$  rad per day can be achieved, and samples have been irradiated to  $8 \times 10^9$  rad. A strict comparison between the effect of alpha particle and gamma irradiations is difficult to make because of dosimetry

\* Department of Chemical Engineering and Chemical Technology, Imperial College, London.

\*\* Department of Chemical Engineering, University of Nottingham.

\*\*\* Chemistry Department, The University, Glasgow.

\*\*\*\* Department of Chemistry, Imperial College, London.

\*\*\*\*\* Department of Chemistry, Battersea College of Technology, London.

\*\*\*\*\* Department of Chemistry, University of Nottingham.

\*\*\*\*\* Chemical Engineering Department, University of Cambridge.

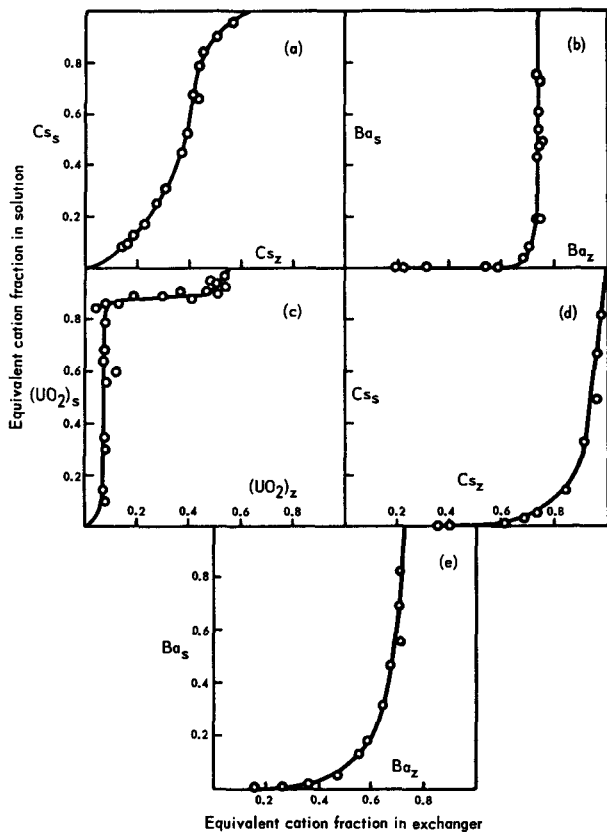


Figure 1. Cation exchange isotherms at 25°C for the ion pairs. (a)  $\text{Cs}^+ \rightleftharpoons \text{Na}^+$ ; (b)  $\text{Ba}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Na}^+$ ; (c)  $\text{UO}_2^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Na}^+$  in Linde Molecular Sieve 13X; (d)  $\text{Cs}^+ \rightleftharpoons \text{Na}^+$ ; (e)  $\text{Ba}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Na}^+$  in mordenite

problems, but present indications suggest that the capacity loss in cation exchange resins is less under alpha particle than gamma irradiation. The relative importance of alpha and gamma induced decomposition is of interest in an assessment of the useful life of an ion exchanger in nuclear fuel reprocessing and in reactor coolant clean-up.

INORGANIC ION EXCHANGERS

Nancollas, at Glasgow University, has studied the rates of  $\text{Na}^+ - \text{H}^+$  exchange in hydrated thoria, zirconium and thorium phosphates of two differing particle sizes [3]. Diffusion of the ions in the exchanger phase is shown to be the rate-controlling process for the above systems and also for  $\text{Cs}^+ - \text{K}^+$  exchanges in zirconium and thorium phosphates.

The effective diffusion coefficient for  $\text{Na}^+$  and  $\text{H}^+$  ions in the thoria exchanger range from  $4$  to  $15 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  which must be compared with values of  $10^{-5}$  to  $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  for sulphonic acid resins and  $4 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$  for a weak acid organic ion exchange resin.

Exchange isotherms at 25 and 45°C for  $\text{Cs}^+ - \text{H}^+$  ions in zirconium phosphate at constant ionic strength (0.1M) have been established [4]. This exchanger shows an initial preference for the  $\text{Cs}^+$  ion at low concentrations of  $\text{Cs}^+$  in the exchanger but a reversal of this selectivity occurs at high  $\text{Cs}^+$  concentrations. If the exchange reaction is  $\text{Cs}^+ + \text{H}(\text{Z}) \rightleftharpoons \text{Cs}(\text{z}) + \text{H}^+$  where (Z) represents the anionic framework of the exchanger, then the thermodynamic equilibrium constant,  $K_a$ , is given by

Table 1. Irradiation of anion exchange resins<sup>a</sup>

Sample Dose: 10 <sup>8</sup> rad	A				B				C			D					
	1.0	2.0	4.0	10.0	1.0	2.0	4.0	10.0	1.0	2.0	4.0	10.0	1.0	2.0	4.0	6.6	8.3
<b>Capacity meq/g</b>																	
Strong base	2.4	1.5	0.4	0.06	4.2	3.7	2.8	0.8	3.6	3.3	2.5		3.5 <sup>b</sup>	3.2 <sup>b</sup>	1.6 <sup>b</sup>	0.9 <sup>b</sup>	0 <sup>b</sup>
Weak base	0.8	1.2	1.5	1.0	0.6	0.8	1.2	1.9	0.5	0.8	1.2		0.7 <sup>b</sup>	1.2 <sup>b</sup>	2.5 <sup>b</sup>	5.1 <sup>b</sup>	4.18 <sup>b</sup>
Total	3.2	2.7	1.9	1.06	4.8	4.5	4.0	2.7	4.1	4.1	2.7		4.2 <sup>b</sup>	4.4 <sup>b</sup>	4.1 <sup>b</sup>	6.0 <sup>b</sup>	4.18 <sup>b</sup>
<b>Products meq/g</b>																	
Trimethylamine	0.70	0.97	0.89	0.35					0.25	0.50	0.63	0.90	0.1 <sup>c</sup>		0.54 <sup>c</sup>	1.0 <sup>c</sup>	1.3 <sup>c</sup>
Dimethylamine	0.40	0.62	0.54	0.05					0.06	0.10	0.14	0.50					
Methylamine	0.05	0.06	0.12	0.64					0.01	0.01	0.02	0.04					
Ammonia	0.06	0.21	0.45	2.13					0.03	0.01	0.09	0.40					
<b>Swelling weight g(water)/g (resin)</b>																	
Initial weight (g)	0.9	0.6	0.4	0.3	0.96	0.96	0.8	0.7	0.96	0.8	0.7	0.5	1.2	1.5	1.8	1.5	0.8
Final weight (g)													1.02		0.93	1.2	1.05
% loss in weight of sample													0.99		0.63	0.22	0.02
					7	14	23	33	6	11	19	29	2		32	81	98

<sup>a</sup> Deacidite-FF Resin (The Permutit Co. Ltd., London) 7-9 % cross-linked 100-200 mesh particle size.

<sup>b</sup> Based on final sample weight.

<sup>c</sup> Based on initial sample weight.

<sup>d</sup> Samples A, B, C and D resin slurry approx. 50 % weight for weight resin in hydroxide, chloride, nitrate forms in water and nitrate form in 7M HNO<sub>3</sub>, respectively.

Unirradiated specimen—Capacity: milliequivalent per gram; Strong base: 4.0 (5.0-chloride form); Weak base: 0.2 (0.4-chloride form); Swelling weight: 0.96 g (water)/g (dry resin).

Table 2. Values of  $K_a$  for several reactions on hydrous zirconia

Reaction	$K_a$ at 25°C	Remarks
$\text{Cs}^+ + \text{H}(\text{Z}) \rightleftharpoons \text{Cs}(\text{Z}) + \text{H}^+$	$1.06 \pm 0.08$	Heat of reaction very small (Z)=hydrous zirconia Ionic strength 0.1 and $\text{H}^+$ ion conc. of 0.01M
$\text{Cl}^- + \text{NO}_3(\text{Z}) \rightleftharpoons \text{Cl}(\text{Z}) + \text{NO}_3^-$	$1.04 \pm 0.1$	
$\text{CNS}^- + \text{Cl}(\text{Z}) \rightleftharpoons \text{CNS}(\text{Z}) + \text{Cl}^-$	$1.54 \pm 0.1$	
$\text{CNS}^- + \text{NO}_3(\text{Z}) \rightleftharpoons \text{CNS}(\text{Z}) + \text{NO}_3^-$	$1.94 \pm 0.2$	
$\text{SO}_4^{--} + \text{S}_2\text{O}_3(\text{Z})_2 \rightleftharpoons \text{SO}_4(\text{Z})_2 + \text{S}_2\text{O}_3^{--}$	2.1	

$$K_a = \frac{[\text{Cs}^+]_z [\text{H}^+]_s}{[\text{H}^+]_z [\text{Cs}^+]_s}$$

Square brackets indicate activities;  $z$ ,  $s$  denote exchanger and solution phases.

Values of  $K_a$  obtained for the above reaction and for various anion exchange reactions (on hydrous zirconia) are as follows:

In alkaline solution hydrated zirconia behaves as a cation exchanger and equilibrium studies of the  $\text{Na}^+/\text{Cs}^+$  and  $\text{K}^+/\text{Cs}^+$  couples at pH 13 have been made; the order of affinity is  $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+$ .

Rees at Imperial College has studied the effect of fast neutron irradiation on the cation exchange properties of Linde Molecular Sieve 13X, (Na-X) [5]. No damage was observed at an integrated dose of less than  $5 \times 10^{17}$  neutrons/cm<sup>2</sup>; losses in capacity of 2, 13 and 100% were obtained at 6, 19 and  $70 \times 10^{18}$  neutrons/cm<sup>2</sup> respectively.

The exchange isotherms for  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ , and  $\text{UO}_2^{2+}$  ions with the  $\text{Na}^+$  ions in unirradiated Na-X are shown in Figs. 1a, b and c, respectively. In the Na-Cs exchange system the replacement of only 65% of the  $\text{Na}^+$  ions by  $\text{Cs}^+$  ions was possible whereas in the Na-Ba system, 74% of the  $\text{Na}^+$  ions were exchanged. The Na-X lattice is permeated with three types of interconnected cages [6] and exchange of  $\text{Cs}^+$  and  $\text{Ba}^{2+}$  ions occurs only with the  $\text{Na}^+$  ions in the largest of these cavities. Since  $\text{Ba}^{2+}$  is a smaller cation than  $\text{Cs}^+$  and since each  $\text{Ba}^{2+}$  ion replaces two  $\text{Na}^+$  ions, the coulombic repulsion exerted by the cations contained in the large cavity is smaller in the  $\text{Ba}^{2+}$  exchange and it is possible to push the exchange slightly further with the divalent ion. Since Na-X is unstable at pH < 5 the Na- $\text{UO}_2$  exchange isotherm was determined using ethanolic solutions.

Figures 1d and e show, respectively, the exchange isotherms obtained for the ion pairs  $\text{Na}^+-\text{Cs}^+$  and  $\text{Na}^+-\text{Ba}^{2+}$  in mordenite, a member of the zeolite family. These exchange isotherms indicate the very high specificity of this material towards both  $\text{Cs}^+$  and  $\text{Ba}^{2+}$  ions. Mordenite is stable at low pH conditions and should therefore be an excellent exchanger to remove these ions from aqueous solutions.

#### CHEMISTRY OF SOLVENT EXTRACTION PROCESSES

At Battersea College of Technology, Salmon and co-workers have been concerned with (a) the solution chemistry of molybdic acid in acid media and (b) the extraction of uranium(VI), and certain mineral acids from aqueous solutions.

Molybdenum occurs both as a fission product and as a constituent of fuel containers. It is difficult to recover from nitric acid solution and tends to interfere in the recovery of other elements. Attention has been given to the state of molybdenum(VI) in such solutions either alone or in the presence of other elements. In the first stage, the state of molybdenum in molybdic acid solutions (prepared from sodium or ammonium molybdate solutions by cation exchange) and in their mixtures with sodium (or ammonium) molybdate or mineral acid solutions have been studied by means of anion exchange and potentiometric techniques [7]. The ion exchange experiments provide values for the ratio of molybdenum atoms to units of ionic charge of the molybdate species sorbed and also a qualitative indication of the sizes of the ions sorbed (e.g., as compared with dodecamolybdophosphate anions) by an ionic sieve-type effect. Any change in pH of the solutions during the ion exchange process shows whether this was causing any displacement in the equilibrium in the solution and the direction of such displacement. The results obtained indicate that for molybdate solutions of decreasing pH the simple molybdate ions  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  give way first to tetramolybdate  $[\text{Mo}_4\text{O}_{13}]^{2-}$  and then to decamolybdate  $[\text{H}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{32}]^{2-}$  ions. These conclusions differ from those of Sillen and co-workers, which refer to conditions of much higher ionic strength, but are in agreement with those of several earlier workers. The basis of the ion exchange method used has in fact been checked against known systems [8].

Since a variety of elements can form heteropoly ions with molybdates, these studies have now been extended to include systems containing likely hetero-atoms. For this purpose phosphorus (as phosphate) has been used as a model system and the ion exchange behaviour of molybdophosphate and other heteropoly anions is being studied.

Studies of the extraction of uranium and inorganic acids by various solvents arose from the interest in the recovery of uranium. The extraction of (a) nitric acid, (b) hydrofluoric acid, (c) hydrochloric acid, (d) nitric acid-hydrofluoric acid mixtures, (e) uranium(VI)-nitric acid and (f) uranium(VI)-hydrofluoric acid from aqueous solution by (i) tributylphosphate (TBP), (ii) di(2-ethylhexyl)phosphate and (iii) tri-n-octylamine either alone or mixed with inert diluents, such as odourless kerosene, benzene or xylene, has been studied. No evidence has been found for the extraction of cationic or neutral uranyl(VI) fluoro complexes and when both uranium(VI) and fluoride are extracted into acidic or neutral solvents there is evidence that they

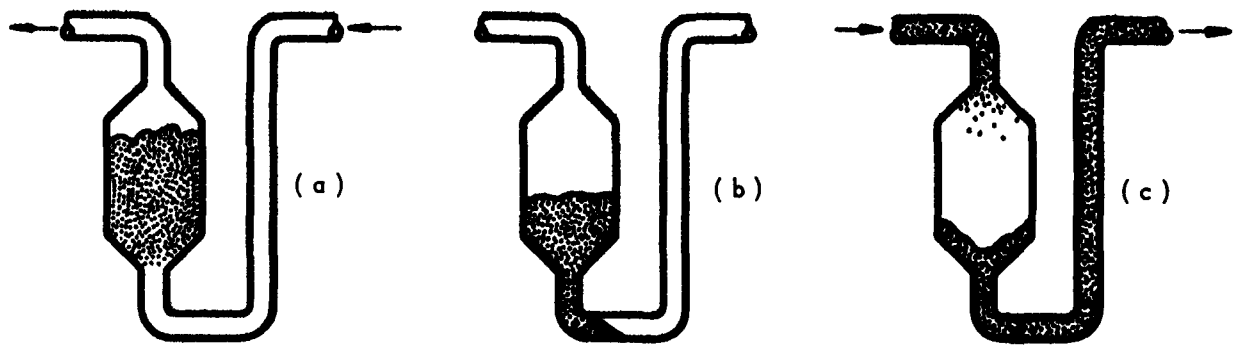
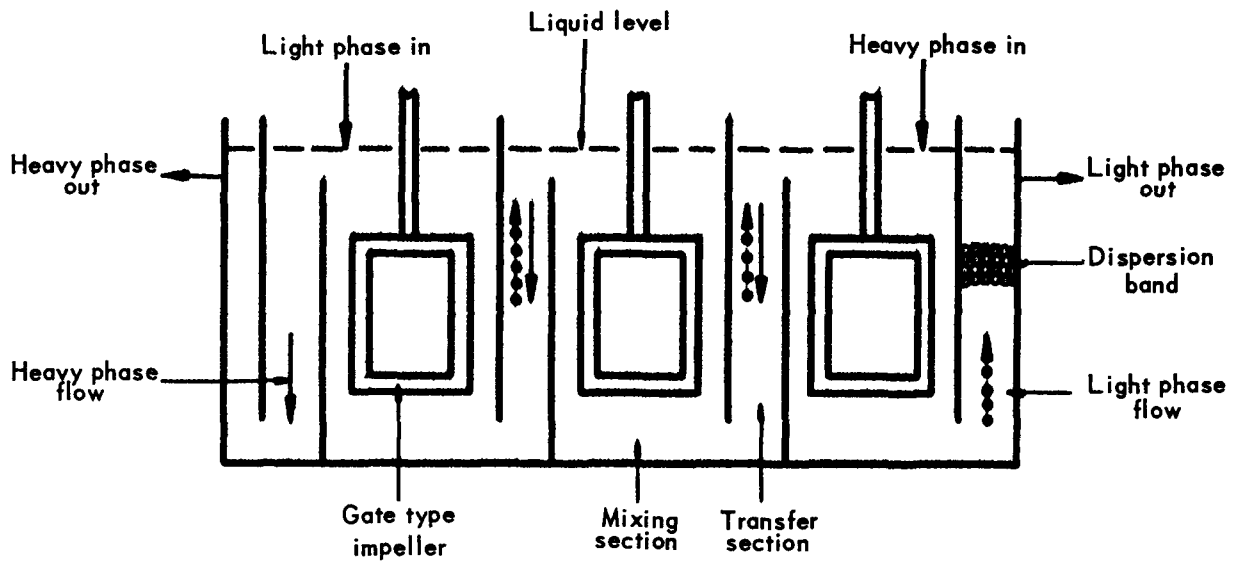


Figure 3. Operation of typical contacting stage. (a) Forward liquid flow for time  $t_f$ ; (b) No liquid flow for time  $t_s$ ; (c) Reverse liquid and solid flow for time  $t_r$

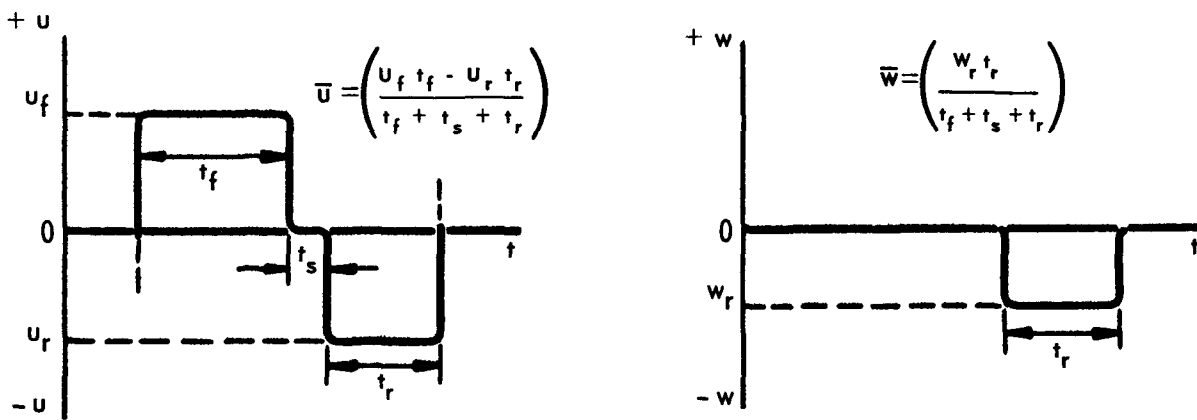


Figure 4. Flow cycle.  $u$ : instantaneous liquid flow-rate;  $\bar{u}$ : average liquid flow rate;  $w$ : instantaneous solid flow-rate;  $\bar{w}$ : average solid flow-rate

are present in the organic phase as separate species. The liquid cation exchanger, which appears to sorb the uranyl ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) ion by a simple cation exchange reaction, also extracts the mineral acids in appreciable quantity. In the absence of uranium, up to 1 mole of acid per mole of DEHP can be taken up. The mineral acid is presumably hydrogen bonded to the organophosphate in the organic phase. The liquid anion exchanger (up to 10% by volume in xylene) extracts nitric acid from its aqueous solutions to form the expected 1:1 nitrate, but with hydrofluoric acid three times the expected amount of fluoride can be taken up. Both uranium and fluoride are extracted from solutions containing both and in such a manner as to indicate that  $\text{UO}_2\text{F}_3^-$  ions are being sorbed.

At Nottingham University, Tuck has investigated the extraction of chromium into tributylphosphate and the extraction of mineral acids and neptunium anionic complexes into long-chain amines. Extraction of  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  species into TBP is important in view of the possible use of chromium steels as canning materials. From aqueous perchloric, nitric or sulphuric acids, the extracted species is  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , and with hydrochloric or hydrobromic acids,  $\text{HCrO}_3\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ). The solvation numbers in the organic phase have been measured. Spectroscopic studies suggest that  $\text{HCrO}_3\text{X}$  exists in TBP extracts from the organic phase reaction  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{HX} \rightleftharpoons 2\text{HCrO}_3\text{X} + \text{H}_2\text{O}$  which lies virtually completely to the right at room temperature;  $\text{HCN}$  and  $\text{HCNS}$  in TBP also give  $\text{HCrO}_3\text{X}$  by a similar reaction.

Chromium(VI) degrades TBP at rates which depend on the acid co-extracted into the organic phase. The reaction products identified are  $\text{Cr}^{\text{III}}$ , butanol, butyraldehyde, butyric acid and dibutyl hydrogen phosphate; the nature of the  $\text{Cr}^{\text{III}}$  species depends on the co-extracted acid [9].

The extraction of mineral acids into chloroform solutions of methyldioctylamine was investigated before the study of anionic complexes. Only with perchloric acid is the extraction explicable solely in terms of the formation of the 1:1 salt  $\text{MDOA} \cdot \text{HClO}_4$ ; with hydrohalic acids, appreciable amounts of "excess" acid are extracted in the order  $\text{HF} \gg \text{HCl} > \text{HBr} > \text{HI}$ . This behaviour is explained in terms of  $\text{MDOA} \cdot \text{H}^+\text{HX}_2^-$ , as found by Duyckaerts, Fuger and Muller [10], although other authors have explained this phenomenon in terms of  $\text{HX}$  simply dissolving in the organic phase [11]. Chemical evidence is now forthcoming for stable  $\text{HX}_2^-$  anions with  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  and  $\text{I}$  [12]. "Excess" acid is also extracted with nitric acid; again the proposed organic phase species is  $\text{MDOA} \cdot \text{H}^+[\text{H}(\text{NO}_3)_2]^-$  (and possible higher aggregates). For a discussion of hydrogen-bonded nitrate anions, see Wells [13].

The charge  $n$  on an extracted species  $\text{A}^{n-}$  can be obtained by studying the variation of  $D_A$  with amine concentration. This procedure has been followed for a number of anionic complexes. From chloride media,  $\text{Np}^{\text{VI}}$  extracts as  $[\text{NpO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ ; a similar nitrate species extracts with  $n = 1-2$  depending on aqueous nitric acid

concentration [14]. Neptunium(VI) extracts from oxalic acid as  $[\text{NpO}_2\text{ox}_2]^{2-}$ , but although extraction is fairly good from sulphuric acid ( $D_{\text{Np}} = 1-0.01$  over 1-10M acid, 0.4M MDOA) no reliable values of  $n$  have been obtained. No extraction of either  $\text{Np}^{\text{VI}}$  or  $\text{Np}^{\text{V}}$  has been observed from weak perchloric acid solutions containing acetate, formate or citrate. No  $\text{Np}^{\text{V}}$  extraction occurs from chloride, bromide or nitrate solution, although  $\text{Np}^{\text{VI}}$  is identified in the organic phase in the presence of sufficiently high concentrations of  $\text{HCl}$  or  $\text{HNO}_3$  to allow the disproportionation of  $\text{Np}^{\text{V}}$ . A  $\text{Np}^{\text{V}}$  oxalato,  $[\text{NpO}_2\text{ox}_2]^{3-}$ , has been identified but again no value of  $n$  can be obtained from sulphate media. Spectroscopic studies of the reaction sequence  $\text{Np}^{\text{VI}} \rightarrow \text{Np}^{\text{V}} \rightarrow \text{Np}^{\text{VI}} + \text{Np}^{\text{IV}}$  in oxalate media, and of the polymerization of  $\text{Np}^{\text{IV}}$  in various mineral acids, are in progress.

Comparable amine extraction studies have been carried out with  $\text{Hg}^{\text{II}}$  anionic complexes (nitrate, oxalate, sulphate and selenate) and with indium(III) (nitrate, fluoride, chloride, bromide and iodide) [15].

### ELECTROLYTIC DISSOLUTION OF URANIUM

Electrolytic dissolution in a potential gradient is a possible process for nuclear fuels. Such a technique has been used to dissolve uranium metal [16] and also stainless steel, aluminium and zirconium pellets in nitric acid electrolyte [17].

The anodic dissolution of randomly packed uranium pellets contained in a cylindrical dissolver vessel has been investigated by Hall and co-workers [16] at Imperial College as part of a project to develop a shape-controlled critically safe dissolver. The dissolver consists of two tubular tantalum electrodes separated vertically by plastic, polytetrafluoroethylene (PTFE), insulating tube. A bed of uranium pellets extends from the lower (anodic) section through the insulating tube to the upper (cathodic) section of the dissolver. Dissolution of the pellets occurs mainly within the insulating section through the setting up of both series and parallel electrolytic cells formed between the pellets composing the bed. Current efficiencies, expressed as equivalents of hexavalent uranium dissolved per Faraday (F), greatly in excess of unity (maximum possible when only one cell is operating) have been obtained using 3N nitric acid as electrolyte. Such a system needs a relatively high voltage but a low current supply and has a number of advantages (e.g., more efficient power transmission, smaller conductors) over the anode basket dissolution technique which requires high currents and low voltages.

Dissolvers with internal diameters of both 0.75 and 1.5 in have been investigated. Results obtained with the larger dissolver show that up to 500 g uranium per hour can be dissolved at a current density of 1.9 A/cm<sup>2</sup> and a voltage gradient of 7 V/cm (over-all voltage across insulating section being about 70 V) at current efficiencies of up to 16 equivalents  $\text{U}^{\text{VI}}$  per F. This represents a power cost of £40-45/tonne at 2 pence/kWh. With an over-all bed height of 26 cm in the dissolver, an electrolyte flow rate of about 10 l/min



results in a pressure drop of about 3.5 psig across the bed. An external cooling system is necessary to maintain the temperature of the electrolyte in the region 20–35°C.

It is estimated that with a full-scale vessel of 2.5 in diameter, 1 kg uranium per hour can be dissolved at a current density of 1.25 A/cm<sup>2</sup> and a voltage gradient of 8 V/cm (for a bed length of 17.5 cm). Current efficiencies approximately double those found with the pilot plant unit are anticipated, but the cost of dissolution is expected to remain the same. With nitric acid as electrolyte, such a dissolver is expected to be capable of processing any nuclear fuel which dissolves electrolytically without the formation of excessive sludge (e.g., stainless steel clad UO<sub>2</sub> or stainless steel-UO<sub>2</sub> cermet). Where large amounts of sludge are produced (e.g., zirconium or Zircaloy clad fuels) an alternative electrolyte, such as HCl-methanol, will be needed.

At Nottingham University, Hartland [18,19] has developed a theory to account for electrolytic dissolution in the continuous packed bed dissolver. Consider a packed bed of metal pieces immersed in electrolyte. A potential  $\Delta V$  is applied over the bed length,  $L$ . As the metal dissolves more is added at a mass rate  $\Delta m$  to replace it. The size of metal pieces then decreases down the bed. At a distance  $x$  from the top of bed, a current  $I_1$  flows wholly through the electrolyte and a current  $I_2$  through the metal pieces. None of this current  $I_2$  passes directly from piece to piece but all dissolves metal as it leaves each piece. Assume that the length of an ideal cell is  $\phi d$  where  $\phi$  is a constant depending on the shape and packing characteristics of the metal pieces and  $d$  is some characteristic dimension of the metal piece and which will in general vary over the length of the bed. Initially when all the particles in the bed are the same size,  $d_0$ , the relation between the rate of dissolution,  $\Delta m$ , total current  $I$  and voltage gradient  $(\Delta V)/L$  is:

$$\Delta m F \phi d_0 / WL = I - [AE/S][(\Delta V/L)]$$

where  $W$  is the equivalent weight of the metal,  $F$  is the Faraday constant,  $S$  the specific resistance of the electrolyte,  $A$  the area of cross section of the bed and  $E$  the average fractional free area. In the steady state when the particle size ranges from  $d_0$  at the top of the bed to zero at the bottom the relation becomes

$$\frac{2}{3}(\Delta m F \phi d_0) / WL = I - [AE/S][(\Delta V/L)].$$

It is seen that the equations governing dissolution initially and in the steady state differ only by a constant.

To design a dissolver or predict its performance more equations are required. For example, it is necessary to predict  $I$  and  $\Delta m$  independently in terms of the other variables. To do this the variation in electrode potential with current density must be introduced. For some metal/electrolyte systems it is a good approximation to assume that in the range of interest the anodic and cathodic over-potentials are independent of the current density through the surface of the metal. With

this assumption a solution has been obtained by Hartland and Spencer [18] for the dissolution of a single infinite cylinder in a potential gradient normal to its axis. The mass rate of dissolution,  $m$ , for a length  $l$  of the cylinder is given by the equation

$$mFS/WV_0l = 4 \int_0^\alpha (\sin^2\alpha - \sin^2\theta)^{1/2} d\theta,$$

where  $2V_0$  is the undisturbed potential drop over a distance equal to the diameter of the cylinder and  $\alpha$  is the half angle through which current enters and leaves the cylinder. This is given by the equation

$$\int_\alpha^\pi (\sin^2\theta - \sin^2\alpha)^{1/2} d\theta = (A_a - A_c)/4V_0$$

where  $A_a$  and  $A_c$  are the anodic and cathodic electrode potentials respectively.

### SOLVENT EXTRACTION EQUIPMENT

At Nottingham University, Coggan and Hartland are studying the performance and scale-up of pulse columns, mixer-settlers and the Morris contactor.

Five pulse columns have been built which can be operated simultaneously and are each 4 ft high with internal diameters of 0.25, 0.412, 0.608, 0.726 and 1.968 in. They are fitted with stainless steel nozzle plate cartridges consisting of 24 plates with tie-rod and 2 in spacers. The nozzles are 0.125 in diameter and 0.040 in proud. The free area is nominally 25%. The four smaller columns are geometrical elements of the 2 in column as defined by Johnstone and Thring [20] and the approximate area scale ratios are 1:3:6:8:60. The materials in contact with the liquids are borosilicate glass, 18/8 quality stainless steel, and PTFE.

The liquid systems used have been (a) 20% TBP in odourless kerosene (OK)/0.01N nitric acid and (b) 20% TBP/OK-propionic acid-water. Equilibrium data have been determined for the latter system, and the equilibrium curve and other features make propionic acid a solute ideally suited for this study. For aqueous dispersed systems, dimensional scaling-up of pulse columns from laboratory to plant size is complicated by the effect of wetting characteristics, as the constructional materials are normally wetted by the aqueous phase. Three transient and one stable wetting régimes have been observed in the laboratory columns and they have been classified as follows.

Table 3. Pulse column studies: wetting characteristics and dispersing types

Time of running (hours)	Wetting characteristics		Classification Dispersion produced (solvent continuous)
	Phase wetting glass wall	Phase wetting SS plate cartridge	
Immediately after construction . . . . .	S	S	I
10 h . . . . .	A	S	II
100 h . . . . .	A	A	IV
100 h standing filled with solvent . . . . .	S	A	III
10 h . . . . .	A	A	IV

A - Aqueous; S - Solvent; SS - Stainless steel.

For type I dispersion, the aqueous droplets retain their identity throughout the column. Otherwise, wetting by the dispersed phase leads to coalescence. It has been possible to return to the type I dispersion for short periods by stripping down a column and giving the plates a heat treatment. The use of additives has been avoided. For a number of the columns, limiting pulse velocities for a wide range of flow rates have been determined and heights of transfer units and over-all mass transfer coefficients obtained for many combinations of pulse velocity and liquor velocity. Dispersed phase hold-up fractions have been recorded and qualitative observations of the formation of secondary haze have been made. The following conclusions have been made:

- (a) Wetting characteristics are the most important single factor influencing the performance of laboratory-scale pulse columns.
- (b)
  - (i) For aqueous dispersed systems three transient and one stable régime have been observed and identified.
  - (ii) Experimental results are highly dependent on the current régime.
  - (iii) For aqueous dispersed systems, the stable régime is the plate-and-wall coalescing type IV.
- (c) Wetting of the surfaces within the column by the discontinuous phase has the following consequences:
  - (i) Coalescence occurs on the wetted surfaces;
  - (ii) A continuous film of the originally discontinuous phase flows over wetted vertical surfaces;
  - (iii) Higher limiting throughputs are possible;
  - (iv) Heights of transfer units are greater;
  - (v) Over-all volume-based mass transfer coefficients at 90 % of limiting throughput are much the same for all régimes;
  - (vi) For the system studied, extraction rates are highest under type IV dispersion;
  - (vii) Secondary haze and clouding of the continuous phase are increased considerably when coalescence occurs;
  - (viii) A wall effect is introduced and scale-up procedure must make allowance for this.

Under the stable plate-and-wall coalescing type IV dispersion the following conclusions have been drawn:

- (a) The extraction rate and the volume-based over-all mass transfer coefficient are directly affected more by superficial liquor velocity than by pulse velocity and consequently, the pulse velocity giving the highest limiting throughput also gives the highest possible extraction rate and over-all mass transfer coefficient;
- (b) The optimum product of frequency and amplitude for high throughput and highest over-all mass transfer coefficient is in the region 2–2.5 cm/s.

The performance and scale-up of mixer-settlers are being investigated and particular attention is being paid to settler performance. Mass transfer is being measured both in the mixer and the settler. The entrainment of each phase in the other leaving the settler

has been measured over a range of throughputs and impeller speeds. Secondary haze can occur in both phases simultaneously and is usually less than 1 % up to the point of gross entrainment of the dispersion band, even though it often appears much more. The mechanism of coalescence in a dispersion band is being studied by determining the residence time distribution and hold-up of each phase and the droplet size.

Similar investigations are being made on the Morris contactor (British Patent 885503) which has possible applications in liquid/liquid and solid/liquid processing. The principle is indicated in Fig. 2 in which the light phase is dispersed. Unlike the conventional type of mixer-settler, the Morris contactor does not depend for its operation on coalescence of the disperse phase except at one end separator. The maximum throughput increases with the flow ratio of continuous-to-disperse phase but increasing the impeller speed decreases the maximum throughput. The disperse phase hold-up in the mixer and transfer sections increases with throughput up to the flooding point. Backmixing of the disperse phase between adjacent mixers is not significant but considerable backmixing of the continuous phase has been shown to occur. The amount of backmixing decreases with increasing throughput and passes through a maximum as the impeller speed is increased.

#### CONTINUOUS ION EXCHANGE

Turner and Church have recently developed at Cambridge [21] a continuous ion exchange column resembling a sieve-plate gas absorption column containing 16 plates. Cationic ion exchange resin is fed into the top of the column and flows down the column from plate to plate via weirs and downcomers. The feed solution is fed into the bottom of the column passing upwards and fluidizing the resin on each plate. The  $\text{Na}^+/\text{H}^+$  exchange system is utilized because of its normal and well-known behaviour, the solution concentration being either 0.05 or 0.10M chloride.

Over-all plate efficiencies of between 16 and 38 % are obtained. Tracer experiments show that the solution passes through the plates in essentially undispersed plug flow, while the resin on the plate is nearly perfectly mixed. The diffusion-controlled mass transfer in the resin has also been investigated. This is found to be strongly dependent on the  $\text{H}^+/\text{Na}^+$  ratio in the resin. The resistance to mass transfer on the liquid side is more difficult to estimate, but a modified form of the Carberry [22] correlation (with an initial constant of 0.39 instead of 1.15) is found to be applicable. When the residence-time distributions and the mass transfer resistances are worked out for a series of runs, the number of plates calculated is between 13 and 20, which gives reasonable agreement with the actual number of 16. Under the operating conditions resistance to mass transfer in both phases is significant.

A novel technique for continuous solid-fluid contact developed at Imperial College by Cloete and Streat [23] has been studied with a view to application in fuel reprocessing where it has unique advantages over other

conventional techniques. Processes to which it could be applied include the head-end leaching dissolution of comminuted fuel elements and ion exchange processing of aqueous fuel solutions. Figures 3 and 4 show that the flow cycle consists of three separate parts. During forward flow of liquid a series of fluidized beds exist in the contacting stages and no solid is transferred. After this part of the cycle liquid flow ceases, and the fluidized beds settle in each stage. Reverse flow of liquid then takes place and an increment of solid hold-up is transferred between each stage in the reverse direction. Although the various phenomena taking place in the contactor change with time through a predetermined cycle, the process may be regarded as continuous. Maximum flow-rates are determined by the actual size of the stages, but for any given contactor it is possible to obtain a ratio of solid flow-rate to liquid flow-rate from zero to infinity by adjustment of the cycle timer.

Preliminary work with a small-scale contactor has demonstrated the achievement of steady state

conditions in an ion exchange system with flow-rate ratios from 2 to 20 expressed as average liquid product flow-rate divided by average solid flow-rate on a volumetric basis. Correlation of over-all stage efficiencies has so far proved difficult although these have been over 80 % in some cases.

This technique can be seen to be a hybrid between a series of dense phase moving beds and a multi-stage fluidized bed [24]. For processing of radioactive and corrosive liquids it has unique advantages due to its simplicity of construction and operation and its ability to pass radiolytic gas or fine particles in suspension.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to thank their many colleagues who have assisted in the work reported here. Part of this work has been supported by research grants from the United Kingdom Atomic Energy Authority; such assistance is gratefully acknowledged.

#### REFERENCES

1. Hall, G. R., and Streat, M., *J. Chem. Soc.*, 5205 (1963).
2. Hall, G. R., and Natarajan, P. R., to be published.
3. Nancollas, G. H., and Paterson, R., *J. Inorg. Nuc. Chem.*, 22, 1259 (1961).
4. Harkin, J. P., Nancollas, G. H., and Paterson, R., *J. Inorg. Nuc. Chem.*, 26, 305 (1964).
5. Rees, L. V. C., and Williams, C. J., to be published.
6. Breck, D. W., *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 5963 (1956).
7. Cooper, M. K., and Salmon, J. E., *J. Chem. Soc.*, 2009 (1962).
8. Harvey, J. F., Redfern, J. P., and Salmon, J. E., *J. Chem. Soc.*, 2861 (1963).
9. Tuck, D. G., and Walters, R. M., *J. Chem. Soc.*, 1111, 4712 (1963) and unpublished work.
10. Duyckaerts, G., *et al.*, Euratom report EUR 426.f (1963).
11. Marcus, Y., *Chem. Rev.*, 63, 139 (1963).
12. McDaniel, D. H., and Vallee, R. E., *Inorg. Chem.*, 2, 996 (1963).
13. Wells, A. F., *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, 301 (1962).
14. Keder, W. E., Ryan, J. L., and Wilson, A. S., *J. Inorg. Nuc. Chem.*, 20, 131 (1961).
15. Bullock, J. I., and Tuck, D. G., unpublished work; Choi, S. S., and Tuck, D. G., *Inorg. Chem.*, 2, 780 (1963); Tuck, D. G., and Woodhouse, E. J., unpublished work.
16. Hall, G. R., and Logsdail, D. H., *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 41, 336 (1963).
17. Bomar, M. R., *Series Electrolytic Dissolver for Nuclear Fuels*. USAEC report IDO 14563 (1961).
18. Hartland, S., and Spencer, A. J. M., *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 41, 328 (1963).
19. Hartland, S., *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 41, 360 (1963).
20. Johnstone, R. E., and Thring, M. W., *Pilot Plants, Models and Scale-up Methods*, McGraw-Hill, USA (1957).
21. Turner, J. C. R., and Church, M. R., *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 41, 283 (1963).
22. Carberry, J. J., *J. Am. Inst. Chem. Eng.*, 6, 460 (1960).
23. Cloete, F. L. D., and Streat, M., *Nature*, 200, 1199 (1963).
24. Zenz, F. A., and Othmer, D. F., *Fluidisation and Fluid Particle Systems*, Reinhold, New York (1960).

## ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/562 Royaume-Uni

## Recherches effectuées dans les universités britanniques sur le traitement des combustibles nucléaires irradiés

par G. R. Hall et al.

On décrit certaines des recherches effectuées dans les universités britanniques sur la chimie et la technologie du traitement aqueux des combustibles nucléaires. La destruction des résines organiques échangeuses d'ions lorsqu'on les expose à des rayonnements ionisants intenses a été examinée. Les résines à base forte, contenant des groupes fonctionnels d'ammonium quaternaire, perdent leur capacité de base forte par perte d'amine tertiaire et acquièrent une capacité de base faible par conversion du groupe quaternaire en un groupe amino. On indique les mesures des changements de capacité et de rendement en produits de décomposition pour plusieurs systèmes de sels échangeurs d'anions, dans les conditions de lit statique et dynamique. Dans l'acide nitrique fort et sous irradiation, les échangeurs d'anions subissent des dommages importants dans la structure du polymère. Des études similaires ont été effectuées sur les échangeurs de cations.

On sait que les matières échangeuses d'ions inorganiques résistent mieux à l'irradiation que les résines organiques. Un examen quantitatif des propriétés du tamis moléculaire Linde 13X, zéolite synthétique, révèle une stabilité remarquable sous irradiation élevée en ce qui concerne sa structure, ses capacités de sorption et d'échange de cations. Cette matière possède certaines excellentes propriétés d'échange d'ions, mais est instable en solution si le pH est inférieur à 5. Les équilibres d'échange de plusieurs échangeurs de cations et d'anions basés sur les oxydes de zirconium et de thorium hydratés et sur les phosphates de zirconium et de thorium sont examinés. Une spécificité élevée peut être obtenue, mais l'utilisation industrielle en est limitée en raison de la difficulté de préparer des produits stables de façon reproductible, et de leur stabilité limitée en solution acide.

Dans les études de la chimie des procédés d'extraction par solvant, on a porté une attention particulière aux solvants de phosphates neutres et acides et à la tri-*n*-octylamine et la méthyl-diocetylamine. On donne des indications sur l'extraction des acides et des espèces métalliques anioniques par ces solvants. Un certain nombre de complexes de  $\text{NpO}_2^-$  et de  $\text{NpO}_2^+$  ont été identifiés.

On décrit la dissolution électrolytique de l'uranium métallique dans l'acide nitrique à l'aide d'un dissolvant tubulaire. Le nouveau dissolvant a plusieurs avantages sur le dissolvant plus connu en panier. On signale des études théoriques récentes sur la dissolution d'un

élément combustible cylindrique dans un gradient de potentiel.

On considère l'influence de l'augmentation d'échelle et des variables d'exploitation sur le comportement des colonnes pulsées et des mélangeurs-décanteurs en utilisant des systèmes à dispersion aqueuse. Un aspect important de ce travail a été une étude théorique de la coalescence.

On décrit certaines techniques pour le contact continu par contre-courant de macroparticules solides avec des fluides, y compris une technique nouvelle convenant particulièrement bien pour les procédés fonctionnant dans des conditions de forte radioactivité. On donne des résultats sur le comportement hydrodynamique et le transfert de masse dans une installation de petite dimension utilisant des systèmes d'échange d'ions.

A/562 Соединенное Королевство

## Исследование методов переработки ядерного топлива в британских университетах

Г. Р. Холл et al.

Описываются некоторые исследования химии и технологии водных процессов переработки ядерного топлива, проводимые в британских университетах.

Рассматривается разрушение органических ионообменных смол под действием сильного ионизирующего излучения. Сильные основные смолы, содержащие функциональные группы четвертичного аммония, теряют сильно основную ионообменную способность в результате потери третичных аминов и приобретают слабую способность в связи с превращением четвертичных групп в аминогруппы. Приводятся сведения об измерении изменений ионообменной способности и о выходе продуктов разложения для некоторых солевых анионообменников при измерении их как в статических, так и динамических условиях. В крепкой азотной кислоте и под действием облучения полимерная структура анионообменников испытывает сильные повреждения. Проведены аналогичные исследования и по катионообменникам.

Известно, что неорганические ионообменные материалы являются более стойкими к действию радиации, чем органические смолы. Количественное определение свойств молекулярного фильтра «Линде 13-X», являющегося синтетическим цеолитом, указывает на чрезвычайно высокую радиационную стойкость в отношении структуры, сорбции и катионооб-

менной способности. Этот материал обладает некоторыми великолепными ионообменными свойствами, но неустойчив в растворах с  $\text{pH} < 5$ . Приводятся сведения о равновесном обмене различных катионо- и анионообменников на основе гидроксидов и фосфатов циркония и тория. Может быть достигнута большая избирательность, однако промышленное применение ограничивается трудностью изготовления устойчивых воспроизводимых материалов, а также их малой устойчивостью в кислых средах.

При изучении химии процессов жидкостной экстракции особое внимание уделялось кислым и нейтральным фосфоорганическим растворителям, а также аминам, например три-*n*-октиламину и метилдиоктиламину. Сообщаются данные об экстракции кислот и анионов металлов при помощи этих растворителей. Обнаружен ряд комплексных соединений  $\text{NpO}_2^+$  и  $\text{NpO}_2^{++}$ .

Описывается электролитическое растворение металлического урана в азотной кислоте в трубчатом аппарате. Этот новый аппарат для растворения обладает рядом преимуществ по сравнению с более распространенным корзиночным аппаратом для растворения. Сообщаются результаты недавних теоретических исследований растворения цилиндрических тепловыделяющих элементов при наложении градиента потенциала.

Рассматривается влияние увеличения размеров и переменных параметров на работу пульсирующих колонн и смесителей-отстойников с использованием водных дисперсионных систем. Важным аспектом этой работы было детальное изучение коалесценции капель.

Описываются некоторые методы осуществления постоянного противоточного контакта между мелкими частицами твердых тел и жидкостями, включая новый метод, особенно подходящий для работы в условиях высокой радиоактивности. Сообщаются результаты относительно гидродинамики и массопередачи полупромышленного оборудования для ионообмена.

A/562 Reino Unido

## Investigaciones efectuadas en las universidades británicas sobre la regeneración de combustibles nucleares

por G. R. Hall et al.

La memoria describe algunas de las investigaciones que se realizan en las universidades británicas sobre la química y la tecnología de la regeneración de combustibles nucleares por vía acuosa.

Se ha estudiado la descomposición de las resinas orgánicas de intercambio iónico al ser expuestas a intensas radiaciones ionizantes. Las resinas de carácter

fuertemente básico que contienen grupos funcionales de amonio cuaternario, pierden su fuerte alcalinidad por eliminación de aminas terciarias y adquieren una alcalinidad débil por conversión del amonio cuaternario en un grupo amino. La memoria informa sobre mediciones de los cambios de alcalinidad y de las proporciones de los productos de descomposición de varios sistemas salinos de intercambio aniónico efectuadas en condiciones estáticas y dinámicas. La estructura polímera de los intercambiadores aniónicos sufre daños importantes en presencia de ácido nítrico concentrado y bajo irradiación. Se han realizado estudios similares con intercambiadores catiónicos.

Se sabe que los intercambiadores inorgánicos de iones son más estables a las radiaciones que las resinas orgánicas. El examen cuantitativo de las propiedades del tamiz molecular Linde 13X, una zeolita sintética, revela que esta sustancia presenta una notable estabilidad a las radiaciones en cuanto a su estructura y su capacidad de sorción e intercambio catiónico. También posee excelentes propiedades de intercambio iónico, pero es inestable en soluciones de pH inferior a 5. La memoria informa sobre los equilibrios de intercambio de diversos intercambiadores catiónicos y aniónicos basados en óxidos de circonio y de torio hidratados y en fosfatos de circonio de y torio que pueden alcanzar un grado elevado de especificidad. Su aplicación comercial es limitada debido a las dificultades que presenta la preparación de materiales estables reproducibles y por su limitada estabilidad en solución ácida.

Al estudiar la química de los procesos de extracción con disolventes, se ha dedicado particular atención a los disolventes a base de fosfatos ácidos y neutros y a las aminas tri-*n*-octilamina y metil-diocetilamina. La memoria presenta datos sobre la extracción de ácidos y especies aniónicas metálicas con estos disolventes. Se ha identificado algunos complejos de  $\text{NpO}_2^+$  y  $\text{NpO}_2^{++}$ .

Se describe la disolución electrolítica de uranio metálico en ácido nítrico utilizando un nuevo recipiente tubular de disolución que ofrece varias ventajas en comparación con el cesto que se venía empleando generalmente y se exponen estudios teóricos recientes de la disolución de un elemento combustible cilíndrico en un gradiente de potencial.

Se considera la influencia que sobre el rendimiento de columnas pulsadas y de mezcladoras-sedimentadoras que operan con sistemas dispersos en agua, ejercen el aumento de tamaño y los diferentes parámetros de la operación. Un aspecto muy importante de este trabajo ha sido el estudio básico de la coalescencia.

Se describen algunas técnicas de contacto continuo en contracorriente y partículas sólidas y fluidos, incluyendo una nueva que se adapta particularmente a procesos aplicados con niveles muy elevados de radiactividad. Finalmente se comunican resultados sobre el rendimiento hidrodinámico y de transferencia másica de un equipo de pequeñas dimensiones operando en sistemas de intercambio iónico.

# Miscibility gap in extraction systems involving alkylamines

By A. S. Kertes and Y. E. Habousha\*

During the last decade, long-chain alkylamines have become widely used as extractants, especially in fields related to the utilization of atomic energy. There is, however, a certain limitation to the use of alkylamines, viz., the limited compatibility of their common inorganic salts with most of the water-immiscible organic solvents practical for process use. Addition of a long-chain normal alcohol to the aliphatic or aromatic hydrocarbon diluent increases the compatibility and avoids third phase formation, but often reduces the extractive capacity of the amine salt. Although the solubilizing effect of the alcohols on three-phase systems seems to be accepted in practice, comprehension of the underlying mechanism requires an understanding of the nature and behaviour of the third phase. Thus, certain basic questions appear to need experimental resolution before elimination of third phase formation can be achieved without affecting the extractive properties of the amines.

A review of the fragmentary data available leads to several generalizations: (a) the formation of the third phase, a second organic one, is usually restricted to systems where the diluent is an aliphatic hydrocarbon. Aromatic and most of the derivatives of aliphatic hydrocarbons show the phenomenon only when there is high organic phase loading; (b) although marked effects of diluents may be obtained, the splitting of the organic phase is less common when straight alkyl chain amines are used; (c) the formation of a second organic phase is characteristic of amine sulfate systems. The compatibility increases in the order sulfate < bisulfate < chloride < nitrate; (d) the formation of a third phase is markedly temperature dependent, there being a particular temperature for a given system below which the previously homogeneous organic phase turns reversibly heterogeneous. Within these generalities, however, there are large differences in the behaviour of specific extraction systems, indicating that the phenomenon of an amine salt-diluent system splitting into two partially miscible phases is by no means simple, and apparently involves the simultaneous operation of a number of factors. Hence it is not surprising that the literature on third phase formation in these extraction systems is fragmentary, being largely confined to qualitative statements

concerning specific systems and conditions for elimination of the second organic phase.

## SCOPE AND METHODS OF INVESTIGATION

In this paper we describe a part of a systematic study undertaken some years ago [1,2] in order to obtain a broader understanding of the miscibility gap phenomenon in solvent extraction processes. This work is limited to tertiary amines and hydrochloric acid systems in the presence and absence of uranyl chloride. The two systems examined are: (i) amine diluent-hydrochloric acid, and (ii) amine hydrochloride diluent-uranyl chloride-hydrochloric acid (or lithium chloride). For each of the systems, a qualitative survey is presented as a preliminary to a more comprehensive investigation of a chosen model system.

The commercially available tri-isooctylamine (TiOA) and tri-isomonylamine (TiNA) represented branched alkyl chains, and Alamine 336 (ALAM) a mixture of tri-n-octyl and tri-n-decylamine, straight alkyl chain amine extractants.

In nearly all the experiments, the heterogeneity consisted of the appearance of a clear liquid phase ejected from an organic solution which was homogeneous prior to its equilibration with an aqueous solution. Since the phenomenon was found to be markedly temperature-sensitive, all operations were performed in a temperature bath (27.5°) and with rigorous precautions to avoid loss of organic solvent due to vaporization.

## AMINE DILUENT-HYDROCHLORIC ACID SYSTEMS

Solutions (0.2M) of the three tertiary amines in freshly distilled organic solvents were equilibrated with equal (5 ml) volumes of aqueous hydrochloric acid solutions ranging from 0.1M to 11.5M. At a certain initial acid concentration, a third phase was formed when the organic solvents listed in Table I were used as diluents. An unexpected observation was that on equilibration with solutions at certain higher initial acid concentrations, no third phase was formed in the amine-diluent pairs, even though the third phase had been present on equilibration with a slightly lower acid concentration. Table I presents the critical, lower and upper, initial acid concentrations for the systems. Two amine-diluent pairs were studied for the effect of

\* The Hebrew University, Jerusalem. Part of this work was carried out by A. S. Kertes whilst at the Laboratory of Nuclear Science, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass., USA.

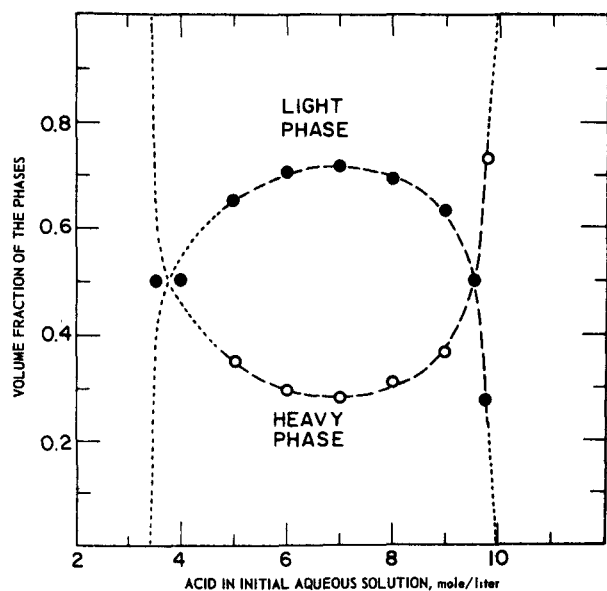


Figure 1. Volume fractions of the two organic phases formed by the splitting of 0.2M TiNA solution in hexane as a function of the initial aqueous hydrochloric acid concentration

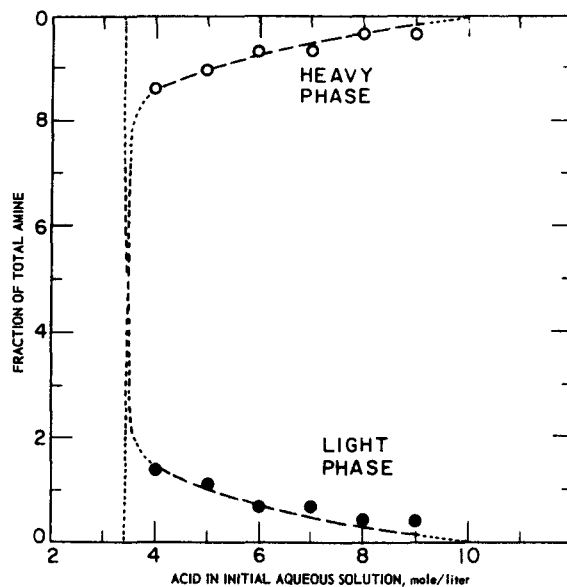


Figure 2. Distribution of total amine (5 ml, 0.2M) between the two organic phases as a function of the initial aqueous hydrochloric acid concentration

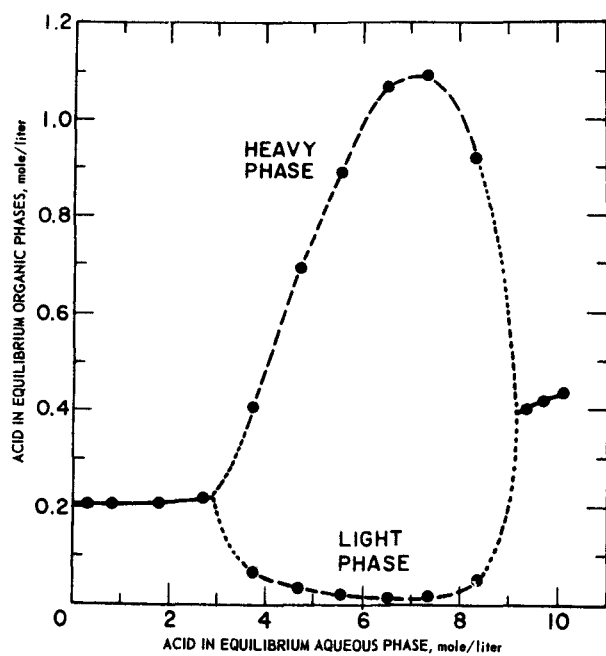


Figure 3. Extraction of hydrochloric acid into 0.2M TiNA solution in hexane  
Solid line: single phase region

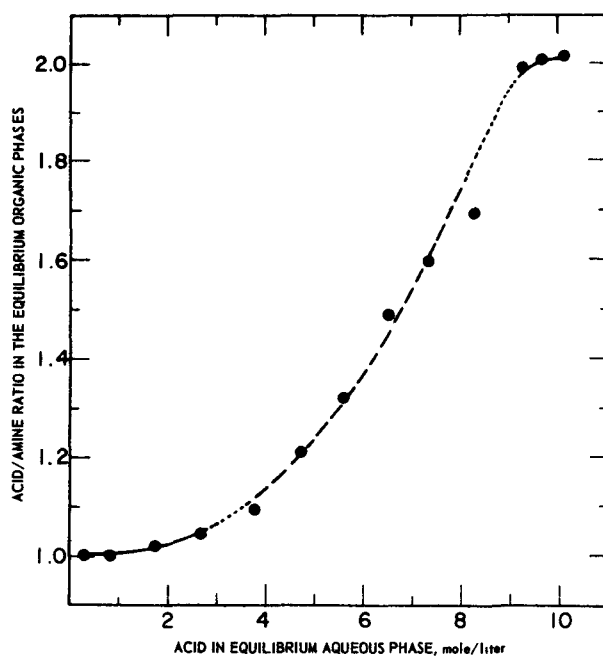


Figure 4. Acid-to-amine ratio in the equilibrium organic phase  
Solid line: single phase region; dotted line: heavy phase

Table 1. Critical initial acid concentrations for the appearance and disappearance of the third phase

Diluent	Amine	HCl, mole/litre	
		Appearance	Disappearance
n-Hexane	TiOA	<0.1	~12
	TiNA	3.5	~10
	ALAM	0.2	~12
Trimethyl-pentane	TiOA	<0.1	HCl gas <sup>a</sup>
	TiNA	<0.1	~12
	ALAM	<0.1	HCl gas
n-Dodecane	TiOA	<0.1	HCl gas
	TiNA	<0.1	HCl gas
	ALAM	<0.1	HCl gas
Kerosene	TiOA	~0.1	HCl gas
	TiNA	~0.1	HCl gas
	ALAM	~0.1	HCl gas
Ligroin	TiOA	0.2	11.5
	TiNA	5.5	9
	ALAM	6	11.5
Naphtha solvent	TiOA	<0.1	HCl gas
	TiNA	3.7	10.5
	ALAM	0.2	HCl gas
Cyclohexane	TiOA	2.9	10.5
	TiNA	7.0	8.5
	ALAM	7.0	9.5
Isopropyl ether	TiOA	6.2	11.5
	TiNA	7.5	11.5
	ALAM	7.5	11.5

<sup>a</sup> Third phase disappears upon bubbling HCl gas through the system.

Note: No third phase formation was observed when the following organic solvents were employed: benzene, toluene, *o*-, *m*- and *p*-xylene, *o*-chlorotoluene, carbon tetrachloride, chloroform, methyl isobutyl ketone, butylacetate, isoamyl alcohol, n-hexanol and phenyl methyl ether.

Table 2. Critical initial acid concentrations for the appearance and disappearance of the third phase at varying amine content in the diluent

Diluent	Amine, mole/litre	HCl, mole/litre	
		Appearance	Disappearance
n-Hexane	0.05 TiNA	3.7	10
	0.1	3.4	10
	0.2	3.5	10
	0.4	5	10
	0.6	6	10
	0.8	7	10
n-Heptane	0.05 TiOA	4.6	10.5
	0.1	3.9	10.5
	0.2	3.8	11
	0.4	4.3	11
	0.6	5.3	10.5
	0.8	7	10

amine content on the critical acid concentrations. The results are compiled in Table 2.

From Table 1, it is apparent that whether or not splitting occurs depends, with certain restrictions due to the molecular structure of the solute, on the nature and properties of the organic solvent. No splitting is characteristic of systems with polar organic solvents. Under the experimental conditions of this study, no splitting was observed when zero dipole moment aromatic, and certain derivatives of aliphatic, hydrocarbons (CCl<sub>4</sub>) were used as diluents.

The striking difference in the solvent behaviour of aromatic and aliphatic hydrocarbons of equally low

dielectric constants and zero dipole moments is certainly not limited to the complex phenomenon of third phase formation. The markedly higher solubilities of amine hydrochlorides [3] and nitrates [4] and the markedly lower degrees of association of phenol [5] and carboxylic acids [6] in the aromatics (and CCl<sub>4</sub>) are only a few examples. These differences are apparently unrelated to such physical properties as dielectric constant and dipole moment, but can be qualitatively correlated with the solubility parameter values of the organic solvents [2].

To account for such differences Davis [7] has interpreted the solvent effect on aggregation of



phenols as due to  $\pi$ -electrons in the case of benzene and the  $\text{Cl}^-$ - $\text{Cl}^+$  bonds in the case of carbon tetrachloride. No similar effects could be attributed to ideally non-solvating aprotic solvents such as the aliphatic hydrocarbons. If this model were applied to the phenomenon of splitting, the conditions for splitting would exist preferentially in those solvents which do not have an appreciable tendency to solvate. Shielding of the moment of the amine hydrochloride ion pair by solvent molecules increases the compatibility of the pair with the solvent, stabilizes the ion pair and interferes with its aggregation. This has been shown to be the case for amine nitrates [4] and sulfates [8], which exhibit a far higher degree of association in aliphatic hydrocarbons than in benzene.

The appearance and disappearance of the third phase is a reversible reaction. If, for example, the two organic phases in equilibrium are removed from the opposing aqueous phase and equilibrated with an aqueous hydrochloric acid solution of a concentration which lies outside the region of coexistence of the two organic phases indicated in Table 1, only one organic phase will result. If the homogeneous organic phase is again separated and equilibrated with an acid solution of a concentration which is inside the region, the organic phase splits into two. On the other hand, equilibration of an organic solution of amine hydrochloride with solutions of lithium or magnesium chloride of any concentration does not result in the formation of a third phase. Moreover, any heterogeneous organic phase will turn homogeneous on equilibration with such chloride solutions.

Examination of the data of Table 1 reveals that in the majority of cases where aliphatic hydrocarbons were used as diluents, the splitting of the organic phase occurs a considerable time before the organic amine content has been completely converted to its salt. Quantitative analysis of some of these systems revealed, indeed, that the ejected clear third phase is a mixture of free amine base and amine hydrochloride, in which the acid-to-amine ratio is less than unity. The organic phase, composed of an aliphatic hydrocarbon, free amine base, and amine hydrochloride may be regarded, just prior to splitting, as a solution of the amine hydrochloride in a binary solvent mixture of amine base and hydrocarbon, the bulk of it being the non-polar component. We now propose to explain the unmixing in terms of specific interaction between the highly polar ion pair solute and the more polar component, the amine base, of the binary solvent mixture. The specific interaction is essentially a dipole-dipole interaction, leading to the selective solvation of the solute by the amine. The amine molecule, with its low but permanent dipole moment [9,10], has a greater tendency than the non-polar diluent to accumulate in the vicinity of the large dipole moment amine hydrochloride ion pair. As amine base is increasingly removed from the bulk of the solvent both by its conversion into hydrochloride and its association with the ion pair, the differences in polarity between the two portions of the system eventually

result in the splitting of the solution. This interpretation is based on that recently proposed by Bodenseh and Ramsey [11], Hyne [12], and D'Aprano and Fuoss [13] regarding the specificity of solvation by one solvent component, to provide a plausible explanation for the deviations from linearity between the logarithm of the association constant of quaternary ammonium ion pairs in various solvent mixtures and the dielectric constant of the mixture [14]. The third phase disappears in these systems only after bubbling hydrogen chloride gas through it, probably due to an increased transfer of acid into the non-polar diluent, thus increasing the dielectric constant of the bulk solvent [2].

For other amine-diluent pairs, both the results shown in Table 1 and the observations on the reversibility of third phase formation suggest that the prerequisite for splitting is the transfer of hydrochloric acid into the organic phase in an amount which is in excess of that necessary for the formation of amine hydrochloride.

To further characterize such three phase systems, the composition of the TiNA-hexane system has been investigated in more detail. A volume distribution diagram is presented in Fig. 1 illustrating the miscibility gap in the system as a function of the initial hydrochloric acid concentration. The growth and diminution of the two organic phases in equilibrium suggest that the disappearance of the third phase is due to an increased solubility of the light phase in the heavy one, which in turn contains the bulk of the amine, as shown in Fig. 2. The distribution of the acid between the phases (Fig. 3) and the acid-to-amine ratio in the organic phase (Fig. 4) are given as a function of the equilibrium aqueous acidity. The acid-to-amine ratio in the light organic phase seems to be closely comparable with that in the heavy phase. The data are not presented here, however, in view of the sensitivity of this ratio to the very low amine concentrations, which in turn could not be determined very precisely.

It is apparent that the transfer of hydrochloric acid into the hexane solution of amine hydrochloride produces the splitting of the homogeneous organic phase. At the point where the amount of acid transferred from the aqueous phase equals double the total amine concentration, the organic phase becomes once again homogeneous. Thus, two organic layers coexist in equilibrium above an acid-to-amine ratio of one and below a ratio of two. At unit ratio, the homogeneous organic solution is that of the ion-paired amine hydrochloride. Spectral evidence has recently been presented [15] to show that the excess hydrochloric acid extracted is taken up by the amine hydrochloride through the formation of amine hydrogen bichloride. It has further been suggested [16] that the bichloride ion cannot be free, but must exist in an organic solution in a tight ion pair with the organic cation. At an acid-to-amine ratio of two, one may assume that all the amine hydrochloride has been converted to the amine bichloride ion pair, tentatively represented as  $(\text{R}_3\text{NH}^+\text{HCl}_2^-)$ .

Table 3. Conditions for the formation of the third phase in systems containing uranyl chloride

Solvent	Organic phase	Amine Salt	Aqueous phase 0.1M UO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> in			
			4M HCl	8M HCl	4M LiCl	8M LiCl
Toluene		0.2M TiOA.HCl	+	+	+	+
		0.2M TiNA.HCl	+	—	+	+
		0.2M ALAM.HCl	—	—	—	—
<i>o</i> -Xylene		0.2M TiOA.HCl	+	+	+	+
		0.2M TiNA.HCl	+	+	+	+
		0.2M ALAM.HCl	—	—	—	—
<i>p</i> -Xylene		0.2M TiOA.HCl	+	+	+	+
		0.2M TiNA.HCl	+	+	+	+
		0.2M ALAM.HCl	—	—	—	—
Carbon tetrachloride		0.2M TiOA.HCl	+	+	+	+
		0.2M TiNA.HCl	+	+	+	+
		0.2M ALAM.HCl	—	—	—	—
n-Hexane		0.2M TiNA.HCl	+	+	+	+
Naphtha solvent		0.2M TiNA.HCl	+	+	+	+
Cyclohexane		0.2M TiNA.HCl	+	+	+	+
		0.2M ALAM.HCl	+	+	+	+
		0.2M TiOA.HCl	+	+	+	+
Isopropyl ether		0.2M TiOA.HCl	+	+	+	+
		0.2M TiNA.HCl	+	+	+	+
		0.2M ALAM.HCl	+	+	+	+

+ indicates formation of the third phase.

Note: No third phase formation was observed when the following organic solvents were employed: benzene, *o*-chlorotoluene, chloroform, methyl isobutyl ketone, n-hexanol, isoamyl alcohol, and butylacetate.

Table 4. Critical initial aqueous electrolyte concentrations for the appearance and disappearance of the third phase

Solvent	Organic phase	Amine salt	Aqueous phase 0.1M UO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>					
			HCl, M	Appearance LiCl, M	MgCl <sub>2</sub> , M	HCl, M	Disappearance LiCl, M	MgCl <sub>2</sub> , M
Toluene		0.2M TiOA.HCl	0.9	0.9	0.45	10.5	13	n.d. <sup>a</sup>
		0.2M TiNA.HCl	0.9	0.9	0.45	8	10	n.d. <sup>a</sup>
Carbon tetrachloride		0.2M TiOA.HCl	1.2	1.2	0.6	HCl gas	n.d.	n.d. <sup>a</sup>
		0.2M TiNA.HCl	1.3	1.4	0.7	HCl gas	n.d.	n.d. <sup>a</sup>
n-Hexane		0.2M TiNA.HCl	0.1	0.4	0.4	n.d.	n.d.	n.d. <sup>a</sup>

<sup>a</sup> No disappearance of the third phase when equilibrated with saturated aqueous electrolyte solution.

Table 5. Critical concentration of uranyl chloride for the appearance of a third phase

Solvent	Organic phase	Amine salt	Aqueous phase UO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> mole/litre for appearance		
			0.5M HCl	0.5M LiCl	0.25M MgCl <sub>2</sub>
Toluene		0.2M TiOA.HCl	0.20	0.20	0.20
		0.2M TiNA.HCl	0.20	0.20	0.20
Carbon tetrachloride		0.2M TiOA.HCl	0.25	0.25	0.25
		0.2M TiNA.HCl	0.28	0.29	0.29
n-Hexane		0.2M TiNA.HCl	<0.01	<0.01	<0.01

Table 6. Critical electrolyte concentrations for appearance and disappearance of the third phase for varying concentrations of amine hydrochloride

Solvent	Organic phase	Amine salt	Aqueous phase 0.1M UO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>			
			Appearance HCl, M	LiCl, M	Disappearance HCl, M	LiCl, M
Toluene		0.1M TiNA.HCl	0.9	0.9	8	9
		0.2M TiNA.HCl	0.9	0.9	8	10
		0.4M TiNA.HCl	1.4	1.5	8	n.d. <sup>a</sup>
Carbon tetrachloride		0.1M TiNA.HCl	1.3	1.4	HCl gas	n.d. <sup>a</sup>
		0.2M TiNA.HCl	1.3	1.4	HCl gas	n.d. <sup>a</sup>
		0.4M TiNA.HCl	1.5	1.6	HCl gas	n.d. <sup>a</sup>

<sup>a</sup> No disappearance of the third phase when equilibrated with saturated aqueous electrolyte solution.

No explanation of the rather complex behaviour of the miscibility gap described above would be justified on the basis of the available experimental information. It is felt, nevertheless, that a rough physical approximation can be found in the dipole-dielectric constant interaction concept suggested by Friedman [17] for binary systems of electrolytes in non-aqueous solvents that unmix to form two liquid phases. The high dipoles of the two different ion pairs,  $R_3NH^+Cl^-$  and  $R_3NH^+HCl_2^-$ , may interact and rearrange into more polar forms by lining up in a parallel manner. Whether or not this interaction occurs and, should it occur, the extent to which it does so, depends on the shielding effect of the solvent and the molecular structure of the amine.

#### AMINE HYDROCHLORIDE DILUENT-URANYL CHLORIDE-HYDROCHLORIC ACID (LITHIUM OR MAGNESIUM CHLORIDE) SYSTEMS

Screening experiments were carried out on quinary systems containing amine hydrochloride instead of amine base and diluent in the organic phase, and uranyl chloride in the presence of hydrochloric acid or lithium or magnesium chloride in the aqueous phase. Table 3 shows the results of this study. The systems where third phase formation was observed are marked +. It is apparent that Alamine 336, a straight-chain amine, shows little tendency to third phase formation under the conditions of these experiments, in contrast to branched-chain amines. It will be recalled that there is no third phase formation if amine hydrochloride solutions in the diluents surveyed are equilibrated with lithium chloride solutions in the absence of uranyl chloride. Moreover, with the first four solvents listed in Table 3, there is no third phase formation even when hydrochloric acid is the supporting electrolyte rather than lithium chloride.

The initial electrolyte concentration at which the third phase appeared or disappeared was determined for some of the amine hydrochloride-solvent pairs. These results are summarized in Table 4. As may be seen, the critical concentration for the appearance of the third phase for a given pair depends only on the chloride concentration, but the disappearance, if it occurs, apparently depends more on the type of the macro-electrolyte. In an additional set of experiments with the above pairs, the concentration of uranyl chloride in the aqueous phase was chosen as the variable parameter, the amine salt and the macro-electrolyte concentration being constant. The results of this set of tests are compiled in Table 5. Finally, the effect of the amine salt concentration on the amount of electrolyte needed for the appearance and disappearance of the third phase was studied. The results, shown in Table 6, indicate that the amine hydrochloride concentration has only a slight effect on the splitting of the organic phase.

In the light of the results of the preceding study, the systems TiNA.HCl-toluene-uranyl chloride-hydrochloric acid, or lithium chloride, were chosen for

detailed quantitative investigation. This amine salt-diluent pair was chosen because the critical concentration for the disappearance of the third phase depended on whether hydrochloric acid or lithium chloride was the supporting electrolyte. Furthermore, although in these systems the third phase is present throughout a considerable range of electrolyte concentrations, nevertheless a homogeneous range can be found without reaching the highest aqueous electrolyte concentrations. The type of experiments carried out is essentially that known as "extractant loading experiments": the initial concentration of amine hydrochloride, 0.2M, and that of aqueous uranyl chloride, 0.2M, were chosen so as to enable the saturation of the organic phase. It has been shown [18,19] that at saturation the amine-to-uranium ratio is about two in such and similar systems. Our results agree with these findings.

If 0.2M TiNA.HCl solutions are equilibrated with a series of aqueous solutions of increasing acid or lithium chloride (but constant 0.2M  $UO_2Cl_2$ ) content, the organic phases formed at equilibrium contain various amounts of the amine salt. Figure 5 shows the fractions of the amine in the organic phases. The distribution of uranium between the organic phases in equilibrium is presented in Fig. 6 and the amine-to-uranium ratio in the organic phases in Fig. 7, as functions of the equilibrium electrolyte concentration. The amine-to-uranium ratio in the light phase again seems to follow closely that in the heavy phase, in accordance with previous spectral observations [20].

Third phase formation in these systems is obviously related to the transfer of uranyl chloride into the organic phase, since no third phase is formed without it under otherwise identical experimental conditions. It is reasonable to assume [18-20] that the transferred uranium is present in the solution as an amine tetra-chloro-uranyl ion pair, tentatively represented as  $[(R_3NH^+)_2UO_2Cl_4^-]$ . Through accumulation of this species in the organic phase containing amine hydrochloride ion pairs, the phase becomes unstable and separates into two phases of different concentrations. The miscibility gap prevails as long as the solution contains both types of ion pairs. Since, as the concentration of the simple ion pairs is increasingly reduced by additional transfer of uranyl chloride from the aqueous phase at higher aqueous salting-out electrolyte concentrations, the gap is apparently decreasing to a point where enough uranyl chloride has been transferred to combine all the amine in the form of amine tetra-chloro-uranyl ion pairs, the solution becomes once again homogeneous.

Up to an aqueous concentration of about five molar, both electrolytes seem to have a similar effect on the amine and uranium content of the organic phases. In the region of third phase disappearance, however, a difference is apparent, though the amine-to-uranium ratio remains identical for both systems. This is apparently not related to activity considerations in the aqueous solution, the activity of the acid being much lower than that of the salt at the respective critical

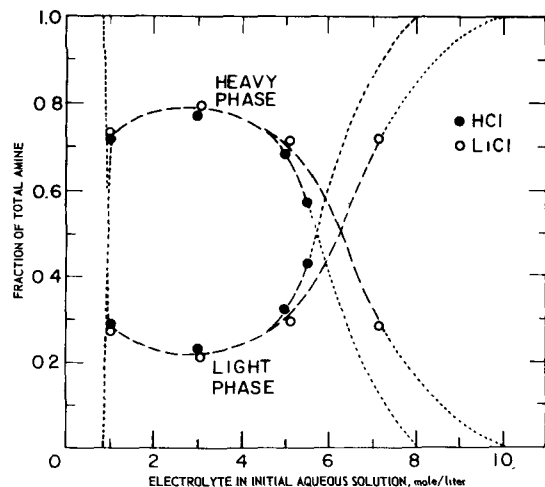


Figure 5. Distribution of total amine (5 ml, 0.2M) between the two organic phases as a function of the initial aqueous electrolyte concentration

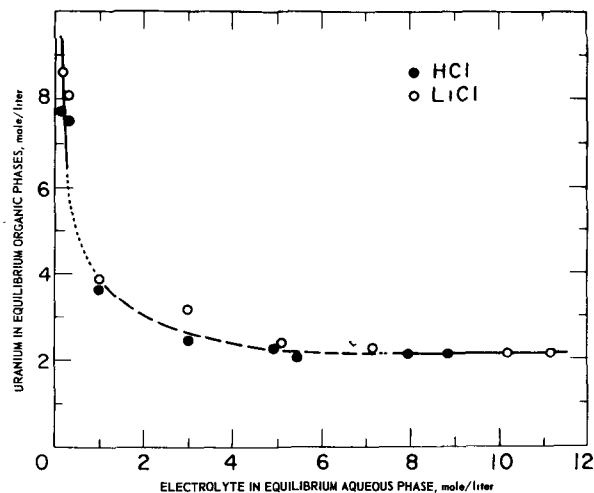


Figure 6. Extraction of uranium from a 0.2M aqueous solution into 0.2M TiNA in toluene  
Solid line: single phase region

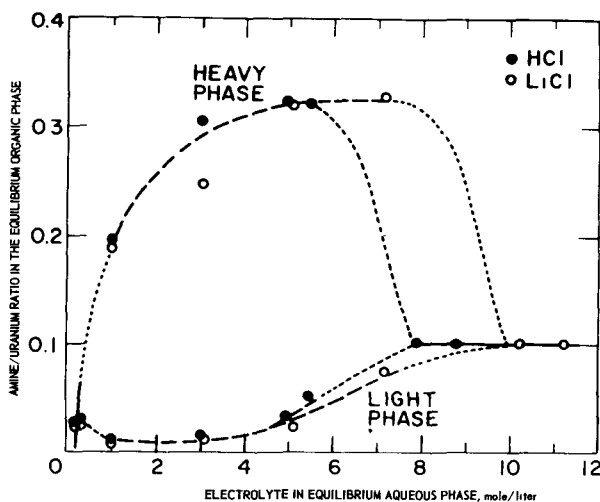


Figure 7. Amine-to-uranium ratio in the equilibrium organic phase  
Solid line: single phase region; dotted line: heavy phase

concentrations. The difference can be understood, however, on the basis of transfer of the acid, but not of the salt, into the organic phase, along with uranyl chloride, at higher acid concentrations in the aqueous phase. Analytical data on the amount of acid transferred from the aqueous acid solution show that the proton-to-amine ratio in the organic phase is essentially unchanged and equal to unity up to about 5 molar acid concentration. Beyond this acidity,

however, the concentration of hydrogen ion is higher than that of the amine, presumably amine hydrogen bichloride ion pairs being formed. Under such conditions, the mixing of the phases is favoured due to additional removal of simple amine hydrochloride ion pairs.

The sensitivity of systems as regards splitting to the nature of the solvent seems to be more pronounced in the presence of uranium than in its absence. In toluene or xylene solutions, the branched-chain amine systems split, while in benzene they do not. Apparently, molecules of benzene are more effective in shielding and normal-chain amines interfere less with it.

This general picture of the miscibility gap is similar to that discussed in the previous section. Where the analytical data indicate only one species present, the organic phase is homogeneous. Both in this and the cases discussed earlier the gap prevails in a range where two different ion pairs coexist in equilibrium. We believe that the basic mechanism underlying third phase formation is similar in the two systems, both when uranium is present or absent.

#### ACKNOWLEDGEMENT

One of us (A. S. K.) gratefully acknowledges the many helpful discussions with the following colleagues at the Massachusetts Institute of Technology: John F. Byrum, Charles D. Coryell, John W. Irvine, Jr., and Philip J. Lloyd.

## REFERENCES

- Kertes, A. S., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **12**, 377 (1960).  
Kertes, A. S., and Halpern, M., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **19**, 359 (1961).  
Kertes, A. S., and Halpern, M., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **20**, 117 (1961).  
Halpern, M., Kim, T., Kertes, A. S., and Li, N. C., *Canadian J. Chem.* **42** (1964).
- Kertes, A. S., and Habousha, Y. E., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 1531 (1963).
- Kertes, A. S., *J. Inorg. Nucl. Chem.* (in press).
- Högfeldt, E., Bolander, B., and Fredlund, F., *Proceedings 7th International Conference on Co-ordination Chemistry, Stockholm 1962; Trans. Roy. Inst. Technol. No. 224* (1964).
- Philbrick, F. A., *J. Amer. Chem. Soc.*, **56**, 2581 (1934);  
Bellamy, L. J., and Williams, R. L., *Proc. Roy. Soc., A* **254**, 119 (1960).
- Pohl, H. A., Hobbs, M. E., and Gross, P. N., *J. Chem. Phys.* **9**, 408 (1941).
- Davis, M. M., *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 3623 (1962).
- Verstegen, J. M. P. J., and Ketelaar, J. A. A., *J. Phys. Chem.* **66**, 216 (1962).
- McDowell, W. J. and Allan, K. A., *J. Phys. Chem.*, **63**, 747 (1959).
- Fuchs, O., and Wolf, K. L., *Dielektrische Polarisation*, Akad. Verlag, Leipzig, (1935); Ostwald, W., *Kolloid Ztsch.* **45**, 56 (1928).
- Bodenseh, H. K., and Ramsey, J. B., *J. Phys. Chem.* **67**, 140 (1963).
- Hyne, J. B., *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 304 (1963).
- D'Aprano, A., and Fuoss, R. M., *J. Phys. Chem.* **67**, 1722 and 1871 (1963).
- Denison, J. T., and Ramsey, J. B., *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 2615 (1955); Fuoss, R. M., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.* **45**, 807 (1959).
- Lindenbaum, S., and Boyd, G. E., *USAEC report ORNL 3320* (1962).
- Herbrandson, H. F., Dickerson, Jr., R. T., and Weinstein, J., *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 4046 (1954).
- Friedman, H. L., *J. Phys. Chem.*, **66**, 1595 (1962).
- Bizot, J., and Tremillon, B., *Bull. Soc. Chim. France*, **122** (1959).
- Ryan, J. L., *Inorg. Chem.* **2**, 348 (1963).
- Keder, W. E., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **24**, 561 (1962).

## ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/755 Israël

## Lacune de miscibilité dans des systèmes d'extraction fondés sur les alkylamines

par A. S. Kertes et Y. E. Habousha

Dans les processus d'extraction avec des amines à longue chaîne dilués par des hydrocarbures aliphatiques, il se forme souvent une troisième phase (deuxième phase organique). Des systèmes quaternaires (amine tertiaire-diluant-eau-acide chlorhydrique) et des systèmes quinquaires contenant du chlorure d'uranyle, ont été étudiés.

Quand des solutions d'amines dans des hydrocarbures aliphatiques sont équilibrées avec des volumes égaux d'acide chlorhydrique de concentration croissante, il existe une valeur critique inférieure de la concentration d'acide à laquelle la phase organique en équilibre se divise en deux pour former une troisième phase. Il existe également une concentration critique supérieure qui provoque la disparition de la troisième phase ou empêche sa formation. La miscibilité-immiscibilité des deux phases organiques en équilibre est réversible.

Ce phénomène d'une lacune de miscibilité dans un système conjugué de deux phases ne paraît pas être lié à la constante diélectrique ou au moment dipolaire du diluant, car dans les hydrocarbures aromatiques la phase organique reste homogène pour toutes les concentrations de l'acide. Des calculs fondés sur la notion du paramètre de solubilité ont permis une différenciation quantitative entre les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques comme diluants mais n'ont pas ex-

pliqué les différences observées entre divers hydrocarbures aliphatiques. On constate une corrélation entre la polarisabilité des mélanges de diluants amines et la miscibilité, l'immiscibilité étant favorisée par une polarisabilité molaire plus élevée.

L'examen de la croissance et de la décroissance de la troisième phase dans le système trionylamine-hexane en fonction de la concentration de l'acide, de la composition des phases en équilibre, et de leur conductibilité spécifique a montré que la formation de la troisième phase est accompagnée d'une réaction chimique aboutissant à la formation d'espèces chargées.

Un excès d'acide chlorhydrique au-dessus de la quantité nécessaire pour la formation du sel neutre d'amine produit le dédoublement de la phase organique homogène. Si la quantité d'acide transférée de la phase aqueuse est le double de la concentration totale de l'amine, la phase organique redevient homogène. Le dichlorure  $AmHCl.HCl$  se forme quand le rapport acide/amine est supérieur à l'unité. L'ion dichlorure ne peut être libre, mais doit exister dans la solution organique sous forme d'une paire d'ions étroitement liée au proton. Les mesures conductométriques semblent indiquer qu'en effet le sel neutre de l'amine ainsi que le «dichlorure» sont des espèces peu conductrices, et qu'il y a d'autres espèces chargées dans la phase organique pour toute la gamme d'acidité dans laquelle il existe une lacune de miscibilité. On suggère que ces espèces chargées sont formées par l'association d'un seul ion avec le dipole d'une paire d'ions, et qu'elles sont intermédiaires de la formation des quadrupoles du dichlorure.

Dans les hydrocarbures aromatiques, le chlorhydrate de l'amine représente une paire d'ions partagée par le solvant ou bien séparée par le solvant. Il est donc différent de l'état du soluté dans les hydrocarbures aliphatiques, qui sont des non-solvatants parfaits.

A/755 Израиль

### Недостаток смешиваемости в экстракционных системах, основанных на алкиламинах

А. С. Кертес, И. Э. Хабуша

В процессе извлечения с аминами с длинной цепочкой, разбавленными алифатическими углеводородами, часто образуется третья фаза (вторая органическая фаза). Изучались четвертичные системы (третичный амин — разбавитель — вода — соляная кислота) и пятеричные системы, содержащие хлорид уранила.

Когда растворы аминов в алифатических углеводородах находятся в равновесии с равными объемами соляной кислоты различной концентрации, существует низшая критическая концентрация кислоты, при которой органическая фаза делится на две, образуя таким образом третью фазу. Также существует высшая критическая концентрация, которая вызывает исчезновение третьей фазы или мешает ее образованию. Смешиваемость — несмешиваемость двух органических фаз в равновесии является обратимым процессом.

Это явление недостатка смешиваемости в системе, объединяемой двумя фазами, не связано с диэлектрической постоянной или дипольным моментом разбавителя, так как в ароматических углеводородах органическая фаза остается однородной для любой концентрации кислоты. Расчеты, основанные на концепции параметра растворимости, позволили провести количественную дифференциацию между алифатическими и ароматическими углеводородами, но оказались недостаточными для объяснения наблюдаемой разницы между различными алифатическими углеводородами. Определено взаимное соответствие между поляризуемостью смесей аминов-разбавителей и смешиваемостью, причем несмешиваемость оказывается предпочтительной для более высоких значений молярной поляризации.

Изучение увеличения и уменьшения третьей фазы в системе тринониламин-гексана в зависимости от концентрации кислоты, состава равновесных фаз и их удельной проводимости показало, что образование третьей фазы сопровождается химической реакцией, приводящей к образованию заряженных частиц.

Избыток соляной кислоты сверх необходимого количества для образования нейтральной со-

ли амина вызывает удвоение гомогенной органической фазы. Если количество кислоты, переведенной из водной фазы, в два раза больше общей концентрации амина, органическая фаза вновь становится однородной. Когда отношение кислота/амин становится больше единицы, образуется дигидрохлорид амина. Ион дихлорида не может оставаться свободным, а должен существовать в органическом растворе в виде пары ионов, непосредственно связанной с протоном. Измерения проводимости показывают, что в действительности нейтральная соль амина, а также дихлорид обладают малой проводимостью и что имеются другие заряженные частицы в органической фазе для всего диапазона кислотности, для которого наблюдается недостаток смешиваемости. Предполагают, что эти заряженные частицы образуются в результате соединения одного иона с диполем пары ионов и являются промежуточными при образовании четвертичного дихлорида.

В ароматических углеводородах гидрохлорид амина представляет пару ионов, разделяющих растворитель или разделяемых растворителем. Иначе обстоит дело с алифатическими углеводородами, которые являются прекрасными не-растворителями.

A/755 Israel

### Discontinuidad de miscibilidad en los sistemas de extracción basados en las alquilaminas

por A. S. Kertes y Y. E. Habousha

En los procesos de extracción mediante aminas de cadena larga, diluidas por hidrocarburos alifáticos, se presenta frecuentemente la formación de una tercera fase, la cual consiste en una segunda fase orgánica. Se han estudiado los sistemas cuaternarios (amina terciaria-diluyente-agua-ácido clorhídrico) y de cinco componentes, conteniendo cloruro de uranilo.

Cuando las soluciones de aminas en hidrocarburos alifáticos se equilibran con iguales volúmenes de ácido clorhídrico de concentración variable, existe una concentración crítica inferior de ácido en la cual la fase orgánica se separa en dos capas, dando lugar así a una tercera fase. Igualmente, hay una concentración crítica superior de ácido, que origina la desaparición de esta tercera fase, o evita su formación. La miscibilidad-inmiscibilidad de las dos fases orgánicas en equilibrio es reversible.

Aparentemente, este fenómeno de discontinuidad de la miscibilidad en el sistema de dos fases conjugadas no guarda relación con la constante dieléctrica o con el momento dipolar de diluyente, ya que en los hidrocarburos aromáticos permanece homogénea la fase orgánica durante todo el intervalo de acidez. Los cálculos basados en el concepto del parámetro de

solubilidad han permitido una diferenciación cuantitativa entre los hidrocarburos diluyentes alifáticos y aromáticos. Sin embargo, no han servido para explicar las diferencias observadas entre los diferentes hidrocarburos alifáticos. Se muestra una correlación entre la polarizabilidad de las mezclas amina-diluyente y la miscibilidad, estando favorecida la inmiscibilidad por los valores más altos de la polarizabilidad molar.

El examen del aumento y de la disminución de la tercera fase en el sistema trinonilamina-exano en función de la concentración de ácido, de la composición de las fases en equilibrio, y de su conductancia, indican que la formación de esa tercera fase está acompañada por una reacción química que da lugar a la formación de especies cargadas.

Un exceso de HCl por encima de la cantidad precisa para la formación del cloruro de amina, produce la separación en dos capas de la fase orgánica homogénea; cuando la cantidad de ácido transferido desde la fase acuosa alcanza el doble de la concentración

total de la amina, la fase orgánica recupera la homogeneidad. Se forma el diclorhidrato de amina cuando la relación ácido/amina es mayor que la unidad. El ion dicloruro no puede estar libre, pero ha de existir en la solución orgánica como par iónico fuertemente unido al protón. Las medidas conductimétricas sugieren que, efectivamente, tanto el clorhidrato de amina como el diclorhidrato de amina son especies débilmente conductoras, habiendo otras especies cargadas en la fase orgánica durante todo el intervalo de acidez en que existe la discontinuidad de la miscibilidad. Se sugiere que estas especies cargadas se forman por asociación de un ion simple con el dipolo de un par iónico, y son intermedias de la formación de los cuadripolos del dicloruro amina-hidrógeno.

En los hidrocarburos aromáticos, el cloruro de amina es un par iónico compartido con el disolvente, o separado de él. En ello se distingue del estado del soluto en los hidrocarburos alifáticos, los cuales no son disolventes ideales.

# Extraction studies on selected problems in reprocessing\*

By J. van Ooyen,\*\* R. Bac,\*\* M. Bonnevie-Svendsen\*\*\* and H. Eschrich\*\*\*\*

In connection with the reprocessing of uranium fuel at Kjeller, the chemistry of plutonium and ruthenium in nitric acid solutions was studied in order to furnish data for evaluation and improvement of Purex flow-sheet conditions, for plutonium purification and for the development of analytical methods. Both pure synthetic mixtures and plant solutions were used for the experiments. Besides conventional extraction procedures, reverse phase chromatography, or to be more descriptive, extraction chromatography [1], was extensively applied.

## EXTRACTION CHROMATOGRAPHY\*\*\*\*

The characteristic feature of extraction chromatography is the application of an organic extractant supported by an organophilic solid material as the stationary phase. Extraction chromatography combines the advantages of multiple extraction with the operational ease of chromatographic column techniques. In contrast to batch extractions, small differences in the extractability of solutes can be utilized for quantitative separation. As the investigations related to the Purex process the majority of our experiments were concerned with the TBP-nitric acid system. The stationary phase was purified undiluted TBP, supported on kieselguhr (Hyflo Super-Cel or Celite 535), which had been made hydrophobic by treatment with dimethyldichlorosilane. In some cases, chlorinated or fluorinated organic polymers were used as a support. The amount of TBP adsorbed by the column filling depends on the nature of the supporting material and on the packing technique and history of the column. It ranges from 0.6 to 0.9 ml per gram dry support if the wet packing technique is used. The free column volume (FCV) was found to be 37-55% of the total column volume. If not otherwise stated the column dimensions were *ca.*  $3.5 \times 120$  mm. The desired flow-rate was obtained by application of pressure. For experiments not at room temperature, columns provided with a jacket for cooling liquid circulation were employed.

\* Work carried out at Kjeller, Norway, as a joint project of the Norwegian Institutt for Atomenergi (IFA) and Reactor Centrum Nederland (RCN).

\*\* Reactor Centrum Nederland, Petten.

\*\*\* Institut for Atomenergi, Stockholm.

\*\*\*\* Extraction chromatographic experiments were carried out with the assistance of I. Hundere and V. Martini.

## STUDIES ON PLUTONIUM VALENCY STATES

One of the main problems in isolating plutonium by solvent extraction processes is the adjustment and complete conversion to the desired valency state. The available experimental and theoretical knowledge of the rather complicated equilibrium conditions between the various complex and oxidation states of plutonium makes it possible to explain most experimental results but not to predict the influence of all variables (such as temperature treatment, concentrations, impurities, etc.) in process streams. Therefore, experimental studies are needed, starting with pure oxidation states and gradually proceeding to plant conditions. To facilitate such studies on Purex feed solutions our work concentrated on the preparation of pure unstabilized solutions of  $\text{Pu}^{\text{III}}$ ,  $\text{Pu}^{\text{IV}}$  and  $\text{Pu}^{\text{VI}}$  and on selective methods for analysis of these species. Owing to the low plutonium concentration (50-100 mg/l) and interference from macrocomponents,

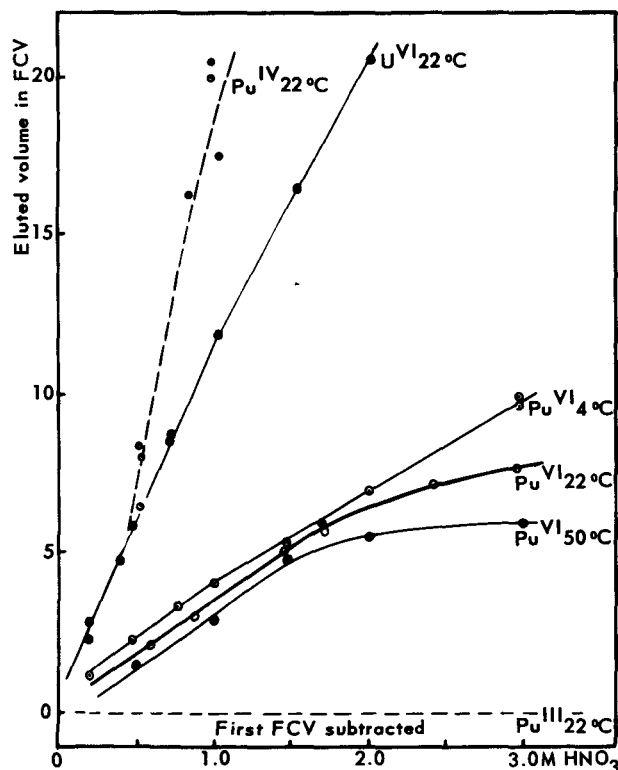


Figure 1. Peak position for plutonium(IV), plutonium(VI) and uranium(VI) dependence on  $\text{HNO}_3$  concentration



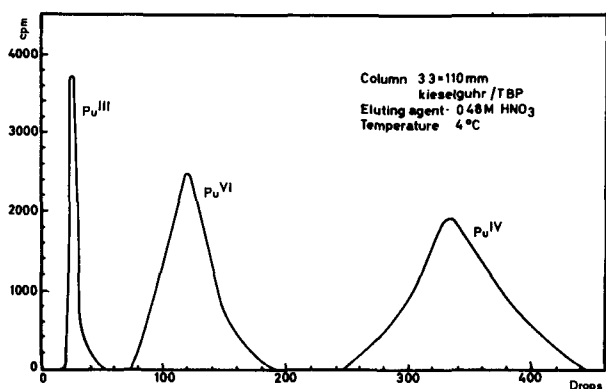


Figure 2. Elution curves for plutonium(III), plutonium(IV) and plutonium(VI)

spectrophotometric and electrochemical methods cannot be used with our feed solutions. Chemical methods, such as selective extraction combined with alpha counting might be used. However, addition of chemicals (reagents, solvents, chelating agents) or even dilution may influence the equilibrium between the different valency states so that the results are not necessarily representative of the original composition of the sample. Therefore, to control the influence of all additives, pure unstabilized oxidation states are required. The other alternative, non-specific small-scale tests by batch extraction with TBP, avoids these difficulties, but the average distribution coefficients obtained in this way give only rather incomplete information about the ratios of the different oxidation states. As reported by Siekierski and Gwóźdź [2], quantitative separation of  $\text{Pu}^{\text{III}}$ ,  $\text{Pu}^{\text{IV}}$  and  $\text{Pu}^{\text{VI}}$  is obtained if TBP-kieselguhr columns are used. The influence of experimental variables such as acidity and temperature on the separation of uranium and plutonium species were studied. Some results are shown in Figs. 1 and 2.

An example of the application of extraction chromatography for the preparation of unstabilized plutonium species is illustrated in Fig. 3.

$\text{Pu}^{\text{VI}}$  can be separated from a starting solution stabilized with 0.1M potassium bichromate either by elution of all  $\text{Pu}^{\text{VI}}$  prior to  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  with 0.2–0.5M  $\text{HNO}_3$  or by elution of the oxidant with 3–4M  $\text{HNO}_3$  before  $\text{Pu}^{\text{VI}}$  is eluted as a separate fraction.

$\text{Pu}^{\text{IV}}$  is isolated from a solution containing a mixture of the different Pu oxidation states.  $\text{Pu}^{\text{III}}$ , other inextractable components, and  $\text{Pu}^{\text{VI}}$  are removed by elution with 3M  $\text{HNO}_3$ . The retained  $\text{Pu}^{\text{IV}}$  is then eluted with approx. 0.5M nitric acid.  $\text{Pu}^{\text{III}}$  is prepared by reduction of  $\text{Pu}^{\text{VI}}$  with  $\text{U}^{\text{IV}}$  and elution with 1M  $\text{HNO}_3$ .

The unstabilized solutions of  $\text{Pu}^{\text{IV}}$  and  $\text{Pu}^{\text{VI}}$  (2–20 mg/l) were remarkably stable in 0.5–3M nitric acid at room temperature. After 50–100 days, 85–95% were found to be still in the original oxidation state. The stability of  $\text{Pu}^{\text{III}}$  is highly acid and temperature dependent. Above 25°C,  $\text{Pu}^{\text{III}}$  in 3M  $\text{HNO}_3$  was quantitatively converted to  $\text{Pu}^{\text{IV}}$  within a few hours.

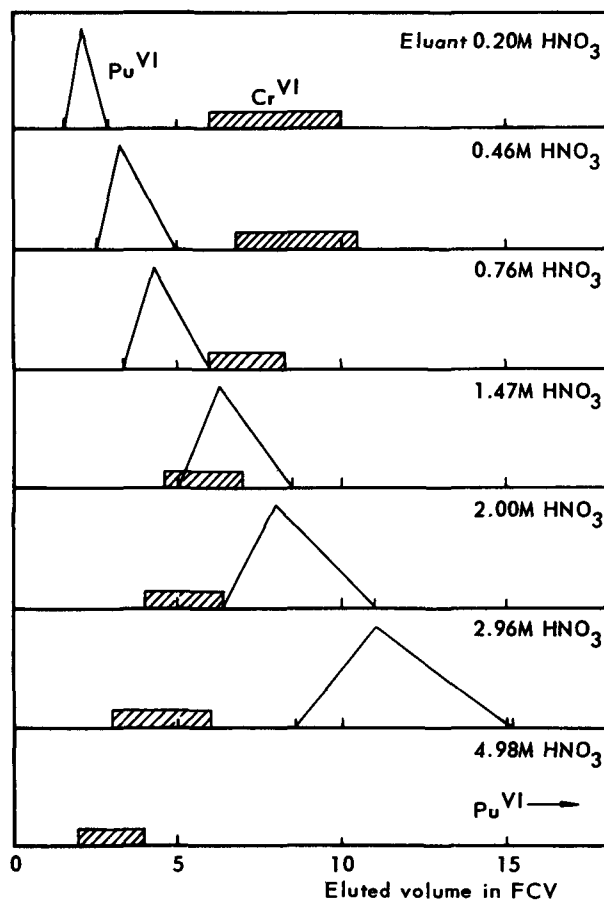


Figure 3. Schematic elution diagram for the separation of plutonium(VI) and chromium(VI)

The solutions were therefore stored at lower temperatures and moreover were kept at acidities below 1M. The solutions were used to test analytical methods. The well-known TTA (thenoyltrifluoroacetone) method [3] is based on extraction of plutonium after quantitative conversion to  $\text{Pu}^{\text{IV}}$  by redox treatment. Without redox treatment it can be used for selective analysis of  $\text{Pu}^{\text{IV}}$ , while a differentiation between  $\text{Pu}^{\text{III}}$  and  $\text{Pu}^{\text{VI}}$  is obtained by TTA extraction after oxidation without preliminary reduction of  $\text{Pu}^{\text{VI}}$ . Reliable results were obtained for  $\text{Pu}^{\text{IV}}$ , but for  $\text{Pu}^{\text{III}}$  and  $\text{Pu}^{\text{VI}}$  deviations up to 10–20% occurred.

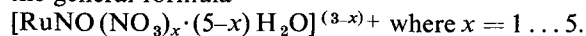
Extraction chromatographic analysis, e.g., separate elution of  $\text{Pu}^{\text{III}}$  and  $\text{Pu}^{\text{VI}}$  with 2–3M nitric acid and of  $\text{Pu}^{\text{IV}}$  after reduction, gave accurate reproducible results for all three species. No perceptible change of oxidation state occurred on the column. However, on proceeding from pure plutonium solutions to process feed solutions or to mixtures of  $\text{Pu}^{\text{IV}}$  and  $\text{Pu}^{\text{VI}}$  with uranyl nitrate, most of the plutonium was eluted apparently as  $\text{Pu}^{\text{III}}$ , directly after passage of the first free column volume. This fraction increased with decreasing temperature. There was no agreement with results from TTA-analysis. Further investigations proved that a photochemical reduction of uranium on the column produced sufficient  $\text{U}^{\text{IV}}$  to reduce most of the plutonium to  $\text{Pu}^{\text{III}}$ . The  $\text{Pu}^{\text{III}}$  fraction was reduced to less than

1% when the effect of light was excluded during the separation. The results were then reproducible and agreed with those from TTA-analysis. Apparently the influence of photochemically produced  $U^{IV}$  is not limited to column experiments. A similar but slower reduction of  $Pu^{VI}$  to  $Pu^{III}$  was observed in aqueous mixtures of the unstabilized plutonium species and in process feed samples. At higher acidities, where  $Pu^{III}$  is unstable, only  $Pu^{IV}$  was produced by this reaction. The effect of light seemed to be appreciably enhanced by traces of organic solvent. It is likely that many inconsistent results obtained in laboratory experiments with plutonium-uranium mixtures may be due to photochemically induced reactions.

#### STUDIES ON NITROSYLRUTHENIUM NITRATO COMPLEXES

A comparison of published results shows that no general agreement exists on the number, composition, equilibrium mole percentages and extraction characteristics of nitrosylruthenium species present in nitric acid solutions [4, 5, 6, *ibid.*, see further references].

Extraction chromatography seems to offer a suitable technique to elucidate some of the unsolved problems in the solution chemistry of ruthenium. The present study is confined to the extraction system  $H_2O$ - $HNO_3$ -TBP and nitrosylruthenium nitrate complexes of the general formula



The primary aim was to separate and identify the  $RuNO$  nitrate complexes which contribute to low decontamination of uranium and plutonium from fission ruthenium.

Paper chromatographic separations have enabled various nitrosylruthenium complexes to be classified and characterized by their  $R_f$  value [4, 7]. The cationic nitrosylruthenium nitrates have been separated by cation exchange column techniques [8, 5, 9, 10] and have subsequently been identified [5, 9, 10].

Separations of neutral and anionic nitrosylruthenium nitrates, which permit their analytical identification have not previously been reported. For our experiments thirty-five solutions of nitrosylruthenium nitrate complexes in 0.2–13M nitric acid (0.02–0.3M Ru), labelled with  $^{106}Ru$ , were prepared by the method suggested by Fletcher *et al.* [11]. The solutions, which were shown (by spectrophotometric measurements) to be free from  $Ru^{IV}$  and  $RuNO$  nitro complexes, were aged in the dark. The columns were 3–6 mm diameter and 50–120 mm long and purified TBP, supported on kieselguhr, was used as the column material. Ruthenium was determined by the method of Woodhead [12], and the nitrate determinations were carried out according to Hartley and Asai [13].

A systematic study of the migration rate of the various complexes as a function of the eluant concentration showed the possibility of isolating five different nitrosylruthenium species. Complex mixtures aged in nitric acid concentrations higher than 1M were diluted to a final nitric acid concentration of about 0.5M

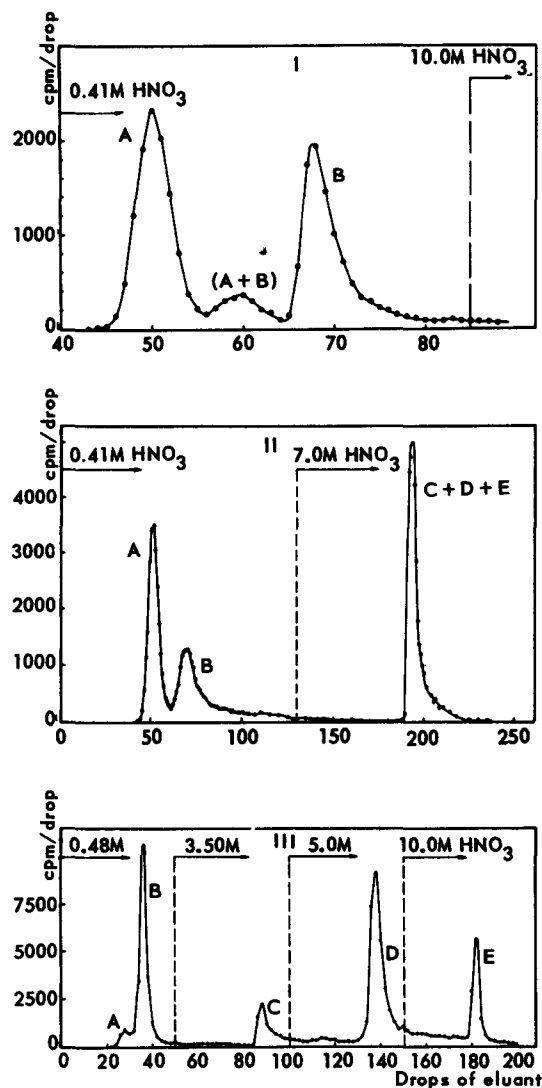


Figure 4. Separation of nitrosylruthenium complexes using TBP-kieselguhr columns

before they were added to the TBP columns. Application of 0.4–0.5M nitric acid as eluting agent resolves the complex mixture into three well-defined bands. The band containing the inextractable complex group A moves unretained through the column, closely followed by the less extractable complex B [Fig. 4(I)] while the third band, containing the highly extractable nitrosylruthenium nitrates, remains fixed at the top of the column. The experimental data for the curves in Fig. 4 are shown in Table 1.

The strongly retained complexes can be eluted separately by washing the column successively with 3.5M  $HNO_3$  (elution of complex C), 5.0M  $HNO_3$  (elution of complex D) and 10M  $HNO_3$  (elution of complex E) [Fig. 4(III)].

The TBP-extractable complexes C + D + E can easily be stripped by  $HClO_4$  or  $HNO_3$  stronger than 7M [Fig. 4(II)], partly separated by eluting with 6M acetic acid or 0.4M oxalic acid and slowly eluted by

Table 1. Experimental conditions on separation of nitrosylruthenium nitrato complexes (cf. Fig. 4)

Diagram No.	Column size mm	Temp. t °C	Flow drops/min	Sample vol. $\mu$ l	Ru conc. M	HNO <sub>3</sub> ageing conc. M
I	3.8 × 132	21	5	25	0.025	3.68
II	4.0 × 120	4	5	50	0.07	3.50
III	3.7 × 70	22	6	25	0.03	9.58

0.5M HNO<sub>3</sub> containing 0.1M NaNO<sub>2</sub>. It is noteworthy that the highly extractable nitrosylruthenium nitrato complexes cannot be removed from the column by washing with 0.5M HNO<sub>3</sub> + 5.5M NaNO<sub>2</sub>, 6M HCl, 6M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> or 6M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. The relative mole percentages of nitrosylruthenium nitrates at equilibrium in nitric acid solutions at 22 °C were evaluated from a large number of column elution experiments. The results obtained are listed in Table 2.

The identification of the separated nitrosylruthenium nitrato complexes by determination of the mole ratio of nitrate to ruthenium in each of the individual complexes raises the problem as to whether it is possible to remove completely the excess nitric acid without risking a change in the original complex composition. Conversion rate measurements of the extractable ruthenium species in the system TBP-H<sub>2</sub>O and investigation of the displacement of nitric acid by water on TBP columns indicated that this problem can mainly be overcome by carrying out the separations rapidly at low temperature. As complex E appears to represent the nitrosylruthenium complex which is most extractable in TBP, its identification was of special importance. An aliquot (0.25–0.5 ml) of the RuNO complex mixture, aged in 7.3M HNO<sub>3</sub> (0.3M Ru) was diluted to a final nitric acid concentration of 5M and rapidly cooled. The solution was introduced into a TBP column maintained at 0–4 °C. After removal of the complexes A, B, C and D by 5M HNO<sub>3</sub> the column was rapidly washed with cold distilled water until the pH value of the effluent approached that of the distilled water used. The

complex E was stripped by washing the column with 0.2–1M KOH solution (or NaOH) and collected as separate fraction. Analysis of this fraction for ruthenium and nitrate resulted in the identification of complex E as a tetranitrato nitrosylruthenium complex. The complexes C and D were separated as described above [see also Fig. 4(III)]. The fraction containing complex C and D, respectively, was diluted to 0.5–1.0M HNO<sub>3</sub> at 0 °C and reabsorbed on a new TBP column. After removal of the nitric acid from the column by exhaustive washing with cold distilled water, the respective complex was stripped with a 1M potassium hydroxide solution and analysed. The complexes A and B were first removed jointly from the extractable complexes on a TBP column, and then separated by the cation exchange column procedure described by Wallace [5]. The NO<sub>3</sub>:Ru ratios found for the five separated nitrosylruthenium nitrato complexes are shown in Table 2.

In the solutions investigated, neither uncomplexed nitrosylruthenium nor pentanitrato nitrosylruthenium could be detected. Complexes B and C were shown to be isomers of dinitrato nitrosylruthenium.

#### DEVELOPMENT OF A CHROMATOGRAPHIC PUREX PROCESS

Extraction chromatography with TBP as stationary phase was considered as a possible technique to design an effective one-cycle laboratory process for the recovery of high-purity plutonium and uranium from solutions of irradiated uranium fuel.

Table 2. Data on nitrosylruthenium nitrato complexes Mole percentages of complexes at equilibrium(22 °C)

HNO <sub>3</sub> ageing conc. M	A	B	C	D	E
0.5	83%	9%	6%	1.5%	0.5%
1.0	69	16	11	3	1
2.0	48	26	16	8	2
3.0	34	31	18.5	14	2.5
4.0	24	32	19.5	20	4.5
5.0	17	30	19	26	8
6.0	12	28	18.5	30	11.5
7.0	9	24.5	17.5	34.5	14.5
8.0	6	22	17	38	17
9.0	4.5	18	17	41.5	19
10.0	4	13.5	16.5	45	21
Mole Ratio NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /Ru	0.89 ± 0.06	1.68 ± 0.05	2.04 ± 0.06	2.92 ± 0.06	4.00 ± 0.08
Complex: Ru(NO)	Mono-nitrato	Dinitrato	Dinitrato	Trinitrato	Tetra-nitrato

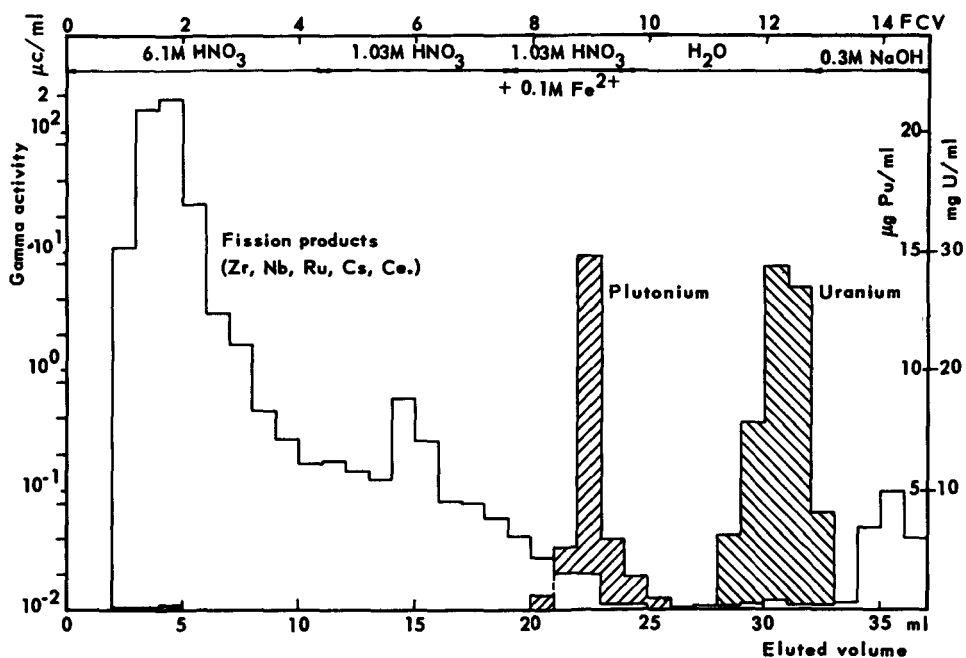


Figure 5. Elution behaviour of uranium, plutonium and fission products in a chromatographic "Purex Process" experiment

In order to establish optimum operation conditions the elution behaviour of uranium, plutonium, fission and corrosion products as a function of the eluant ( $\text{HNO}_3$ ) concentration, flow-rate, temperature ( $4\text{--}75^\circ\text{C}$ ), solid support and uranium loading of the TBP phase was systematically studied. Test runs with different plant feed solutions showed clearly that suspended particles and zirconium–niobium had to be removed as completely as possible before passing the feed through the TBP column. In the search for a combined filtration–decontamination step, the sorption of uranium, plutonium and fission products on asbestos was studied and the sorption of these radionuclides on silica gel reinvestigated. Small columns filled with asbestos or silica gel (Merck. 100–140 mesh) removed 50–70% of the total zirconium and niobium present in the feed solutions. Both materials had been pretreated by repeated washing with 6M nitric acid at  $80\text{--}90^\circ\text{C}$  and with water at room temperature. The amount of zirconium and niobium passing unadsorbed through the asbestos or silica gel bed seems to be reversibly extracted by TBP, and could almost quantitatively be stripped from the TBP phase by dilute nitric acid (approximately 1M). In all column extraction experiments ruthenium was strongly retained by the stationary TBP while zirconium and niobium in the ratio 1:2 to 1:5 were irreversibly adsorbed on the supports. Raising the temperature to the TBP column results in an increased loss of plutonium to the fission product fraction (waste). The results of these preliminary investigations served as a basis for the final development of the following simple chromatographic process.

The feed solution of irradiated uranium is adjusted to 6M in nitric acid and 0.1M in sodium nitrite. After

standing for 24 hours, the solution is filtered at a flow rate below  $1\text{ ml/cm}^2\text{ min}$  through a silica gel column provided with a thin top layer of asbestos. When the solution is level with the asbestos filter, the silica gel column is washed with one column volume 6M nitric acid. The effluent from the silica gel column is introduced into the TBP column, which has been pre-equilibrated with 6M nitric acid. The amount of uranium loaded on to the column should not exceed 30% of the break-through capacity. After the sorption step most of the fission products and other impurities are eluted by washing the column first with 6M nitric acid and then with 1M nitric acid, using a flow-rate of  $2\text{--}4\text{ ml/cm}^2\text{ min}$ . Plutonium is then stripped with 1M nitric acid containing 0.05–0.1M ferrous sulphamate. Finally, uranium is recovered by washing the column with water (see Fig. 5). The stationary TBP phase is purified by washing the column with 0.3M sodium hydroxide (removal of residual ruthenium) followed by a water wash. By passing 1.2 column volumes of 6M nitric acid through the column it is reconditioned for the next run. All column operations are carried out at room temperature. The described process was used for reprocessing uranium which had been irradiated to 200–350 MWd/t and cooled for 250–300 days. Gross gamma decontamination factors of  $10^3\text{--}10^4$  have been obtained for the plutonium product and greater than  $5 \times 10^4$  for the uranium product. Almost complete recovery of uranium can be achieved. The yield of plutonium ranged from 95–99%. Contamination of the plutonium fraction by uranium or vice versa can easily be avoided by proper choice of the column dimensions, uranium loading and elution conditions. Different column sizes with a length to diameter ratio of about 25 have been employed. The process allows

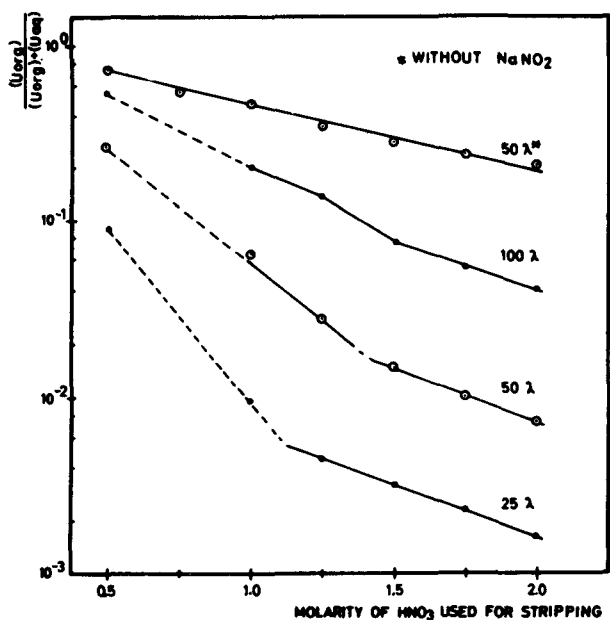


Figure 6. Stripping of uranium from 2 ml organic phase containing TTA-TBP-xylene-Shellsol with 3 ml nitric acid-nitrite solution. Amount of 30 vol % TBP in microlitres added to the organic phase is shown for each curve.

complete automatic control by continuous monitoring of the effluent concentrations by suitable in-line instruments, e.g., alpha-gamma monitors, X-ray absorption, fluorescence measuring devices.

Though good decontamination of uranium from fission products can be obtained, the chromatographic extraction process suffers from certain disadvantages, as for example the low capacity of the columns. It may be difficult to scale-up the process but, for reprocessing of small quantities of natural uranium or enriched uranium, it has obvious advantages.

#### ANALYTICAL SEPARATION OF URANIUM AND PLUTONIUM IN SAMPLES FROM THE TBP PHASE

A typical analytical problem in reprocessing is the determination of plutonium and uranium in the TBP phase. It appeared possible to obtain a quantitative separation of these elements by selective stripping of uranium using a TTA-TBP mixture to complex the plutonium. There is extensive literature on this

system [14], but little information about analytical applications. The plutonium is retained by 0.5M TTA-xylene. In the presence of TBP no plutonium losses were observed for aqueous acid concentrations up to 2.0M. Figure 6 illustrates the influence of acidity, nitrite addition (0.33M) and mole ratio of TBP:TTA (0.028-0.12 for 25-100  $\mu$ l) on uranium decontamination (2.5 mg U added). The synergistic enhancement of the uranium extraction is obvious, but it is difficult to explain why addition of nitrite improves the uranium decontamination by more than a factor 10. More data would be required for a quantitative treatment of this rather complicated system but the consequences for an analytical procedure are obvious. Of a 30 vol % TBP sample, an aliquot not exceeding 50  $\mu$ l is mixed with the TTA solution to give a 2 ml total volume. The uranium is stripped into 3 ml aqueous solution containing  $1.5 \pm 0.2M$   $HNO_3$  and 0.33M  $NaNO_2$ . Satisfactory separation of uranium and plutonium was obtained for our plant solutions.

#### PLUTONIUM EXTRACTION WITH QUATERNARY AMMONIUM NITRATES AND TERTIARY AMINES

The use of long-chain tertiary amines for extraction of plutonium from nitrate systems has in recent years been investigated in a number of laboratories. Long-chain quaternary ammonium compounds as extractants for plutonium are also known [15-18]. The properties of these extractants, however, have not been so well investigated as those of the long-chain amines.

A number of quaternary ammonium nitrates (QAN) was investigated in our laboratory. Commercially available quaternary ammonium halides were converted into the corresponding nitrates. In Table 3 the compounds are listed in groups according to the size of the various hydrocarbon groups bound to the ammonium nitrogen and to the difference in physico-chemical behaviour. Distribution coefficients ( $D$ ) for  $Pu^{IV}$  and  $U^{VI}$  were determined for 0.05M solutions of the various extractants in aromatic diluents. Initial aqueous concentrations were 70 mg/IU or 50 mg/IPu. The nitric acid concentration was 3M at equilibrium. In Table 3 a summary is given of typical average distribution data for the various groups. The compounds of groups (i) and (ii) were unfavourable as extractants due to high aqueous solubility and the tendency to form emulsions. Compounds of groups

Table 3. Quaternary ammonium nitrates as extractants

Average distribution coefficients between 3M nitric acid solutions (at equilibrium) and about 0.05M<sup>a</sup> extractant solutions.

Group	Cation structure <sup>b</sup>	$D_{Pu^{IV}}$	$D_{U^{VI}}$	$D_{Pu^{IV}} : D_{U^{VI}}$
(i)	Alkylpyridinium . . . . .	0.15	—	—
(ii)	Alkyl-trimethyl-ammonium . . . . .	—	0.05	—
	Alkylaryl-trimethyl-ammonium . . . . .	25	0.08	300
(iii)	Alkyl-dimethyl-aryl-ammonium . . . . .	50-430	0.05-0.15	1000-3500
(iv)	Trialkyl-methyl-ammonium . . . . .	1250	0.35	3500

<sup>a</sup>  $M$  = determined average molecular weight. <sup>b</sup> Alkyl =  $C_6-C_{16}$ .

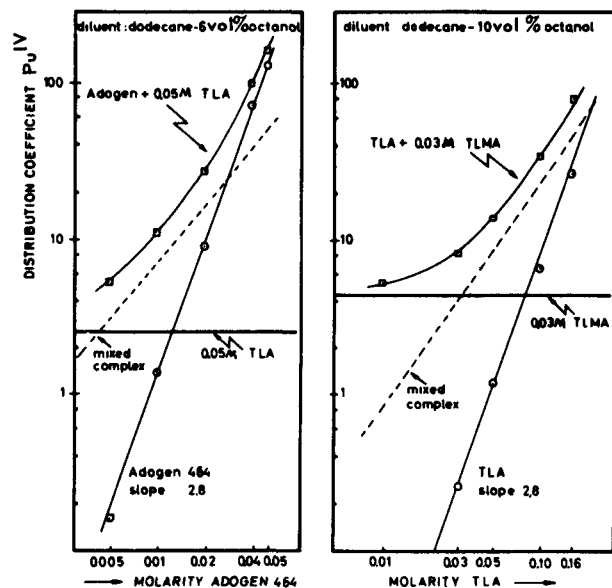


Figure 7. Extraction of plutonium(IV) from 3M nitric acid solutions by tertiary amine (TLA) and quaternary ammonium nitrates (Adogen 464 or TLMA) in aliphatic diluent

(iii) and (iv) were suitable extractants. Group (iv) showed the highest plutonium extraction coefficient and the best separation factors for plutonium and uranium.

For further investigations, two compounds of group (iv) were used, i.e., nitrate of Adogen 464\* and trilauryl-methyl-ammonium nitrate (TLMA). The latter compound was prepared in pure form in our laboratory. Log-log plots of  $D_{Pu^{IV}}$  versus extractant concentration for dilute solutions of the group (iv) QAN and trilaurylamine (TLA) showed identical slopes. For *o*- and *p*-xylene as diluents the slope was 2.0; for *n*-dodecane modified with 6–10 vol % *n*-octanol the slope was 2.8. It was found that mixtures of QAN and TLA in modified dodecane diluent showed values for  $D_{Pu^{IV}}$  which were significantly higher than the sum of the  $D_{Pu^{IV}}$  for both extractants separately. A possible explanation for this is the formation of a mixed complex of TLA and the QAN with  $Pu^{IV}$ .

If no interaction is assumed between the two extractants at the low concentrations employed and low organic plutonium loading, the extraction of  $Pu^{IV}$  by the mixture can be represented as:

$$D_{total} = D_{TLA} + D_{QAN} + D_{mc}$$

where  $D_{TLA}$  and  $D_{QAN}$  are the distribution coefficients due to complex formation by the components alone and  $D_{mc}$  the contribution due to mixed complex formation. Figure 7 shows log-log plots of  $D_{Pu^{IV}}$  in which either of the two extractants was varied in concentration, while the other was kept constant.  $D_{mc}$  had a slope which was very close to half the slope for solutions of either of the components alone. This is

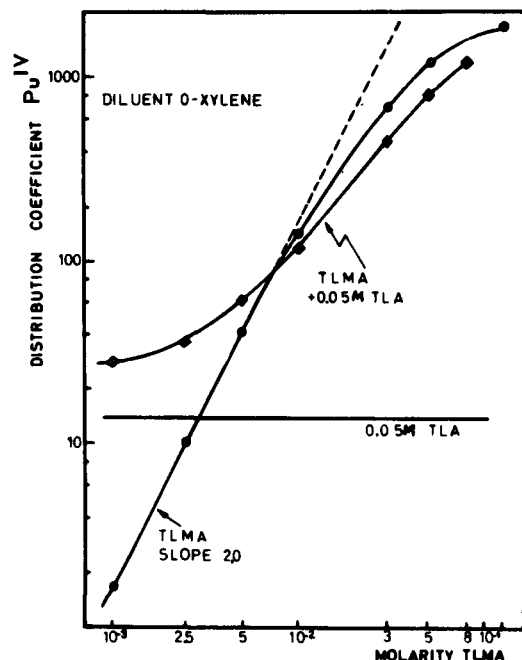


Figure 8. The extraction of plutonium(IV) from 3M nitric acid solutions by quaternary ammonium nitrate (TLMA) and tertiary amine (TLA) in aromatic diluent

in agreement with a mixed complex of plutonium which has the same number of ligands as the complexes with TLA or QAN alone, but with these ligands in the ratio 1:1.

In *p*- and *o*-xylene results were obtained which differed much from those in the aliphatic diluent. The mixtures of TLA with varying concentrations of the two QAN used, displayed normal behaviour at very low QAN concentrations (Fig. 8). At higher concentrations the extraction of  $Pu^{IV}$  by the mixtures was even lower than for solutions with identical concentrations of QAN alone. If TLMA in xylene was used as extractant,  $D_{Pu^{IV}}$  showed second order concentration dependence below 0.01M TLMA (Fig. 8). The curve flattened out at higher concentrations.

The following assumptions may explain the deviating curves obtained in xylene solutions:

- At concentrations above 0.01M QAN, part of the molecules are aggregated to polynuclear species;
- In a mixture of TLA and QAN, both extractants enter into mixed aggregates;
- Metal extraction capacity is dependent on free extractant molecules only.

A point should be mentioned concerning the practical importance of the mixed extractants described above. The QAN have some favourable features as extractants of plutonium [17]. The metal complexes, however, have in general a very limited solubility leading easily to third-phase formation. By blending the QAN with a suitable concentration of tertiary amine, the tendency to form third phases is substantially reduced. The better solubility due to mixed complex formation was experimentally confirmed using uranium(IV) nitrate solutions.

\* Product of Archer-Daniel-Midland Co., Minneapolis (Minn.), USA.

## REFERENCES

1. Hulet, E. K., Kjeller report KR-56 (1963).
2. Siekierski, S., and Gwózdź, Polish Academy of Sciences, report No. 168/V (1960).
3. Moore, F. L., and Hudgens, J. E., *Anal. Chem.*, **29**, 1767 (1957).
4. Fletcher, J. M., *et al.*, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **12**, 154 (1959).
5. Wallace, R. M., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **20**, 283 (1961).
6. Skavdahl, R. E., and Mason, E. A., USAEC report TID-16139 (1962).
7. Scargill, D., and Lyon, C. E., UKAEA report AERE-R 4292 (1963).
8. Kraak, W., Kjeller report KR-3 (1959).
9. Scargill, D., UKAEA, Harwell, private communication (1963).
10. Van Raaphorst, J. G., and Deurloo, P. A., Kjeller report KR-52 (1963).
11. Fletcher, J. M., *et al.*, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1**, 378 (1955).
12. Woodhead, J. L., UKAEA report AERE-R 3279 (1960).
13. Hartley, A. M., and Asai, R. I., *Anal. Chem.* **35**, 1207 (1963).
14. Healy, T. V., UKAEA report AERE-R 4191 (1962).
15. Weaver, B., and Horner, D. E., *J. Chem. Eng. Data*, **5**, 260 (1960).
16. Horner, D. E., and Coleman, G. F., USAEC report ORNL-3051 (1961).
17. Lopez, E., and Gehem, L., *Quaternary Ammonium Systems*, Proceedings of the Symposium on Aqueous Reprocessing Chemistry for Irradiated Fuels, Paris, pp. 147-165, ENEA (1963).
18. Goldschmidt, B., Regnaut, P., Prévot, I., Proceedings of the First International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, P/349, Vol. 9, p. 492, United Nations (1956).

## ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/758 Pays-Bas

## Etudes d'extraction relatives à certains problèmes de traitement des combustibles irradiés

par J. van Ooyen *et al.*

Le mémoire examine divers problèmes dans le domaine du traitement des combustibles, problèmes qui ont fait l'objet d'études dans le cadre d'un programme de recherches chimiques en relation avec le fonctionnement de l'installation de traitement des combustibles de Kjeller.

Un des procédés qui ont été largement appliqués est la chromatographie d'extraction. Ce procédé, qui combine les avantages de l'extraction multiple et la facilité d'exécution de la chromatographie sur colonne, permet une séparation nette avec de faibles différences d'extractibilité. Les colonnes utilisées contenaient une couche de tributylphosphate (TBP) sur un support inerte et hydrophobe. Ce procédé, qui a été employé pour obtenir une séparation analytique nette, convient également pour l'extraction normale à l'échelle de laboratoire.

Il a été employé entre autres pour l'isolation et la détermination séparée du plutonium trivalent, tétravalent et hexavalent. Des solutions non stabilisées et pures de ces substances dans l'acide nitrique ont été préparées et examinées. Une technique analogue a été utilisée pour le contrôle analytique des valences du plutonium dans une solution d'alimentation de l'usine de traitement.

La séparation de divers complexes nitrato extractibles de nitrosyl ruthénium a également été effectuée par chromatographie d'extraction. Les solutions de ces composés donnaient des bandes d'élution nettes, indiquant cinq fractions différentes. Le comportement pendant l'élution des substances extractibles par le TBP a été étudié en utilisant des acides différents. On a

pu obtenir des échantillons de substances extractibles qui ne contenaient pas d'acide nitrique. On décrit l'emploi de la chromatographie d'extraction pour la détermination de la teneur en ruthénium aisément extractible des solutions d'alimentation Purex.

Les données obtenues sur le comportement des différents éléments dans les colonnes d'extraction chromatographique ont permis d'élaborer un procédé chromatographique à cycle unique du type Purex. Un échantillon de solution d'alimentation a été introduit au sommet d'une colonne TBP. Deux concentrations différentes d'acide nitrique ont servi pour l'élution des produits de fission. L'élution du plutonium a été faite en milieu réducteur et l'uranium a été élué avec de l'eau légèrement acidifiée. Ce procédé de séparation rapide et facile a donné un rendement presque quantitatif en plutonium et en uranium, le facteur de séparation entre ces deux éléments et les produits de fission étant de l'ordre de  $10^4$ .

Les méthodes employées pour l'analyse de la phase TBP comprenaient la séparation de plutonium et d'uranium par ré-extraction sélective d'une solution TBP-TTA. L'influence des effets synergiques sur les conditions optimales de la séparation a été étudiée.

La partie suivante de l'étude concerne l'utilisation d'amines comme solvants d'extraction pour la purification du plutonium séparé dans le procédé Purex. Il a été constaté que les amines tertiaires sont d'excellents solvants d'extraction. Certains nitrates d'ammonium quaternaires se sont montrés encore plus efficaces pour l'extraction du plutonium. Plusieurs composés quaternaires ont été essayés comme solvants d'extraction. Des effets structuraux ont été constatés.

Quand on ajoute de petites quantités de certains composés quaternaires à une solution d'amine tertiaire, l'extraction de plutonium(IV) augmente considérablement. Il y a des signes de formation d'un complexe mixte et il se produit des effets synergiques. On examine l'utilité pratique de ces solvants d'extraction mixtes.

A/758 Нидерланды

## Изучение экстракции при решении отдельных проблем переработки топлива\*

И. ван Ойен *et al.*

В докладе рассматриваются различные вопросы, касающиеся переработки топлива, которые привлекли особое внимание при осуществлении химической части проекта, связанного с эксплуатацией кьеллерской установки по переработке топлива.

Одним из наиболее широко используемых на этой установке методов является эксплуатационная хроматография. Этот метод сочетает в себе преимущества хорошей экстракции и простоты в эксплуатации хроматографической колонны; он позволяет проводить резкое разделение, основанное на сравнительно небольшой разнице в экстракционных свойствах. Используемые колонки содержат пленку трибутилфосфата на инертной гидрофобной подложке. Метод был использован для четкого аналитического разделения и удобен для обычных экстракционных операций в лабораторном масштабе.

Частным случаем применения является изоляция и раздельное определение трехвалентного, четырехвалентного и шестивалентного плутония. Были получены и исследованы чистые нестабилизированные растворы этих веществ в азотной кислоте. Аналогичная методика была использована для аналитического контроля валентности плутония в растворе, поступающем в установку по переработке топлива.

Методом экстракционной хроматографии было проведено разделение различных экстрагируемых нитрозилрутениевых нитратных комплексов. Растворы этих соединений дают четкие слои элюирования, что указывает на существование пяти различных комплексных фракций. Было изучено элюирование экстрагируемых трибутилфосфатом веществ с использованием различных кислот. Образцы экстрагируемых веществ можно получить свободными от азотной кислоты. Описано использование экстракционной хроматографии для определения количества хорошо экстрагируемого рутения в растворах, поступающих на обработку по процессу пурекс.

Основываясь на результатах изучения поведения различных элементов в колонках с экстракционной хроматографией, удалось разработать одноциклический процесс типа пурекс. Проба раствора для переработки поступала в голову колонки с трибутилфосфатом. Продукты деления удаляли путем элюирования азотной кислотой двух различных концентраций. Плутоний вымывался в восстанавливающих условиях, а уран — в несколько подкисленной воде. Эта быстрая и простая процедура разделения

давала почти количественный выход плутония и урана, причем коэффициент разделения от продуктов деления был порядка  $10^4$ .

Методы анализа трибутилфосфатной фазы при переработке охватывают разделение плутония и урана селективной отгонкой из раствора ТБФ/ТГА. Изучено влияние синергистических эффектов на оптимальные условия разделения.

Следующая часть доклада связана с использованием аминовых экстрагентов для очистки плутониевого продукта, получаемого по методу пурекс. Установлено, что третичные амины являются вполне удовлетворительными экстрагентами. Некоторые четвертичные нитраты аммония оказались даже еще более эффективными для экстракции плутония. Установлены структурные эффекты.

Если в раствор третичных аминов добавляли небольшое количество некоторых четвертичных соединений, наблюдалось значительное увеличение экстракции четырехвалентного плутония. При этом наблюдается образование смешанного комплекса и происходит синергизм. Обсуждается значение этих смешанных экстрагентов.

A/758 Países Bajos

## Estudio de problemas de extracción en la regeneración de combustibles irradiados

por J. van Ooyen *et al.*

En la memoria se examinan varias cuestiones relativas a la regeneración de combustibles irradiados a las que se ha prestado especial atención en un trabajo de química relacionado con el funcionamiento de la instalación de regeneración de Kjeller.

Un método ampliamente utilizado por los autores consiste en la extracción cromatográfica. El método, que reúne las ventajas de la extracción múltiple y de la sencillez de ejecución de la cromatografía en columna, permite efectuar separaciones netas basadas en diferencias de capacidad de extracción relativamente pequeñas. Las columnas utilizadas contienen una película de fosfato tributílico (FTB) sobre un soporte de material inerte e hidrófobo. El método se ha utilizado para lograr separaciones analíticas y para ejecutar las operaciones normales de extracción en escala de laboratorio.

Una aplicación especial fue el aislamiento y la determinación por separado de plutonio trivalente, tetravalente y hexavalente. Se han preparado y estudiado soluciones puras y no estabilizadas de estas especies en ácido nítrico. Se ha aplicado un procedimiento análogo para el control analítico de las valencias del plutonio en la solución de alimentación de la instalación de tratamiento químico.

También se ha realizado por extracción cromatográfica la separación de varios complejos de nitrato



de nitrosil-rutenio. Las soluciones de estos compuestos dieron bandas de elución nítidas que indican la existencia de cinco fracciones complejas diferentes. Se ha estudiado, con ayuda de varios ácidos, el comportamiento en elución de las especies que se extraen con fosfato tributílico. Se han obtenido muestras de estas especies exentas de ácido nítrico. Se describe la aplicación de la extracción cromatográfica para determinar la cantidad de rutenio de elevado coeficiente de extracción, en las soluciones de alimentación del procedimiento Purex.

Sobre la base de los resultados relativos al comportamiento de varios elementos en las columnas de extracción cromatográfica se ha ideado un procedimiento tipo «Purex» de un solo ciclo. Por el extremo superior de una columna conteniendo fosfato tributílico se introdujo una muestra de solución madre, separándose los productos de fisión por elución con ácido nítrico de concentraciones diferentes. La elución del plutonio se realizó en ambiente reductor y el uranio se separó con agua ligeramente acidificada. Este rápido y sencillo procedimiento de separación dio un rendimiento casi cuantitativo de plutonio y uranio y el factor de separación de los productos de fisión fue del orden de  $10^4$ .

Entre los métodos aplicados para el análisis de la fase de fosfato tributílico en el proceso de regeneración, figura la separación de plutonio y uranio por re-extracción selectiva de una solución de fosfato tributílico-tenoiltrifluoroacetona. Se ha estudiado la influencia de los efectos sinérgicos en las condiciones óptimas de separación.

La parte siguiente de la memoria trata del empleo de aminas extractoras para la purificación del plutonio separado en virtud del procedimiento «Purex». Para este fin resultan muy apropiadas las aminas terciarias. La extracción de plutonio puede efectuarse con mayor eficacia aún mediante ciertos nitratos de amonio cuaternario. Se han ensayado varios compuestos cuaternarios para estudiar la posibilidad de emplearlos como agentes de extracción. Se han observado efectos estructurales.

El agregado de pequeñas cantidades de ciertos compuestos cuaternarios a una solución de amina terciaria favorece considerablemente la extracción del plutonio (IV). Hay indicios de que se forma un complejo mixto y de que ocurren fenómenos sinérgicos. Se estudia la importancia práctica de estos agentes de extracción mixtos.

# Czechoslovak laboratory-scale research in spent fuel reprocessing

By S. Havelka and M. Kyrš\*

Selected separation processes, suitable for spent fuel reprocessing, were investigated at the Nuclear Research Institute in connection with the future use of nuclear power in Czechoslovakia. Particular attention was paid to organic-solvent extraction (especially to organophosphates), sorption on phosphorus-containing ion exchangers, sorption and co-precipitation on a number of inorganic substances, and colloid formation. Recently research was started on separation by fluoride distillation. All these methods were studied on the laboratory scale and at tracer level.

This paper surveys only the research in this field carried out in our institute during the past two or three years. More attention has been given to the topics which were studied recently. In view of the limited scope of this review, however, it is not possible to deal with every detail and all as yet unpublished results will be published in the near future.

## LIQUID-LIQUID EXTRACTION

### Ketones

In extraction studies, work already in progress on some ketones was completed first [1]. Extraction of uranium, plutonium and the principal fission products (zirconium, strontium, ruthenium, caesium and cerium) by means of ketones of varying chain length has been studied [2-4]. The best decontamination factor ( $> 1500$ ) for separation of fission products from uranium was achieved using methylhexylketone when extracting under slightly acid-deficient conditions. For the medium mentioned, however, a distribution coefficient of only about 0.1 was obtained for uranium. Only methylcyclohexanone has a sufficiently high value ( $D_k \sim 1.0$ ), which could be convenient also from the economic point of view. Therefore, more detailed studies were carried out on nitric acid and uranyl nitrate distribution by equilibrium as well as by counter-current methylcyclohexanone extraction [5-9]. Results obtained showed no promise of improving the extraction process by this method and so further study of ketones was abandoned.

### Phospho-organic extractants

Greater attention has been paid to phospho-organic

extractants. The extraction of macro-amounts of nitric acid and uranyl nitrate and micro-amounts of the principal fission products (zirconium, niobium, ruthenium, cerium, yttrium, strontium, caesium) and plutonium (IV) was studied. Dibutylesters of methyl-, butyl-, isoamyl-, and phenyl-phosphonic acids, butyl-esters of dimethyl-, dibutyl-, and di-isoamylphosphonic acids and tributyl-, and trihexyl-phosphinoxides were used as extractants. The distribution coefficients of the respective components and their dependence on the concentration of macro-components ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaNO}_3$ ) were investigated. The extraction of uranyl nitrate and of fission products from acid-deficient solutions was also studied. In general, the distribution coefficients of all components increase in a known manner, i.e., in the order: phosphonates  $<$  phosphinates  $<$  phosphinoxides, where the respective increase is relatively small for nitric acid and caesium and largest for uranium and zirconium. The extraction efficiency increases also with increase in the number of carbon atoms in the alkyl chain; this effect, however, is less pronounced. Phosphinoxides were found to be the least suitable of all the extractants studied for practical purposes. The separation factors of uranium from fission products were not so good as when using phosphonates and phosphinates, while at the same time the chemical stability of phosphinoxides was poorer (spontaneous acidification of solutions occurred), their solubility in water was greater, and third phase formation occurred readily.

The salting-out effect is very great,  $5M$   $\text{NaNO}_3$  increasing the distribution coefficient of uranium with phosphonates and phosphinates by three orders of magnitude. However, in view of the high distribution coefficients for uranium, there is no reason at all to use salting-out agents for extractions by phosphinates; they need be used only in low concentrations ( $< 1M$ ) for extractions by phosphonates. The effect of nitric acid concentration on the extraction of uranium and fission products is similar to that of tributylphosphates. The best extractions are obtained in the ranges  $2-5N$   $\text{HNO}_3$ ,  $1-2N$   $\text{HNO}_3$  and about  $0.1N$   $\text{HNO}_3$  for phosphonates, phosphinates and phosphinoxides respectively. Table 1 gives by way of illustration some separation factors for the separation of uranium from fission products for various solvents, obtained with  $0.75M$  extractant from  $0.2M$  uranyl nitrate and  $5M$

\* Institute of Nuclear Research, Řež by Prague.

Table 1. Uranium separation factors from fission products for some organophosphates

Extractant	Cs	Sr	Y	Ce	Ru	Zr-Nb
(BuO)PO(Me) <sub>2</sub>	—	3,1.10 <sup>3</sup>	1,2.10 <sup>3</sup>	3,8.10 <sup>3</sup>	8,4.10 <sup>2</sup>	1,1.10 <sup>1</sup>
(BuO)PO(Bu) <sub>2</sub>	2,2.10 <sup>6</sup>	1,0.10 <sup>5</sup>	1,6.10 <sup>4</sup>	1,5.10 <sup>4</sup>	1,2.10 <sup>4</sup>	3,2.10 <sup>2</sup>
(BuO)PO(iAm) <sub>2</sub>	2,7.10 <sup>8</sup>	3,4.10 <sup>4</sup>	1,3.10 <sup>4</sup>	2,7.10 <sup>4</sup>	1,4.10 <sup>4</sup>	1,1.10 <sup>2</sup>
(BuO) <sub>2</sub> PO(Me)	4,7.10 <sup>5</sup>	1,5.10 <sup>4</sup>	2,2.10 <sup>3</sup>	4,7.10 <sup>3</sup>	4,1.10 <sup>3</sup>	1,8.10 <sup>2</sup>
(BuO) <sub>2</sub> PO(Bu)	6,5.10 <sup>5</sup>	6,5.10 <sup>4</sup>	2,1.10 <sup>4</sup>	2,5.10 <sup>4</sup>	1,6.10 <sup>4</sup>	4,6.10 <sup>2</sup>
(BuO) <sub>2</sub> PO(iAm)	7,5.10 <sup>5</sup>	1,8.10 <sup>4</sup>	6,5.10 <sup>3</sup>	1,3.10 <sup>4</sup>	8,2.10 <sup>3</sup>	6,1.10 <sup>2</sup>
(BuO) <sub>2</sub> PO(Ph)	5,5.10 <sup>5</sup>	5,7.10 <sup>3</sup>	5,2.10 <sup>1</sup>	6,6.10 <sup>3</sup>	4,5.10 <sup>3</sup>	5,7.10 <sup>1</sup>

Extractant 0.75M, aqueous phase: 0.2M UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 5M HNO<sub>3</sub>, no salting-out agent.

Me = methyl; Bu = butyl; iAm = isoamyl; Ph = phenyl; BuO = butyl-ester.

nitric acid solutions; no salting-out agent was used. For extractions from acid-deficient solutions of uranyl nitrate, the separation factors of the fission products are lower than indicated. For individual solvents the separation factors given are not the best achievable, and results can be improved by varying the extraction conditions (concentration of HNO<sub>3</sub>, UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NaNO<sub>3</sub>). The detailed results of the extraction of nitric acid, fission products, uranium(IV) and plutonium(IV) by the solvents in question are being prepared for publication. Collation of the results of plutonium(IV) extraction by phospho-organic compounds showed [10] that the relation between the extraction capacity of phosphates, phosphonates, phosphinates and phosphinoxides for plutonium(IV) and their structure can be expressed by the empirical linear formula

$$\log(q/q^0) = \rho \Sigma A$$

where  $q$  is the distribution coefficient,  $q^0$  being that of a standard solvent (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>2</sub>PO.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>;  $A$  corresponds to constants characteristic of individual substituents; and  $\rho$  is a constant dependent on the concentration of nitric acid in the aqueous phase. Similarly the free energy of uranium(VI) extraction from 1N HNO<sub>3</sub> by trialkylphosphates can be expressed by the Taft equation

$$\Delta F = 1057 - 2544 \Sigma \sigma + 120 \Sigma E_s$$

where  $\sigma$  represents inductive and  $E_s$  steric constants [11]. Having regard to the difficulties caused in the Redox process by hydrolytic products of tributylphosphate (TBP), the extraction of plutonium(IV) from nitrate and perchlorate solutions by a mixture of TBP and dibutylphosphoric acid (HDBP) in CCl<sub>4</sub>, as well as by a mixture of trihexylphosphin oxide (THPO) and HDBP in the same solvent, has been extensively investigated. In the Pu<sup>IV</sup>-HDBP-TBP system, the HDBP.TBP, PuNO<sub>3</sub>(DBP)<sub>3</sub>(HDBP)<sub>3</sub> and PuNO<sub>3</sub>(DBP)<sub>3</sub>(HDBP)<sub>2</sub>TBP complexes occur in addition to the well-known Pu(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.2TBP complex; in the Pu<sup>IV</sup>-HDBP-THPO system, besides the Pu(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.2THPO complex, the (HDBP)<sub>2</sub>.THPO, (HDBP)<sub>2</sub>.2THPO and PuNO<sub>3</sub>(DBP)<sub>3</sub>.HDBP.2THPO complexes also occur. The extraction constants for individual complexes and constants characteristic of two-phase

equilibria of HDBP in the systems studied have been determined, and the results will be published in due course.

The synergistic effect in the extraction of rare earths from chloride, nitrate, sulphate and phosphate solutions over a pH range of 2-8 has been studied [12]. It has been found that although it is possible to achieve considerably higher distribution coefficients for mixtures of TBP and TTA, the separation factors in these systems are only the same as, if not worse than, when using one extractant only. The effect of some water-miscible solvents on the extraction of rare earths in the presence of TTA was also investigated. It was found that in some cases these solvents increase the separation factor.

#### Aliphatic acids

Recently, a study of the possibilities of using aliphatic acids for extraction was started; for example, the extraction of uranium and some of the fission products (zirconium + niobium, strontium, yttrium, ruthenium, cerium, caesium) from an acid-deficient medium into a solution of palmitic acid in paraffin at 50°C. Provisionally, it can be said that the degree of deficiency strongly influences the distribution coefficient; and that that of caesium is surprisingly low as compared with that of sodium. Work on extraction with palmitic acid and stearic acid continues.

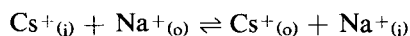
The mechanism of the extraction of zirconium by solutions of aliphatic acids in benzene has been thoroughly studied [13]. The best extractants for zirconium proved to be aliphatic acids with seven to nine carbon atoms in the chain. The separation of zirconium from rare earths by this method is based on the fact that rare earths are easily re-extracted from benzene solutions by Complexone solutions at pH 6, whereas the zirconium remains in the organic phase.

#### Caesium extraction

A number of studies were devoted to the extraction of caesium by benzene solutions of the following compounds: dipicrylamine, sodium tetraphenylborate, polyiodides, iodobismuthates and heteropolyacids [14, 15]. The process examined most fully was the extraction mechanism of alkali metals by a nitrobenzene solution of sodium dipicrylamine. It was found that the exceptionally high distribution coefficients for caesium attainable with nitrobenzene in all the systems mentioned can be explained by solvation of caesium ions with solvent molecules. The interaction of alkali metal ions with nitrobenzene decreases from caesium to sodium. It was confirmed both by extraction studies and by conductivity measurements that considerable dissociation of caesium dipicrylamine and other salts occurs in the organic phase, so that the formation of ion-pairs cannot account for the high extractability of caesium as some authors erroneously assume. The curves obtained by plotting distribution ratios against the main factors could have been interpreted on the hypothesis that in nitrobenzene dipicrylamine salts

behave as moderately strong electrolytes, and that their dissociation constants do not depend (within the range of concentrations studied) on the composition of the two phases.

In the systems investigated the separation factors for rubidium and caesium were to a great extent independent of the nature of the anions used for extracting caesium. The main process of caesium extraction in these systems can be written as



This reaction can always proceed when the organic phase contains enough anions to make the transfer of cations possible in the given electrostatic equilibrium requirements. It was concluded that the property a reagent must possess in order to promote the efficient extraction of caesium into the nitrobenzene phase is the ability to produce a relatively high anion concentration in the nitrobenzene phase even in the presence of water.

It was found further that for diluting nitrobenzene with a view to increasing some of its extractive properties, weakly polar solvents are most suitable, since the distribution coefficient for caesium in such mixtures decreases only slightly with increase in the concentration of a non-polar reagent. Moderately polar solvents, though they extract the caesium salts in question better when used alone, depress the distribution coefficient of caesium more strongly when mixed with nitrobenzene. The method of extracting caesium by means of a nitrobenzene solution of a dipicrylamine salt has been used also for concentrating and isolating caesium from natural waters and from rainwater.

#### Ruthenium complexes

The reactions of ruthenium(III), nitroso-ruthenium(III) and ruthenium(IV) compounds with polyphenols, naphthols, nitrosonaphthols and some of their sulphonated derivatives were investigated together with the possibility of separating ruthenium complexes formed in an acid medium, particularly from solutions of nitric acid [16]. The separation of these complexes by solvent extraction (by ethers, ketones, aromatic hydrocarbons, chlorohydrocarbons, TBP) showed that the distribution coefficients are relatively highest in the case of nitroso-ruthenium(III) complexes with naphthols. It was found that naphthol alone acted both as a complexing agent and as an extractant proper. Ruthenium can be extracted with good yields from  $10^{-9}$  to  $10^{-4}$  molar solutions in a naphthol-diluted nitric acid ( $\leq 1.5M$ ) system at  $98^\circ\text{C}$  into the nascent naphthol melt, particularly in the case of nitroso-ruthenium(III) compounds. The extraction of ruthenium by the same method in the presence of salting-out cations ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ) was also investigated. The considerable positive salting-out effect of uranyl ions is very useful for separating small amounts of ruthenium from solutions of uranium fuels; the optimum acidity of the medium was found to be in the region of  $0.2\text{--}0.5M$   $\text{HNO}_3$ . The distribution

ratios of  $\text{UO}_2^{2+}$  and other ions examined were very low, of the order of  $10^{-4}$ . The oxidizability by ceric ions of ruthenium in nitric acid solution was studied as a function of the complex state of ruthenium in nitrate solutions and of the duration and conditions of oxidation, with subsequent extraction of the  $\text{RuO}_4$  into  $\text{CCl}_4$ . This opens up in principle a possibility of determining different forms of ruthenium in nitrate solutions quantitatively.

#### Masking of zirconium and plutonium

Several studies dealt with the masking of zirconium and plutonium in the nitric acid medium during the extraction of uranium with TBP [17]. Several new masking agents, such as Arsenazo I, chromotropic acid, Tiron, pyrogallol and pyrogallolcarbonic acid were found to be effective besides oxalic acid, already used. Some of these reagents undergo chemical changes in the nitric acid medium; it is clear, however, that the reaction products are better masking agents for zirconium than the original compounds. This is especially true of Arsenazo I and pyrogallol.

#### Porous co-polymers of styrene-divinylbenzene with TBP

Attention was given also to a method for separating uranium from fission products, using a column filled with a porous co-polymer of styrene-divinylbenzene with TBP as the stationary organic phase. After the relationship between the distribution coefficients of nitric acid, uranium, zirconium-niobium, ruthenium and strontium and the concentration of  $\text{HNO}_3$  in the water phase had been determined, separations of uranium ( $0.1M$  solution) from micro-amounts of zirconium-niobium, ruthenium, strontium, caesium and cerium in  $5.3M$  nitric acid were carried out. No more than fifteen free volumes of the column were necessary to remove all the radio-activity. Uranium was separated quantitatively. The equilibrium capacity for uranium was  $40\text{mg}$  of uranium per gramme swollen co-polymer.

#### Zirconium sorption on silica gel from TBP solutions

In an investigation into the mechanism of zirconium adsorption on silica gel from benzene solutions of tributylphosphate, the main factors influencing the sorption were determined. The column arrangement of this sorption appeared to be a convenient method for final purification of uranium from the remaining zirconium. In this process the function of the silica gel is not limited to that of an inert water-carrier, or to adsorption of zirconium from the water phase contained in the gel pores; the gel has another important function based on a different type of sorption mechanism.

### ION EXCHANGE METHODS

#### Organo-phosphates and -phosphonates

The successful application of organophosphates in fuel recovery led us to study both organic and inorganic ion exchangers containing phosphorus in the functional group. Organic ion exchangers containing

—PO(OH)<sub>2</sub>, —PS(OH)<sub>2</sub> and —OPO(OH)<sub>2</sub> groups, with and without the addition of —OH or —COOH groups, were investigated. Several ion exchangers of this type were synthesized based on styrene-divinylbenzene co-polymers and formaldehyde polycondensates, or on polypropylene and polyvinyl alcohol carrier structures. Apparent dissociation constants of synthetic ion exchangers were determined which showed the ion exchangers with a —C—O—P bond to be strong acid katexes, and those with a —C—P bond to be medium acid katexes. Further sorptions of several monovalent to quadrivalent ions, including UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> and some fission-product ions (Ag<sup>+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, La<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>) from solutions of nitric acid of various concentrations and from acetate solutions of various pH were studied. An exploratory investigation into the influence of high concentrations of neutral salts on the sorption of uranyl ions, and into the influence of organic-water media on the sorption of UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> and La<sup>3+</sup>, was also carried out.

Ion exchangers of all types showed sufficient selectivity for the uranyl ion. The sorption capacity for this ion in nitric acid solution is sufficiently high. In a state of equilibrium, UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> sorption from 0.9M HNO<sub>3</sub> on polyphosphonium acids was relatively high, as a consequence of the presence of a strong coordination bond. Phosphoric acid polyesters gave still better results.

Studies of sorption from acetate solutions indicated that the selectivity of ion exchangers for the uranyl ion was dependent on the acetate concentration, on the pH and on the form of the ion exchanger. The maximum sorption of all types was found to lie in the pH range 3.5–4.5; the distribution coefficient of UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> in this region reached very high values, especially in the case of ion exchangers with the —PSOH group (of the order of 10<sup>4</sup>). Distribution coefficients of several bivalent ions were around 1–2 × 10<sup>2</sup>. The influence of the —OH group was demonstrated by the increased selectivity to trivalent cations, particularly in the case of α-hydroxymethyl polyphosphonic acid ion exchangers.

These and other relationships studied suggest the possibility of using ion exchangers with phosphorus in the functional group in an acid medium for the selective separation of UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> from several fission products. Polyesters of phosphoric acid proved to be better from this point of view than polyphosphonic acid derivatives. Apart from this application, these ion exchangers may be used also for the recovery of some of the scarcer elements from poor ores. For instance, on phosphorylated polyvinyl alcohol in 0.1–0.3M HNO<sub>3</sub> it is possible to separate several monovalent and bivalent ions from the uranyl cation or from certain trivalent elements. The distribution coefficients for macro-concentrations of individual elements in 0.2M HNO<sub>3</sub> reached the following values in comparable conditions: for bivalent elements, about 1; for Ag<sup>+</sup>, 10; for La<sup>3+</sup>, 60; for UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, 140; and for Th<sup>4+</sup>, 350. This ion exchanger was proposed for separating various mixtures in the analysis of pure uranyl salts,

for removing traces of uranium from pure salts of various bivalent elements, and for separating monovalent and bivalent elements from polyvalent ions. The possibility of concentrating and separating small amounts of uranium from diluted waste waters was also followed up. The separation of thorium from rare earths on the cation exchanger with a —PS(OH)<sub>2</sub> group, where there is no sorption of thorium either from the HNO<sub>3</sub> solution or from the acetate solution, is also very interesting. On the basis of these results, some analytical separation processes were worked out and there are even some prospects of separating thorium from monazite sand. The detailed results of these investigations are being prepared for publication.

#### Chromatographic separation of rare earths

Work on the chromatographic separation of rare earths in ion exchangers was directed towards increasing the efficiency of separation by using mixed solvents [18]. Mixtures of alcohols and water were used in elutions with α-hydroxybutyric acid. The separation factor increases up to a concentration of about 50 per cent of alcohol in the system, and thereafter decreases; it was established that the increase is connected with a decrease in the dielectric constant of the medium. This interaction, which leads to a decrease in the distribution coefficient and an increase in the separation factor, does not affect the sorption reaction itself in the ion exchanging phase, but decreases the degree of dissociation of rare earth compounds in the solution and hence the concentration of the form susceptible of adsorption, i.e., the rare earth ion. The differences in the dissociation constants of rare earth compounds were shown to increase with decrease of dielectric constant. Higher molarities of alcohol in the system adversely influence, through the hydrophilic ionex function groups, the sorption reaction itself in the ion exchanging phase, with consequent lowering of the separation factor. From this point of view, it is advisable to use aqueous solutions of compounds which at minimum molarity produce maximum decrease in the dielectric constant. Such compounds must accordingly possess maximum molecular weight. For compounds of about the same molecular weight, it was shown that the influence of the non-aqueous component decreases with the length of the chain and in the case of isomers is greater for those with branched chains.

#### Inorganic phosphates

The sorption properties of inorganic phosphates were also studied, especially those of zirconyl phosphate and uranyl phosphate, which may be presumed to possess high radiation stability. The scope of these studies included determination of the optimum conditions for preparing zirconyl phosphate and several uranyl phosphates with maximum capacity and convenient sorption properties. Some structural characteristics of these compounds in relation to their composition and thermal treatment, and the influence of these factors on their sorption properties, were investigated by chem-

ical analysis, thermogravimetry and spectroscopy. The dynamic desorption characteristics of uranium, plutonium, caesium, strontium, yttrium, zirconium–niobium, cerium and ruthenium from HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> and HClO<sub>4</sub> solutions were also determined. The shape of the curves obtained indicates that the best separations of fission products from uranium and plutonium will occur in an HNO<sub>3</sub> medium. Some fission products were successfully separated from uranium and plutonium. Zirconyl phosphate and some uranyl phosphates proved to be highly selective sorbents for plutonium(III). The distribution coefficients are also very high for plutonium(IV) in static conditions, but in dynamic conditions the capacity of these sorbents for Pu<sup>IV</sup> is relatively very low, and depends greatly on the acidity and on the presence of salts. The sorption mechanism of Pu<sup>IV</sup>, Th<sup>IV</sup> and Zr<sup>IV</sup> on uranyl phosphate was studied in greater detail, it being found that sorption is controlled by the solubility products of individual phosphates; the latter were calculated with due allowance for the origin of phosphate complexes in the aqueous phase. Some of the results have already been published; the bulk is being prepared for publication.

#### Inorganic sorbents for isolating caesium

Heteropolyacids, their salts and difficultly soluble ferrocyanides were also studied as inorganic sorbents for isolating caesium. Diacids were found to give higher yields and greater purity of preparates than triacids in co-precipitation [19]. Apart from caesium, the co-precipitation of rubidium and francium from a strongly acid medium using free heteropoly-acids was also investigated, and the laws governing the formation of salts with various alkali element contents were studied. Ammonium phosphotungstate was shown to be a good column filler for caesium adsorption [23, 11]. Caesium can be elutriated without failure of the sorbent using a solution of ammonium salts which may subsequently be removed either by heating or by treatment with a mixture of HCl and HNO<sub>3</sub>. The influence of heteropolyacid salts on Cs<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> and H<sup>+</sup> ion exchange was also studied. It was found that for acid solutions stronger than 3M HNO<sub>3</sub> the semi-empirical formula  $1/K_d = (0.002 \text{ NH}_4^+ L) (H+L)$  could be used for caesium sorption (and a similar equation for rubidium sorption), where  $K_d$  is the distribution coefficient for caesium and  $L$  the ion concentration in the aqueous phase in equilibrium. Data on the mechanism of the adsorption of other fission products on heteropolyacid salts were also obtained.

Caesium is also well adsorbed in columns filled with ferrocyanides of the heavy metals [19]. Ammonium nitrate or nitric acid can be used for elution when ferrocyanide is oxidised to ferricyanide. After washing out with a suitable reducing agent, the column can be prepared for a further cycle in which its adsorption properties are much the same as before. Ferrocyanides of copper and zinc proved to be more suitable than others for the easy elution of caesium.

#### SORPTION ON HYDROXIDES OF IRON(III), MANGANESE(IV) AND TIN(IV)

In the field of sorption, the adsorption of the most important fission products (<sup>137</sup>Cs, <sup>90</sup>Sr, <sup>144</sup>Ce, <sup>90</sup>Y, <sup>106</sup>Ru, <sup>95</sup>Zr) on hydroxides of Fe<sup>III</sup>, Mn<sup>IV</sup> and Sn<sup>IV</sup> was studied [24]. The mechanism of the sorption process was also investigated theoretically. It was found that sorption on insoluble hydroxides proceeds through ion exchange mechanism and is subject to the law of mass action. Insoluble hydroxides are regarded as polymeric compounds containing in their structure weak acid hydroxyl groups; in the sorption of cations their hydrogen ion is exchanged for the adsorbed cation, whereas in anion sorption the whole hydroxyl group is exchanged for the adsorbed anion. The adsorbed ion is bound with the insoluble hydroxide by the same sort of bond as occurs in complex compounds with oxygen ligands, so that sorption on insoluble hydroxides is in fact a particular case of complexing reactions. It was found that insoluble hydroxides contain hydroxyl groups with different capacities for taking part in sorption reactions. An experiment was carried out to test the mathematical interpretation of sorption equilibrium, starting from the law of mass action. Further, the effect of complexing anions on sorption equilibrium was studied. The results enabled the composition and stability constant of the sulphate complex of zirconium to be determined. Finally, the sorption properties of iron(III)–hydroxide transformed into phosphate to various extents were studied. A practical method of separating the fission products studied, both in static [2] and in dynamic [25] conditions was worked out.

In most cases the transition of adsorbed ions from solution to precipitate and *vice versa* can be controlled by adjusting the pH; only for the desorption of zirconium(IV) ions from manganese(IV) hydroxide was it necessary to use sulphuric acid as complexing agent. The sorption capacity on insoluble hydroxides of the fission products investigated decreases in the following order: <sup>95</sup>Zr ~ <sup>106</sup>Ru > <sup>144</sup>Ce ~ <sup>90</sup>Y > <sup>90</sup>Sr > <sup>137</sup>Cs; the sorption capacities of these fission products or groups vary sufficiently to make it possible to establish a pH at which cations with minimum capacity remain in solution.

#### ZIRCONIUM SORPTION STUDIES

Some studies were carried out also on zirconium sorption on silica gel from an aqueous medium [26]. In this case the sorption mechanism was found to be different for the following acidity ranges: 0.05–1N HNO<sub>3</sub>; 2N HNO<sub>3</sub>; 4–10N HNO<sub>3</sub>. Sorption on silica gel from a nitric acid medium in the presence of oxalic acid, Complexone III and Arsenazo I was also investigated. It was possible to use the data obtained for this system to work out the stability constants of the corresponding complexes. The stability constant of zirconium–Complexone III complex in 1M HNO<sub>3</sub> was found to be 10<sup>29</sup>, as compared to the fluctuating values of 10<sup>24</sup>–10<sup>22</sup> hitherto given in the literature. Oxalic acid proved to be the most suitable agent for eluting

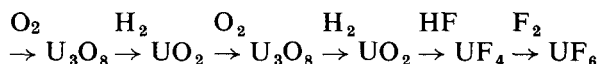
zirconium from a silica gel column, inasmuch as it makes for more rapid formation of complexes with zirconium than do other agents.

The behaviour of micro-amounts of zirconium in 2N HNO<sub>3</sub> medium in the presence of phenylarsenic acid was also studied. Zirconium is effectively adsorbed from this medium on the walls of glass vessels, glass powder, paraffin, activated coal and other sorbents. This kind of sorption may be used for the rapid separation of zirconium from other longer-lived fission products. The best desorption is achieved with 14M HNO<sub>3</sub>. For isolating zirconium from acid solutions containing no uranium, activated coal saturated with phenylarsenic acid proved the most effective of all the sorbents tested. In interpreting the results of this sorption study, the hypothesis that pseudoradiocolloids are formed in the system proved to be the most acceptable. Some results suggest that the formation of radiocolloids in this system occurs by radioisotope sorption not on inactive impurities from the water or glass, but on colloid particles, probably of phenylarsenic acid. If this hypothesis is substantiated, it will provide a case of a new type of radiocolloid lying between true radiocolloids and pseudocolloids. It was found further that micro-amounts of zirconium can be extracted from 5–10M HNO<sub>3</sub> virtually *in toto*, using benzene in the presence of phenylarsenic acid.

#### NON-AQUEOUS REPROCESSING

Apart from the aqueous processes described, attention was given also to the non-aqueous reprocessing of irradiated fuel, a volatile fluoride method

being developed. Reprocessing was aimed at the metallic uranium fuel, but some modification of the proposed scheme made it possible to reprocess even ceramic fuels based on oxides and carbides. The process can be described schematically as follows: metal uranium



Cycling is important for obtaining chemically active UO<sub>2</sub> which is suitable for hydrofluorination. A pulsed-fluid method was worked out for oxidation, reduction and hydrofluorination because very fine powders have to be handled. UF<sub>4</sub> → UF<sub>6</sub> fluorination was carried out in a flame reactor of a type similar to that described by Milford [28].

The separation of the volatile fluorides formed was based on absorption-distillation or on chemisorption-desorption. The UF<sub>6</sub> was absorbed in perfluorodimethyl cyclohexanone for analytical determination and for obtaining distillation curves. This method is suitable only for analytical and chromatographic purposes.

More attention was given to a promising industrial method of chemisorption-desorption of volatile fluorides on sodium fluoride and other alkali fluorides. The mechanism of the bond and decay [29] of the UF<sub>6</sub>.3NaF–UF<sub>6</sub>.2NaF complex in the temperature range 80–400°C was studied. A method for the analytical determination of F in all the materials used in the process [30] was worked out.

#### REFERENCES

- Vesely V., Beranová H., and Malý J., *The Extraction of Irradiated Uranium by Methylcyclohexanone*, Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, P/2100, Vol. 17, p. 162, United Nations (1958).
- Vesely V., Beranová H., Malý J.: Collection Czech. Chem. Commun. 25, 2622–9 (1960).
- Beranová H., Lenk R., Malý J., Vesely V.: Collection Czech. Chem. Commun. 27, 487–491 (1961).
- Kuča L., Collection Czech. Chem. Commun. 27, 2437 (1962).
- Šraier V.: Jad. energie 8, 274 (1962).
- Šraier V.: Collection Czech. Chem. Commun. 28, 36–45 (1963).
- Hornof O., Šraier V.: Collection Czech. Chem. Commun. 28, 2247 (1963).
- Havlíček E., Šraier V.: Collection Czech. Chem. 28, 2251–2256 (1963).
- Šraier V.: Collection Czech. Chem. Commun. 25, 427–34 (1960).
- Kuča L.: Collection Czech. Chem. Commun. 29, 102 (1964).
- Krtíl J. *et al.*, J. Inorg. Nucl. Chem. 19, 298 (1961); 22, 247 (1961); 25, 1069 (1963).
- Jeřábek V.: ÚJV Reports 1958–1964.
- Kyrš M., Selucký P., Pištěk P.: Ž. neorg. chim., in press.
- Kyrš M., Podešva S.: Ž. neorg. chim. 8, 499 (1963).
- Kyrš M., Podešva S.: Collection Czech. Chem. Commun. 27, 289 (1962).
- Konečný C.: Collection Czech. Chem. Commun. 27, 2596, 2878 (1962); 28, 340 (1963).
- Kyrš M., Caletka R., Selucký P.: Collection Czech. Chem. Commun. 28, 3337 (1963).
- Alexa J.: Dissertation, ÚJV 1964.
- Kouřim V., Rais J., Million B.: J. Inorg. Nucl. Chem., in press.
- Vesely V., Pekárek V.: J. Inorg. Nucl. Chem. 25, 697 (1963).
- Pekárek V., Benešová M.: J. Inorg. Nucl. Chem., in press.
- Kouřim V., Lavruchina A. K., Rodin S. S.: J. Inorg. Nucl. Chem. 21, 375 (1961).
- Krtíl J., Kouřim V.: J. Inorg. Nucl. Chem. 12, 367 (1960).
- Kolařík Z. *et al.*: Collection Czech. Chem. Commun. 25, 1000 (1960); 26, 1082 (1961); 27, 938, 951, 1333 (1962); 28, 1993, 2818 (1963); 29, (1964) in press.
- Kolařík Z., Krtíl J., Kouřim V.: To be published.
- Caletka R., Kyrš M.: Collection Czech. Chem. Commun. 29, 1150 (1964).
- Kyrš M., Caletka R.: Talanta 10, 1115 (1963).
- Milford R. P.: Ind. Eng. Chem. 50, 187 (1957).
- Peka I.: Collection Czech. Chem. Commun., in press.
- Peka I.: Collection Czech. Chem. Commun. 27, 2692 (1962).

## ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/760 Tchécoslovaquie

## Études de laboratoire sur le traitement chimique des combustibles irradiés en Tchécoslovaquie

par S. Havelka et M. Kyrš

Les problèmes de séparation liés au traitement chimique des combustibles irradiés ont été étudiés en laboratoire ces dernières années à l'Institut de recherche nucléaire de l'Académie des sciences de Tchécoslovaquie. Les méthodes suivantes ont été utilisées: extraction liquide-liquide, sorption sur des échangeurs d'ions organiques ou minéraux, coprécipitation, formation de radiocolloïdes et distillation des fluorures.

Dans le domaine de l'extraction liquide-liquide, on a systématiquement étudié les cétones, et en particulier l'extraction à contre-courant avec la méthylcyclohexanone, principalement en milieu peu acide. On a étudié, pour divers composés organiques contenant du phosphore, l'influence de la longueur de la chaîne et de divers groupements phosphorés sur la séparation de l'uranium et du plutonium des produits de fission. La formule linéaire de Taft s'applique bien à l'évolution de la capacité d'extraction des organophosphates neutres. On a également étudié l'effet synergique de l'extraction du plutonium(IV) (en systèmes d'organophosphates acides et neutres) et des terres rares (TBP, TTA, alcools inférieurs).

On a étudié également l'extraction de l'uranium des produits de fission à l'aide d'acides gras (C<sub>16-18</sub>) en présence de paraffine liquide, et le mécanisme de l'extraction du zirconium par des solutions benzéniques d'acides gras (C<sub>7-9</sub>) (formation de particules colloïdales dans la phase organique, coextraction de traces de radio-isotopes avec des quantités macroscopiques de zirconium). On a étudié l'extraction du césium par le nitrobenzène en présence de dipicrylamine, de polyiodures, d'iodobismuthate, de tétraphénylborate et d'hétéropolyacides, et l'extraction du ruthénium par des naphthols fondus et par le tétrachlorométhane. Divers agents d'addition permettent d'obtenir une meilleure séparation de l'uranium, du plutonium et du zirconium au cours de l'extraction par le TBP.

On a étudié la séparation de l'uranium et des produits de fission en phase aqueuse dans une colonne garnie de divinylbenzène polystyrène saturé de TBP, et la séparation du zirconium d'une phase organique (TBP dans du benzène) sur du silicagel saturé à l'eau.

Dans le domaine des échangeurs d'ions, on a étudié la séparation de l'uranium sur des échangeurs d'ions organiques en fonction des groupes phosphorés présents, ainsi que l'influence de l'addition de solvants organiques à la phase aqueuse sur la séparation des terres rares sur des échangeurs d'ions organiques. La sorption de l'uranium, du plutonium et de certains

produits de fission sur les phosphates de zirconyle et d'uranyle a été étudiée du point de vue du mécanisme. On a systématiquement étudié les hétéropolyacides comme sorbants sélectifs pour le césium ainsi que les ferrocyanures de métaux lourds, dont certains conviennent pour la sorption réversible du césium (sorption et désorption répétées du césium en régime dynamique sans dissociation du sorbant). On a étudié la sorption d'un certain nombre de produits de fission à vie longue sur les hydroxydes de fer, de manganèse et d'étain; les résultats ont été interprétés en supposant la formation de complexes de sorption.

On a étudié le comportement de traces de zirconium en solution acide (HNO<sub>3</sub> 2M) en présence d'acide phénylarsénique et d'Arsénazo III. On peut expliquer par la formation de radiocolloïdes la sorption anormalement élevée sur différentes surfaces à partir de ces solutions.

On a mis au point un procédé fondé sur la volatilité des fluorures et comprenant le traitement par FH de UO<sub>2</sub>, puis la fluoration de UF<sub>4</sub> en UF<sub>6</sub> dans un réacteur à flamme. Les fluorures ont été séparés par des méthodes fondées sur l'absorption-distillation ou la chimisorption-désorption. On explique le mécanisme de la réaction entre l'hexafluorure d'uranium et le fluorure de sodium.

A/760 Чехословакия

## Лабораторные исследования в области переработки облученного горючего в Чехословакии

С. Хавелка, М. Кирш

В течение последних лет в Институте ядерных исследований Чехословацкой академии наук в лабораторном масштабе изучались проблемы разделения урана, плутония и продуктов деления в связи с переработкой ядерного горючего. Исследовались следующие методы разделения: экстракция органическими растворителями, сорбция органическими и неорганическими ионитами, соосаждение, образование коллоидов и отгонка фторидов.

В области экстракции органическими растворителями систематически изучались кетоны, было завершено подробное исследование противоточной экстракции метилциклогексаном в основном в системах с кислотным дефицитом. На ряде фосфорорганических соединений изучалось влияние длины углеродной цепи и различных функциональных групп, содержащих фосфор, на коэффициент отделения урана и плутония от продуктов деления. Успешно применено линейное соотношение Тафта для кор-



реляции экстракционных свойств нейтральных органофосфатов. Далее изучался синергический эффект в системах с  $Pu(IV)$  (кислые и нейтральные органофосфаты) и редкоземельными элементами (трибутилфосфат, ТТА, низшие спирты).

Изучалась экстракция урана от продуктов деления жирными кислотами ( $C_{16} - C_{11}$ ) в присутствии парафина при повышенных температурах и механизм экстракции циркония бензольным раствором жирных кислот ( $C_7 - C_9$ ) (образование коллоидных частиц в органической фазе, совместная экстракция следов металлов с макроколичествами циркония). Далее была исследована экстракция цезия нитробензолом в присутствии дипикриламида, полииодидов, иодида, висмута, тетрафенилбората и гетерополикислот, а также экстракция рутения расплавленными нафтолами и четыреххлористым углеродом ( $RuO_4$ ). Найдено несколько маскирующих веществ, улучшающих отделение урана, плутония и циркония при экстракции трибутилфосфатом. Проводились опыты по отделению урана от продуктов деления водной среды в колонке с насадкой из полистиролдвинилбензола, насыщенного трибутилфосфатом, и отделению циркония из органической фазы (трибутилфосфат в бензоле) на силикагеле, насыщенном водой.

В области ионитов изучалось отделение урана на органических ионитах, содержащих ионогенные группы с фосфором, и влияние добавок органического растворителя к водной фазе на отделение редкоземельных элементов на органических ионитах. Сорбция урана, плутония и некоторых продуктов деления на фосфатах циркония и уранила изучалась также с точки зрения механизма (значение растворимости). Ряд работ посвящен систематическому изучению гетерополикислот и их нерастворимых солей в качестве избирательных сорбентов цезия, а также ферроцианидов тяжелых металлов, среди которых найдены подходящие сорбенты для обратимой сорбции цезия (повторная сорбция и десорбция цезия в динамических условиях без разрушения сорбента). Исследована сорбция некоторых долгоживущих продуктов деления на гидроокисях железа (III), марганца (IV) и олова (IV) и полученные результаты объяснены с точки зрения гипотезы об образовании сорбционных комплексов.

Изучено поведение микроколичеств циркония в кислых растворах ( $2 M HNO_3$ ) в присутствии фениларсиновой кислоты и арсеназо-III. Аномально высокую сорбцию из этих растворов на свободных поверхностях можно объяснить образованием коллоидов. Разработан процесс, основанный на летучести фторидов, включая гидрофторирование  $UO_2$  и последующее фторирование  $UF_4$  до  $UF_6$  в реакторе. Разделение летучих фторидов осуществлялось методами, основанными на абсорбции-дистилляции или хемосорбции-десорбции. Объяснен меха-

низм реакции гексафторида урана и фторида натрия.

A/760 Checoslovaquia

## Investigación en escala de laboratorio efectuada en Checoslovaquia sobre el tratamiento de combustibles irradiados

por S. Havelka y M. Kyrš

Los problemas de separación concernientes el tratamiento de combustibles irradiados se han estudiado en escala de laboratorio en el Instituto de Investigación Nuclear de la Academia Checoslovaca de Ciencias. Se usaron los siguientes métodos: extracción líquido-líquido, sorción en cambiadores de ion orgánicos e inorgánicos, coprecipitación, formación de radiocoloides y destilación de fluoruros.

En el campo de la extracción líquido-líquido se hizo un estudio sistemático de las cetonas y se desarrolló una investigación más detallada de extracción en contracorriente con metil ciclohexanona, especialmente en medios ácido-deficientes. En varios compuestos organofosfóricos se investigó la influencia de la longitud de la cadena y de diferentes grupos funcionales conteniendo fósforo en la separación de uranio y plutonio a partir de productos de fisión. Se usó satisfactoriamente la relación linear Taft para la correlación de la capacidad de extracción de compuestos organofosfóricos neutros. Se hicieron estudios adicionales sobre el efecto sinérgico en la extracción de plutonio(IV) (sistemas organofosfóricos neutros y ácidos) y tierras raras (TBP, TTA, alcoholes inferiores).

Se estudiaron la extracción y separación de uranio a partir de productos de fisión por medio de ácidos grasos ( $C_{16-18}$ ) en presencia de parafina líquida y el mecanismo de la extracción de circonio por medio de disoluciones de ácidos grasos ( $C_{7-9}$ ) en benceno (formación de partículas coloidales en fase orgánica, coextracción de trazas de radioisótopos con macrocantidades de circonio). Se investigaron más ampliamente la extracción de cesio con nitrobenzeno en presencia de dipicrilamina, poli-ioduros, iodobismutato, tetrafenilborato y heteropolíácidos y la extracción de rutenio con naftoles fundidos y tetraclorometano. Se encontraron algunos agentes complejantes que mejoraban la separación de uranio, plutonio y circonio durante la extracción con TBP.

Se prestó atención a la separación de uranio, a partir de productos de fisión en medio acuoso, en una columna rellena con divinil-benceno-poliestireno saturado con TBP, y a la separación de circonio a partir de una fase orgánica (TBP en benceno) con gel de sílice saturado con agua.

En el campo de los cambiadores de ion se investigó la separación de uranio con cambiadores de ion orgánicos conteniendo fósforo en sus grupos funcionales, así como la influencia de mezclas de disolventes orgánicos en fase acuosa sobre la separación de tierras raras con cambiadores de ion orgánicos. Se estudió

también, desde el punto de vista de su mecanismo, la sorción de uranio, plutonio y algunos productos de fisión sobre fosfatos de uranilo y circonilo. Una gran parte del esfuerzo se dedicó a la investigación sistemática sobre la sorción selectiva de cesio y ferricianuros de metales pesados con heteropoliácidos, algunos de los cuales se encontraron adecuados para la sorción reversible del cesio (sorción repetida y desorción bajo condiciones dinámicas, sin disociación del sorbente). Se investigó la sorción de algunos productos de fisión de vida larga sobre hidróxidos de hierro, manganeso y estaño interpretándose los resultados desde el punto de vista de la hipótesis de la formación de complejos de sorción.

Se investigó el comportamiento de microcantidades de circonio en soluciones ácidas ( $\text{HNO}_3$  2M) en presencia de ácido fenilarsénico y Arsenazo III. Sorciones anormalmente altas sobre diferentes superficies, a partir de tales disoluciones, se pueden explicar por la formación de radiocoloides.

Se ha desarrollado un proceso de volatilización de fluoruros que comprende la hidrofluoruración de  $\text{UO}_2$  y la fluoruración subsiguiente de  $\text{UF}_4$  a  $\text{UF}_6$  en un reactor de llama. La separación de los fluoruros volátiles se efectuó según métodos basados en la destilación por absorción o en la quimiosorción-desorción. Se explica el mecanismo de la reacción entre hexafluoruro de uranio y el fluoruro sódico.

# Experiments on the reprocessing of uranium fission product solutions by the exclusive use of ion exchangers

By O. Bobleter\*

Ion exchangers, which are widely applied in numerous chemical separation and purification processes, have up till now been used for the reprocessing of uranium fission product solutions only in certain cases and usually only for certain elements.

An ion exchanger reprocessing method for homogeneous reactors was proposed by Ferguson [1]. In this process a 3-hour charge and elution cycle is assumed, where the exchanger (Dowex 30 and Amberlite IR-105) would undergo a loss in capacity of 10 %.

The Canadian pilot plant process was built for a capacity of 100 lb of uranium per day and is used to examine the variables in the separation of plutonium from uranium [2] by means of an anion exchanger. However, the use of 8–10*N* nitric acid seems to be problematical. In addition, the separation of the fission products from plutonium is not very good.

A precipitation and ion exchange process using Ferron (7-iodo-8-hydroxyquinon-5-sulfonic acid) as complexing agent has been described by Ayres [3]. Plutonium of relatively high purity can be separated using a 2 to 3 cycle process.

Ryan and Wheelwright [4] were able to separate plutonium at a higher temperature (60°C) with the aid of anion exchangers and obtained relatively good decontamination factors.

Inorganic exchange materials [5] have the advantage of being resistant to radiation damage, but at the same time have the disadvantage of relatively low capacity, and chemical stability is not very good.

Several experiments were made in which inexpensive organic substances were used as raw materials for the production of exchangers in order to reduce the cost of waste processing. In some cases the regeneration of the exchanger should not be necessary. The raw materials included rotted wood [6], lignite [7] and peat [8].

We used sawdust and lignin [9] for the production of sulfonated cation exchangers. The optimum reaction process is obtained under the following conditions: 5 g sawdust or lignin, with 20 ml of a 10 % sodium sulfite solution and adjusted with sodium hydroxide to pH 11, were allowed to react in an autoclave for three hours at 150°C. Spruce sawdust and lignin gave exchange capacities of 0.43 and 0.67 meq/g respectively. The production costs per milliequivalent

of the exchanger were calculated to be far below those of synthetic resin exchangers.

It was demonstrated that the chemical stability of these products was good, that their use in decontamination gave high decontamination factors, and that, when incinerated, a great reduction of volume occurred. Preliminary experiments were then carried out to examine the separation properties of fission product nuclides. From the results obtained, the possibility of developing a method for separating uranium fission product solutions, using only ion exchangers, was investigated.

Special consideration was to be given to break-through and flow-rate conditions, in order to obtain the best conditions for minimising radiation damage of the exchanger material. The separation of uranium and the fractionation of the fission products was to be achieved as quantitatively as possible. The radiation dose whilst the fission products pass through the column was calculated to show whether this process could be considered for technical application.

## EXAMINATION OF THE BREAK-THROUGH AND FLOW-RATE RELATIONSHIP

As the break-through capacity is a function of the flow-rate and as several column tests did not show the behaviour indicated in theoretical models, a series of experiments with inactive solutions was carried out.

For this purpose relatively coarse-grained anion exchangers, which allow a higher flow-rate without the application of pressure, were charged with diluted strong acids. During the elution pH measurements were made in the effluent. In this way the dependency of the break-through capacity on the flow-rate could be determined.

A Dowex 1X8 (20–50 mesh) and a wood exchanger with triethylamine groups, which we had developed

Table 1

	Anion exchangers	
	Dowex 1X8 20–50 mesh	Wood base exchanger [10]
Maximum capacity . . . . .	1.15 meq	1.15 meq
Weight . . . . .	0.73 g (damp)	1.00 g
Column diameter . . . . .	0.90 cm	1.35 cm
Column cross section ( <i>F</i> ) . . . . .	0.64 cm <sup>2</sup>	1.43 cm <sup>2</sup>
Column height ( <i>L</i> ) . . . . .	1.8 cm	4.0 cm
<i>L/F</i> -ratio . . . . .	2.8 cm <sup>-1</sup>	2.8 cm <sup>-1</sup>

\* Atominstytut der Oesterreichischen Hochschulen, Vienna.

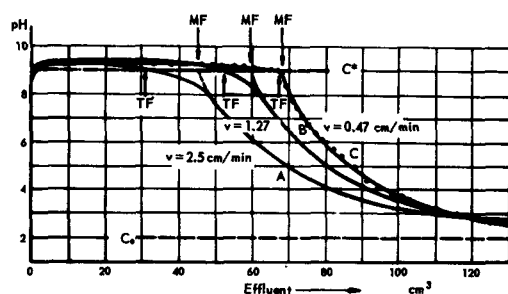


Figure 1. Break-through curves

Exchangers: Dowex 1X8 (20–50 mesh);  $0.64 \times 1.8$  cm; 1.15 meq. Influent: 0.01N HCl. TF = trace front break-through. MF = main front break-through

[10], were used as anion exchangers for these experiments. 1.15 meq of both exchanger materials were used. An appropriate choice of the column diameter made it possible to maintain a constant column height to column cross section ratio, although the specific volumes of the two exchangers differ. Table 1 gives the exchange column data.

Figure 1 shows a series of tests with Dowex 1X8. The regenerated exchanger was charged with  $N/100$  hydrochloric acid (factor 1.037) with constant velocity and the pH determined in the effluent with a glass electrode.

The break-through volume is indicated in Fig. 1 as TF (trace front); TF lies on that point of the curve, at which the pH passes over a fixed detection limit or a maximum permissible concentration ( $C^*$ ). If the trace front break-through (TF) is plotted against the flow-rate, a linear relationship is obtained.

If the curve is extrapolated from the inflexion point to the detection limit ( $C^*$ ), a point MF is obtained, which indicates the break-through of the main quantity. Also the MF values are directly proportional to the flow-rate.

Both straight lines lead at lower flow-rates to the same break-through value. In all these experiments the same characteristic feature is shown: the S-form of the curves is to a large extent lost at low flow-rates.

In Fig. 2 the dependency of the trace front break-through (TF) on the flow-rate is indicated for several experiments, all of which show that the function is linear. Moreover, the straight lines (a, b, c and d), which belong to the exchangers of the same exchange capacity and the same  $L/F$  ratio, cut the abscissa at almost the same point ( $v_{max}$ ). Here it does not matter whether a Dowex (a and d) or a wood base exchanger (b and c) is used. Neither has the kind of acid used nor its concentration a great influence on the position of  $v_{max}$ . If twice the amount of exchange material is used in the same column diameter, the break-through volumes lie correspondingly higher and  $v_{max}$  rises to approximately twice the value.

If only the front of a continuously applied solution (or of a small amount of a substance used for a single application) is considered, a fairly simple explanation of the break-through conditions can be given: when

the front of the eluent passes through, the counter ions are adsorbed by the exchanger according to a diffusion process. Counter-diffusion and the kind of ion exchange (particle or film diffusion) do not yet play any significant role on the eluent front, since at this point the exchanger is practically uncharged and the concentration gradient is  $C/a$ .  $C$  is the concentration of the counter ions at the front, and  $a$  the average diffusion length between the resin particles. For the counter ions at the solution front in the resin bed Fick's law can therefore be written in a simplified and integrated form, as follows:

$$\log C_0/C^* = k_1 \frac{D}{a} t. \quad (1)$$

$C_0$  is the concentration of the counter ions applied,  $C^*$  the maximum permissible concentration (or detection limit), and  $D$  the diffusion constant. If the time of flow ( $t$ ) is expressed by the flow-rate ( $v$ ) and the distance ( $z$ ) covered in the column, we get

$$\log C_0/C^* = k_1 \frac{D}{a} \frac{z}{v}. \quad (2)$$

As can be seen from Eq. (2) and Fig. 3a, the detection limit  $C^*$  in a column with the length  $z_n$  will be attained with a certain flow-rate ( $v_{max}$ ) at the end of the column. However, this is correct only if the eluent front is examined or a small amount of counter ions is applied. As can be seen from Fig. 3b, the concentration in the eluent over the whole length of the column deviates from this linear behaviour as soon as continuous application is made, since the subsequent ions find an exchanger which is already partly charged. These curves correspond to the experiment with a slow flow-rate of  $v = 0.47$  cm/min in Fig. 1. The mathematical derivation\* shows that also by continuous application and higher flow rate (TF precedes MF) there is a linear dependency of the break-through capacity or the break-through volume ( $V_D$ ) on the flow-rate ( $v$ ):

$$V_D = Kv + M. \quad (3)$$

\* The corresponding mathematical treatment exceeds the scope of this paper and will be published elsewhere.

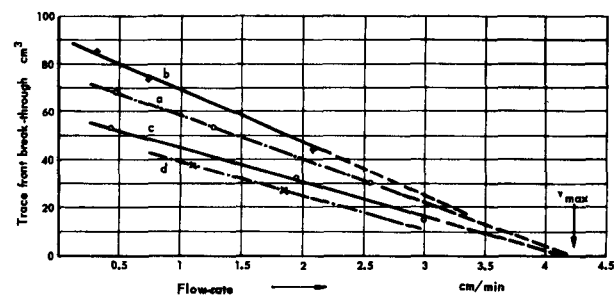


Figure 2. Trace front break-through as a function of the flow-rate. Maximum capacity 1.15 meq.  $L/F$  ratio  $2.8 \text{ cm}^{-1}$ . a: Dowex 1X8, 0.01N HCl; b: Wood base anion exchanger, 0.01N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; c: Wood base anion exchanger, 0.01N HCl; d: Dowex 1X8, 0.02N HCl

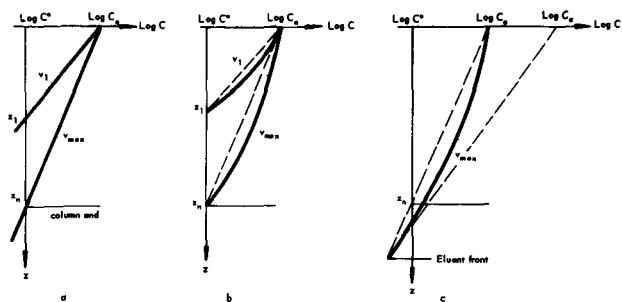


Figure 3. Concentration of the counter ions in the eluent during flow

a: The concentration at the front of a continuously applied solution or of a small amount of counter ions. b: The concentration in the eluent by continuous application; c: The concentration of the eluent after the break-through of the counter ions

$K$  and  $M$  are constants, which include concentration values, diffusion constants, etc., in a way similar to the well-known formulae of Glueckauf [11].

From the assumptions for Eq. (2) it can be seen that only when a small amount of counter ions is applied does it remain completely adsorbed by the exchanger at the flow rate  $v_{max}$ , while when continuously applied, the ions must break through within a longer period of elution (Fig. 3c).

$1/v_{max}$  is also linearly dependent on the logarithm of the concentration of the small amount ( $\log C_0$ ), as can be shown by Eq. (2) and Fig. 3a.

### FIRST SEPARATION CYCLE WITH ANION EXCHANGER RESIN

According to theory, a fast separation can be obtained only if the amount of the substance to be separated is small in relation to the maximum exchange capacity of the column. Therefore, for each column and concentration of certain counter ions a maximum flow-rate ( $v_{max}$ ) can be obtained, under which the small amount of the substance remains adsorbed, while at higher velocities the break-through occurs at the front of the eluent. These conditions were now examined for uranyl nitrate solutions on the assumption that the fuel elements had been dissolved with nitric acid.

For these anion exchange experiments, a synthetic resin was used and not the wood base anion exchanger, [10], as the latter has no significant advantage in price.

According to Buchanan [12] and Ichikawa [13], thorium(IV), uranium(VI) and plutonium(IV) show high distribution coefficients in 7-8N nitric acid, while most fission products show no significant adsorption by the anion exchanger under these conditions.

Dowex 1X8 (20-50 mesh, damp) was used in the following experiments; 10 g with 16 meq. maximum capacity were filled into a column (0.9 cm diameter). After regeneration, the resin bed was charged with 7.5N nitric acid. The solution, A, to be separated, contained

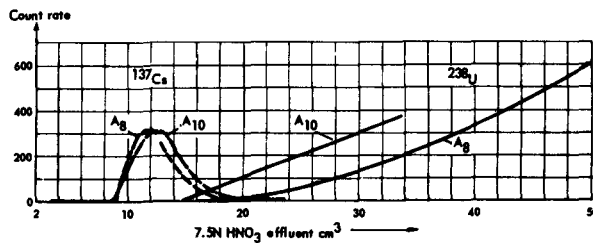
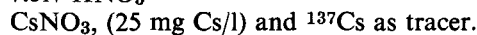
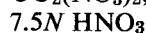
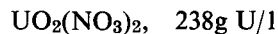


Figure 4. Separation of cesium and uranium in the  $v_{max}$  region Flow-rate 0.38 and 0.40 cm/min ( $A_8$  and  $A_{10}$  respectively). Exchanger: Dowex 1X8 (20-50 mesh);  $0.9 \times 24$  cm; 16 meq. Application: 23.8 mg uranium and 2.2  $\mu$ g cesium. Eluent: 7.5N  $HNO_3$



10 and 50  $\mu$ l of this solution were applied to the exchanger column and eluted with 7.5N nitric acid at constant velocity. The effluent was fractionated into samples of 50 or 100 drops with the aid of a drop counter and collected in test tubes. Approximately 0.5 g from each test tube were welded into a polyethylene tube of 4 mm diameter, and the cesium-137 (0.662 MeV) measured in a single channel gamma spectrometer. The same plastic containers were then irradiated for half an hour in the reactor at 100 kW ( $0.7 \times 10^{12}$  n/cm<sup>2</sup> s) for the uranium determination [14]. After about four hours' decay time, the 106 keV line of the neptunium-239 was measured.

Figure 4 shows two separation experiments which were performed with 10  $\mu$ l of solution A at flow-rates of 0.36 cm/min ( $A_8$ ) and 0.40 cm/min ( $A_{10}$ ). These curves can be obtained only within a narrow range of flow-rates, while at higher rates the uranium is eluted simultaneously with the cesium and at lower rates the uranium remains completely adsorbed. However, it was found that the anion exchangers were not stable at this nitric acid concentration. In 52 hours a loss in capacity of 43 % was measured.

The instability of the exchanger and the low uptake of uranyl nitrate from 7.5N nitric acid were reasons for

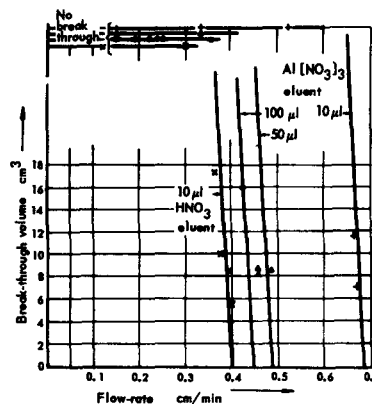


Figure 5. Break-through volume as a function of the flow-rate Exchanger: Dowex 1X8;  $0.9 \times 24$  cm; 16 meq. Application 10, 50 and 100  $\mu$ l of a solution containing 238 g U/l and 2.5 mg Cs/l. Eluent: 7.5N  $HNO_3$  and 4.2M  $Al(NO_3)_3$

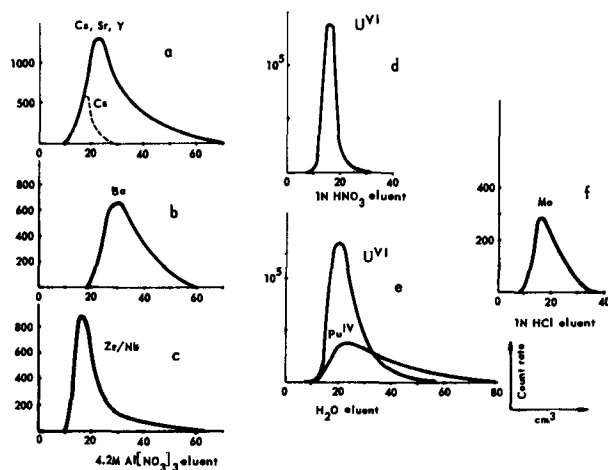


Figure 6. Uranium fission product separation by an anion exchanger

Dowex 1X8 (20–50 mesh);  $0.9 \times 24$  cm; 16 meq. Application: 20 mg uranium and approx. 1–2  $\mu\text{g}$  fission products. Eluent:  $4.2M$   $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  for Cs, Sr, Y, Ba, Zr and Nb at a flow-rate of max. 0.4 cm/min (a, b and c);  $1N$   $\text{HNO}_3$  or  $\text{H}_2\text{O}$  for uranium(VI) at flow rates of 1–2 cm/min (d and e);  $1N$   $\text{HCl}$  for Mo at a flow-rate of 1 cm/min (f)

changing over to solutions which show a more favourable behaviour in this respect. Aluminium nitrate has, even at the limit of its solubility, a significantly lower concentration of nitrate ions than  $7.5N$  nitric acid, but in spite of this has a higher distribution coefficient for uranyl nitrate [15]. Again in these experiments 10 g of Dowex 1X8 (20–50 mesh) were regenerated, but now charged with  $4.2M$  aluminium nitrate, 10–100  $\mu\text{l}$  of solution A applied, and finally eluted with  $4.2M$  aluminium nitrate. The determination of the uranium and cesium concentrations was carried out in the same way as for the nitric acid elution. The form of the curves obtained is the same as those shown in Fig. 4.

When the results of these experiments are represented in a break-through volume/flow-rate diagram (Fig. 5), it is shown that the theoretical considerations mentioned above can be proved experimentally: at low flow-rates the uranyl nitrate complex is completely adsorbed by the exchanger, while in a very narrow velocity range ( $v_{\text{max}}$ ) the break-through volume drops to zero. It can also be seen from Fig. 5 that, on applying the same amount of solution A (10  $\mu\text{l}$ ), in the case of the aluminium nitrate elution more than twice the flow-rate can be permitted than with the nitric acid elution.

When using a  $4.2M$  aluminium nitrate solution as eluent, the possibility was examined of separating different fission product elements at a maximum flow rate of 0.4 cm/min and application of 100  $\mu\text{l}$  of the solution A. As in tests with cesium, it was possible to separate a mixture of cesium, strontium and yttrium from uranium without difficulty (Fig. 6a). For the analytical determination, cesium-137 and strontium-90 were added as tracers. Yttrium-90 was present as carrier-free daughter product of strontium-90. Under the same conditions barium, zirconium, and niobium

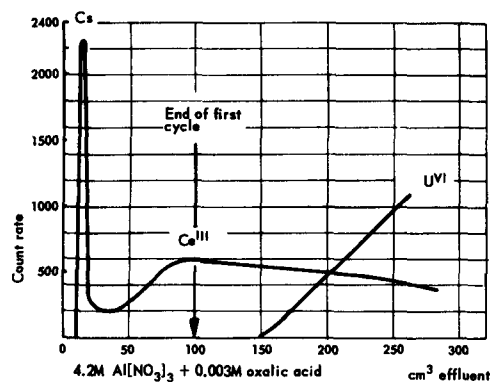


Figure 7. Elution of cesium, cerium(III) and uranium(VI)

Exchanger: Dowex 1X8 (20–50 mesh);  $0.9 \times 24$  cm; 16 meq. Application: 20 mg  $\text{U}^{\text{VI}}$ , 2.2  $\mu\text{g}$  Cs and 2  $\mu\text{g}$   $\text{Ce}^{\text{III}}$ . Eluent:  $4.2N$   $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  and  $0.003M$  oxalic acid. Maximum flow-rate 0.4 cm/min

were eluted (Fig. 6b and c). The barium was determined by activation analysis, while the zirconium had zirconium-95/niobium-95 as tracer.

After this process the uranium was washed from the column with  $1N$  nitric acid or water (Fig. 6d and e). It was possible to maintain significantly higher flow-rates (1–2 cm/min) than in the elution with aluminium nitrate.

As had been expected, the plutonium(IV) remained adsorbed by the column during the aluminium nitrate elution, but could be removed with water simultaneously with the uranium (Fig. 6e).

Molybdenum has no noticeable activity in aged fission products. In spite of this its behaviour during the aluminium nitrate elution was examined. It was found that molybdenum, which had been applied as ammonium paramolybdate ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ), together with uranyl nitrate, is not eluted by aluminium nitrate. Also during the elution of uranium with the molybdenum remained in the column. However, by means of  $1N$  nitric acid it can be easily desorbed (Fig. 6f). The ammonium molybdate was activated in the reactor for the analytical determination before being added to the column.

Cerium(III) caused greater difficulties. As this element forms nitrate complexes similar to those formed by uranium(VI), it is retained, together with the latter, in the anion exchanger to a greater extent than the fission products mentioned above.

If a small amount of oxalic acid ( $0.003M$ ) is added to the  $4.2M$  aluminium nitrate solution, the formation of nitrate complexes by cerium(III) is somewhat lessened and the cerium precedes the uranium more than is the case with a pure aluminium nitrate solution (Fig. 7). However, even under these conditions a real separation does not take place. Moreover, because of the addition of oxalic acid, the uranium appears in the effluent earlier than in the pure aluminium nitrate elution.

The first separation cycle with the anion exchanger is therefore interrupted before the break-through of the uranium and plutonium. This is with the given

column dimensions after approximately 100 cm<sup>3</sup> effluent, when 4.2M aluminium nitrate-0.003M oxalic acid solution is used as eluent. The fraction thereby obtained contains the cesium, strontium, yttrium, barium, zirconium, niobium and part of the cerium. On subsequent elution with water (or 1N nitric acid), the uranium and plutonium can be obtained, together with the remaining part of the cerium. In a third fraction, the molybdenum can be desorbed from the column, even after repeated use of the anion exchanger.

### SECOND SEPARATION CYCLE WITH CATION EXCHANGER ON WOOD BASIS

The fraction eluted with water from the anion exchanger contains the uranium, plutonium and part of the cerium. At first the separation of these elements caused some difficulty. This can partly be explained by the fact that the rare earths (RE) form double salts and double nitrates of the form  $Me^{2+}(NO_3)_2RE(NO_3)_3 \cdot 24H_2O$  and  $RE(NO_3)_6^{3-}$  [16], which probably also contain uranyl nitrate or can react with the uranyl ion and so complicate the separation on the anion and cation exchangers.

However, after numerous experiments had been performed a method was found which gave good results in the separation of a uranium(VI)-cerium(III) solution. 10 g of the wood base cation exchanger were charged with 0.1M ammonium nitrate solution, 20 mg uranium as uranyl nitrate and 0.13 mg cerium as cerium nitrate, containing cerium 144 as tracer, applied to the column and then eluted with an acidic ammonium nitrate solution (0.15 nitric acid, 0.05M ammonium nitrate). At a flow-rate of 0.33 cm/min the uranium comes through well separated from the cerium (Fig. 8). After the uranium band has passed through, the cerium can be relatively quickly washed out with an eluent of higher concentration (0.3N nitric acid and 0.1N ammonium nitrate).

### THIRD SEPARATION CYCLE WITH WOOD BASE CATION EXCHANGER

Since some fission products already have a commercial significance and, moreover, the storage problem

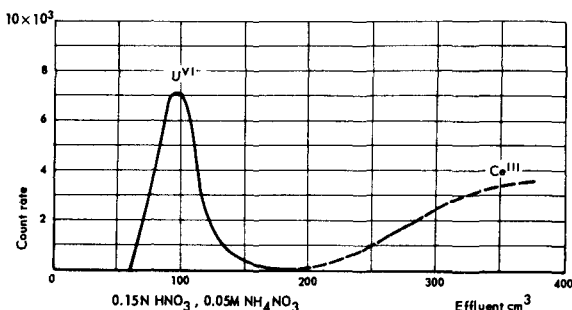


Figure 8. Separation of uranium(VI) and cerium(III) with wood base cation exchanger

Exchanger:  $1.35 \times 36$  cm; 4.3 meq. Application: 20 mg U<sup>VI</sup> and 0.13 mg Ce<sup>III</sup> in 100  $\mu$ l 4.2M aluminium nitrate solution. Eluent: 0.15M HNO<sub>3</sub> and 0.05M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>

would be considerably simplified if separation of the single fission product elements could be carried out without too great a cost, experiments with this aim were undertaken.

When larger amounts (0.5 ml) of the aluminium nitrate solution obtained in the first fraction of the anion separation cycle were added to small columns (6 g cation exchanger), a part of the cesium and strontium appeared even during elution with water in the effluent. pH measurements showed that, by the adsorption of aluminium(III), nitric acid was freed, which was able to elute part of the monovalent and divalent elements.

When 10 g of the wood cation exchanger were used and charged with 250  $\mu$ l 4.2M aluminium nitrate solution, which contained cesium (plus cesium-137), strontium (plus strontium-90) and yttrium-90 as carrier-free daughter product of the strontium-90, it was possible to elute these elements separately in three fractions. Fig. 9 shows the separation of cesium with 0.015N, strontium with 0.14N and yttrium with 0.47N nitric acid respectively, which was obtained at relatively high flow-rates (1-2 cm/min).

### CALCULATION OF THE RADIATION DOSE IN EXCHANGER MATERIAL

Since organic exchange materials resist only a certain radiation dose without considerable loss of capacity, a calculation was made to see what doses can be expected in actual conditions assumed for this ion exchange process.

If a certain amount of a beta-active substance is passed to a section (1 cm<sup>2</sup> cross section) of an exchange column ( $A_\beta$ ; c/cm<sup>2</sup>), the energy emitted by the beta-emitter is absorbed by one cm<sup>3</sup> (approx. 1 g) when 1 cm of the column height has been passed. If the mean energy of the beta-emitter is  $\bar{E}_\beta$  (in MeV), the dose ( $D_\beta$  in rad) taken up by the unit volume or unit weight can be calculated:

$$D_\beta = 3.55 \times 10^4 A_\beta \bar{E}_\beta \nu^{-1} \text{ [rad/cm}^3\text{]}. \quad (4)$$

$\nu^{-1}$  is the reciprocal band flow rate in min/cm.

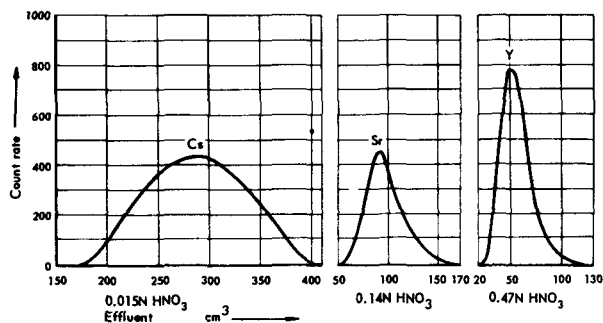


Figure 9. Separation of cesium, strontium and yttrium with wood base cation exchanger

Exchanger:  $1.35 \times 36$  cm; 4.3 meq. Application: 2.2  $\mu$ g Cs, 0.8  $\mu$ g Sr and <sup>90</sup>Y as <sup>90</sup>Sr daughter in 250  $\mu$ l 4.2M aluminium nitrate solution. Eluent: 0.015, 0.14 and 0.47N HNO<sub>3</sub>; flow-rate 1-2 cm/min

In the case of gamma-emitters, because of the greater range of the gamma-photons, the geometrical form of the exchanger column has considerable influence on the absorbed energy. If  $I_\gamma$  represents the dose constant in Röntgen (r) for a certain nuclide for 1 c at 1 m distance for one hour, then  $1.67 \times 10^2 I_\gamma$  is the dose given by 1 c at 1 cm distance for one minute. The dose  $D_\gamma$  taken up by 1 cm<sup>3</sup> (or g) of the exchanger resin bed is therefore

$$D_\gamma = 1.67 \times 10^2 I_\gamma A_\gamma G' T. \quad (5)$$

$G'$  is the geometrical factor of the column,  $A_\gamma$  the activity in curies per column volume (c/V) and  $T$  the retention time of the active substance in the exchanger. For reasons of simplification it is assumed that the activity is distributed equally over the whole column and remains in the column for the time necessary for the band to pass through. Therefore, the retention time  $T$  is proportional to the reciprocal band flow rate  $v^{-1}$  and the column length  $L$ :

$$T = v^{-1} L. \quad (6)$$

Equation (5) becomes

$$D_\gamma = 1.67 \times 10^2 I_\gamma A_\gamma G' L v^{-1} \text{ [rad/cm}^3\text{]}. \quad (7)$$

In the case of exchanger suspensions the conversion factor r/rad is near one and is therefore neglected.

The combination of Eqs. (2), (4) and (7) shows mathematically that, on the application of smaller amounts, less relative radiation damage occurs than on the application of higher concentrations.

For the geometrical factor an approximation formula is used, which gives good values for cylinder forms (column height  $L >$  column diameter  $d$ ):

$$G' = 2\pi \left( \frac{d^2}{L} + \sqrt{L} \right) \quad (8)$$

The geometrical factor is greatly increased with increase of the diameter, but only slightly affected by increase in column length. The use of spiral or curved exchanger columns, together with adequate shielding, results in some decrease in radiation damage. It is, however, preferable to divide the necessary amount of

exchanger material into several columns of smaller diameter.

In accordance with the experiments and Eqs. (5), (7) and (8), the radiation dose which the anion exchanger receives during elution with aluminium nitrate was calculated for a definite case. Since the anion exchanger has a lower radiation stability than the cation exchanger and, moreover, permits only a low band-flow rate (approximately 0.12 cm/min), it is exposed to the highest dose. It was supposed that the daily fuel consumption of a 100 MW(th) reactor has to be reprocessed, after 100 days' storage, by the ion exchanger method described. With a 5% enriched uranium fuel and an assumed 10% burn-up, approximately 20 kg uranium and 86 g fission products remain after the volatile fission products (rare gases, halogens and ruthenium) have been removed. These fission products have a beta-activity of 46000 curies and a gamma-activity of 20000 curies [17].

Using ten columns of 65 cm diameter and 400 cm in height, filled with Dowex 1X8 (20-50 mesh), the first separation cycle can be carried out in a relatively short time. Because of the greater height of the columns, the flow-rate of the eluent and consequently the band flow-rate can be increased about twenty-fold.

The results obtained for the anion exchanger were  $1.2 \times 10^4$  rad/cm<sup>3</sup> for the beta-activity, and  $4.1 \times 10^3$  rad/cm<sup>3</sup> for the gamma-activity. Since the doses lie far below the values which cause noticeable damage to the exchanger material [18, 19], considerably smaller amounts of exchanger can still be used.

It has therefore been shown that, by considering the kinetic conditions, good separation effects with uranium fission product solutions can be obtained by using a synthetic anion exchange resin and a wood base cation exchanger. The process can easily be conducted so that only very slight radiation damage of the exchanger material occurs.

#### ACKNOWLEDGEMENT

The wood base exchangers used in this research were developed in the course of a research contract from the International Atomic Energy Agency, whom the author wishes to thank for its support.



## REFERENCES

1. Ferguson, D. E., *Progress in Nuclear Energy, Ser. III, 1*, 249 (1956).
2. Aikin, A. M., *Proc. Nuclear Eng. Sci. Conf., 2nd Conf., Philadelphia* (1957).
3. Ayres, J. A., USAEC report ISC-49 (1949).
4. Ryan, J. L., and Wheelwright, E. J., *Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, P/1915, Vol. 17, p. 137, United Nations* (1958).
5. Amphlett, C. B., *Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, P/271, Vol. 28, p. 17, United Nations* (1958).
6. Kratzl, K., and Stepnika, H., *Intern. Holzmarkt*, 7 (1955).
7. Dejonghe, P., Baetslé, L., and Mosselmans, G., *Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, P/1676, Vol. 18, p. 68, United Nations* (1958).
8. Schmid, E., Stipanitz, P., and Hecht, F., *Oesterr. Chem. Ztg.*, 65, 9, 69 (1964).
9. Bobleter, O., and Buchtela, K., *Atomkernenergie*, 6, 476 (1961).
10. Bobleter, O., and Buchtela, K., *Atomkernenergie*, 8, 415 (1963).
11. Glueckauf, E., *Trans. Faraday Soc.*, 51, 34 (1955), and *Disc. Faraday Soc.*, 7, 12 (1949).
12. Buchanan, R. F., and Faris, J. P., *Proceedings of the Symposium on the Use of Radioisotopes in the Physical Sciences and Industry, Sept. 6-17, IAEA* (1960).
13. Ichikawa, F., *et al.*, *Bull. Chem. Soc., Japan*, 34, 952 (1961).
14. Bobleter, O., and Musyl, I., *Radiochimica Acta* (in press).
15. Foreman, J. K., *et al.*, *J. Chem. Soc.*, 738 (1959).
16. Stevenson, P. C., and Nervik, W. E., *NAS-NS 3020* (1961).
17. Fletcher, J. M., in *Process Chemistry*, McGraw-Hill, New York (1956).
18. Cathers, G. I., in *Process Chemistry*, McGraw Hill, New York (1956).
19. Nater, K. A., *Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, P/1476, Vol. 29, p. 238, United Nations* (1958).

## ABSTRACT—RÉSUMÉ—АБХОТАЦІЯ—RESUMEN

A/767 Autriche

## Régénération des produits de fission de l'uranium en solution par l'usage exclusif d'échangeurs d'ions

par O. Bobleter

Pour la régénération du combustible nucléaire, on n'a employé jusqu'à maintenant les échangeurs d'ions que pour séparer certains éléments. Le coût élevé des échangeurs et leur instabilité sous irradiation élevée n'ont pas permis de les utiliser de façon plus générale.

Dans le cadre d'un contrat de recherches de l'AIEA, on est arrivé à produire des échangeurs de cations très bon marché à partir du bois. Ces échangeurs se sont bien prêtés à la séparation de certains éléments des produits de fission. C'est pourquoi un processus complet de régénération basé uniquement sur des échangeurs d'ions a été envisagé.

La capacité et les vitesses d'éluion maximales possibles pour l'uranium et les principaux produits de fission ont été déterminées au cours de plusieurs expériences avec des colonnes d'échangeurs.

Dans la première phase, on a séparé l'uranium des produits de fission ( $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ , etc.) à l'aide de l'échangeur d'anions Dowex 1X8. Une solution de nitrate d'aluminium 4,2M, employée comme éluant, a donné de bons résultats. Cependant on ne peut, dans cette première phase, séparer tous les éléments de

l'uranium. L'échangeur retient avec l'uranium une partie du cérium (III). Dans ce cas, les vitesses d'éluion maximales sont relativement faibles.

Dans la seconde phase, la séparation complète de l'uranium des produits de fission qui sont retenus avec ce dernier par l'échangeur d'anions, s'effectue à l'aide d'un échangeur de cations à base de bois sulfité. Une solution diluée de  $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-HNO}_3$  sépare efficacement l'uranium du cérium(III). De grandes vitesses d'éluion sont possibles, bien que les deux éléments forment des complexes nitriques à propriétés semblables.

Dans la troisième phase, les produits de fission sont séparés un à un, également à l'aide d'un échangeur de cations à base de bois. On a obtenu de bons résultats en employant comme éluant de l'acide nitrique, dont on a augmenté par étapes la concentration. En éluant avec de l'acide nitrique à 0,015, 0,14 et 0,47N, on est arrivé à séparer  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , et  $\text{Y}^{3+}$  qui, depuis la première phase, contenaient encore  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ . Là aussi, de grandes vitesses d'éluion sont possibles.

Les doses de rayons gamma et bêta ont été calculées pour l'échangeur soumis à une irradiation maximale. Pour faire ce calcul, on est parti de l'hypothèse que le combustible nucléaire consommé quotidiennement par un réacteur de 100 MW(th) doit être régénéré à l'aide d'échangeurs d'ions. Le résultat de ces calculs montre que l'on peut aisément procéder de manière que le matériau échangeur ne soit pas sérieusement endommagé par les rayonnements.

A/767 Австрия

## Эксперименты по переработке продуктов деления урана путем использования только ионообменников

О. Боблетер

При переработке ядерных топливных материалов ионообменники до сих пор использовались только для разделения некоторых элементов. Вследствие высокой стоимости и нестойкости ионообменного материала к воздействию высоких доз радиации его использование оказалось непрактичным.

Разработка недорогих катионообменников на древесной основе была проведена по контракту с Международным агентством по атомной энергии. Эти обменники показали хорошие разделительные свойства для некоторых элементов продуктов деления, и поэтому было признано целесообразным проанализировать процесс полной переработки на основе использования только ионообменников.

В нескольких экспериментах с колоннами проводилось определение максимального коэффициента загрузки и скоростей вымывания для урана и основной группы продуктов деления.

На первой стадии обмена предварительное разделение урана от продуктов деления ( $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  и т. д.) проводилось путем использования анионного обменника (дауэкс 1×8), 2 М раствор нитрата алюминия показал хорошие результаты при использовании в качестве элюирующей среды. Однако не все элементы можно отделить от урана на этой первой стадии. Поэтому часть церия (III) остается адсорбированной с ураном на обменнике. В этом случае максимальные скорости элюирования относительно малы.

На второй стадии обмена окончательное отделение урана от продуктов обмена, которые остаются адсорбированными вместе с ним на анионном обменнике, производится при помощи сульфатированного катионного обменника на древесной основе. Разделение уран — церий (III) может быть успешно получено с разбавленным раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{HNO}_3$ ; возможны высокие скорости элюирования, хотя оба элемента имеют сходные свойства нитратного комплекса.

На третьей стадии обмена продукты деления разделяются по одному также при помощи катионного обменника на древесной основе. Хорошие результаты были получены при элюировании азотной кислотой со ступенчатым повышением концентрации последней.  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Y}^{3+}$ , которые все еще содержали  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  после первой стадии обмена, были разделены при помощи элюирования 0,015, 0,14 и 0,47 М азотной кислотой. В этом случае также можно

использовать высокие скорости элюирования.

Дозы бета- и гамма-облучения рассчитывались для обменника, который облучается до наибольшей степени. При этом расчете принималось, что при помощи ионообменников необходимо переработать суточное потребление топлива для ядерного реактора тепловой мощностью 100 Мвт. Результат расчета показывает, что этот процесс можно легко проводить таким образом, что материалу обменника не причиняется серьезных радиационных повреждений.

A/767 Austria

## Regeneración de soluciones de productos de fisión del uranio empleando exclusivamente intercambiadores iónicos

por O. Bobleter

Hasta el presente, los intercambiadores iónicos sólo se han empleado en la regeneración de combustibles nucleares para separar ciertos elementos. El elevado costo del intercambiador y su inestabilidad frente a dosis elevadas de radiación se oponen a la generalización de su empleo.

Gracias a un contrato de investigación del OIEA fue posible perfeccionar intercambiadores catiónicos de bajo costo, derivados de la madera, que poseen buenas propiedades de separación para ciertos productos de fisión y, por tanto, se consideró la posibilidad de emplear un procedimiento de regeneración basado únicamente en intercambiadores iónicos.

Se han realizado varios experimentos con columnas adsorbedoras para determinar el factor de carga máximo y las velocidades de elución que se pueden alcanzar para el uranio y los principales productos de fisión.

En la primera etapa de intercambio, se efectuó una separación previa del uranio y los productos de fisión ( $\text{Cs}^{+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ , etc.) por medio de un intercambiador aniónico (Dowex IX8). Como eluyente se empleó, con resultados satisfactorios, una solución de nitrato de aluminio 4,2M. No obstante, en esta primera etapa no es posible separar del uranio todos los elementos; una parte del cerio(III) permanece adsorbido en el intercambiador junto con el uranio. En este caso, las velocidades máximas de elución son relativamente bajas.

En la segunda etapa de intercambio, se separan el uranio y los productos de fisión que permanecen adsorbidos con él intercambiador aniónico empleando un intercambiador catiónico basado en un derivado sulfitado de la madera. El uranio puede separarse del cerio(III) mediante una solución diluida de  $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{HNO}_3$ , y se alcanzan velocidades de elución elevadas a pesar de que los nitratos complejos de ambos elementos poseen propiedades similares.

En la tercera etapa de intercambio, se separan aisladamente los productos de fisión empleando también un

intercambiador catiónico derivado de la madera. Se obtuvieron resultados satisfactorios eluyendo con ácido nítrico, cuya concentración se fue incrementando progresivamente. Por elución con  $\text{HNO}_3$  0,015, 0,14 y 0,47M se separaron el  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  y  $\text{Y}^{3+}$ , respectivamente, que contenían  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  procedente de la primera etapa de intercambio. También en este caso se puede trabajar con elevadas velocidades de elución.

Las dosis beta y gamma se calcularon para el intercambiador sometido a la irradiación más intensa. Para ello se supuso que el combustible diariamente consumido por un reactor de 100 MW(t) sería regenerado por medio de intercambiadores iónicos. El resultado de los cálculos indica que es fácil llevar a cabo la operación de modo tal que las radiaciones no ocasionen daños graves en la sustancia intercambiadora.

# The role of diluent in extraction processes

By S. Siekierski\*

In the past few years, progress has been made in the application of extraction processes in technology, as well as in analytical and radiochemical studies. The rapid expansion of practical applications has not been accompanied by a similar progress in the theory of extraction processes. For this reason it is not possible in practice to predict quantitatively the values of partition coefficients and even the effect of changing one of the parameters influencing extraction is difficult to predict. The lack of a quantitative theory is mainly because the over-all change in the free energy following an extraction process is a sum of partial changes corresponding to such processes as dehydration, complex formation, or solvation in the organic phase. Now, the change in free energy for every partial process is by one or two orders of magnitude greater than the change in free energy for the over-all process. Thus two ions differing only slightly in their chemical properties can differ very much with regard of their extraction properties under the same conditions. The difference in the free energy of hydration of two cations equal to 5.5 kcal is equivalent to the ratio of partition coefficients equal to  $10^4$ , which in practice is just the difference between a species that is readily extracted and one that is not. The difference in hydration energies of the order of several kilocalories might however be equal to only a few per cent of the total hydration energy of the extracted cation. Every quantitative theory to be of some practical importance should therefore be very exact and should be based on exact thermodynamic data for the various partial processes. Since for practical purposes such data for extraction systems are not available, even semiquantitative calculation of the partition coefficients is impossible. It is, however, possible to predict more or less quantitatively the effect of changing one of the parameters influencing extraction. This is also of some practical importance since it considerably reduces the amount of experimental work needed to find the best conditions for extraction.

One such important parameter is the diluent which is generally used to improve the physical properties of the organic phase. Although the diluents are selected only from solvents which are chemically inert, nevertheless they take some part in the extraction process and influence the partition coefficients. The role of the diluent can be considered as an example of a more

general problem, that is the effect of the composition of the organic phase on extraction. One should note that the organic phase even in the absence of a diluent is always a mixture of several components. In extraction from  $\text{HNO}_3$ , with undiluted TBP for example, the organic phase contains TBP,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3$  and the extracted species. The amounts of the various components change with the composition of the aqueous phase. The elucidation of the role of the diluent in extraction can therefore be treated as a first step towards understanding the effect of the composition of the organic phase on extraction. This paper surveys the experimental work on the role of the diluent in extraction carried out in the Radiochemical Department of the Institute of Nuclear Research.

## GENERAL CONSIDERATIONS

First it should be noted that the effect of the diluent on extraction is a result of two independent interactions: (a) between the extracting agent and the diluent, and (b) between the extracted complex and the diluent. It was shown previously [1], that when the composition of the aqueous phase is constant, the partition coefficient of the extracted metal can be expressed by the following equation:

$$k = A(a_E^n/f_c) = A(x_E^n f_E^n/f_c) \quad (1)$$

where  $k$  is the partition coefficient,  $a_E$  the thermodynamic activity of the extracting agent in the organic phase,  $x_E$  the concentration of the extracting agent, and  $f_E$  and  $f_c$  are the activity coefficients of the extractant and of the complex. The activity coefficients  $f_E$  and  $f_c$  can be used as a quantitative measure of the interaction of the extractant with the diluent, provided the respective solutions are sufficiently dilute. Equation (1) shows that a diluent can influence the measured partition coefficient by changing each of the two activity coefficients. In order to understand the role of diluents in extraction one at least of the activity coefficients should be determined, the other can then be calculated from (1) using the partition coefficient value. Since one can expect that the dependence of the activity coefficient on the diluent is different for various extractants, the influence of the diluent on extraction with TBP, DBP, and amines was studied.

## TRIBUTYLPHOSPHATE AS EXTRACTANT

The thermodynamic activity coefficient of TBP in the organic phase was determined by measuring the

\* Institute of Nuclear Research, Warsaw.

concentration of TBP in the aqueous phase in equilibrium with the organic phase [1]. The concentration in the aqueous phase was determined using TBP labelled with  $^{32}\text{P}$ . Such a method is profitable mainly because it is possible to measure the activity coefficient of the extracting agent under actual extraction conditions, that is in equilibrium with the aqueous phase used for the extraction under investigation. The activity coefficient of TBP, as determined by this method, does not depend on the dipole moment, or on the polarisability of the diluent. It was shown, however, that the interaction of TBP with a diluent can be described by the following equation:

$$\ln f_{\text{TBP}} = (V_{\text{TBP}}\phi_{\text{dil}}^2/RT) (\delta_{\text{TBP}} - \delta_{\text{dil}})^2 \quad (2)$$

where  $\delta$  is the solubility parameter,  $\phi$  is the volume fraction and  $V$  is the molar volume. From the measured activity coefficient of the TBP and from the partition coefficient of the extracted cation the relative value of the activity coefficient of the extracted complex in the organic phase was determined using Eq. (1). The activity coefficients of the complexes  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{TBP}$ ,  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP}$  and  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP}$  depend on the diluent in a similar way as the activity coefficient of TBP. Results for the plutonium complex [2] are presented in Fig. 1. It follows from Eq. (1) that the partition coefficient depends on the ratio  $f_{\text{TBP}}^n/f_c$  and since both the activity coefficients change in the same way with the diluent the over-all influence of the diluent is not very high in all the extraction systems studied. For example, although the activity coefficient of 0.18M TBP is about ten times higher in heptane than in benzene, the partition coefficient of europium has been found to be only six times higher in heptane. If the activity coefficient of the europium complex were independent of the diluent, the partition coefficient into heptane would be about a thousand times greater.

The compensatory effect of the interactions also occurs when the same diluent is used but the concentration of  $\text{TBP}_3$  is varied. It is illustrated by Table 1 where the ratios  $k_{\text{Eu}}/a^3_{\text{TBP}}$  and  $k_{\text{Eu}}/x^3_{\text{TBP}}$  are presented as a function of the concentration of TBP in heptane. It follows from these data that the ratio containing the concentration term changes much less than the ratio containing the activity coefficient. This is in agreement with Eq. (1) since the ratio  $f_{\text{TBP}}^n/f_c$  should depend only slightly on the composition of the organic phase, provided the reactions between TBP-diluent and complex-diluent are of the same type. Consequently one can determine the coordination number  $n$  from the relation between  $\log k$  and  $\log x$  even in the

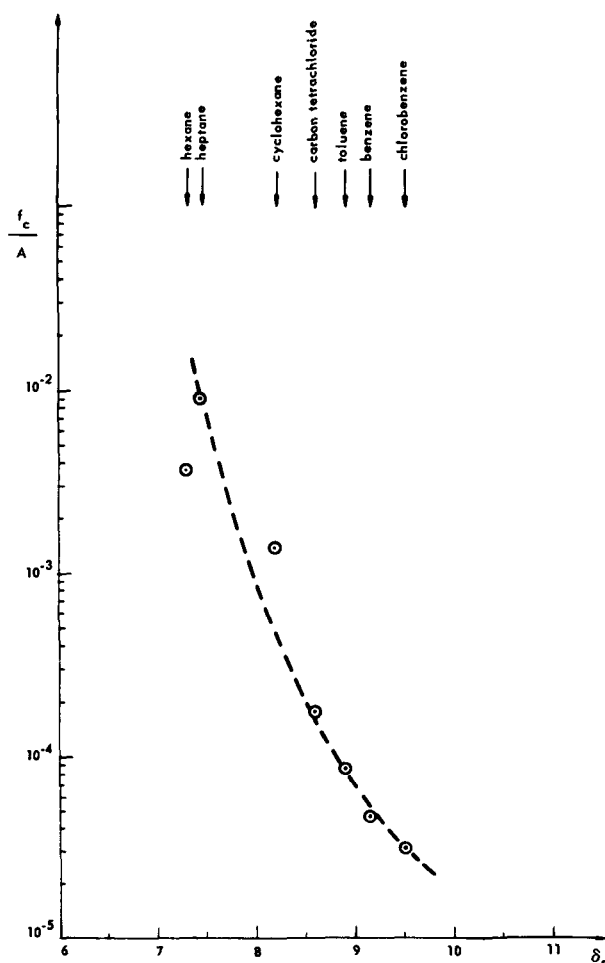


Figure 1. Relation between the activity coefficient in the organic phase of the plutonium complex  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP}$  and the solubility parameter of the diluent

high concentration range of the extractant without taking account of activity coefficients. This is rendered possible by the compensatory effect of the interactions with the diluent. This compensation depends to some extent on the diluent and in experiments to determine  $n$  a diluent should be used with solubility parameter close to that of the extractant and of the complex.

The compensatory effect of interactions of diluent with extractant and of diluent with complex was also observed in the extraction of perchloric acid with TBP in benzene [3].

#### DIBUTYLPHOSPHATE AS EXTRACTANT

Dibutylphosphate (DBP) represents an important

Table 1. The effect of the concentration of TBP in heptane on the ratios  $k_{\text{Eu}}/x^3_{\text{TBP}}$  and  $k_{\text{Eu}}/a^3_{\text{TBP}}$

$x_{\text{TBP}}$ in heptane	0.0055	0.014	0.020	0.028	0.058	0.155	0.36
$k_{\text{Eu}}/x^3_{\text{TBP}}$	$0.9 \times 10^3$	$1.1 \times 10^3$	$1 \times 10^3$	$0.84 \times 10^3$	$0.64 \times 10^3$	$0.33 \times 10^3$	$0.15 \times 10^3$
$k_{\text{Eu}}/a^3_{\text{TBP}}$	1.1	1.65	1.9	2.1	3.2	6.9	15.3

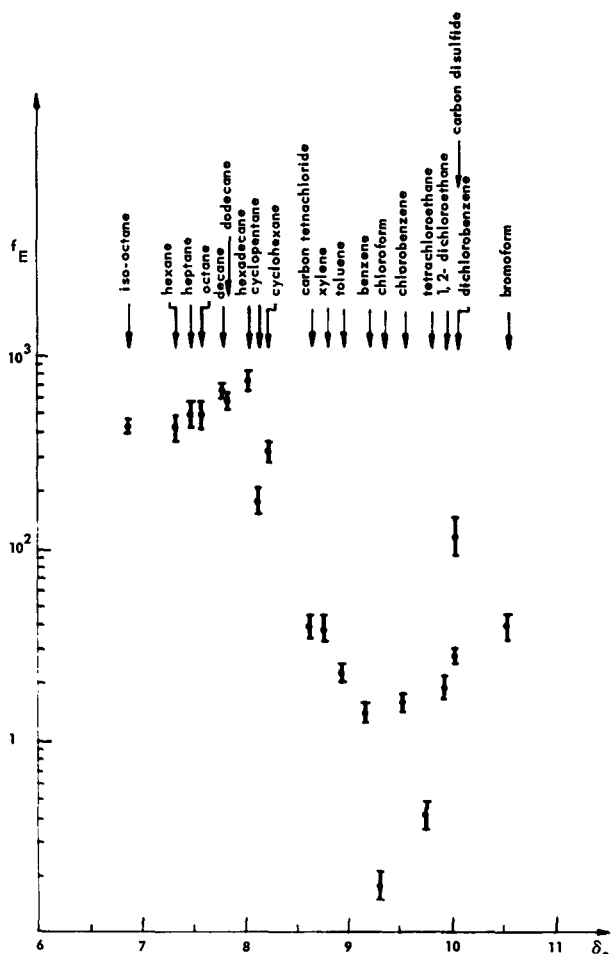


Figure 2. Relation between the activity coefficient in the organic phase of the DBP dimer and the solubility parameter of the diluent

class of extracting agents having acidic properties. Because of their selectivity, extracting agents of this class are used increasingly for practical purposes including fuel reprocessing. In order to study the influence of diluent on extraction with DBP, the activity coefficient of the DBP dimer has first to be determined. This was done as for TBP by measuring the distribution of the DBP dimer between the aqueous and the organic phases. When the partition coefficient of europium under the same conditions had been measured, the relative value of the activity coefficient of the complex  $\text{Eu}[(\text{DBP})_2]_3$  was calculated using Eq. (1). The results obtained for the activity coefficient of the DBP dimer and of the complex are shown in Figs. 2 and 3. It follows from these data that both activity coefficients are influenced in a similar way by the diluent, which means that the interaction of DBP dimer and the diluent is of the same type as that of the complex with the diluent. It follows that there is a partial compensation of the interactions resulting in comparatively small changes of the partition coefficient of europium with the diluent. Both the activity coefficients are a function of the solubility parameter of the diluent (excluding aliphatic hydrocarbons), and

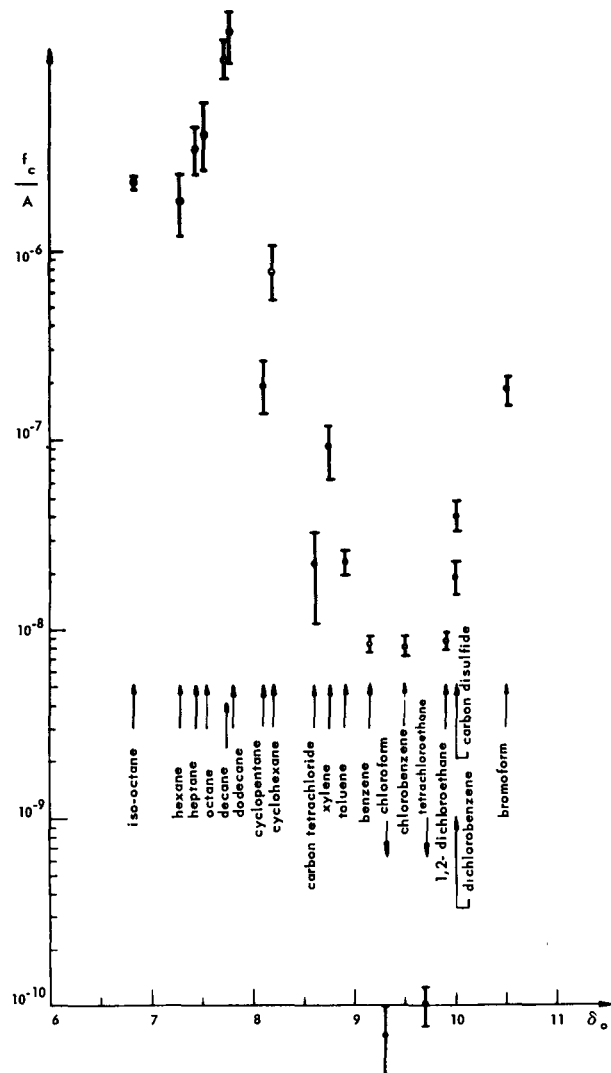


Figure 3. Relation between the activity coefficient in the organic phase of the complex  $\text{Eu}[(\text{DBP})_2]_3$  and the solubility parameter of the diluent

according to an equation analogous to Eq. (2) both attain a minimum. The values for the solubility parameters for the DBP dimer and for the europium complex, as determined from the position of the minimum, are approximately the same and are approximately equal to 9.3. Such a low value indicates a low enthalpy of vaporisation of the dimer and of the complex. It should be noted that the activity coefficients of the dimer and of the complex are exceptionally low in chloroform and tetrachloroethane as diluents. Thus DBP is able to form hydrogen bonds with the molecules of the diluents even when attached to a metal.

#### AMINES AS EXTRACTANTS

In order to study the effect of the composition of the organic phase on extraction with amines the same procedure was used as for the systems previously described [4]. The thermodynamic activity of an amine in the organic phase was determined by measuring its distribution between the organic and aqueous phases.

Because of the lack of labelled amines, the concentration of an amine in the aqueous phase in equilibrium with the organic phase was determined by the secondary extraction method. In this method the aqueous phase, equilibrated previously with the organic phase and containing the dissolved amine, was contacted with a pure diluent, then a radioisotope was added that was easily extracted with this amine. From the measured partition coefficient of this radioisotope and with the help of a calibration curve, the concentration of the amine in the initial aqueous phase which was in equilibrium with the organic phase containing the amine, was calculated. The method of secondary extraction is of general applicability and can be used whenever direct measurement of concentration by radiometry is impossible. The studies with various amines as extractants [4] have explained the difference in the effect of diluents on extraction with short- and long-chain amines. In the case of short-chain amines, the value of the partition coefficient is determined mainly by the interaction between the extracted complex and the diluent. Since the extracted complex is an ion-pair the influence of diluent is rather high. When long-chain amines are used as extractants, both the interactions, that is amine-diluent and extracted complex-diluent, influence the partition coefficient of the metal to the same degree. Since both these interactions are of the same type, there must be a compensation of effects according to Eq. (1). It can be illustrated by the fact that extraction of  $\text{Fe}^{3+}$  with tri-*n*-octylamine is approximately the same when nonpolar octane and highly polar *o*-dichlorobenzene are used as diluents.

### EXTRACTION INTO INERT SOLVENTS

A quantitative study of the reaction between the diluent and the extracted species is much simpler for systems which do not contain any organic extractant. Then the partition coefficient depends only on the interaction of the extracted complex with the inert solvent (diluent). The studies on extraction of  $\text{GeCl}_4$ ,  $\text{GeBr}_4$  and  $\text{GeI}_4$  into various inert solvents have shown [5] that the reaction between a  $\text{GeX}_4$  molecule and those of inert solvents can be described by an equation analogous to (2). In the case of polar molecules having lower symmetry such as  $\text{AsCl}_3$ , Eq. (2) does not describe the interaction quantitatively.

### CONCLUSIONS

The studies with various extracting agents have shown that, to understand the role of the diluent in extraction processes, account should be taken of the following two independent interactions, namely that between the extractant and the diluent on one hand and that between the extracted complex and the diluent on the other. For the majority of the extraction

systems studied both these interactions are of the same type so that the over-all effect of the diluent on the partition coefficient is comparatively low. But the influence of the diluent is very high when one of the interactions, e.g., between the extractant and the diluent, is of a more specific character. There is, for instance, exceptionally low extraction into TBP when diluted with chloroform because of the formation of hydrogen bonds between TBP and  $\text{CHCl}_3$ . This interaction is not compensated by an analogous one between the extracted complex and chloroform.

The work in this Laboratory has also shown that both the interactions with diluents can often be described approximately by the following equation:

$$RT \ln f_1 = V_1 \phi_2^2 (\delta_1 - \delta_2)^2$$

which is based on the theory of regular solutions (subscript 1 denotes extractant, or extracted complex; subscript 2 denotes the diluent). The agreement of this equation with the experimental results improves with increasing molar volume and with the symmetry of the extracted species and the decrease of its dipole moment. Of all available diluents, the aliphatic hydrocarbons and solvents which are able to form hydrogen bonds show the greater deviations. It can readily be seen from the above equation that complete compensation of the effects of the interactions is impossible, even when both can be described by that equation, because the molar volume of the extracted complex is always greater than that of the extractant.

Provided DBP is sufficiently representative, one can assume that the solubility parameter of the extractant is equal to the solubility parameter of the extracted complex for all acidic phosphoric esters.

The method based on measuring the thermodynamic activity of an extracting agent should also find application in the study of synergistic effects. The over-all synergistic effect results from the interaction of both extracting agents with the cation and between themselves. Since in most synergistic systems one of the extractants is an acid whereas the other is a base their mutual interaction can be quite strong and can lead to antagonistic effects. Only by measuring the thermodynamic activity of each extractant in the mixture can the existence of a synergistic effect be established.

### REFERENCES

1. Siekierski, S., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 205 (1962).
2. Siekierski, S., and Lis, S., *Inst. Nucl. Res., Warsaw, Internal Report* (1962).
3. Siekierski, S., and Gwóźdź, R., *Nukleonika*, **5**, 205 (1960).
4. Smulek, W., and Siekierski, S., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 1951 (1962).
5. Siekierski, S., and Olszer, R., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 1351 (1963).

## ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/804 Pologne

## Le rôle des diluants dans les processus d'extraction

par S. Siekierski

On a utilisé dans un grand nombre de cas pratiques d'extraction des diluants convenables dans le but d'améliorer les propriétés physiques de la phase organique.

Bien que ces diluants aient été choisis parmi les solvants chimiquement inertes, ils participent au processus d'extraction, et ont une influence sur les coefficients de partage. Au cours des précédentes études entreprises, on a suggéré qu'il fallait tenir compte de deux interactions chimiques indépendantes dans la phase organique, qui ont un effet sur l'équilibre d'extraction. Ce sont l'interaction entre l'agent d'extraction et le diluant et l'interaction entre l'espèce extraite et le diluant. Pour comprendre l'effet global du diluant, il faut pouvoir mesurer directement l'une au moins de ces interactions, la seconde pouvant être calculée à partir du coefficient de partage mesuré. La méthode la plus pratique consiste à mesurer l'activité thermodynamique de l'agent d'extraction en fonction de la composition de la phase organique. On peut arriver à ce résultat en étudiant le partage de l'agent d'extraction entre la phase organique et une phase aqueuse de composition constante. On peut facilement établir la relation entre l'activité thermodynamique de l'agent d'extraction et le mode d'interaction avec le diluant.

La méthode suggérée est d'application générale et a déjà été utilisée avec succès dans l'étude des systèmes d'extraction avec le TBP et les amines. Comme les agents d'extraction acides prennent de plus en plus d'importance et seront probablement utilisés dans le traitement des combustibles irradiés, il a semblé intéressant d'appliquer cette méthode à de tels systèmes.

La partie expérimentale du mémoire donne des résultats récents sur l'extraction de l'euporium par le dibutylphosphate (DBP). Suivant la méthode exposée ci-dessus, on a d'abord déterminé l'activité thermodynamique du DBP dans dix-sept diluants en mesurant le partage de cet agent d'extraction entre les phases organique et aqueuse. A partir de l'activité mesurée de l'agent d'extraction et des données sur le partage de l'euporium pour la même concentration de DBP, on a calculé l'importance de l'interaction entre le complexe Eu-DBP et le diluant en l'exprimant sous la forme d'un coefficient d'activité thermodynamique. L'interaction avec le diluant a été expliquée en partie à l'aide du coefficient de solubilité qui mesure l'interaction intermoléculaire. Le rôle important de l'interaction par les liaisons hydrogène de l'agent d'extraction et du complexe avec certains diluants a été mis en évidence.

A/804 Польша

## Влияние разбавителя на экстракционные процессы

С. Секерски

Во многих производственных экстракционных процессах применяются соответствующие разбавители с целью улучшения физических свойств применяемой органической фазы.

Хотя эти разбавители выбираются из числа растворителей, являющихся химически инертными, они все же принимают более или менее активное участие в экстракционном процессе и влияют на коэффициент распределения. В предыдущих работах, проведенных в Институте ядерных исследований в Варшаве, было показано, что соответствующий подход к этой проблеме должен учитывать два независимых химических взаимодействия в органической фазе, влияющих на экстракционное равновесие. К ним относятся взаимодействие между экстрагентом и разбавителем и взаимодействие экстрагируемого соединения с разбавителем. Для понимания суммарного влияния разбавителя хотя бы одно из этих взаимодействий должно быть непосредственно измерено. Тогда вторая величина может быть вычислена из измеренного коэффициента распределения. Наиболее подходящим методом является определение термодинамической активности экстрагента в зависимости от состава органической фазы. Это может быть сделано методом исследования распределения экстрагента между органической фазой и водной фазой постоянного состава. Термодинамическую активность экстрагента можно легко связать с характером его взаимодействия с разбавителем.

Предложенный метод является общим методом, он был успешно применен для исследования экстракционных систем, содержащих ТБФ и амины. Поскольку кислые экстрагенты начинают играть все более существенную роль и могут, вероятно, найти применение в переработке ядерного горючего, казалось целесообразным применить данный метод к исследованию кислых экстрагентов.

В экспериментальной части настоящего доклада приводятся некоторые новые данные по экстракции европия при помощи дибутилфосфата (ДБФ). В соответствии с изложенным методом была определена термодинамическая активность ДБФ в 17 разбавителях методом измерения коэффициента распределения между органической и водной фазами. На основании измерений термодинамической активности экстрагента и коэффициента распределения европия при той же самой концентрации ДБФ



была рассчитана величина взаимодействия комплекса Eu — ДБФ и разбавителя в виде термодинамического коэффициента активности. Взаимодействие с разбавителем было частично объяснено при помощи параметра растворимости как меры межмолекулярного взаимодействия. Показана существенная роль взаимодействия экстрагента и комплекса с некоторыми разбавителями при помощи водородной связи.

A/804 Polonia

## Función del diluyente en los procesos de extracción

por S. Siekierski

En muchos procesos experimentales de extracción se han utilizado diluyentes apropiados con objeto de mejorar las propiedades físicas de la fase orgánica.

Aun cuando se han elegido dichos diluyentes entre los disolventes que son químicamente inertes, desempeñan, sin embargo, un papel más o menos activo en el proceso de extracción, influyendo en el coeficiente de reparto. En estudios preliminares realizados en el Instituto se demostró que para abordar este problema en forma apropiada hay que tener en cuenta dos interacciones químicas independientes en la fase orgánica que influyen sobre el equilibrio de extracción, que son: la interacción entre el extractante y el diluyente y la interacción entre la sustancia extraída y el diluyente. Para comprender el efecto global del diluyente, hay que medir directamente por lo menos una de estas interac-

ciones; entonces se puede calcular la otra a partir del coeficiente de reparto medido. El procedimiento más conveniente es el de determinar la actividad termodinámica del extractante en función de la composición de la fase orgánica. Esto se puede hacer estudiando el reparto del extractante entre la fase orgánica y una fase acuosa de composición constante. La actividad termodinámica del extractante puede referirse fácilmente al modo de interacción con el diluyente.

El método propuesto es de aplicación general y ya se había utilizado con buenos resultados en el estudio de los sistemas de extracción con fosfato de tributilo y aminas. Puesto que los extractantes ácidos tienen cada vez más importancia y muy probablemente se emplearán en el tratamiento de recuperación de combustibles, pareció que merecía la pena aplicar este método a dichos sistemas.

En la parte experimental de la memoria se presentan algunos resultados recientes sobre la extracción de europio con fosfato de dibutilo. Conforme al método expuesto anteriormente, primero se determinó la actividad termodinámica del fosfato de dibutilo en 17 diluyentes midiendo el reparto de este extractante entre las fases orgánicas y acuosa. De la actividad, medida, del extractante y de los datos de reparto del europio obtenidos para la misma concentración de fosfato de dibutilo, se calculaba la magnitud de la interacción entre el complejo europio-fosfato de dibutilo y el diluyente, en forma de coeficiente de actividad termodinámica. Se explica, en parte, la interacción con el diluyente, considerando la solubilidad como una medida de la interacción intermolecular. Se ha demostrado el papel esencial de la interacción del extractante y del complejo con algunos diluyentes, mediante el enlace del hidrógeno.

# Electrochemical reduction of dilute nitric acid

By J. A. Epstein, I. Levin and S. Raviv\*

The electrochemical reduction of nitric acid has been widely investigated, being one of the first industrial electrochemical processes ever used, initially for the manufacture of ammonia and later for that of other nitrogen compounds such as hydroxylamine. Renewed interest in the electrochemical reduction of nitric acid has arisen in recent years, mainly in relation to the disposal of nitric acid-containing radioactive liquid wastes from nuclear plants. The usual process of neutralization by the addition of sodium hydroxide requires large storage space and complicates the separation of radioactive isotopes from these solutions. For this reason, the reduction of the acid to ammonia and hydroxylamine is also unsuitable. An electrolytic reduction process that would form only gaseous products would reduce the storage volume of the liquid waste and facilitate its industrial use, e.g., in the manufacture of radioactive isotopes.

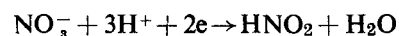
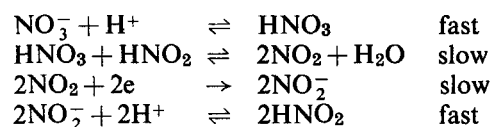
## PREVIOUS STUDIES OF THE MECHANISM

Turrentine [1] showed in 1906 that in order to reduce low concentrations of nitric acid it is necessary to use a copper cathode or to introduce copper ions into the solution. In 1932, Ellingham [2] reported that in the electrolysis of nitric acid between platinum electrodes, two alternative cathodic processes are possible, namely, (a) reduction of nitric acid to nitrous acid and (b) hydrogen evolution.

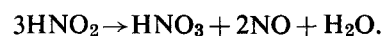
For process (a), it was found by Oknin [3, 4] that 18% is the minimum concentration of nitric acid which may be reduced electrochemically to nitrous acid [5]; at lower concentrations only process (b) takes place. Nitrates may be electrochemically reduced in alkaline solution in the presence of copper ions, yielding ammonia [6]. In process (b), the nascent hydrogen may reduce nitric acid to ammonia, hydroxylamine and intermediate products, according to the nature of the catalyst present.

In later studies [7, 8, 9, 10] it was found that cathodic corrosion of *soluble* cathodes such as iron, chromium and stainless steel in nitric acid solutions is accompanied by the reduction of nitric acid.

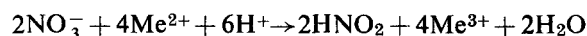
The mechanism of the direct electrochemical reduction of nitric acid [process (a)] at high concentrations is described by Vetter [11, 12] as the following:



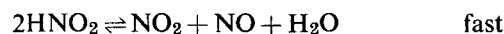
The formation of nitrous acid,  $\text{HNO}_2$ , is accompanied by its chemical decomposition:



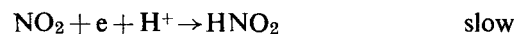
The electrochemical reduction of nitric acid at soluble electrodes proceeds according to a different mechanism [7]. At first, the nitric acid oxidises the divalent metal to the trivalent state and is itself reduced to nitrous acid:



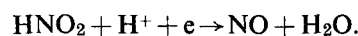
$\text{HNO}$  decomposes according to:



followed by the electrochemical process:



giving together



That is, the electrochemical process is the reduction of nitrogen dioxide,  $\text{NO}_2$ , and not of nitric acid. This conclusion was reached by analysing the influence of stirring and of the addition of nitrites and urea on the polarisation curves of various electrodes in nitric acid. It is seen that nitric acid may be reduced electrochemically to gaseous products such as nitric oxide, at high concentrations of nitric acid (above 18%—3*N*), using any electrode, and at low concentrations, using soluble electrodes such as stainless steel.

In order to find a process which would be suitable for the reduction of low concentrations of nitric acid, without introducing foreign ions into the solution (such as would be formed at soluble electrodes), the behaviour of a graphite electrode was investigated.

## METHOD AND MATERIALS

All materials were of analytical reagent grade. The graphite was of the type used in electrochemical industries. Platinum wire was used as anode in all cases.

\* Israel Atomic Energy Commission.

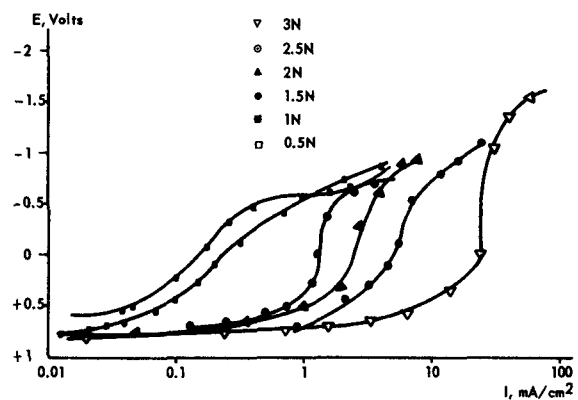


Figure 1. Current-potential curves for several nitric acid concentrations

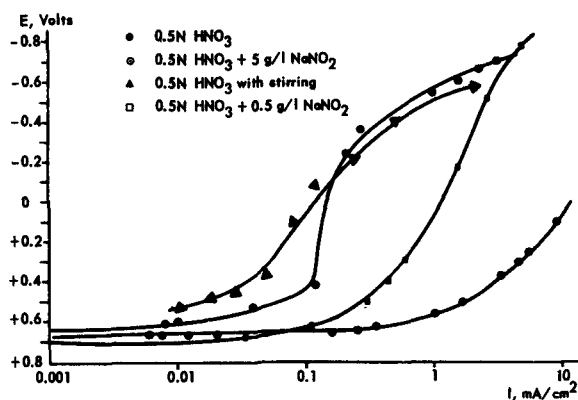


Figure 2. Current-potential curves for 0.5N HNO<sub>3</sub>

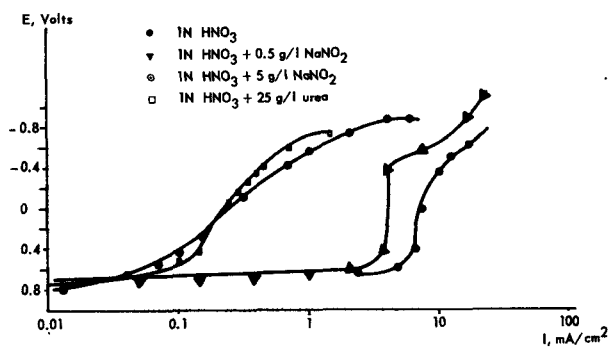


Figure 3. Current-potential curves for 1N HNO<sub>3</sub>

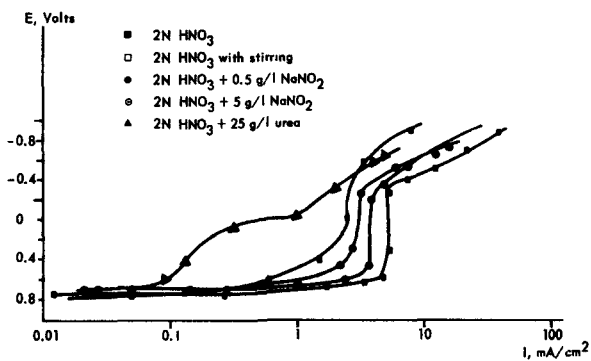


Figure 4. Current-potential curves for 2N HNO<sub>3</sub>

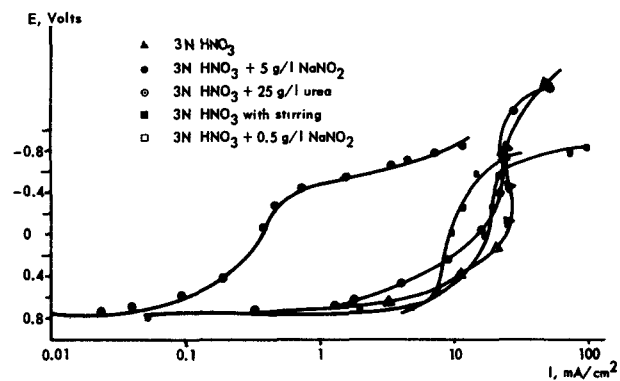


Figure 5. Current-potential curves for 3N HNO<sub>3</sub>

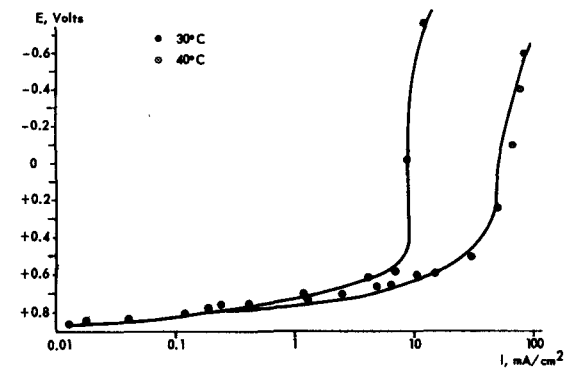


Figure 6. Current-potential curves for 2N HNO<sub>3</sub> at 30°C and 40°C

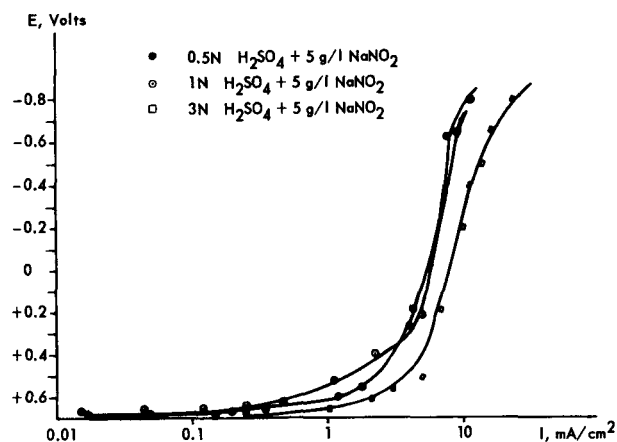


Figure 7. Current-potential curves for sulphuric acid containing  $\text{NaNO}_2$

### Polarisation curves

Polarisation (current-voltage) curves of graphite electrodes in nitric acid under various conditions were determined in the usual way. The cathode was a rectangular piece of graphite,  $4 \times 5 \text{ cm}^2$  in area and 1 cm thick. The calomel electrode was of radiometer type. Power was supplied from a Prolabo potentiostat with output impedance less than  $0.1 \Omega$ . Voltage regulation in this model is achieved by adjusting the alternating current before rectification; the system is thus kept potentiostatic. Cathode tension was measured by a vacuum tube voltmeter of resistance  $10^7 \Omega$ . The ammeter resistance was  $2 \Omega$ . Each point on the polarisation curve was read after the system reached equilibrium, usually after one or two minutes.

The polarisation curves in Figures 1 to 7 show that an electrochemical reaction takes place at positive cathodic potentials, before the electrochemical evolution of hydrogen begins. The rate of this electrochemical reaction is proportional to the limiting current density (*LCD*) which represents the rate of release of electrons from the cathode. The *LCD* is independent of the distance between the electrodes, since in this range Ohm's law is not applicable in the usual sense. Observation of the dependence of the *LCD* on various factors permits the evaluation of the influence of these factors on the rate of the electrochemical process. Those which have been investigated in the present study are discussed below.

### Influence of nitric acid concentration

The relationship between the nitric acid concentration and the *LCD* is shown in Fig. 1. There is a sharp increase in the rate of the electrochemical process with increasing nitric acid concentration.

### Influence of stirring

The effect of stirring the solution (Figs. 2, 4 and 5) is to cause a small increase in the rate of the electrochemical reaction, comparable to that found similarly in the reduction of nitric acid at platinum electrodes [7].

Table 1. Reduction of nitric acid

Initial $\text{HNO}_3$ concentration ( <i>N</i> )	Final $\text{HNO}_3$ concentration ( <i>N</i> )	Initial nitrogen concentration ( $\text{g/ml}^3$ )	Final nitrogen concentration ( $\text{g/ml}^3$ )
1.8	1.4 <sup>a</sup>	2.52	1.98 <sup>b</sup>
2.23	2.03 <sup>a</sup>	3.12	2.74 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> By titration.

<sup>b</sup> Reduction with Devarda's alloy, followed by Kjeldahl's procedure.

### Influence of the nitrite ion

At low acid concentrations, there is an increase in the rate of the reaction when nitrite is added, while at nitric acid concentrations above 2*N*, the effect is reversed. Polarisation curves of nitrous acid (Fig. 7) show that the rate of reduction of this acid is independent of the hydrogen ion concentration.

### Electrochemical reduction

The polarisation curves show that electrochemical reduction of nitric acid takes place at cathodic potentials which are positive with respect to the standard calomel electrode (SCE), i.e., between  $-0.8$  to 0 volts versus SCE, equivalent to  $-1.0$  to 0.2 volts versus the standard hydrogen electrode. At more negative cathodic voltages, hydrogen is evolved and the acid can be reduced only with a catalyst such as copper, the product being mainly ammonia. The electrochemical process which takes place at positive cathodic potentials cannot be related to hydrogen evolution since at the positive potentials prevailing hydrogen cannot be formed. Furthermore, inspection of Table 1 shows that the decrease in acidity of nitric acid during reduction at positive potentials is accompanied by an equivalent decrease in the amount of nitrogen in the solution (as determined by Kjeldahl's method).

It was also found that according to the conditions of reduction, between 1 and 2.5 Faradays are required for the reduction of one equivalent of nitric acid. During the reduction process, gases evolved from the cathode were found to include nitrogen dioxide and carbon dioxide.

Table 2. Electrochemical reduction of nitric acid at a graphite cathode and platinum anode

Experiment No.	1	2	3 <sup>a</sup>	4 <sup>a,b</sup>	5 <sup>a,c</sup>
Initial $\text{HNO}_3$ concentration ( <i>N</i> )	1.9	2	1.93	1.9	1.6
Final $\text{HNO}_3$ concentration ( <i>N</i> )	1.2	1.8	1.48	0.58	0.9
Volume of solution (ml)	200	960	960	960	960
Cathodic potential <sup>d</sup>	0.4	0.3	0.5	0.4	0.3
Cathode area ( $\text{cm}^2$ )	20	63	63	180	180
Total current (ampere-hours)	6	11.1	29	58	40
Faradays/mole acid decomposed	1.6	2.1	2.2	1.5	2.1

Temperature:  $40^\circ\text{C}$ .

<sup>a</sup> In these experiments, three graphite cathodes arranged in the shape of a triangular prism were used.

<sup>b</sup> The solution contained:

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  0.1 g/l  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  0.7 g/l  
 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  0.6 g/l  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0.03 g/l

<sup>c</sup> The solution contained:  $\text{NaNO}_2$  100 g/l

<sup>d</sup> Versus the standard calomel electrode.

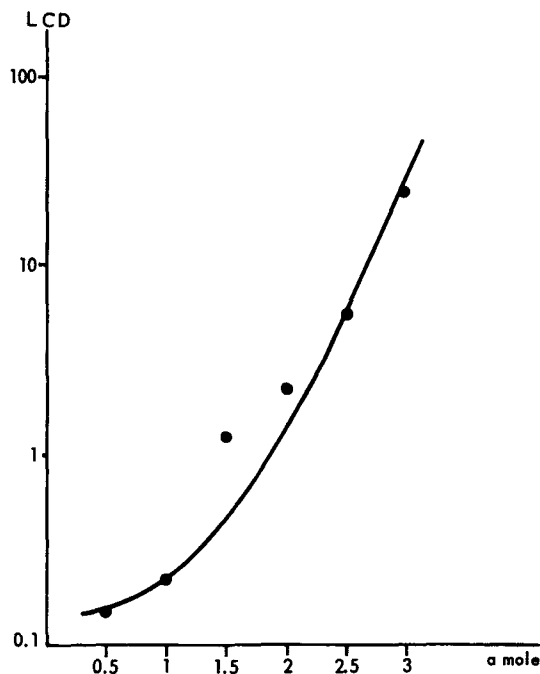


Figure 8. LCD as a function of nitric acid concentration

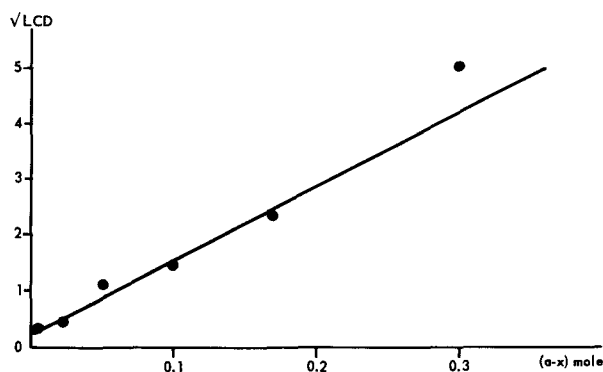


Figure 9. LCD as a function of un-ionised nitric acid concentration

#### Reduction of nitric acid at controlled cathodic potential

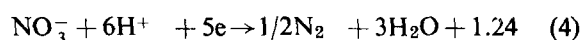
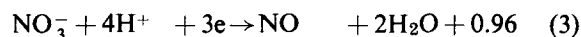
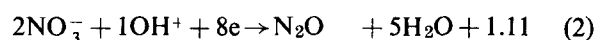
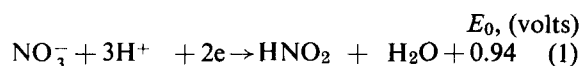
Electrochemical reduction of nitric acid was carried out at positive cathodic potentials in order to avoid hydrogen evolution as indicated by the polarisation curves. A Prolabo power supply capable of giving a constant cathodic potential (versus the standard calomel electrode) was used. The quantity of electricity passing through the cell was determined with the aid of a recorder which was connected in parallel to a resistance of  $0.1\Omega$  in the main circuit.

Infra-red examination of the gases evolved during the electrolysis showed the presence of nitric oxide, nitrogen dioxide and nitrous oxide as well as carbon monoxide and carbon dioxide.

#### DISCUSSION

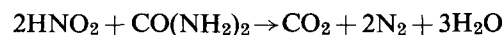
The threshold potential of the electrochemical reaction (horizontal part of the first wave of the polarisation curves in Figs. 1 to 7) is in most cases  $+1.00$  on the hydrogen scale ( $0.8$  versus the standard

calomel electrode). Accordingly, taking published values of the potentials of the relevant electrochemical reactions [13], the following processes are possible:



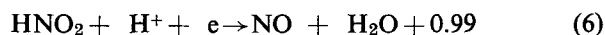
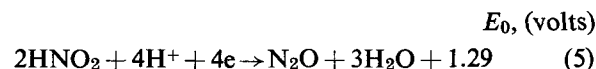
All other processes take place at more positive potentials. The possible processes listed above do not, however, fit the experimental results, since they require between 3 and 5 Faradays for the complete reduction of one acid equivalent, whereas in the reduction carried out under the present conditions, the value obtained was between 1 and 2.5 Faradays. These observations and other data indicate that the main electrochemical process operating is the reduction of nitrous acid ( $\text{HNO}_2$ ), as is also the case in the reduction of nitric acid on stainless steel electrodes [10]. The following experimental observations confirm this conclusion.

(a) Addition of urea reduces the rate of the electrochemical process (Figs. 3 to 5). Urea is known to decompose nitrous acid according to the equation:

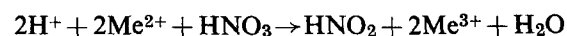


(b) Addition of nitrites increases the rate of the electrochemical process (Figs. 2 to 5) in all cases except at an acid concentration of  $3N$ ; the polarisation curve of nitrous acid resembles that of nitric acid (Fig. 7).

(c) There are two reduction processes of nitrous acid which take place at a very similar potential to that found experimentally.



These reactions require between 1 and 2 Faradays for the reduction of one equivalent of acid. Since, during the reduction, large quantities of nitrogen dioxide are evolved, and since nitric oxide easily oxidises to  $\text{NO}_2$ , which is not the case with nitrous oxide, it seems that reaction (6) is more probable. Nitrous acid cannot be formed directly from nitric acid since the latter is not reduced electrochemically in solutions more dilute than 18% ( $3N$ ) [3,4]. In analogy to the processes occurring at dissolving electrodes, where nitrous acid is obtained by a chemical process [10]:



it is concluded that the source of nitrous acid must be found in a chemical reduction of the nitric acid without leaving any traces of the reductant in the solution. Such a substance is graphite itself:





The standard oxidation potential of  $\text{N}^{5-}$  to  $\text{N}^{3-}$  is +0.94V while that of  $\text{C} \rightarrow \text{CO}$  is +0.51V and of  $\text{C} \rightarrow \text{CO}_2$  is +0.116V. Hence, carbon is thermodynamically capable of reducing nitric acid [14]. The fact that carbon dioxide was found among the products of the reduction confirms the existence of a chemical reduction of nitric acid by graphite.

From the information available at present, it is not possible to decide which of the two reactions, (7) or (8), takes place and is responsible for the production of nitrous acid, since the possibility exists that carbon monoxide, formed according to reaction (7), is immediately oxidized to carbon dioxide by the oxygen evolved at the anode. If the square root of the limiting current density at different nitric acid concentrations is plotted against the concentration of un-ionised nitric acid, as calculated from published data [15], a linear relationship is obtained up to a concentration of 2.5N (Fig. 9), leading to the following conclusions:

(a) The substance oxidizing the graphite in the first stage of the process is molecular nitric acid;

(b) The most likely process operating is that represented by (8).

Although, as was stated, it is generally considered that the direct electrochemical reduction of nitric acid cannot take place at low nitric acid concentrations [2], this reaction cannot be completely excluded.

In fact, the process is possible if the effective area of the graphite electrode is very large. The simultaneous operation of this process would account for the fact that the amount of carbon monoxide and dioxide evolved is less than the amount of nitric acid reduced.

Comparison of the polarisation curves (not shown) of electrolytic and nuclear graphite shows that the area of electrolytic graphite is twenty-five times that of nuclear graphite. It may be assumed that at higher concentrations the main reduction proceeds through a different mechanism involving un-ionised molecules of nitric acid [2].

## REFERENCES

1. Turrentine, J. W., *Trans. Amer. Electrochem. Soc.*, **10**, 49 (1906).
2. Ellingham, J. T., *J. Chem. Soc.*, 1565 (1932).
3. Oknin, I., *J. Appl. Chem. USSR*, **24**, 61 (1951).
4. Oknin, I., *J. Appl. Chem. USSR*, **27**, 873 (1954).
5. Owe-Berg, I., *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **265**, 336 (1951).
6. Barney, D. L., USAEC report KAPL 1263 (1953).
7. Mirolyubov, E., *J. Appl. Chem., USSR*, **35**, 132 (1962).
8. Mirolyubov, E. N., Kurtepov, M. M., and Tomashov, N. D., *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, 949 (1960).
9. Mirolyubov, E. N., Kurtepov, M. M., and Tomashov, N. D., *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, 1092 (1960).
10. Mirolyubov, E. N., Kurtepov, M. M., and Tomashov, N. D., *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, 1098 (1960).
11. Vetter, K. J., *Z. Phys. Chem.*, **194**, 199 (1960).
12. Vetter, K. J., *Z. Electrochem.*, **55**, 121 (1951).
13. Moeller, T., *Inorganic Chemistry*, p. 618-620, Wiley and Sons Inc., New York (1957).
14. Latimer, W. M., *Oxidation Potentials*, Prentice Hall Inc., New York (1952).
15. Harned, S. H., and Owen, B. B., *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, Reinhold Co., New York (1958).

## ABSTRACT—RÉSUMÉ—АБСТРАКТ—RESUMEN

A/818 Israël

### La réduction électrochimique de l'acide nitrique dilué

par J. A. Epstein *et al.*

L'acide nitrique dilué est un composant important des déchets liquides radioactifs des piles. Les méthodes utilisées couramment pour s'en débarrasser, comme la neutralisation ou la réduction par le formaldéhyde, ont certains désavantages.

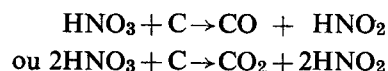
Les méthodes connues de la réduction électrochimique de l'acide nitrique donnent des produits basiques comme l'ammoniac, indésirables du point de vue de la transformation ultérieure des déchets. Afin de trouver une méthode de réduction électrochimique qui réduirait l'acide nitrique en produits gazeux et ne demanderait pas l'addition d'ions étrangers au système, nous avons étudié le comportement d'une cathode en graphite dans l'acide nitrique dilué (0,5 à 3N).

Des courbes courant-tension, déterminées par une méthode potentiostatique, ont été établies pour diverses concentrations de l'acide à différentes températures et en présence d'urée et de nitrite de sodium. L'acide nitrique est réduit électrochimiquement à des potentiels positifs et les produits sont essentiellement des oxydes gazeux de l'azote. La présence de gaz carbonique parmi les produits a également été établie. La vitesse de la réaction électrochimique augmente rapidement avec la concentration de l'acide nitrique. Il y a lieu de croire que cette vitesse change linéairement avec la concentration de l'acide nitrique non ionisé. Aux basses concentrations de l'acide, la présence de nitrite augmente la vitesse de la réaction électrochimique alors qu'elle la réduit aux concentrations élevées.

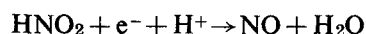
Cette vitesse est réduite aussi en présence d'urée. Les résultats indiquent qu'une des réactions électrochimiques engendrées est la réduction de l'acide nitreux qui peut se former par suite de la réduction chimique de l'acide nitrique par le graphite.

Un schéma possible de réaction est le suivant :

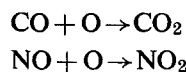
## a) Réduction chimique



## b) Réduction électrochimique:

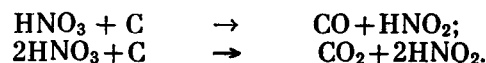


## c) Oxydation:



Одна из возможных схем реакции имеет следующий вид:

## a) Химическое восстановление



## b) Электрохимическое восстановление



## c) Окисление



A/818 Израиль

## Электрохимическое восстановление разведенной азотной кислоты

И. А. Эпштейн *et al.*

A/818 Israel

## Reducción electroquímica del ácido nítrico diluido

por J. A. Epstein *et al.*

Разведенная азотная кислота является основным компонентом многих систем жидких радиоактивных отходов. Современные методы удаления отходов, например нейтрализация или восстановление формальдегидом, имеют ряд недостатков.

Электрохимическое восстановление азотной кислоты вообще приводит к образованию нежелательных продуктов, например аммиака, который мешает последующей обработке отходов. Попытка найти процесс электрохимического восстановления, который восстанавливал бы азотную кислоту в газообразные продукты и не потребовал бы добавления в систему посторонних ионов, привела к исследованию поведения графитового катода в разведенной (0,5—3 н.) азотной кислоте.

Кривые ток — напряжение, определенные потенциостатическим методом, были измерены при различных концентрациях кислоты, различных температурах и в присутствии мочевины и нитрита натрия. Электрохимическое восстановление азотной кислоты происходит при положительных потенциалах, а продуктами восстановления являются главным образом газообразные окислы азота. Среди продуктов присутствует также двуокись углерода. Скорость электрохимической реакции быстро увеличивается с увеличением концентрации азотной кислоты. Это доказывает, что скорость изменяется линейно с концентрацией неионизированной азотной кислоты. При низких концентрациях присутствие нитрита способствует увеличению скорости, а при высоких концентрациях давление нитрита приводит к снижению скорости электрохимической реакции.

Скорость снижается также в присутствии мочевины. Результаты показывают, что одной из рассматриваемых электрохимических реакций является восстановление азотной кислоты, которая может образовываться при химическом восстановлении азотной кислоты графитом.

El ácido nítrico diluido constituye un componente importante de muchos desechos radiactivos líquidos. Los métodos que se emplean actualmente para su eliminación tales como la neutralización o la reducción con formaldehído, adolecen de varias desventajas técnicas.

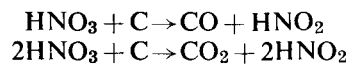
La reducción electroquímica del ácido nítrico suele dar origen a productos básicos como el amoníaco, que dificultan las transformaciones subsiguientes de los desechos. Con miras a hallar un proceso de reducción electroquímica que redujera el ácido nítrico a productos gaseosos y permitiera prescindir de la adición de iones extraños al sistema, los autores estudiaron el comportamiento de un cátodo de grafito en ácido nítrico diluido (0,5–3N).

Las curvas de intensidad-tensión fueron determinadas por un método potencióstático, para diferentes concentraciones de ácido a diversas temperaturas, y en presencia de urea y de nitrato sódico. La reducción electroquímica del ácido nítrico tiene lugar a potenciales positivos, y los productos consisten esencialmente en óxidos de nitrógeno gaseoso. También se ha establecido la presencia de anhídrido carbónico entre los productos. La velocidad de la reacción electroquímica aumenta rápidamente con la concentración del ácido nítrico. Existen pruebas de que esta velocidad varía linealmente en función de la concentración del ácido nítrico no ionizado. A concentraciones bajas de ácido, la presencia de nitrato incrementa la velocidad de la reacción electroquímica, mientras que ejerce el efecto contrario a concentraciones elevadas.

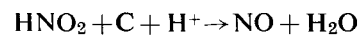
Asimismo la presencia de urea disminuye la velocidad del proceso. Los resultados indican que una de las reacciones electroquímicas que tiene lugar es la reducción del ácido nítrico formado a raíz de la reducción química del ácido nítrico por el grafito.

Uno de los posibles esquemas de reacción es el siguiente:

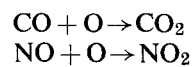
a) Reducción química:



b) Reducción electroquímica:



c) Oxidación:





# The solvent extraction of thorium from sulphuric acid solutions by amines

By M. A. Awwal\*

Extraction with high molecular weight amines is receiving widespread interest for process applications. Intensive research on hydrometallurgical ore processing led to the development of the Amex process for extracting uranium and thorium from ores with alkylamines [1]. The possibility of recovering uranium and plutonium by extraction with primary amines from sulphuric acid stainless steel decladding solutions has been investigated by Horner and Coleman [2].

While extensive studies have been made on the potential use of amines in uranium ore processing in sulphuric acid media, much less work has been done on the possibility of employing amines as extractants for irradiated fuel reprocessing especially in the thorium-uranium-233 cycle. Relatively few elements are extractable from sulphate solutions by amines and it would appear feasible for selective separations of uranium and thorium from fission products. Amines also offer the advantage of having relatively high extraction coefficients at very low acid concentration in sulphuric acid media. A disadvantage of this approach is the limited solubility of thorium sulphate and it remains to be seen if this limitation can be offset by other advantages. Basic chemical studies associated with this possible processing system are reported in this paper.

Amines offer certain advantages as solvents compared with alkyl phosphates in processing irradiated fuels due to the greater radiation susceptibility of the latter. The radiation induced decomposition products of amines are relatively innocuous in sharp contrast to alkyl phosphates and in addition are soluble in aqueous media so that decomposition products do not accumulate in the organic phase.

The earlier trend of research in this field was to study amine extraction from sulphate media but less attention has been given to this system recently. A preliminary study of aqueous reprocessing of irradiated uranium by amines has been made by Chesné [3] from sulphate, chloride and nitrate solutions. Brown *et al.* [4] proposed a process scheme for the solvent extraction of uranium and plutonium from sulphuric acid stainless steel decladding solution with primary amine. Their studies did not show much promise for a process application at that time. Bruce [5] and co-workers have studied the recovery of

uranium and plutonium with amine from Sulfex decladding wastes. At present most investigations employing amines as solvents are directed primarily toward the development of extraction processes from nitrate and chloride media. Several workers [6 to 8] have investigated the separation of plutonium and uranium with amine extraction from nitric acid solutions. The most recent work [9-12] has been on the separation of uranium, plutonium and transplutonium elements with tertiary amine extraction from nitric and hydrochloric acid solutions. The work described in this paper has been undertaken to explore the possibility of developing a method for processing irradiated thorium using sulphate media with amine extraction. Primary, secondary and tertiary amines have been investigated. Of the three groups, the primary amine sulphates were found to have a low solubility in commonly used diluents and high solubility in aqueous media and are therefore unattractive and impracticable. The experimental results of the distribution studies of thorium with *n*-octylamine sulphate (hereafter NOAS) has been shown in Table 1. The higher aqueous solubility indicates that an extraction process based on secondary or tertiary amines would have an additional advantage in that the degraded solvent would be removed from the organic phase into the aqueous phase as it formed. Other primary amines studied by Coleman [13] and co-workers indicated that the extraction coefficients of a number of fission product elements are quite significant with these solvents. From their results it is evident that the primary amines are impracticable for processing irradiated thorium whereas secondary and tertiary amines are promising.

Table 1. Partition coefficients of tracer thorium from constant aqueous phase sulphuric acid concentration of 0.01N in various diluents

Diluents	Initial organic NOAS concentration in M	$K_{O/A}$
Xylene . . . . .	0.10	0.085
Toluene . . . . .	0.10	0.011
Benzene . . . . .	0.10	0.014
<i>n</i> -Hexane . . . . .	0.10	0.004
Kerosene . . . . .	0.10	0.005
Chloroform . . . . .	0.10	0.079
Carbon tetrachloride . . . . .	0.10	0.012

\* Pakistan Atomic Energy Commission.

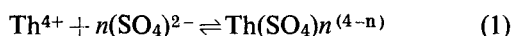
## EXTRACTION CHEMISTRY OF THORIUM

The mechanism of amine extraction can be explained either as an anion exchange process analogous to that with anion exchange resins, which implies transport of ions, or as an adduct formation implying the transport of neutral species. These alternative mechanisms may be equivalent from the thermodynamical point of view from the equations of equilibrium extraction but the most generally accepted view is that the amine acts as an anion exchange resin. The mechanism of amine extraction of thorium from sulphate media based primarily on the anion exchange phenomenon is described. The investigation of Keder *et al.* [14] showed that the first co-ordination sphere of the metal does not contain the alkylammonium ion, implying that the alkylammonium salt in the organic phase is replaced by a metal anion, McDowell and Allen [15] investigated the extraction of thorium with di-*n*-decylamine sulphate in benzene and showed that the extracted species have amine association number of  $6 \pm 1$ . Vdovenko *et al.* [16] showed the separation of thorium from sulphuric acid solutions by primary amines. Allen and McDowell [17] have calculated the formation constants of anionic thorium sulphate complexes from equilibrium extraction of thorium with di-*n*-decylamine:

tri sulphate complex,  $\text{Th}(\text{SO}_4)_3^{2-}$ ;  $K = 5.7 \pm 1.2$

tetra sulphate complex,  $\text{Th}(\text{SO}_4)_4^{4-}$ ;  
 $K = 0.009 \pm 0.003$

Thorium forms complexes with the aqueous sulphate ligand as,



where  $n$  may be equal to 1, 2, 3, 4, etc. The formation of the species  $\text{Th}^{4+}$  and  $\text{Th}^{2+}\text{SO}_4$  are negligible at the acidity [18] under investigation. Electrophoresis experiments showed the presence of anionic thorium sulphate complexes in aqueous sulphuric acid solutions from which maximum extraction was attained. These electrophoresis experiments with thorium-234 have shown the presence of definite anionic species but failed to conform multi-anionic species. This failure is attributed to the very low formation constant of the higher anionic species. The anionic migration of thorium complexes was observed in sulphuric acid carrier solution in the concentration range of 0.01 *N* to 1.0 *N*. The results are shown in Table 2.

The extractions by all the three classes of amines are similar in general aspects. The extraction of thorium with secondary amines from sulphuric acid solutions are presented here. Organic solutions of amines in their base form react with sulphuric acid from aqueous solutions to form alkylammonium salts. First the normal sulphate is formed and then, with additional acid, the bisulphate

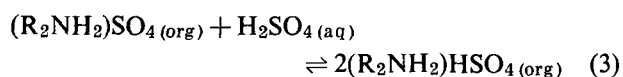
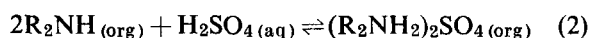


Table 2. Results of electrophoresis experiments on tracer thorium-234 from sulphuric acid carrier solutions at various concentrations

Carrier electrolyte solutions; $\text{H}_2\text{SO}_4(N)$	Applied voltage (volts)	Duration of experiments	Anodic migration distance moved cm
0.005	300	3 hours	0
0.01	300	"	1.0
0.02	300	"	1.5
0.05	300	"	2.5
0.08	300	"	3.0
0.10	300	"	3.5
0.20	250	"	2.5
0.80	250	"	1.0

where R is the alkyl radical and the subscripts (org and aq) refer to the organic and aqueous phase respectively. The relatively high extraction at the lower acidities and poorer extraction at higher acidities which have been observed are attributable to the relative competition between the sulphate and bisulphate complexes.

## EXPERIMENTAL

Detailed investigations were carried out with the two secondary and the two tertiary amines. In this paper, the following abbreviations are used:

DNOAS: di-*n*-octylamine sulphate;

DTDAS: di(tridecyl)amine sulphate;

TNOAS: tri-*n*-octylamine sulphate;

MNDDAS: methyl-*n*-didecylamine sulphate.

The respective amines were dissolved either in xylene or toluene and were pre-equilibrated with stoichiometric amounts of sulphuric acid to form normal sulphate before extraction. In the case of DNOAS, toluene was used as diluent as the amine formed a third phase in xylene. For other amines, xylene was used as diluent.

## THORIUM RESULTS

Thorium-230 was used as a tracer in the preliminary studies on thorium and measurements were made using  $\alpha$  proportional counting techniques. For studies with macroquantities of thorium, the tracer thorium-234 was used. Both the secondary amines show high partition coefficients for thorium from sulphuric acid concentration of  $10^{-2}$  to  $10^{-1}N$ . The tertiary amines have much lower partition coefficients for thorium than the secondary amines. The difference between the partition coefficients of the two types of amines in the same range of sulphuric acid concentration is approximately in the order of  $10^3$ . The partition coefficients of tracer thorium versus sulphuric acid concentration with various amines are shown in Fig. 1. Both the secondary amines have high partition coefficients at lower acid concentrations which fall sharply at higher concentrations. The tertiary amines have lower partition coefficients at the lower acid concentrations studied but the fall is not so rapid at the higher acid concentrations. The decrease in the

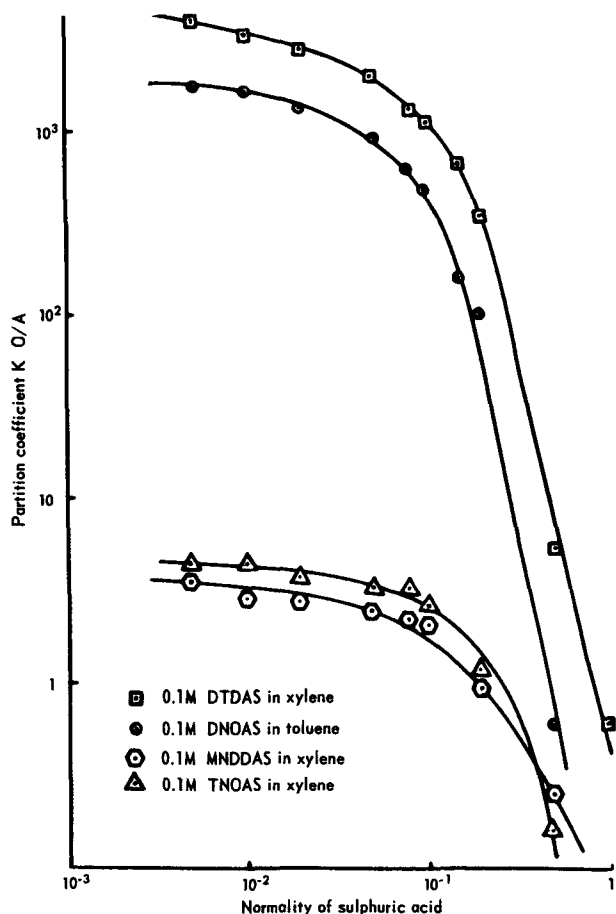


Figure 1. Variation of partition coefficient as a function of sulphuric acid concentration for extraction of thorium with various amines

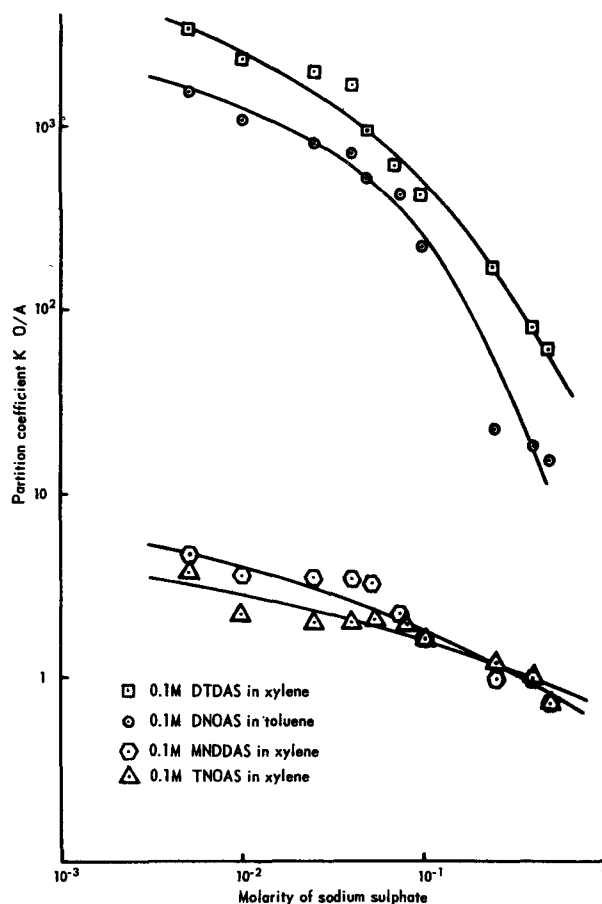
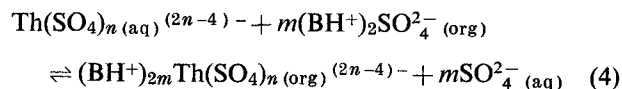


Figure 2. Effect of aqueous sulphate ion concentration on partition coefficient for extraction of thorium from 0.0005N  $H_2SO_4$  with various amines

thorium extraction with increasing acid concentration is attributed by Carswell and Lawrance [19] to either the competition by the sulphate for association with the amine or to the formation of less readily extractable complexes.

As indicated by Eq. (1), excess aqueous sulphate competes with thorium extraction. The effect of aqueous sulphate ion at constant sulphuric acid concentration on thorium extraction is shown in Fig. 2. In this case, the decrease in the partition coefficients is slightly lower in order of magnitude than those due to sulphuric acid concentration. The effect may be due to the absence of bisulphate formation with amines.

With a simple extraction mechanism of the type:



then  $K \propto [(\text{BH}^+)_2\text{SO}_4]^m$

where B refers to amine in base form. A study of the variation of  $K$  with respect to the concentration of amine in the diluent should show a simple power dependence indicative of the number of amine

molecules associated with the extracted thorium and hence the nature of the extracted thorium complex can be elucidated. The results of the variation of the partition coefficient with amine concentration are shown in a logarithmic plot in Fig. 3. In this instance, the straight line relation frequently anticipated and present in nitric acid extraction of thorium by amines [19, 22] was not obtained. A varying concentration of amine is here associated with varying degree of amine association with the extracted thorium species in the organic phase. Of particular interest is the anomalous behaviour of polymerized DNOAS. The interpretation of these results will be the subject of a separate paper, the significance of the results here is to provide information for the selection of suitable amine solvent concentrations for a thorium, uranium, fission products separation process.

In thorium loading studies, the secondary amines show a greater decrease in partition coefficients by comparison with the tertiary amines. At lower thorium concentration, the secondary amines show 100 times higher extraction than the tertiary amines, but they are similar at higher thorium concentrations. The experimental results on thorium loading studies are given in Fig. 4.

## URANIUM RESULTS

Since the long range aim of this work is the development of a process for the isolation and separation of both thorium and uranium from an irradiated thorium sample, a study of uranium extraction from the same solvents under the same conditions was made, with the exception that uranium loading characteristics were omitted since they are not of present concern. The uranium concentrations will be low relative to thorium concentrations.

Uranium-233 was used as tracer for the partition studies. Uranium extraction values for various concentrations of sulphuric acid from  $10^{-3}$  to  $1N$  are shown in Fig. 5. High partition coefficients  $\approx 10^3$  were found for tertiary and secondary amines whereas for thorium comparable extraction was found only with secondary amines, the tertiary amines being of the order of 5 under similar conditions (Fig. 1). In general, uranium extraction remained higher at higher concentrations of sulphuric acid than in the case of thorium. The DTDAS extraction curve increases to a maximum at  $10^{-1}N$   $H_2SO_4$  before decreasing to a still relatively high value of  $10^2$  at  $1N$   $H_2SO_4$ . Similar behaviour was observed by Sato [20].

At constant sulphuric acid concentration with varying sulphate ion concentration (Fig. 6), the same high partition coefficients were observed with the exception that the decrease in the partition coefficient [21] as sulphate ion increases is not as pronounced as with sulphuric acid and that no maximum is observed

with DTDAS. From the results shown in Figures 5 and 6 it may be inferred that formation of the bisulphate has a far more depressing effect on uranium extraction than the concentration of sulphate ion. This would be an important consideration in a projected process where the sulphate ion concentration contributed by the thorium would be relatively high.

## DISCUSSION

A comparison of the results for thorium and uranium extraction (Figs. 1 and 5) shows that the secondary amine provides the highest extraction both for thorium and uranium and for both extraction would be relatively simple, but since they are also similar, selective stripping would be rendered equally difficult. Tertiary amines, on the other hand, are capable of extracting both the thorium and the uranium, and at the same time the partition coefficients are vastly different, thereby making selective stripping simple, and therefore offer better subsequent separation of thorium and uranium.

Of the amines studied, MNDDAS was, for the foregoing reasons together with its higher extraction for thorium in the presence of higher sulphate ion concentrations (Fig. 2), considered to be the most suitable solvent. However, a higher solvent concentration than that employed in the preliminary studies would be desirable for the extraction of macro amounts of thorium. Figure 3 shows a steep rise in the partition coefficient for this solvent above  $10^{-1}M$  and

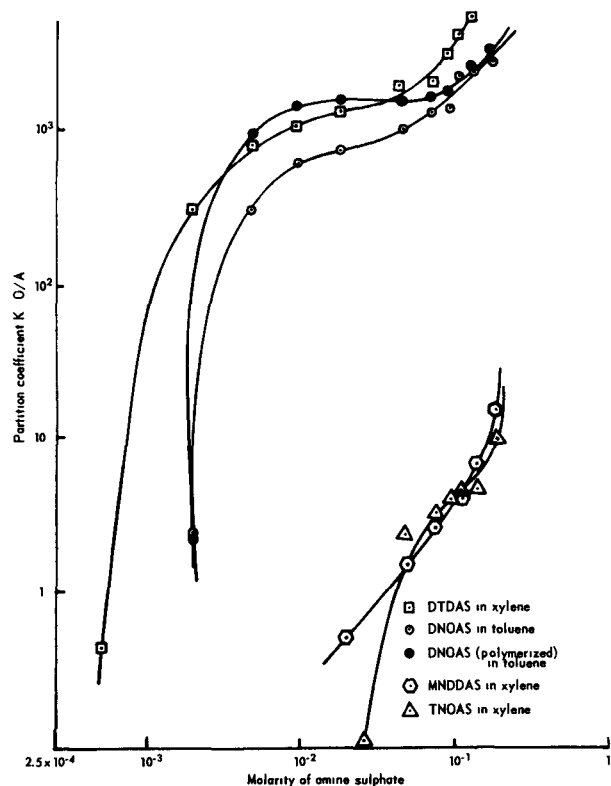


Figure 3. Variation of partition coefficient as a function of amine sulphate concentration for extraction of thorium from  $0.01N$   $H_2SO_4$  with various amines

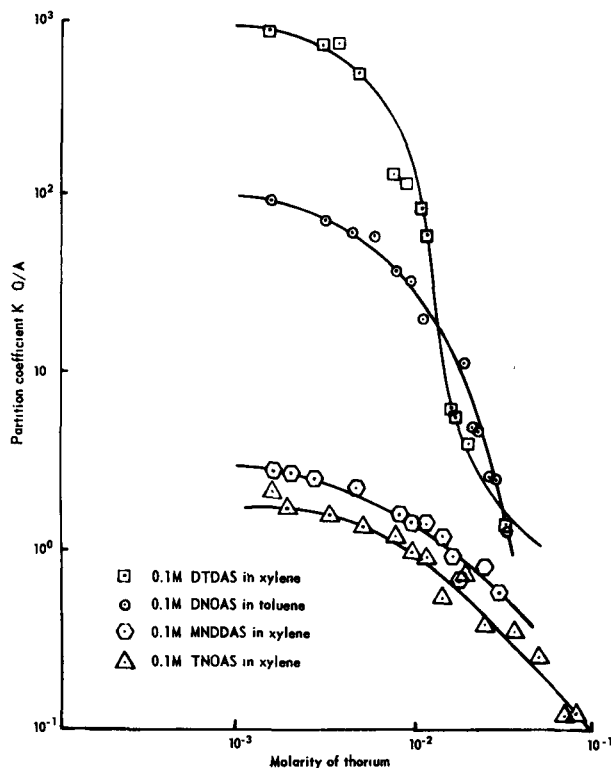


Figure 4. Variation of partition coefficient as a function of thorium loading for extraction of thorium from  $0.005N$   $H_2SO_4$  with various amines

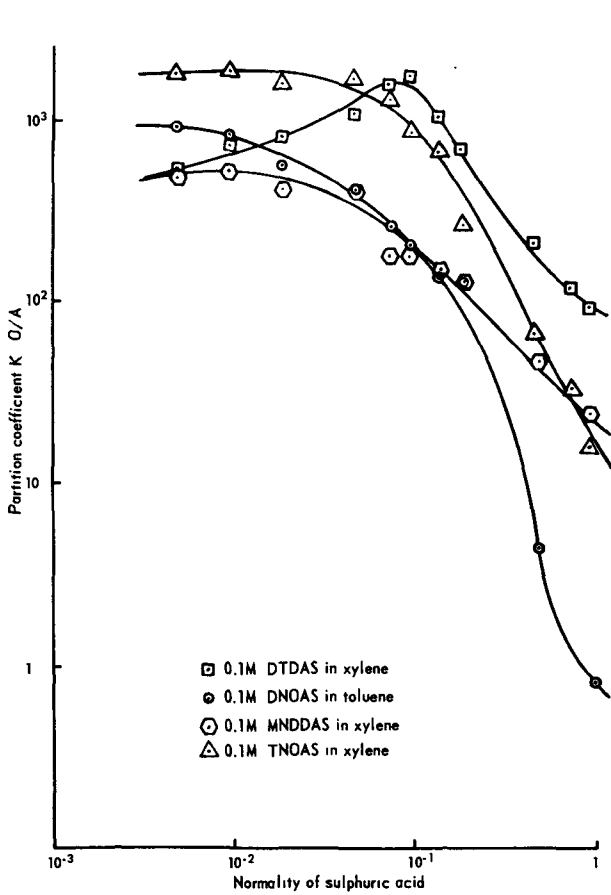


Figure 5. Variation of partition coefficient as a function of sulphuric acid concentration for extraction of uranium with various amines

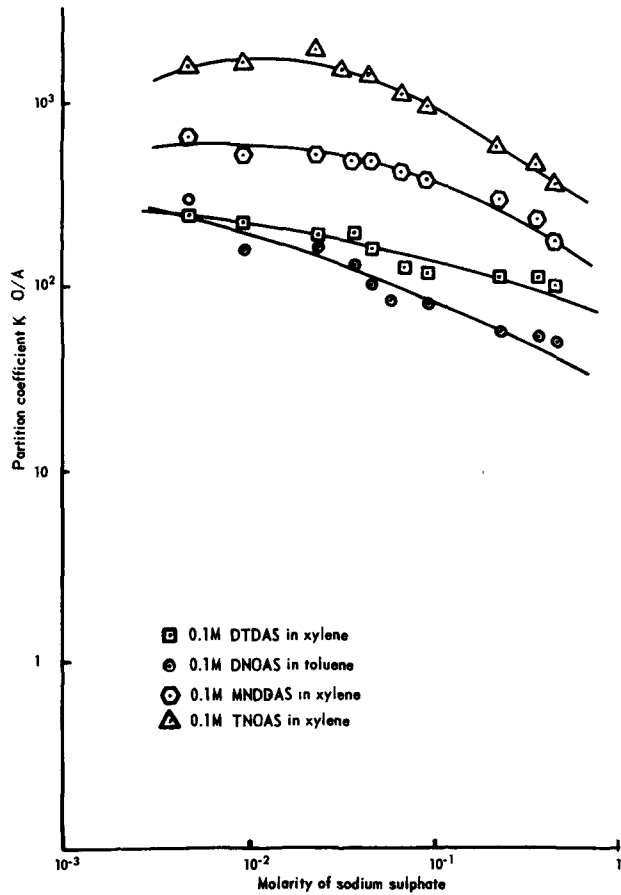


Figure 6. Effect of aqueous sulphate ion on partition coefficient for extraction of uranium from 0.005N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> with various amines

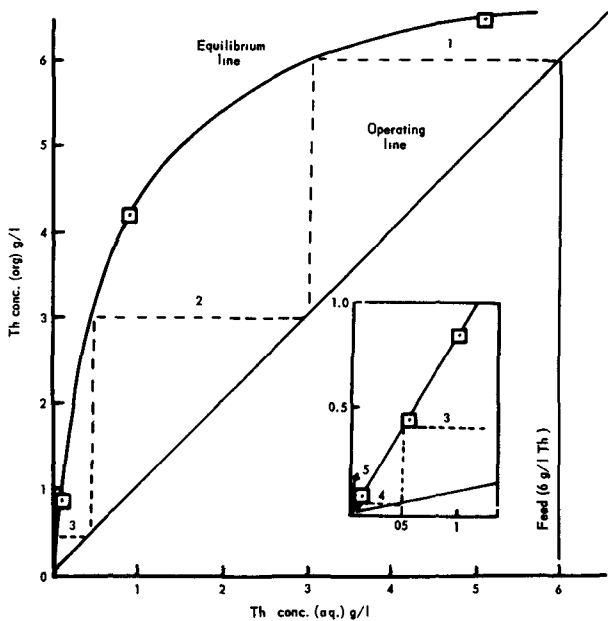


Figure 7. Extraction of thorium by 0.25M MNDDAS from 0.005N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

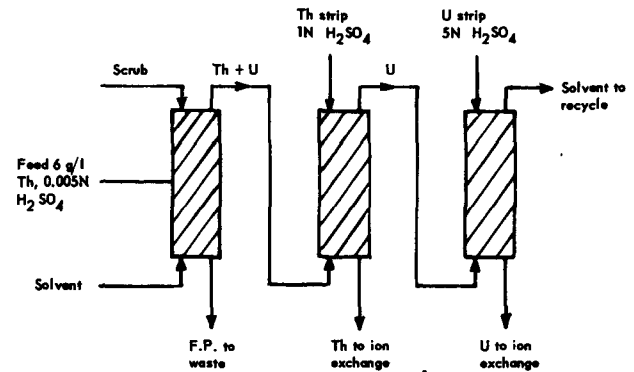


Figure 8. Outline of Th/U amine extraction process

useful extraction would be possible with a solvent concentration of 0.25M.

Extraction of macro quantities of thorium with 0.25M MNDDAS from a feed solution containing 6g/l of thorium and 0.005N with respect to  $H_2SO_4$  is shown in Fig. 7, from which it is also seen that 99.9% thorium recovery could be expected with 5 theoretical stages of extraction using an organic to aqueous flow-rate of unity. The uranium would, of course, be quantitatively extracted, partition measurements made on selective separate fission products representative of the first three groups of the periodic table have confirmed their non-extraction into the amine solvent used. Limited extraction of zirconium and molybdenum is expected and it remains to be determined in the pilot runs whether these can be removed in the solvent extraction system or whether it will be necessary to effect their removal in the final ion exchange purification. An outline of the proposed system is shown in Fig. 8.

The advantages of the system proposed are:

(a) The greater suitability of the amine solvents under irradiation compared with other conventional solvents such as TBP;

(b) Low acid concentrations necessary to provide extraction conditions;

(c) The potential feasibility of both quantitative thorium and uranium extraction as well as separation in the solvent extraction system.

The disadvantage of the system lies in the relatively poor solubility of thorium sulphate in aqueous media. Further work in progress will indicate the possibility of economical application of this system.

#### ACKNOWLEDGEMENT

The author is grateful to Dr. D. J. Carswell from the Department of Nuclear and Radiation Chemistry, University of New South Wales, for many valuable suggestions and discussions.

#### REFERENCES

1. Brown, K. B., Coleman, C. F., Crouse, D. J., Blake, C. A., and Ryan, A. D., *Solvent extraction processing of uranium and thorium ores*. Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, P/509, Vol. 3, p. 472, United Nations (1958).
2. Horner, D. E., and Coleman, C. F., USAEC report ORNL-2830 (1959).
3. Chesné, A., French Atomic Energy Commission report (NP-9340), Vol. III, Section IIG (1959).
4. Brown, K. B., Allen, K. A., Blake, C. A., Coleman, C. F., Crouse, D. J., Ryan, A. D., and Weaver, B., USAEC report CF-59-7-68, (1959).
5. Bruce, F. R., Blanco, R. E., and Breese, J. C., USAEC report, CF-58-11-91 (1959).
6. Wilson, A. S., *Tertiary Amine Extraction of Plutonium from Nitric Acid Solutions*. Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, P/544, Vol. 17, p. 348, United Nations (1958).
7. Winchester, R. S., and Maraman, W. J., *Aqueous Recovery of Plutonium from Alloys Containing Fission Product Elements*, *ibid.*, P/530, Vol. 17, p. 168.
8. Sheppard, J. C., *The Extraction of Neptunium(IV) and Plutonium(IV) from Nitric Acid Solutions with Tri-n-octylamine*, USAEC report HW-51958 (1957).
9. Baybarz, R. D., Weaver, B. S., and Kinser, H. B., *Isolation of transplutonium Elements by Tertiary Amine*, Nuclear Sci. Eng., 17, 457 (1963).
10. Chesné, A., Koehly, G., and Bathellier, A., *Recovery and purification by Trilaurylamine Extraction*, Nuclear Sci. Eng., 17, 557 (1963).
11. Leuze, R. E., Baybarz, R. D., and Boyd Weaver. *Application of Amine and Phosphonate Extractants to Transplutonium production*, Nuclear Sci. Eng., 17, 252 (1963).
12. Baroncelli, F., Calleri, G., Moccia, A., Scibona, G., and Zifferero, M., *The Eurex Process—Processing of Irradiated U-Al Alloys by Amine Solvent extraction*, Nuclear Sci. Eng., 17, 298 (1963).
13. Coleman, C. F., Brown, K. B., Moore, J. G., and Allen, K. A., *Amine Salts as Solvent Extraction Reagents for Uranium and Other Metals*. Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, P/510, Vol. 28, p. 278, United Nations (1958).
14. Keder, W. E., Sheppard, J. C., and Wilson, A. S., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 12, 327 (1960).
15. McDowell, W. J. and Allen, K. A., *Thorium extraction by di-n-decylamine sulphate in benzene*, *J. Phys. Chem.*, 65, 1358 (1961).
16. Vdovenko, V. M., Koval's Kaya, M. P., and Shirvinskii, Y. V., *Extraction of Sulphuric Acid Solutions of Thorium by Octylamine*, *Radiokhimiya*, 3, No. 1, 1-6 (1961).
17. Allen, K. A., and McDowell, W. J., *The Thorium Sulphate Complexes from Di-n-decylamine Sulphate Extraction Equilibria*, *J. Phys. Chem.* 67, 1138 (1963).
18. Kraus, K. A., and Holmberg, R. W., *J. Phys. Chem.*, 58, 325 (1954).
19. Carswell, D. J., and Lawrance, J. J., *Solvent Extraction with Amines-I*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* II, 69 (1959).
20. Sato, T., *The extraction of uranium(VI) from Sulphuric Acid Solutions by Cyclohexylalkylamines*, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, 171 (1964).
21. Allen, K. A. *The Uranyl Sulphate Complexes from Tri-n-octylamine Extraction Equilibria*, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 4133 (1958).
22. Keder, W. E., and Wilson, A. S., *Amines as extractants—Studies of the Organic Phase*, Nuclear Sci. Eng., 17, 287 (1963).

## ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/821 Pakistan

## Extraction du thorium en solution sulfurique au moyen d'amines

par M. A. Awwal

Pour le traitement des combustibles irradiés, les amines présentent, en tant que solvants, certains avantages par rapport aux alkylphosphates, en raison de la grande radiosensibilité de ces derniers. Des études nombreuses ont été consacrées à la possibilité d'utiliser des amines pour traiter le minerai d'uranium en solution sulfurique, mais on s'est beaucoup moins préoccupé de les employer comme extracteurs dans le traitement du combustible irradié, notamment dans le cycle thorium-uranium 233. Le mémoire fait état de travaux de recherche fondamentale sur ce procédé éventuel de traitement.

Ces travaux ont porté sur les amines primaires, secondaires et tertiaires. La première catégorie s'est révélée inutilisable, tandis que les deux autres autorisent des espoirs.

Deux amines secondaires, la di-*n*-ioctylamine et la di (tridécyl) amine, ainsi que deux amines tertiaires, la tri-*n*-octylamine et la méthyl-*n*-didécylamine, ont fait l'objet d'études détaillées. Les unes et les autres conviennent bien pour extraire l'uranium aussi bien que le thorium, en solution sulfurique, surtout à des concentrations de  $10^{-2}$  à  $10^{-1}N$ . Les amines secondaires donnent la meilleure extraction avec le thorium, les tertiaires avec l'uranium. Les sulfates d'amines secondaires à une concentration de  $0,1M$  ont, pour l'extraction du thorium un coefficient de partage qui décroît d'une valeur supérieure à  $10^3$  pour des concentrations d'acide de  $10^{-2}N$  jusqu'à l'unité environ pour des solutions sulfuriques aqueuses à  $0,5N$ . Dans des conditions semblables, l'uranium donne des résultats analogues, mais quatre fois moins élevés. Avec des amines tertiaires à  $0,1M$ , le coefficient de partage, pour l'extraction du thorium, tombe d'une valeur de 5 environ pour  $H_2SO_4$   $10^{-2}N$ , et à  $0,5$  environ pour  $H_2SO_4$   $0,5N$ . Dans les mêmes conditions, l'uranium donne, en fonction de la concentration en acide, un coefficient de partage dont la courbe est analogue dans sa forme, mais multipliée par  $10^2$  en valeur.

Ainsi, tandis que les amines secondaires donnent le coefficient de partage le plus élevé pour extraire tant l'uranium que le thorium, les amines tertiaires présentent dans des conditions analogues des coefficients de partage très différents selon qu'ils s'agit de l'un ou de l'autre. Donc, bien que les amines secondaires offrent de l'intérêt pour les extraire toutes les deux à la fois d'une même solution mère, les amines tertiaires conviennent mieux pour séparer uranium et thorium par extraction sélective.

Dans l'étude des coefficients de partage en fonction de la concentration en sulfates d'amines, on a trouvé,

avec les amines tertiaires, une variation plus marquée et donc une plus grande latitude dans le choix des conditions d'extraction. Ces résultats indiquent aussi l'existence de deux espèces extractives au moins; cependant, des expériences d'électrophorèse sur papier, qui ont clairement montré la présence d'espèces anioniques définies, n'ont pas confirmé l'existence d'espèces multianioniques.

Dans les études sur la charge en thorium, on a observé pour des concentrations de thorium supérieures à  $0,01M$  une diminution des coefficients de partage beaucoup plus marquée pour les amines secondaires que pour les tertiaires. Ces coefficients des amines secondaires, cent fois plus élevés que ceux des amines tertiaires pour des concentrations de thorium de  $0,005M$ , ont une valeur à peu près égale pour des concentrations de  $0,05M$ .

Les plus grandes différences existant, selon qu'il s'agit de thorium ou d'uranium, entre les coefficients de partage des amines tertiaires, l'effet plus grand de la concentration en amines, et l'analogie générale des coefficients aux concentrations supérieures du thorium font des amines tertiaires un meilleur solvant pour isoler et séparer l'uranium et le thorium, malgré l'avantage apparent des coefficients d'extraction supérieurs que donnent les amines secondaires dans des études moins complètes des éléments en tant que traceurs.

A/821 Пакистан

Экстракция растворителем (амины) тория из растворов серной кислоты  
M. A. Авваль

Амины как растворители обладают определенными преимуществами по сравнению с фосфатами алкила при переработке облученного топлива ввиду чувствительности последних к излучению. Хотя были проведены обширные исследования потенциальных возможностей использования аминов в процессе переработки урановой руды в серной кислоте, однако гораздо меньше было выполнено работ по изучению возможности применения аминов в качестве экстрагентов при переработке облученного топлива, особенно в цикле торий —  $U^{233}$ . В докладе сообщается об основных химических исследованиях, связанных с возможным использованием этой системы переработки.

Исследовались первичные, вторичные и третичные амины. Использование первичных аминов оказалось невозможным, в то время как вторичные и третичные амины являются перспективными.

Подробному исследованию подвергались два вторичных амина, ди-*n*-октиламин и ди-(тридецил)амин, а также два третичных амина, три-*n*-октиламин и метил-*n*-дидециламин. Как вторичные, так и третичные амины продемонстрировали подходящие экстрагирующие свойства для экстракции урана и тория из сульфатных растворов, особенно в диапазоне концентрации от  $10^{-2}$  до  $10^{-1}$  н. серной кислоты. Вторичные амины обладают свойством предпочтительной экстракции тория, а третичные амины экстрагируют предпочтительно уран. Вторичные амносульфаты при концентрации  $0,1^{-2}$  М имеют такой коэффициент распределения для экстракции тория, который уменьшается от сверхвысокой величины  $10^3$  для  $10^{-2}$  н. серной кислоты до приблизительно единицы при водном растворе 0,5 н. одной кислоты. При аналогичных условиях уран дает те же результаты, но уменьшенные по величине в 4 раза. В случае с третичными аминами при концентрации 0,1 М коэффициент распределения для экстракции тория уменьшается приблизительно с 5 до 10 н. серной кислоты до величины около 0,5 при 0,5 н. серной кислоты. При таких же условиях уран дает аналогичную по форме кривую зависимости коэффициента распределения от концентрации кислоты, но коэффициенты распределения увеличиваются в  $10^2$  раз.

Таким образом, хотя вторичные амины обеспечивают более высокие коэффициенты распределения для экстракции урана и тория, третичные амины обеспечивают наибольшую разницу между величинами для экстракции урана и тория при одинаковых условиях. Поэтому, хотя вторичные амины оказываются привлекательными для экстракции как урана, так и тория из исходного раствора, третичные амины в качестве растворителя обеспечивают лучшее последующее разделение тория и урана путем селективного удаления растворителя.

При изучении зависимости коэффициента распределения от концентрации сульфата амина была обнаружена большая зависимость, а следовательно, и большая гибкость в выборе условий экстракции для третичных аминов. Эти результаты указали также по крайней мере на две различные разновидности экстракции, хотя эксперименты по электрофорезу на бумаге, которые ясно показали наличие анионной разновидности, не подтвердили существования нескольких видов экстракции.

Исследования с ториевой загрузкой указывают на более значительное снижение экстракции при использовании вторичных аминов при концентрациях тория свыше 0,01 М, чем в случае с третичными аминами, так что, хотя коэффициенты распределения для вторичных аминов в 100 раз выше, чем для третичных аминов при концентрациях тория 0,005 М, они являются почти одинаковыми при концентрациях тория 0,05 М.

Более значительное различие коэффициентов распределения для тория и урана при использовании третичных аминов одновременно с большей зависимостью от концентрации аминов и сходных общих коэффициентов распределения при более высоких концентрациях тория указывает, что третичные амины обеспечивают лучшую основу для выделения урана и тория и для системы разделения, несмотря на, по видимому, большую привлекательность более высоких коэффициентов экстракции для вторичных аминов в исследованиях с использованием индикаторных количеств реагирующих веществ.

A/821 Pakistan

### La extracción de torio a partir de disoluciones sulfúricas por aminas

por M. A. Awwal

Las aminas ofrecen ciertas ventajas como disolventes, en el tratamiento de combustibles irradiados, en comparación con los fosfatos de alquilo, debido a la susceptibilidad a la radiación de los últimos. Mientras que se han hecho estudios extensivos sobre el uso de aminas en el tratamiento de minerales de uranio en medio sulfúrico, se ha hecho menos trabajo sobre la posibilidad del empleo de aminas como agentes de extracción en el tratamiento de combustibles irradiados, sobre todo en el ciclo Th-<sup>233</sup>U. En este trabajo se da cuenta de los estudios químicos básicos en relación con este posible sistema de tratamiento.

Se han investigado aminas primarias, secundarias y terciarias. Se encontró que el uso de las aminas primarias es impracticable mientras que las secundarias y terciarias son prometedoras.

Se estudiaron con detalle dos aminas secundarias, di-*n*-octil amina y di(tridecil)amina y dos terciarias, tri-*n*-octil amina y metil-*n*-didecil amina. Las aminas secundarias y terciarias han mostrado adecuadas propiedades de extracción para uranio y torio a partir de disoluciones conteniendo sulfatos, especialmente en el intervalo de  $10^{-2}$  a  $10^{-1}N$  de  $H_2SO_4$ . Las aminas secundarias extraen con preferencia el torio y las terciarias el uranio. Los coeficientes de reparto del torio con sulfatos de aminas secundarias, en concentración 0,1M, decrecen desde un valor superior a  $10^3$ , para concentraciones de ácido sulfúrico  $10^{-2}N$ , hasta aproximadamente la unidad para concentraciones de ácido 0,5N. Bajo condiciones similares el uranio da resultados análogos pero reducidos en su magnitud por un factor de cuatro. Los coeficientes de reparto del torio con aminas terciarias 0,1M decrecen desde un valor de aproximadamente 5, a  $10^{-2}N$   $H_2SO_4$ , hasta un valor de aproximadamente 0,5 a 0,5N  $H_2SO_4$ . En las mismas condiciones la curva de coeficientes de reparto del uranio en función de la concentración del ácido es de forma semejante pero con coeficientes de reparto superiores en un factor de  $10^2$ .



Así, mientras que las aminas secundarias proporcionan mayores coeficientes de reparto para la extracción de uranio y torio, con las terciarias se obtiene la máxima diferencia entre los valores para la extracción de uranio y torio en condiciones similares. En consecuencia, aunque las aminas secundarias parecen interesantes para extraer tanto, uranio como torio, las terciarias ofrecen mejor posibilidad de separación de uranio y torio en una subsiguiente reextracción selectiva a partir del disolvente.

En estudios del coeficiente de reparto frente a la concentración del sulfato de amina, se encontró una mayor dependencia, y por tanto flexibilidad en la selección de las condiciones de extracción, con las aminas terciarias. Estos resultados también denotaron dos especies extraíbles distintas, aunque experimentos de electroforesis en papel, que mostraron claramente la presencia de especies aniónicas, no confirmaron la existencia de especies múltiples.

Estudios de saturación de torio con aminas secundarias para concentraciones de torio superiores a  $0,01 M$  muestran una caída bastante mayor con aminas terciarias, de forma que mientras que los coeficientes de reparto a concentraciones de torio  $0,005 M$  son 100 veces mayores que con las aminas terciarias, son casi iguales a concentraciones de torio  $0,05 M$ .

Las mayores diferencias entre los coeficientes de reparto de torio y uranio en el caso de las aminas terciarias, junto con su mayor dependencia de la concentración de amina y con coeficientes de reparto similares para altas concentraciones de torio, indica que las aminas terciarias proporcionan la mejor base para un sistema de extracción y separación de uranio y torio, a pesar de que al parecer sean más interesantes las aminas secundarias por sus más altos coeficientes de reparto, en estudios realizados en escala de trazadores.

# On the behaviour of nitrosylruthenium nitrate complexes in TBP-HNO<sub>3</sub> system

By M. A. El-Guebeily, E. Hallaba and R. A. I. Azzam\*

Ruthenium is one of the fission products for which separation from uranium and plutonium is complicated. Two series of ruthenium complexes have drawn special attention in reprocessing chemistry. One is the RuNO-nitrate series of complexes. These compounds can be prepared either by the method described by Martin [1] or by that of Fletcher [2]. The present work aims at a comparative spectrophotometric study of the two preparations as well as an investigation of some aspects of the solvent extraction behaviour of ruthenium in the HNO<sub>3</sub>-TBP system at tracer and macroscopic concentrations.

## EXPERIMENTAL

<sup>106</sup>Ru with less than 5% <sup>103</sup>Ru was used because of its convenient half-life and radiation energy. The nitrate complexes were prepared either by oxidation to RuO<sub>4</sub> followed by absorption in cold HNO<sub>3</sub> (Martin's method, Preparation 1) or by refluxing the RuNO hydroxide in HNO<sub>3</sub> (Fletcher's method, Preparation 2). The absorption spectra were studied for the two inactive preparations with a ruthenium concentration of about 10<sup>-3</sup>M, using a Beckman DU model 2400 spectrophotometer. The change of the spectrum of Preparation 1, due to ageing in 4.1M HNO<sub>3</sub> was studied over a period of 9 days and compared with the ageing of Preparation 2 in 3M HNO<sub>3</sub> for 10 days.

TBP was purified [2] and distilled at a pressure of 25 mm mercury. Odourless kerosene was prepared, then distilled and the fraction between 150–250°C collected. In solvent extraction experiments carrier free <sup>106</sup>Ru, Preparation 1, and 1.65 × 10<sup>-3</sup> M ruthenium of Preparation 2, labelled with <sup>106</sup>Ru were used in a batch extractor controlled thermostatically [3] at 25 ± 1°C. The organic phase, 20 or 30% TBP in odourless kerosene (volume fraction), was equilibrated with nitric acid of the required normality before use with the ruthenium solutions. An intermediate mixing time of the order of 15–20 min was employed to ensure complete equilibration. The distribution coefficient of ruthenium between the two phases, *D*<sub>Ru</sub>, was measured radiometrically, using an EKCO type liquid scintillation gamma counter.

## RESULTS AND DISCUSSION

### Absorption spectra studies of Preparations 1 and 2

In Fig. 1 is shown the spectra of RuNO-nitrate complexes both for a fresh sample of Preparation 2 and another sample aged in 3M HNO<sub>3</sub> for 10 days in a dark bottle kept cold in a refrigerator. A characteristic absorption band is manifested at 500 mμ corresponding to the nitrosyl nitrate complexes. It is interesting to notice that the two absorption spectra almost coincide. This is to be expected from the suppression of the oxidation rate by cooling and by storing in the dark.

On the other hand, Preparation 1 initially gave RuO<sub>4</sub> whose absorption spectra in 4.1M HNO<sub>3</sub> were investigated. Figure 2 shows the ageing effect for a period from 10 min to 9 hours. It indicates that the initial absorption band of fresh RuO<sub>4</sub> between 340–460 mμ (Fig. 2,a), undergoes a progressive reduction in the absorption band width down to a well-defined peak at 380 mμ (Fig. 2,d). This change was accompanied by a change in the colour of the solution from yellow to green. The behaviour shown by Fig. 2 is most probably caused by the simultaneous existence of varying amounts of products formed by the progressive reduction of ruthenium (VIII) to ruthenium (VI) and the disproportionation of the latter to tetravalent and octavalent states. It is worth mentioning that during the first stages of the appearance of the green colour, RuO<sub>2</sub> was always formed and separated from the solution by centrifugation. The formation of RuO<sub>2</sub> is probably due to direct reduction of RuO<sub>4</sub> by humidity in the presence of light. In Fig. 3 the effect of ageing up to 9 days is indicated. It shows the formation of a new band around 490 mμ. This new absorption band increased with time and reached a steady state between 17 and 24 hours. Before reaching the steady state, the green colour disappeared completely and the solution assumed the rose-red colour characteristic of RuNO-nitrate complexes. The steady state between 17 and 24 hours seems to correspond to equilibrium conditions of RuNO-nitrate species in solution. Other authors [4] showed by paper chromatography that the equilibrium state is attained within 24 hours. The less sharp nature of the band in this case with respect to Preparation 1 (Fig. 1) may be due to some differences in the content of Ru<sup>IV</sup> species. For further ageing periods of 46 hours and 9 days, absorption decreased,

\* Atomic Energy Establishment, Inchass, UAR.

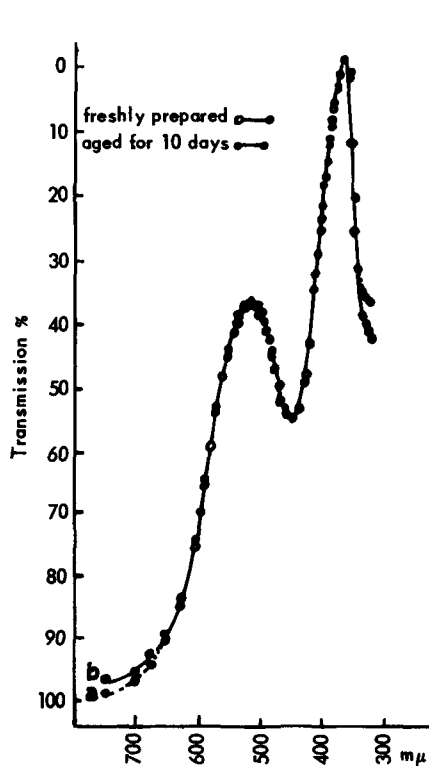


Figure 1.  
Spectrum of Preparation 2

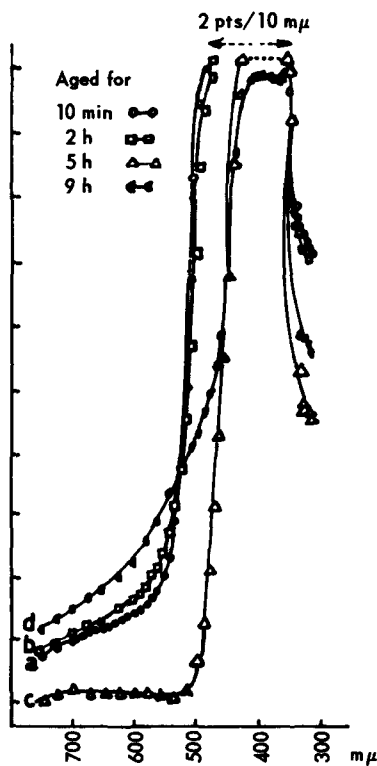


Figure 2.  
Variation of spectrum of Preparation 1

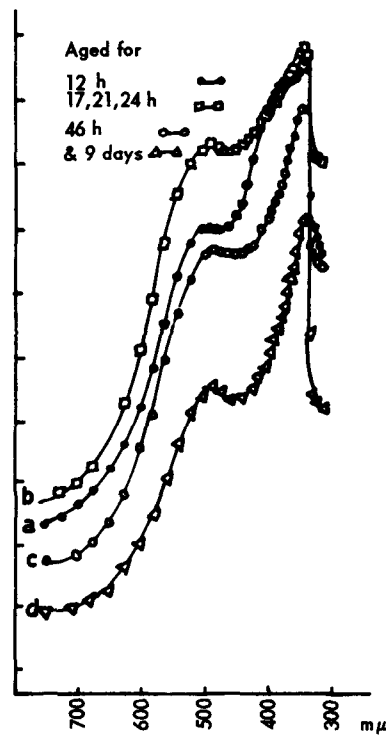
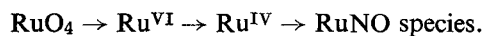


Figure 3.  
Further ageing of Preparation 1

probably because the sample was kept at room temperature when slow decomposition or hydrolysis might occur.

We may conclude that the two preparations give the same characteristic absorption band of the nitrosylruthenium nitrato complexes at 490–500  $m\mu$ , indicating that at equilibrium both have a comparable composition. Our results indicate that the progressive reduction of ruthenium in  $HNO_3$  follows the sequence:

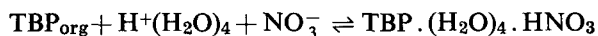


#### INVESTIGATION OF THE EXTRACTION SYSTEM TBP– $H_2O$ – $HNO_3$

Equal volumes of 30% TBP in kerosene and of nitric acid solutions of different concentrations were equilibrated for 15–20 minutes. The acid concentration in both phases was determined titrimetrically and the quantity of water extracted was calculated from the change in volume of the system. Figure 4 shows the variation of the concentration of nitric acid in the organic phase,  $[HNO_3]_o$ , with its concentration in the aqueous phase,  $[HNO_3]_a$ . The slope of  $\log\text{-}\log [HNO_3]_o/[HNO_3]_a$  is near to unity which might suggest that the chief complex is a monosolvate TBP– $HNO_3$  as reported by others [5, 6]. The hydration of the complex formed can be determined from the slope of the curve of the water extracted into the TBP layer versus the nitric acid extracted [5]. Figure 5 represents this relation and shows a straight line slope equal to unity. On this account the extractable complex of

TBP from nitric acid and water would be likely to have the form TBP ·  $H_2O$  ·  $HNO_3$ .

On the other hand, following the approach of Brauer and Högfeltd [7], if the relation between the total number of water molecules per TBP-molecule ( $Y$ ) and  $[HNO_3]_a$  is plotted for our data (30% TBP) and also for those of Alcock *et al.* (100% TBP) [8], Fig. 6 is obtained. This figure shows minima for the two cases corresponding to 1:4 acid to water dilution. This might suggest that the most likely form of the extractable complex in the system would be TBP ·  $(H_2O)_4$  ·  $HNO_3$ . This is in line with the work of Brauer and Högfeltd, who indicated that the extractable species in  $H_2SO_4$  medium is likely to be TBP ·  $(H_2O)_8$  ·  $H_2SO_4$ . Both conclusions are given support by the generally accepted fact of the existence of a tetrahydrated proton in dilute and moderately concentrated solutions [9, 10, 11]. If these conclusions are finally confirmed, then the principal reaction would be:



In the context of this reaction, the equilibrium constant for the formation of the TBP ·  $(H_2O)_4$  ·  $HNO_3$  complex was evaluated from the Hammett acidity function using values for activities in aqueous solution and effective nitrate ion concentrations given elsewhere [2]. Table 1 shows that  $k$  for both sets of data varies with the concentration of water in the organic phase and the average value is dependent on TBP concentration. For both data, Fig. 7 gives a value of 0.5 for the salting-out coefficient of TBP by  $HNO_3$  in the

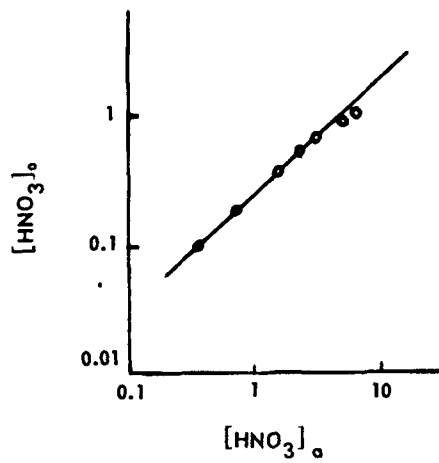


Figure 4. Log-log  $[HNO_3]_o/[HNO_3]_a$

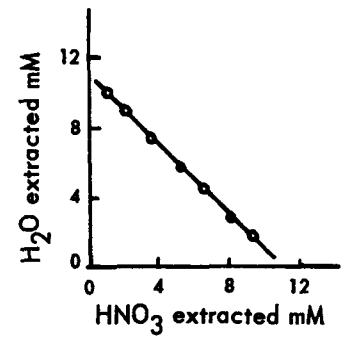


Figure 5. Variation of  $H_2O$  extracted to  $HNO_3$  extracted

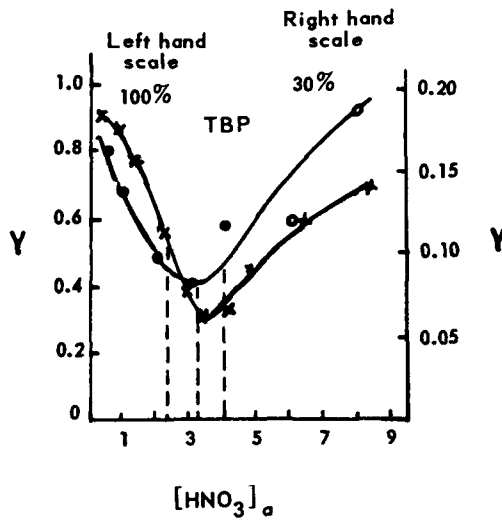


Figure 6. Variation of  $y$  with  $HNO_3$

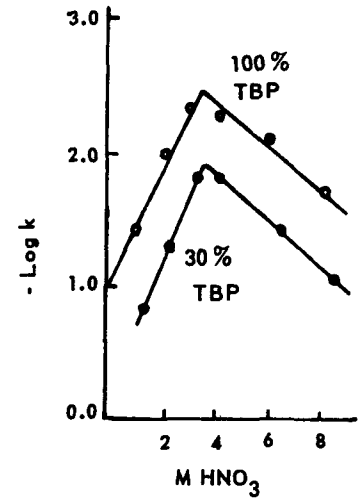


Figure 7. Determination of salting-out coefficient

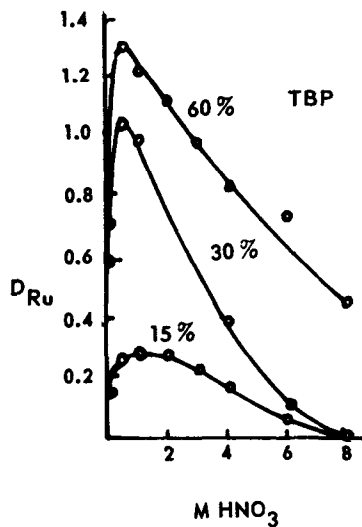


Figure 8. Influence of  $HNO_3$  concentration, tracer

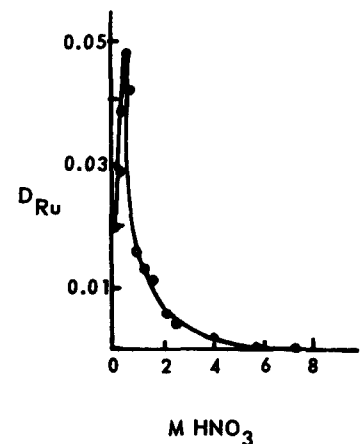


Figure 9. Influence of  $HNO_3$  concentration, macroscopic

Table 1. Equilibrium constant of hypothetical formation of TBP · (H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> · HNO<sub>3</sub>

Our data at 30 % TBP				Other data at 100 % TBP			
[HNO <sub>3</sub> ] <sub>0</sub>	[H <sub>2</sub> O] <sub>0</sub>	Y	k	[HNO <sub>3</sub> ] <sub>0</sub>	[H <sub>2</sub> O] <sub>0</sub>	Y	k
1	0.150	0.136	0.0392	1.31	2.72	0.741	0.1418
2	0.108	0.098	0.0097	2.20	2.06	0.561	0.0491
3	0.090	0.082	0.0045	3.30	1.12	0.305	0.0153
4	0.126	0.115	0.0052	4.13	1.22	0.332	0.0150
6	0.130	0.118	0.0074	6.39	2.16	0.588	0.0363
8	0.203	0.185	0.0187	8.41	2.56	0.697	0.0835
average			0.0141	average			0.0568

range 1–3.5 M HNO<sub>3</sub>. For higher acidities, a value of –0.17 is evaluated and may be attributed to hydrogen bonding of TBP by HNO<sub>3</sub>.

Further investigation is necessary before a final conclusion can be reached concerning the two hypothesis for the form of the extractable species.

#### SOLVENT EXTRACTION BEHAVIOUR OF NITROSYLRUTHENIUM NITRATO COMPLEXES

Preparation 1 was studied at concentrations of the order 10<sup>–9</sup> M per batch. Labelled Preparation 2 was studied using a ruthenium concentration of 1.65 × 10<sup>–3</sup> M. The extractants employed were 30 % TBP in pure Egyptian kerosene and 20 % distilled TBP in odourless kerosene respectively.

##### Influence of nitric acid concentration on D<sub>Ru</sub>

The effect of nitric acid concentration on D<sub>Ru</sub> was studied. Figure 8 represents this relation for tracer ruthenium, Preparation 1, using 15, 30 and 60 % TBP in pure Egyptian kerosene while Fig. 9 expresses the same relation for macroscopic concentrations of Preparation 2, using 20 % TBP in odourless kerosene. Both figures have in general the same features in spite of the different methods of preparation, the ruthenium concentrations (10<sup>–9</sup> and 1.65 × 10<sup>–3</sup> M) and the solvent concentrations (15 to 60 % TBP). This leads to the conclusion that the nitrate species at equilibrium have generally the same pattern over a wide range of nitric acid concentration. The increase of D<sub>Ru</sub> up to 0.5 M is attributed to the formation of higher nitrate complexes, while its decrease at higher acidities is related to the decrease in concentration of free TBP, the possible change of the valence state of ruthenium and the salting-out of TBP by HNO<sub>3</sub> above 3.5 M HNO<sub>3</sub>.

The values of D<sub>Ru</sub> for macroscopic concentrations, Fig. 9, are much lower than those with tracer concentration, Fig. 8. A similar observation was reported by Bruce [12]. This may be caused by the relatively higher concentrations of free TBP and the more important role that could be played by small impurities of lower butyl phosphates in extracting species of tracer ruthenium, e.g. Ru<sup>IV</sup>.

##### Neutral nitrate ion effect on ruthenium extraction

The variation of D<sub>Ru</sub> with the neutral nitrate ion concentration was investigated at constant 0.5 M

HNO<sub>3</sub>. Figure 10 shows the effect of NaNO<sub>3</sub> on D<sub>Ru</sub> of tracer concentration while Fig. 11 shows that of NaNO<sub>3</sub> and Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> for macroscopic concentrations. The observed increase of D<sub>Ru</sub> with increase of NO<sub>3</sub><sup>–</sup> ion concentration may be attributed to further nitration leading to the more extractable higher nitrate complexes. However, the reason for the decrease of D<sub>Ru</sub> at the lower concentrations of Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> is not clear and requires further investigation. It resembles, however, the behaviour noticed for the RuNO-nitro complexes on using both NaNO<sub>3</sub> and Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> as salting-out agents [3].

##### Effect of TBP concentration

The influence of TBP concentration on D<sub>Ru</sub> at constant 0.5 M HNO<sub>3</sub> has been investigated for both tracer and macroscopic ruthenium concentrations. Data are represented in Figs. 12 and 13. The number of solvating TBP molecules  $\bar{s}$ , associated with each extracted complex has been calculated from the relation:

$$\log D_{Ru} = \bar{s}_{org} \log [TBP]_{eff} + \text{constant.}$$

Log-log D<sub>Ru</sub>/[TBP]<sub>eff</sub> for both sets of data have given straight lines with slopes equal to 2. This proves that the extractable species of the nitrosylruthenium nitrate complexes from TBP are disolvate, which is in agreement with the conclusions of other authors [4].

##### Influence of temperature on ruthenium-extraction

The variation of D<sub>Ru</sub> with temperature was investigated using carrier-free RuNO-nitrate complexes in the 30 % TBP–HNO<sub>3</sub> system. Figure 14, shows that the curves of D<sub>Ru</sub> [HNO<sub>3</sub>] are qualitatively the same for all the temperatures used, namely 3, 20, 45 and 70°C. However, for constant [HNO<sub>3</sub>], D<sub>Ru</sub> decreases with increasing temperature. This may be attributed to the exothermal character of the process, the dissolution of the nitrate species in TBP being accompanied with evolution of heat. In part it may also be related to some increase in the rate of hydrolysis to lower nitrate complexes. In fact the rate of change of D<sub>Ru</sub> per degree centigrade (–ΔD<sub>Ru</sub>/Δt), may be taken to represent the positive heat evolved or the amount of Ru species dissolved in TBP in arbitrary units. The variation of (–ΔD<sub>Ru</sub>/Δt) between 20 and 45°C with [HNO<sub>3</sub>], Fig. 15, emphasises the graphical shape of the

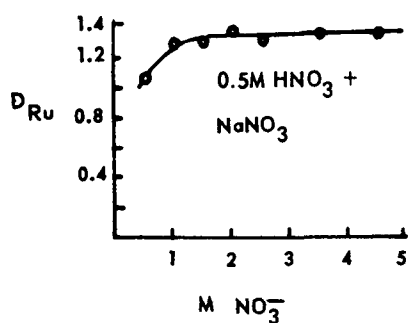
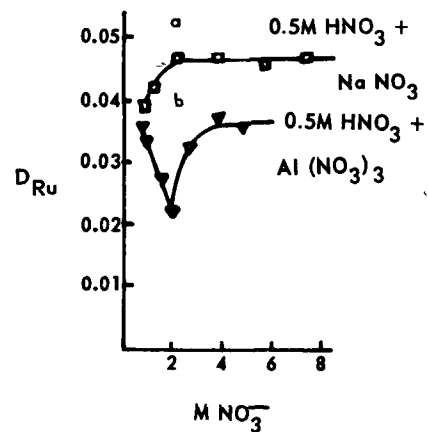
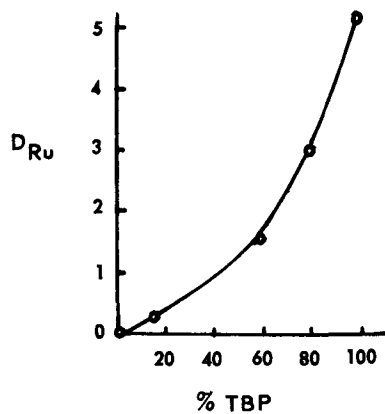
Figure 10. Effect of  $[\text{NO}_3^-]$ , tracerFigure 11. Effect of  $[\text{NO}_3^-]$ , macroscopic

Figure 12. Effect of [TBP], tracer

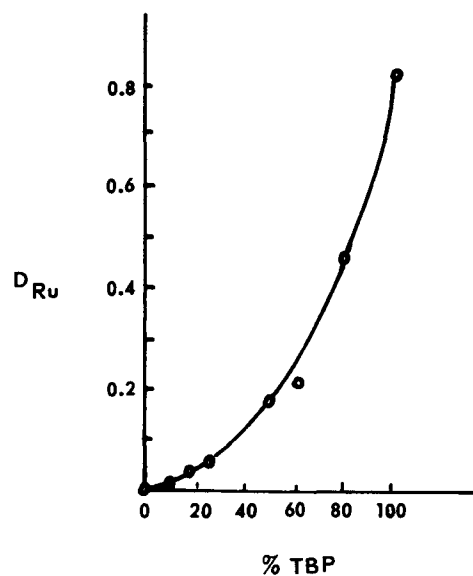


Figure 13. Effect of [TBP], macroscopic

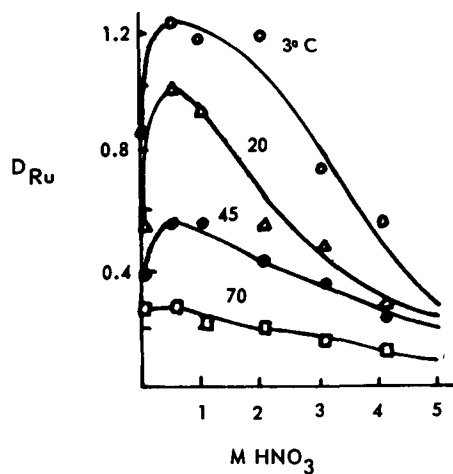


Figure 14. Influence of temperature, tracer

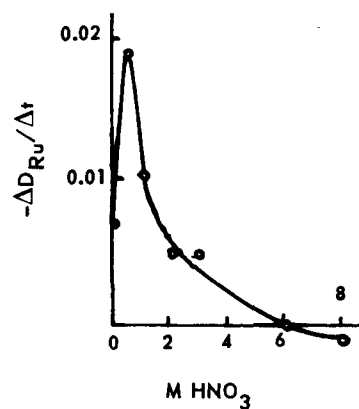
Figure 15. Change of  $-\Delta D/\Delta t$  with  $[\text{HNO}_3]$

Table 2. Influence of ruthenium concentration on  $D_{Ru}$ 

Ru conc. in moles $M$	Distribution coefficient of ruthenium	
	Our results 20% TBP/0.4 $M$ $HNO_3$ 15-20 min mixing	Other results 30% TBP/3 $M$ $HNO_3$ 30 s mixing
$10^{-6}$	—	0.120
$10^{-5}$	—	0.125, 0.128
$4 \times 10^{-5}$	0.0321	—
$10^{-4}$	—	0.128
$2 \times 10^{-4}$	0.0307	—
$4 \times 10^{-4}$	0.0302	—
$2 \times 10^{-3}$	0.0301	—
$3 \times 10^{-3}$	—	0.120
$4 \times 10^{-3}$	0.0289	—
$2 \times 10^{-2}$	0.0321	—
$4 \times 10^{-2}$	0.0295	—
$2 \times 10^{-1}$	0.0278	—
$4 \times 10^{-1}$	0.0317	—
average	0.030	0.124

relation  $D_{Ru}/[HNO_3]$ . The absorption of heat indicated above 6  $M$   $HNO_3$  may be related to some endothermic nitration process, predominating in the energy balance at high acidities.

## REFERENCES

- Martin, F. S., *J. Chem. Ind.*, 824 (1953).
- Fletcher, J. M., Brown, P. G. M., *et al.*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 12, 154 (1959).
- Azzam, R., and Aagaard, P., Kjeller internal report C-56 (1961).
- Brown, P. G. M., Fletcher, J. M., *et al.*, UKAEA report AERE C/R-2260 (1957).
- Halpern, M., Kin, T., *et al.*, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24, 125 (1962).
- Tuck, D. G., *J. Chem. Soc.*, 2783 (1958).
- Brauer, E., and Högfeldt, E., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 23, 115 (1961).
- Alcock, K., Grimley, S. S., *et al.*, *Trans. Farad. Soc.*, 52, 39 (1956).
- Bascombe, K. N., and Bell, R. P., *Disc. Farad. Soc.*, 24, 158 (1957).
- Glueckauf, E., and Kitt, G. P., *Proc. Roy. Soc. A.*, 228, 322, (1955).
- Wicke, E., Eigen, M., *et al.*, *Z. Physik Chem.*, 1, 340 (1954).
- Bruce, F. R., *Solvent Extraction Chemistry of Fission Products*, Proceedings of the First International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, P/719, Vol. 7 p. 100, United Nations (1956).

## ABSTRACT—RÉSUMÉ—АБНОТАЦІЯ—RESUMEN

A/823 République arabe unie

Comportement des complexes nitrato de nitrosylruthénium dans le système TBP- $HNO_3$ .par M. A. El-Guebeily *et al.*

Le mémoire se rapporte à une étude entreprise pour obtenir plus de données sur le comportement des complexes nitrato de nitrosylruthénium du point de vue de l'extraction par solvant dans le système TBP- $HNO_3$ . Deux concentrations de ruthénium ont été utilisées, l'une à l'échelle des traceurs ( $10^{-9}M$ ), l'autre macroscopique ( $10^{-3}M$ ). Pour la concentration à l'échelle des traceurs, les complexes ont été préparés par la méthode de Martin, tandis que pour la concentration macroscopique, on a suivi la méthode de Fletcher.

On a entrepris une étude comparative spectrophotométrique des deux préparations à  $10^{-3}M$  de Ru.

## Effect of ruthenium concentration on ruthenium extraction

The influence of ruthenium concentration was investigated and the data are given in Table 2 together with those of other authors [2]. From Table 2 it is clear that our results and those of other authors prove that the extraction of RuNO-nitrato complexes from nitric acid by TBP is independent of ruthenium concentration. This may indicate a mononuclear form of the extractable nitrato species in both phases. The difference between the average values obtained from both sets of data may be attributed to the different ratios of nitrato species existing at different acidities, the difference in the mixing time and TBP concentration.

## ACKNOWLEDGEMENT

The authors are indebted to Dr. J. M. Fletcher, AERE, Harwell, UK, and Dr. M. Ramzi, UAR, AEE, for fruitful discussions on the spectrophotometric data, and to Dr. F. Obeid of the NRC, Cairo, for advice on purification of kerosene.

Cette étude a montré notamment que le procédé de Fletcher permet d'obtenir immédiatement les complexes nitrato tandis que celui de Martin donne d'abord une solution de  $RuO_4$  dans l'acide nitrique, qui subit ensuite une série de réductions successives pour donner finalement des complexes nitrato au bout de 17 heures. Toutes les opérations à l'échelle des traceurs ont été exécutées après des temps de vieillissement appropriés.

Les études d'extraction ont commencé par le système TBP- $H_2O$ - $HNO_3$  sans ruthénium; elles ont montré que l'espèce extraite a la forme  $TBP(H_2O)_x$ - $HNO_3$ , où  $x$  est égal à 1 ou 4, selon la méthode d'évaluation utilisée, avec plus d'indications en faveur de 4. La constante d'équilibre  $k$  pour la formation de ce complexe a été calculée.

D'autre part, le comportement des complexes nitrato de nitrosylruthénium aux concentrations microscopique et macroscopique a été étudié à l'aide

d'une méthode radiométrique. Les mesures ont été faites dans des conditions d'équilibre. Les résultats indiquent ce qui suit:

a) La variation de  $D_{Ru}$  avec la concentration du  $HNO_3$  a la même allure pour des concentrations de TBP comprises entre 15 et 60 % et pour un grand intervalle de concentration de Ru (entre  $10^{-9}M$  et  $1,65 \times 10^{-3}M$ ), quelle que soit la méthode de préparation du complexe.  $D_{Ru}$  atteint un maximum à 0,5M de  $HNO_3$ . L'augmentation de  $D_{Ru}$  entre 0,0 et 0,5M de  $HNO_3$  est imputable à la formation de complexes nitrato plus élevés, tandis que sa décroissance aux fortes acidités est due à la diminution de la concentration de TBP libre et peut-être à une oxydation à un état de valence plus élevé du ruthénium.

b) L'utilisation de  $NaNO_3$  comme relargant donne généralement le même mode de variation de  $D_{Ru}$  avec  $[NO_3^-]$  tant pour la concentration à l'échelle des traceurs que pour la concentration macroscopique. Le comportement est néanmoins différent si l'on utilise  $Al(NO_3)_3$ , ce qui semble indiquer que des mécanismes différents pourraient intervenir dans l'effet de relargage.

c) Le nombre moyen des molécules de solvation de TBP a été déterminé: il est de 2 pour  $10^{-9}M$  ainsi que pour  $10^{-3}M$  de Ru.

d) Pour une valeur constante de  $[HNO_3]$ ,  $D_{Ru}$  est indépendant de la concentration de ruthénium entre  $10^{-6}$  et  $2 \times 10^{-1}M$ , ce qui semble indiquer que l'espèce extraite existe sous forme mononucléaire.

e) Pour les concentrations à l'échelle des traceurs et à une valeur constante de  $[HNO_3]$ ,  $D_{Ru}$  décroît avec l'augmentation de la température de 3 à 70°C, pour une concentration d'acide nitrique de 0 à 6M, ce qui est probablement lié au caractère exothermique du processus d'extraction et à l'augmentation prévue de la vitesse d'hydrolyse vers des espèces de nitrato ruthénium moins extractibles.

A/823 ОАР.

## Поведение нитрозилрутениевых нитратных комплексов в системе трибутилфосфат—азотная кислота

М. А. Эль-Гебейли et al.

Эта работа была предпринята с целью изучения поведения нитратных комплексов нитрозилрутения в системе трибутилфосфат—азотная кислота при экстракции растворителем. Были исследованы обе концентрации рутения: как индикаторная ( $10^{-9}M$ ), так и макроскопическая ( $10^{-3}M$ ). Для работы с индикаторными количествами комплексы получали по методу Мартина, для макроскопических исследований — по методу Флетчера.

Сравнительное исследование обоих препаратов с концентрацией рутения  $10^{-3}M$  проводи-

лось спектрофотометрическим путем. При этом выявилось наряду с другими данными, что процедура Флетчера приводит непосредственно к образованию нитратных комплексов, тогда как по методу Мартина вначале получают  $RuO_4$  в азотной кислоте, которая затем после ряда последовательных восстановлений дает нитратный комплекс через 17 ч. Все работы с индикаторными количествами проводились после соответствующей выдержки.

Изучение экстракции началось с системы трибутилфосфат—вода—азотная кислота без рутения, при этом выявилось, что экстрагируемые элементы имели форму ТБФ  $(H_2O)_x HNO_3$ , где  $x$  оказался равным 1—4 в зависимости от метода определения, причем предпочтительное значение составляет 4. Рассчитана константа равновесия  $K$  образования этого продукта.

С другой стороны, экстракционное поведение нитрозилрутениевых нитратных комплексов при индикаторных и макроскопических концентрациях было изучено радиометрическим путем. Измерения проводились в равновесных условиях. Результаты показывают следующее.

Изменение  $D_{Ru}$  с концентрацией азотной кислоты имеет одинаковые общие черты для концентраций трибутилфосфата от 15 до 60% и для очень широкого диапазона концентраций рутения (от  $10^{-9}$  до  $1,65 \cdot 10^{-3}$ ) независимо от метода получения комплекса.  $D_{Ru}$  имеет максимум при концентрации азотной кислоты 0,5M. Увеличение от 0,0 до 0,5M азотной кислоты связано с образованием более высоких нитратных комплексов, тогда как уменьшение при больших кислотностях обуславливается уменьшением концентрации свободного трибутилфосфата и возможным окислением рутения до высших валентных состояний.

Использование азотнокислого натрия в качестве высаливающего агента вообще дает ту же общую тенденцию в изменении  $D_{Ru}$  с концентрацией ионов  $NO_3^-$  как для индикаторных, так и для макроскопических концентраций. Однако это поведение отличается от влияния азотнокислого алюминия, если предположить, что высаливающий эффект имеет различные механизмы.

Было определено среднее число сольватирующих молекул трибутилфосфата, которое составило 2 как для  $10^{-9}M$ , так и для  $10^{-3}M$  рутения.

При постоянной  $[HNO_3]$  величина  $D_{Ru}$  не зависит от концентрации рутения в диапазоне от  $10^{-6}$  до  $2 \cdot 10^{-1}M$  при условии, что экстрагируемые элементы присутствуют в моноядерной форме.

Для индикаторных концентраций и при постоянной  $[HNO_3]$  величина  $D_{Ru}$  уменьшается с увеличением температуры от 3 до 70°C для концентраций азотной кислоты от 0 до 6M, что, по-видимому, связано с экзотермическим



характером процесса экстракции и ожидаемым увеличением скорости гидролиза до величины меньше экстрагируемой.

A/823 República Arabe Unida

### Sobre el comportamiento de los complejos de nitrato de nitrosilrutenio en el sistema TBP-HNO<sub>3</sub>

por M. A. El-Guebeily et al.

Este trabajo fué emprendido con objeto de obtener más información sobre el comportamiento en la extracción con disolvente de los complejos nitrato del nitrosilrutenio en el sistema TBP-HNO<sub>3</sub>. Se han investigado concentraciones de rutenio en escala de trazas ( $10^{-9}M$ ) y macroscópicas ( $10^{-3}M$ ). Para el trabajo con trazas, se prepararon los complejos por el procedimiento de Martín, mientras que para concentraciones macroscópicas, se utilizó el procedimiento de Fletcher.

Se llevó a cabo por vía espectrofotométrica un estudio comparativo de ambos preparados, a una concentración de rutenio  $10^{-3}M$ , cuyo estudio ha revelado, entre otras cosas, que el procedimiento de Fletcher da directamente los complejos nitrato, mientras que el procedimiento de Martín conduce inicialmente a RuO<sub>4</sub> en ácido nítrico, lo cual sufre una serie de reducciones sucesivas conducentes a los complejos nitrato después de 17 horas. Todo el trabajo en escala de trazas se llevó a cabo después de un tiempo de envejecimiento conveniente.

Los estudios de extracción se iniciaron con el sistema TBP-H<sub>2</sub>O-HNO<sub>3</sub> sin rutenio y mostraron que la especie extraíble tiene la forma TBP(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>HNO<sub>3</sub>, en donde *x* se encontró que era igual a 1 y 4, dependiendo del método de evaluación, con más pruebas en favor de 4. Se calculó la constante de equilibrio *k* para la formación de este compuesto.

Por otra parte, se siguió radiométricamente el comportamiento de extracción de los complejos nitrato del nitrosilrutenio a concentraciones de trazas y macroscópicas. Las medidas se efectuaron en condiciones de equilibrio. Los resultados indican lo siguiente:

a) La variación de  $D_{Ru}$  con concentración de HNO<sub>3</sub> tiene la misma característica general para concentraciones de TBP entre 15 y 60 % y para un intervalo muy amplio de concentraciones de rutenio ( $10^{-9}M$  a  $1,65 \times 10^{-3}M$ ), independientemente del método de preparación del complejo. La  $D_{Ru}$  presenta un máximo a 0,5M de HNO<sub>3</sub>. El incremento de 0,0-0,5M de HNO<sub>3</sub> se atribuye a la formación de complejos nitrato más elevados, mientras que la disminución con acidificaciones elevadas se relaciona con la disminución de concentración de TBP libre y la posible oxidación a un estado superior de valencia del rutenio.

b) El empleo de NaNO<sub>3</sub> como agente salino da generalmente la misma tendencia general para la variación de  $D_{Ru}$  con [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] tanto para concentraciones de trazas como macroscópicas. Sin embargo, este comportamiento es diferente del efecto si se emplea Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, sugiriendo que distintos mecanismos están posiblemente implicados con el efecto salino.

c) Se ha determinado y encontrado que el número medio de moléculas solvatadoras de TBP es de 2 tanto para concentraciones de  $10^{-9}M$ , como para  $10^{-3}M$  de rutenio.

d) A [HNO<sub>3</sub>] constante,  $D_{Ru}$  es independiente de la concentración de rutenio sobre el intervalo de  $10^{-6}$  a  $2 \times 10^{-1}M$ , sugiriendo que la especie extraíble existe en forma mononuclear.

e) Para concentraciones de trazas y a [HNO<sub>3</sub>] constante,  $D_{Ru}$  disminuye al aumentar la temperatura desde 3 hasta 70°C, sobre un intervalo de concentración de ácido nítrico de 0 a 6M, lo cual puede relacionarse con el carácter exotérmico del proceso de extracción y el aumento esperado de la proporción de hidrólisis a especies de nitrato inferiores menos extraíbles.

# Radiometric assay of tracer amounts of plutonium in depleted uranium

By V. Maxia, S. Meloni, M. A. Rollier and R. Stella\*

The aim of the present investigation is to assess the accuracy of the plutonium determination in depleted uranium in the range from 0.8 to 0.1 ppm, by electrolytic co-deposition of plutonium with uranium, and alpha spectrometry.

The results seem to indicate that the removal of plutonium from solution is proportionally smaller than that of uranium, which is in agreement with the results obtained by O. A. Cook in 1942 in his co-deposition experiments [1]. At the same time, the method seems to be sufficiently accurate to assess as a first approximation the presence of plutonium in tracer amounts in depleted uranium.

## EXPERIMENTAL

A few hundred milligrams of uranium depleted to 0.22 %  $^{235}\text{U}$  were irradiated in the ARSI reactor of Saluggia, Italy, for 24 hours at a thermal flux of  $1.25 \times 10^{13}$  n/cm<sup>2</sup> s. From an irradiated sample weighing about 500 mg, the uranium and plutonium were extracted by the hexone solvent extraction method and obtained in the form of uranyl and plutonyl nitrate solutions.

Plutonium and uranium were electrodeposited from an ammonium oxalate solution, following a procedure already used [2], on stainless steel discs suitable for alpha spectrometry. The plated area was 50.87 cm<sup>2</sup>.

### Preparation of standard uranium and plutonium solutions

A disc having an electrodeposit from the original solution was counted in an ionization chamber connected to a LABEN 200 channel pulse height analyser. The amounts of uranium and plutonium were 2.73 mg and  $2.07 \times 10^{-5}$  mg respectively, calculated from the integrated peak areas for alpha particles of 4.18 MeV and 5.15 MeV for  $^{238}\text{U}$  and  $^{239}\text{Pu}$ . This corresponds to a Pu content of 7.6 ppm.

The solution used to prepare the various plutonium-uranium samples, of plutonium concentration ranging from 0.8 to 0.1 ppm, was prepared from the disc. The electrolytic deposit was dissolved by treating the disc with a hot saturated solution of ammonium carbonate to which several drops of 30 % hydrogen peroxide

were added. The dissolution of the electrodeposited film was immediate. After the disc had been washed with dilute ammonium carbonate solution, it was dried and alpha counted in order to check the dissolution yield which amounted to 99 % both for uranium and plutonium. Ammonium carbonate was used in order to avoid the addition of non-volatile ions which could complicate later stages of the procedure. The solution containing the diuranate and the excess of ammonium carbonate, after addition of a few ml of 6M HNO<sub>3</sub>, was evaporated to dryness and ignited. All ammonium salts sublime and only a residue of uranyl nitrate remained in the container. The residue was taken up with dilute nitric acid and brought to 10 ml.

From this solution containing 0.27 mg/ml uranium and  $2.05 \times 10^{-6}$  mg/ml plutonium (Solution A) and a solution containing 2.02 mg/ml of unirradiated depleted uranium (Solution B), the mixtures shown in Table 1 were prepared.

Table 1. Composition of the samples for electro-deposition

Sample No.	Solution A ml	Solution B ml	Total U mg	Pu ppm
1	4.0	4.5	10.179	0.8
2	2.0	4.8	10.240	0.4
3	1.0	4.9	10.180	0.2
4	0.5	5.0	10.245	0.1

### Electrodeposition results

With each of these samples a disc was electroplated in the customary way keeping the electrolysis time constant at 120 minutes. The electrodeposition yields were checked by alpha counting and are listed in Table 2.

Table 2. Electrodeposition results

Sample	Uranium deposited mg	Plutonium deposited mg $\times 10^{-6}$	Plutonium content ppm
1	9.24	5.94	0.64
2	8.3	2.97	0.36
3	8.23	1.53	0.19
4	6.92	0.633	0.09

\* Laboratorio di Radiochimica, Università di Pavia, Pavia.

## CONCLUSIONS

Simultaneous alpha counting [3], co-deposition or simultaneous electrodeposition of uranium and plutonium [4] or of plutonium and neptunium [5] has been carried out by many workers in recent times. The important point noted in the simultaneous deposition is not so much the amount of the actinides deposited, which depends upon the conditions of electrolysis and above all on its duration, but the difference between the electrodeposition yield of the particular pair of actinides considered.

Assuming a standard deviation of 3% in the reading of the peak area, this difference was reported to be between +1.1 and -5.6% in the case of the Np-Pu pair. In our case, U-Pu, it is between -5.84 and -23.9%, as shown in Table 3.

The foregoing leads to the conclusion that, in the concentration range from 0.8 to 0.1 ppm of plutonium in depleted uranium, the order of magnitude of the experimental error in the plutonium assay is about 20%.

Table 3. Simultaneous electrodeposition of U and Pu

Sample	U electrodeposited %	Pu electrodeposited %	Difference %
1	93.1	69.2	-23.9
2	81.05	72.4	- 8.65
3	83.67	75.6	- 8.07
4	67.54	61.7	- 5.84

## REFERENCES

1. Cook, O. A., *The Transuranium Elements* (Seaborg, G. T., Katz, J. J., Manning, W. M., ed.), p.147, 161, McGraw-Hill, New York (1949).
2. Rollier, M. A., Maxia, V., and Meloni, S., *Chimica Industria*, 44, 1121, (1962).
3. Fontaine, A. M., Baude-Malafosse, L. M., and Cunq, M. J., French Atomic Energy Commission report CEA No.1977 (1961).
4. Ko, R., *Nucleonics*, 15, No.1, 72 (1957).
5. Wish, L., *Nucleonics*, 14, No.5, 102 (1956).

## ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/861 Italie

Analyse radiométrique du plutonium au niveau de traceur dans l'uranium appauvri

par V. Maxia et al.

La précision de la détermination du plutonium dans l'uranium appauvri a été contrôlée par une méthode utilisant le dépôt électrolytique simultané de plutonium et d'uranium, ainsi que la spectrométrie alpha.

Les dépôts électrolytiques de mélanges U-Pu obtenus à partir de l'uranium appauvri ont été séparés de leur support d'acier inoxydable par dissolution chimique, et de nouveaux échantillons ont été préparés pour un second dépôt électrolytique destiné à une nouvelle détermination de la teneur en plutonium. Les résultats obtenus sont discutés.

A/861 Италия

Радиометрический анализ микроколичеств плутония в обедненном уране

В. Максиа et al.

Оценена точность определения плутония в обедненном уране методом электролитического

соосаждения плутония и урана и методом альфа-спектрометром.

Электроосажденные U — Pu смеси, полученные из обедненного урана, были химически отделены с пластинок из нержавеющей стали, после чего образцы были подготовлены для второго осаждения на электроде с целью повторного определения концентрации плутония. Обсуждаются полученные результаты.

A/861 Italia

Análisis radiométrico de vestigios de plutonio en uranio empobrecido

por V. Maxia et al.

Se ha calculado la precisión con que se determina el plutonio en uranio empobrecido mediante un método que entraña el electrodepósito de plutonio y uranio, y la espectrometría alfa.

Las mezclas de Pu-U obtenidas por depósito electrolítico a partir de soluciones que contienen uranio empobrecido se disuelven por medios químicos para separarlas de sus soportes de acero inoxidable, y se preparan nuevas muestras para un segundo electrodepósito con objeto de determinar de nuevo el contenido de plutonio. Se discuten los resultados obtenidos.

## Fuel reprocessing (I)

Chairman: H. Piatier (France)

Paper P/786 (presented by H. N. Sethna)

### DISCUSSION

C. JOUANNAUD (France): What is the cost of the plant described in paper P/786?

H. N. SETHNA (India): The total cost of the plant is about \$7.5 million or 37.2 million rupees.

F. L. CULLER, Jr. (United States of America): What is the nominal design capacity of the Trombay plant? Now that it is in operation, what is the probable actual capacity?

H. N. SETHNA (India): At present we are operating the plant at between 5 and 10 kg of uranium per hour. We think we can increase this capacity.

M. A. EL-GUEBEILY (United Arab Republic): You mentioned that it was decided to use the plant for reprocessing irradiated fuels, not only from the Canada-India reactor, but also from other reactors. I assume you were referring to the Tarapur reactor and the new CANDU reactor to be constructed in India. The fuel elements for these two reactors will have Zircaloy or stainless steel as cladding materials. Will the elements be decladded in the plant or elsewhere?

H. N. SETHNA (India): We would apply a head-end treatment. We might mechanically declad the fuel elements from the Tarapur and CANDU reactors at Ranapratapsagar; the plant can handle the fuel from these reactors.

Paper P/787 (read by title only)

There was no discussion of this paper.

Paper P/773 (presented by E. Detilleux)

### DISCUSSION

V. V. FOMIN (USSR): What is the liquid level in the pulse tube?

E. DETILLEUX (Belgium): The liquid level in the pulse tube varies naturally with the density of the solutions in the column, the frequency and amplitude of the pulsing and the diameter of the pulse tube. In our instrument the equilibrium position oscillates generally around 50 % of the height of the pulse tube.

Papers P/160 and P/161 (presented by D. W. Clelland)

*(It was agreed that these papers should be discussed together.)*

### DISCUSSION

W. P. BEBBINGTON (United States of America): In general your experience and conclusions are consistent with our experience in the United States. I should like particularly to congratulate you and your colleagues in the field of separation on your success in keeping your reactor designers under control, so to speak, so that you could design a separation plant in which no provision needs to be made for process change. In this connection I should like to ask if no provision at all has been made for the recycling of off-standard product streams from any stage to an earlier stage.

My second question is whether, in the light of the successful operating experience over a number of years with continuous criticality-safe ion exchange units in the United States, such units would now be considered more attractive than solvent extraction for final purification of plutonium.

D. W. CLELLAND (United Kingdom): Thank you for your congratulations which, however, are a little premature, since we are now designing a head-end process to allow us to feed highly irradiated oxide fuels to our new plant. Simple provisions have been made to recycle uranium product solution to the start of the uranium purification cycle and plutonium product to the start of the plutonium purification system. The necessary equipment was installed mainly in order to facilitate commissioning of separate sections of the plant and it is not intended to use this equipment in normal operation, as the whole process is designed to operate without rework or recycle.

As to your second question, we are very satisfied with the performance of our solvent extraction system for plutonium purification and can see no major advantage in using the alternative system of ion exchange units. I must admit, however, that we have not been following the most recent advances in ion exchange technology in the United States.

W. P. BEBBINGTON (United States of America): I also have two questions regarding the instrumentation at Windscale. First, do you intend to feed the digital information from the data-logger directly to an on-line computer that would print out flow ratios, plutonium inventories and the like, and perhaps even make flow adjustments or take emergency action?

Secondly, what is the probable sensitivity of the criticality detection system? In other words, how small a fraction of a critical accumulation will be detectable?

D. W. CLELLAND (United Kingdom): We are at present investigating the possible use of computers for the control of reprocessing plants, but so far these techniques cannot be applied in practice. The data-logging equipment on our new plant can be used to print out basic operating information such as flow-rates but will not calculate plutonium inventories, make flow adjustments or take any emergency action.

The instrumentation for determining criticality will easily detect one tenth of the concentration of fissile material which would give rise to a dangerous situation, and we normally operate at about one tenth to two tenths of this concentration.

M. F. PUSHLENKOV (USSR): What steps are taken to prevent the formation of inter-phase deposits in extractors and what measures are taken to eliminate these deposits?

D. W. CLELLAND (United Kingdom): Where there is a possibility of precipitating plutonium compounds the process is designed to avoid such conditions. Moreover, equipment is installed in the plant to double-check the concentrations and flows of inactive feeds so that no dangerous conditions will occur.

N. E. BREZHNEVA (USSR): Do you intend to use the same method of reprocessing waste at the new Windscale plant as the one hitherto used in the United Kingdom, or is vitrification of highly active waste envisaged?

D. W. CLELLAND (United Kingdom): The system for dealing with highly active waste employed in our new plant is similar to that previously used at Windscale, namely concentration by evaporation in the acid condition followed by storage of the concentrate in stainless steel tanks. Research work at Harwell on the glass-fixation process for highly active wastes is now well advanced and we are considering the application of this process on a large scale.

A. K. GANGULY (India): What were the design criteria with regard to the plutonium contamination level in the uranium stream?

D. W. CLELLAND (United Kingdom): In the extraction stages of the uranium purification cycle ferrous sulphamate is used to reduce still further the traces of plutonium present in the uranium stream after the main plutonium-uranium separation.

H. PIATIER (Chairman): In the conclusion set out in paper P/160 it is stated that the cost of reprocessing fuel is about 0.055 pence per kWh supplied to the grid. I should like to know how this figure was arrived at and whether the cost of plutonium was taken into account.

D. W. CLELLAND (United Kingdom): The cost quoted is the cost of reprocessing operations and does not include the cost of plutonium. It assumes low load factors in the early years of the operation of the plant and, as can be seen from Dr. Franklin's paper\* (in

Technical Session 2.5), this cost will be substantially reduced in future years with higher load factors.

J. LEDUC (Belgium): In accordance with well-defined plant specifications and current rules for the control of nuclear hazards, considerable development work and a large number of computer calculations have been carried out in connection with the new separation plant at Windscale. Most of the work involved the development of processes and equipment designed to ensure the safe and technically efficient operation of the plant. Maintenance and operating costs are, of course, important factors to be borne in mind. To a certain extent the choice of more versatile flowsheets and more expensive materials and equipment—although it increases the initial investment and the correlated depreciation rate—may lead to a lower over-all cost through reduction of shut-down time and of maintenance and operating expenses. In this connection I should like to ask Dr. Clelland whether any survey work has been carried out at Windscale with a view to establishing an optimization of the balance between investments and operating costs.

D. W. CLELLAND (United Kingdom): A large number of economic studies relating to process selection and plant design were carried out, as a result of which the cost of process materials, direct labour charges and maintenance expenses were reduced. For example, the decision to install equipment to recover nitric acid for re-use in the process was based on the economics of this system. The installation of a central control system with data-logging equipment has considerably reduced labour charges, and the isolation of equipment which is known to require regular maintenance in small, separate, shielded cells will reduce maintenance costs.

#### Paper P/67

#### DISCUSSION

F. L. CULLER, Jr. (United States of America): In the six years during which the Marcoule plant has been operating has there been any evidence of plutonium accumulation, either as hydrous oxide precipitates or as compounds with organic degradation products?

C. JOUANNAUD (France): Yes, we have already found that there are accumulations of plutonium in the degradation products of the solvent. For example, in the aqueous solutions of plutonium, we have found quantities, by no means negligible, of degraded solvent in suspension, containing up to 25 grams per litre. In order to avoid this we proceeded to wash the aqueous phases leaving the extractors with dodecane.

#### Paper P/346 (presented by V. V. Fomin)

#### DISCUSSION

A. ALIAN (United Arab Republic): I should like to comment on the first part of the paper, in which the thermodynamics of extraction processes using neutral phosphorus organic solvents is discussed. Equation

\* P/159, vol. 11, these Proceedings.

(1.1) defines the extraction mechanism; it was used for determining the thermodynamic distribution constant,  $K$ , of U and Pu and can also be used for determining the activity coefficient values of nitrates of these metals at different nitric acid concentrations of the aqueous phase. For some other metal nitrates, however, such as those of americium, thorium, zirconium and cerium, the extraction mechanism at high acidities is not the same as at low acidities, the solvent in the first case being a complex of the solvent with nitric acid. The extraction coefficient is thus partially due to extraction with the free solvent and partially due to extraction with the solvent complex of nitric acid. This fact is discussed in paper P/455.\* On the other hand, the extraction of metal nitrates with amine nitrates involves only one mechanism at all acidities, and the method of extraction with amine nitrates can thus be recommended for determining the values of the activity coefficient of extractable metal nitrates, which is the subject of research carried out in the United Arab Republic.

Paper P/65 (presented by P. Faugeras)

There was no discussion of this paper.

Paper P/760 (presented by S. Havelka)

#### DISCUSSION

R. BLOCH (Israel): It was most interesting to learn from Dr. Havelka that he and his colleagues successfully tested polyesters of phosphoric acid for selectivity and absorption power. Could he give at least one example of a resin with selective adsorption for a metal cation to illustrate the possibility, mentioned in the paper, of recovering scarce elements from poor ores?

The possibility of using a polymer resin to simulate the selectivity of a solvent like tributylphosphate (TBP) is exciting. This possibility was, to my knowledge, first investigated by Dr. Kennedy at Harwell. But Kennedy, who used a polyallylphosphate to simulate TBP, reported low absorption power and very little selectivity from aqueous solutions as compared with TBP. The fact that a polymer resin shows much lower selectivity as compared with a solvent analogue was confirmed in our laboratory by experiments with the dibutyl ester of phosphorylated polyvinyl alcohol.

S. HAVELKA (Czechoslovakia): The research workers at our institute synthesized about 20 ion-exchangers whose separation effectiveness varied widely. One of these was, for example, the copolymer of styrene-divinylbenzene containing the  $-PS(OH)_2$  group, which may possibly be used for the separation of thorium from monazite sand.

J. SCHMETS (Belgium): The reprocessing cycle you mention is interesting in principle. We have had occasion in Belgium to study a similar process applied to  $UO_2$ , but the formation of a very fine powder made

the technical operations difficult and the process is, therefore, still unsatisfactory for use with irradiated fuels. The difficulties arise, in particular, during reduction and hydrofluorination, when the powder solidifies easily.

A. S. KERTES (Israel): With regard to the extraction of caesium dipicrylamine by nitrobenzene, what evidence concerning extraction and conductivity warranted the conclusion that the extraction of ion-pairs was not involved?

S. HAVELKA (Czechoslovakia): Conductivity measurements of  $Na^+$ ,  $K^+$  and  $Li^+$  salts of dipicrylamine in nitrobenzene solutions showed that the conductivity of solutions increases with the concentration of dipicrylamine salts. This has led to the hypothesis that the nitrobenzene solutions of dipicrylamine salts behave like strong electrolytes. The dependence of distribution coefficients of  $Cs^+$  on the concentration of dipicrylamine,  $Na^+$  ion and  $H^+$  ion was in good agreement with the theoretical dependence calculated on the basis of the hypothesis mentioned.

R. E. TOMLINSON (United States of America): Several of the papers have reflected an active interest in the use of anion exchange resins for chemical separations. We in the United States are also aware of the versatility and general usefulness of these processing materials, but would offer a word of caution. The organic anion exchange materials are unstable when loaded with nitrate ion and can decompose violently if heated to a temperature of  $150^\circ C$  to  $200^\circ C$ . If such a resin is loaded with a nitrate complex of a metal such as plutonium, the temperature at which decomposition occurs is even lower. In one experiment involving an anion resin loaded with a plutonium nitrate complex, a slow exothermic reaction was observed at about  $75^\circ C$ ; the reaction rate became very rapid above  $120^\circ$ .

We are continuing to use anion resins in our development and in our production facilities. Precautionary measures are taken to minimize both the probability of resin decomposition and the probable extent of damage should decomposition occur. At Hanford, for example, operating temperatures for nitrated resins are kept below  $70^\circ C$ , nitrates are stripped from the resins if operations are to be suspended for more than a few hours, and vessels containing nitrated resins are provided with pressure relief systems to minimize potentially high pressures within the process equipment.

P. REGNAUT (France): With regard to the use of anion resins at a temperature of  $70^\circ C$  for the recovery of plutonium, our experience, when we used a Dowex 1X4 resin in cold 7N nitric acid, was similar to Dr. Tomlinson's. The local temperature of the resin increased very rapidly and the glass column containing the resin exploded inside the glove-box.

Paper P/249 (presented by F. L. Culler, Jr.)

#### DISCUSSION

Y. MARCUS (Israel): The processing of High Flux

\* Vol. 12, these Proceedings.

Isotope Reactor targets for isolating actinides involves amine extraction from concentrated LiCl solution. This extraction is very sensitive to acidity. How is it proposed to control acidity, and has the intense radiation field any effect on acidity? Our experience in Israel shows that it may be possible to use partially de-neutralized amine or buffering with  $\text{AlCl}_3$  for acidity control.

F. L. CULLER, Jr. (United States of America): Control of the acidity of the concentrated LiCl solution in very high radiation fields (we plan to operate at about 10 watts per litre) is very difficult. Until recently it was one of the most difficult problems in the development of the amine-extraction process for separating lanthanides and actinides. Recently, Mr. Russel Baybarz of Oak Ridge National Laboratory found that the addition of methyl alcohol to the aqueous phase essentially eliminated the loss of acidity due to radiation decomposition of the liquid. In an ion exchange system, alcohol inhibits the formation of radiolytic hydrogen and prevents gas binding of the column. Partially de-neutralized amine works well for one or two stages of contact between aqueous and organic phases. After several stages in a mixer-settler, however, the amine will be acidic. We have not tried buffering with  $\text{AlCl}_3$ .

M. F. PUSHLENKOV (USSR): What is the minimum permissible difference in specific gravity between phases when the centrifugal extraction apparatus is used?

F. L. CULLER, Jr. (United States of America): We have not determined the minimum difference in specific gravity. The units will operate satisfactorily under standard Purex flowsheet conditions. The Savannah River units operate at a speed which produces a centrifugal force of about 300 times the force of gravity.

M. F. PUSHLENKOV (USSR): Are there more economical methods of regenerating extraction mixtures after repeated contact with highly active solutions?

F. L. CULLER, Jr. (United States of America): I know of no more economical solvent treatment than the sodium carbonate wash followed by re-acidification to remove decomposition products of TBP. Some solvent extraction experts in the United States think that the addition of  $\text{MnO}_2$  as an absorber helps. I think that carbonate wash, followed by filtration to remove solids (salts of dibutyl and monobutyl phosphoric acid) from the solvent and by re-acidification, may be the best technique for removing TBP decomposition products. These methods, however, do not necessarily remove the unsaturated straight chain impurities, which nitrate, in a diluent such as Amsco 125. These impurities can be removed effectively by adsorption on alumina or other adsorbents, but the adsorbents have a low capacity and the process may be expensive. The solvent-diluent mixture can be vacuum distilled if everything else fails.

D. W. CLELLAND (United Kingdom): What is your opinion of the relative merits of fixed and soluble poisons?

F. L. CULLER, Jr. (United States of America): Soluble poisons are much more effective than fixed poisons and much less costly to use.

D. W. CLELLAND (United Kingdom): Have there been any major difficulties in the safety clearing of the boron-poisoned system at Idaho?

F. L. CULLER, Jr. (United States of America): I should like to ask my colleague, Dr. McBride, to answer that question.

J. A. MCBRIDE (United States of America): As far as I know, we have not yet encountered any difficulties in clearing the soluble poison. We have three means of preventing unwanted criticality. There are two forms of administrative control over the make-up of the solutions that go into the system: firstly, the solutions are analysed before they are used and, secondly, neutron attenuation instrumentation is used to confirm the presence of the boron in the acid going into the dissolver. This instrumentation is linked with an automatic valve that shuts off the supply of acid going into the dissolver, if there is any evidence of the absence of boron. Thirdly, all aqueous solutions circulating around the dissolver cooling jackets also contain dissolved boric acid and these are carefully monitored for the presence of the acid. In addition, we are now setting up a series of neutron multiplication tests with the fuel in the dissolver under operating conditions. So far these measures have satisfied all safety authorities.

B. F. WARNER (United Kingdom): Is the removal of solids from the dissolver solution in a chop-leach process necessary for nuclear safety or for operational reasons in the extractors? Which technique do you favour for carrying out this operation?

F. L. CULLER, Jr. (United States of America): Solids must be removed in order to prevent them from accumulating in the feed preparation system under conditions which might lead to the accumulation of a critical mass. This is particularly necessary in the case of partially enriched fuels irradiated to high plutonium content. Another reason for removing solids is to protect the solvent extraction system from solids which might form emulsions, but this is not important. We have observed that approximately 1-2% of the solids in  $\text{UO}_2$  clad in stainless steel remains undissolved in hot tests. A critically safe centrifuge is probably the best solids separator for a plant handling radioactivity.

V. V. FOMIN (USSR): Will the shear or chopper operate with actual high burn-up fuel elements?

F. L. CULLER, Jr. (United States of America): The shear designed for hot cell operation has not yet been used with any irradiated fuel; only cold tests have been done. We think that the shear will operate with thermally hot fuels.

## Compte rendu de la séance 2.6

### Traitement du combustible irradié (I)

Président: H. Piatier (France)

Mémoire P/786 (présenté par H. N. Sethna)

#### DISCUSSION

C. JOUANNAUD (France): Quel est le coût de l'usine décrite dans le mémoire P/786?

H. N. SETHNA (Inde): Le coût total de l'usine est voisin de 7,5 millions de dollars, c'est-à-dire 37,2 millions de roupies.

F. L. CULLER, Jr. (Etats-Unis d'Amérique): Quelle est la capacité nominale de l'usine de Trombay? Maintenant qu'elle est en fonctionnement, pouvez-vous indiquer sa capacité réelle probable?

H. N. SETHNA (Inde): L'usine fonctionne actuellement avec 5 à 10 kg d'uranium par heure. Nous pensons que cette capacité peut être augmentée.

M. A. EL-GUEBEILY (République arabe unie): Vous avez indiqué que l'usine devait être utilisée pour le traitement de combustibles irradiés, non seulement du réacteur Canado-indien, mais aussi d'autres réacteurs. Je suppose que vous faisiez allusion au réacteur de Tarapur et au nouveau réacteur CANDU qui doit être construit en Inde. Les éléments combustibles de ces deux réacteurs seront gainés en Zircaloy ou en acier inoxydable. Les éléments seront-ils dégainés dans l'usine ou ailleurs?

H. N. SETHNA (Inde): Nous utiliserons un traitement initial. Nous pourrions dégainer mécaniquement les éléments combustibles des réacteurs de Tarapur et CANDU à Ranapratapsagar; l'usine peut traiter le combustible de ces réacteurs.

Mémoire P/787 (seul le titre de ce mémoire a été lu)

Ce mémoire n'a pas fait l'objet d'une discussion.

Mémoire P/773 (présenté par E. Detilleux)

#### DISCUSSION

V. V. FOMIN (URSS): Quel est le niveau du liquide dans le tube pulseur?

E. DETILLEUX (Belgique): Le niveau du liquide dans le tube pulseur varie naturellement avec la densité des solutions dans la colonne, la fréquence et l'amplitude des pulsations et le diamètre du tube pulseur. Dans notre appareil la position d'équilibre se situe généralement à la moitié environ de la hauteur du tube pulseur.

Mémoires P/160 et P/161  
(présentés par D. W. Clelland)

*(Il a été convenu que ces mémoires seraient discutés ensemble).*

#### DISCUSSION

W. P. BEBBINGTON (Etats-Unis d'Amérique): Vos expériences et vos conclusions sont en bon accord avec les observations que nous avons faites aux Etats-Unis. Je voudrais particulièrement vous féliciter, ainsi que vos collègues, dans le domaine de la séparation, d'être arrivés à freiner, pour ainsi dire, vos collègues chargés de concevoir les réacteurs, ce qui vous a permis d'envisager une usine chimique pour laquelle il est inutile de prévoir des changements de procédé. A ce sujet, je voudrais demander si l'on n'a jamais tenu compte de la possibilité de recycler des solutions de produits qui ne satisfont pas aux normes d'un étage donné à un étage précédent.

Je voudrais ensuite demander si, étant donné le bon fonctionnement observé pendant plusieurs années aux Etats-Unis avec des unités d'échange d'ions en continu, sûres du point de vue criticité, ce procédé serait maintenant considéré comme plus intéressant que l'extraction par solvant pour la purification finale du plutonium.

D. W. CLELLAND (Royaume-Uni): Je vous remercie de vos félicitations, qui sont cependant quelque peu prématurées, puisque nous sommes en train d'étudier un procédé de traitement initial pour pouvoir alimenter notre nouvelle usine en oxydes fortement irradiés. Il a été facile de prévoir le renvoi des solutions d'uranium produites au début du cycle de purification de l'uranium et des solutions de plutonium au début du système de purification du plutonium. L'appareillage nécessaire a été installé surtout pour faciliter la mise en service des différentes sections de l'usine, mais il n'est pas envisagé d'utiliser cet appareillage en fonctionnement normal, car le procédé d'ensemble est conçu sans recyclage.

Pour répondre à votre seconde question, je dois dire que nous sommes très satisfaits du fonctionnement de notre système d'extraction par solvant pour la purification du plutonium, et ne voyons pas d'avantage décisif à l'utilisation d'un système par échange d'ions. Je dois cependant reconnaître que nous n'avons pas suivi de près les progrès les plus récents réalisés aux Etats-Unis dans la technologie de l'échange d'ions.

W. P. BEBBINGTON (Etats-Unis d'Amérique): J'ai



également deux questions à poser concernant l'instrumentation à Windscale. Premièrement, avez-vous l'intention d'envoyer directement les données numériques venant de l'enregistreur de données à un calculateur en circuit qui pourrait imprimer les chiffres concernant les rapports de débit, les quantités de plutonium, etc., et peut-être même corriger les débits ou faire les opérations de commande nécessaires en cas de danger?

Deuxièmement, quelle est la sensibilité probable du système de détection de criticité? En d'autres termes, quelle fraction d'une accumulation critique sera détectable?

D. W. CLELLAND (Royaume-Uni): Nous étudions actuellement la possibilité d'utiliser des calculateurs pour la commande des usines de retraitement mais ces techniques ne peuvent pas pour le moment être mises en pratique. L'appareillage d'enregistrement de données de notre nouvelle usine peut servir à imprimer des données de base sur le fonctionnement de l'usine, par exemple, les débits, mais il ne peut calculer les concentrations de plutonium, ajuster les débits ou faire les opérations de commande nécessaires en cas de danger.

L'appareillage de détection de criticité pourra facilement détecter un dixième de la concentration en matières fissiles qui créerait une situation dangereuse et, normalement, le fonctionnement se fait entre un et deux dixièmes de cette concentration.

M. F. PUSHLENKOV (URSS): Quelles mesures prenez-vous pour éviter la formation de dépôts aux interfaces entre phases dans les extracteurs, et comment éliminez-vous ces dépôts?

D. W. CLELLAND (Royaume-Uni): Quand il y a un risque de précipitation de composés de plutonium, le procédé est conçu de façon à éviter de telles conditions. De plus, il y a dans l'usine des appareils qui vérifient une deuxième fois les concentrations et les débits des solutions inactives d'alimentation pour empêcher toute condition dangereuse.

N. E. BREZHNEVA (URSS): Avez-vous l'intention d'utiliser à la nouvelle usine de Windscale la méthode de traitement des déchets déjà utilisée au Royaume-Uni, ou bien envisagez-vous la vitrification des déchets de haute activité?

D. W. CLELLAND (Royaume-Uni): Le système de traitement des déchets de haute activité de notre nouvelle usine est analogue au système déjà utilisé à Windscale, c'est-à-dire concentration par évaporation en milieu acide et stockage de la solution concentrée dans des récipients en acier inoxydable. Les recherches entreprises à Harwell sur la vitrification des déchets de haute activité sont maintenant bien avancées, et nous envisageons l'application à grande échelle de ce procédé.

A. K. GANGULY (Inde): Quels étaient les critères appliqués au projet en ce qui concerne le niveau de contamination en plutonium des solutions d'uranium?

D. W. CLELLAND (Royaume-Uni): Dans les étages d'extraction du cycle de purification de l'uranium, on

utilise du sulfamate ferreux pour réduire les traces de plutonium présentes dans la solution uranifère après la séparation principale plutonium-uranium.

H. PIATIER (Président): Dans la conclusion du mémoire P/160 il est dit que le coût du traitement du combustible irradié correspond à 0,055 penny par kWh fourni au réseau. Je voudrais savoir comment ce chiffre a été obtenu et si on a tenu compte du plutonium.

D. W. CLELLAND (Royaume-Uni): Le prix indiqué est le prix des opérations de traitement et ne comprend pas le prix du plutonium. Il suppose des facteurs de charge faibles pour les premières années de fonctionnement de l'usine et, comme l'indique le mémoire du Dr Franklin\* (Séance technique 2.5), ce prix diminuera fortement à l'avenir avec des facteurs de charge plus élevés.

J. LEDUC (Belgique): En accord avec des spécifications bien définies de l'usine et les règles actuelles pour la protection contre les risques nucléaires, un travail considérable de mise au point et de nombreux calculs sur machines ont été entrepris à l'occasion de la construction de la nouvelle usine chimique de Windscale. Une grande partie de ce travail concernait la mise au point de procédés et d'appareillages destinés à assurer à l'usine un fonctionnement sûr et techniquement efficace. Les frais d'entretien et de fonctionnement sont évidemment des facteurs qu'il importe de garder présents à l'esprit. Le choix d'un schéma plus souple et de matériaux et d'appareils plus coûteux, bien qu'augmentant l'investissement initial et le taux d'amortissement correspondant, pourrait peut-être conduire à un coût global plus faible par réduction des périodes d'arrêt de l'usine et des dépenses d'entretien et de fonctionnement. A ce sujet, je voudrais demander au Dr Clelland si l'on a cherché à Windscale à optimiser l'équilibre entre les investissements et les coûts de fonctionnement.

D. W. CLELLAND (Royaume-Uni): Un grand nombre d'études économiques relatives au choix du procédé et à la conception de l'usine ont été entreprises et ont conduit à une réduction du prix des matériaux, des dépenses directes de main-d'œuvre et des dépenses d'entretien. Par exemple, la décision d'installer l'appareillage pour récupérer l'acide nitrique et le réutiliser dans le procédé a été basée sur l'étude économique de ce système. L'installation d'un système de contrôle central avec enregistreur des données a considérablement réduit les dépenses de main-d'œuvre et le fait d'isoler l'équipement qui a besoin d'être régulièrement entretenu dans de petites cellules séparées et protégées va réduire les frais d'entretien.

Mémoire P/67

## DISCUSSION

F. L. CULLER, Jr. (Etats-Unis d'Amérique): Au

\* Voir les présents Actes, P/159, vol. 11.

cours des six années de fonctionnement de l'usine de Marcoule, y-a-t-il des preuves d'accumulation du plutonium, sous forme de précipités d'oxydes hydratés, ou de composés avec des produits organiques de dégradation ?

C. JOUANNAUD (France): Oui, nous avons déjà trouvé des accumulations de plutonium dans les produits de dégradation du solvant. Par exemple, dans les solutions aqueuses de plutonium, nous avons trouvé des quantités vraiment non négligeables de solvant dégradé en suspension, avec des concentrations allant jusqu'à 25 g/l. Pour éviter cela, nous lavons avec du dodécane les phases aqueuses quittant les extracteurs.

Mémoire P/346 (présenté par V. V. Fomin)

#### DISCUSSION

A. ALIAN (République arabe unie): Je voudrais faire quelques observations sur la première partie du mémoire qui discute la thermodynamique du processus d'extraction avec des solvants organiques neutres contenant du phosphore. L'équation (1,1) définit le mécanisme d'extraction; elle a servi à déterminer la constante thermodynamique de répartition,  $K$ , pour l'uranium et le plutonium et peut aussi servir à déterminer les valeurs des coefficients d'activité des nitrates de ces métaux pour différentes concentrations de l'acide nitrique dans la phase aqueuse. Pour certains autres nitrates métalliques cependant, comme ceux d'américium, de thorium, de zirconium et de cérium, le mécanisme d'extraction n'est pas le même à acidité élevée et à faible acidité, le solvant dans le premier cas étant un complexe formé par le solvant avec l'acide nitrique. Le coefficient d'extraction est donc dû en partie à l'extraction par le solvant libre et, en partie à celle par le complexe du solvant avec l'acide nitrique. Ceci est discuté dans le mémoire P/455\*. Par contre, l'extraction des nitrates de métaux au moyen des nitrates d'amines ne comporte qu'un seul mécanisme pour toutes les acidités, et l'on peut donc recommander la méthode d'extraction au moyen des nitrates d'amines pour déterminer les valeurs des coefficients d'activité des nitrates de métaux que l'on peut extraire; cette question fait l'objet de recherches en République arabe unie.

Mémoire P/65 (présenté par P. Faugeras)

Ce mémoire n'a pas fait l'objet d'une discussion.

Mémoire P/760 (présenté par S. Havelka)

#### DISCUSSION

R. BLOCH (Israël): J'ai été très intéressé d'apprendre que le Dr. Havelka et ses collègues avaient étudié avec succès des polyesters d'acide phosphorique au point de vue sélectivité et pouvoir d'absorption. Pourrions-nous

avoir ne serait-ce qu'un exemple de résines à absorption sélective pour un cation métallique afin d'illustrer la possibilité, signalée dans le mémoire, de récupérer des éléments rares à partir de minerais pauvres ?

La possibilité d'utiliser une résine polymère pour simuler la sélectivité d'un solvant comme le tributylphosphate (TBP) est extrêmement intéressante. A ma connaissance, cette possibilité a été étudiée pour la première fois par le Dr Kennedy à Harwell. Mais Kennedy, qui utilisait un phosphate polyallyle pour simuler le TBP, a signalé un faible pouvoir d'absorption et très peu de sélectivité à partir de solutions aqueuses, par rapport au TBP. Le fait qu'une résine polymère présente une sélectivité beaucoup plus faible que celle d'un solvant a été confirmé dans notre laboratoire par des expériences avec l'ester dibutyle de l'alcool polyvinylique phosphorylé.

S. HAVELKA (Tchécoslovaquie): Les chercheurs de notre institut ont fait la synthèse d'une vingtaine d'échangeurs d'ions dont l'efficacité de séparation varie beaucoup. L'un de ces composés, par exemple, le copolymère du Styrolène divinylbenzène contenant le groupe  $PS(OH)_2$ , pourrait être utilisé pour extraire le thorium des sables à monazite.

J. SCHMETS (Belgique): Le cycle de retraitement que vous mentionnez est intéressant en principe. Nous avons eu l'occasion d'étudier en Belgique un procédé similaire pour  $UO_2$ , mais la formation d'une poudre très fine rendait la réalisation technique difficile et le procédé n'est donc pas encore satisfaisant pour le traitement des combustibles irradiés. Les difficultés se présentent, en particulier, pendant la réduction et l'hydrofluoruration, quand la poudre se solidifie facilement.

A. S. KERTES (Israël): En ce qui concerne l'extraction de la dipicrylamine de césium par le nitrobenzène, avez-vous des preuves concernant l'extraction et la conductivité qui justifient la conclusion excluant l'intervention de paires d'ions ?

S. HAVELKA (Tchécoslovaquie): Les mesures de conductivité des sels de dipicrylamine de  $Na^+$ ,  $K^+$  et  $Li^+$  en solution dans le nitrobenzène ont montré que la conductivité des solutions croît avec la concentration en sels de dipicrylamine. D'où l'hypothèse que les solutions de sels de dipicrylamine dans le nitrobenzène se comportent comme des électrolytes forts.

La variation des coefficients de distribution de  $Cs^+$  en fonction de la concentration de la dipicrylamine, de l'ion  $Na^+$  et de l'ion  $H^+$  est en bon accord avec la variation théorique calculée à l'aide de l'hypothèse ci-dessus.

R. E. TOMLINSON (Etats-Unis d'Amérique): Plusieurs mémoires indiquent un vif intérêt pour l'utilisation de résines échangeuses d'anions pour les séparations chimiques. Nous reconnaissons, aux Etats-Unis, la diversité d'emploi et l'utilité générale de ces matériaux, mais je voudrais faire une mise en garde. Les matériaux organiques échangeurs d'anions sont instables quand ils sont chargés en ions nitrate et peuvent se décomposer violemment si on les chauffe à une

\* Voir les présents Actes, vol. 12, séance 2.12.

température de 150 à 200°C. Si une telle résine est chargée d'un complexe nitrique d'un métal tel que le plutonium, la température de décomposition est encore plus basse. Au cours d'une expérience avec une résine anionique chargée d'un complexe nitrique de plutonium, on a observé une réaction exothermique lente à environ 75°C; la vitesse de réaction est devenue très grande au-dessus de 120°C.

Nous continuons à utiliser des résines anioniques dans nos installations de recherche et de production. Des précautions sont prises pour limiter la probabilité de décomposition de la résine et l'étendue probable des dégâts en cas de décomposition. A Hanford, par exemple, les températures d'utilisation des résines nitrées sont maintenues au-dessous de 70°C, les nitrates sont extraits des résines si les opérations doivent être arrêtées pour plus de quelques heures, et les appareils contenant des résines nitrées sont équipés de systèmes permettant de faire tomber la pression pour limiter d'éventuelles pressions élevées dans l'appareillage en service.

P. REGNAUT (France): En ce qui concerne l'utilisation de résines à une température de 70°C pour récupérer le plutonium, nous avons fait des constatations analogues à celles du Dr Tomlinson en utilisant une résine Dowex 1×4 dans de l'acide nitrique 7N à froid. La température locale de la résine s'est élevée très rapidement, et la colonne de verre qui contenait la résine a explosé dans la boîte à gants.

Mémoire P/249 (présenté par F. L. Culler, Jr.)

#### DISCUSSION

Y. MARCUS (Israël): Le traitement des cibles du réacteur à haut flux pour la production d'isotopes (HFIR) en vue d'isoler les actinides comprend l'extraction par amine à partir d'une solution concentrée de LiCl. Cette extraction est très sensible à l'acidité. Comment pensez-vous régler l'acidité? Le rayonnement intense a-t-il un effet sur l'acidité? L'expérience que nous avons acquise en Israël indique que l'on pourrait utiliser une amine partiellement déneutralisée ou régler l'acidité avec  $AlCl_3$  comme tampon.

F. L. CULLER, Jr. (Etats-Unis d'Amérique): Il est très difficile de régler l'acidité de la solution de LiCl concentré dans un champ de rayonnement intense (nous pensons opérer à environ 10 W par litre). Ce problème était jusqu'à présent l'un des plus difficiles dans la mise au point des procédés d'extraction par amines en vue de la séparation des lanthanides et des actinides. Tout récemment, M. Russel Baybarz de l'Oak Ridge National Laboratory a découvert que l'addition d'alcool méthylique à la phase aqueuse éliminait en grande partie la perte d'acidité due à la radiolyse du liquide. Dans un système d'échange d'ions, l'alcool inhibe la formation d'hydrogène radiolytique et empêche le blocage de la colonne par le gaz. Une amine partiellement déneutralisée ne fonctionne bien pour un ou deux étages de contact entre les phases aqueuse et organique. Cependant

après plusieurs étages dans un mélangeur décanteur, l'amine sera acide. Nous n'avons pas essayé de tamponner avec  $AlCl_3$ .

M. F. PUSHLENKOV (URSS): Quelle est la plus petite différence de densité acceptable entre les phases quand vous utilisez l'appareil d'extraction centrifuge?

F. L. CULLER, Jr. (Etats-Unis d'Amérique): Nous n'avons pas déterminé la différence minimale de densité: les appareils fonctionnent de façon satisfaisante dans les conditions normales du schéma Purex. Les unités de Savannah River fonctionnent à une vitesse qui donne une force centrifuge égale à 300 fois environ celle de la gravité.

M. F. PUSHLENKOV (URSS): Y a-t-il des méthodes plus économiques pour régénérer les mélanges d'extraction après des contacts répétés avec des solutions très actives?

F. L. CULLER, Jr. (Etats-Unis d'Amérique): Je ne connais pas de traitement du solvant plus économique que le lavage au carbonate de soude suivi d'une réacidification pour éliminer les produits de décomposition du TBP. Certains spécialistes américains de l'extraction par solvants pensent que l'addition de  $MnO_2$  comme absorbant peut aider. Je pense que le lavage au carbonate, suivi de filtration pour éliminer les solides (sels de l'acide dibutylphosphorique et de l'acide monobutylphosphorique) contenus dans le solvant et de réacidification, constitue sans doute la meilleure technique pour éliminer les produits de décomposition du TBP. Cependant, ces méthodes peuvent ne pas éliminer les impuretés non saturées à chaîne linéaire, qui se nitrent dans un diluant tel que l'Amsco 125. On peut éliminer efficacement ces impuretés par absorption sur de l'alumine ou d'autres absorbants, mais les absorbants ont une faible capacité et le procédé peut être coûteux. Si les autres méthodes échouent, le mélange solvant-diluant peut être distillé sous vide.

D. W. CLELLAND (Royaume-Uni): Que pensez-vous des mérites respectifs des poisons fixés et solubles?

F. L. CULLER, Jr. (Etats-Unis d'Amérique): Les poisons solubles sont beaucoup plus efficaces que les poisons fixés et d'un emploi beaucoup moins coûteux.

D. W. CLELLAND (Royaume-Uni): Ya-t-il eu des difficultés importantes pour assurer la sécurité du système empoisonné au bore, dans l'installation de l'Idaho?

F. L. CULLER, Jr. (Etats-Unis d'Amérique): Je voudrais demander à mon collègue, le Dr McBride, de répondre à cette question.

J. A. MCBRIDE (Etats-Unis d'Amérique): A ma connaissance, nous n'avons pas encore rencontré de difficultés dans le contrôle du poison soluble. Nous disposons de trois méthodes pour prévenir tout incident de criticité. Il y a deux types de contrôle administratif de la préparation des solutions qui doivent aller dans le système: d'abord, les solutions sont analysées avant emploi, et ensuite un appareil mesurant l'atténuation des neutrons est utilisé pour

confirmer la présence du bore dans l'acide qui va au dissolvant. Cet appareil est lié à une vanne automatique qui interrompt l'alimentation du dissolvant en acide s'il semble y avoir absence de bore. Troisièmement, toutes les solutions aqueuses qui circulent dans les circuits de refroidissement du dissolvant contiennent également de l'acide borique dissous, dont la présence est vérifiée avec soin. De plus, nous sommes en train d'établir une série d'essais de multiplication des neutrons, avec le combustible dans le dissolvant, dans les conditions de fonctionnement normal. Ces mesures ont jusqu'à présent toujours donné satisfaction aux responsables de la sûreté.

**B. F. WARNER (Royaume-Uni):** Dans le procédé par découpage et lixiviation, l'élimination des solides que contient la solution dans le dissolvant est-elle rendue nécessaire par des considérations de sûreté nucléaire ou pour des raisons de bon fonctionnement des extracteurs? Quelle méthode préconisez-vous pour cette opération?

**F. L. CULLER, Jr. (Etats-Unis d'Amérique):** Il faut enlever les solides pour les empêcher de s'accumuler dans le système de préparation de la solution dans des

conditions qui pourraient conduire à l'accumulation d'une masse critique. Ceci est particulièrement nécessaire dans le cas des combustibles partiellement enrichis irradiés jusqu'à une forte teneur en plutonium. Une autre raison en faveur de l'élimination des solides est de protéger le système d'extraction par solvants contre des solides pouvant provoquer la formation d'émulsion, mais ceci n'est pas important. Nous avons observé dans des essais à chaud qu'environ 1 à 2 % des solides provenant de UO<sub>2</sub> gainé en acier inoxydable ne se dissolvent pas. Une centrifugeuse, sûre au point de vue criticité, est probablement le meilleur séparateur de solides pour une usine traitant des produits radioactifs.

**V. V. FOMIN (URSS):** La tronçonneuse fonctionnera-t-elle avec des éléments combustibles fortement irradiés?

**F. L. CULLER, Jr. (Etats-Unis d'Amérique):** La tronçonneuse conçue pour fonctionner en cellule chaude n'a pas encore été utilisée pour du combustible irradié; on n'a fait que des essais «froids». Nous pensons qu'elle fonctionnera avec des combustibles à température élevée.

## Протокол заседания 2.6

### Переработка топлива (I)

*Председатель: А. Пиатье (Франция)*

Доклад P/786 (представил Х. Н. Сетна)

#### ДИСКУССИЯ

**К. ЖУАННО (Франция):** Какова стоимость установки, описанной в докладе P/786?

**Х. Н. СЕТНА (Индия):** Общая стоимость установки составляет около 7,5 млн. долл., или 37,2 млн. рупий.

**Ф. Л. КАЛЛЕР, мл. (США):** Какова номинальная проектная производительность установки в Тромбее? Теперь, когда она вступила в эксплуатацию, какова ее вероятная фактическая производительность?

**Х. Н. СЕТНА (Индия):** В настоящее время мы эксплуатируем установку с производительностью от 5 до 10 кг урана в час. Мы полагаем, что сможем увеличить эту производительность.

**М. А. ЭЛЬ-ГЕБЕЙЛИ (ОАР):** Вы упоминали о том, что было решено использовать эту установку для переработки облученного топлива не только канадско-индийского реактора, но также и других реакторов. Я полагаю, что Вы имели в виду тарапурский реактор и новый ре-

актор типа CANDU, который будет построен в Индии. Теплоделяющие элементы для этих двух реакторов будут иметь покрытия из циркония или нержавеющей стали? Будут оболочки с твэлов сниматься на установке или где-нибудь еще?

**Х. Н. СЕТНА (Индия):** Мы будем производить обработку от начала и до конца. Мы, вероятно, будем производить механическую расчехловку твэлов тарапурского реактора и реактора типа CANDU в Ранапратапсагаре, установка сможет перерабатывать топливо из этих реакторов.

Доклад P/787 (зачитывается только название)

По этому докладу дискуссии не было.

Доклад P/773 (представил Э. Детийе)

#### ДИСКУССИЯ

**В. В. ФОМИН (СССР):** Каков уровень жидкости в пульсирующей трубке?

Э. ДЕТИЙЕ (Бельгия): Уровень жидкости в пульсирующей трубке, естественно, меняется в зависимости от плотности растворов в колонне, частоты и амплитуды пульсации и диаметра пульсирующей трубки. В нашем приборе равновесное положение колеблется обычно около 50% от высоты пульсирующей трубки.

Доклады P/160 и P/161 (представил Д. У. Клеелэнд)

## ДИСКУССИЯ

У. П. БЕББИНГТОН (США): В общем Ваша практика и выводы совпадают с нашей практикой в США. Мне особенно хотелось бы поздравить Вас и Ваших коллег, работающих в области разделения, с тем успехом, которого Вы достигли и, так сказать, держите под контролем проектировщиков реакторов, так что Вы смогли спроектировать установку для разделения, в которой не нужно предпринимать никаких предварительных мер для изменения процесса. В этой связи я хотел бы спросить, принимались ли какие-нибудь предварительные меры вообще для рециркуляции нестандартных продуктов с любой стадии на более раннюю стадию.

Мой второй вопрос состоит в следующем: можно ли в свете успешного опыта эксплуатации в течение нескольких лет на непрерывно действующих критически безопасных ионообменных установках в США теперь считать такие установки более заманчивыми, чем экстракция растворителем для заключительной очистки плутония.

Д. У. КЛЕЛЭНД (Соединенное Королевство): Благодарю Вас за комплименты, которые, однако, несколько преждевременны, поскольку мы сейчас проектируем полный процесс, который позволит нам перерабатывать сильно облученное окисное топливо на нашей новой установке. Простые предварительные меры были приняты для рециркуляции уранового раствора в исходный цикл очистки урана и плутониевого продукта в начальную стадию системы очистки плутония. Необходимое оборудование было установлено главным образом для того, чтобы обеспечить пуск отдельных секций установки, и не предполагается использовать это оборудование при нормальной эксплуатации, так как весь процесс рассчитан на работу без возврата или рециркуляции.

Что касается Вашего второго вопроса, то мы весьма удовлетворены работой нашей системы экстракции растворителем для очистки плутония и не видим никаких больших преимуществ в использовании другой системы с ионообменными установками. Однако я должен отметить, что мы не следили за последними достижениями в технологии ионного обмена в США.

У. П. БЕББИНГТОН (США): У меня есть

еще два вопроса относительно оснащения приборами установки в Виндскейле. Во-первых, намерены ли Вы закладывать информацию цифровых вычислительных машин из прибора, автоматически сканирующего и записывающего параметры процесса, непосредственно в установленную в технологической цепи вычислительную машину, которая будет давать данные о потоке, содержании плутония и т. п. и, возможно, даже производить регулирование потока и принимать экстренные меры?

Во-вторых, какова вероятная чувствительность системы определения критичности? Другими словами, какую долю накопленной критической массы можно будет обнаружить?

Д. У. КЛЕЛЭНД (Соединенное Королевство): В настоящее время мы исследуем возможное использование вычислительных машин для управления установками по переработке облученного топлива, но пока еще эта техника не применяется на практике. Приборы, автоматически сканирующие и записывающие параметры процесса на нашей новой установке, можно использовать для регистрации основных эксплуатационных данных, например скорости потоков, но не для расчета содержания плутония и не для регулирования потока или принятия каких-либо экстренных мер.

Приборы для определения критичности могут легко обнаруживать одну десятую концентрации делящегося вещества, которая может привести к опасной ситуации, и мы обычно работаем при 0,1—0,2 такой концентрации.

М. Ф. ПУЩЛЕНКОВ (СССР): Какие меры принимаются для предотвращения образования межфазных отложений в экстракционных аппаратах и для устранения этих отложений?

Д. У. КЛЕЛЭНД (Соединенное Королевство): Там, где существует опасность осаждения соединений плутония, процесс рассчитывается таким образом, чтобы избежать образования таких условий. Кроме того, на заводе установлено оборудование для двойной проверки концентраций и потоков неактивных продуктов, так что никаких опасных условий не возникает.

Н. Е. БРЕЖНЕВА (СССР): Намерены ли Вы использовать на новой установке в Виндскейле такой же способ переработки отходов, какой до сих пор применялся в Великобритании, или предполагается остекловывание высокоактивных отходов?

Д. У. КЛЕЛЭНД (Соединенное Королевство): Способ переработки высокоактивных отходов на нашей новой установке подобен тому, который раньше использовался в Виндскейле, а именно концентрирование отходов испарением после обработки кислотой с последующим хранением концентрата в баках из нержавеющей стали. Проводимые в Харуэлле научные исследования процесса остекловывания высокоактивных отходов в настоящее время значительно продвинулись, и мы рассматриваем применение этого процесса в большом масштабе.

А. К. ГАНГУЛИ (Индия): Каковы проектные критерии в отношении уровня загрязнения плутонием в урановых потоках?

Д. У. КЛЕЛЭНД (Соединенное Королевство): На стадиях экстракции в цикле очистки урана применяется сульфат двухвалентного железа для еще большего уменьшения индикаторных количеств плутония в урановом потоке после основного отделения плутония от урана.

А. ПИАТЬЕ (Франция): В заключении доклада Р/160 указывается, что стоимость переработки топлива составляет около 0,055 пенс/квт·ч электроэнергии, поступающей в энергосеть. Мне хотелось бы знать, как эта цифра была получена и какую цену на плутоний принимали при расчетах.

Д. У. КЛЕЛЭНД (Соединенное Королевство): Указанная величина определяет стоимость переработки отходов, в нее не включена стоимость плутония. Она предполагает низкие коэффициенты загрузки в первые годы эксплуатации установки, и, как можно видеть из доклада Р/159 д-ра Франклина, представленного на заседании 2,5 настоящей конференции, эта стоимость будет значительно сокращена в будущем при более высоких коэффициентах загрузки.

Д. ЛЕДЮ (Бельгия): В соответствии с хорошо определенными техническими условиями установки и современными правилами контроля ядерной безопасности значительный объем опытно-конструкторских работ и большое количество расчетов на вычислительных машинах были проведены в связи с новой установкой для разделения в Виндскейле. В основном исследования были связаны с разработкой процессов и оборудования, предназначенного для обеспечения безопасной и технически эффективной работы установки. Несомненно, стоимость обслуживания и эксплуатации является важным фактором, который нужно иметь в виду. В какой-то степени выбор более гибких технологических схем и более дорогих материалов и оборудования (хотя это увеличивает первоначальные капиталовложения и соответствующие нормы амортизации) может привести к более низкой общей стоимости за счет сокращения времени на остановки и расходов на обслуживание и эксплуатацию. В этой связи я хотел бы спросить д-ра Клеелэнда, была ли проведена в Виндскейле какая-либо работа в целях оптимизации баланса между капиталовложениями и эксплуатационными расходами.

Д. У. КЛЕЛЭНД (Соединенное Королевство): Проведено большое количество экономических исследований, связанных с выбором процесса и конструкции установки; в результате этих исследований были сокращены стоимость материалов, прямые расходы на оплату труда и расходы на обслуживание и ремонт. Например, решение установить оборудование для извлечения азотной кислоты для повторного использо-

вания в процессе было основано на экономике этой системы. Создание центральной системы управления с оборудованием для автоматического сканирования и записывания параметров процесса значительно сократило расходы на оплату труда, а изоляция оборудования, которое, как известно, требует регулярного обслуживания в небольших, отдельных экранированных камерах, значительно сократит расходы на обслуживание и ремонт.

## Доклад Р/67

### ДИСКУССИЯ

Ф. Л. КАЛЛЕР, мл. (США): Были ли в течение шести лет эксплуатации установки в Маркуле какие-либо признаки накопления плутония или в виде осадков гидроокиси, или в виде соединений с органическими продуктами разложения?

К. ЖУАННО (Франция): Да, мы уже установили, что плутоний накапливается в продуктах разложения растворителя. Например, в водных растворах плутония мы обнаружили количества (и даже не незначительные) разложившегося растворителя в суспензии, содержащей до 25 г/л. Для того чтобы избежать этого, мы стали промывать додеканом водные фазы, выходящие из экстракционных аппаратов.

## Доклад Р/346 (представил В. В. Фомин)

### ДИСКУССИЯ

А. АЛИАН (ОАР): Мне хотелось бы сделать несколько замечаний к первой части доклада, где обсуждается термодинамика процессов экстракции при использовании нейтральных фосфорорганических растворителей. Уравнение (1.1) определяет механизм экстракции; оно используется для определения константы  $K$  термодинамического распределения для урана и плутония, и его можно также использовать для определения значений коэффициентов активности нитратов этих металлов при различных концентрациях азотной кислоты в водной фазе. Но для нитратов некоторых других металлов, таких, как америций, торий, цирконий и цезий, механизм экстракции при высоких кислотностях не такой же, как при низких кислотностях, так как растворитель в первом случае является комплексом растворителя с азотной кислотой. Таким образом, коэффициент экстракции частично складывается из экстракции свободным растворителем и частично из экстракции комплексом растворителя с азотной кислотой. Этот факт обсуждается в докладе Р/455\*. С другой стороны, экстракция ни-

\* Настоящее издание, т. 12.

тратов металлов нитратами аминов включает лишь один механизм при любой кислотности, и поэтому способ экстракции нитратами аминов можно рекомендовать для определения величин коэффициентов активности извлекаемых нитратов металлов, что и является объектом исследований, проводимых в Объединенной Арабской Республике.

**Доклад Р/65 (представил П. Фожера)**

По этому докладу дискуссии не было.

**Доклад Р/760 (представил С. Гавелка)**

## ДИСКУССИЯ

**Р. БЛОХ (Израиль):** Весьма интересно узнать от д-ра Гавелки, что он и его коллеги успешно испытали полиэферы фосфорной кислоты на избирательную и абсорбционную способность. Не могли бы Вы привести хотя бы один пример смолы с избирательным поглощением для катиона металла, чтобы проиллюстрировать указанную в докладе возможность извлечения редких элементов из бедных руд?

Возможность использования полимерной смолы для имитации избирательной способности растворителя, подобного трибутилфосфату, существует. Настолько я знаю, эту возможность впервые исследовал д-р Кеннеди в Харуэлле. Пользуясь полиаллиловым фосфатом для имитации трибутилфосфата, он установил, что фосфат обладает низкой поглощающей способностью и очень небольшой избирательной способностью из водных растворов по сравнению с трибутилфосфатом. Тот факт, что полимерная смола проявляет значительно более низкую избирательную способность по сравнению с аналогичным растворителем, был подтвержден в нашей лаборатории экспериментами с дибутиловым эфиром насыщенного фосфором поливинилового спирта.

**С. ГАВЕЛКА (Чехословакия):** Научные работники нашего института синтезировали около 20 ионообменных смол, разделительная способность которых колеблется в широком диапазоне. Например, одна из этих смол — сополимер стиролдивинилбензол, содержащий группу  $-PS(OH)_2$ , который, вероятно можно использовать для выделения тория из монацитового песка.

**Ж. ШМЕТС (Бельгия):** Цикл регенерации, о котором Вы говорили, в принципе интересен. В Бельгии была возможность изучить подобный процесс применительно к двуокиси урана, но образование очень тонкого порошка затрудняет технические операции, и поэтому процесс все еще не годится для применения к облученному топливу. В частности, трудности возника-

ют во время восстановления и гидрофторирования, когда порошок легко превращается в твердое вещество.

**А. С. КЕРТЕС (Израиль):** Какие доказательства относительно экстракции и проводимости позволили сделать вывод о том, что не происходит образование экстракционных пар при экстракции дипикриламином цезия нитробензолом?

**С. ГАВЕЛКА (Чехословакия):** Измерения проводимости солей  $Na^+$ ,  $K^+$  и  $Li^+$  дипикриламином в растворах нитробензола показали, что проводимость раствора возрастает с увеличением концентрации солей дипикриламином. Это привело к гипотезе о том, что нитробензолные растворы дипикриламиновых солей ведут себя подобно сильным электролитам. Зависимость коэффициентов распределения  $Cs^+$  от концентрации дипикриламином, иона  $Na^+$  и иона  $H^+$  находилась в хорошем согласии с теоретической зависимостью, рассчитанной на основе указанной гипотезы.

**Р. Э. ТОМЛИНСОН (США):** Представленные несколько докладов отражают большой интерес к использованию анионообменных смол для химических способов разделения. В США мы также знаем о разнообразии и широком использовании этих материалов, но мы должны сделать некоторое предупреждение. Органические анионообменные материалы неустойчивы, когда нагружены ионом нитрата, и могут бурно разлагаться при нагревании до  $150-200^\circ C$ . Если такую смолу нагрузить нитратным комплексом такого металла, как плутоний, температура, при которой происходит разложение, даже еще ниже. В одном эксперименте с анионной смолой, нагруженной комплексом нитрата плутония, медленная экзотермическая реакция наблюдалась при температуре около  $75^\circ C$ ; скорость реакции значительно увеличилась при температуре выше  $120^\circ C$ .

Мы продолжаем применять анионные смолы при наших разработках и на производственных установках. Принимаются меры предосторожности для сокращения вероятности разложения смолы и вероятной степени ущерба в случае возникновения разложения. Например, в Ханфорде рабочие температуры для нитратных смол поддерживаются ниже  $70^\circ C$ , нитраты вымываются из смол, если операции задерживаются больше чем на несколько часов, и сосуды, содержащие нитратные смолы, снабжены системами для снятия давления, чтобы свести к минимуму возможные высокие давления в технологическом оборудовании.

**Ф. РЕНО (Франция):** В отношении использования анионных смол при температуре в  $70^\circ C$  для извлечения плутония наш опыт с использованием смолы дауэкс 1-4 в холодной 7 н. азотной кислоте подобен опыту, описанному д-ром Томлинсоном. Локальная температура смолы увеличилась очень быстро, и стеклян-

ная колонна со смолой взорвалась в перчаточном шкафу.

Доклад Р/249 (представил Ф. Л. Каллер, мл.)

## ДИСКУССИЯ

Я. МАРКУС (Израиль): Переработка мишенной реактора с высоким потоком для получения изотопов в целях выделения актинидов включает экстракцию аминов из концентрированного раствора хлористого лития. Эта экстракция очень чувствительна к кислотности. Как предполагается регулировать кислотность и оказывает ли интенсивное поле изучения какое-либо влияние на кислотность? Наша практика в Израиле показывает, что можно использовать частично денейтрализованный амин или буферное действие  $AlCl_3$  для регулирования кислотности.

Ф. Л. КАЛЛЕР, мл. (США): Регулирование кислотности концентрированного раствора хлористого лития в очень сильных полях излучения (мы предполагаем работать почти при  $10 \text{ вт/л}$ ) очень трудно. До последнего времени это было одной из самых трудных проблем в разработке процесса аминной экстракции для разделения кантанидов и актинидов. Недавно г-н Рассел Бейбарц из Окриджской национальной лаборатории установил, что добавление метилового спирта в водную фазу по существу сокращает потерю активности вследствие разложения жидкости под действием излучения. В ионообменной системе спирт ингибирует образование радиолитического водорода и предотвращает связь газов в колонне. Частично денейтрализованный амин хорошо действует в течение одной или двух стадий контакта между водной и органической фазами. Но после нескольких стадий в смесителе-отстойнике амин становится кислотным. Мы не использовали буферное действие  $AlCl_3$ .

М. Ф. ПУШЛЕНКОВ (СССР): Какова минимально допустимая разница в удельном весе между фазами при применении центробежного экстракционного аппарата?

Ф. Л. КАЛЛЕР, мл. (США): Мы не определяли минимальной разницы в удельном весе. Установки успешно работают при стандартных условиях технологической схемы пурекс-процесса. Установка в Саванна-Ривере работает при скорости, которая создает центробежную силу, почти в 300 раз превышающую силу тяжести.

М. Ф. ПУШЛЕНКОВ (СССР): Существуют ли более экономичные способы регенерирования экстракционных смесей после неоднократного контракта с сильно активными растворами?

Ф. Л. КАЛЛЕР, мл. (США): Я не знаю никакого более экономичного способа обработки растворителя, кроме промывки карбонатом натрия с последующим повторным подкислением для удаления продуктов разложения трибутилфосфата. Некоторые американские специалисты по экстракции растворителем считают, что может помочь добавление двуокиси марганца в качестве поглотителя. Я считаю, что промывка карбонатом с последующей фильтрацией для удаления твердых веществ (солей дибутил- и монобутилфосфорной кислоты) из растворителя, а также повторное подкисление может стать наилучшим способом удаления продуктов разложения трибутилфосфата. Но эти способы не обязательно удаляют ненасыщенные примеси с прямыми связями, которые нитруются в таком разбавителе, как амско-125. Эти примеси можно эффективно удалять путем адсорбции на окиси алюминия или других адсорбентах, но адсорбенты имеют малую емкость и процесс может быть дорогим. Смесь растворителя с разбавителем можно подвергнуть вакуумной дистилляции, если все другие средства окажутся бессильными.

Д. У. КЛЕЛЭНД (Соединенное Королевство): Каково Ваше мнение о сравнительных преимуществах фиксированных и растворимых поглотителей?

Ф. Л. КАЛЛЕР, мл. (США): Растворимые поглотители значительно более эффективны, чем фиксированные, и их применение обходится дешевле.

Д. У. КЛЕЛЭНД (Соединенное Королевство): Были ли какие-нибудь большие затруднения в безопасной очистке системы, отравленной бором в Айдахо?

Ф. Л. КАЛЛЕР, мл. (США): Я хотел бы попросить ответить на этот вопрос моего коллегу д-ра Мак-Грайда.

Д. А. МАК-БРАЙД (США): Насколько мне известно, у нас до сих пор не было трудностей при очистке растворимого поглотителя. Мы располагаем тремя средствами для предотвращения нежелательной критичности. Существует два вида административного контроля за приготовлением растворов, поступающих в систему: во-первых, растворы анализируются до того как они используются, и, во-вторых, для подтверждения присутствия бора в кислоте, поступающей в аппарат для растворения, используются приборы, действующие на основе принципа замедления нейтронов. Эти приборы соединены с автоматическим клапаном, который прекращает подачу кислоты в аппарат для растворения, если есть какие-нибудь признаки отсутствия бора. В-третьих, все водные растворы, циркулирующие вокруг кожухов охлаждения аппаратов для растворения, также содержат растворенную борную кислоту, и они тщательно проверяются на присутствие кислоты. Кроме того, мы сейчас начинаем серию



испытаний на размножение нейтронов в топливе в аппарате для растворения при рабочих условиях. Пока эти меры удовлетворяли все ведомства, отвечающие за безопасность.

**Б. Ф. УОРНЕР** (Соединенное Королевство): Необходимо удаление твердых веществ из раствора в аппарате для растворения в целях ядерной безопасности или по соображениям эксплуатации аппаратов для экстракции? Какому способу Вы отдаете, предпочтение для выполнения этой операции?

**Ф. Л. КАЛЛЕР, мл.** (США): Твердые вещества нужно удалять, чтобы предотвратить их накопление в системе для подготовки исходного продукта при условиях, которые могут привести к накоплению критической массы. Это особенно необходимо в случае частично обогащенного топлива, облученного до высокого содержания плутония. Другой причиной для удаления твердых веществ является защита систе-

мы экстракции растворителем от твердых веществ, которые могут образовать эмульсии, но это неважно. Мы наблюдали, что приблизительно 1—2% твердых веществ в двуокиси урана, заключенной в оболочки из нержавеющей стали, остаются нерастворимыми при горячих испытаниях. Центрифуга, безопасная в отношении критичности, вероятно, является самым хорошим средством для отделения твердых веществ на заводе, где приходится иметь дело с радиоактивностью.

**В. В. ФОМИН** (СССР): Работает резак или отсекающий на сильно выгоревших тепло-выделяющих элементах?

**Ф. Л. КАЛЛЕР, мл.** (США): Резак, предназначенный для работы в горячих камерах, еще не применялся на облученном топливе; были проведены только испытания в холодных условиях. Мы считаем, что резак будет работать с термически горячим топливом.

## Acta de la Sesión 2.6

### Tratamiento de combustibles irradiados (I)

*Presidente: H. Piatier (Francia)*

Documento P/786 (presentado por H. N. Sethna)

#### DISCUSIÓN

**C. JOUANNAUD** (Francia): ¿Cuál es el coste de la instalación descrita en el documento P/786?

**H. N. SETHNA** (India): El coste total de la instalación es aproximadamente 7,5 millones de dólares, o sea 37.2 millones de rupias.

**F. L. CULLER, Jr.** (Estados Unidos de América): ¿Cuál es la capacidad nominal de la instalación de Trombay? Ahora que está en funcionamiento, ¿cuál es la capacidad real probable?

**H. N. SETHNA** (India): Actualmente estamos tratando en la instalación entre 5 y 10 kg de uranio por hora. Creemos que podemos aumentar esta capacidad.

**M. A. EL-GUEBEILY** (República Árabe Unida): Vd. mencionó que decidieron usar la planta para el tratamiento de combustibles irradiados, no sólo del reactor canadiense-hindú, sino también de otros reactores. Supongo que se refería Vd. al reactor de Tarapur y al nuevo reactor CANDU que se construirá en la India. Los elementos combustibles de ambos tendrán Zircaloy o acero inoxidable como vaina. ¿Van a desenvainar los elementos en la planta o en algún otro lugar?

**H. N. SETHNA** (India): Aplicaremos un tratamiento previo. Podríamos desenvainar mecánicamente los

elementos combustibles de los reactores de Tarapur y CANDU en Ranapratapsagar; la instalación puede manejar los combustibles de estos reactores.

Documento P/787 (se leyó solamente el título)

No hubo discusión de esta memoria.

Documento P/773 (presentado por E. Detilleux)

#### DISCUSIÓN

**V. V. FOMIN** (URSS): ¿Cuál es el nivel del líquido en el tubo de pulsación?

**E. DETILLEUX** (Bélgica): El nivel del líquido en el tubo de pulsación varía, naturalmente, con la densidad de las disoluciones de la columna, frecuencia, y amplitud de la pulsación y diámetro del tubo de pulsación. En nuestro aparato la posición de equilibrio oscila generalmente alrededor del 50% de la altura del tubo de pulsación.

Documentos P/160 y P/161 (presentados por D. W. Clelland)

*(Se convino en que estos documentos se discutieran juntamente)*

#### DISCUSIÓN

**W. P. BEBBINGTON** (Estados Unidos de América):

En general su experiencia y conclusiones están de acuerdo con nuestra experiencia en Estados Unidos. Me gustaría felicitar a Vd. y sus colegas en el campo de los procesos de separación por su éxito en mantener bajo control, por así decirlo, a los ingenieros de reactores, de forma que Vds. pudieran proyectar una planta de separación en la que no hay necesidad de prever cambios en el proceso. En relación con esto me gustaría preguntar si no se previó en absoluto el reciclado de corrientes distintas de las previstas desde cualquier etapa del proceso a otra anterior.

Mi segunda pregunta es si teniendo en cuenta la satisfactoria experiencia adquirida durante años en Estados Unidos con instalaciones de cambio de ion críticamente seguras y en trabajo continuo, tales unidades podrían considerarse ahora más satisfactorias que la extracción con disolventes para la purificación final del plutonio.

D. W. CLELLAND (Reino Unido): Gracias por sus felicitaciones que son, no obstante, algo prematuras ya que actualmente estamos estudiando un proceso previo que nos permita alimentar elementos combustibles conteniendo óxidos, altamente irradiados, en nuestra nueva planta. Se ha previsto simplemente poder reciclar las disoluciones conteniendo uranio y plutonio al principio de sus sistemas de purificación. Se instaló el equipo necesario principalmente para facilitar la instalación de las otras secciones de la planta, pero, en operaciones normales, no se usará este equipo, puesto que el proceso completo está proyectado para funcionar sin necesidad de reciclados.

En cuanto a su segunda pregunta, estamos muy satisfechos con la operación de nuestro sistema de extracción con disolventes para purificación de plutonio y no vemos ventaja en el uso de cambio de ion. Debo admitir, no obstante, que no hemos seguido los últimos avances de la tecnología del cambio de ion en los Estados Unidos.

W. P. BEBBINGTON (Estados Unidos de América): Yo tengo también dos preguntas con relación a la instrumentación en Windscale. Primera, ¿piensan Vds. pasar directamente la información digital del equipo de almacenamiento de datos a un computador en-línea, que registrara caudales, plutonio almacenado, etc., e incluso quizás hiciera ajustes de caudales o entrara en acción en caso de emergencia?

En segundo lugar, ¿cuál es la sensibilidad probable del sistema de detección de criticidad? En otras palabras, ¿qué fracción mínima de una acumulación crítica sería detectable?

D. W. CLELLAND (Reino Unido): Actualmente estamos investigando el posible uso de computadores para el control de instalaciones de reproceso, pero hasta ahora estas técnicas no se pueden aplicar a la práctica. El equipo de almacenamiento de datos en nuestra nueva planta se puede usar para imprimir la información básica de operación, tal como caudales, pero no para calcular el plutonio almacenado, ni hacer correcciones de caudales o tomar medidas en caso de emergencia.

La instrumentación para la determinación de criticidad detectará fácilmente un décimo de la concentración de material fisible que podría dar lugar a una situación peligrosa. Nosotros trabajamos normalmente a aproximadamente uno o dos décimos de esta concentración.

M. F. PUSHLENKOV (URSS): ¿Qué medidas se toman para prevenir la formación de depósitos en la interfase de los extractores y cuáles para eliminar dichos depósitos?

D. W. CLELLAND (Reino Unido): El proceso está proyectado para evitar condiciones de precipitación de plutonio donde existe tal posibilidad. Además, se ha instalado equipo para verificación doble de los caudales y las concentraciones de las alimentaciones inactivas de forma que no se den condiciones peligrosas.

N. E. BREZHNEVA (URSS): ¿Piensan Vds. usar en la nueva instalación de Windscale el mismo método de tratamiento de residuos que hasta ahora han usado en el Reino Unido, o se prevé la vitrificación de residuos altamente activos?

D. W. CLELLAND (Reino Unido): El sistema de tratamiento de residuos altamente activos empleado en nuestra nueva instalación es análogo al usado en Windscale, es decir, concentración por evaporación en medio ácido, y almacenamiento en depósitos de acero inoxidable. El trabajo de investigación en Harwell sobre la fijación en vidrios de residuos de alta actividad está actualmente bastante avanzado, y estamos considerando la posibilidad de su aplicación en gran escala.

A. K. GANGULY (India): ¿Cuáles fueron los criterios con referencia al nivel de contaminación por plutonio de la corriente de uranio?

D. W. CLELLAND (Reino Unido): En las etapas de extracción del ciclo de purificación de uranio se utiliza sulfamato ferroso para reducir las trazas de plutonio presentes en la corriente de uranio después de la separación uranio-plutonio.

H. PIATIER (Presidente): En la conclusión obtenida en el documento P/160 se establece que el coste de reproceso del combustible es aproximadamente 0,055 peniques por kWh suministrado a la red. Me gustaría saber cómo se llegó a este número y si se tuvo en cuenta el coste del plutonio.

D. W. CLELLAND (Reino Unido): El coste dado es el de las operaciones del reproceso y no incluye el plutonio. Este coste supone bajos factores de carga en los primeros años de operación de la central, como se puede ver en el trabajo del Dr. Franklin\* (Sesión Técnica 2. 5), pero se reducirá sustancialmente en el futuro con mayores factores de carga.

J. LEDUC (Bélgica): En relación con la nueva instalación de separación de Windscale, se ha llevado a cabo un considerable trabajo de desarrollo y un gran

\* Estas Actas, documento P/159, vol. 11.

número de cálculos en computador, de acuerdo con especificaciones de la planta bien definidas y con las normas corrientes de control de peligros nucleares. La mayor parte del trabajo incluyó el desarrollo de procesos y equipo diseñados para asegurar una operación segura y eficaz de la planta. Los costes de mantenimiento y operación son, por supuesto, factores importantes para tenerse en cuenta. Hasta cierto punto, la elección de diagramas de flujo más versátiles y materiales y equipo más costosos, aunque aumenta la inversión inicial y la velocidad de depreciación, puede ocasionar un coste total menor, gracias a la reducción de tiempos de parada y gastos de mantenimiento y operación. En relación con esto quisiera preguntar al Dr. Clelland si se ha llevado a cabo en Windscale algún estudio para establecer una determinación óptima de equilibrio entre gastos y costes de operación.

D. W. CLELLAND (Reino Unido): Se llevó a cabo un gran número de estudios económicos en relación con la selección del proceso y diseño de la planta, gracias al cual se redujeron el coste de los materiales del proceso, mano de obra directa y gastos de mantenimiento. Por ejemplo, la decisión de instalar equipo para recuperar ácido nítrico y volverlo a usar en el proceso se derivó de estudios económicos de este sistema. La instalación de un sistema central de control con equipo de almacenamiento de datos ha reducido considerablemente los costes de mano de obra, y, asimismo, el aislamiento del equipo que es sabido que necesita mantenimiento regular en pequeñas celdas blindadas separadas, reducirá los costes de mantenimiento.

Documento P/67

#### DISCUSIÓN

F. L. CULLER, Jr. (Estados Unidos de América): Durante los seis años que la instalación de Marcoule lleva en operación, ¿ha habido pruebas de acumulación de plutonio, bien como precipitados de óxido hidratado o bien como compuestos con productos orgánicos de degradación?

C. JOUANNAUD (Francia): Sí, hemos encontrado ya que hay acumulaciones de plutonio en los productos de degradación del disolvente. Por ejemplo, en las disoluciones acuosas de plutonio hemos encontrado cantidades no despreciables de disolvente degradado en suspensión, conteniendo hasta 25 gramos por litro. Para evitar esto, lavamos las fases acuosas que salen de extractores con dodecano.

Documento P/346 (presentado por V. V. Fomin)

#### DISCUSIÓN

A. ALIAN (República Árabe Unida): Me gustaría comentar la primera parte del trabajo, en la que se discute la termodinámica de los procesos de extracción usando como disolvente compuestos fosforados orgánicos neutros. La ecuación (1.1) define el mecanismo de extracción; se usó para determinar la constante termodinámica de distribución  $K$  del U y del

Pu y también se puede usar para la determinación de los coeficientes de actividad de los nitratos de estos metales a diferentes concentraciones de ácido nítrico de la fase acuosa. Para los nitratos de algunos otros metales, como los de americio, torio, circonio y cerio, el mecanismo en extracción a altas concentraciones de ácido no es el mismo que a bajas concentraciones, siendo el disolvente en el primer caso un complejo del disolvente con el ácido nítrico. El coeficiente de extracción es así debido, en parte, a la extracción por el disolvente libre y, en parte, a la producida por el complejo del disolvente con el ácido nítrico. Este hecho se discute en el documento P/455\*. Por otra parte, la extracción de nitratos metálicos con nitratos de aminas implica tan sólo un mecanismo a cualquier acidez, por lo que se puede recomendar el método de extracción con nitratos de aminas para determinar los valores de los coeficientes de actividad de nitratos metálicos extraíbles. Este tema es objeto de investigación en la República Árabe Unida.

Documento P/65 (presentado por P. Faugeras)

No hubo discusión de esta memoria.

Documento P/760 (presentado por S. Havelka)

#### DISCUSIÓN

R. BLOCH (Israel): Fue muy interesante escuchar al Dr. Havelka que él y sus colaboradores probaron con éxito poliésteres del ácido fosfórico en cuanto a selectividad y poder de absorción. ¿Podría darnos, al menos, un ejemplo de una resina con adsorción selectiva por un catión metálico para ilustrar la posibilidad, mencionada en el trabajo, de recuperación de elementos raros a partir de minerales pobres?

La posibilidad de usar una resina de polimerización para simular la selectividad de un disolvente como fosfato de tributilo (TBP) es muy interesante. Esta posibilidad fue, según creo, investigada primeramente por el Dr. Kennedy en Harwell. Pero Kennedy, usando un polialil fosfato para simular el TBP, encontró un bajo poder de absorción y escasa selectividad a partir de disoluciones acuosas, en comparación con el TBP. El hecho de que una resina de polimerización muestre más baja selectividad en comparación con un disolvente análogo fue confirmado en nuestro laboratorio en experimentos con el dibutil éter de polivinil alcohol fosforilado.

S. HAVELKA (Checoslovaquia): Los investigadores de nuestro instituto sintetizaron aproximadamente 20 cambiadores de ion cuya eficacia de separación varía ampliamente. Uno de ellos, por ejemplo, era el copolímero del estireno divinil benceno que contiene el grupo  $-PS(OH)_2$ , que puede usarse, en la separación de torio a partir de arenas monacíticas

J. SCHMETS (Bélgica): El ciclo de reproceso que Vd. menciona es, en principio, interesante. En Bélgica

\* Estas Actas, Vol. 12.

hemos tenido ocasión de estudiar un proceso similar aplicado a  $\text{UO}_2$ , pero la formación de un polvo muy fino hizo que las operaciones fueran difíciles y el proceso es, por tanto, no satisfactorio para su uso con combustibles irradiados. Las dificultades se encuentran principalmente durante la reducción e hidrofluoruración, en que el polvo solidifica fácilmente.

A. S. KERTES (Israel): Con relación a la extracción de cesio dipicrilamina por nitrobenzeno, ¿qué prueba respecto a extracción y conductividad garantizó la conclusión de que no había extracción de pares de iones?

S. HAVELKA (Checoslovaquia): Las medidas de conductividad de las sales de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Li}^+$  de dipicrilamina en disolución en nitrobenzeno demostraron que la conductividad de las disoluciones incrementaba con la concentración de las sales de dipicrilamina. Esto ha conducido a la hipótesis de que las disoluciones en nitrobenzeno de sales de dipicrilamina se comportan como electrolitos fuertes. La dependencia de los coeficientes de distribución de  $\text{Cs}^+$  con la concentración de dipicrilamina,  $\text{Na}^+$  y  $\text{H}^+$  está de acuerdo con los valores teóricos calculados bajo la base de la hipótesis mencionada.

R. E. TOMLINSON (Estados Unidos de América): Varios trabajos han reflejado el interés que despiertan las resinas aniónicas en separaciones químicas. En Estados Unidos conocemos también la versatilidad y aplicación general de estos materiales, pero nos gustaría prevenirlos. Los materiales orgánicos de cambio aniónico son inestables cuando están cargados con iones nitrato y se pueden descomponer violentamente si se calientan a una temperatura de  $150^\circ\text{C}$  a  $200^\circ\text{C}$ . Si una resina de este tipo se carga con un complejo nitrato de un metal tal como plutonio, la temperatura de descomposición es aún menor. En un experimento con una resina aniónica cargada con un complejo nitrato de plutonio, se observó una reacción exotérmica lenta a aproximadamente  $75^\circ\text{C}$ ; la velocidad de reacción se hizo muy rápida por encima de  $120^\circ\text{C}$ .

Nosotros continuamos usando resinas aniónicas en nuestras instalaciones de desarrollo y producción. Se toman medidas de precaución para minimizar la probabilidad de descomposición de las resinas y la probable extensión del peligro caso de que ocurriera dicha descomposición. En Hanford, por ejemplo, las temperaturas de operación para resinas en forma de nitrato se mantienen por debajo de  $70^\circ\text{C}$ , los nitratos se separan de las resinas si las operaciones han de ser suspendidas por más de unas horas, y los recipientes conteniendo resinas en forma nitrato están dotados de sistemas de seguridad para evitar las posibles altas presiones dentro del equipo del proceso.

P. REGNAUT (Francia): En relación con el uso de resinas aniónicas a una temperatura de  $70^\circ\text{C}$  para la recuperación de Pu, nuestra experiencia usando una resina DOWES  $1 \times 4$  en ácido nítrico  $7N$  en frío fue análoga a la citada por el Dr. Tomlinson. La temperatura local de la resina aumentó muy rápidamente y la

columna de vidrio conteniendo la resina explotó dentro de la caja de guantes.

Documento P/249 (presentado por F. L. Culler, Jr.)

### DISCUSIÓN

Y. MARCUS (Israel): El tratamiento de blancos irradiados en el High Flux Isotopes Reactor para aislar elementos actínidos implica la extracción con aminas a partir de disoluciones concentradas en  $\text{LiCl}$ . Esta extracción es muy sensible a la acidez. ¿Cómo se propone controlar la acidez, y tiene efecto sobre la acidez el intenso campo de radiación? Nuestra experiencia en Israel ha demostrado que puede ser posible el uso de aminas parcialmente neutralizadas y tamponar con  $\text{AlCl}_3$  para controlar la acidez.

F. L. CULLER, Jr. (Estados Unidos de América): El control de la acidez de la solución concentrada  $\text{LiCl}$  en campos de muy alta radiación (pensamos trabajar alrededor de  $10\text{ W}$  por litro) es muy difícil. Hasta hace muy poco esto fue uno de los problemas más difíciles en el desarrollo del proceso de extracción con aminas para separar lantánidos y actínidos. Recientemente el Sr. Russel Baybarz del Laboratorio Nacional de Oak Ridge encontró que la adición de alcohol metílico a la fase acuosa elimina esencialmente la pérdida de acidez debida a la descomposición del líquido por radiación. En un sistema de cambio de ion, el alcohol inhibe la formación de hidrógeno radiolítico y previene la formación de burbujas de gas en la columna. Las aminas parcialmente no neutralizadas funcionan bien durante una o dos etapas de contacto entre las fases acuosas y orgánicas. Sin embargo, después de varias etapas en un mezclador-sedimentador la amina se acidifica. Nosotros no hemos probado a tamponar con  $\text{AlCl}_3$ .

M. F. PUSHLENKOV (URSS): ¿Cuál es la diferencia mínima permisible en peso específico entre fases cuando se usa el extractor centrífugo?

F. L. CULLER, Jr. (Estados Unidos de América): No hemos determinado la mínima diferencia en peso específico. Los extractores trabajan satisfactoriamente bajo las condiciones normales de un diagrama de flujo Purex. Los extractores de Savannah River trabajan a una velocidad que produce una fuerza centrífuga 300 veces superior a la de la gravedad.

M. F. PUSHLENKOV (URSS): ¿Existen métodos más económicos de regeneración de mezclas de la extracción (disolventes) después de repetidos contactos con soluciones muy activas?

F. L. CULLER, Jr. (Estados Unidos de América): Yo no conozco un método de tratamiento de disolventes más económico que el lavado con carbonato sódico seguido por reacidificación para eliminar los productos de descomposición del TBP. En Estados Unidos, algunos expertos piensan que la adición de  $\text{MnO}_2$  como absorbente también sirve. Yo creo que el lavado con carbonato, seguido de filtración para eliminar sólidos (sales del ácido mono y dibutil fosfórico) del disolvente y reacidificación, puede ser la mejor técnica

para eliminar los productos de descomposición del TBP. No obstante, estos métodos no eliminan, necesariamente, las impurezas constituídas por compuestos de cadena recta no saturados en un diluyente tal como Amsco 125 y que pueden nitrarse. Estas impurezas pueden ser eliminadas eficazmente mediante absorción con alúmina u otros absorbentes pero éstos tienen baja capacidad y el proceso puede ser caro. La mezcla disolvente-diluyente se puede destilar a vacío en caso de fallar todo lo demás.

D. W. CLELLAND (Reino Unido): ¿Cuál es su opinión sobre las ventajas relativas de los venenos fijos y solubles?

F. L. CULLER, Jr. (Estados Unidos de América): Los venenos solubles son mucho más eficaces y menos costosos que los fijos.

D. W. CLELLAND (Reino Unido): ¿Ha habido alguna dificultad importante en la limpieza del sistema envenenado con boro en Idaho?

F. L. CULLER, Jr. (Estados Unidos de América): Me gustaría pedir a mi colega, el Dr. McBride, que contestara esa pregunta.

J. A. MCBRIDE (Estados Unidos de América): Por lo que yo sé, no hemos encontrado dificultades en quitar los venenos solubles. Tenemos tres métodos de evitar la criticidad. Hay dos formas de control administrativo sobre la preparación de las disoluciones que entran en el sistema: primero, las disoluciones se analizan antes de su uso y, en segundo lugar, se usa instrumentación de atenuación neutrónica para confirmar la presencia de boro en el ácido que entra en el disolvedor. Esta instrumentación está conectada a una válvula automática que cierra el suministro de ácido al disolvedor, si hay pruebas de falta de boro. En tercer lugar, todas las disoluciones acuosas que circulan por

las camisas de refrigeración del disolvedor contienen también ácido bórico disuelto y son cuidadosamente controladas para verificar su presencia. Además, estamos poniendo a punto una serie de ensayos de multiplicación neutrónica con el disolvedor en condiciones de trabajo. Hasta ahora estas medidas han satisfecho a todas las autoridades de seguridad.

B. F. WARNER (Reino Unido): ¿Es la eliminación de sólidos en un proceso «chop-leach» necesaria por razones de seguridad nuclear o por razones de operación de los extractores? ¿Cuál es la técnica que Vds. prefieren para llevar a cabo esta operación?

F. L. CULLER, Jr. (Estados Unidos de América): Los sólidos se deben eliminar para evitar su acumulación en el sistema de preparación de la alimentación bajo condiciones que podrían conducir a la acumulación de una masa crítica. Esto es particularmente necesario en el caso de combustibles irradiados parcialmente enriquecidos y con un alto contenido en plutonio. Otra razón para eliminar sólidos es que en el sistema de extracción pueden formarse emulsiones, pero esto no es importante. Hemos observado que aproximadamente 1-2% de los sólidos en la vaina de acero inoxidable del  $UO_2$  permanecen sin disolver en pruebas activas. Una centrifuga críticamente segura, es probablemente, el mejor método de separación de sólidos en una instalación radiactiva.

V. V. FOMIN (URSS): ¿Trabjará la cuchilla de un sistema «chop-leach» con elementos combustibles de alto grado de quemado?

F. L. CULLER, Jr. (Estados Unidos de América): La cuchilla diseñada para operación en celdas calientes no ha sido aún usada con combustibles irradiados; solamente se han hecho pruebas sin actividad. Creemos que la cuchilla funcionará con combustibles térmicamente calientes.

## Session 2.7

### FUEL REPROCESSING (II)

#### LIST OF PAPERS

		Page
	Non-aqueous processes development	
P/66	Le traitement des combustibles irradiés par les halogènes et leurs composés . . . . . M. Bourgeois, P. Faugeras	483
	<i>The reprocessing of irradiated fuels by halogens and their compounds</i>	
P/250	Fluoride volatility processes for the recovery of fissionable material from irradiated reactor fuels . . . . . R. C. Vogel <i>et al.</i>	491
P/251	Pyrometallurgical and pyrochemical fuel processing . . . . . L. Burris Jr., <i>et al.</i>	501
P/345	Экстракционно-хроматографическое выделение америция и кюрия . . . . . В. М. Вдовенко <i>et al.</i>	511
	<i>Separation of americium and curium by extraction and chromatography</i> . . . . . V. M. Vdovenko <i>et al.</i>	
P/771	Retraitement de combustibles nucléaires par volatilisation . . . . . K. Schmets <i>et al.</i>	520
	<i>Reprocessing of nuclear fuels by volatilization</i>	
P/798	Chlorination distillation processing of irradiated uranium dioxide and uranium dicarbide . . . . . T. Ishihara, K. Hirano	530
	Fission product recovery	
P/100	Progrès récents de la séparation des produits de fission . . . . . A. Raggenbass	538
	<i>Recent progress in fission product separation</i>	
P/252	Large-scale fission product recovery . . . . . R. E. Tomlinson <i>et al.</i>	544
P/348	Методы извлечения и некоторые химические свойства трансплутониевых элементов . . . . . Е. С. Гуреев <i>et al.</i>	553
	<i>Extraction and some chemical properties of transplutonium elements</i> . . . . . E. S. Gureev <i>et al.</i>	
P/349	Химические и электрохимические свойства технеция в водных растворах . . . . . В. И. Спицын <i>et al.</i>	561
	<i>Chemical and electrochemical properties of technetium in aqueous solutions</i> . . . . . V. I. Spitsyn <i>et al.</i>	
P/609	Processes for the recovery and purification of fission products from irradiated uranium . . . . . S. Ahrland, K. E. Holmberg	571
P/772	The use of inorganic ion exchangers in acid medium for the recovery of Cs and Sr from reprocessing solutions . . . . . L. Baetslé <i>et al.</i>	580
P/819	The chemistry of the trivalent actinides in aqueous solutions and their recovery . . . . . Y. Marcus <i>et al.</i>	588

# Le traitement des combustibles irradiés par les halogènes et leurs composés

par M. Bourgeois et P. Faugeras\*

## INTRODUCTION

Les méthodes chimiques de traitement des combustibles irradiés par les halogènes et leurs composés sont basées sur les différences des propriétés physiques et chimiques des halogénures des éléments constituant le combustible irradié (principalement leur tension de vapeur, comme le montre la figure 1).

La forme iodure a été envisagée et la forme bromure laissée de côté; l'utilisation des chlorures est étudiée à l'étranger (notamment à Mol et à Karlsruhe). Mais les travaux les plus importants et les réalisations les plus avancées se limitent au domaine des fluorures.

Malgré un prix de revient plus élevé, le choix de l'hexafluorure d'uranium comme état sous lequel se fait la purification a été dicté par sa stabilité et sa facilité de transformation et de manipulation sous forme solide, liquide ou gazeuse. En revanche, le caractère très exothermique des réactions et l'analogie des propriétés de l'uranium et du plutonium ne sont pas sans poser de délicats problèmes.

## Exothermicité des réactions

L'évacuation des calories produites peut être facilitée en opérant soit dans un milieu liquide, soit en phase gazeuse dans un lit fluidisé de particules solides inertes chimiquement.

Dans les deux précédentes conférences de Genève, les procédés de volatilisation des fluorures décrits utilisaient un milieu liquide constitué soit par les fluorures d'halogène (trifluorure de brome à Argonne et Brookhaven, trifluorure de chlore - acide fluorhydrique à Oak Ridge), soit par un bain de fluorures fondus (Argonne et Oak Ridge). Actuellement, à notre connaissance, seul le procédé aux sels fondus d'Oak Ridge reste étudié sur des combustibles irradiés. Il faut toutefois noter le développement aux laboratoires de Brookhaven d'un nouveau procédé en phase liquide utilisant des mélanges tels que oxydes d'azote - acide fluorhydrique.

Par contre, les procédés en phase gazeuse connaissent depuis 1959 un grand développement grâce à l'utilisation des lits fluidisés, qui permettent un meilleur contrôle des réactions gaz-solide très exothermiques. Cette technique par fluidisation, née dans les laboratoires de Brookhaven [1], fait actuellement l'objet d'importantes études, notamment dans

les laboratoires d'Argonne, de Brookhaven et de Mol et à Fontenay-aux-Roses.

## Séparation uranium-plutonium

Il est possible d'obtenir une séparation uranium-plutonium en opérant une fluoruration sélective de l'uranium en hexafluorure volatil, le plutonium ne dépassant pas le stade de tétrafluorure non volatil. C'est ce qui se produit dans les procédés en phase liquide utilisant les fluorures d'halogène. En phase gazeuse, il faut faire appel à des réactifs modérés tels que le trifluorure de brome ou le tétrafluorure de soufre. Il reste ensuite, dans une deuxième étape, à séparer le plutonium des fluorures de produits de fission non volatils qui l'accompagnent, par exemple par action d'agents fluorants plus énergiques, comme le fluor ou le pentafluorure de brome, qui transforment le tétrafluorure de plutonium en hexafluorure de plutonium volatil.

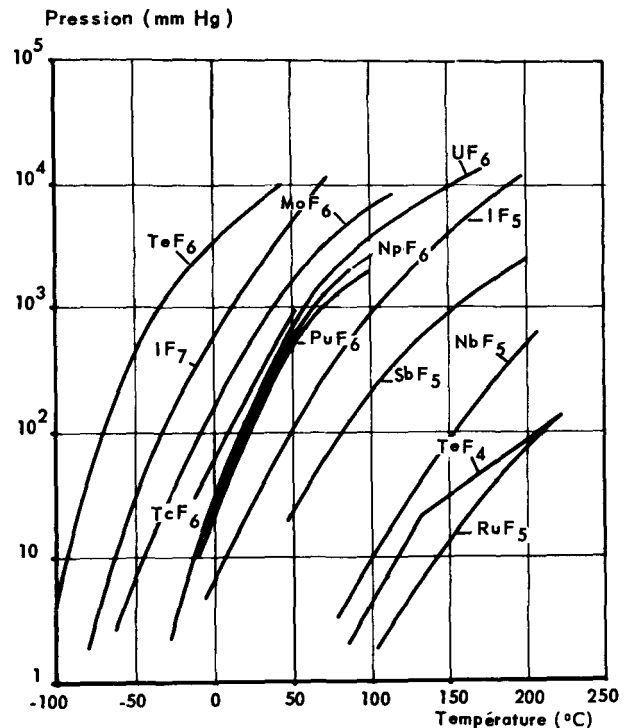


Figure 1. Courbes de tension de vapeur de différents fluorures

\* Commissariat à l'Énergie Atomique.

Dans le cas de formation simultanée d'hexafluorures d'uranium et de plutonium, il convient d'en faire la séparation. Les hexafluorures d'uranium et de plutonium ont des courbes de tension de vapeur voisines. L'instabilité de l'hexafluorure de plutonium, de plus, complique leur séparation par distillation. Plus séduisante apparaît la séparation du plutonium par réduction sélective de son hexafluorure en tétrafluorure solide. Cette réduction, qui doit laisser intacts les autres fluorures volatils, peut être réalisée soit par décomposition thermique, soit par réaction chimique avec un agent comme le tétrafluorure de soufre, le brome, les fréons.

La décontamination de l'hexafluorure d'uranium, et c'est là la raison d'être de ces procédés, peut être efficacement réalisée par distillation ou par absorption-désorption sur fluorure de sodium, ou en combinant ces deux techniques.

En France, les études de volatilisation ont débuté en 1957 par la préparation de l'hexafluorure de plutonium et l'étude du procédé en sels fondus. La corrosion excessive due à ce milieu nous a conduits en 1959 à orienter plutôt nos recherches vers les procédés utilisant les fluorures d'halogène et vers les réactions en phase gazeuse.

L'étude des procédés en phase liquide a été poursuivie en collaboration avec la Société d'Electrochimie d'Ugine. Très vite, le trifluorure de brome a été écarté à cause du danger d'emballement de la réaction, au profit du milieu trifluorure de chlore-acide fluorhydrique. Une installation pilote à l'échelle du kilogramme a très bien fonctionné sur matériaux inactifs [2, 3].

Malgré les résultats encourageants obtenus, l'étude a été arrêtée en 1962 au profit du procédé en phase gazeuse, qui semble plus universel et moins dangereux.

Les combustibles envisagés dans ces études sont les suivants: alliage uranium-zirconium gainé Zircaloy; alliage uranium-aluminium gainé aluminium; alliage

uranium-molybdène gainé aluminium; céramiques  $UO_2-PuO_2$ .

## ALLIAGES URANIUM-ZIRCONIUM ET ALLIAGES URANIUM-ALUMINIUM

### Principe

Le traitement comporte les opérations suivantes:

- Attaque par l'acide chlorhydrique anhydre à 300-400 °C. Le zirconium ou l'aluminium est transformé en chlorure volatil, l'uranium en trichlorure peu volatil;
- Action du fluor sur le résidu, transformant notamment le trichlorure d'uranium en hexafluorure volatil. Cette étape peut être précédée d'un passage d'acide fluorhydrique donnant du tétrafluorure d'uranium et chassant le chlore;
- Purification de l'hexafluorure d'uranium par distillation ou par absorption-désorption sur fluorure de sodium.

Les études des réactions chimiques et des conditions opératoires, commencées à l'échelle laboratoire, se sont poursuivies d'abord à l'échelle semi-industrielle dans un réacteur à lit fluidisé de 100 mm de diamètre, puis à l'échelle industrielle dans un réacteur de 200 mm de diamètre. Cette dernière étape correspond à une installation prévue pour la récupération d'uranium des déchets de fabrication d'éléments combustibles.

### Etudes à l'échelle laboratoire et semi-industrielle

Les essais ont été conduits sur des tournures d'alliage uranium-zirconium à 6 % d'uranium et sur des plaques de ce même alliage gainé de Zircaloy 2, dans un réacteur à lit fluidisé, à l'échelle de 1 kg d'alliage. Ils ont permis de préciser les meilleures conditions chimiques et les résultats auxquels il fallait s'attendre à plus grande échelle.

La vitesse de chloruration suivie à l'aide du dégagement d'hydrogène est plus sensible à l'action du débit

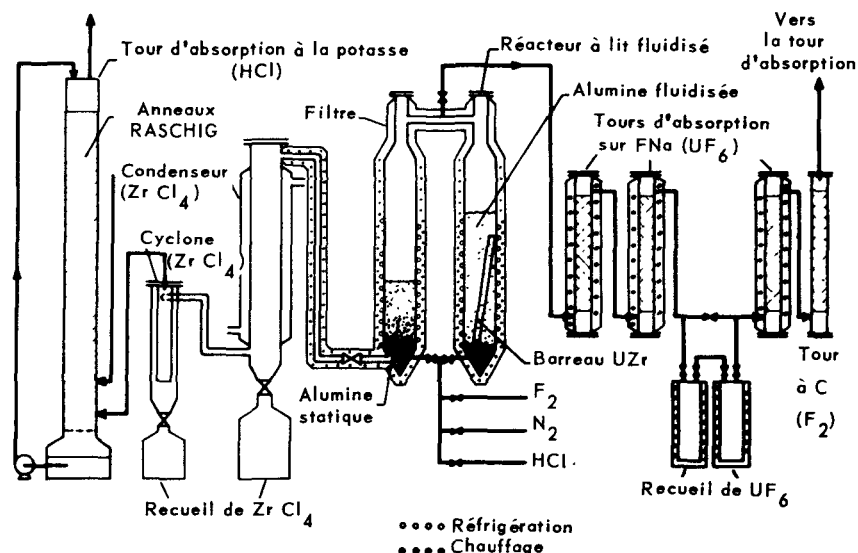


Figure 2. Schéma de l'installation pilote de traitement de UZr (10 kg/j)



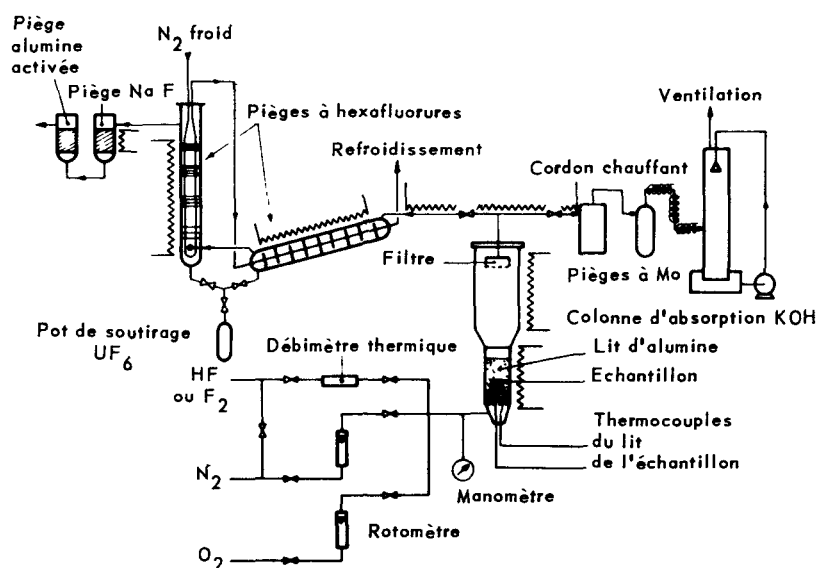


Figure 3. Schéma de l'appareillage destiné aux études à l'échelle 100 g

d'acide chlorhydrique qu'à l'action de la température. La vitesse d'attaque maximale observée a été d'environ 1 kg d'alliage par heure avec un rendement de 80% en acide. La perte minimale en uranium entraîné avec le tétrachlorure de zirconium est environ 0,1% (60 ppm dans le tétrachlorure de zirconium).

La fluoration s'effectue avec un mauvais rendement en fluor, étant donné les faibles quantités d'uranium présentes. Après deux à trois heures de réaction, l'alumine du lit fluidisé retient 500 à 700 ppm d'uranium. Cette valeur n'augmente pas après une série de plusieurs cycles de réaction.

#### Etudes à l'échelle industrielle

L'installation a été réalisée et exploitée par les établissements Kuhlmann à l'usine de Brignoud (Isère) dans le cadre d'un contrat avec le Service de chimie de la Direction des matériaux et combustibles nucléaires.

#### Appareillage

L'appareillage utilisé diffère peu de l'installation semi-industrielle qui lui a servi de modèle (fig. 2). Le réacteur proprement dit, de 200 mm de diamètre et de 1,60 m de hauteur, est rempli de 50 kg de corindon « 70 fils » constituant le lit, supporté par 3 kg de corindon « 20 fils ». Les gaz sont filtrés par passage de haut en bas sur le lit statique de 14 kg de corindon « 70 fils », soit 20 cm de couche filtrante reposant sur 3 kg de corindon « 20 fils ». Le filtre peut être extérieur ou mieux intérieur au réacteur. L'hexafluorure d'uranium est récupéré dans les pièges refroidis à  $-60^{\circ}\text{C}$  à partir des colonnes à fluorure de sodium chauffées à  $400^{\circ}\text{C}$ . Le fluor en excès est brûlé dans une tour à charbon.

#### Essais avec des alliages uranium-zirconium

**Chloruration.** Elle s'opère à  $400^{\circ}\text{C}$  avec un débit d'acide chlorhydrique pur de 3,5 à 4  $\text{m}^3/\text{h}$ . L'introduction de l'alliage se fait par charges de 5 à 10 kg,

en morceaux massifs ou en déchets comprimés. Les vitesses de combustion sont de 1,5 kg/h. En chargement continu, une vitesse de 2,5 à 3 kg/h peut être facilement obtenue. Les rendements d'utilisation de l'acide chlorhydrique varient de 30 à 50%. Une partie du trichlorure d'uranium est entraînée sur le filtre: après plusieurs chlorurations successives, on a retrouvé environ un quart de l'uranium sur le filtre, maintenu également à  $400^{\circ}\text{C}$ . Les pertes par entraînement à travers le filtre avec le tétrachlorure de zirconium sont inférieures à 0,2%. Le rendement de récupération du tétrachlorure de zirconium est d'environ 98%.

**Fluoruration.** On effectue, en général, plusieurs chlorurations successives (jusqu'à 15) pour accumuler l'uranium dans le réacteur. Après un balayage de longue durée à l'azote, on fait passer le fluor sur le lit de fluidisation et sur le filtre à  $200-300^{\circ}\text{C}$  avec un débit voisin de 500 l/h (inférieur au débit minimal de fluidisation). Le lit est fluidisé de temps en temps à l'azote pour homogénéiser et éviter les passages préférentiels. Le rendement en fluor peut atteindre 50%. La quantité d'uranium restant dans le lit est en général de 25 à 30 g, correspondant à une teneur de 500 à 600 ppm par rapport à l'alumine.

#### Essais avec des alliages uranium-aluminium

Les opérations sont identiques, mais il est avantageux de faire la chloruration à plus basse température ( $300^{\circ}\text{C}$ ). Les résultats obtenus sont sensiblement voisins de ceux du traitement des alliages uranium-zirconium.

#### TRAITEMENT DES ALLIAGES URANIUM-MOLYBDÈNE GAINÉS ALUMINIUM

Le procédé, comme dans le cas des alliages uranium-zirconium, comporte plusieurs étapes de volatilisation [3, 5].

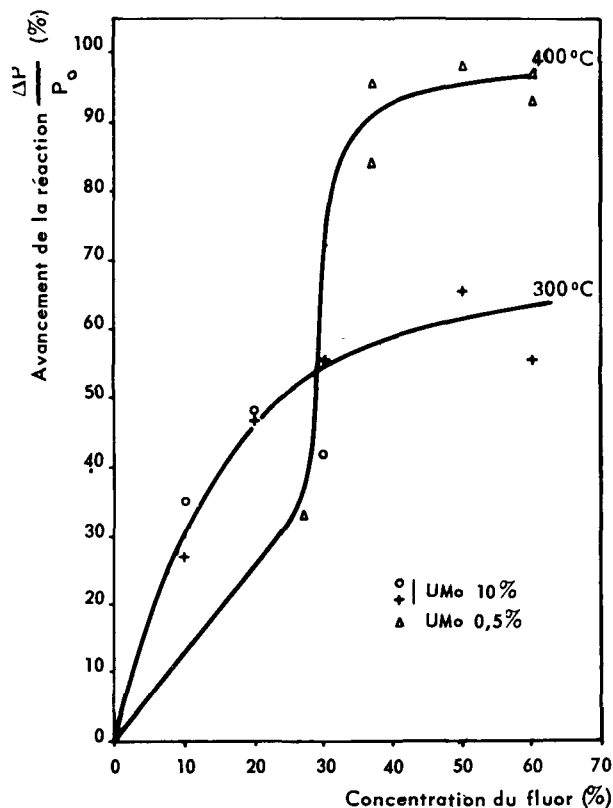


Figure 4. Attaques d'alliage UMo par le fluor dilué; influence de la concentration et de la température

- Dégainage par action de l'acide chlorhydrique. L'aluminium est éliminé sous forme de trichlorure volatil;
- Conversion de l'alliage en produits intermédiaires, soit par un mélange acide chlorhydrique-oxygène, l'uranium étant transformé en oxydes et le molybdène en oxychlorure volatil; soit par un mélange acide fluorhydrique-oxygène, l'uranium étant transformé en un mélange d'oxydes, de tétrafluorure et d'oxyfluorure, et le molybdène en oxyfluorure volatil;
- Attaque des résidus obtenus par le fluor et volatilisation du plutonium, de l'uranium et du molybdène résiduaire sous forme d'hexafluorures;
- Séparation du plutonium des fluorures volatils par réduction sélective;
- Décontamination de l'uranium et séparation des hexafluorures d'uranium et de molybdène par distillation.

Les études à l'échelle laboratoire de la deuxième étape du procédé ont fait l'objet d'une communication au XXXII<sup>e</sup> Congrès de chimie industrielle [6]. Nous avons également examiné les réactions des mélanges acide fluorhydrique-oxygène sur les alliages uranium-molybdène en lit fluidisé de corindon, à l'échelle de 100 g. L'élimination du molybdène lors de cette étape n'ayant jamais dépassé 90%, nous avons simplifié le

procédé en opérant l'attaque directe de l'alliage par le fluor après le dégainage.

#### Etude à l'échelle de 100 g

Elle a pour but de déterminer les vitesses de réaction du fluor sur les alliages uranium-molybdène en fonction de la température et de la concentration du fluor dans l'azote.

L'appareillage est schématisé figure 3. Il comprend essentiellement un réacteur à lit fluidisé de 30 mm de diamètre, deux colonnes de cristallisation d'hexafluorures refroidies à  $-80^{\circ}\text{C}$  par passage d'azote froid.

On constate que la vitesse de réaction augmente avec la concentration du fluor dans les gaz et que cette augmentation est beaucoup plus rapide à  $400^{\circ}\text{C}$  qu'à  $300^{\circ}\text{C}$  (fig. 4). A  $300^{\circ}\text{C}$ , la pénétration moyenne estimée de l'uranium-molybdène à 10% de molybdène varie de 0,3 à 0,6 mm/h lorsque la concentration du fluor passe de 10 à 60%, alors qu'à  $400^{\circ}\text{C}$  elle varie de 0,5 à plus de 2 mm/h quand la concentration du fluor passe de 30 à 50%. Les rendements d'utilisation du fluor sont faibles (10 à 25%).

#### Etude à l'échelle semi-industrielle

La figure 5 représente l'installation dont les photographies (fig. 6 et 7) donnent une vue d'ensemble.

#### Appareillage et réacteur

Il est en monel et comporte un cylindre ( $\varnothing$  100 mm, hauteur 400 mm) surmonté d'un vase d'expansion ( $\varnothing$  150 mm, hauteur 400 mm). Ces deux parties sont chauffées indépendamment par résistances blindées thermocoax. La partie inférieure est munie d'ailettes hélicoïdales et d'une double enveloppe pour le refroidissement par air comprimé. Pour les premiers essais, nous disposions d'une grille de fluidisation. Afin de permettre la vidange du lit par gravité, celle-ci a été remplacée par des billes de nickel de 6 à 8 mm de diamètre, reposant elles-mêmes sur une couche de corindon «12 fils». Le lit est constitué par 5,5 kg de corindon «70 fils».

*Filtres.*—La filtration des gaz a été effectuée successivement sur des bougies en reps de nickel, puis sur des bougies remplies de corindon, et, actuellement, sur lit statique de corindon placé dans une colonne de 100 mm de diamètre et de 1 m de haut. La composition de ce lit est, de bas en haut, la suivante: 2 cm de billes de nickel, 3 cm de corindon «12 fils», 10 cm de corindon «24 fils», 45 cm de corindon «12 fils».

*Colonnes de piégeage.*—Le trichlorure d'aluminium et des hexafluorures d'uranium et de molybdène sont piégés respectivement dans deux colonnes refroidies intérieurement par des ailettes verticales et horizontales soudées sur des tubes dans lesquels circule le fluide réfrigérant (eau pour le trichlorure d'aluminium, azote froid pour les fluorures). Les produits sont recueillis sous forme liquide dans des pots refroidis.

*Events.*—L'acide chlorhydrique en excès est absorbé dans une colonne à aspersion de lessive de soude. Le fluor, après avoir été débarrassé des dernières traces

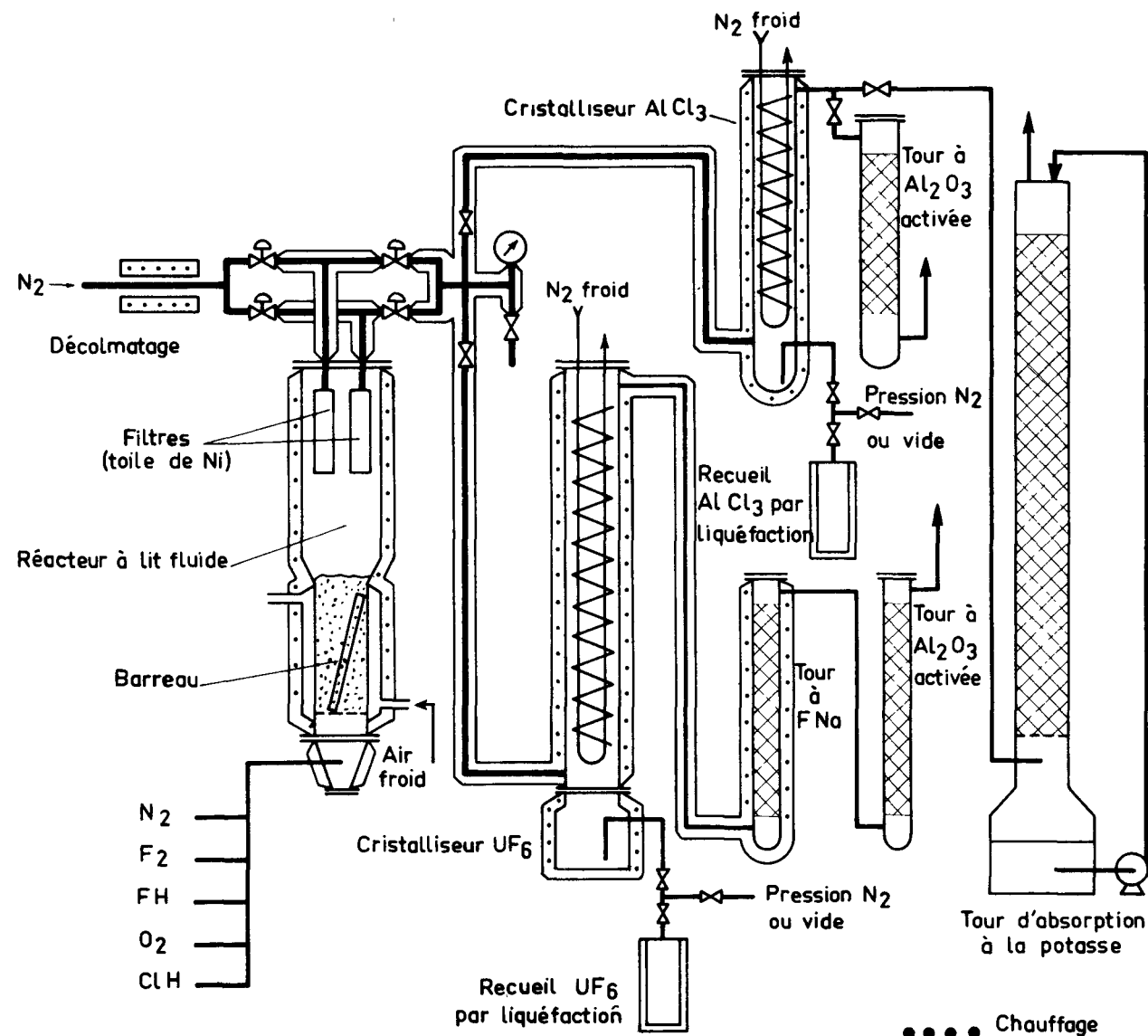


Figure 5. Schéma de l'installation de traitement des alliages UMo (échelle: 1 barreau EL<sub>3</sub>)

de fluorures par passage sur colonne à fluorure de sodium, est absorbé sur une colonne d'alumine activée.

#### Essais et résultats

Les essais ont lieu sur des barreaux types EL3 à 2 où 10% de molybdène, gainés d'aluminium. Le poids du barreau est d'environ 1,8 kg, dont 0,15 kg de gaine environ.

Le *dégainage* dure environ 2 h avec un débit de 600 à 1 000 l/h d'acide chlorhydrique pur à 300–400°C. On constate une attaque superficielle du barreau. Le rendement d'utilisation de l'acide chlorhydrique est de l'ordre de 15 à 20%. Le trichlorure d'aluminium est récupéré à environ 70%. Les pertes en uranium par entraînement avec le trichlorure d'aluminium sont faibles (0,1%).

La *fluoruration* dure de 4 à 5 h à des températures de 350 à 450°C. L'attaque se fait avec un débit gazeux total supérieur à 2 m<sup>3</sup>/h. On enrichit progressivement le mélange en fluor jusqu'à 30% environ. Lorsque

l'attaque est terminée, on diminue progressivement le débit d'azote jusqu'à zéro. Il faut éviter toute élévation brusque de la température qui pourrait conduire à la formation d'agglomérats de corindon et de trifluorure d'aluminium. La zone délicate de la réaction est la partie inférieure du barreau. La rétention de l'uranium dans le lit est de l'ordre de 200 à 500 ppm dans le corindon. Le rendement de récupération de l'uranium est de 90 à 98%. Le rendement d'utilisation du fluor est faible (10 à 20%).

#### ÉTUDE DU PLUTONIUM

##### Comportement à la fluoruration

Cette étude est effectuée dans un appareillage analogue à celui représenté sur la figure 3.

##### Étude de la séparation des hexafluorures d'uranium et de plutonium

Cette étude est menée sur deux plans:

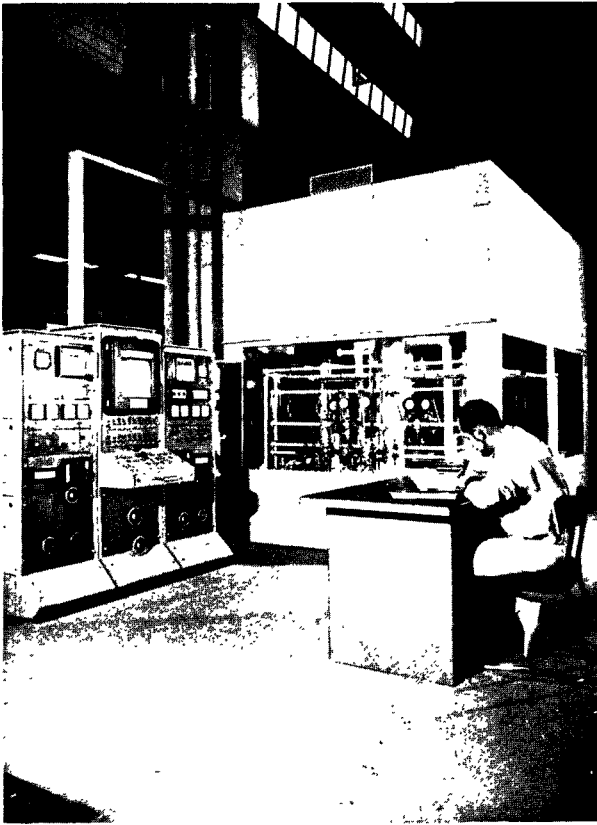


Figure 6. Vue de l'ensemble expérimental de traitement des alliages UMo

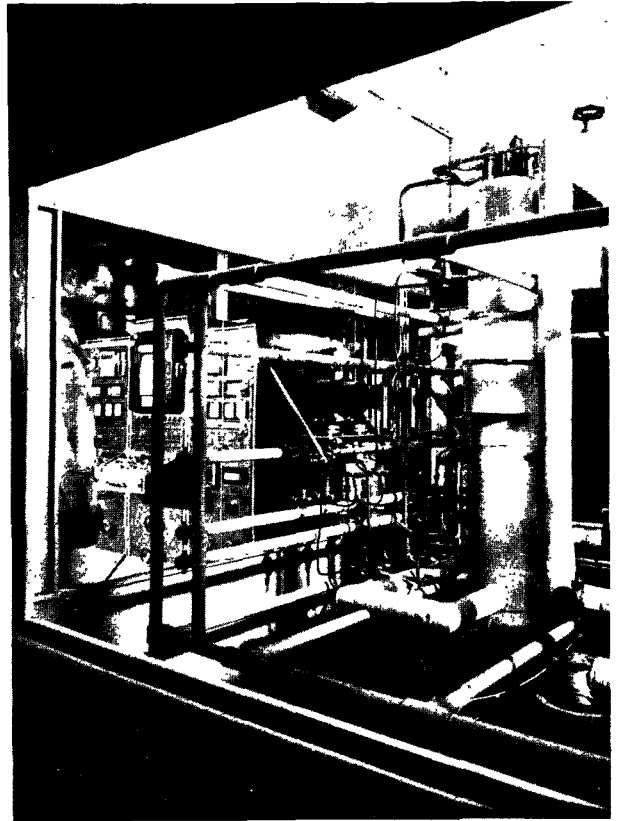


Figure 7. Ensemble expérimental de traitement des alliages UMo; vue du réacteur

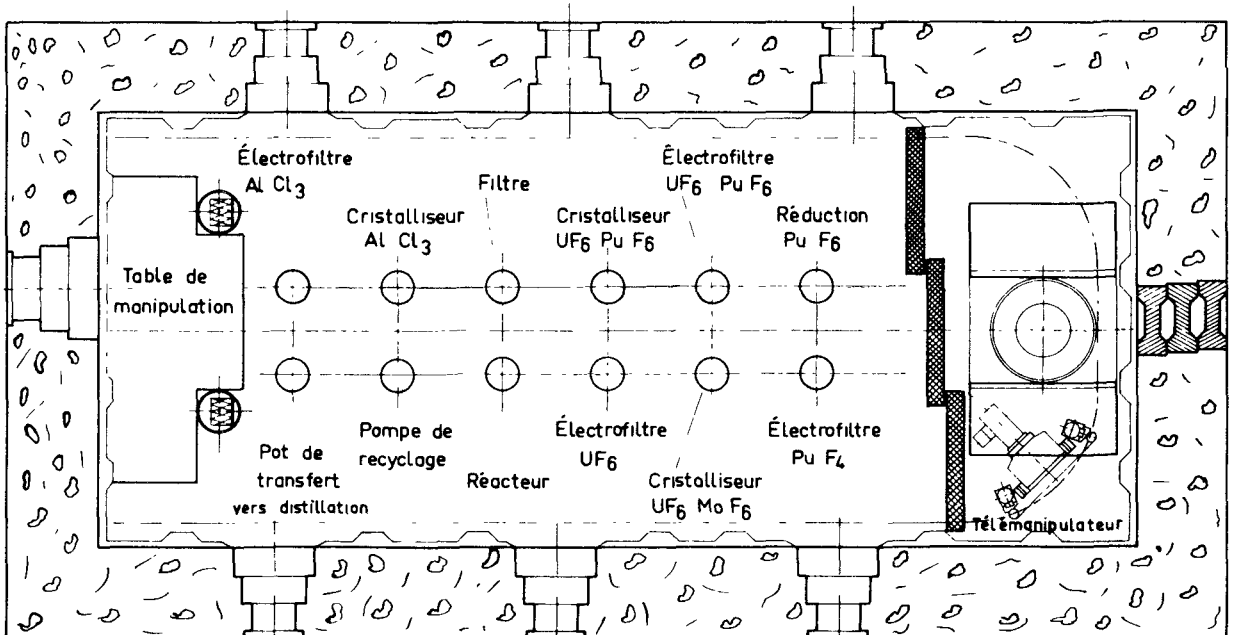


Figure 8. Installation pilote sur matériaux irradiés; plan de la cellule principale

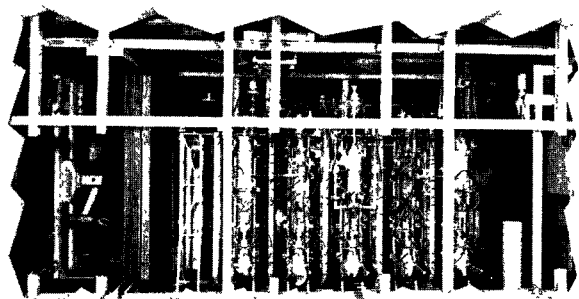


Figure 9. Installation pilote sur matériaux irradiés; maquette de la cellule principale

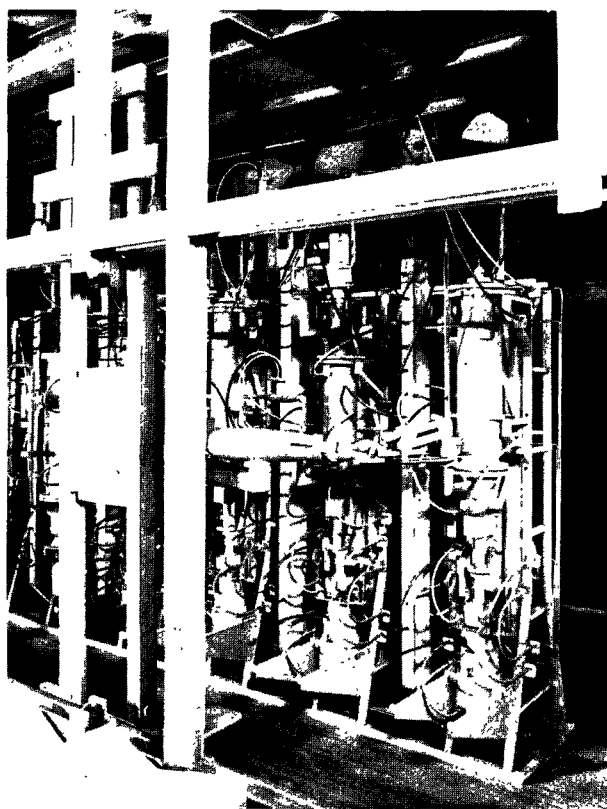


Figure 10. Maquette de la cellule principale; vue d'une partie de l'appareillage

### PROJET D'INSTALLATION PILOTE SUR MATÉRIAUX IRRADIÉS [3]

Une installation de traitement des combustibles irradiés en lit fluidisé est en projet de construction au Centre d'études nucléaires de Fontenay-aux-Roses, avec la collaboration de la Société d'électrochimie d'Ugine. Cet ensemble est destiné à l'étude (à l'échelle de quelques kg) du traitement de différents types de combustibles: uranium-zirconium; uranium-aluminium, etc. Cette installation doit comporter deux cellules:

- Une cellule principale, protégée  $\alpha$  et  $\gamma$ , abritant les appareils susceptibles de contenir les produits actifs (fig 8);
- Une cellule annexe destinée à la distillation et au traitement des effluents.

La cellule principale est constituée d'une enceinte étanche  $\alpha$  ventilée de 9,50 m de long, 4 m de large, et 4,60 m de haut, protégée par des blocs superposables de béton baryté (épaisseur 85 cm). Dans cette cellule prendront place: le réacteur à lit fluidisé, le filtre à lit statique, les cristalliseurs et électrofiltres destinés au recueil du chlorure d'aluminium et des fluorures volatils, la pompe de recyclage du fluor, et le système de séparation du plutonium. Les appareils sont disposés sur deux lignes, de part et d'autre d'une ossature support placée au milieu de la cellule. Tous les appareils sont prévus démontables à l'aide d'un télémanipulateur lourd et d'un pont roulant de 500 kg. Les photographies 9 et 10 représentent la maquette de la cellule principale.

Dans la cellule annexe s'effectueront: la distillation de l'hexafluorure d'uranium, l'adsorption de l'acide chlorhydrique sur charbon actif (désorbé ensuite sur une colonne de lavage à lessive de soude), et la réaction du fluor sur charbon, puis sur alumine activée.

Des analyses en ligne sont prévues par chromatographie en phase gazeuse et par comptage  $\alpha$  et  $\gamma$  [7]. Les appareils seront placés dans des boîtes à gants logées sous la cellule principale.

### BIBLIOGRAPHIE

- Reilly, J. J., Regan, W. H., Wirsing, E., et Hatch, L. P. *Reprocessing of reactor fuels by volatilization through the use of inert fluidized beds*, BNL 663 (T-217).
- Bourgeois, M., *BIST* n° 66, p. 65, (novembre 1962).
- Faugeras, P., et Bourgeois, M., *Symposium de Bruxelles* (1963), ENEA-EUROCHEMIC, p. 397.
- Bourgeois, M., et Nollet, P., *Etude du traitement chimique des combustibles U-Zr par voie sèche*, (Rapport CEA-R 2508).
- Bourgeois, M., et Faugeras, P., *Brevet PV. 834. 863* du 3 août 1960.
- Faugeras, P., et Bourgeois, M., *XXXII<sup>e</sup> Congrès international de chimie industrielle*, Barcelone, octobre 1960.
- Faugeras, P., Bourgeois, M., Bérard, Ph., Manevy, G., Marlin, H., et Stratakis, J., *Colloque sur l'instrumentation dans les usines de traitement des combustibles irradiés*, Paris, 22-23 novembre 1963.

- Recherche d'un corps susceptible de réduire l'hexafluorure de plutonium et inerte vis-à-vis des fluorures volatils d'uranium, de niobium, de ruthénium de tellure, d'iode, etc.;

- Détermination des vitesses de réduction de l'hexafluorure de plutonium par ce réducteur.

La première partie est étudiée par le Centre de recherches de Lyon de la Société d'électrochimie d'Ugine. Parmi les composés étudiés ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2$ , fréons), les plus sélectifs sont actuellement les fréons.

## ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/66 France

**The reprocessing of irradiated fuels by halogens and their compounds**

By M. Bourgeois and P. Faugeras

A brief description is given of the experiments leading to the choice of the process, volatilization of fluorides by gas phase attack.

The chemical process is described for certain current types of clad fuels; the aluminium or the zirconium cladding is first volatilized as chloride by attack with gaseous hydrogen chloride. The uranium is then transformed into volatile hexafluoride by attack with fluorine. These reactions are carried out consecutively in the same reactor in the presence of a fluidized bed of alumina which facilitates heat exchange.

The experiments have been carried out in quantities from 100 grams to several kilograms of fuel, first without activity, and then with tracers.

A description is given of the laboratory research which was carried out at the same time on the separation of uranium and plutonium fluorides.

Finally, an apparatus is described which is intended to test the process on irradiated fuel at an activity level of several thousands of curies of fission products.

A/66 Франция

**Переработка облученного топлива галогенами и их соединениями**

М. Буржуа, П. Фожера

Кратко описываются опыты, которые привели к разработке процесса возгонки газообразных фторидов. Дается описание химического процесса переработки некоторых существующих типов топлива в оболочке. На первой стадии алюминий или цирконий обрабатываются соляной кислотой и возгоняются в виде хлоридов. Затем уран преобразуется в летучее шестифтористое соединение под воздействием фтора. Эти операции осуществляются в после-

довательном порядке в том же самом реакторе в псевдокипящем слое из окиси алюминия, который облегчает процесс теплообмена.

Опыты проводились сначала с использованием неактивного топлива весом от 100 г до нескольких килограммов, затем с использованием радиоактивных индикаторов.

Дается описание проводившихся параллельно лабораторных исследований по отделению фторидов урана от фторидов плутония.

Наконец, дается описание строящейся установки для изучения процесса на облученном топливе с активностью продуктов деления в пределах нескольких тысяч кюри.

A/66 Francia

**Tratamiento de los combustibles irradiados con halógenos y sus compuestos**

por M. Bourgeois y P. Faugeras

Se describen brevemente los experimentos que indujeron a los autores a escoger el procedimiento de volatilización de los fluoruros por ataque en fase gaseosa.

Se describe el proceso químico para ciertos tipos corrientes de combustibles revestidos: en la primera fase, el aluminio o el circonio es volatilizado en forma de cloruro por acción del ácido clorhídrico. Seguidamente, el uranio se transforma en hexacloruro volátil por acción del flúor. Estas operaciones se verifican sucesivamente en un mismo recipiente de reacción, en presencia de un lecho fluidificado de alúmina cuya finalidad es facilitar los intercambios térmicos.

Se ha experimentado con cantidades comprendidas entre 100 g y varios kilogramos de combustible inactivo, y también con indicadores.

Se describen los estudios de laboratorio realizados paralelamente sobre la separación de los fluoruros de uranio y de plutonio.

Por último, se describe una instalación en construcción, destinada a ensayar el procedimiento con combustible irradiado, en una escala de varios millares de curies de productos de fisión.

# Fluoride volatility processes for the recovery of fissionable material from irradiated reactor fuels

By R. C. Vogel,\* W. H. Carr,\*\* G. I. Cathers,\*\* J. Fischer,\* L. P. Hatch,\*\*\*  
R. W. Horton,\*\* A. A. Jonke,\* R. P. Milford,\*\* J. J. Reilly\*\*\* and G. Strickland\*\*\*

This paper surveys the US work on fluoride volatility separation processes since the 1958 Geneva Conference. In these processes, spent reactor fuels are converted to fluorides, and the necessary decontamination is carried out by distillation or absorption-desorption. General post-1958 references are [1, 2, 3].

## FLUORIDE VOLATILITY PROCESSES FOR HIGH-ENRICHMENT FUELS

### Fused-salt process

The process has been studied in the laboratory, on a semi-works scale, and in the Oak Ridge National Laboratory (ORNL) Fluoride Volatility Pilot Plant [4]. Current emphasis is on process development for zirconium-matrix fuels such as the Core-1 seed of the Shippingport pressurized water reactor (PWR). Lack of space prevents discussion of the application of the process to  $ZrO_2$ - $UO_2$  fuels (PWR Core-2 seed) [2a, 5], and  $BeO$ - $UO_2$  fuels (TORY II-A PLUTO reactor) [2a, 6-8]. Processing of  $ThO_2$ -based fuels [9] and dissolving stainless steel [2a, 10] have also been considered.

### Process outline and description of ORNL pilot plant

Fuel elements (42 kg Zr-0.5 kg U each) submerged in molten NaF-LiF-ZrF<sub>4</sub> (37.5-37.5-25 mole %; mp 605 °C) [6] are converted to ZrF<sub>4</sub> and UF<sub>4</sub> in the dissolver [11] with HF (Fig. 1). The resulting melt (mp ~ 450 °C) is 27.5-27.5-45 mole % NaF-LiF-ZrF<sub>4</sub>, plus UF<sub>4</sub>. Submicron-size particles in the dissolver off-gas are removed by a condenser-scrubber system. In a flash cooler, the off-gas is cooled to about 20 °C by contact with liquid HF at -40 °C. The unvolatilized HF washes solids down a vertical condenser, providing more scrubbing. The off-gas and vaporized HF leave a reboiler and are recycled [2c].

The molten salt is transferred to the fluorinator [11], where volatile UF<sub>6</sub> is formed by introducing fluorine at 500 °C. Less than 1% of the fission product activity in the form of entrained or volatile fluorides accompanies the UF<sub>6</sub>. After the uranium content of the melt is reduced to ≤ 10 ppm, the waste salt is

transferred to a container for permanent disposal as a solid by burial in concrete.

The gaseous stream from the fluorinator enters the movable-bed absorber [11]. The NaF pellets in the lower section are held at 400 °C; they remove entrained solids and some volatile fluorides such as CrF<sub>5</sub> and ZrF<sub>4</sub>. Most of the volatile fluorides and UF<sub>6</sub> are then sorbed by the intermediate section at 100 °C. By raising the bed to 150 °C, MoF<sub>6</sub> is separated from UF<sub>6</sub>. Then the MoF<sub>6</sub> is swept from the NaF with negligible uranium loss. Finally, UF<sub>6</sub> is removed by raising the entire bed to 400 °C and sweeping UF<sub>6</sub> through the top portion of the unit with fluorine. After desorption is complete, the NaF pellets in the first zone are discharged into the waste salt in the fluorinator, and fresh pellets are charged to the top.

To remove the technetium and neptunium fluorides, the UF<sub>6</sub> stream from the absorber flows through the impurity trap, a fixed bed of MgF<sub>2</sub> pellets operated at about 100 °C, as developed at the Paducah gaseous diffusion plant [12]. Fines in the product stream from pellet powdering are removed by nickel mesh followed by a porous, sintered nickel plate [13]; then the UF<sub>6</sub> is cold trapped.

### Results from pilot plant runs

Fourteen runs have been made with dummy zirconium elements, fourteen with unirradiated uranium-zirconium elements, and eleven with elements of > 15% <sup>235</sup>U burn-up. Of the latter, the first six runs were with long-decayed (5 to 6.5 yr) fuel elements [5]. After this series, MgF<sub>2</sub> beds were added to remove technetium and neptunium. The last five runs were made with short-decayed (6 to 13 months) elements. Operations were smooth, particularly during the last three runs. For the busiest three months of the program, the average radiation dose received by the operators was 420 mr, and no individual's exposure exceeded 100 mr in any week. Capability for sustained operation with high burn-up uranium-zirconium fuel, cooled for 6 to 12 months, was demonstrated, with low losses and excellent decontamination.

Results of the run with 6-month decayed fuel are typical of the five short-decayed runs. In 10.2 h, at an HF flow-rate of 125 g/min, 90% of the charge dissolved at a rate of 3.36 kg of Zr/h; in 14.5 h,

\* Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois.

\*\* Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.

\*\*\* Brookhaven National Laboratory, Upton, New York.

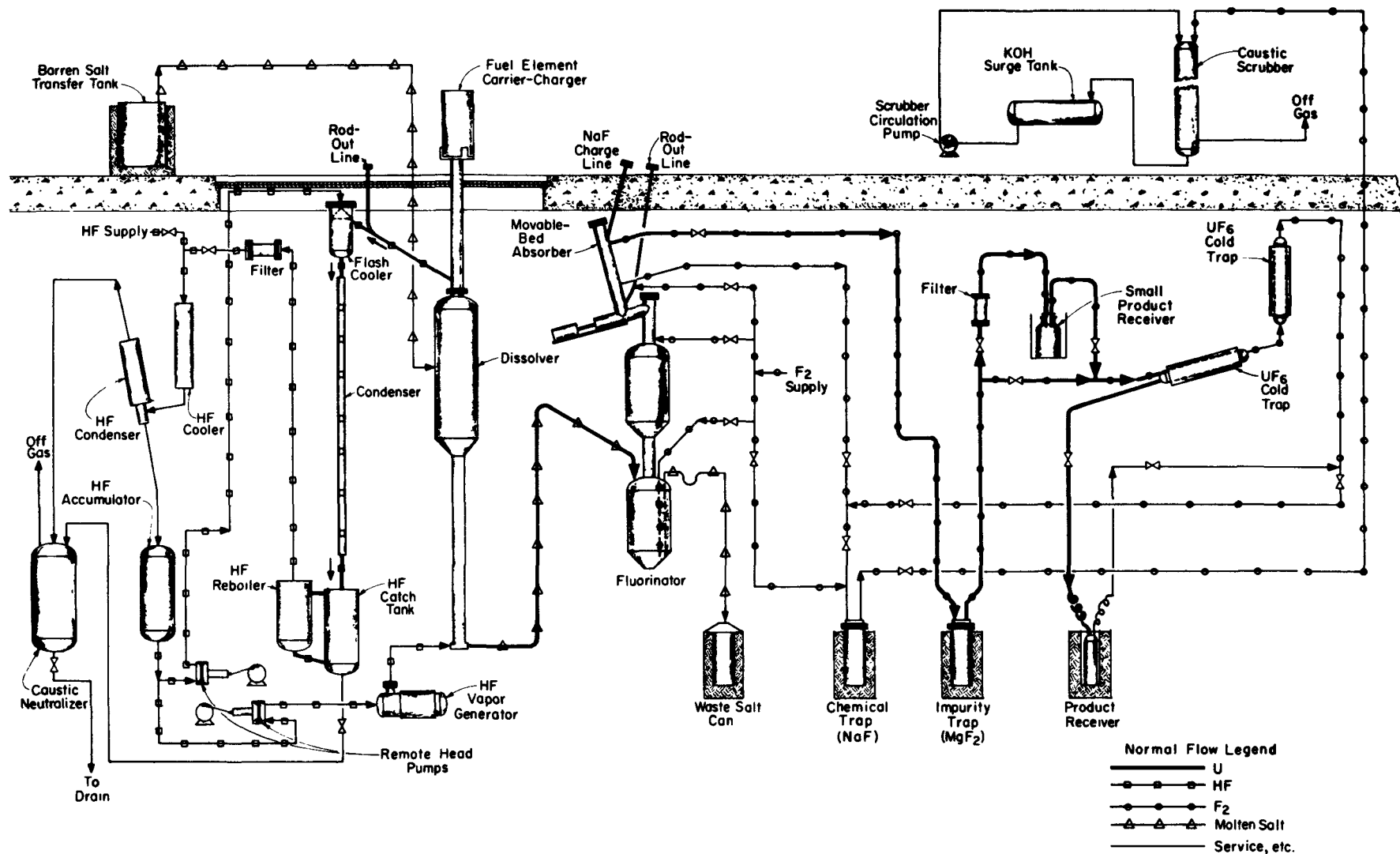


Figure 1. Schematic diagram of ORNL fluoride volatility pilot plant



100% dissolved. In a single pass through the dissolver, 35 to 45% of the HF was consumed, the rest was recirculated. In fluorination, fluorine flow-rates were 10 g/min for 100 min and 22 g/min for 20 min with a utilization of 7%. The uranium concentration was reduced from an initial 4337 ppm to 2. The uranium loss to the waste salt was 0.02%, including unrecovered uranium from the NaF bed.

The decontamination factors (*DF*'s) achieved in the last five runs were among the highest ever reported for any radiochemical process, even with three cycles of solvent extraction. For the 6-month decay run, they were:  $^{90}\text{Sr}$ ,  $> 10^9$ ;  $^{137}\text{Cs}$ ,  $> 5 \times 10^9$ ;  $^{106}\text{Ru}$ ,  $> 5 \times 10^8$ ;  $^{125}\text{Sb}$ ,  $> 10^8$ ;  $^{127\text{m}}\text{Te}$ ,  $^{129\text{m}}\text{Te}$ , and  $^{132}\text{Te}$ ,  $> 10^9$ ;  $^{95}\text{Zr}$ - $^{95}\text{Nb}$ ,  $> 10^{10}$ . In some later runs, a Zr-Nb *DF* up to  $> 5 \times 10^{10}$  was achieved; however, the  $^{125}\text{Sb}$  *DF* fell to  $> 10^6$ .

Semi-works runs demonstrated the feasibility of dissolving and fluorinating in the same vessel and of using a partial salt-recycle procedure for supplying the initial  $\text{ZrF}_4$ . Partial recycle was used satisfactorily for eight zirconium dissolutions. Six dissolution-fluorination cycles (using 6 in sections of Zr-U alloy plate-type sub-assemblies) in an INOR-8\* vessel, and five in an Alloy 79-4\*\* vessel, were made without difficulty [14].

#### Corrosion

Although the corrosion rates of molten fluorides with HF or fluorine are high by ordinary standards, the rates are reproducible and known and can be compensated for during plant design. The dissolver and the fluorinator in the pilot plant are made of INOR-8 and Nickel 201 ( $< 0.02\%$  carbon) respectively. We now feel that nickel should not be used because of intergranular attack and that INOR-8 and Alloy 79-4 are satisfactory. The latter is slightly favored for the fluorinator or a combination dissolver-fluorinator [15].

The highest corrosion rate for the INOR-8 dissolver was  $\sim 0.06$  mill/h of HF exposure (1.1 mill per 18 h run). For the nickel fluorinator, values ranged from 0.25 to 0.9 mill/h for fluorine exposure (0.5 to 1.8 mill per 2 h run) [14, 16]. Molten salt exposure times were 600 to 520 h, during which HF was present for 83 and 79 h, and fluorine was present for 36 and 34 h in the INOR-8 and Alloy 79-4 vessels respectively [17]. Maximum corrosion rates for the INOR-8 and Alloy 79-4 semi-works combination dissolver-fluorinators during alternating exposure to HF and fluorine molten salt were 0.7 and 0.4 mill/h respectively, based on fluorine exposure time only.

#### Sorption Studies

Laboratory tests with highly irradiated fuel (decay times ranging from only 15 to 30 days upwards to

several years) established the behavior of fission products in  $\text{UF}_6$  purification beds of NaF [18,19] as follows:

- $\text{IF}_7$ ,  $\text{TeF}_6$ : not sorbed at 100 °C;
- $\text{MoF}_6$ , possibly  $\text{TcF}_6$  and  $\text{RuF}_6$ : partially sorbed at 100 °C but desorbed more easily than  $\text{UF}_6$ ;
- $\text{UF}_6$ ,  $\text{NpF}_6$ ,  $\text{PuF}_6$ ,  $\text{NbF}_5$ : completely sorbed at 100 °C;
- $\text{UF}_6$ ,  $\text{NpF}_6$ , remaining  $\text{TcF}_6$  and  $\text{MoF}_6$ : completely desorbed between 300 and 400 °C;
- $\text{ZrF}_4$ ,  $\text{NbF}_5$ ,  $\text{CrF}_4$ ,  $\text{PuF}_6$ , possibly  $\text{RuF}_5$ , and fluorides of Cs, Sr, and rare earths: irreversibly filtered and/or sorbed at 400 °C.

Of the compounds not separated from  $\text{UF}_6$  in the NaF step,  $\text{TcF}_6$  and  $\text{NpF}_6$  may be separated from  $\text{UF}_6$  by irreversible sorption by  $\text{MgF}_2$  at 100 °C.

The  $\text{UF}_6$  removal rate from gas streams by NaF pellet beds from 30 to 225 °C is first order with respect to  $\text{UF}_6$  concentration, and the capacity depends inversely on temperature [20]. In gasometric sorption studies, a very active form of NaF was prepared by decomposing the nominal compound  $4\text{HF}\cdot\text{NaF}$ . The compound  $2\text{NaF}\cdot\text{UF}_6$  was then prepared by contacting NaF with  $\text{UF}_6$  [21]. Methods of reducing  $\text{UF}_6$  retention on  $\text{MgF}_2$  beds during  $\text{TcF}_6$  and  $\text{NpF}_6$  removal were also studied [22].

#### Application to aluminum-matrix fuels

The alloy can be dissolved with HF in 67-21-12 mole %  $\text{KF-ZrF}_4\text{-AlF}_3$  until a composition of 52-16-32 mole % is obtained [23, 24]. In laboratory-scale experiments at 600 °C, dissolution rates increased from 7 to 43 mill/h as the  $\text{AlF}_3$  concentration increased from 12 to 29 mole %. Rates in semi-works runs averaged 10 mill/h in 62-38 mole %  $\text{KF-ZrF}_4$ , with the  $\text{AlF}_3$  concentration increasing from 0 to 15 mole %. Corrosion of INOR-8 and Alloy 79-4 during the hydrofluorination of aluminum is less than that experienced with the current NaF-LiF- $\text{ZrF}_4$  solvent for zirconium [25, 26].

#### Fluidized-bed process for metallic fuels

With zirconium or aluminum matrix fuels,  $\text{ZrCl}_4$  or  $\text{AlCl}_3$  made by reaction with HCl can be separated from uranium since the  $\text{UCl}_3$  is less volatile. The Zircex process [27, 28] uses the volatility of  $\text{ZrCl}_4$  and lends supporting data to this concept. Heat removal in  $\text{ZrCl}_4$  or  $\text{AlCl}_3$  formation is difficult because of low heat capacities of gaseous reactants and products. The need for high reaction rates further complicates heat removal. The use of an inert fluidized bed of alumina around the metallic reactant for removing the heat in an exothermic reaction was demonstrated [29-31] for hydrochlorination of zirconium, Zircaloy-2 and aluminum, the chlorination of stainless steel, fluorination of uranium, and oxidation and fluorination of uranium monocarbide.

#### Process outline

In the proposed process for zirconium-matrix fuel

\* Nominal composition: Ni, 71%; Mo, 15%; Cr, 7%; Fe, 5%. INOR-8 is also known as Hastelloy N and Inconel 608.

\*\* Nominally Ni, 79%; Mo, 4%; Fe, 16%. It is similar to HyMu 80 and Moly Permalloy

[32], the element is dropped on an unfluidized bed of alumina and allowed to settle by passing gas through the bed at subfluidization rates. Volatile  $ZrCl_4$  is formed by passing HCl through the fluidized bed at 400 °C. Most of the  $UCl_3$  formed remains in the bed, but part is carried in the off-gas to a down-flow high temperature filter of alumina particles. The  $UCl_3$  in the fluidized bed and filter is converted to  $UF_4$  with HF at 350 °C, and then fluorinated by starting at a fluid-bed temperature of 250 °C and ending at 500 °C. The  $UF_6$  formed is decontaminated by absorption-desorption or by fractional distillation. The  $ZrCl_4$  is converted to  $ZrO_2$  by steam in a second fluidized-bed reactor at 400 °C. A pilot plant to demonstrate this process with unirradiated fuel was recently placed in operation at Argonne National Laboratory (ANL) [33].

#### Hydrochlorination step

Studies of the exothermic hydrochlorination step were made in 1.5 in diam fluidized-bed reactor [29, 34]. Particle sizes of alumina in the range of 40 to 100 mesh and a ratio of about 3 kg of alumina to 1 kg of metal were satisfactory [30, 34]. Sections of Shippingport PWR type fuel assemblies [35] having 16 plates spaced < 0.1 in apart were successfully hydrochlorinated using 40 to 80 mesh alumina [33, 36]. Satisfactory operation occurred with maximum plate temperatures  $\leq 200$  °C higher than the bed [30, 33, 34]. Other studies [33] indicated complete reaction of 13 kg of multiplate Zircaloy-2 assemblies in 5 h at 400 to 500 °C. The uranium loss through the packed-bed filter can be kept < 0.2% if the filter temperature is kept  $\leq 350$  °C [34, 36] to prevent loss of volatile  $UCl_4$ .

#### Fluorination step

Fluorination of the  $UCl_3$  in the fluidized bed and in the filter bed yields  $UF_6$ , with chlorine as major and  $ClF_3$  as minor products. The  $ClF_3$  is cold trapped with the  $UF_6$ . The  $ClF_3$  can be avoided by first reacting the  $UCl_3$  with HF for an hour at 350 °C to produce  $UF_4$  [34].

The conditions for recovering  $\geq 99\%$  of the uranium as determined in bench-scale experiments [34] were fluorination for 2 h at 250 °C followed by 2 h at 500 °C. The uranium concentration remaining on the alumina is 0.005%. Since the alumina must be discarded periodically to dispose of accumulated fission products, any uranium retained by the alumina at this stage represents a loss. Re-use of the fluidized-bed and filter-bed material is expected to be possible (but is not yet thoroughly investigated) without affecting uranium recovery. Depending upon the number of times that the bed can be re-used, the uranium loss in the alumina waste is expected to be much less than 1%. Pilot plant experiments under way will provide additional confirmation. Fluorination of the alumina without prior hydrofluorination has yielded good uranium removal [29].

#### Pyrohydrolysis step

The  $ZrCl_4$  or  $AlCl_3$  produced during hydrochlorination represents a waste stream that requires processing for more convenient storage. Experiments in a 6 in diam fluidized-bed reactor showed that gaseous  $ZrCl_4$  may be converted to  $ZrO_2$  by reaction with steam at 350 °C [37, 38]. Satisfactory results were obtained with  $ZrCl_4$  feed rates up to 5 kg/h and in pilot plant runs [33] in which pyrohydrolysis was done in conjunction with hydrochlorination.

#### Application to aluminum-matrix fuels

For aluminum-uranium alloy fuels, the process is almost the same as for zirconium except that hydrochlorination and pyrohydrolysis are at 300 °C. Bench scale [39] and pilot plant [33] results are nearly the same for zirconium, except that complete hydrochlorination of 13 kg aluminum assemblies required 8 h, compared with 5 h for an equal weight of zirconium. Fuel plate temperatures remained at 400 °C.

#### Fluoride volatility processes for graphite-matrix fuels

A potentially important fuel is pyrolytic-carbon-coated, enriched  $UC_2$  dispersed in graphite; for example, that used in the Ultra High Temperature Reactor Experiment (UHTREX) [40]. Particles of mixed uranium-zirconium carbides coated with pyrolytic graphite (perhaps also SiC) are of interest to the DRAGON Project [41].

A simple method to remove the bulk constituent and penetrate the coating is to burn the fuel, leaving  $U_3O_8$ , which may then be processed either by aqueous means or by fluoride volatility. Absorption on NaF is suitable for  $UF_6$  decontamination. Two methods of carrying out the fluoride volatility process have been investigated and are described below.

#### Fixed-bed procedure

ORNL has studied direct burning of fixed-bed oxidation. Consecutive oxidation and fluorination were done batchwise (20 kg of fuel) in a pipe-shaped nickel reactor. During oxidation, the wall temperature was 500 to 700 °C, and the reaction zone was at 1 000 to 1 200 °C. An oxygen-nitrogen mixture was fed to the fuel bed through multiple ports. The oxygen concentration was selected to promote diffuse rather than point combustion. At the top of the reactor, the gases were cooled during oxidation and fluorination. The oxidation gases passed through a cooler to filters which consisted of a Rigi-Mesh unit and an absolute filter, and then exhausted to the plant off-gas system. Oxide accumulation on the filter has been only 30 to 50 g per fuel batch.

Fluorination was carried out in the same vessel with reactor-wall temperatures at 400 to 500 °C. The  $UF_6$  and other volatile fluorides were condensed in a trap and later moved to NaF absorbers. For irradiated fuels, the residue remaining in the reactor would consist of non-volatile fluorides of corrosion products,

fission products, and structural components. The residue in cold runs was a dry, free-flowing material that could be dumped for disposal. The total oxidation and fluorination time was  $\sim 16$  h. The uranium loss to this waste stream was 0.01 to 0.03%.

#### Fluidized-bed procedure

Brookhaven National Laboratory (BNL) is operating a fluidized-bed process. An inert fluidized bed of alumina (3 kg of graphite to 20 kg of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) at  $\sim 750^\circ\text{C}$  removes the heat from fuel elements burning in nearly pure oxygen at a gas velocity of 1 ft/s. Continuous burner operation is possible by using separate oxidation and fluorination reactors. Fuel and alumina are added to the oxidizer; bed material containing  $\text{U}_3\text{O}_8$  can be discharged continuously from the bottom of the oxidizer and transferred pneumatically to the fluorinator. Fluorination is carried out batchwise at  $450^\circ\text{C}$  using 25 vol % fluorine in argon at 0.5 ft/s. The  $\text{UF}_6$  evolved is condensed and may be decontaminated by absorption-desorption or distillation.

Results from a series of runs made in 2 in id reactors indicate that between 89 and 96% of the uranium was removed by fluorination. Since the alumina is recycled, the uranium remaining in the bed is not lost. Cold engineering-scale studies have begun in a 4 in by 12 ft high oxidizer with a bed height of 6 ft.

#### Nitrofluor process

In the BNL Nitrofluor process [2d], anhydrous HF solutions containing  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ , or NOF are used to dissolve zirconium or aluminum-matrix fuels as well as  $\text{UC}_2$ , BeO, and stainless steel. This process is in an earlier stage of development than other fluoride volatility processes. NOF- $\text{N}_2$ - $\text{O}_3$ -HF [42], a  $95^\circ\text{C}$  azeotrope, is the preferred solvent because of high dissolution rates and lack of corrosion of Monel as well as nickel equipment. The fuel-solvent reaction begins rapidly at room temperature, and heat must be removed within a few minutes. Then the solution is gradually heated to  $90^\circ\text{C}$  for zirconium, or  $120^\circ\text{C}$  for aluminum, to maintain a satisfactory dissolution rate. The off-gas is mainly NO, with some  $\text{N}_2\text{O}$ ; no hydrogen is evolved. The  $\text{NOUF}_6$  formed is soluble, but most of the zirconium salt precipitates and settles rapidly. The dissolver contents are centrifuged; the liquid phase passes to the evaporator-fluorinator; the solid phase is mixed with fresh solvent and centrifuged again before being discharged to waste. Centrifugation was simulated by a series of washing-filtration steps in which uranium loss to the solid residue was  $< 0.5\%$ . The combined solutions are evaporated and the distillate sent to solvent recovery equipment. The distillate is largely HF and can be re-used in making more solvent. The residue left after evaporation is fluorinated several times with  $\text{BrF}_3$  at  $150^\circ\text{C}$ , and the volatile material is then fractionated to separate the  $\text{UF}_6$  formed. Final decontamination is performed on a NaF bed.

Monel engineering-scale equipment has been constructed to study uranium-zirconium dissolution. The 6 in diam dissolver has an internal HF-cooled coil and surmounts a vessel in which the precipitated salt will settle. This vessel will be used for separating uranium without washing the solids. Laboratory experiments have shown that successive treatments with excess  $\text{BrF}_3$  can reduce the uranium in such solids to  $< 1\%$ .

#### FLUORIDE VOLATILITY PROCESSES FOR LOW-ENRICHMENT FUELS

US work on dissolving low-enrichment uranium fuels in  $\text{BrF}_3$  or  $\text{ClF}_3$  was stopped because (a) dissolution of uranium in  $\text{BrF}_3$  presented control problems [43, 44]; (b) the trend toward use of oxide rather than metal fuels made new processes more appropriate; and (c) the low solubility of plutonium and many fission product fluorides in the interhalogens presented difficulties.

Current research is concentrated on  $\text{UO}_2$  clad with Zircaloy-2 or stainless steel. At irradiations of 10 000 MWd/t, plutonium concentrations are  $\sim 0.5\%$  and fission products are  $\sim 1\%$  of the  $\text{UO}_2$  weight. While most effort involves fluidized beds, comments on application of the nitrofluor and the fused-salt fluoride-volatility processes follow.

The nitrofluor solvents may have application if plutonium can be recovered. They can dissolve  $\text{UO}_2$ ,  $\text{UC}_2$ , stainless steel and BeO. After solvent evaporation, uranium and plutonium might be recovered by fluorination with  $\text{BrF}_3$  and fluorine. High uranium recovery has been obtained, but in one experiment only partial plutonium recovery was obtained in the presence of salt produced from Zircaloy-2 cladding.

In a fused salt process for a fuel containing 0.5% plutonium in uranium, the problem is to volatilize the plutonium economically from a salt initially 250 ppm in plutonium. Work with NaF- $\text{ZrF}_4$  and NaF- $\text{LiF}$ - $\text{ZrF}_4$  mixtures showed that nearly complete plutonium volatilization as  $\text{PuF}_6$  occurs at  $500$  to  $600^\circ\text{C}$ . However, the equilibrium between plutonium in the salt and in the gas required that the salt be contacted with a relatively large volume of fluorine for high recovery. With a continuous liquid phase, reasonable times require high sparging rates, with attendant salt entrainment problems. An alternative is a gas-phase-continuous contactor. Preliminary work on uranium volatilization from falling drops of molten salt indicated that a spray contactor may be feasible. With  $115\ \mu$  diam drops at  $600^\circ\text{C}$  and a 3.25 s fall time, 99.8% volatilization was obtained. The hypothesis is that the salt drop must be maintained completely molten to prevent a film of frozen salt from hindering inward fluorine diffusion and outward  $\text{UF}_6$  (or  $\text{PuF}_6$ ) diffusion.

#### Outline of fluidized-bed process

ANL is developing methods in which solid fuels are contacted with gaseous reagents to separate the fuel

from the cladding and then to convert oxides to  $\text{UF}_6$  and  $\text{PuF}_6$ . Inert fluidized solids are used for heat removal and temperature control. A conceptual flowsheet is available [32].

After mechanical removal of extraneous hardware, Zircaloy-2 clad  $\text{UO}_2$  elements are immersed in a bed of fluidized granular alumina.  $\text{HCl}$  gas reacts with the cladding to convert it to volatile  $\text{ZrCl}_4$ , which is removed and discarded as waste. If the cladding is stainless steel, it may be removed by mechanically exposing the  $\text{UO}_2$  to nitrogen-diluted oxygen at  $475^\circ\text{C}$  [33]. The formation of the less dense  $\text{U}_3\text{O}_8$  ruptures the cladding, exposing the  $\text{U}_3\text{O}_8$  for subsequent fluorination. In other work, BNL found that the oxidation of stainless steel 304 and 348 by oxygen in an alumina fluidized bed is accelerated if the bed contains 5%  $\text{FeF}_3$  or  $\text{AlF}_3$  [45]. At  $700$  to  $725^\circ\text{C}$ , penetration rates were 1.5 to 5 mill/h.

After decladding, the fuel pellets in the fluidized bed are fluorinated at  $\sim 500^\circ\text{C}$  to volatilize  $\text{UF}_6$ - $\text{PuF}_6$ . A two-zone oxidation-fluorination scheme has been emphasized. The lower zone is a static bed of  $\text{UO}_2$  pellets with fluidized alumina grain in the interstices; the upper zone is a fluid bed above the pellets. An oxygen-nitrogen fluidizing gas mixture enters at the bottom, and fluorine is introduced just above the pellet bed.  $\text{U}_3\text{O}_8$  fines form in the lower zone and move to the upper zone. There they are fluorinated to form  $\text{UF}_6$ , which leaves in the gas stream.

Most of the fission products remain and are discarded with the alumina bed material as solid waste. The  $\text{UF}_6$  and  $\text{PuF}_6$  are distilled to remove the remaining fission products and to produce two fractions: pure  $\text{UF}_6$  and a mixture of  $\text{UF}_6$  and  $\text{PuF}_6$ . The latter reacts with a steam-hydrogen mixture in another fluidized bed to form a granular  $\text{PuO}_2$ - $\text{UO}_2$ .

#### Discussion of process chemistry

Because  $\text{PuF}_6$  is subject to more severe limitations in preparation and handling than  $\text{UF}_6$ , its behavior has been an important part of the development programme. Fifty-gram quantities were prepared when fluorine was allowed to react with  $\text{PuO}_2$  or  $\text{PuF}_4$  at  $500$  to  $550^\circ\text{C}$  [46]. The results show that it can be prepared with 97 to 99% yields in laboratory equipment.

Since in large-scale fluorination of  $\text{PuO}_2$ ,  $\text{PuF}_6$  must be transported from the hot reactor to a condenser, its thermal decomposition rate is important. At some temperatures  $< 500^\circ\text{C}$ , depending on the  $\text{PuF}_6$  to  $\text{F}_2$  ratio, the equilibrium favors formation of fluorine and  $\text{PuF}_4$ . Since decomposition rate decreases with temperature, the amount of decomposition can be minimized by rapidly cooling the effluent gas stream [47]. Significant  $\text{PuF}_6$  thermal decomposition will be limited to sections of the processing system which are above  $150^\circ\text{C}$  [48]. Self-decomposition from  $\alpha$ -radiation will occur at 0.2% per day in the gas phase and 2% per day in the condensed phase [47]. Decomposition will require periodic refluorination of the equipment to recover the deposited  $\text{PuF}_4$ .

Fluorination of the irradiated  $\text{UO}_2$ - $\text{PuO}_2$  in the presence of granular alumina is proposed. Since the alumina is a waste, the nearly complete volatilization of uranium and plutonium is important. Synthetic mixtures of  $\text{UO}_2$ ,  $\text{PuO}_2$ , alumina, and representative inactive fission-product oxides simulating a fluidized bed charge were fluorinated in boats in a tube furnace. The uranium was removed, but the plutonium was retained to some extent by the solids, particularly in the presence of the fission-product elements. In the experiments [49] giving the best results, the first period of the fluorination was carried out at  $450^\circ\text{C}$  with 10 vol % fluorine, 25% oxygen and 65% nitrogen, and the second period of the fluorination at  $550^\circ\text{C}$  was carried out with 75 vol % fluorine and 25% oxygen. In three experiments, when the first period was 2 h and the second 5 h long, residual plutonium averaged  $0.011 \pm 0.005\%$ . In seven experiments, when both periods were 10 h, the residual plutonium averaged  $0.007 \pm 0.001\%$ . The per cent plutonium loss depends also upon the ratio of alumina to  $\text{UO}_2$ - $\text{PuO}_2$  originally charged and the number of times the alumina is re-used before discard. If the fuel is 0.5%  $\text{PuO}_2$  in  $\text{UO}_2$ , and if the weight ratio of  $\text{UO}_2$ - $\text{PuO}_2$  charged to alumina in the fluid bed is 1:1, a retention of 0.007% plutonium in the alumina amounts to a 1.4% plutonium loss for a single use of the alumina, and a loss of 0.5% for threefold use.

Several of the volatile fission product fluorides will be evolved with the  $\text{UF}_6$  and  $\text{PuF}_6$ . The successful decontamination of  $\text{UF}_6$  by distillation was demonstrated on a pilot plant scale [50]. Also  $\text{UF}_6$  is purified commercially by distillation to produce feed for isotope separation [51]. Compounds such as  $\text{TcF}_6$  and  $\text{NpF}_6$  are removed industrially by adsorption on  $\text{MgF}_2$  beds [52].

Although the technology of decontaminating  $\text{UF}_6$  is fairly well developed, mixtures of  $\text{UF}_6$  and  $\text{PuF}_6$  have not been distilled, and work is planned on this problem. A procedure was also studied for separating  $\text{UF}_6$  and  $\text{PuF}_6$  by selective  $\text{PuF}_6$  thermal decomposition in a flow system [53].

In the final step of the proposed process, the  $\text{PuF}_6$ - $\text{UF}_6$  fraction obtained by distillation is contacted with a steam-hydrogen mixture in a fluidized bed. This operation was demonstrated on an engineering scale with  $\text{UF}_6$  alone but without  $\text{PuF}_6$  [54]. The product consists of dense ( $> 9.0$  g/cc) spheroidal  $\text{UO}_2$  particles, which can be further densified by sintering. Investigation of this operation with mixed  $\text{UF}_6$ - $\text{PuF}_6$  will be possible in the ANL pilot plant.

#### Description of ANL plutonium recovery pilot plant

A pilot plant is being constructed to study various steps of the fluidized-bed process using non-irradiated mixtures of  $\text{UO}_2$  containing  $\text{PuO}_2$  and fission-product oxides [32]. The important steps to be studied are fluorination, condensation of the hexafluorides, and conversion of the hexafluorides to oxides. Since data are available on the conversion of  $\text{UF}_6$  to  $\text{UO}_2$ , a thorough study with the mixed oxides may be postponed.

The main process reactor, the fluorinator, is of 3 in diameter and can handle fuel charges of 10 kg or more. The equipment, most of which is constructed of nickel, is housed in two large  $\alpha$ -containment boxes. Sufficient concrete shielding is provided to permit investigation of fission product behavior at  $\gamma$  levels that allow limited direct personnel access. Decladding and distillation equipment may be added later.

### ACKNOWLEDGEMENTS

We wish to acknowledge the contribution of S. Lawroski, M. Levenson, N. Levitz and W. J. Mecham, who have carried major responsibilities; L. Anastasia, M. Baerns, J. Barghusen, E. L. Carls, J. D. Gabor, A. V. Hariharan, J. T. Holmes, R. L. Jarry, C. Johnson, R. W. Kessie, I. Knudsen, J. W. Loeding, G. Manevy, D. Ramaswami, M. J. Steindler, K. S. Sutherland, L. E. Trevorrow, K. S. Turner, G. J. Vogel and R. P. Wagner, all of Argonne National Laboratory; C. B. Bartlett, F. L. Horn, R. Johnson, W. H. Regan, S. J. Wachtel, E. Wirsing and R. H.

Wiswall, of Brookhaven National Laboratory; and M. R. Bennett, J. E. Bigelow, F. N. Browder, D. O. Campbell, W. L. Carter, C. E. Guthrie, R. L. Jolley, S. Katz, S. S. Kirslis, F. G. Kitts, W. H. Lewis, R. B. Lindauer, R. S. Lowrie, J. C. Mailen, S. Mann, R. J. McNamee, L. E. McNeese, F. W. Miles, E. C. Moncrief, E. L. Nicholson, R. G. Nicol, W. W. Pitt, Jr., J. B. Ruch, C. E. Schilling, C. D. Scott, H. F. Soard, S. H. Stanker, J. W. Ullmann, C. L. Whitmarsh and E. L. Youngblood, all of the ORNL Chemical Technology Division. Supervision within that Division is currently F. L. Culler, R. E. Blanco, J. C. Bresee, R. E. Brooksbank, D. E. Ferguson, H. E. Goeller and M. E. Whatley. We also acknowledge the contributions of A. E. Goldman and A. P. Litman, Metals and Ceramics Division, and R. E. Thoma, R. E. Boles, H. A. Friedman and B. J. Sturm, Reactor Chemistry Division, ORNL; P. D. Miller, E. F. Stephan, W. N. Stiegelmeier, L. K. Matson, W. K. Boyd and F. W. Fink, of Battelle Memorial Institute (ORNL Subcontract); and C. C. Littlefield, J. H. Pashley, S. H. Smiley and A. E. Witt, of Oak Ridge Gaseous Diffusion Plant.

### REFERENCES

1. Steunenberg, R. K., and Vogel, R. C., *Reactor Handbook*, 2nd ed., Vol II, Ch 6, 250-310, Interscience Publishers, Inc., New York (1961).
2. Symposium on Volatility Reprocessing of Nuclear Reactor Fuels, Amer. Inst. Chem. Eng. 54th Ann. Mtg., New York, Dec. 2-7, (1961), a. Cathers, G. I., *et al.*, preprint 148; b. Horton, R. W., *et al.*, preprint 149; c. Carr, W. H., *et al.*, preprint 150; d. Strickland, G., *et al.*, preprint 151; e. Schmets, J., *et al.*, preprint 152; f. Heremans, R., and Schmets, J., preprint 153; g. Mecham, W. J., *et al.*, preprint 173; h. Speckaert, P., preprint 174; i. Gens, T. A., preprint 175; j. Regan, W. H., *et al.*, preprint 176; k. Levitz, N. M., *et al.*, preprint 177.
3. *Reactor Fuel Processing*, USAEC Quarterly Literature Review.
4. Cathers, G. I., *Nuclear Sci. Eng.*, 2, 768 (1957).
5. Chem. Technol. Div. Ann. Progr. Rept., June 30, 1962, ORNL-3314.
6. Thoma, R. E. (ed.), ORNL-2548 (1959).
7. Chem. Technol. Div. Ann. Progr. Rept., May 31, 1961, ORNL-3153.
8. Reactor Chem. Div. Ann. Progr. Rept., Jan. 31, 1960, ORNL-2931.
9. Reactor Chem. Div. Ann. Progr. Rept., Jan. 31, 1964, ORNL-3591.
10. Miller, P. D., Stephan, E. F., Boyd, W. K., Stiegelmeier, W. N., and Fink, F. W., BMI-X-247 (1963).
11. Milford, R. P., Mann, S., Ruch, J. B., and Carr, W. H., *Ind. Eng. Chem.* 53, 357 (1961).
12. Smith, V., Bernstein, S., and Golliher, W., Paducah Gaseous Diffusion Plant, private communication.
13. Carr, W. H., *J. Tennessee Acad. of Sci.* (in press).
14. Chem. Technol. Div. Ann. Progr. Rept., May 31, 1963, ORNL-3452.
15. Miller, P. D., *et al.*, BMI-X-269 (1963).
16. Litman, A. P., ORNL-3253 (1962)
17. Unit Operations Section Monthly Prog. Rept., Sept. 1963, ORNL-TM-785.
18. Cathers, G. I., Jolley, R. L., and Soard, H. F., ORNL-3280 (1962).
19. Cathers, G. I., Jolley, R. L., and Moncrief, E. C., *Nuclear Sci. Eng.*, 13, 391 (1962).
20. McNeese, L. E., ORNL-3494 (1963).
21. Katz, S., ORNL-3497 (1963).
22. Katz, S., ORNL-3544 (1964).
23. Bennett, M. R., and Cathers, G. I., ORNL-3596 (1964).
24. Sturm, B. J., Thoma, R. E., and Guinn, E. H., ORNL-3594 (in preparation).
25. Miller, P. D., *et al.*, BMI-X-215 (1963).
26. Miller, P. D., *et al.*, BMI-X-260 (1963).
27. Gens, T. A., and Jolley, R. L., ORNL-2992 (1961).
28. Gens, T. A., *Nuclear Sci. Eng.*, 9, 488 (1961).
29. Reilly, J. J., Regan, W. H., Wirsing, E., and Hatch, L. P., *Ind. Eng. Chem.*, 2, 127 (1963).
30. Reilly, J. J., *et al.*, BNL-663 (1961).
31. Reilly, J. J., *et al.*, BNL-6148 (1961).
32. Chem. Eng. Div. Research Highlights, May 1962-April 1963, ANL-6766.
33. Chem. Eng. Div. Semiann. Rept., July 1-Dec. 31, 1963, ANL-6800.
34. Ramaswami, D., Levitz, N., Holmes, J., and Jonke, A. A., ANL-6829 (1964).
35. Westinghouse Electric Corporation, *The Shippingport Pressurized Water Reactor*, Addison-Wesley Pub. Co. Inc., Reading, Mass. (1958).
36. Regan, W. H., *et al.*, BNL-6195 (1961).
37. Chem. Eng. Div. Summary Rept., January-March 1963, ANL-6687.
38. Chem. Eng. Div. Summary Rept., October-December 1962, ANL-6648.
39. Chem. Eng. Div. Summary Rept., April-June 1963, ANL-6725.
40. (a) *Ultra High Temperature Reactor Experiment (UHTREX) Status Rept. for Four Month Pd. Ending Sept. 20, 1962, LAMS-2782.*  
(b) *UHTREX, Quar. Status Rept., June 20, 1963, LAMS-2933.*
41. *Nuclear Engineering* 8, No. 89, 372 (1963).

42. Horn, F. L., Bartlett, C. B., and Tivers, R. J., BNL-6231 (1962).
43. Strickland, G., Horn, F. L., Johnson, R., and Dwyer, O. E., BNL-470 (T-106) (1957).
44. Quar. Prog. Rept. for April 1-June 30, 1959, BNL-564.
45. Nuclear Eng. Dept. Prog. Rpts.: Jan. 1-April 30, 1963, BNL-799 (S-64); May 1-Aug. 31, 1963, BNL-823 (S-65); Sept. 1-Dec. 30, 1963, BNL-841 (S-60).
46. Chem. Eng. Div. Summary Rept., Oct.-Dec. 1960, ANL-6287.
47. Steindler, M. J., ANL-6753 (August 1963).
48. Fischer, J., Trevorrow, L., and Shinn, W., J. Phys. Chem., 65, 1843 (1961).
49. Jarry, R. L., *et al.*, ANL-6742 (September 1963).
50. Mecham, W. J., *et al.*, Chem. Eng. Prog., 53, (2), 72 (1957).
51. Ruch, W. C., *et al.*, preprint V-52, Nucl. Eng. Sci. Conf., Cleveland, Ohio, April 6-9, 1959.
52. Gollhofer, W. R., Ledoux, R. A., Bernstein, S., and Smith, V. A., 144th Natl. Mtg. Amer. Chem. Soc., Los Angeles, Calif. (1963).
53. Trevorrow, L., Fischer, J., and Riha, J., ANL-6762 (1963).
54. Knudsen, I. E., *et al.*, ANL-6606 (1963).

## ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/250 Etats-Unis d'Amérique

### Procédés de volatilisation des fluorures pour la récupération des matériaux fissiles dans les combustibles nucléaires irradiés

par R. C. Vogel *et al.*

Dans les procédés de volatilisation des fluorures, les matières fissiles contenues dans les combustibles nucléaires irradiés sont transformées en hexafluorures volatils que l'on peut séparer des produits de fission et des autres matériaux par volatilisation. Les avantages possibles sont: *a*) un plus petit nombre d'étapes dans le traitement; *b*) l'utilisation de réactifs peu sensibles aux effets nuisibles des radiations; *c*) l'uranium (hexafluorure d'uranium) sous la forme désirée pour la séparation isotopique; *d*) les déchets radioactifs sous forme solide et d'un volume réduit, et *e*) une protection peu volumineuse. On étudie ces procédés à la fois pour les combustibles très enrichis et peu enrichis.

Dans les procédés par sels fondus pour les combustibles enrichis, le combustible est dissous à 650°C ou à plus basse température dans un mélange de fluorures fondus par passage d'acide fluorhydrique gazeux dans le bain. L'uranium est alors transformé en hexafluorure à 500°C et volatilisé. L'hexafluorure est décontaminé des produits de fission par un cycle de sorption - désorption; on utilise du fluorure de sodium comme absorbant.

Dans une série récente d'essais en pilote chaud, on a récupéré de l'hexafluorure d'uranium très décontaminé. Le meilleur facteur de décontamination individuel (environ  $10^{10}$ ) correspondait au zirconium, le moins bon (environ  $10^8$ ) au ruthénium.

Dans les procédés de volatilisation des fluorures en lit fluide, le combustible irradié est immergé dans un lit d'alumine inerte fluidisée et l'on fait agir des gaz secs sur le combustible. Le lit fluide dissipe la chaleur de réaction. Ce procédé, quand on l'applique à des combustibles enrichis gainés de zirconium ou d'aluminium, comporte les étapes principales suivantes: *a*) De l'acide chlorhydrique réagit avec le zirconium (à environ 400°C) ou l'aluminium. Les chlorures de zirconium ou d'aluminium entrent en réaction avec de la vapeur de eau dans un lit fluide séparé et sont convertis en oxydes. *b*) Les chlorures d'uranium et de

produits de fission restant dans le lit d'alumine sont transformés en fluorures par l'acide fluorhydrique. *c*) Ces fluorures sont ensuite fluorurés et l'hexafluorure d'uranium volatilisé est recueilli dans des pièges froids. *d*) On peut poursuivre la décontamination par distillation ou par les procédés décrits ci-dessus. Ce procédé actuellement est l'objet d'expériences en pilote froid.

On travaille sur le procédé de volatilisation des fluorures en lit fluide pour les combustibles peu enrichis d'oxyde d'uranium gainés de Zircaloy ou d'acier inoxydable. Ces combustibles contiennent du plutonium qui doit être récupéré. Le procédé étudié actuellement comporte les étapes principales suivantes: *a*) L'uranium et le plutonium sont séparés de la gaine. Pour le zirconium, cette séparation a été réalisée à l'échelle pilote avec de l'acide chlorhydrique par formation et volatilisation du tétrachlorure de zirconium. Un procédé possible pour les gaines en acier inoxydable consiste à extraire l'oxyde de la gaine tronçonnée par formation d' $U_3O_8$  en poudre par oxydation du bioxyde. *b*) Les oxydes sont fluorurés par du fluor gazeux à 500°C environ. *c*) On peut utiliser la distillation des hexafluorures pour éliminer les produits de fission et séparer les hexafluorures en hexafluorure d'uranium et en un mélange plus concentré en plutonium. *d*) Le mélange d'hexafluorures de plutonium et d'uranium peut être transformé en oxydes par réaction avec de l'hydrogène et de la vapeur d'eau, et les oxydes transformés à nouveau en combustible nucléaire.

On a prouvé partiellement la validité du procédé à lit fluide à l'échelle pilote en inactif. Les études de laboratoire permettent d'envisager son utilisation pour les combustibles contenant du plutonium. Les installations pour les essais en pilote avec du plutonium et des traces de produits de fission sont en voie d'achèvement.

La méthode en lit fluide a encore prouvé sa souplesse dans la réalisation des réactions gaz - solides en permettant de récupérer l'hexafluorure d'uranium à partir de combustibles à matrice de graphite. Une usine pilote pour appliquer ce procédé aux combustibles à matrice de graphite est en cours de construction.

La technologie des procédés de volatilisation des fluorures est proche du point où l'on pourra commencer les plans d'une installation industrielle pour les combustibles à uranium enrichi. Des études

supplémentaires seront nécessaires pour confirmer les espoirs d'application de ces procédés aux combustibles peu enrichis et contenant du plutonium des réacteurs de puissance.

A/250 США

## Процессы, основанные на летучести фторидов, для извлечения делящегося материала из облученного реакторного горючего

Р. К. Фогель *et al.*

В процессах, основанных на различной летучести фторидов, делящийся материал в отработанном ядерном горючем превращают в летучие гексафториды, которые можно отделить от продуктов деления и других материалов с помощью испарения (возгонки). Возможными преимуществами этого процесса являются следующие: *a)* меньшее количество ступеней обработки, *b)* использование реактивов, менее чувствительных к вредному воздействию облучения, *c)* урановый продукт (гексафторид урана) получается в виде, необходимом для разделения изотопов, *d)* радиоактивные отходы получают в твердом виде и малом объеме, *e)* необходимость в небольшом защищенном пространстве. Эти процессы разрабатываются для горючего с высоким и низким обогащением.

В процессах для обогащенного горючего с использованием расплавленных солей горючее растворяют при  $650^{\circ}\text{C}$  или ниже в смеси расплавленных фторидов путем пропускания фтористого водорода через расплав. Затем уран фторируется до гексафторида урана при  $500^{\circ}\text{C}$  и возгоняется. Гексафторид очищается от продуктов деления с помощью цикла сорбция — десорбция с использованием в качестве поглотителя фторида натрия.

Недавно в ряде экспериментов, проведенных на горячих опытных установках, был извлечен гексафторид урана высокой степени очистки. Наивысший коэффициент очистки (около  $10^{10}$ ) был получен для циркония, а самый низкий — для рутения (около  $10^8$ ).

В процессах, основанных на различной летучести фторидов с кипящим слоем, отработанное горючее погружается в слой ожигенной инертной окиси алюминия, а сухие газы вступают в реакцию с горючим. Кипящий слой рассеивает тепло реакции. В применении к обогащенному циркониевому или алюминиевому горючему этот процесс имеет следующие основные ступени: *a)* хлористый водород вступает в реакцию либо с цирконием (приблизительно около  $400^{\circ}\text{C}$ ), либо с алюминием. Хлориды циркония или алюминия превращаются в окислы в отдельном кипящем слое за счет реакции с паром; *b)* хлориды урана и продукты деления, остающиеся в слое из окиси алюминия, превра-

щаются во фториды под действием фтористого водорода; *c)* фториды затем фторируются, а испарившийся гексафторид урана собирают в холодных ловушках; *d)* дальнейшую очистку можно осуществить с помощью дистилляции или методов, описанных выше. В настоящее время этот метод демонстрируется в холодных экспериментах на ползаводских установках.

Проводится работа по процессам, основанным на различной летучести фторидов, в кипящем слое для горючего из двуокиси урана низкого обогащения в оболочке из циркалоя или нержавеющей стали. Это горючее содержит плутоний, который следует извлечь. Настоящий процесс имеет следующие ступени: *a)* уран и плутоний отделяют от оболочки. В случае циркония это разделение было проделано в технических масштабах с помощью хлористого водорода путем образования и выделения (испарения) тетрафторида циркония. Возможный способ удаления оболочки из нержавеющей стали состоит в удалении окиси из срезанной (измельченной) оболочки за счет образования порошкообразной  $\text{U}_3\text{O}_8$  путем окисления двуокиси; *b)* окислы фторируются газообразным фтором приблизительно при  $500^{\circ}\text{C}$ ; *c)* дистилляцию гексафторидов можно использовать для удаления продуктов деления и разделения гексафторидов на гексафторид урана и смесь с большей концентрацией плутония; *d)* смесь гексафторидов плутония и урана можно перевести в окислы за счет реакции с водородом и паром, из которых затем можно снова изготовить реакторное горючее.

Процесс с кипящим слоем был частично продемонстрирован в инженерных масштабах на нерадиоактивных материалах. Исследования в лабораторных масштабах показывают перспективность применения этого процесса к горючему, содержащему плутоний. В настоящее время заканчивается оборудование для демонстрации процесса в ползаводских масштабах с использованием плутония и индикаторных количеств продуктов деления.

Большие возможности метода кипящего слоя для осуществления реакций между газообразным и твердым веществом были продемонстрированы при извлечении гексафторида урана из горючего в графитовой матрице. В настоящее время строится ползаводская установка, которая демонстрирует возможность применения этого процесса для горючего в графитовой матрице.

Технология процессов, основанных на различной летучести фторидов, приближается к той стадии, когда уже можно будет начать конструирование установки в промышленных масштабах для горючего из обогащенного урана. Для подтверждения перспективности применения этих схем для горючего энергетических реакторов низкого обогащения, содержащего плутоний, необходима дополнительная разработка.

A/250 Estados Unidos de América

## Volatilización de fluoruros para la recuperación de material fisionable procedente de combustibles nucleares irradiados

por R. C. Vogel et al.

En los procesos de volatilización de fluoruros, las sustancias fisionables presentes en los combustibles nucleares agotados se convierten en hexafluoruros volátiles que pueden separarse de los productos de fisión y otros materiales por volatilización, con las siguientes posibles ventajas: *a)* tratamiento con menor número de etapas; *b)* empleo de reactivos poco susceptibles de deterioración por las radiaciones; *c)* obtención de un producto (hexafluoruro de uranio) en forma apropiada para la separación isotópica; *d)* desechos radiactivos sólidos y de escaso volumen; *e)* poco espacio para el blindaje. Estos procesos se están investigando para aplicarlos a los combustibles sea cual fuera su grado de enriquecimiento.

En los procesos a base de sales fundidas para combustibles enriquecidos, el combustible se disuelve a una temperatura de 650°C, o inferior, en una mezcla de fluoruros fundidos por la que se hace burbujear fluoruro de hidrógeno. El uranio se convierte en hexafluoruro a 500°C y se volatiliza; del hexafluoruro se separan los productos de fisión por un procedimiento de sorción – desorción que utiliza fluoruro de sodio como absorbente.

En una reciente serie de experimentos realizados en planta piloto de elevada actividad, se recuperó hexafluoruro de uranio considerablemente descontaminado. El factor individual de descontaminación más alto fue el correspondiente al zirconio ( $10^{10}$ , aproximadamente) y el más bajo el del rutenio ( $10^8$ , aproximadamente).

En el proceso de volatilización de fluoruros en lecho fluidificado, el combustible agotado se sumerge en un lecho de óxido de aluminio inerte y se le hace reaccionar con gases secos; el lecho fluidificado disipa el calor de reacción. Este proceso, cuando se aplica a combustibles enriquecidos que contienen zirconio o aluminio, consta de las principales etapas siguientes: *a)* el cloruro de hidrógeno reacciona con el zirconio (a unos 400°C) o con el aluminio y los cloruros se convierten en los óxidos correspondientes por reacción con vapor de agua en un lecho fluido separado; *b)* los cloruros de uranio y de los productos de fisión que permanecen en el lecho de óxido de aluminio se convierten en fluoruros por acción del fluoruro de hidrógeno; *c)* estos fluoruros se tratan seguidamente con

flúor y el hexafluoruro de uranio volatilizado se recoge por condensación; *d)* para obtener un mayor grado de descontaminación, puede recurrirse a la destilación o a los procedimientos antes descritos. Este proceso se experimenta actualmente en una planta piloto inactiva.

Se está investigando el proceso de volatilización de fluoruros en lechos fluidificados para combustibles de dióxido de uranio poco enriquecidos, con revestimiento de Zircaloy o de acero inoxidable, que contienen plutonio que ha de recuperarse. En su forma actual, el proceso comprende las siguientes etapas principales: *a)* la separación del uranio y plutonio del revestimiento que, en el caso del zirconio, se ha practicado en escala industrial con cloruro de hidrógeno por formación de tetracloruro de zirconio y volatilización del mismo; un procedimiento posible para el acero inoxidable consiste en separar el óxido de la vaina cortada mediante la formación de  $U_3O_8$  en polvo por oxidación del dióxido; *b)* los óxidos se tratan con flúor gaseoso a unos 500°C; *c)* los hexafluoruros pueden destilarse para eliminar los productos de fisión y para desdoblar los primeros en hexafluoruros de uranio y en mezcla más rica en plutonio; *d)* la mezcla de hexafluoruros de plutonio y de uranio puede convertirse por reacción con hidrógeno y vapor de agua en los óxidos correspondientes, a partir de los cuales puede volverse a elaborar el combustible.

Se han realizado parcialmente demostraciones prácticas del proceso de lecho fluido a escala industrial utilizando materiales no radiactivos, y los estudios realizados a escala experimental muestran que es posible aplicarlo a los combustibles que contengan plutonio. Se está terminando de construir una planta piloto para demostraciones prácticas con plutonio y trazas de productos de fisión.

Además, al recuperar el hexafluoruro de uranio de los combustibles con matriz de grafito, se ha demostrado que es posible adaptar el método del lecho fluido para llevar a cabo reacciones entre gases y sólidos. En la actualidad se está construyendo una planta piloto para aplicar este proceso a combustibles con matriz de grafito.

La tecnología del proceso de volatilización de fluoruros se encuentra en una etapa que pronto permitirá la construcción de una planta a escala industrial para el tratamiento de combustible de uranio enriquecido, pero serán necesarias nuevas investigaciones para confirmar las prometedoras perspectivas de aplicación de estos procedimientos a los combustibles poco enriquecidos que contienen plutonio de reactores de potencia.



# Pyrometallurgical and pyrochemical fuel processing

By L. Burris, Jr.,\* K. M. Harmon,\*\* G. E. Brand,\*\*\* E. W. Murbach,\*\*\* and R. K. Steunenberg\*

Simplified high temperature processes are being developed at a number of atomic energy installations in the United States with the objective of minimizing the cost of recycling fuels discharged from power reactors. Lower costs are expected to result from rapid recycle of the fuel and a consequent reduction in fuel inventory, a minimum of chemical conversion steps, small solution volumes and resultant compact equipment, direct production of solid wastes, decrease in criticality problems because of the absence of aqueous solutions, and possible retention of valuable alloying agents in certain fuels. Because of these characteristics, pyrometallurgical and pyrochemical processes are particularly suited to use in a small plant located at the reactor site.

The major objectives of these processes are repair of radiation damage and restoration of fuel reactivity. Removal of fission products is often just sufficient to maintain satisfactory nuclear and metallurgical properties of the fuel. Because of the high residual activity levels, remote refabrication of fuel elements is required. This is not considered to be a serious disadvantage because the concentrations of radioactive isotopes of fissionable and fertile materials would increase in extensively recycled fuel to an extent that would preclude direct handling of the fuel material even if fully decontaminated from fission products.

## EBR-II FUEL CYCLE FACILITY AND ASSOCIATED PROCESSES

The concept of a close-coupled reactor and processing plant is typified by Argonne's EBR-II complex (Second Experimental Breeder Reactor), which includes a fuel processing plant [1] known as the Fuel Cycle Facility (Fig. 1). When available, discharged fuel which has been cooled about 15 days will be disassembled, processed, refabricated, and reassembled into reactor core sub-assemblies, all by remote operations [1]. This reactor system will be the first to operate on a closed fuel cycle and therefore will be the first for which problems inherent in continued fuel recycle, such as build-up of heavy isotopes, can be assessed. An enriched uranium alloy (46 wt %  $^{235}\text{U}$ ) containing

5 wt % fission (noble metal fission products in the following weight per cents: molybdenum, 2.5; ruthenium, 2.0; rhodium, 0.26; palladium 0.19; zirconium, 0.1; and niobium, 0.01) will be used in the initial EBR-II core loading.

A number of pyrometallurgical processes will be demonstrated in the EBR-II Fuel Cycle Facility. Melt refining, the furthest developed pyrometallurgical process, will be initially employed for recovery of discharged EBR-II fuel [1]. EBR-II fuel pins (0.144 in diam. by 14 in long) will be reformed from refined fuel material by injection casting [2], a procedure in which molten fuel is forced by gas pressure into precision-bore Vycor (commercial silica) tube moulds.

Highly radioactive fuel will be exposed in the annular processing cell (Fig. 1), which has a volume of 65000 ft<sup>3</sup>. To prevent oxidation of the fuel, an argon atmosphere is maintained within this cell. Those operations in which the fuel will not be exposed to the surrounding atmosphere will be conducted in the rectangular cell in an air atmosphere. In initial operations, the rate of air in-leakage into the annular argon-atmosphere cell has been only 0.005 ft<sup>3</sup>/min, well within the design specification of 0.01 ft<sup>3</sup>/min. Oxygen and water concentrations have easily been maintained below 50 ppm by an auxiliary purification system. Nitrogen is not removed from the argon, but because a portion of the gas is regularly replaced with pure argon in connection with operation of material transfer locks, the nitrogen concentration is expected to reach an equilibrium value of less than 5 vol %.

In addition to being leak-tight, the cell walls have been found to provide adequate and reliable shielding. Thus, operation of the facility awaits only the completion of equipment installation and check-out.

## Melt refining

Melt refining is a process in which most of the fission product elements are removed from molten fuel by volatilization and by selective oxidation reactions. Prior to melt refining, the stainless steel cladding (10-mill thick) and most of the sodium used as a thermal bond are removed mechanically from the fuel pins, which are then chopped into approximately two-inch lengths for charging into a lime-stabilized zirconia crucible. After the pins have been melted, the melt is liquated for one to three hours at 1400°C, and then poured into a mould. On the full plant scale of 10 kg

\* Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois.

\*\* Hanford Atomic Products Operation, Richland, Washington.

\*\*\* Atomics International, Canoga Park, California.

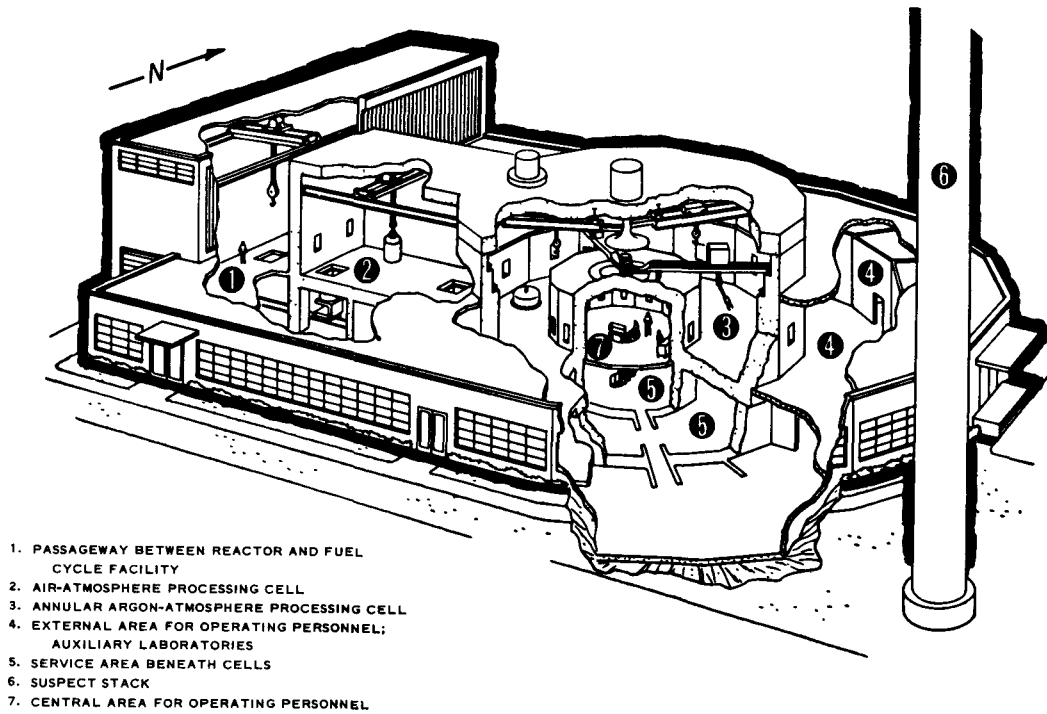


Figure 1. Cutaway view of EBR-II Fuel Cycle Processing Facility

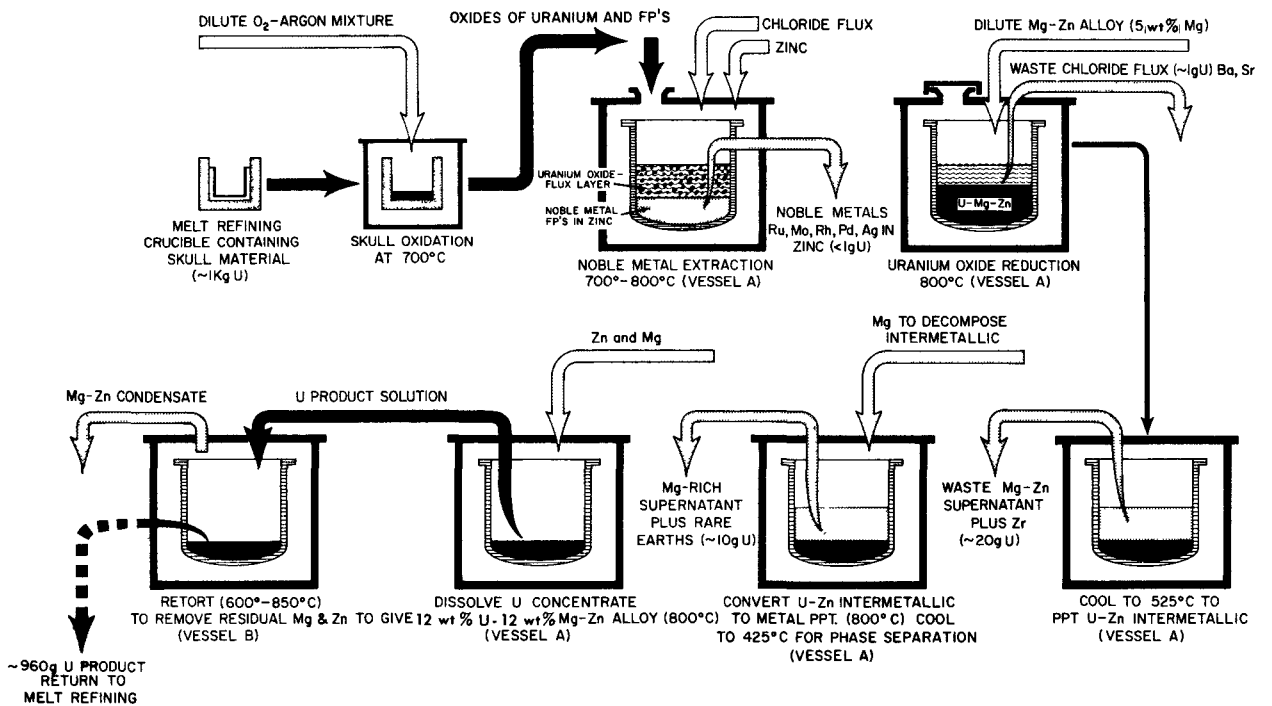


Figure 2. EBR-II Liquid Metal Process for reclamation of melt refining skulls

of fuel, the ingot yields for unirradiated fuel material have ranged between 90 and 95%. Condensable fission products that are volatilized (mainly cesium and iodine) are collected in a moulded porous cup or "fume trap" composed of amorphous alumina-silica fibres and inverted over the crucible. Fission product gases released to the argon atmosphere of the furnace are passed through a charcoal trap to remove traces of iodine, stored to allow decay of 5.3-day xenon, and then released to the atmosphere through the suspect stack (Fig. 1) under controlled dispersal conditions. The electropositive fission products, such as yttrium, the rare earths, strontium, and barium, react with the zirconia crucible to form oxides which deposit along the wetted crucible surfaces. In recent high activity level experiments [3] made with EBR-II-type fuel irradiated to burn-ups of up to 18000 MWd/tU (megawatt days/metric ton of uranium), fission product removals (%) were as follows: rare earths and yttrium, 97 to 99+; barium and strontium, 99+; cesium, 99+; iodine, 99+; tellurium, 95 to 99+; zirconium, 9 to 28; molybdenum and ruthenium, 0.

About 10000 curies of iodine-131 activity will be present in 10 kg of 15-day-cooled EBR-II fuel having a burn-up of 20000 MWd/tU. Laboratory experiments with both highly irradiated fuel and uranium-fission alloy spiked with iodine activity have shown that about 99% of the fission product iodine will collect on the fume trap and the upper surfaces of the crucible, apparently as condensed cesium iodide. Less than 0.01% of the iodine has appeared in the furnace off-gases.

In melt refining studies with uranium-fission-plutonium alloys, essentially no selective plutonium removal from the fuel alloy occurred. As a possible modification of the current process, melt refining of uranium-fission-plutonium alloys beneath a molten chloride flux has been examined briefly. It appears that excellent removal of the electropositive fission products by selective oxidation and extraction into the flux can be achieved, along with high recoveries (>98%) of the uranium and plutonium.

#### Skull reclamation process

After a melt refining operation, a residue or "skull" composed of the oxide dross and some unpoured metal (about 5 to 10% of the charge) remains in the crucible. An auxiliary process employing liquid metal solvents (Fig. 2) will be used to recover and purify uranium contained in the skull [4]. Since melt refining does not remove noble metal fission products such as molybdenum, ruthenium, and zirconium from the fuel, these are largely removed from the small sidestream of fuel that passes through the skull reclamation process in order to maintain their concentrations in the bulk fuel material at nearly constant values.

The skull material is first oxidized to convert it to a free-flowing oxide which is poured from the crucible. The remainder of the process consists of: (a) selective extraction of the relatively noble fission product elements into zinc from a suspension of the skull oxides

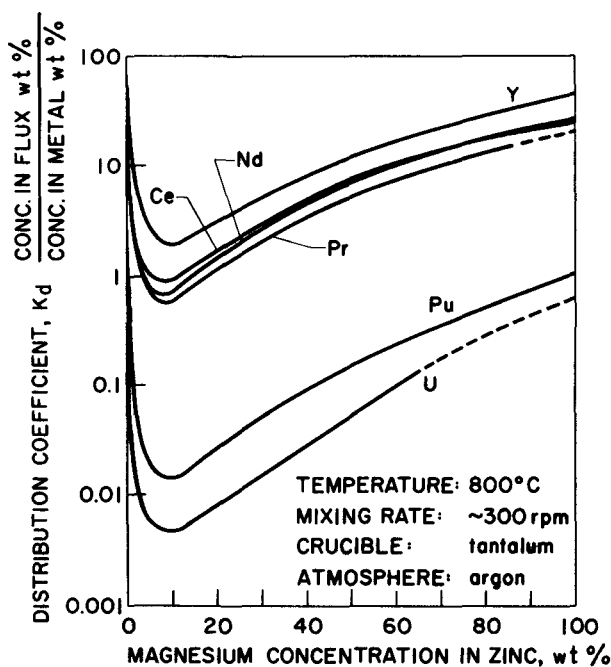


Figure 3. Distribution of selected elements between zinc-magnesium alloys and magnesium chloride

in a molten halide salt, (b) reduction of the uranium oxides by, and dissolution of the uranium in, a magnesium-zinc solution, (c) precipitation of uranium, first as approximately  $UZn_{12}$  out of the magnesium-zinc solution, and then as uranium metal, with the supernatant magnesium-zinc solutions being discarded after each precipitation, (d) dissolution of the uranium product in a magnesium-zinc solution, and (e) transfer of this solution to a second vessel where the solvent metals are vaporized.

Several batches of skull oxide will be processed together. In current pilot plant operations at a scale of 1.5 kg of uranium, which is approximately one-third of full plant scale, all the steps between oxidation and retorting are conducted in a single tungsten crucible (13 in od by 19 in high). Liquid salt and metal solutions are transferred from the crucible through a transfer tube by gas pressure. Because tungsten is not easily machinable, auxiliary items such as agitators and transfer tubes are fabricated from a molybdenum-30% tungsten alloy. The retorting operation will be conducted in a beryllia crucible.

Pilot plant and laboratory-scale runs have shown uranium recoveries to be about 95%. Since less than 10% of the total discharged EBR-II fuel is diverted through the skull reclamation process, yields of 95% are adequate and result in over-all uranium recoveries of 99.5%. The fission product removals which have been achieved (rare earths, 90%; ruthenium, 80%; molybdenum, 90%; palladium, >99%; zirconium, 75%; barium, >99%; and strontium, >99%) are sufficient to maintain the desired concentrations of the fission alloying elements in the EBR-II fuel.

The process for reclamation of melt refining skulls, although specialized in its present application, has

considerable potential since it can accommodate metal, oxide, and carbide fuels. It is, however, limited to uranium fuels, since it is incapable of effecting separation of plutonium from rare earth fission products, a separation which is required for plutonium bearing fuels.

#### Blanket process

The objective of the process for the EBR-II natural uranium blanket material is to concentrate the plutonium from about 1 wt % in discharged material to at least 40 wt % in uranium so that it may be used for enrichment of future plutonium core loadings of EBR-II or other reactors. In the blanket process [1,5], blanket material is dissolved at 800°C in a 12 to 14 wt % magnesium-zinc alloy to produce a 12 to 14 wt % uranium solution. Most of the uranium is then precipitated from solution by increasing the magnesium concentration to approximately 50 wt % and cooling the solution to about 400°C. The plutonium-bearing supernatant phase is then removed. The concentrations of plutonium and uranium in the 50 wt % magnesium-zinc product solution are about 0.08 and 0.04 wt % respectively. The solution is then concentrated to between 1 and 10 wt % plutonium by evaporating most of the magnesium and zinc, and the concentrate is fed into the core fuel cycle for enrichment of the fuel.

The blanket process has been demonstrated up to the evaporation of the plutonium product solution in a series of laboratory-scale runs. In these runs, the percentage of plutonium separated from the bulk uranium (which could be recycled) varied between 92 and 100, and the ratio of plutonium to uranium in the product solution (prior to evaporation) was such that the plutonium concentration in uranium would have been between 44 and 70 wt %.

#### LIQUID METAL PROCESSES FOR URANIUM-PLUTONIUM FUELS

Other processes utilizing liquid metal solvents for the recovery of uranium and plutonium from fast breeder reactor cores have also been under development [5]. The separation of fission products from uranium and plutonium is effected by equilibration of the fuel constituents between liquid metal and molten salt solvents. In a typical process, a metallic fuel clad with refractory metal would be chopped and added to liquid zinc, which would dissolve the uranium, plutonium, and most of the fission products. The uranium, plutonium, and more reactive fission products would then be extracted from the zinc by oxidation with zinc chloride in a molten chloride solvent. The noble metal fission products and the cladding would remain in the zinc, which would be discarded. Next, the uranium and plutonium would be extracted from the salt by selective reduction with a cadmium-zinc-magnesium alloy, leaving yttrium, the rare earths, strontium, barium, and the other electropositive fission products in the salt. Finally, the uranium and

plutonium would be recovered by vacuum distillation of the liquid metal solvent.

In the rare earth extraction step,  $MgCl_2$  is the oxidizing agent, magnesium the reducing agent. These are diluted by other salts and metals: the  $MgCl_2$  by alkali metal chlorides to lower the melting point of the salt phase, and the magnesium by zinc, cadmium, or both to lower the activities of uranium and plutonium in the metal phase. Distribution coefficients of pertinent elements between molten  $MgCl_2$  and magnesium-zinc solutions at 800°C are shown in Fig. 3. On the basis of these distribution data, about four stages would be required to remove 95 % of the rare earth fission products with a plutonium recovery of 99 %. A long-range effort has been started on the development of countercurrent extraction techniques for liquid metals and molten salts.

Refractory metals such as tungsten or tantalum are required to contain zinc-magnesium solutions at temperatures in the neighbourhood of 800°C. By including cadmium in the solution, both the temperature and corrosion rate are reduced to an extent that stainless steel may be a satisfactory container material. Distribution coefficient measurements and determinations of the solubilities of uranium and plutonium in this ternary solvent have indicated that processing could be done at temperatures of 500°C or lower.

Up to the present time the primary emphasis in this process has been on metallic fuels. However, it appears that oxide or carbide fuels could also be accommodated. For example, oxides could be subjected to the noble metal extraction and reduction procedures of the skull reclamation process, followed by the molten salt extraction of rare earths from uranium and plutonium in the liquid metal solution. Carbide fuels could be oxidized and processed by the same procedure. The direct decomposition of uranium carbide by molten salts to form uranium chlorides and by liquid zinc to form metallic uranium solutions has also been demonstrated.

#### HANFORD SALT CYCLE PROCESS

At Hanford, a closed-cycle process using a molten chloride solvent and given the name *Salt Cycle* is being developed in connection with the Plutonium Recycle Programme (PRP). This process is designed to handle mixed  $PuO_2-UO_2$  fuels and to produce reactor-grade  $UO_2$ ,  $PuO_2$ , or  $PuO_2-UO_2$  solid solutions. It is comprised of these operational steps: (a) mechanical de-cladding of the fuel, (b) oxidation in air (at about 450°C) to convert the  $UO_2$  to  $U_3O_8$ , thus powdering the fuel and making for easy dissolution, (c) dissolution of the oxides in a chloride salt melt by reaction with an anhydrous mixture of HCl and chlorine, (d) recovery of the plutonium and uranium in the desired forms, and (e) clean-up and preparation of the melt for reuse with the following batch of feed.

A number of chloride salt systems have been investigated. An equimolar LiCl-KCl system (mp 460°C) is currently favoured for operation in the temperature range of 530-600°C.

Dissolution of the fuel can be accomplished with either gaseous HCl or chlorine. However, a mixture of the two seems to give the best results in terms of dissolution rate and final oxidation state of the uranium and plutonium. Use of gaseous HCl alone converts  $U_3O_8$  to a mixture of uranium(IV) and uranyl(VI) chlorides, and  $PuO_2$  to plutonium(III) chloride. With chlorine in the sparge gas, uranyl(VI) chloride ( $UO_2Cl_2$ ) and a mixture of plutonium(III) and plutonium(IV) chlorides are produced. As yet, little is known about the behaviour of the fission products during the dissolution process except that antimony, ruthenium, iodine, and zirconium are evolved from the system in the off-gas.

Once dissolution has been completed, the processing sequence and conditions can be arranged to recover from the melt the products required by the over-all fuel cycle. A favoured process scheme calls for removal of part of the uranium as a by-product, to be discarded or diverted to some use outside this particular fuel cycle, in order to increase the plutonium/uranium ratio in the melt prior to succeeding steps.  $PuO_2$  and  $UO_2$  may then be co-deposited as a mixture of oxides which are enriched in  $PuO_2$ . Deposition of  $UO_2$  from the melt is readily achieved by an electrolytic operation in which uranyl(VI) chloride is reduced to  $UO_2$  on a graphite cathode [7-9]. Electrolytic  $UO_2$  produced under properly controlled conditions is crystalline (crystal densities greater than 99 % of theoretical), is nearly stoichiometric (oxygen/uranium ratio of 2.0 to 2.001) and can be easily crushed to yield oxide grains which are well suited for fuel element fabrication by vibratory compaction. Decontamination factors of 50-100 and 1000-2000 can be achieved in this operation for plutonium and the rare earths respectively. Little decontamination is obtained from fission products such as zirconium, whose chlorides may undergo a metathesis-type reaction with the deposited  $UO_2$ . By proper control, electrolytic  $UO_2$  can be produced with lithium and potassium contents of less than 50 ppm and a chloride content of less than 10 ppm.

Production of reactor grade  $UO_2$  which is essentially free of plutonium requires maintenance during the electrolysis of a cell atmosphere that is oxygen and water free. By a slight change in conditions, i.e., use of an oxygen-chlorine sparge during electrolysis, solid solutions of  $PuO_2$  in  $UO_2$  can be produced [10]. These materials are crystalline and dense, and have been made with as much as 35 wt %  $PuO_2$ . Rare earth removals have thus far been relatively low when  $PuO_2$  and  $UO_2$  are deposited together, rare earth decontamination factors being in the range of 3-25 (plutonium basis).

By another variation in the process, a unique form of  $PuO_2$ , a finely divided, black, crystalline material with a bulk density of about 6 g/cm<sup>3</sup>, can be precipitated. The precipitation is accomplished by treatment of the melt with an oxygen-chlorine sparge, using a higher temperature than is used for the electrolytic co-deposition of  $PuO_2$  and  $UO_2$ . Very good

separation of the plutonium from uranium is achieved along with rare earth decontamination factors of 100-200.

Development of the Salt Cycle process has been carried to the point that successful engineering-scale (100 pounds  $UO_2$  per batch) studies of the oxide dissolution and  $UO_2$  electrodeposition steps have been made with unirradiated fuel. Hot-cell runs are currently being made with 25-pound lots of irradiated  $UO_2$ - $PuO_2$  fuels from the Plutonium Recycle Test Reactor. The experience thus far indicates that the process can be engineered for irradiated fuels and that it can be operated successfully.

### AIROX PROCESS

The AIROX (Atomics International Reduction Oxidation) process for  $UO_2$  fuels [11] is based on the oxidation of  $UO_2$  to  $U_3O_8$  with oxygen and reconversion to  $UO_2$  by reduction with hydrogen. The reactions are:  $3UO_2 + O_2 \xrightarrow{\sim 400^\circ C} U_3O_8$  and  $U_3O_8 + 2H_2 \xrightarrow{\sim 600^\circ C} 3UO_2 + 2H_2O$ . The oxide is converted to a powder by the 30 % volume increase occurring during oxidation.

The oxidation step is used to remove oxide fuel from cladding. Fuel rods are punctured at 3-cm intervals along the length and exposed to oxygen at 400°C. The increase in volume causes the cladding to split, allowing the oxides to fall free. The declad material is then reduced to  $UO_2$  by hydrogen and blended with enriched  $UO_2$  to restore nuclear reactivity. By repeating the oxidation-reduction treatment three times, a material with excellent sintering properties is produced. Densities of pellets prepared from this material are consistently above 95 % theoretical. Virtually all the xenon, krypton, iodine and cesium and appreciable amounts of tellurium are removed, but little or no removal of plutonium or rare earths occurs. Ruthenium can be removed by one oxidation above 725°C. When the process was tested on one-metre sections of stainless steel-clad, unirradiated  $UO_2$  and on 8-inch lengths of stainless steel clad  $UO_2$ , irradiated to 20000 MWd/tU [12], over 99.9 % of the fuel was removed from the cladding in two to three hours. Periodic tapping during oxidation aided removal. Samples of the declad materials dissolved over 20 times more rapidly in nitric acid than the materials as received, indicating a possible use of the process as a head-end treatment for aqueous reprocessing.

A series of kilogram-scale experiments was carried out to study the physical and chemical effects of fission product elements that accumulate during repeated recycle of the fuel [13]. A reactor cycle was simulated by the addition of fission (oxides of stable isotopes of representative fission products) to the  $UO_2$ . The fission mixture contained oxides of barium, cerium, cesium, lanthanum, molybdenum, niobium, neodymium, praseodymium, ruthenium, samarium, strontium, yttrium and zirconium in the approximate ratios found in discharged thermal reactor fuel. Fission was added to  $UO_2$  powder to a concentration of 2 wt %

(simulating a burn-up of 20000 MWd/tU) and the mixture was cold pressed and sintered in hydrogen at 1000°C. The resultant pellets were then carried through three oxidation-reduction cycles, after which another 2 wt % fission was added. The process was repeated until five cycles, simulating a total burn-up of 100000 MWd/tU, were completed. The increase in the fission concentration had no significant effect on the chemical reactivity of the oxide mixture and appeared to improve its sintering properties. The densities of the pellets prepared from the material simulating higher burn-ups were from 97 to 99 % of theoretical. In a small-scale experiment with highly irradiated fuel (20000 MWd/tU) made to determine the refabricability of highly irradiated UO<sub>2</sub> fuel, an average pellet density of 94 % of theoretical was obtained [12].

No equipment or processing problems have been encountered which would prevent further scale-up of the process. Fuel cycle cost studies which were made for a 1000 MW(e) complex (a boiling water reference reactor) and for a fuel burn-up of 15000 MWd/tU indicated an economic advantage for the AIROX process as compared with aqueous processing [11].

#### PROCESSES FOR CARBIDE FUELS

Three methods for reprocessing uranium carbide fuels are being investigated at Atomics International. One process is oxidation-carbothermic reduction, another a nitride-carbide cycle, and the third is fused salt electrolysis.

##### Oxidation-carbothermic reduction process

In this process, uranium monocarbide is converted to an oxide and reconverted to the carbide by reaction with carbon at elevated temperatures in vacuum. Oxidation rates of UC have been measured in air, oxygen, and CO<sub>2</sub> using a thermobalance [14,15]. In oxygen, at pressures from 5 to 700 mm, ignition (rapid weight gain) of *reactive*\* UC occurred at 275 to 325°C. Initial (linear) rates of weight gain were as high as 34 mg/min g. In air, ignition took place at about 350°C with initial rates of weight gain of 1.5 to 2.5 mg/min g. In CO<sub>2</sub> below 525°C, UC oxidized according to a first order rate equation. Rate constants ranged between  $1.3 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  at 500°C and  $4.4 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$  at 375°C.

The carbothermic reduction of UO<sub>2</sub> was studied at temperatures above about 1500°C in vacuum [16]. A mixture of UO<sub>2</sub> and ball-milled graphite (pelletized in some experiments with an acrylic binder) was heated in a molybdenum crucible in a vacuum induction furnace. Reaction rates were determined by measuring the carbon monoxide evolved. Carbon analyses indicated that the reaction products, some of which had been arc-melted, were within 0.1 wt % of theoretical (4.80 wt %) for the powder mixtures and ranged from

4.55 to 4.80 wt % for the pellets. The reaction rates were correlated by the second order rate equation:  $Kt = x/(1-x)$ , where  $x$  is the fraction of the reaction completed and  $K$  is the rate constant ( $\text{h}^{-1}$ ). The rate constants for both pellets and powders increased from  $0.57 \text{ h}^{-1}$  at 1330°C to  $40 \text{ h}^{-1}$  at 1680°C. An Arrhenius plot of these data yielded an activation energy of 73.5 kcal/mole. Heusler's data [17] for the equilibrium pressure of CO over UO<sub>2</sub>-carbon mixtures give a theoretical activation energy of 87 kcal/mole.

Fission product removals during the carbothermic reduction process were: Cs and Sr, 97-99 %; Ce and rare earths, 15-70 %; and Ru, ~0%, over the temperature range 1560 to 1940°C.

##### Nitride-carbide process

In this process, UC reacts with nitrogen at about 900°C to form a mixture of U<sub>2</sub>N<sub>3</sub> and carbon. Heating this mixture above 1500°C in vacuum reverses the reactions.

Rate-of-weight-gain data of *reactive* UC were obtained in a thermobalance as a function of nitrogen pressure and were correlated by the pseudokinetic equation,  $3/4 Kt = (1-x)^{-3} - 1$ , which corresponds to a reaction of 7/4 order [18]. Rate constants as a function of temperature for 200 mm of nitrogen pressure are:

°C	K	°C	K
550	$0.044 \times 10^{-2}$	900	$1.112 \times 10^{-2}$
650	$0.323 \times 10^{-2}$	950	$1.307 \times 10^{-2}$
750	$0.934 \times 10^{-2}$	1000	$0.80 \times 10^{-2}$
850	$1.680 \times 10^{-2}$	1050	$0.514 \times 10^{-2}$

An Arrhenius plot of these data shows a slope reversal above 900°C, indicating a change in reaction mechanism. The low temperature data give an activation energy of 32 kcal/mole. Over the range 10 mm to 600 mm nitrogen, the slope of a plot of  $\log P$  versus  $\log K$  is 3/4.

Kinetics of the reconversion of the U<sub>2</sub>N<sub>3</sub> to UC were studied at temperatures up to 1645°C in a high temperature thermobalance [19]. The reaction appears to go in two steps: (a) loss of nitrogen to form UN, and (b) reaction with carbon to produce UC. The weight loss curves are essentially linear until the composition UN is reached. An Arrhenius plot of these linear rates gives an activation energy of 90 kcal/mole for this step. Chemical and X-ray analyses of mixtures show that UN and carbon were products of the first step. The second step, formation of UC with evolution of nitrogen, follows a parabolic rate law with an activation energy of 31 kcal/mole. Nitrogen was almost completely removed from samples containing more than the stoichiometric amount of carbon (4.80 wt %). Some fission product removal occurs during denitriding between 1700 and 1950°C, namely, cesium and strontium, 90-99 %; cerium, 19-60 %; rare earths, 39-75 %; zirconium-niobium, 1-15 %.

##### Molten salt electrolysis

In this process, uranium monocarbide is dissolved anodically in a salt bath composed of LiCl-KCl

\* Material which has been exposed to moist laboratory air. Freshly arc-melted UC oxidizes quite slowly below ~600°C.

eutectic [20]. Uranium goes into solution, probably as uranium(III) chloride, and is deposited as metallic dendrites on a molybdenum cathode. Three runs with a salt bath initially composed of 10 wt %  $UF_4$  in the LiCl-KCl eutectic and purified by sparging with chlorine and by scavenging impurities with uranium shavings gave current efficiencies of 51 to 60 %. With less carefully purified salt baths, the current efficiency was as low as 7 %. After a suitable deposit is obtained, the cathode is lifted out of the salt bath, cooled in argon, and then transferred to a container of hot mercury. The uranium deposit dissolves readily and the occluded salt floats to the surface. The salt phase is separated by decantation and the mercury is vaporized in a propane atmosphere. Mercury removal is complete at 550°C. As the mercury is removed, UC forms, as shown by X-ray diffraction, by reaction of uranium with the propane.

Decontamination factors in an experiment with irradiated UC were as follows: strontium and barium,  $10^3$ - $10^4$ ; rare earths and ruthenium,  $10^2$ - $10^3$ ; cerium 50-85; zirconium, 1-2. Although the electrolytic process provides higher fission product removals than the other two UC processes, it would probably be the most difficult of the three to scale up.

#### SUMMARY

Pyrometallurgical and pyrochemical processes in

various stages of development are available for processing nuclear fuel materials. A particular process may be best suited to fuel of a particular type. Although these processes offer promise for decreasing fuel cycle costs, they lack the economic and engineering evaluation and the confidence which are engendered by sustained operation of a large-scale processing plant. The impending operation of the EBR-II Fuel Cycle Facility will go far in providing information concerning the large-scale operation of pyrometallurgical processes.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

So many people have participated in the development of pyrometallurgical and pyrochemical processes that individual recognition of all of them is not practical. However, the authors wish to recognize some people whose vision and support have been instrumental in the development of the processes. These include S. Lawroski, R. C. Vogel, H. M. Feder, M. Levenson, I. Johnson and J. H. Schraidt of Argonne National Laboratory; P. Chiotti and A. F. Voigt of Ames Laboratory; M. T. Walling, Jr., and O. F. Hill of Hanford Laboratories; H. Pearlman and D. E. McKenzie of Atomic International; W. A. Rodger, formerly of Argonne National Laboratory and now of Nuclear Fuel Services, Inc., and E. E. Motta, formerly of Atomic International.

#### REFERENCES

- Hesson, J. C., Feldman, M. J., and Burris, L., ANL-6605 (1963).
- Jelinek, H. F., and Iverson, G. M., Nuclear Sci. Eng., 12, 405 (1962).
- Trice, V. G., Jr., and Steunenberg, R. K., ANL-6695 (1963).
- Burris, L., Jr., Dillon, I. G., and Steunenberg, R. K., ANL-6818 (1964).
- Chemical Engineering Division Highlights, May 1962-April 1963, ANL-6766 (1963).
- Knighton, J. B., and Steunenberg, R. K., Trans. Am. Nucl. Soc., 5, (2), 460 (1962).
- Hampre, W., Chem. Ztg., 12, 106 (1888).
- Robins, R. G., J. Nucl. Mat., 3, 294 (1961).
- Scott, F. A., and Mudge, L. K., J. Nucl. Mat., 9, (3), 245 (1963).
- Benedict, G. E., Harmon, K. M., Jansen, G., Jr., Mudge, L. K., and Scott, F. A., in New Nuclear Materials Including Non-Metallic Fuels, Vol. I, p. 21, IAEA, Vienna (1963).
- Colby, L. J., Jr., Mattern, K. L., Pearlman, H., Murbach E. W., and Brand, G. E., NAA-SR-8036 (1963).
- Guon, J., Bodine, J. E., Sullivan, R. J., and Gandolfo, F. W., NAA-SR-7136 (1962).
- Strausberg, S., NAA-SR-7138 (1962).
- Murbach, E. W., Trans. AIME, 227, 488 (1963).
- Murbach, E. W., and Turner, W. D., NAA-SR-7482 (1962).
- Smiley, W. G., NAA-SR-6976 (1962).
- Heusler, O. Z., anorg. Chem., 154, 364 (1926); also in Katz, J. J., and Rabinowitch, E., *The Chemistry of Uranium*, Part I, NNES Division VIII, 5, p. 220, McGraw-Hill, New York (1951).
- Hanson, L. A., NAA-SR-8388 (1963).
- Hanson, L. A., NAA-SR-9161 (1964).
- Hansen, W. N., NAA-SR-7660 (1963).

## ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/251 Etats-Unis d'Amérique

## Traitement pyrométallurgique et pyrochimique du combustible irradié

par L. Burris, Jr., et al.

Les méthodes de traitement à haute température du combustible irradié sont étudiées dans le but de réaliser le recyclage rapide du combustible déchargé d'un réacteur de façon aussi directe que possible. Avec ces procédés on espère obtenir de faibles coûts de recyclage du combustible, en maintenant au minimum l'inventaire de combustible, en évitant les conversions chimiques ou en les simplifiant, en utilisant de faibles volumes pour le traitement, donc une installation compacte, en produisant directement des déchets solides, en évitant des restrictions sévères de masses critiques, et en ayant la possibilité de conserver des éléments d'addition précieux. En raison de ces caractéristiques, les procédés pyrométallurgiques peuvent être utilisés pour la récupération des combustibles de réacteurs rapides dans des installations implantées sur le site du réacteur.

Une installation de traitement située au voisinage immédiat du deuxième réacteur surgénérateur expérimental (EBR-II) servira à expérimenter les divers procédés pyrométallurgiques en liaison avec la récupération des combustibles d'EBR-II. Le premier combustible d'EBR-II, un alliage d'uranium enrichi et de fission, sera traité par purification par fusion, un procédé de fusion simple, au cours duquel les produits de fission sont éliminés par volatilisation et par oxydation des scories. L'équipement nécessaire à la purification par fusion de lots de 10 kilogrammes de combustible a été installé dans l'atelier de cycle de combustible d'EBR-II et doit entrer en service avant la fin de 1964.

Il faut deux autres procédés dans le cycle de combustible d'EBR-II pour *a*) récupérer  $^{235}\text{U}$  des résidus fondus des creusets de purification et *b*) concentrer le plutonium formé dans la couverture en uranium. Dans ces procédés, on utilise comme solvants des métaux fondus (par exemple le zinc et le magnésium) et des halogénures fondus. Les deux procédés en sont au stade de l'étude en usine pilote. D'autres procédés utilisant des métaux liquides et des sels fondus sont étudiés pour le traitement des combustibles des surgénérateurs rapides qui contiennent du plutonium. Les combustibles à base de métal, d'oxyde et de carbure peuvent être traités par les procédés à métaux et à sels fondus.

A Hanford, un procédé en cycle fermé, utilisant comme solvant des chlorures fondus, par exemple un système chlorure de lithium-chlorure de potassium, est étudié en liaison avec un programme de recyclage du plutonium (PRP). Le combustible, un mélange d' $\text{UO}_2$  et  $\text{PuO}_2$ , est dissous par action de l'acide chlorhydrique ou du chlore sur le bain de chlorures fondus. On peut

récupérer l'uranium et le plutonium contenus dans le bain, sous des formes permettant le recyclage dans le réacteur, par *a*) dépôt électrolytique d' $\text{UO}_2$  ne contenant pratiquement pas de plutonium; *b*) dépôt électrolytique de solutions solides d'oxydes d'uranium et de plutonium, et *c*) précipitation de  $\text{PuO}_2$  ne contenant pratiquement pas d'uranium.

L'action de réactifs gazeux sur les oxydes d'uranium et les carbures est utilisée dans les études de traitement chimique des combustibles entreprises par Atomic International. Le but de ces procédés est limité à l'élimination des dégâts provoqués par les radiations et au réenrichissement du combustible. Les combustibles à base d'oxyde d'uranium sont pulvérisés avant nouvelle fabrication par une suite d'oxydations à l'oxygène ou à l'air et de réductions à l'hydrogène. L'un des procédés utilisés pour les combustibles en monocarbure d'uranium comprend une oxydation en phase gazeuse suivie d'une réduction carbothermique de l'oxyde pour reconstituer le carbure. Un autre procédé consiste en une nitruration en phase gazeuse pour former un mélange de nitrure d'uranium et de carbure, suivie de la conversion en monocarbure par chauffage du mélange sous vide à une température supérieure à  $1500^\circ\text{C}$ . Un troisième procédé qui, à la différence des procédés par réaction en phase gazeuse, assure une élimination notable des produits de fission, comprend la dissolution électrolytique du carbure dans un bain de chlorure fondu. L'uranium métallique produit est dissous dans le mercure et transformé en carbure par distillation du mercure en atmosphère d'hydrocarbure.

A/251 США

## Пирометаллургическая и пирохимическая обработка горючего

Л. Беррис, мл. et al.

Разрабатываются методы высокотемпературной переработки горючего для быстрого повторного использования выгруженного реакторного горючего. За счет использования этих процессов ожидают достичь низкой стоимости товарного использования горючего в результате минимальных издержек на материалы, отката или упрощения химических превращений, небольших объемов процесса, а следовательно, использования компактного оборудования для переработки, непосредственного получения твердых отходов, отсутствия резких ограничений критической массы и возможного сохранения ценных легирующих добавок к горючему. Благодаря этим характеристикам пирометаллургические процессы можно использовать для



извлечения горючего реакторов на быстрых нейтронах на установках для обработки, расположенных поблизости от реактора.

Для демонстрации различных пирометаллургических процессов в связи с извлечением горючего из реактора EBR-II будет использована установка, находящаяся вблизи этого реактора. Первое горючее реактора EBR-II, сплав обогащенный уран — фиссиум, будет обрабатываться рафинированием расплава — простой операцией плавления, с помощью которой продукты деления удаляются за счет улетучивания и окислительных реакций, удаляющих дрос. Оборудование установки для рафинирования расплава партиями по 10 кг горючего было установлено поблизости реактора EBR-II; ожидается, что она вступит в строй к концу 1964 года.

Требуется еще два процесса в цикле обработки горючего реактора EBR-II: а) извлечение  $U^{235}$  из осадков в тигле после рафинирования расплава и б) концентрирование плутония, образовавшегося в материале урановой зоны воспроизводства. В этих процессах в качестве растворителей используются расплавленные металлы (например, цинк и магний) и расплавленные галоидные соли. Оба процесса разработаны до масштабов полувозводской установки. Разрабатываются другие процессы с использованием среды из жидких металлов и расплавленных солей для извлечения содержащего плутоний горючего реактора-размножителя на быстрых нейтронах. Для процессов, основанных на использовании жидких металлов и солей, подходит горючее в виде металла, окислов и карбидов.

В Ханфорде в связи с осуществлением программы повторного использования плутония (PRP) применяется процесс с закрытым циклом, растворителем служит расплавленный хлорид, например система хлорид лития — хлорид калия. Горючее — смесь двуокиси урана с двуокисью плутония — растворяют путем пропускания через ванну из расплавленного хлорида, хлористого водорода или хлора. Извлечение урана и плутония из расплава в формах, пригодных для повторного использования в реакторе, можно достичь а) электроосаждением двуокиси урана, по существу не содержащей плутония, б) электроосаждением твердых растворов двуокисей урана и плутония и в) выделением двуокиси плутония, не содержащей уран.

Фирмой «Атомикс интернейшнл» для изучения переработки горючего используются реакции газообразных реагентов с окислами урана и карбидами. Задачи каждого процесса ограничиваются восстановлением радиационных повреждений и повторным обогащением горючего. Горючее из окиси урана распыляется для повторного изготвления путем попеременного окисления кислородом или воздухом и восстановления водородом. Один из процес-

сов для горючего из монокарбида урана состоит в окислении газообразных веществ с последующим карботермическим восстановлением окиси для регенерации карбида. Другой процесс состоит в нитрировании газообразных веществ с целью получения смеси нитрид урана — углерод, за которым следует вторичное превращение в монокарбид путем нагревания смеси в вакууме до температуры выше  $1500^{\circ}C$ . Третий процесс, который в противоположность процессам, основанным на использовании реакций газообразных веществ, обеспечивает значительное удаление продуктов деления, заключается в электролитическом растворении карбида в ванне из расплавленного хлорида. Металлический уран растворяется в ртути и снова превращается в карбид путем дистилляции ртути в среде из углеводорода.

A/251 Estados Unidos de América

### Tratamiento pirometalúrgico y piroquímico de los combustibles

por L. Burris, Jr., et al.

Se están investigando los métodos de tratamiento de combustibles a elevada temperatura a fin de obtener una transformación rápida y lo más directa posible de los combustibles desechados de los reactores. Con ayuda de estos procesos se confía en aminorar el costo de la transformación del combustible, pues se reducen al mínimo los gastos de inmovilización de éste, se evitan o simplifican las transformaciones químicas, el volumen de las sustancias sometidas a tratamiento es pequeño, y por lo tanto, el equipo utilizado es de dimensiones reducidas, se producen directamente desechos sólidos, no hay restricciones severas en cuanto a la masa crítica y es posible retener valiosos elementos de aleación del combustible. Debido a setas características, los procesos pirometalúrgicos pueden emplearse para recuperar combustibles de reactores rápidos en instalaciones de tratamiento situadas en las proximidades del reactor.

Una instalación de tratamiento contigua al Second Experimental Breeder Reactor (EBR-2) se utilizará para hacer una demostración práctica de diferentes procesos pirometalúrgicos cuya finalidad es recuperar los combustibles de dicho reactor. La primera carga de combustible del EBR-2, una aleación de uranio enriquecido-fisio, se recuperará mediante refinado por fusión, un procedimiento sencillo con arreglo al cual los productos de fisión se eliminan por volatilización y reacciones oxidativas de espumado. En la instalación de transformación del combustible del EBR-2 se ha montado equipo para refinado por fusión de partidas de 10 kg de combustible, y se espera que entre en servicio a fines de 1964.

En el ciclo de combustible del EBR-2 son necesarios otros dos procedimientos para: a) recuperar el uranio-

235 contenido en los residuos del crisol utilizado para el refinado por fusión, y *b*) concentrar el plutonio formado en la envoltura fértil de uranio. En estos procesos se utilizan como disolventes metales (por ejemplo, cinc y magnesio) y haluros fundidos. Estos procedimientos se han perfeccionado y se encuentran ahora en fase de experimentación en planta piloto. Se están investigando otros procesos que utilizan metales líquidos y sales fundidas para recuperar combustibles de reactores rápidos reproductores que contienen plutonio. Los procesos a base de metales y sales líquidos pueden aplicarse a los combustibles en forma de metal, de óxido y de carburo.

En Hanford, se está investigando, como parte del programa de regeneración del plutonio (PRP), un proceso de ciclo cerrado que utiliza como disolvente un cloruro fundido, por ejemplo, una mezcla de cloruro de litio y de cloruro de potasio. El combustible, que consiste en una mezcla de dióxido de uranio y dióxido de plutonio se disuelve tratando el baño de cloruro fundido con un chorro de cloruro de hidrógeno o de cloro. La recuperación del uranio y del plutonio contenidos en la masa fundida, en forma apropiada para su regeneración y nuevo empleo en el reactor, puede llevarse a cabo por: *a*) electrodeposición de dióxido de uranio prácticamente exento de plu-

tonio, *b*) electrodeposición de soluciones sólidas de dióxido de uranio y plutonio y *c*) precipitación de dióxido de plutonio prácticamente libre de uranio.

En estudios sobre transformación de combustibles que realiza la Atomic International se utilizan reactivos gaseosos con óxidos y carburos de uranio. La finalidad de los procesos se limita a reparar los daños provocados por las radiaciones y a enriquecer de nuevo el combustible. Los combustibles en forma de óxido de uranio se pulverizan para su reelaboración por oxidación con oxígeno o aire, que alterna con una reducción mediante hidrógeno. Un proceso para los combustibles de monocarburo de uranio consiste en oxidación gaseosa seguida de reducción carbotérmica del óxido para regenerar el carburo. Otro proceso consiste en una nitruración gaseosa para producir una mezcla de nitruro de uranio y carbono, seguida de reconversión en monocarburo por calentamiento de la mezcla al vacío a temperaturas superiores a 1500°C. Un tercer proceso que, a diferencia de las reacciones gaseosas permite una separación apreciable de productos de fisión, comprende la disolución electrolítica del carburo en un baño de cloruro fundido. El uranio metálico obtenido como producto se disuelve en mercurio y se vuelve a convertir en carburo por destilación del mercurio en atmósfera de hidrocarburo.

# Экстракционно-хроматографическое выделение америция и кюрия

**В. М. Вдовенко, А. С. Кривохатский, М. П. Ковальская,**

**Е. А. Смирнова, С. М. Куликов, Н. А. Алексеева, Л. М. Белов**

Получение чистых препаратов америция и кюрия необходимо для изучения химических и ядерных свойств и для технического использования этих элементов. Трансплутониевые элементы образуются при облучении плутония или урана большим интегральным потоком нейтронов в ядерных реакторах. При облучении значительных количеств исходный материал диспергирован в инертном наполнителе, обеспечивающем необходимый теплоотвод; небольшие количества могут облучаться без наполнителя. В качестве последнего в частном случае используется металлический магний. Растворение облученных магний-керамических блоков достигается путем обработки азотной кислотой.

Переработка полученного раствора должна предусматривать отделение актинидных элементов от макрокомпонента, если таковой имеется, очистку группы америция — кюрия от плутония, отделение их от редкоземельных элементов — продуктов деления и, наконец, разделение америция и кюрия.

Решение первой задачи достигается наиболее просто — экстракцией америция, кюрия и редкоземельных элементов; плутоний при этом выделяется предварительно также путем экстракции. В качестве экстрагента для извлечения плутония из растворов с высаливателем нами использовались фосфорорганические соединения, третичные амины и тиофенкарбонилтрифторацетон (ТТА), для экстракции из бессоле-вых растворов — ТТА. Полученный концентрат америция и кюрия может затем перерабатываться экстракционным или хроматографическим методом; наиболее целесообразно проводить предварительную очистку с помощью экстракции ди-2-этилгексилфосфорной кислотой (ДЭГФК) и тридециламином (ТДА) из концентрированных растворов хлористого лития и окончательную с помощью хроматографии с использованием соляной кислоты и альфа-оксиизобутирата аммония в качестве элюентов.

## 1. ЭКСТРАКЦИОННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ГРУППЫ АМЕРИЦИЯ И КЮРИЯ

Полученные в результате растворения облученных образцов растворы по своему составу весьма удобны для отделения америция и кюрия от плутония. Четырехвалентный плутоний хорошо экстрагируется из азотнокислых растворов с помощью ТТА<sup>1-3</sup>. Для экстракции плутония из облученных материалов, содержащих америций, кюри и продукты деления, авторы использовали 0,2 *M* раствор ТТА в бензоле. Водный раствор для экстракции доводили до кислотности 0,5 *M*, плутоний стабилизировали в IV-валентном состоянии нитритом натрия. При экстракции с помощью ТТА значительный интерес представляет кинетический фактор, так как скорость реакции образования хелата невелика и поэтому оказывает большое влияние на степень извлечения экстрагируемого вещества. Для определения скорости экстракции плутония (IV) изучали влияние времени контакта фаз на величину его извлечения в горизонтальной пульсационной колонне. Объем смесительной части составлял 135 *мл*. Применение такой колонки позволило выбрать условия, когда при разных производительностях межфазная поверхность менялась незначительно. Сплошной фазой являлся 0,2 *M* раствор ТТА в бензоле. Через колонну с различной скоростью пропускали водный раствор, содержащий плутоний. Для сравнения изучали кинетику экстракции не только из 0,5 *M* раствора азотной кислоты, но и из раствора с высаливателем. Полученные данные представлены на рис. 1. Как видно из рисунка, количество извлеченного плутония в значительной степени зависит от времени контактирования фаз.

Константу скорости реакции определяли по уравнению Гольдшмидта<sup>4</sup>. Величина константы *Ka* для случая экстракции из 0,5 *M* азотной кислоты составляла  $(0,33 \pm 0,03) \text{ мин}^{-1}$ . В при-

сутствии нитрата магния значение константы было в несколько раз меньше:  $Ka = (0,09 \pm 0,03) \text{ мин}^{-1}$ , что свидетельствует о большом влиянии концентрации солей в растворе на скорость экстракции.

Из растворов, содержащих азотную кислоту и большое количество нитрата магния, плутоний

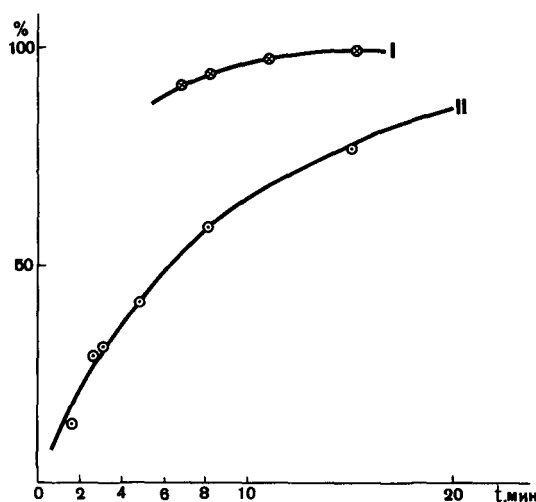


Рис. 1. Зависимость извлечения плутония (IV) 0,2 M раствором ТТА в бензоле от времени контакта фаз: 1—0,5 M азотная кислота; 2—0,5 M азотная кислота + 3,5 M нитрат магния

извлекается также методом жидкостной экстракции растворами таких фосфорорганических соединений, как трибутилфосфат (ТБФ) и ДЭГФК или растворами аминов: триоктиламина (ТОА) и тридециламина (ТДА) в инертных разбавителях. Коэффициенты распределения плутония (IV) и кюрия для указанных выше экстрагентов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Коэффициенты распределения плутония и кюрия

Состав водного раствора		Состав экстрагента	Коэффициент распределения плутония (IV)	Коэффициент распределения кюрия
нитрат магния, M	азотная кислота, M			
2,5	1,33	5%-ный ТБФ в декане	43	0,005
2,5	1,94	0,001 M ДЭГФК в декане	300	0,003
2,5	1,30	0,2 M ТДА в декане	130	0,002
2,5	3,00	0,2 TOA в бензоле	27	—

Величины коэффициентов распределения показывают, что все указанные экстрагенты могут быть использованы для экстракции плутония с высокой очисткой от америция и кюрия. Трансплутониевые элементы практически полностью остаются в водном растворе.

Групповое выделение трансплутониевых и редкоземельных элементов является стадией очистки америция и кюрия от макрокомпонента, если он присутствует, и от многих продуктов

деления. Экстракция этих элементов может проводиться как из чистых растворов, не содержащих посторонних солей, так и из растворов с высаливателем. В первом случае в качестве экстрагентов могут применяться хелатообразующие реагенты, извлекающие актинидные и лантанидные элементы из растворов с невысокой кислотностью<sup>1, 5</sup>. Во втором случае в качестве экстрагентов могут использоваться нейтральные фосфорорганические соединения<sup>6, 7</sup>; при этом содержание избыточной кислоты в растворе должно быть возможно меньше во избежание конкуренции между экстрагируемыми металлами и кислотой.

Имеющиеся в литературе сведения об экстракции америция и кюрия с помощью ТТА не содержат сведений о способах поддержания необходимого значения pH раствора и влияния разбавителя на экстракцию, что ограничивает применимость экстракции трансплутониевых и редкоземельных элементов с помощью ТТА. Авторы изучали влияние природы разбавителей на экстракцию америция, кюрия и редкоземельных элементов (церия, европия, тулия, тербия, лютеция) с помощью 0,2 и 0,05 M растворов ТТА. Значение pH раствора устанавливалось путем прибавления небольших количеств азотной кислоты или аммиака. Данные, полученные по экстракции кюрия и тербия, представлены на рис. 2 и 3.

В исследованной области pH извлечение элементов из водных растворов увеличивается с возрастанием pH исходного водного раствора; при дальнейшем возрастании pH начинает уже сказываться гидролиз металлов.

На значения коэффициентов распределения, как видно из рисунков, оказывает влияние природа разбавителя. Более высокие значения коэффициентов распределения получаются при использовании кислородсодержащих разбавите-

лей. Для установления состава соединений, в виде которых исследуемые элементы находятся в органических растворителях, были определены зависимости коэффициента распределения от концентрации ионов водорода в водном растворе и ТТА в органической фазе. Полученные значения коэффициентов распределения оказались прямо пропорциональны третьей степени концентрации ТТА и обратно пропорциональны третьей степени concentra-

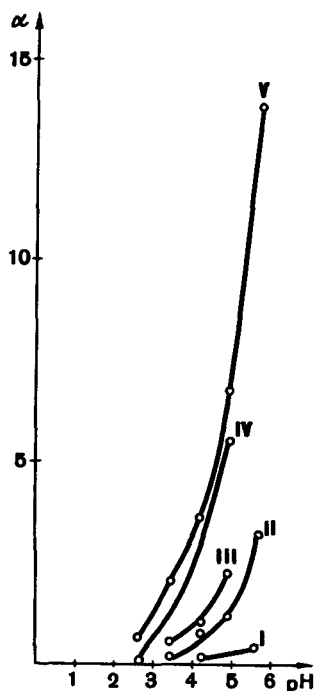


Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения кюрия  $\alpha$  от pH при экстракции 0,2 M раствором ТТА в разбавителях:

1 — хлороформ; 2 — толуол; 3 — бензол; 4 — дибутиловый эфир; 5 — амилацетат

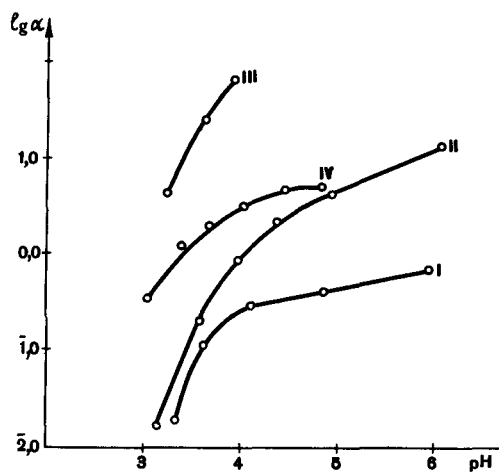


Рис. 3. Зависимость коэффициента распределения тербия  $\alpha$  от pH при экстракции 0,05 M раствором ТТА в разбавителях:

1 — бензол (концентрация нитрата тербия  $10^{-4} M$ ); 2 — бензол (концентрация нитрата тербия  $10^{-5} M$ ); 3 — амилацетат; 4 — дибутиловый эфир (концентрация нитрата тербия  $10^{-4} M$ )

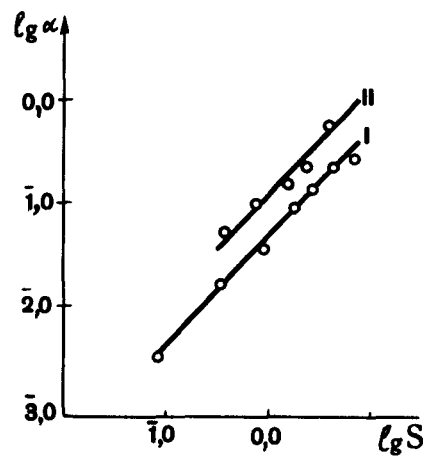


Рис. 4. Зависимость коэффициента распределения тербия  $\alpha$  от концентрации кислородсодержащего разбавителя S:

1 — амилацетат (0,1 M раствор ТТА в бензоле, pH = 2,4, концентрация нитрата тербия  $10^{-5} M$ ); 2 — дибутиловый эфир (0,15 M раствор ТТА в бензоле, pH = 2,75, концентрация нитрата тербия  $10^{-5} M$ )

ции ионов водорода. Отсюда следует, что реакция экстрагирования может быть выражена уравнением  $Me^{3+} + 3HA \rightleftharpoons MeA_3 + 3H^+$ . Для выяснения причины более высокой экстрагируемости исследуемых элементов при использовании кислородсодержащих разбавителей применялся метод разбавления. При постоянстве концентрации ТТА в органической фазе менялся состав последней путем изменения соотношения между хорошо экстрагирующим кислородсодержащим разбавителем и плохо экстрагирующим разбавителем — бензолом. На рис. 4 приводятся данные, полученные при изучении зависимости коэффициентов распределения тербия от концентрации амилацетата или дибутилового эфира в растворах ТТА в бензоле при постоянной концентрации ТТА и ионов водорода. Результаты говорят о том, что в органической фазе имеет место образование сольвата  $Me(TTA)_3S$ , где S — молекула кислородсодержащего разбавителя. Образованием сольвата следует объяснить повышенную экстрагируемость трансплутониевых и редкоземельных элементов при использовании кислородсодержащих разбавителей ТТА.

В дальнейших исследованиях для создания определенных стабильных значений pH водного раствора был использован ряд буферных смесей, обеспечивающих определенное значение

pH. Результаты исследования показали, что в зависимости от используемого буферного раствора может наблюдаться как увеличение, так и уменьшение извлечения элементов по сравнению с экстракцией без использования буфера. Так, например, при pH = 3,5 равным объемом 0,2 M ТТА в бензоле извлекается 70% кюрия из ацетатного буфера и 20% из цитратного буфера; в отсутствие буферного раствора при том же значении pH извлекается 40% кюрия. Данные по экстракции америция и кюрия 0,2 M растворами ТТА из ацетатного буфера представлены на рис. 5. Наиболее благоприятные результаты по извлечению получены при экстракции из ацетатного буфера растворами ТТА в амилацетате.

Существенное значение для экстракции америция и кюрия имеет кинетический фактор. Изучение скорости экстракции кюрия раствором ТТА в бензоле проводилось в горизонтальной пульсирующей колонне в условиях, описанных выше. Полученные данные представлены на рис. 6. Значение константы скорости гетерогенной реакции, рассчитанной по уравнению Гольдшмидта, в обоих случаях экстракции в присутствии нитрата магния и без него равны  $(0,57 \pm 0,06) \text{ мин}^{-1}$ .

Для извлечения америция и кюрия из растворов с высаливателем могут применяться раство-

Таблица 2. Зависимость коэффициента распределения юрия от концентрации азотной кислоты в водном растворе 2,5 М по нитрату магния

Экстрагент	Коэффициенты распределения						
	1,3 М	1,1 М	0,4 М	pH = 0,3	pH = 1,2	pH = 2,3	pH = 2,6
40% ТБФ в декане 0,36 М	1,8	2,2	13	62	69	70	—
ДЭГФК в декане 0,8 М ТДА в бензоле	—	3,2	—	—	30	—	—
	—	—	—	—	2,4	3,2	2,0

ры тех же экстрагентов, которые использовались для экстракции плутония. Однако концентрация экстрагента в органическом растворе при этом должна быть значительно выше.

Сильное влияние на коэффициенты распределения трансплутониевых элементов оказывает концентрация азотной кислоты в водном растворе. Данные по экстракции юрия указанными экстрагентами приведены в табл. 2. Из приведенных в таблице данных следует, что трансплутониевые элементы могут быть извлечены из водного раствора нитрата магния при условии, если концентрация азотной кислоты будет не-

## 2. ЭКСТРАКЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ АКТИНИДНЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Получающийся в результате экстракции концентрат америция и юрия содержит значительные количества редкоземельных элементов — продуктов деления, часто превышающие количество америция и юрия. Ввиду большой удельной активности как редкоземельных, так и актинидных элементов целесообразно производить сброс основной массы осколков путем экстракции. В литературе описан ряд методов разделения редкоземельных и актинидных элементов с помощью экстракции аминами и алкилфосфорными кислотами из растворов хлорида лития<sup>8,9</sup>.

Авторы изучали групповое разделение трансплутониевых и редкоземельных элементов путем экстракции из концентрированных растворов хлористого лития ДЭГФК и хлоридом ТДА в различных разбавителях в зависимости от состава водного раствора, концентрации экстрагента и природы разбавителя в статических условиях. В табл. 3 представлены данные по извлечению ряда трехвалентных элементов 0,3 М ДЭГФК в различных разбавителях из водных растворов хлористого лития с различным содержанием соляной кислоты. Из таблицы видно, что при экстракции ДЭГФК из раство-

Таблица 3. Зависимость извлечения актинидных и лантанидных элементов от условий экстракции 0,3 М раствором ДЭГФК из растворов хлорида лития

Разбавитель	Концентрация LiCl, М	Концентрация HCl, М	Извлечение, %						
			Am	Cm	Ce	Eu	Tb	Tm	
Полиалкил									
бензол	13,0	0,007	11,9						92,6
То же	12,0	0,007	10,3						84,8
»	13,0	0,010		17,2			74,7		
»	12,0	0,010		9,6			73,5		
»	13,0	0,040		7,9	30,1			81,0	
»	12,0	0,040		5,1	19,8			76,0	
Октан	13,0	0,003	25,7				88,9		99,9
»	13,0	0,068	13,9	16,3	43,1		64,5	68,4	83,7
Керосин	13,0	0,003	21,8						
»	13,0	0,068	9,6	13,4	34,2		49,3	51,3	55,7
Ксиллол-о	13,0	0,007	3,7	9,3	13,5		82,8	86,5	
»	12,0	0,007	3,5	9,0	12,4		69,1	84,5	
»	12,0	0,135	0,5	1,1	1,2		6,3	29,5	

лика. Наиболее благоприятные результаты получены для экстракции с помощью 40%-ного раствора ТБФ в декане. Во всех случаях основными сопутствующими примесями будут редкоземельные элементы и железо (если оно присутствует в водном растворе), которые в этих условиях также переходят в органическую фазу.

ров хлористого лития преимущественно извлекаются редкоземельные элементы; при этом экстракция возрастает с увеличением их порядкового номера. Кюри и америций экстрагируются в незначительной степени; следовательно, возможно производить групповое разделение лантанидов и трансплутониевых элементов пу-

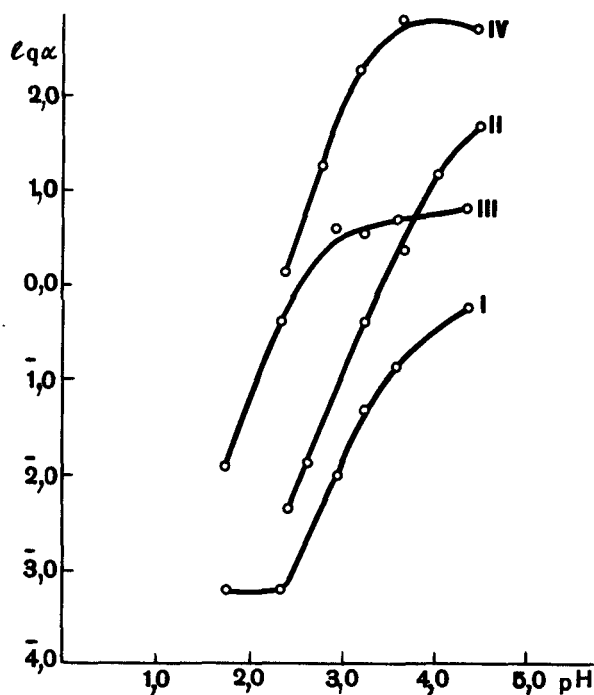


Рис. 5. Зависимость коэффициента распределения америция  $\alpha$  от pH при экстракции:

1 — 0,2 M раствором ТТА в бензоле; 2 — 0,2 M раствором ТТА в бензоле из ацетатного буфера; 3 — 0,2 M раствором ТТА в амилацетате; 4 — 0,2 M раствором ТТА в амилацетате из ацетатного буфера

тем экстракции из растворов хлористого лития. Экстракция с помощью ДЭГФК зависит от концентрации хлористого лития и соляной кислоты в водном растворе. Коэффициенты распределения рассматриваемых элементов уменьшаются с увеличением концентрации соляной кислоты в растворе.

Другим исследованным нами экстрагентом является 20%-ный хлорид ТДА, использованный для экстракции из раствора, содержащего 0,015 M соляной кислоты и 13 M хлористого лития. Полученные результаты приведены в табл. 4.

Таблица 4. Экстракция кюрия и европия 20%-ным раствором ТДА в различных разбавителях

Разбавитель	Извлечение кюрия, %	Извлечение европия, %
н-Октан . . . . .	ТДА HCl не растворяется	
Четыреххлористый углерод . . . . .	22,0	0,6
Бензол . . . . .	65,6	11,4
Толуол . . . . .	71,6	9,6
Ксилол . . . . .	91,0	21,6
Хлороформ . . . . .	0,01	0,01
Хлорбензол . . . . .	77,6	9,6
Изоамилацетат . . . . .	64,4	5,6
Хлорекс . . . . .	78,4	35,6
Нитробензол . . . . .	71,4	21,0
Полиалкилбензол . . . . .	83,4	18,6
Дибутилкарбитол . . . . .	55,8	4,8

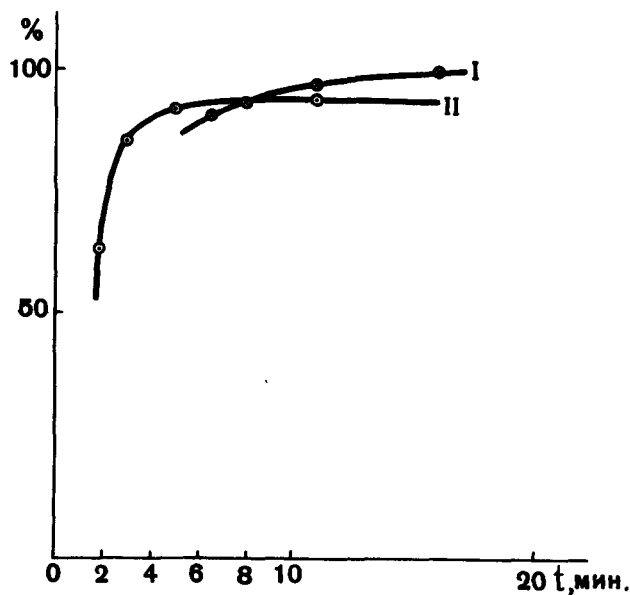


Рис. 6. Зависимость извлечения кюрия 0,2 M раствором ТТА в бензоле от времени контакта фаз:

1 — ацетатный буфер, pH = 3,8; 2 — ацетатный буфер + нитрат магния, pH = 3,3

Все рассмотренные разбавители оказывают существенное влияние на извлечение кюрия и европия амином. В целом кюрий экстрагируется значительно лучше европия независимо от применяемого разбавителя. Влияние концентрации хлористого лития на извлечение кюрия и европия из водных растворов, содержащих 0,015 M соляной кислоты, 20%-ным раствором хлорида ТДА в различных разбавителях представлено на рис. 7 и в табл. 5.

Из рисунка видна резкая зависимость извлечения кюрия от концентрации хлористого лития. Экстракция кюрия становится заметной лишь после того, как концентрация хлористого лития достигнет 9 M. В исследованной области концентраций кюрий экстрагируется значительно лучше европия, что указывает на возможность разделения при использовании почти каждого из приведенных разбавителей.

Из данных табл. 4 следует, что наибольший коэффициент распределения  $\alpha$  кюрия при экстракции ТДА получается в той системе, где амин растворен в ксилоле, и коэффициенты разделения  $D$  кюрия и европия также имеют самые высокие значения в этой системе. По мере уменьшения концентрации хлористого лития в водном растворе коэффициенты разделения увеличиваются для всех представленных разбавителей.

Таблица 5. Коэффициенты распределения кюрия и европия при экстракции 20%-ным раствором ТДА из растворов хлористого лития

Концентрация LiCl, M	Ксилол			Полиалкилбензол			Хлорбензол			Толуол			Нитробензол		
	$\alpha_{См}$	$\alpha_{Eu}$	$D$	$\alpha_{См}$	$\alpha_{Eu}$	$D$	$\alpha_{См}$	$\alpha_{Eu}$	$D$	$\alpha_{См}$	$\alpha_{Eu}$	$D$	$\alpha_{См}$	$\alpha_{Eu}$	$D$
13,0	10	0,30	33	5,0	0,20	25	3,4	0,10	34	2,5	0,10	25	2,5	0,30	8,3
12,6	5,3	0,090	59	3,8	0,13	29	2,3	0,05	46	1,7	0,050	34	2,2	0,13	17
12,2	3,1	0,050	62	2,6	0,070	37	1,6	0,03	53	1,2	0,030	40	2,0	0,070	28
11,8	1,9	0,020	95	1,8	0,030	60	1,2	0,010	120	0,8	0,010	80	1,7	0,040	42
11,2	1,8	0,004	250	1,3	0,014	93	0,65	0,008	81	0,6	0,008	75	1,5	0,020	60
11,0	—	—	—	0,9	0,006	150	0,3	0,004	75	0,37	0,004	92	1,0	0,016	62

Экспериментальные данные по изучению зависимости извлечения кюрия и европия с помощью ТДА от кислотности водного раствора,

там разделения  $D$  в зависимости от концентрации ТДА HCl в ксилоле. Результаты показывают, что увеличение концентрации экстрагента сильно ухудшает разделение кюрия и европия.

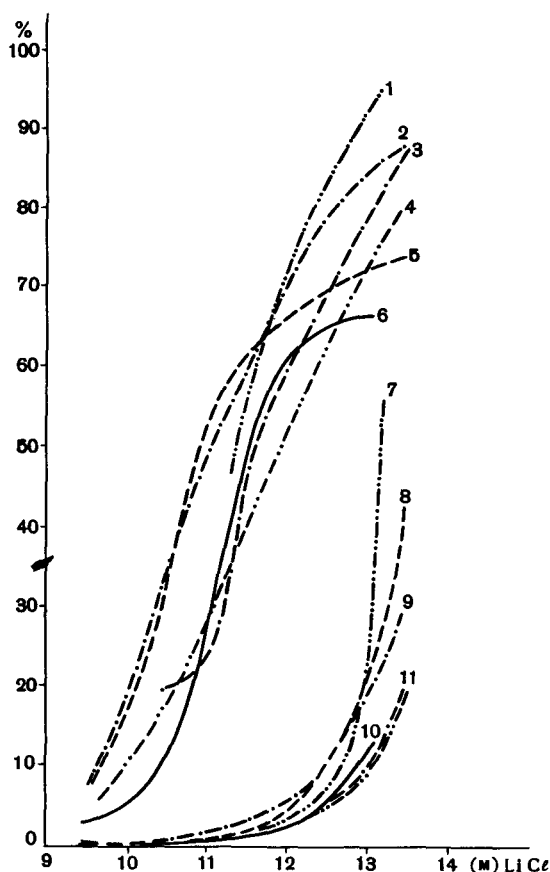


Рис. 7. Зависимость извлечения кюрия и европия 20%-ным раствором хлорида ТДА в различных разбавителях от концентрации хлорида лития:

I — экстракция кюрия; II — экстракция европия; 1, 7 — ксилол; 2, 8 — полиалкилбензол; 3, 9 — толуол; 4, 10 — хлорбензол; 5, 11 — нитробензол; 6, 12 — бензол

содержащего хлористый литий, показывают, что с увеличением концентрации кислоты извлечение как кюрия, так и европия уменьшается независимо от используемого разбавителя. В табл. 6 представлены данные по коэффициен-

Таблица 6. Коэффициенты разделения кюрия и европия в зависимости от концентрации ТДА HCl при экстракции из водного раствора, содержащего 13,4 M LiCl и 0,015 M HCl

Концентрация ТДА HCl, об. %	$D$
10	40
15	21
20	12
30	5

### 3. ОЧИСТКА АМЕРИЦИЯ И КЮРИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Концентраты трансурановых элементов, получаемые после экстракционных процессов, содержат еще значительные количества примесей продуктов деления. Преобладающими примесями в фракции америция — кюрия являются элементы группы лантанидов. Использование хроматографических методов очистки позволяет получить трансурановые элементы с большей степенью чистоты.

Разделение указанных элементов, имеющих большое химическое сходство, легко осуществляется элюированием соляной кислотой с катионообменных смол<sup>10, 11</sup>. Практическое применение этого метода дает особенно ощутимый эффект при варьировании концентрации соляной кислоты, которое мы использовали в нашей работе. Изменение концентрации соляной кислоты позволяет получить группу актинидных элементов с большой степенью очистки как от группы лантанидных элементов, так и от остаточных макрозагрязнений (железо, магний и пр.). Для разделения использовалась смола КУ-2 с размером зерен 0,2—0,4 см/мин по седиментации. Разделения велись при комнатной температуре в колонках высотой 80 и диаметром 3 мм. Из полученных результатов следует, что наиболее удачной очередностью смены концентрации элюента — соляной кислоты, оказа-



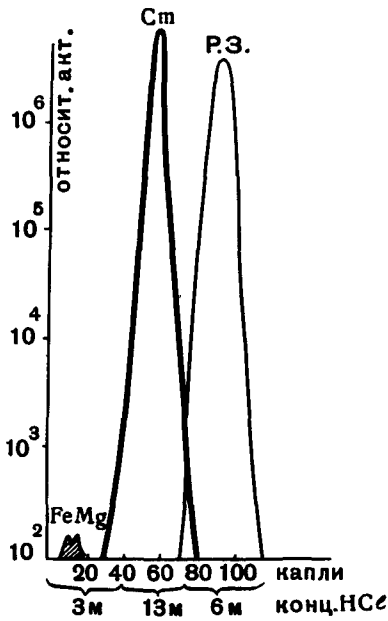


Рис. 8. Хроматограмма очистки трансурановых элементов от макропримесей железа, магния и микропримесей редкоземельных элементов при элюировании соляной кислотой переменной концентрации. Условия: высота колонки 80 мм, диаметр 3 мм, смола КУ-2, зерно 0,2—0,4 см/мин по седиментации, температура 18°С; Р.З. — редкоземельные элементы

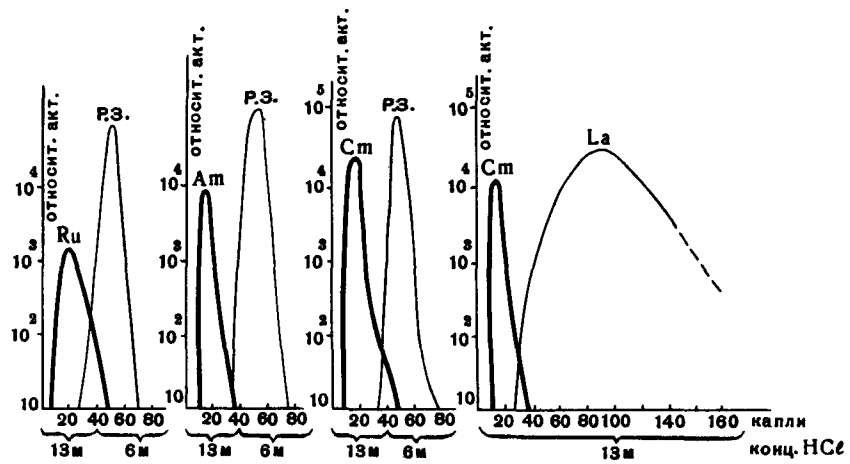


Рис. 9. Хроматограммы отделения плутония, америция и курия от редкоземельных элементов и лантана при элюировании соляной кислотой переменной концентрации. Условия те же, что и для рис. 8

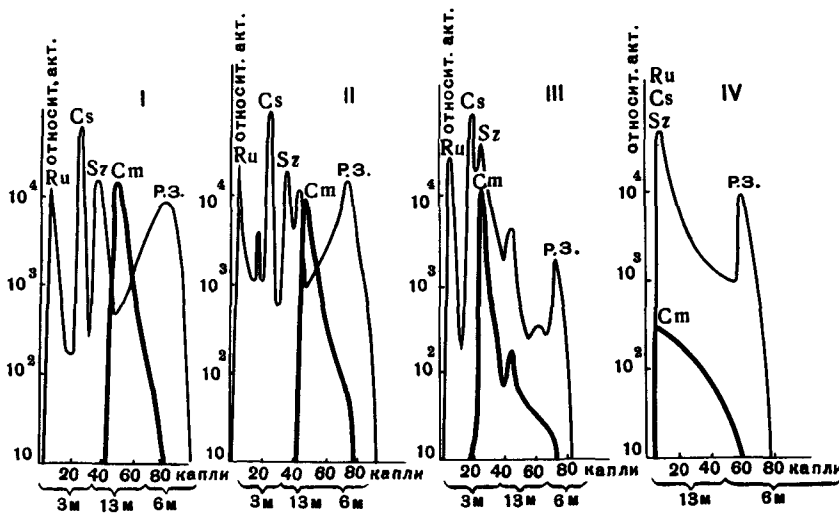


Рис. 10. Хроматографическое разделение трансурановых и редкоземельных элементов в присутствии макроколичеств хлорида лантана. Условия те же, что и для рис. 8, 9. В опытах I, II, III, IV загрузка колонки на 0, 1, 10 и 100% емкости соответственно; Р.З. — редкоземельные элементы

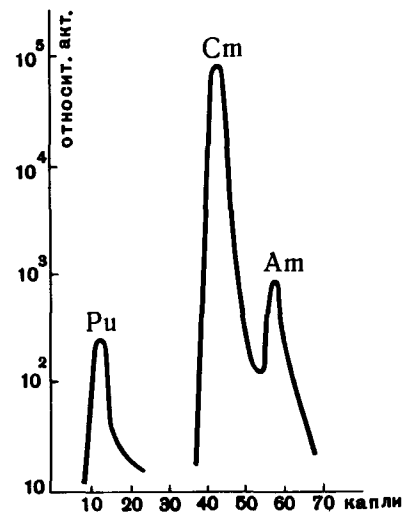


Рис. 11. Хроматограмма разделения америция, курия и плутония 0,3 М раствором альфа-окси-изобутирата аммония. Условия: высота колонки 70 мм, диаметр 2,5 мм. Смола КУ-2, зерно 0,1—0,2 см/мин по седиментации, температура 85—90°С, скорость элюирования 100—110 сек на каплю

лась (рис. 8) следующая (при наличии лантанидных, актинидных элементов и макропримесей типа железа, магния): сначала пропускается 2—3 *M* соляная кислота, она быстро вымывает макропримеси, а лантанидные и актинидные элементы остаются еще на смоле; затем элюирование ведется 12—13 *M* соляной кислотой для быстрого вымывания группы актинидных элементов при одновременной задержке лантанидных. Наконец, в колонку пропускается 6 *M* соляная кислота для быстрого вымывания лантанидных элементов и освобождения колонки для последующего использования. При отсутствии макропримесей железа и магния отделение плутония, америция, кюрия от лантанидных элементов легко производится в тех же условиях 12—13 *M* соляной кислотой с последующим вымыванием лантанидных элементов 6 *M* соляной кислотой.

Как видно из рисунка, плутоний, америций и кюрий в условиях их отделения от редкоземельных элементов элюируются практически в одном пике, что позволяет получить одну общую фракцию трансурановых элементов. Влияние макроколичеств лантана как представителя редкоземельных элементов, который часто используется также и в качестве носителя трансурановых элементов, на групповое разделение актинидных и лантанидных элементов видно на хроматограммах, приведенных на рис. 10. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что ухудшение разделения трансурановых и редкоземельных элементов начинает сказываться при 10%-ной загрузке емкости смолы; при дальнейшем увеличении количества лантана разделение редкоземельных и актинидных элементов практически не наблюдается. Из полученных данных видно, что элюирование соляной кислотой переменной концентрации при не слишком большой загрузке по макрокомпоненту позволяет получить в одном пике фракцию плутония, америция, кюрия, свободную от редкоземельных элементов. При этом достигается очистка и от остатков многих прочих осколочных элементов и от макропримесей.

Получение индивидуальных трансурановых элементов с помощью комплексообразующих элюентов на катионообменной смоле является наиболее предпочтительным методом, позволяю-

щим получать трансурановые элементы в очень чистом виде.

Как показано некоторыми авторами<sup>12-15</sup>, лучшим из органических комплексообразователей элюентов является альфа-оксиизобутират аммония. Для разделения америция и кюрия нами использовался этот метод. Одновременно достигается очистка от плутония, накапливающегося в результате распада кюрия. Пик плутония при разделении предшествует пику кюрия, практически совпадая с пиком калифорния.

Результаты разделения плутония, америция и кюрия друг от друга на смоле КУ-2 с размером частиц по седиментации 0,1—0,2 *см/мин* при температуре 85—90° С приведены на рис. 11.

Данные альфа-спектрометрии и радиохимического анализа показывают, что примеси альфа-излучателей в пиковых фракциях отдельных элементов, полученных на одной операции хроматографического разделения, не превышают 10<sup>-2</sup>—10<sup>-3</sup>% по альфа-активности.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Моррисон и Дж. Фрейзер. Экстракция в аналитической химии, 1961.
2. F. L. Moore and J. E. Hudgens. *Anal. Chem.*, **29**, 1767 (1959).
3. J. G. Gunningham and G. L. Miles, *J. In. Nucl. Chem.*, **3**, 54 (1956).
4. H. Goldschmidt and A. Messerschmidt. *Z. Phys. Chem.*, **31**, 235 (1899).
5. S. Niese, M. Beer, R. Nauman and R. Kopsel. *Extraktive Ausarbeitung bestrahlter Kernbrennstoffe*, Berlin, 1960.
6. Г. Н. Яковлев и В. Н. Косяков. Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958, P/2127.
7. В. И. Землянухин и Г. П. Савоскина. *Радиохимия*, **3**, 411 (1961).
8. R. D. Baybarz and R. E. Leuze. *Nucl. Sci. Eng.*, **11**, 90 (1961).
9. F. L. Moore. *Anal. Chem.*, **5**, 748 (1961).
10. Г. Сяборг и Дж. Кац. *Химия актинидных элементов*, 1960.
11. R. M. Diamond, K. Street and G. T. Seaborg. *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1461 (1954).
12. G. R. Choppin, B. G. Harvey and S. G. Thompson. *J. Nucl. Chem.*, **2**, 66 (1956).
13. J. Milsted and A. B. Beadle. *J. Nucl. Chem.*, **4**, 248 (1957).
14. H. I. Smith and B. C. Hoffman. *J. Nucl. Chem.*, **3**, 243, (1956).
15. G. R. Choppin and R. J. Silva. *J. Nucl. Chem.*, **3**, 453 (1956).

## ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/345 USSR

## Separation of americium and curium by extraction and chromatography

By V. M. Vdovenko *et al.*

Americium and curium are produced by the irradiation of plutonium or uranium dispersed in an inert material (e.g., magnesium). The blocks of magnesium-ceramic are dissolved by treatment with nitric acid. After separation of the major constituents, the americium-curium is separated from plutonium and the fission products; finally, the pure americium and curium are separated.

The separation of the actinide group is carried out using chelating agents for pure solutions and neutral organophosphates for solutions containing a salting-out agent. The best results are obtained with a 40 % solution of TBP in decane.

To separate the actinides from the rare earths the recommended procedure is extraction by di-2-(ethylhexyl)phosphoric acid and tridecylamine from concentrated lithium chloride solutions.

For the final separation of americium and curium, chromatography is used, hydrochloric acid and ammonium  $\alpha$ -hydroxyisobutyrate are used as eluants with a cation exchange resin. The best method of obtaining the various transplutonium elements is the use of complexing eluants on cation exchange resins.

A/345 USSR

## Séparation de l'américium et du curium par extraction et chromatographie

par V. M. Vdovenko *et al.*

Pour obtenir à l'état pur l'américium et le curium produits sous forme dispersée dans une matière inerte (en l'occurrence du magnésium métallique) lors de l'irradiation du plutonium ou de l'uranium par un haut flux intégré de neutrons, on dissout les blocs magnésium-céramique en les traitant par l'acide nitrique. On prévoit ensuite de séparer les actinides du macrocomposant, de débarrasser du plutonium le groupe américium-curium, de séparer ces éléments des produits de fission et enfin de séparer l'américium du curium.

La séparation du groupe des actinides se fait par extraction au moyen d'agents chélatants à partir de solutions pures, et au moyen d'organophosphates

neutres à partir de solutions contenant un relargant. On a obtenu les résultats les meilleurs avec une solution de TBP à 40 % dans du décane.

Pour séparer le groupe des actinides des terres rares, il est recommandé de procéder à l'extraction par l'acide di-(2-éthylhexyl)phosphorique et par la tridécylamine à partir de solutions concentrées de chlorure de lithium.

Pour séparer finalement l'américium du curium, on opère par chromatographie à l'aide d'acide chlorhydrique et d' $\alpha$ -hydroxyisobutyrate d'ammonium comme éluants à partir de résines échangeuses de cations. L'obtention des divers éléments transplutoniens à l'aide d'éluants complexants sur une résine échangeuse de cations constitue la méthode la meilleure.

A/345 USSR

## Separación del americio y del curio por extracción y cromatografía

por V. M. Vdovenko *et al.*

Para obtener en estado puro el americio y el curio producidos en forma dispersa en una materia inerte (en este caso, magnesio metálico) cuando se irradia plutonio o uranio mediante un alto flujo integrado de neutrones, se disuelven los bloques de magnesio-cerámica tratándolos con ácido nítrico. Se prevé después separar los actínidos del macrocompuesto, liberar el plutonio del grupo americio-curio, separar estos elementos de los productos de fisión y, por último, separar el americio del curio.

La separación del grupo de los actínidos se logra por extracción mediante agentes quelatantes a partir de soluciones puras y mediante organofosfatos neutros a partir de soluciones que contengan un reactivo de salificación. Se han obtenido los mejores resultados con una solución de fosfato de tributilo al 40 % en decano.

Para separar el grupo de los actínidos de las tierras raras se recomienda efectuar la extracción mediante el ácido di-(2-etilhexil)-fosfórico y la tridecilamina a partir de soluciones concentradas de cloruro de litio.

Por último, para separar el americio del curio se opera por cromatografía con ácido clorhídrico y  $\alpha$ -hidroxiisobutirato de amonio como eluyentes a partir de resinas cambiadoras de cationes. La obtención de los diversos elementos transplutonianos con eluyentes complejantes mediante una resina cambiadora de cationes constituye el mejor método.

# Retraitement de combustibles nucléaires par volatilisation\*

par J. Schmets\*\*, G. Camozzo\*\*\*, A. Francesconi\*\*\*\*, P. Godrie\*\*\*\*,  
R. Heremans\*\*\*\*, G. Pierini\*\*\*, et P. Speckaert\*\*\*\*

Le retraitement des combustibles par volatilisation est généralement considéré comme étant un des procédés destinés à concurrencer les méthodes de régénération par voie aqueuse. Cette opinion est fondée d'une part sur le facteur de décontamination élevé qu'il permet d'atteindre, d'autre part sur le volume réduit et la simplicité des installations ainsi que sur l'obtention directe des résidus sous forme de concentrés. La diminution des dangers de masse critique et l'absence de dégâts radiatifs plaident aussi en sa faveur. Un des produits finaux, l'hexafluorure d'uranium, présente l'avantage de pouvoir être introduit directement dans une cascade d'enrichissement isotopique. Enfin, divers procédés permettent de repasser de manière simple des fluorures aux oxydes ou aux métaux.

La méthode est basée sur les propriétés chimiques et physiques favorables des fluorures volatils d'uranium et de plutonium, qui permettent une séparation relativement aisée des matériaux en présence. Dans certains cas, les propriétés similaires mais moins différenciées des chlorures d'uranium ont été mises en jeu.

L'intérêt de la volatilisation s'est accru au fur et à mesure que l'on apprenait à connaître les conditions de synthèse et de transfert de l'hexafluorure de plutonium. Le champ d'application s'étendait ainsi des combustibles fortement enrichis en uranium à ceux contenant du plutonium.

Les trifluorures de chlore et de brome liquides [1] qui, à l'origine, étaient utilisés pour la transformation en hexafluorure d'uranium ont été abandonnés au profit de l'utilisation de réactifs gazeux. Pour mettre ceux-ci en œuvre, on a généralement fait appel à des opérations en lit fluide [2c, 2d, 2g, 2h]. Cette technique appliquée au retraitement constitue, elle aussi, une innovation depuis la dernière Conférence de Genève.

La contribution apportée par la Belgique à la régénération des combustibles par volatilisation concerne deux domaines, celui des céramiques et celui des

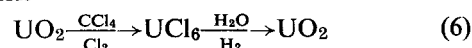
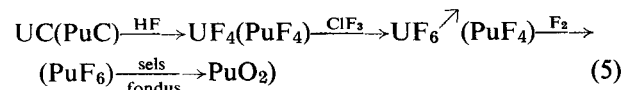
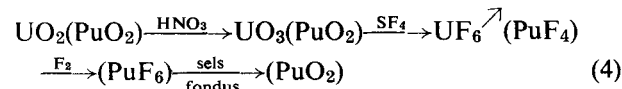
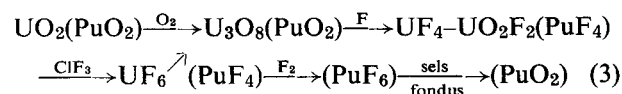
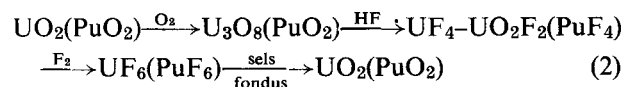
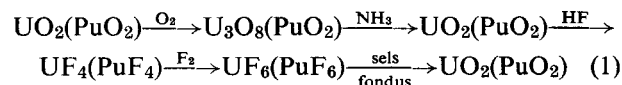
alliages. Le premier de ceux-ci a fait l'objet d'une étude des possibilités de différents cycles; le second a donné lieu à des recherches sur l'attaque chimique et la séparation des constituants des alliages, notamment l'alliage uranium-aluminium.

## RETRAIEMENT DES CÉRAMIQUES

La plupart des réacteurs de puissance dont la construction est actuellement envisagée font appel à l'utilisation de céramiques comme combustible. Ces types d'éléments se prêtent particulièrement bien au retraitement par volatilisation en raison de l'état concentré des matières fissiles et fertiles.

Ces dernières sont soumises à des réactions gaz-solide qui, d'une part, pulvérisent le combustible et facilitent la formation des hexafluorures de plutonium et d'uranium et, d'autre part, permettent d'étaler le dégagement de la chaleur lors de ces transformations. Il est envisagé de convertir finalement les hexafluorures en dioxydes par la technique des sels fondus.

Différents cycles de retraitement ont été examinés; ils peuvent se schématiser comme suit:



La plupart des expériences décrites et commentées ont été réalisées sur 0,5 à 4 kg d'uranium, ce qui constitue une échelle significative pour des combustibles à enrichissement élevé. En plus des essais technologiques, un grand nombre d'expériences ont été effectuées sur des quantités de l'ordre du gramme d'uranium et de

\* Centre d'étude de l'énergie nucléaire (CEN), Md. Une partie importante de ce travail a été réalisée dans le cadre du programme commun de recherche et de développement EURATOM/États-Unis (contrats n<sup>os</sup> 008-60-4/RDB, 049-61-4/RDB, 098-62-11/RDB).

\*\* Chef de la section Génie chimique du département Chimie.

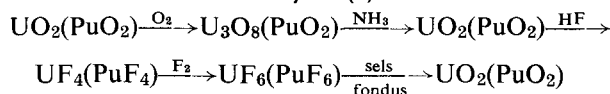
\*\*\* Détaché d'EURATOM. Division Recherches et Enseignement, Bruxelles. Membre de la section Génie chimique du département Chimie.

\*\*\*\* Membre de la section Génie chimique du département Chimie.

plutonium. Les informations ainsi recueillies ont conduit à un choix de certains cycles.

La technique du lit fluide présente différents avantages pour réaliser les réactions décrites. Elle permet une bonne élimination de la chaleur de réaction et un contrôle relativement aisé des températures. Les installations ne comportent pas de pièces mécaniques en mouvement: la télémanipulation et l'entretien des appareils en sont grandement facilités. Toutefois, les poudres obtenues par pulvérisation des céramiques sont fines et ne répondent pas entièrement aux exigences d'une vraie fluidisation. Il en résulte, dans des conditions de fonctionnement normal, un mauvais brassage du solide et de là un transfert non homogène de la chaleur et, en conséquence, un risque d'agglomération des poudres. Diverses modifications ont été apportées à la technique habituelle afin de l'adapter à ces conditions de travail [3,4]; il s'agit notamment de la dilution du milieu solide par de l'alumine et de utilisation de débits gazeux pulsés ou importants.

#### Le cycle (1)



La première étape\* de ce cycle a pour but de provoquer une pulvérisation des matières fertiles et fissiles. Bien qu'il soit possible de transformer directement le combustible compact en hexafluorure, une pulvérisation préalable permet d'augmenter les vitesses de réaction ultérieures, en facilitant les échanges thermiques, et rend plus aisée la séparation de l'uranium, du plutonium et des produits de fission.

La vitesse d'oxydation est fortement influencée par le mode de fabrication, la qualité du frittage et le rapport entre la surface et le poids des produits de départ [2b,3,4,5b]. Ces différences qui se détectent aisément par thermogravimétrie, se marquent davantage encore à l'échelle pilote.

La vitesse de la réaction de pulvérisation oxydante à l'air est peu sensible à la température; entre 450 et 550°C on ne mesure par thermogravimétrie qu'un accroissement de vitesse de 25 % [3].

Lorsqu'on effectue la réaction à plus grande échelle, l'écueil à éviter est la prise en masse provoquée par des échauffements locaux trop importants. Les remèdes qui ont permis d'aboutir à une solution sûre sont: l'addition d'alumine à raison de 50 % en poids, le contrôle de la température entre 450°C et 530°C, la dilution appropriée de l'oxygène par de l'azote (environ 80 % en volume d'azote) et l'oxydation à des débits gazeux assez élevés [3,4].

Les combustibles fortement irradiés subissent des modifications importantes de structure et de composition qui sont de nature à changer les conditions opératoires de l'oxydation. L'étude de ce facteur a amené à examiner l'influence des paramètres suivants

[4,6c,6d]: a) l'état cristallin; b) la présence de fissium; c) la présence de plutonium; d) la fusion axiale de l'élément; e) l'irradiation à faible taux.

Des essais d'oxydation effectués, d'une part, sur des monocristaux et, d'autre part, sur des fragments d'éléments combustibles soumis à un recuit axial ont montré que la vitesse d'oxydation diminue lorsque le degré d'organisation du réseau cristallin de  $\text{UO}_2$  augmente et par conséquent, après l'irradiation, l'accroissement de la réactivité sera surtout marqué pour les combustibles initialement les plus parfaits du point de vue cristallographique. Cette différence se fait surtout sentir à basse température (375°C).

La présence de fissium ralentit fortement la vitesse de réaction. Un résultat identique est obtenu pour un mélange de fissium et de  $\text{UO}_2$  soumis à une cristallisation axiale. L'effet de l'irradiation à bas niveau sur ces «types» de combustibles n'est guère sensible.

Dans les oxydes mixtes, la présence de plutonium produit un effet similaire à celui du fissium. Pour des mixtes dont la teneur en plutonium est comprise entre 3 et 40 %, la vitesse d'oxydation est toujours inférieure à celle obtenue pour  $\text{UO}_2$  pur; elle est fonction de la teneur en plutonium. Il est difficile d'obtenir une oxydation complète en dessous de 475°C pour les combustibles à teneurs élevées en plutonium.

La plupart de ces essais ont été effectués à l'échelle de quelques grammes. Toutefois les conclusions obtenues sur fissium ont été confirmées par des essais en lit fluide: aussi, alors que l'oxydation de 500 g de  $\text{UO}_2$  pur est complète après une heure à 450°C avec l'air, il faut dans le cas d'un oxyde contenant 2 % de fissium, travailler à 530°C avec un gaz contenant 30 % d'oxygène pour obtenir une vitesse de réaction comparable [6e].

On doit donc s'attendre, sur la base de l'ensemble de ces résultats, à une réduction de la vitesse de réaction de combustibles fortement irradiés et contenant du plutonium par rapport à celle de  $\text{UO}_2$  pur.

Après oxydation, des étapes de réduction et d'hydrofluoruration conduisent à la formation de  $\text{UF}_4$ . Des études technologiques et fondamentales [3,4,6a,6b] ont cependant mis en évidence des difficultés nouvelles qui ne compensent pas les avantages économiques liés à un cycle où l'utilisation de fluor est minimisée.

La fluoruration de  $\text{UF}_4$  en  $\text{UF}_6$  s'effectue à 450°C au moyen de fluor dilué par de l'azote [3,4]. La dilution du produit de départ avec un corps inerte est nécessaire, afin de maintenir un niveau minimal au lit fluide et de faciliter le soutirage des produits de fission. L'alumine convient car elle ne réagit guère avec les agents fluorants. Les essais ont montré que pour mener à bien cette transformation, il est nécessaire: de contrôler la température du lit fluide en dosant la quantité de fluor; de dépoussiérer régulièrement les filtres de sortie des gaz; de maintenir une température constante dans le lit, voisine de 450°C; à température plus basse, il y a danger de formation de  $\text{UF}_5$ ; une température plus élevée favorise la prise en masse de la poudre.

\* En raison de l'effort important effectué à l'étranger, la Belgique n'a pas entrepris jusqu'à présent de recherches systématiques sur le dégainage des combustibles.

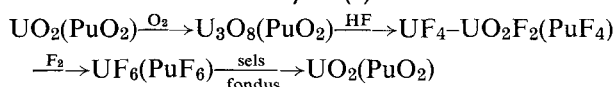
La dernière étape prévue pour ce cycle est la séparation et la conversion des fluorures d'uranium et de plutonium en dioxydes en vue de produire des matériaux de forte densité convenant pour la refabrication d'éléments.

La technique utilisée [6a, 6b] est l'absorption des fluorures dans un bain de sels fondus tel que NaCl-KCl ou LiCl-KCl. Sous l'action de substances oxygénées, ils sont transformés en oxyhalogénure d'uranium soluble et en dioxyde de plutonium insoluble. Après séparation de ce dernier, une électrolyse de la solution permet de déposer du  $UO_2$  stoechiométrique sur une électrode de graphite;  $UO_2$  peut être également précipité par réduction à l'hydrogène.

Le procédé a été expérimenté sur  $UF_6$ ,  $UF_4$  et des mélanges de  $UF_4$  et de  $PuF_4$ . Les résultats favorables obtenus portent à croire que  $PuF_6$  pourra être traité de manière analogue.

En conclusion, les réactions à la base de ce cycle sont dans les grandes lignes analogues à celles utilisées industriellement pour la préparation de  $UF_4$  ou de  $UF_6$  à partir des concentrés de minerais. Cependant, les caractéristiques physiques des poudres obtenues à partir de  $UO_2$  fritté se prêtent mal à la technique proposée pour la régénération. La formation d'agglomérats, en particulier au cours de l'hydrofluoruration, et la lenteur des deuxième et troisième étapes ont incité à écarter cette séquence de réaction au profit d'un cycle faisant appel à l'hydrofluoruration directe de  $U_3O_8$  (cycle 2).

#### Le cycle (2)



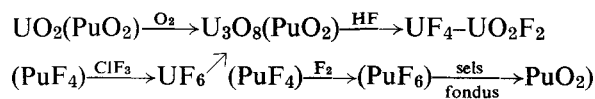
La première étape de ce cycle est identique à celle du premier procédé décrit. La suppression de la réduction de  $U_3O_8$  raccourcit d'autant plus la durée du traitement que  $U_3O_8$  se transforme aisément en  $UO_2F_2$  et  $UF_4$ . Cette opération est peu sensible à la prise en masse et se déroule à une température de 450°C [6b]. La vitesse de réaction n'augmente plus à des températures supérieures: ce fait est attribué à une diminution de la surface des particules. La concentration en HF utilisée est de 50%. Les rendements obtenus en présence de  $Al_2O_3$  en lit fluide à l'échelle de 4 kg sont excellents. La présence de fissium n'influe pas sensiblement sur la vitesse de réaction.

La vitesse d'hydrofluoruration à 450°C de mélanges de  $U_3O_8$  et de  $PuO_2$ , provenant d'oxydes mixtes, a été étudiée par thermogravimétrie. Elle est du même ordre de grandeur que celle de  $UO_2$  pur non fritté, pour des teneurs de 3, 5 et 10% en  $PuO_2$ . Pour une composition de 40% en  $PuO_2$  la vitesse de réaction devient très faible [6c].

La fluoruration du mélange de  $UO_2F_2$  et de  $UF_4$ , par le fluor en lit fluide peut être réalisée dans les mêmes conditions technologiques que celle de  $UF_4$  décrite précédemment [6e, 6d]. La présence de fissium n'influence pas la réaction; les rendements en  $UF_6$  dépassent 99,7%.

En conclusion, le cycle de retraitement est plus simple et permet d'obtenir un mélange de  $UF_6$  et de  $PuF_6$  qui peuvent être séparés par des réactions appropriées [1, 5c, 7, 8a, 8b, 8c, 9] et notamment par la technique des sels fondus; par contre il demande une quantité de fluor plus importante.

#### Le cycle (3)



Ce cycle se différencie du précédent par l'utilisation de trifluorure de chlore pour volatiliser sélectivement l'uranium du mélange de  $UF_4$  et de  $UO_2F_2$ ; le  $PuF_4$  résiduel est ensuite transformé en  $PuF_6$  par le fluor.

La réaction du trifluorure de chlore avec le mélange de tétra- et d'oxyfluorure d'uranium présente quelques particularités [6c, 6e]:

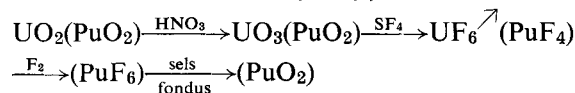
a) Cette réaction peut être effectuée, en lit fluide dilué par de l'alumine, à une température relativement basse, entre 100 et 150°C, avec des rendements de volatilisation d'uranium de 99,9%. Il est possible que le traitement à basse température active moins l'alumine et réduise la rétention du plutonium lors de la fluoruration;

b) La vitesse de réaction de  $UF_4$  est plus élevée que celle de  $UO_2F_2$ ; en travaillant à 150°C, on observe deux étapes consécutives;

c) La vitesse de réaction de l'uranium est influencée défavorablement par la présence de plutonium, tout au moins à partir de concentrations de l'ordre de 10%.

En conclusion, ce procédé, qui permet une volatilisation sélective de l'uranium et ensuite du plutonium, est particulièrement attrayant. Les opérations de volatilisation du plutonium et de conversion en  $PuO_2$  peuvent être effectuées dans des appareils plus compacts. On peut ainsi espérer simplifier la technologie et augmenter l'efficacité du procédé.

#### Le cycle (4)



Le tétrafluorure de soufre possède la propriété de transformer  $UO_3$  en  $UF_6$  et  $PuO_2$  en  $PuF_4$ ; l'uranium et le plutonium peuvent être ainsi séparés [9]. Différentes recherches ont été effectuées en vue d'évaluer les possibilités de ce procédé [3, 4, 6a, 6b, 6c].

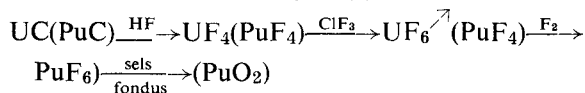
Parmi les procédés possibles pour obtenir  $UO_3$ , on a écarté ceux qui nécessitent des hautes pressions ou qui font appel à des milieux aqueux. L'oxydation de  $UO_2$  vers 350°C par les vapeurs nitriques additionnées d'oxygène permet d'atteindre des rendements en  $UO_3$  supérieurs à 99,5%. La réaction doit cependant être effectuée dans les limites de température relativement étroites, pour lesquelles les vitesses de transformation restent toutefois faibles.

SF<sub>4</sub>\* réagit avec UO<sub>3</sub> vers 300°C pour former UF<sub>6</sub> et SOF<sub>2</sub>. Il est possible d'effectuer cette réaction de manière quantitative à l'échelle du laboratoire. Toutefois, dans de nombreux cas on observe la formation de UF<sub>4</sub> qui se dépose loin du lieu de la réaction; ce phénomène se reproduit en lit fluide. La formation de UF<sub>4</sub> est attribuée à la décomposition thermique d'une partie de UO<sub>3</sub>, suivie de la formation de UF<sub>5</sub> qui sublime et se dismute en UF<sub>4</sub> et UF<sub>6</sub>.

Les recherches sur la séparation de l'uranium et du plutonium par cette technique ont montré que la séparation était lente et imparfaite, notamment en raison de la formation de UF<sub>4</sub> [6c].

En conclusion, l'ensemble des informations recueillies jusqu'à présent indique que le procédé au tétrafluorure de soufre est d'application délicate. Il nécessiterait un contrôle rigoureux de la température et une bonne homogénéité des poudres à traiter, conditions difficiles à réaliser lors d'un travail à l'échelle industrielle\*\*.

#### Le cycle (5)



Le monocarbure d'uranium, contrairement aux autres combustibles, présente la caractéristique d'être très sensible à tous les réactifs. Les problèmes de l'attaque chimique initiale sont dans ce cas compliqués en raison de sa trop grande réactivité. La technique du lit fluide s'adapte bien à ce cas. L'élimination de la chaleur de réaction est bonne et les gaz de réaction peuvent être dilués par un gaz inerte.

L'attaque du carbure d'uranium par la vapeur d'eau ou l'anhydride carbonique provoque la transformation du carbure en dioxyde; cependant, comme il est souhaitable d'éliminer le carbone formé en cours de réaction, des températures de l'ordre de 500°C pour l'eau et de 700°C pour l'anhydride carbonique sont nécessaires [3].

Ces réactions pourraient servir de première étape à un cycle UO<sub>2</sub>-UF<sub>4</sub>-UF<sub>6</sub>. Toutefois, en raison des difficultés de transformation du dioxyde ou tétrafluorure, il vaut mieux faire appel à un cycle basé sur l'hydrofluoruration de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. Ce dernier peut être obtenu sans carbone par oxydation du carbure à l'air vers 500°C [3]. Aucune expérimentation en lit fluide n'a été faite.

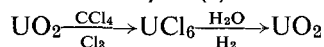
Le procédé qui semble toutefois le plus aisé est l'hydrofluoruration directe du carbure d'uranium [5a, 11]. Celui-ci donne lieu à des types de réactions concurrentes. A haute température, par exemple 300°C, il y a formation préférentielle de carbone, d'hydrogène et de tétrafluorure d'uranium, (UC + 4HF → UF<sub>4</sub> + C + 2H<sub>2</sub>), tandis qu'à basse température

des hydrocarbures se forment, (NuC + 4nHF → nUF<sub>4</sub> + CnH<sub>2n+2</sub> + (n-1)H<sub>2</sub>). On peut observer la formation d'hydrocarbures lourds: lorsque l'on opère en dessous de 200°C, ceux-ci inhibent la transformation en empêchant la diffusion de l'acide fluorhydrique; au-delà de cette température, la réaction devient très rapide [5b]. Le travail en lit fluide impose un contrôle sévère de la température, une bonne homogénéité du milieu et une dilution importante du réactif. Enfin, il ne faut pas perdre de vue que la présence de carbone ou d'hydrocarbures lourds, provoque une consommation de ClF<sub>3</sub> lors de la transformation en UF<sub>6</sub>. Le traitement final de l'uranium et du plutonium se ferait comme pour les cycles décrits précédemment.

La transformation du carbure d'uranium en tétrafluorure peut aussi se faire sous l'action du tétrafluorure de soufre. Toutefois, à l'heure actuelle, un tel procédé ne présente pas d'intérêt économique.

En conclusion, les carbures d'uranium se prêtent bien au retraitement par volatilisation sous forme de fluorures.

#### Le cycle (6)



#### Généralités sur la chloruration

La chloruration a été étudiée dans quelques laboratoires comme moyen de séparer l'uranium des produits de fission [12-15]. Elle permet également de séparer l'uranium du thorium [15] et l'uranium du plutonium [16, 17] et elle a été proposée par Malm [18] pour la séparation uranium-neptunium. La chloruration est envisagée également pour le dégainage ou pour la séparation des constituants de certains alliages d'uranium [2f, 2e, 5c, 8d, 19, 20] contenant de l'aluminium, du zirconium, du niobium ou du molybdène.

La méthode a l'avantage de pouvoir s'appliquer à différents types de combustibles notamment à l'uranium métal, aux alliages d'uranium ainsi qu'aux carbures et aux oxydes d'uranium. Les réactifs utilisés pour le retraitement sont peu coûteux et les températures auxquelles s'effectuent ces réactions sont modérées, comparées aux méthodes pyrométallurgiques. Les résidus sous forme de chlorures sont à l'état concentré; ils peuvent être insolubilisés par transformation en oxyde et incorporés ensuite à des matériaux inertes. L'uranium obtenu peut être réduit en métal ou transformé en oxyde.

Cette méthode a été étudiée à l'échelle laboratoire dans le but de rechercher des moyens d'améliorer le facteur de décontamination et de mieux connaître la cinétique de certaines réactions gaz-solides peu rapides ou difficiles à contrôler.

#### Retraitement des oxydes d'uranium [3, 4, 6]

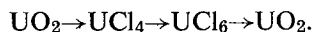
Le dioxyde d'uranium doit être d'abord pulvérisé de manière à accroître sa réactivité; ce résultat est obtenu par une oxydation suivie éventuellement d'une réduction. Pour cette dernière opération, il est préférable toutefois d'utiliser l'oxyde de carbone de manière à

\* Le Ni-o-nel, l'Inconel et le Corronel 230 présentent une bonne résistance à la corrosion lorsqu'ils sont soumis aux conditions d'oxydation et de fluoruration prévues pour ce cycle.

\*\* L'attaque nitrique a été proposée également pour traiter les carbures et, en général, pour éliminer le carbone présent dans les combustibles ou enrobant ceux-ci [10].

éviter toute formation d'eau, qui pourrait ultérieurement hydrolyser les chlorures.

Après réduction, on peut envisager les étapes suivantes:

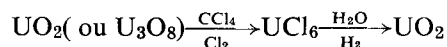


La chloruration de l'oxyde d'uranium s'effectue au moyen de tétrachlorure de carbone; toutefois, une suite de réactions secondaires conduisent à la formation de  $\text{UCl}_6$  et de chlorures intermédiaires.

En vue d'obtenir  $\text{UCl}_4$  pur,  $\text{UO}_2$  a été chloruré par des vapeurs de tétrachlorure de carbone mélangées à un réducteur, tel que l'hydrogène, le méthane, le chloroforme ou le benzène, susceptible de fixer le chlore dégagé. Les meilleurs résultats furent obtenus en présence de méthane, mais la vitesse de réaction est fortement ralentie.

L'anhydride carbonique peut être utilisé pour oxyder du carbone provenant de la décomposition de  $\text{CCl}_4$ .

L'obtention de  $\text{UCl}_4$  pur aurait dû permettre d'obtenir une décontamination préliminaire de l'uranium basée sur l'élimination des chlorures volatils de certains produits de fission. Les difficultés rencontrées ont alors incité à étudier le cycle suivant:



La décontamination doit alors s'opérer soit au moment de la chloruration de l'oxyde, soit après l'obtention de  $\text{UCl}_6$ ; différentes voies ont été explorées:

a) Des chlorures alcalins ou alcalino-terreux sont ajoutés à l'oxyde à chlorurer pour tenter de complexer certains produits de fission volatils en composés peu volatils tout en maintenant la sublimation de  $\text{UCl}_6$ . Les résultats montrent que la chloruration de  $\text{U}_3\text{O}_8$  à  $300^\circ\text{C}$  en présence de  $\text{NaCl}$  ou de  $\text{KCl}$  empêche la sublimation de  $\text{UCl}_6$ . En présence de  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{CsCl}$ , la chloruration est ralentie ou incomplète. D'autres sels, comme  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$  et  $\text{CaCl}_2$ , n'empêchent pas la sublimation de  $\text{UCl}_6$  mais n'exercent aucune rétention sélective sur les produits de fission.

b)  $\text{UCl}_6$  sublimé est envoyé à travers une couche de chlorures inorganiques. En général,  $\text{UCl}_6$  a tendance à se fixer préférentiellement aux chlorures de zirconium et de niobium. Parmi les chlorures étudiés, seul le chlorure de cérium exerce une action sélective sur le ruthénium et le cérium de fission, sans retenir l'uranium.

Pour éliminer par volatilisation les deux principaux produits de fission, le zirconium et le niobium, on a tenté de remplacer le tétrachlorure de carbone par le pentachlorure de phosphore ( $\text{UO}_2 + 2 \text{PCl}_5 = \text{UCl}_4 + 2 \text{POCl}_3$ ) et de mettre à profit la formation de complexes volatils entre l'oxychlorure de phosphore et les chlorures de zirconium et de niobium. Effectivement, la décontamination est sélective pour ces deux éléments, cependant elle est incomplète et, de plus, l'uranium forme avec  $\text{POCl}_3$  un complexe très stable, difficile à séparer du résidu.

La transformation du chlorure en oxyde, prévue en fin de cycle, peut s'effectuer sous l'action de la vapeur d'eau et de l'hydrogène en dessous de  $400^\circ\text{C}$ .

### Retraitement du monocarbure d'uranium (3)

La première étape du retraitement consiste à oxyder le carbure en  $\text{UO}_2$  ou en  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Le carbure d'uranium peut être oxydé au moyen de trois réactifs principaux: l'oxygène, la vapeur d'eau ou l'anhydride carbonique. L'oxygène et l'air provoquent une réaction très exothermique; avec la vapeur d'eau et l'anhydride carbonique la chaleur de réaction est moins élevée. Il est toutefois indiqué d'éviter la présence d'humidité pour la chloruration ultérieure. L'oxydation par l'anhydride carbonique à  $500^\circ\text{C}$  est possible mais l'oxydation du carbone résiduel nécessite une température d'au moins  $700^\circ\text{C}$ .

La chloruration directe de UC au moyen de HCl n'a pas donné satisfaction: une partie de l'uranium reste adsorbé sur le carbone formé.

### Commentaires

Après cet aperçu général sur les différentes possibilités de cycles de retraitement basés sur la volatilisation des halogénures, il convient de faire quelques remarques générales à caractères technique et économique.

### Le facteur de décontamination lors des cycles de fluoruration

On sait que les méthodes de retraitement par halogénéation doivent permettre d'obtenir un facteur de décontamination élevé. Le laboratoire de Mol a approfondi certains aspects de ce problème de manière à simplifier éventuellement la conception des installations et réduire leur coût.

Le sort de certains produits de fission (I, Ru, Zr-Nb) a été étudié à petite échelle pour les différents cycles de fluoruration afin de recueillir des informations notamment sur le traitement des effluents gazeux, l'activité des cristalliseurs à hexafluorure et les conditions de distillation. D'une manière générale, les opérations de fluoruration conduisant à la formation de  $\text{UF}_4$  permettent l'élimination pratiquement complète de l'iode et la volatilisation partielle du niobium et du ruthénium. Les vapeurs nitriques à  $375^\circ\text{C}$  provoquent le départ de la majorité du ruthénium. Le fluorure de sodium, lorsqu'il est utilisé comme filtre dans un circuit de  $\text{UF}_6$ , est un agent efficace de décontamination [5b, 21].

Des essais de distillation en installation pilote ont montré que  $\text{UF}_6$  peut être séparé aisément de  $\text{IF}_5$ ,  $\text{IF}_7$  et de  $\text{SbF}_5$  [4].

### Le choix d'un cycle de retraitement par fluoruration

Il a été mentionné que le cycle 1, faisant intervenir la réduction de  $\text{U}_3\text{O}_8$ , ainsi que le cycle 4 ne semblent pas devoir être retenus en raison, soit de la lenteur de certaines réactions, soit de difficultés technologiques.



Les cycles 2 et 3 au contraire prévoient la transformation de  $U_3O_8$  en  $UF_4$  et  $UO_2F_2$  sous l'action de l'acide fluorhydrique anhydre. Cette étape permet de réaliser par ailleurs une économie sensible en fluor ou en trifluorure de chlore et, sur le plan technique, de parachever la pulvérisation des produits de départ.

A ce stade, deux voies se présentent: ou bien les volatilisations successives de l'uranium par  $ClF_3$  puis du plutonium par le fluor, ou bien une volatilisation simultanée par le fluor, suivie d'une séparation uranium-plutonium.

A première vue, la seconde voie paraît la plus attrayante; elle est simple et elle permet en une seule opération d'obtenir les deux hexafluorures; de plus, le fluor est moins coûteux que le trifluorure de chlore et sa technologie est mieux connue. Par contre, dans cette alternative se pose le problème difficile de la séparation du plutonium d'une masse, qui peut être très importante, d'hexafluorure d'uranium. Même les premières fractions d'hexafluorure d'uranium volatilisées par le fluor contiennent des traces de plutonium gênantes si l'uranium doit être réenrichi ou s'il doit servir à refabriquer un élément par manutention directe.

Bien qu'il n'existe encore aucune information sur les résultats d'essais à grande échelle, tout porte à croire que l'autre voie offre des perspectives prometteuses:

- a) Le trifluorure de chlore est un agent de fluoruration sélectif pour l'uranium;
- b) Le rendement chimique de cette étape est élevé;
- c) La transformation d'uranium en hexafluorure est quantitative;
- d) La chaleur de réaction est nettement inférieure à celle de la réaction avec le fluor; les risques d'agglomération des poudres sont donc réduits;
- e) Etant donné l'instabilité de  $PuF_6$ —problème étudié par d'autres laboratoires que ceux de Mol [22,23]—il y a avantage à traiter le plutonium dans des appareils compacts; la séparation préalable de l'uranium par  $ClF_3$  rend la chose possible;
- f) L'obtention d'un concentré de plutonium facilite le problème de la conversion en oxyde destinée à la refabrication d'éléments combustibles.

Bien que la technique des sels fondus n'en soit qu'au stade exploratoire, elle a fourni des indications favorables pour la conversion des fluorures en oxydes. A ce stade également, il y a avantage à séparer préalablement la majorité de l'uranium par le trifluorure de chlore: il pourrait être en effet coûteux de transformer une grande masse d'hexafluorure d'uranium en dioxyde par la technique des sels fondus. Celle-ci permet d'éliminer l'uranium qui accompagnerait encore le plutonium et de convertir ce dernier en oxyde. On s'attend de plus à une décontamination supplémentaire du plutonium au cours de cette opération. Ces trois effets sont obtenus en une seule étape, dans la mesure où l'on peut négliger la récupération de l'uranium.

Le cycle 5 proposé pour les carbures n'a pas fait l'objet d'une étude expérimentale approfondie: il concerne d'ailleurs un type d'élément combustible dont l'emploi ne semble pas immédiat.

### Domaine d'application des méthodes de retraitement par fluoruration

Le retraitement par fluoruration convient-il aux éléments faiblement ou fortement enrichis? Pour ce procédé, les dégâts radiatifs sont pratiquement nuls, les dangers de masse critique sont moindres que pour la méthode aqueuse et le volume des résidus est faible; de plus le temps de retraitement étant court, l'immobilisation des matières est peu importante. Ces divers avantages indiquent déjà que plus le combustible est enrichi, plus il y a avantage à le traiter par fluoruration.

Dans ces conditions, la compacité des installations et le faible volume des résidus permettent d'envisager l'emplacement de l'usine sur le site même des réacteurs, ce qui réduit les frais de transport particulièrement importants pour les enrichissements et les taux de combustion élevés.

Enfin, la tendance en Europe semble être le remplacement de l'enrichissement en uranium-235 par celui en plutonium: pour des combustibles à faible teneur, on aura à produire à distance une quantité importante d'hexafluorure d'uranium, de valeur peu élevée, et dont le prix se reportera sur celui du plutonium.

### Conclusion des cycles de fluoruration

Bien que de nombreuses données technologiques relatives à la volatilisation des fluorures aient déjà été accumulées, il reste des points inconnus lorsqu'il s'agira de les appliquer aux combustibles actifs: c'est pourquoi une installation de retraitement pilote permettant d'effectuer des essais sur des éléments actifs est en construction au Centre nucléaire de Mol. Plusieurs années sont encore nécessaires avant de pouvoir en tirer les conclusions requises pour les applications industrielles.

On peut croire que c'est dans le domaine des enrichissements moyens et élevés que la volatilisation sous forme de fluorures trouvera ses premières applications. Ces dernières conclusions s'appliquent également au retraitement des alliages décrits ci-dessous.

### Les cycles de retraitement par chloruration

Les nombreux essais effectués jusqu'à présent n'ont pas permis d'obtenir des facteurs de décontamination élevés.

## RETRAITEMENT DES ALLIAGES

### Retraitement des alliages par chloruration

Comme mentionné dans la première partie, (cycle 6), les constituants des alliages peuvent être séparés par chloruration. Les recherches effectuées en Belgique [14,2e] se sont attachées au début à étudier les conditions de ces séparations, ainsi qu'à établir les facteurs de décontamination atteints lorsque l'uranium était volatilisé sous forme de  $UCl_6$ . Dans ce dernier domaine, on se heurte à des difficultés analogues à celles rencontrées pour les céramiques.

### Retraitement de l'alliage uranium-aluminium (3b)

La nécessité de retraiter les éléments du réacteur BR2 a incité le Centre d'étude de l'énergie nucléaire de Mol à examiner ce problème par la voie de la volatilisation. Ces éléments contiennent 270 g d'uranium enrichi à 90 % et 4,5 kg environ d'aluminium.

Le procédé à l'étude consiste, dans une première étape, à traiter l'alliage par l'acide chlorhydrique gazeux et sec de manière à éliminer le chlorure d'aluminium volatil. L' $UCl_3$  formé est ensuite, dans une seconde étape, transformé en  $UF_6$  sous l'action du fluor. Cette opération permet d'obtenir une bonne décontamination qui peut être encore améliorée en absorbant  $UF_6$  sur du NaF et en le désorbant ensuite vers 400 °C [2a, 21].

La forme concentrique des éléments BR2 rend plus difficile que dans d'autres cas l'application de la technique des lits fluides. Une méthode utilisant un débit gazeux moins important a été utilisée. Elle a pour effet d'obtenir un meilleur rendement des réactifs et une diminution de la quantité de  $UCl_3$  entraîné avec  $AlCl_3$ .

Les conditions opératoires optimales ont été recherchées au cours d'essais sur des éléments réduits pesant 1 kg environ: la chloruration s'effectue avec un débit de HCl de 160 l/h, sans que la température des éléments dépasse 400 °C. Dans ces conditions, la réaction s'effectue de façon pratiquement stoechiométrique pendant la majeure partie de l'opération.

Le chlorure d'aluminium volatil est condensé et

recueilli dans un décanteur; il ne contient que quelques centaines de ppm d'uranium.

La fluoruration de  $UCl_3$  s'effectue au moyen de fluor dilué par de l'azote, d'abord à 200 °C et ensuite à 400 °C.

La formation de quantités importantes de  $AlCl_3$  hautement radioactif pose le problème difficile de son stockage: sa dispersion dans un goudron ne peut convenir en raison des dégâts radiatifs; une dispersion dans le soufre ne permet que la fixation de faibles quantités. C'est la transformation du chlorure en oxyde en phase gazeuse qui est actuellement étudiée.

### REMERCIEMENTS

Le Centre d'étude de l'énergie nucléaire exprime ses remerciements à MM. N. Ballou (U.S. Naval Radiological Defense Laboratory, San Francisco), G. Duyckaerts (Université de Liège) et P. Kruys (EUR-ATOM, Bruxelles) pour leur aide et leurs suggestions constructives.

Les principaux chercheurs qui ont contribué à la réalisation des travaux présentés sont: J. Broothaerts, J. P. Decock, M. Haegeman, R. Harnie, C. Lambiet, A. Leurs, J. Vandersteene, G. Vanhellemont et S. Van Vlasselaer (Centre d'étude de l'énergie nucléaire), R. De Beukelaer (Belchim, Bruxelles), R. de Wet (Atomic Energy Board of South Africa, Prétoria), A. Florin (Los Alamos Scientific Laboratory), H. Lamotte (BelgoNucléaire, Mol), E. Zamorani (Euratom, Mol.).

### BIBLIOGRAPHIE

- Steunenberg, R. K., et Vogel, R. C., *Fluoride and other Volatility Processes*. Reactor Handbook II, Fuel Reprocessing, 250-307 (Stoller, S. M., and Richards, R. B., ed.), Interscience Inc., New York (1961).
- American Institute of Chemical Engineers Fifty-fourth Annual Meeting, New York, 2-7 December 1961; Symposium on Volatility Reprocessing of Nuclear Reactor Fuels, Inst. of Chem. Engrs., Symp. Series 77, AICE:
  - Carr, W. H., Mann, S., et Moncrief, E. C., *Uranium-Zirconium Alloy Fuel Reprocessing in the ORNL Volatility Pilot Plant*, Paper 150;
  - Schmets, J., Heremans, R., Francesconi, A., et Speckcaert, Ph., *Chemistry of the Reprocessing of Ceramics by Volatilization*, Paper 152;
  - Heremans, R., et Schmets, J., *Reprocessing of Ceramics by Fluorination*, paper 153;
  - Mecham, W. J., Gabor, J. D., et Jonke, A. A., *Pilot Plant Studies of a Direct Fluorination Process Applied to Uranium Dioxide Reactor Fuels*, Paper 173;
  - Speckcaert, P., *Reprocessing of Irradiated Uranium and Uranium Compounds by Fractional Sublimation of Their Chlorides*, Paper 174;
  - Gens, T. A., *Chloride Volatility Processing of Nuclear Fuels*, Paper 175;
  - Regan, W. H., Reilly, J. J., Wirsing, E., et Hatch, L. P., *The Application of Inert Fluidized Beds to a Volatile Reprocessing of Reactor Fuels*, Paper 176;
  - Levitz, N. M., Barghusen, J. J., Holmes, J. T., et Jonke, A. A., *Halogenation Studies on Nuclear Fuel Element Materials in a Two-Zone Fluid-Bed Reactor*, Paper 177.
- Schmets, J., Camozzo, G., Francesconi, A., Heremans, R., Pierini, G., Speckcaert, P., van Vlasselaer, S., Broothaerts, J., Lambiet, C., et Vandersteene, J., *Retraitement des combustibles irradiés*, EUR 82 f (1962).
- Schmets, J., Camozzo, G., Francesconi, A., Godrie, P., Heremans, R., Pierini, G., Speckcaert, P., Florin, A., Broothaerts, J., Harnie, R., Lambiet, C., Leurs, A., et Vandersteene, J., *Irradiated Fuel Reprocessing by Volatilization methods*, EURAEC 998 (1964).
- ENEA-OECD et Eurochemic Symposium on Aqueous Reprocessing Chemistry for Irradiated Fuels, Bruxelles, 23-26 avril, 1963. Publication de l'OECD, Paris (1963):
  - d'Hont, M., et Schmets, J., *Review of Non-Aqueous Reprocessing*;
  - Broothaerts, J., Camozzo, G., Decock, J.-P., Francesconi, A., Florin, A., Godrie, P., Harnie, R., Heremans, R., Lambiet, C., Leurs, A., Pierini, G., Schmets, J., Speckcaert, P., et Vandersteene, J., *Progrès récents dans le domaine du retraitement par volatilisation*;
  - Faugeras, P., et Bourgeois, M., *Le traitement des combustibles irradiés par volatilisation sous forme de fluorures*.
- CEN, *Irradiated Fuel Reprocessing by Volatilization Methods*, Quarterly Progress Reports: a) EURAEC 634; b) EURAEC 665; c) EURAEC 789; d) EURAEC 884; e) EURAEC 972.
- Trevoroff, L., Fisher, J. et, Riha, J., *Separation of Gaseous Mixtures of Uranium Hexafluoride and Plutonium Hexafluoride by Thermal Decomposition*, ANL-6762 (1963).

8. Argonne National Laboratory, *Chemical Engineering Division Summary Reports*: a) April–June 1960, ANL-6183 (1960); b) July–September 1960, ANL-6231 (1960); c) October–December 1960, ANL-6287 (1961); d) July–September 1962, ANL-6596 (1962).
9. Johnson, C. E., Fisher, J., et Steindler, M. J., *Reactors of Sulfur Tetrafluoride with Oxides, Oxyfluorides and Fluorides of Uranium and Plutonium*, J. Am. Chem. Soc., p. 1960-2, 83, (1961).
10. Francesconi, A., Lambiet, C., et Schmets, J., *Procédé de retraitement de combustibles nucléaires qui comprennent du carbone dans leur structure et/ou dans leur gaine*, Brevet belge n° 611.199 (6 décembre 1961).
11. Schmets, J., *Procédé de retraitement de combustibles nucléaires irradiés par action de l'acide fluorhydrique*, Brevet belge 605.233 (22 juin 1961).
12. Bradley, D., *The Preparation and Properties of the Chlorides of Uranium, Plutonium, Thorium, and of the Fission Products*, AERE/CE/R 2215 (1957).
13. Brown, H., et Seaborg, G. T., *Method of Separating Uranium Values, Plutonium Values and Fission Products by Chlorination*, U.S. Patent no. 2.875.021 (24 February 1959).
14. Speeckaert, Ph., *Procédé de retraitement de l'uranium irradié par sublimation des chlorures*, BLG 38 (1959).
15. Shihara, T., Hirano, K., et Honda, T., *Processing of UO<sub>2</sub> by Chloride Fractional Distillation*, J. Atomic Energy Soc., Japan, 4, p. 231-9 (1962).
16. Budaev, I., et Volsky, A. N., *The chlorination of uranium dioxide and plutonium dioxide by carbon tetrachloride*, Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, P/2195, vol. 28, p. 316, United Nations (1958).
17. Naumann, D., *Laborstudie zur chlorierenden Aufarbeitung neutronenbestrahlter Urankernbrennstoffe, Plutoniumabtrennung*, Kernenergie, 6, 3, p. 116-21 (1963).
18. Malm, J., *Separation of Neptunium and Plutonium Chlorides by a Flow Distillation Method*, ANL 4382 (1949).
19. Gens, T., et Jolley, R. H., *New Laboratory Developments in Zircex Process*, ORNL 2991 (1961).
20. Reilly, J., Regan, W. H., Wissing, E., et Hatch, L. P., *Reprocessing of Reactor Fuels by Volatilization through the Use of Inert Fluid Beds*, BNL 663 (1961).
21. Schmets, J., et Heremans, R., *Le facteur de décontamination lors du retraitement par volatilisation de l'oxyde d'uranium irradié*, BLG 58 (1961).
22. Argonne National Laboratory, Annual Report 1961, ANL-6600 (1962).
23. Argonne National Laboratory, *Chemical Engineering Division Research Highlights* (May 1962–April 1963), ANL-6766 (1963).

## ABSTRACT—RÉSUMÉ—АБНОТАЦІЯ—RESUMEN

A/771 Belgium

### Reprocessing of nuclear fuels by volatilization

By J. Schmets et al.

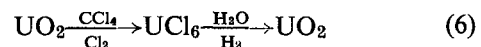
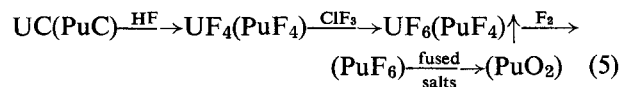
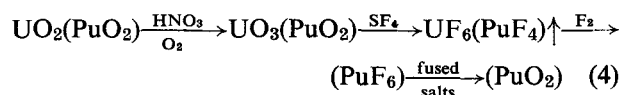
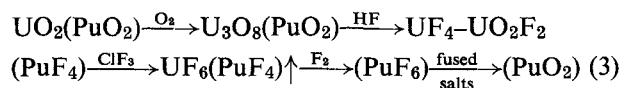
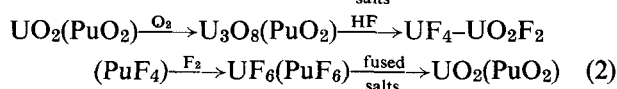
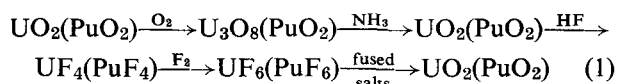
An important part of this work has been performed within the scope of the joint EURATOM/United States research and development programme; Contracts 008-60-4/RDB, 049-61-4/RDB, 098-62-11/RDB.

Since the 1958 Geneva Conference, the technique of volatilization reprocessing has changed; in many cases it has called for gas-solid reactions. Also, the types of fuel to be taken into consideration are no longer the same. The regeneration of elements based on natural uranium is not envisaged any more, whereas ceramics are the object of intensive research.

Different reprocessing cycles have been studied for some ceramic fuels in the form of oxide or carbide, and for some uranium alloys.

The oxides and the carbides are submitted to gas-solid reactions which pulverize the fuel and facilitate the formation of plutonium and uranium hexafluorides, and also permit the dissipation of the heat liberated during these transformations.

The sequences of the following reactions have been studied:



Some of these cycles have been combined with each other. The first and the fourth have been discarded, because of technological difficulties, including the long time required for the reactions and their low yield. Preference has been given to cycles (2) and (3). These use fluorine to effect the simultaneous volatilization of the uranium and the plutonium, or chlorine trifluoride to obtain a successive volatilization of these two compounds; this successive volatilization appears particularly advantageous, because the plutonium hexafluoride can be treated in an apparatus of small volume.

Although no operations have been performed on real fuels, the results of pilot studies on cycles (2) and (3) suggest that the recovery of uranium will exceed 99 per cent. A large technological effort still has to be made to apply the basic knowledge acquired to the separation of uranium and plutonium and for the recovery of the latter, in a suitable form.

Cycle (5) proposed for the reprocessing of carbides is a particularly interesting example of the great simplicity which volatilization methods can attain.

The last cycle, schematized in the sequence of reactions (6), has stimulated an extensive study of the synthesis and properties of uranium chlorides and of those of fission products, as well as their complexes. Up to now it has not received concrete realization.

The study of the processing of alloys has related to the following elements: U-Zr, U-Mo, U-Nb, U-Al. Some chemical conditions of reaction and separation by the action of chlorinating agents have been studied. For the uranium-aluminium alloy, the research has evolved towards a cycle of processing by chlorination and fluorination, where hydrochloric acid is used to volatilize the aluminium and the residual uranium trichloride can subsequently be transformed into hexafluoride.

Within the scope of the European economy, the processes proposed will be the most fruitful for fuels rich in fissile materials. Thus, volatilization should be considered as complementary to liquid-liquid extraction for which the principal applications concern low enrichments. The numerous unsolved technological problems, as well as the need to verify the data acquired by preliminary work, suggest a delay of 5 to 10 years before the first industrial applications.

A/771 Бельгия

## Переработка ядерного топлива методом возгонки

Ж. Шметс *et al.*

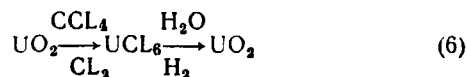
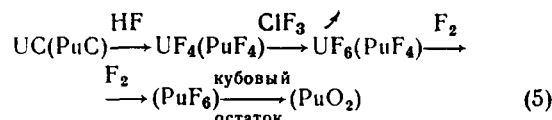
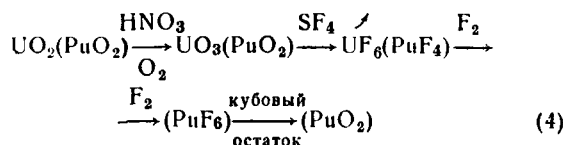
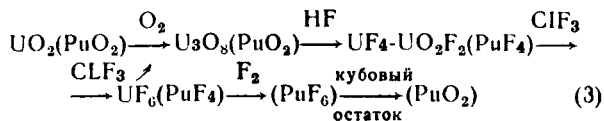
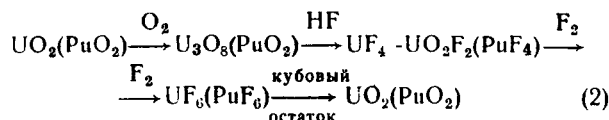
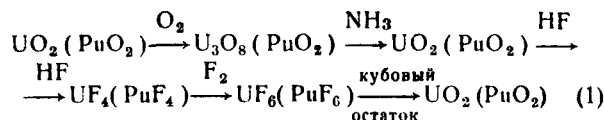
Значительная часть этой работы была выполнена в рамках общей программы научных исследований и разработок Евратома и США, контракты 008-60-4/RDB, 049-61-4/RDB, 098-62-11/RDB.

Со времени последней Женевской конференции была разработана техника переработки методом возгонки: во многих случаях прибегают к реакциям газ — твердое вещество. Кроме того, рассматриваемые типы топлива не являются больше одинаковыми: регенерация теплоделяющих элементов из природного урана больше не рассматривается, тогда как керамическое топливо становится объектом интенсивных исследований.

В настоящем докладе рассматривается вклад, внесенный Бельгией в эту область. Были исследованы различные циклы переработки для керамического топлива в виде окиси или карбида и для сплавов урана.

Окиси и карбиды подвергаются реакциям газ — твердое вещество, которые, с одной стороны, распыляют топливо и облегчают образование гексафторида плутония и урана и, с другой стороны, позволяют рассредоточить выделение тепла во время этих превращений.

Изучались следующие реакции:



Некоторые из этих циклов комбинировались между собой. Первый и четвертый были отвергнуты вследствие технологических трудностей, а также продолжительности и небольшого выхода реакций. Предпочтение было отдано циклам (2) и (3). Последние отличаются применением фтора для одновременной возгонки урана и плутония или тетрафторида хлора для получения последовательной возгонки этих двух соединений; последовательная возгонка кажется особенно выгодной, так как она позволяет обрабатывать гексафторид плутония в аппаратуре небольшого объема.

Хотя операции с настоящим топливом не проводились, результаты опытных исследований на циклах (2) и (3) позволяют думать, что выход урана превысит 99%. Необходимо провести значительную работу по технологии, чтобы применить уже накопленные знания к разделению урана и плутония и для восстановления плутония в соответствующей форме.

Цикл (5), предложенный для переработки карбидов, является особенно интересным примером в отношении простоты, которой могут достигнуть методы возгонки.

Последний цикл, представленный реакциями (6), привел к обширным исследованиям синтеза и свойств хлоридов урана и продуктов деления, а также их комплексных соединений. До сих пор не было получено конкретного решения.

Изучение обработки сплавов было направлено на следующие элементы: U — Zr, U — Mo, U — Nb, U — Al. Изучались химические условия реакции и разделения под действием

хлорирующих агентов. Для сплава уран — алюминий эти исследования развивались в направлении цикла обработки методом хлорирования или фторирования; в этом цикле прибегали к соляной кислоте для возгонки алюминия; остаточный треххлористый уран можно было затем превратить в гексафторид.

В условиях европейской экономики эти методы будут наиболее рентабельными для топлива с большим содержанием делящихся веществ. Метод возгонки должен рассматриваться скорее как дополнение к методу извлечения жидкость — жидкость, который в настоящее время используется в основном для слабого обогащения. Поскольку необходимо решить многочисленные технологические проблемы и проверить данные, полученные опытным путем, пройдет, по-видимому, 5—10 лет, пока этот метод станет применяться в промышленности.

A/771 Bélgica

## Regeneración de combustibles nucleares por volatilización

por J. Schmets et al.

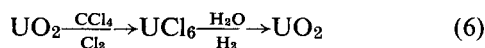
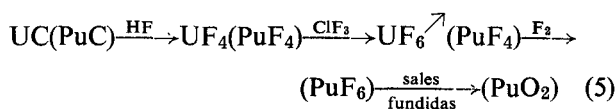
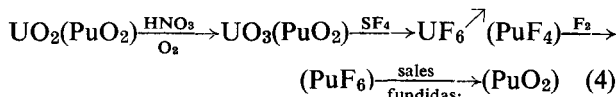
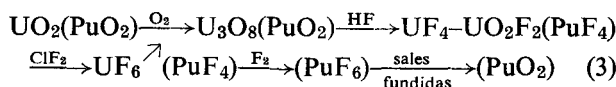
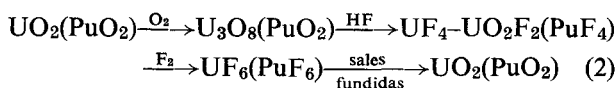
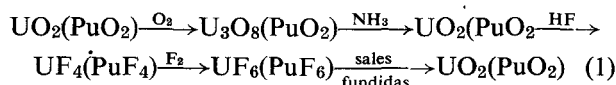
Una importante parte del presente trabajo se ha realizado en el marco del programa conjunto de investigaciones y desarrollo EURATOM/Estados Unidos (contratos 008-60-4/RDB, 049-61-4/RDB, 098-62-11/RDB).

La técnica de la regeneración por volatilización ha evolucionado desde la última Conferencia de Ginebra: en muchos casos se ha recurrido a reacciones gas-sólido. Además, los tipos de combustibles tomados en consideración no son exactamente los mismos: ya no se trata de la regeneración de elementos a base de uranio natural, mientras que los combustibles cerámicos constituyen el objeto de investigaciones intensivas.

El presente documento describe la aportación de Bélgica en esta esfera. Se han estudiado diversos ciclos de regeneración aplicables a los combustibles cerámicos en forma de óxidos y de carburos y a las aleaciones de uranio.

Los óxidos y carburos se someten a reacciones gas-sólido que, por una parte, pulverizan el combustible y facilitan la formación de los hexafluoruros de plutonio y de uranio y, por otra, permiten escalar el desprendimiento de calor que tiene lugar durante estas transformaciones.

Se han estudiado las siguientes series de reacciones:



Algunos de estos ciclos se han combinado. Se han descartado el primero y cuarto de los mismos a raíz de dificultades tecnológicas, así como de la lentitud y bajo rendimiento de las reacciones correspondientes. Se ha concedido preferencia a los ciclos (2) y (3). Estos se diferencian en el empleo del flúor para provocar la volatilización simultánea del uranio y del plutonio o del trifluoruro de cloro para lograr la volatilización sucesiva de los compuestos respectivos. Esta volatilización sucesiva parece particularmente ventajosa porque permite tratar el hexafluoruro de plutonio en una instalación de pequeñas dimensiones.

Aunque no se han realizado operaciones con combustibles reales, los resultados de los estudios piloto efectuados a base de los ciclos (2) y (3) sugieren que los rendimientos en uranio excederán del 99 %. Queda aún por hacer un importante esfuerzo tecnológico, con vistas a la aplicación de los conocimientos básicos ya adquiridos a la separación del uranio y del plutonio y a la recuperación de este último en forma adecuada.

El ciclo (5), propuesto para la regeneración de los carburos, constituye un ejemplo particularmente interesante de la gran sencillez que pueden alcanzar los métodos de volatilización.

El último ciclo, esquematizado en la serie de reacciones (6), ha conducido a un extenso estudio de la síntesis y de las propiedades de los cloruros de uranio y de los productos de fisión, así como de sus complejos. Hasta el presente, no se ha llevado a la práctica.

El estudio del tratamiento de las aleaciones ha comprendido los siguientes elementos: U-Zr, U-Mo, U-Nb y U-Al. Se han estudiado las condiciones químicas de reacción y de separación por efecto de agentes clorantes. En los que concierne a la aleación de uranio-aluminio, estas investigaciones han evolucionado hacia un ciclo de tratamiento por cloración y fluoración, en el que se recurre al ácido clorhídrico para volatilizar el aluminio; el tricloruro de uranio residual se puede transformar después en hexafluoruro.

Estos procedimientos serán los más rentables, en el contexto de la economía europea, para los combustibles ricos en materiales fisibles. Por otra parte, la volatilización debe considerarse más bien como complementaria de la extracción líquido-líquido, que en la actualidad se aplica ante todo a las sustancias de bajo grado de enriquecimiento. Debido a los muchos problemas tecnológicos por resolver, así como a la necesidad de comprobar los datos adquiridos en la etapa piloto, transcurrirá sin duda un plazo de 5 a 10 años antes de que el procedimiento comience a aplicarse en escala industrial.

# Chlorination distillation processing of irradiated uranium dioxide and uranium dicarbide

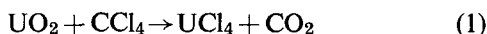
By T. Ishihara and K. Hirano\*

The chloride volatility process has been applied to the processing of irradiated nuclear fuel by some research groups. Speckaert [1] applied the process to pretreatment in the fluorination processing of enriched uranium fuel. Naumann [2] applied it to the separation of uranium and plutonium in the processing of uranium dioxide-plutonium dioxide fuel, and Gens [3] tried to separate alloying elements from uranium alloy fuel by using hydrogen chloride vapour for pretreatment in the Zircex process.

The authors applied the process to the separation of uranium from irradiated uranium dioxide and uranium dicarbide fuels, using carbon tetrachloride vapour as chlorination agent. The results of cold experiments with synthetic samples have already been reported together with some of the results obtained with irradiated uranium dioxide fuel [4, 5].

## EXPERIMENTAL

In the present experiment, irradiated samples were chlorinated in a flow of carbon tetrachloride vapour. The main reaction follows the formula,



and other chlorides were produced at the same time in small amounts. Uranium chlorides were separated from the chlorides of fission products by fractional distillation. The fractional distillation was performed immediately after chlorination. The condensed uranium chlorides were recovered in the form of uranium dioxide powder by the application of an oxidation-reduction cyclic treatment. In some experimental runs, the uranium chlorides that did not condense in the expected section were selectively absorbed on to a bed of sodium chloride. The salt was dissolved in nitric acid and the uranium was recovered as oxide powder by precipitation and heating.

The uranium dioxide samples used were pellets of 7.5 mm diameter and height, and those of uranium dicarbide were 10 mm in diameter and height. They were irradiated for either 1 or 4 weeks in the JRR-1 reactor with an integrated flux of  $0.25 \times 10^{16}$  and  $1 \times 10^{16}$  n/cm<sup>2</sup>, respectively. After letting the activity

decay for a period between one week and ten months, they were pulverized into grains 5–10  $\mu$ , either chemically by an oxidation-reduction cyclic process or mechanically by milling in a mortar. The samples used in one run ranged in weight between 0.1 and 4 g.

The chlorination agent, carbon tetrachloride, was of reagent grade. Argon gas was used for dilution and sweeping the carbon tetrachloride vapour along the tube. Air and hydrogen were used respectively for oxidation and reduction of the condensed uranium chlorides. The argon or hydrogen was passed over copper gauze heated at about 400°C to remove oxygen and dried by passage through a calcium chloride or silica gel column.

The experimental apparatus shown in Fig. 1 consisted of four tubular furnaces. The furnaces were of a horizontal type and electrically heated by nichrome wire. The temperatures of the four furnaces are designated  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$  and  $T_4$ , from left to right in Fig. 1. All the tubes were made of transparent quartz and their dimensions are given in Table 1. In the present experiments, the tubes were connected in the order 1-A, 2-B, 3-B, 4-C or 1-A, 2-B, 3-C, by fitting one tube into the other.

Each electric furnace was heated whilst empty to the predetermined temperature. Just before insertion into the furnaces, the air in the tubes, one of them containing a boat, was swept out by argon gas. After

Table 1. Dimensions of reaction tubes

Type	Internal diameter mm	Length mm
A	26	390
B	20	190
C	20	405

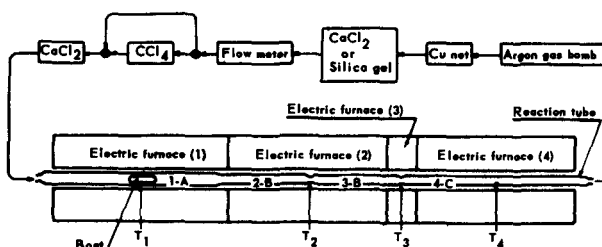


Figure 1. Experimental apparatus

\* Tokai Research Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Ibaraki-ken.

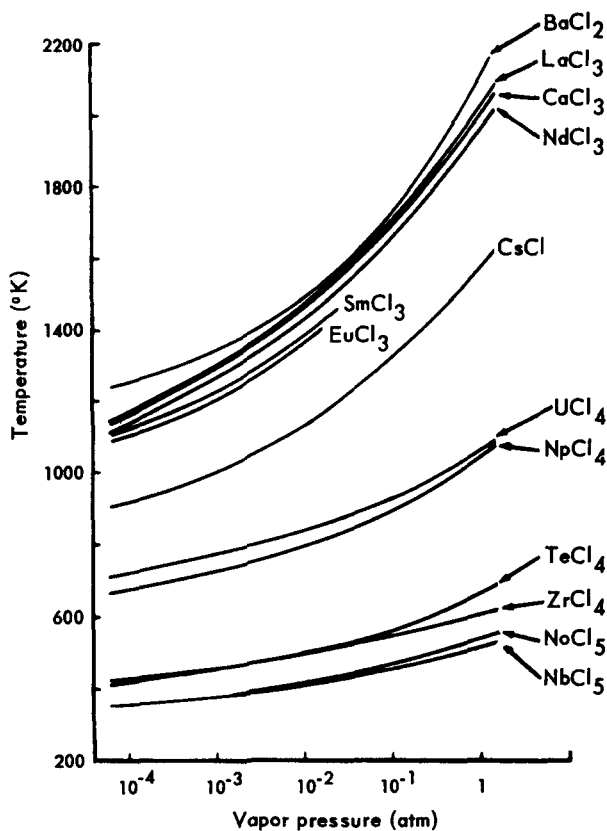


Figure 2. Vapour pressure curves of the chlorides of uranium, neptunium and fission products

the furnace temperatures reached the predetermined values, the tubes were introduced into the furnaces. The argon gas was then replaced by argon gas saturated with carbon tetrachloride vapour, which chlorinated the irradiated sample in the boat. The chlorides formed were fractionally distilled immediately upon chlorination. When the reaction was complete, the gas was again replaced by argon gas, and all the furnaces were cooled down. After cooling, the reaction tube

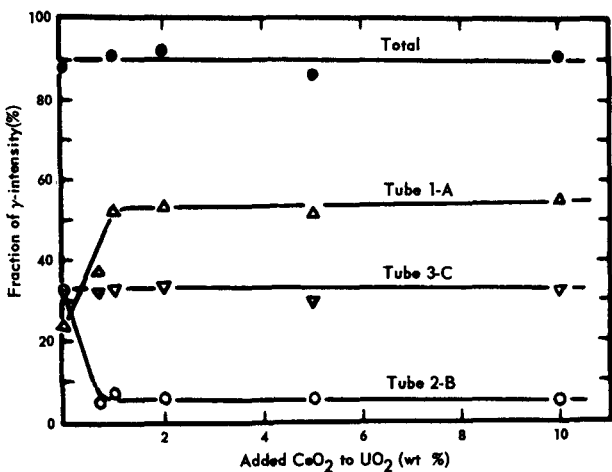


Figure 4. Effect of cerium dioxide addition on decontamination  $T_1$ : 600°C;  $T_2$ : 250°C;  $T_3$  and  $T_4$ : Room temperature;  $\text{CCl}_4$ : 6 g/h; Ar: 120  $\text{cm}^3/\text{min}$

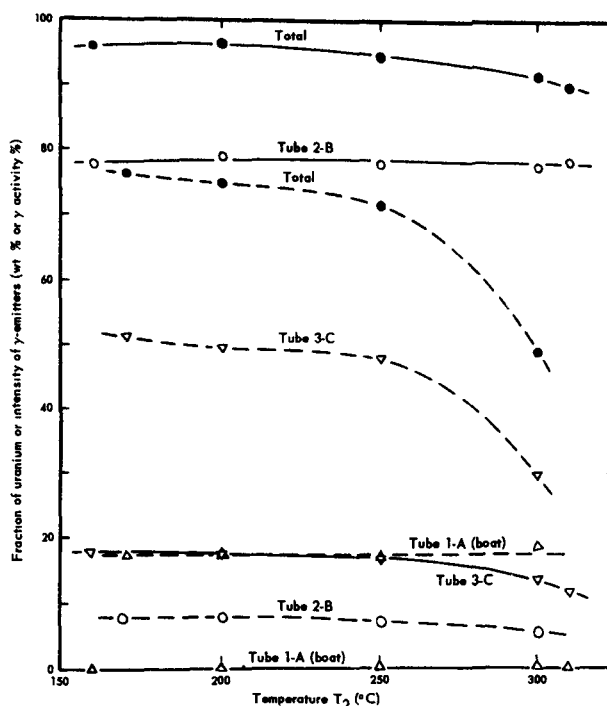


Figure 3. Uranium and  $\gamma$  emitters remaining or condensed in the three tubes 1-A, 2-B and 3-C

$\text{CCl}_4$  vapour: 6 g/h; Ar: 7.2 l/h; —: Uranium, - - :  $\gamma$  emitters

assembly was dismantled. All tubes, except 1-A, were sometimes used again in subsequent experiments. The uranium in each tube was analysed chemically and  $\gamma$  emitters were identified by  $\gamma$ -ray spectrometry.

### RESULTS AND DISCUSSION

#### Chemical pulverization and decontamination by the oxidation-reduction process

The reaction rate is very low on the direct chlorination of irradiated uranium dioxide pellets, and so chemical pulverization by oxidation-reduction cycling

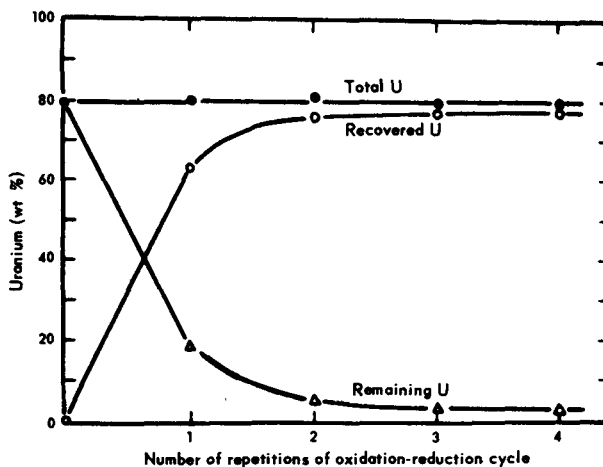


Figure 5. Effect of oxidation-reduction cycles on the uranium fraction, recovered from or remaining in Tube 2-B, after 7 runs  $T_1$ : 600°C,  $T_2$ : 250°C,  $T_3$  and  $T_4$ : Room temperature;  $\text{CCl}_4$  vapour: 6 g/h, Ar: 7.2 l/h

Table 2. Effect of pretreatment temperature on decontamination

Total flux:  $0.25 \times 10^{16}$  n/cm<sup>2</sup>; Cooling time: about 90 days

Weight g	Oxidation		Reduction		Number of cycles	Decontamina- tion factor
	Temp. °C	Time h	Temp. °C	Time h		
0.09	400	2	800	2	2	1.04
0.10	800	1	—	—	1	1.13
0.10	900	1	—	—	1	1.14
0.10	1000	1	—	—	1	1.12
0.10	1000	1	1000	1	1	1.18
0.10	1100	1	—	—	1	1.17

was tried. Fission products were partially removed by this process, and the decontamination factor was determined at several oxidation and/or reduction temperatures. The results obtained are given in Table 2. The decontamination from the fission products was mainly accomplished during the oxidation step, the reducing step contributing very little to it. According to Strausberg [6], the finest powder is obtained when the pellets are pulverized by several cycles of oxidation (at  $375^\circ\text{C} \pm 20$ ) and reduction (at  $650^\circ\text{C} \pm 50$ ). On the basis of these data and Table 2, it was decided for the present experiments to oxidize the pellets at  $400^\circ\text{C}$  (for 2 hours) followed by further oxidation at  $1100^\circ\text{C}$  (for 1 hour) and reduction at  $800^\circ\text{C}$  (for 2 hours). It was proved by  $\gamma$ -ray spectrometry that  $^{103}\text{Ru}$ – $^{106}\text{Ru}$ – $^{106}\text{Rh}$  and  $^{131}\text{I}$  were fairly well removed by this process.

#### Chlorination-fractional distillation

The vapour pressure of the chlorides of uranium, neptunium and the main fission products are shown in Fig. 2 [4,7]. For the purpose of separating uranium chlorides from the chlorides of fission products of low vapour pressure by fractional distillation, it is desirable to distil or to chlorinate at low temperature. From the view-point of reaction rate, however, a high chlorination temperature is desirable, as may be seen from the fact that the time necessary for the chlorination and sublimation of 500 mg of uranium dioxide was about 8, 2 and 1 h at about 400, 500 and  $600^\circ\text{C}$ , respectively. Above  $600^\circ\text{C}$ , the chlorides of low vapour pressure sublimated quite rapidly. In the present experiment, the temperature  $T_1$  was fixed at  $600^\circ\text{C}$ .

In the case of irradiated uranium dioxide cooled for about 100 days and milled mechanically in a mortar, the weight percent of uranium and the activity percent of  $\gamma$  emitters condensed or remaining in each tube are as shown in Fig. 3. In these runs temperatures  $T_1$  and  $T_3$  were fixed at  $600^\circ\text{C}$  and room temperature (about  $25^\circ\text{C}$ ), respectively, and  $T_2$  was changed from 160 to  $310^\circ\text{C}$ . On the basis of these results, temperature  $T_2$  was fixed at  $250^\circ\text{C}$  in most experiments.

The flow rates of carbon tetrachloride vapour and argon gas were decided respectively as follows: (a) 6 g/h and 7.2 l/h; (b) 12 g/h and 3.4 l/h. Both flow rates gave nearly the same results, but the reaction rate in (a) was half that of (b).

#### The effect of the addition of natural cerium dioxide

From Fig. 3, it can be expected that it would not be possible to separate most of the  $\gamma$  emitters from irradiated uranium dioxide by a simple chlorination-fractional distillation. The  $\gamma$  emitters condensed with uranium in Tube 2-B consisted mainly of  $^{239}\text{Np}$ ,  $^{141}\text{Ce}$  and  $^{144}\text{Ce}$ – $^{144}\text{Pr}$ , though their ratios differed according to the cooling time. As  $^{239}\text{Np}$  decays out rapidly, the remaining important problem is to separate radioactive cerium from irradiated uranium dioxide to improve the decontamination.

For the purpose of separating the radioactive cerium, experiments were tried with irradiated uranium dioxide samples with added natural cerium dioxide powder. The uranium dioxide was processed after letting it decay for about 330 days, when the fraction of radioactive cerium had become fairly high among the fission products. The results obtained are shown in Fig. 4. The  $\gamma$  fraction condensed in Tube 2-B decreases down to 6% on the addition of 1% or more of natural cerium. For the whole range of natural cerium concentration, total  $\gamma$  intensity, as well as the fraction condensed in Tube 3-C was nearly constant. This indicates that the  $\gamma$  emitters not condensed in Tube 2-B remained almost completely in Tube 1-A. This was confirmed by  $\gamma$ -ray spectrometry, too.

#### The effect of the cooling time on decontamination factor

The decontamination factor is hardly affected by the cooling time when the processing is after 100 days cooling, as in the solvent extraction. However it is considerably affected in case of shorter cooling times, as in the dry method.

The decontamination factor rapidly increased with cooling time and showed a maximum value at about 50 days cooling and then decreased a little. In the short cooled samples, most of the  $\gamma$  emission was due to  $^{239}\text{Np}$ , and as a result of the rapid decay of  $^{239}\text{Np}$  the decontamination factor increased markedly with cooling time. After decay of the greater part of the  $^{239}\text{Np}$ , the apparent decay rate was governed mainly by  $^{141}\text{Ce}$  and  $^{144}\text{Ce}$ – $^{144}\text{Pr}$ , which explains the occurrence of a maximum point in the decontamination factor (see Fig. 6).



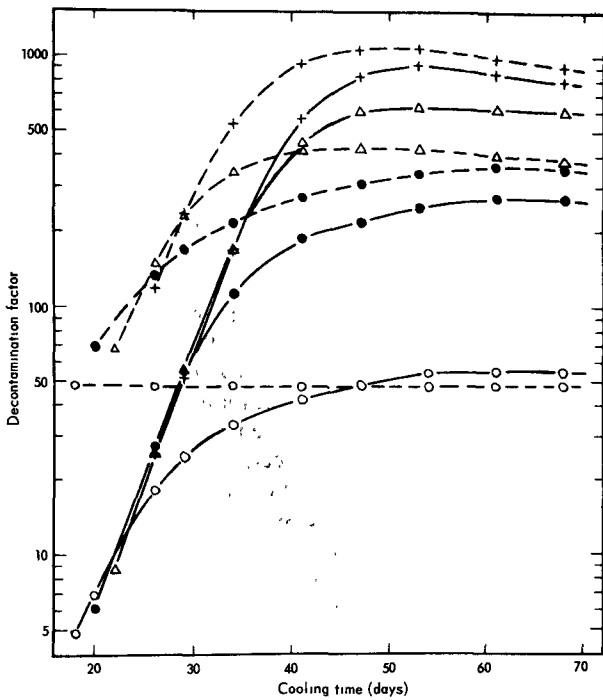


Figure 6. Decontamination factor of the uranium recovered from Tube 2-B and from the salt bed in Tube 3-B

$T_1$ : 600°C;  $T_2$ : 250°C (first run);  $T_3$  and  $T_4$ : Room temperature;  $\text{CCl}_4$  vapour: 12 g/h, Ar: 3.4 l/h; Total flux:  $1 \times 10^{16}$  n/cm<sup>2</sup>; ○, ●, △ and +: 1st, 2nd, 3rd and 4th chlorination-fractional distillations; —: Uranium recovered from Tube 2-B; —: Uranium recovered from the salt bed in Tube 3-B

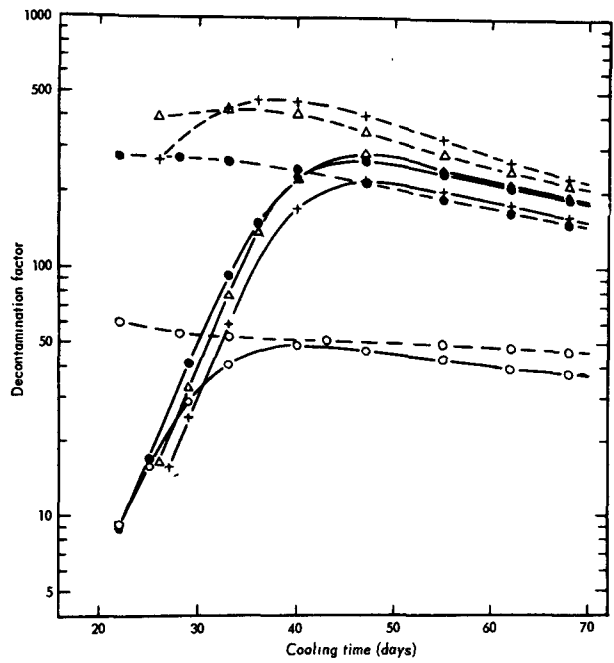


Figure 7. Decontamination factor of the uranium recovered from Tube 2-B and from the salt bed in Tube 3-B

$T_1$ : 600°C;  $T_2$ : 250°C (first run) and 200°C (following runs);  $T_3$  and  $T_4$ : Room temperature;  $\text{CCl}_4$  vapour: 12 g/h; Ar: 3.4 l/h; Total flux:  $0.25 \times 10^{16}$  n/cm<sup>2</sup>; ○, ●, △ and +: 1st, 2nd, 3rd and 4th chlorination-fractional distillations; —: Uranium recovered from Tube 2-B; —: Uranium recovered from the salt bed in Tube 3-B

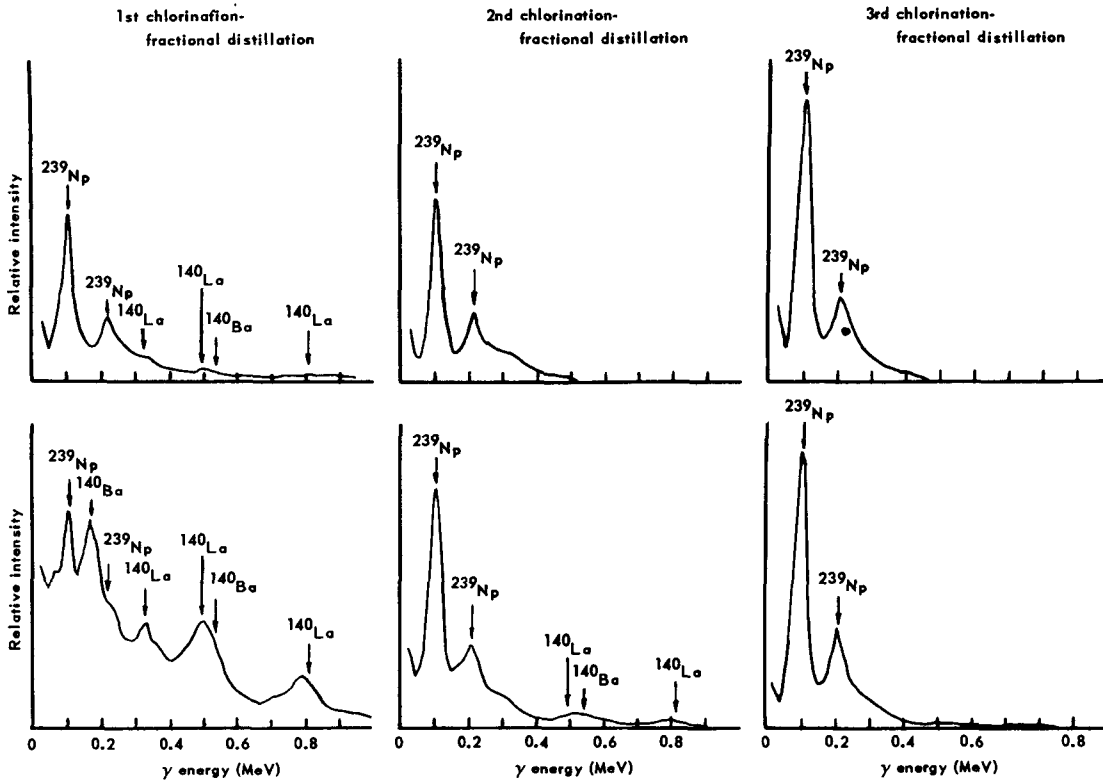


Figure 8.  $\gamma$ -ray spectrogram of the uranium recovered from Tube 2-B and from the salt bed in Tube 3-B  
Upper curves: Tube 2-B; Lower curves: Tube 3-B; Cooling time: 22 days

### Recovery by oxidation-reduction cyclic process

Recovery of the uranium from the uranium chlorides condensed in Tube 2-B as dioxide powder was tried by an oxidation-reduction cyclic process which is easily controlled remotely. The condensed uranium chlorides were oxidized in an air flow at about 300°C and reduced in a hydrogen flow at about 800°C, this cycle repeated up to four times. Tube 2-B with the uranium dioxide remaining in it was used again in the next chlorination-fractional distillation of a fresh sample. Such runs were repeated several times. Figure 5 shows the effect of the number of oxidation-reduction cycles on the weight percent of the uranium recovered and of the uranium remaining. Figure 5 shows that the former increased and the latter decreased with the number of cycles up to 3, after which they remained nearly constant.

### Improvement of decontamination by repeating the chlorination-fractional distillation

The decontamination factor of the uranium chlorides condensed in Tube 2-B by the chlorination-fractional distillation was lower than 100 even when natural cerium dioxide powder was added. In an attempt to improve this low decontamination factor, the uranium dioxide recovered was mixed with 2% of natural cerium dioxide, and the chlorination-fractional distillation again applied. The results obtained by repeating such a process are shown in Figs. 6 and 7. The  $\gamma$ -ray spectrogram of uranium dioxide recovered after repeating this process is shown in Fig. 8. (For salt bed absorption, see next section.) By this repetition, most  $\gamma$  emitters were removed and  $^{239}\text{Np}$  remained in the recovered uranium. Thus, the decontamination factor increased somewhat with the number of cycles, in the range of short cooling time. More than three cycles did not improve the maximum decontamination factor very much. Comparing the uranium dioxide irradiated to an integral flux of  $0.25 \times 10^{16}$  n/cm<sup>2</sup> with that of  $1 \times 10^{16}$  n/cm<sup>2</sup>, the latter was decontaminated better than the former.

### Improvement of uranium recovery by sodium chloride absorption

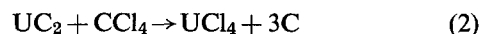
The weight percentage of uranium chlorides condensed in Tube 2-B by chlorination-fractional distillation was approximately 80–85%, and the other uranium chlorides either condensed in the lower

temperature part or passed out of the tubes with the carrier gas. The selective absorption of the uranium chlorides on a bed of sodium chloride was then tried.

Chlorination-fractional distillation was carried out with Tube 3-B containing 15–20 gm of sodium chloride powder. The tubes were assembled in the order 1-A, 2-B, 3-B and 4-C, and the temperatures  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$  and  $T_4$  were regulated at 600°C, 250°C, room temperature and room temperature, respectively. When the reaction was completed, Tube 3-B was disassembled and heated at about 600°C in carbon tetrachloride vapour and argon gas flow. The chlorides of high vapour pressure, such as zirconium, niobium and molybdenum chloride sublimated out of the salt bed. Then the salt was dissolved in dilute nitric acid and the absorbed uranium precipitated by ammonium hydroxide and separated centrifugally. This dissolution and precipitation process was repeated five times to completely separate the salts. The precipitate was heated and the uranium was recovered as oxide. The results obtained are given in Table 3. The percentage recovery of uranium is increased to about 99% by this process. The decontamination factors of the uranium recovered are shown in Figs. 6 and 7, and  $\gamma$ -ray spectrograms of the recovered uranium in Fig. 8. In the last figure, the chlorides of high vapour pressure were practically undetectable. After repeating the chlorination-fractional distillation,  $^{239}\text{Np}$  became the main remaining nuclide.

### Application to irradiated uranium dicarbide

The same process as that given above for irradiated uranium dioxide was applied to irradiated uranium dicarbide. In this case, the pellets were chlorinated without pulverizing and carbon remained in the boat. Based on the weight of the residual carbon, it was established that the chlorination reaction had proceeded according to the equation



The tube assembly and temperature setting were the same as for the irradiated uranium dioxide. The results obtained are shown in Figs. 9 and 10. According to Fig. 10, most of the  $\gamma$  emission in the uranium dioxide recovered was due to  $^{239}\text{Np}$ , and the greater part of  $^{141}\text{Ce}$ ,  $^{144}\text{Ce}$ – $^{144}\text{Pr}$  and  $^{140}\text{Ba}$ – $^{140}\text{La}$  had remained in the carbon. However, the decontamination factor was still low, and in order to improve this, rechlorination-

Table 3. Recovery of uranium

Feed UO <sub>2</sub> g	Tube 2-B		Tube 3-B		Total	
	UO <sub>2</sub> g	wt %	UO <sub>2</sub> g	wt %	UO <sub>2</sub> g	wt %
0.9922	0.7471	75.4	0.2419	24.4	0.9900	99.8
1.7223	1.3442	78.0	0.3733	21.7	1.7175	99.7
2.0102	1.6084	80.0	0.3786	18.8	1.9870	98.8
2.5381	2.0436	80.5	0.4632	18.3	2.5068	98.8
2.7053	2.2479	83.1	0.4195	15.5	2.6674	98.6
3.0007	2.6950	89.8	0.3175	10.6	3.0125	100.4
3.2955	2.6790	81.3	0.6138	18.6	3.2928	99.9
3.3160	2.8919	87.2	0.3944	11.9	3.2863	99.1

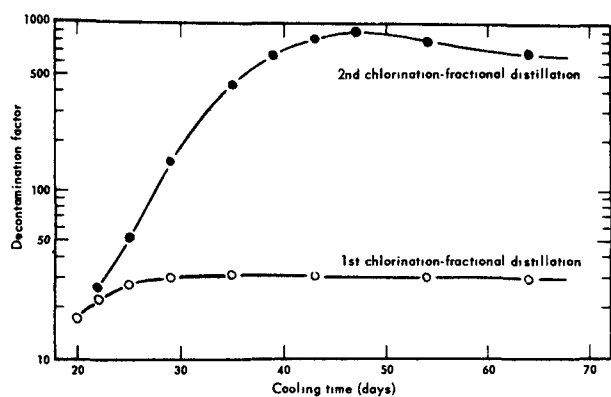


Figure 9. Decontamination factor of uranium carbide processed by the chlorination-fractional distillation

$T_1$ : 600°C;  $T_2$ : 250°C (first run) and 200°C (second run);  $T_3$  and  $T_4$ : Room temperature;  $\text{CCl}_4$ : 12 g/h; Ar: 3.4 l/h; Total flux:  $1 \times 10^{16}$  n/cm<sup>2</sup>

fractional distillation was tried, using samples mixed with 2% of natural cerium dioxide powder. The results obtained are shown in Fig. 9. The decontamination factor of 900 after the rechlorination-fractional distillation (Fig. 9) is higher than that in the previous case (Fig. 6). This is explained by the fact that <sup>140</sup>Ba–<sup>140</sup>La remained in the residual carbon and were not contained in the recovered uranium.

#### SUMMARY

On the basis of the above-mentioned results and discussion, the following conclusions were obtained:

(a) Simple chlorination-fractional distillation did not completely separate fission products from uranium. By addition of natural cerium dioxide powder and repetition of the chlorination-fractional distillation on the mixture, the decontamination factor was raised up to 900.

(b) Uranium was recovered in the form of uranium dioxide powder by the application of an oxidation-reduction cyclic process.

(c) Uranium recovery was improved to about 99% by absorption in a bed of sodium chloride.

(d) When the chlorination-fractional distillation process was applied to irradiated uranium dicarbide,

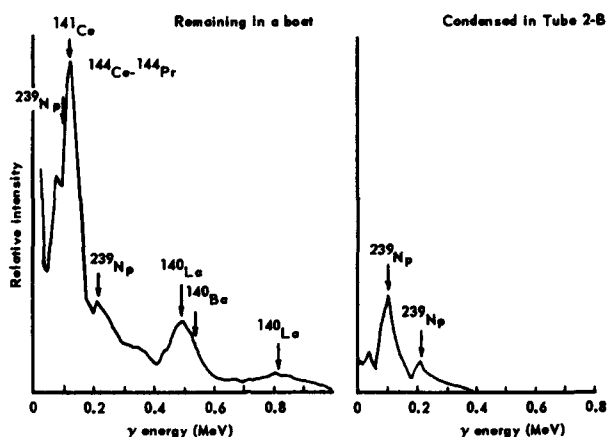


Figure 10.  $\gamma$ -ray spectrogram of irradiated uranium carbide after processed by the chlorination-fractional distillation

$T_1$ : 600°C;  $T_2$ : 250°C;  $T_3$ : Room temperature; cooling time: 12 days

carbon remained as solid residue and radioactive cerium, barium and lanthanum were retained therein. Application of this process to irradiated uranium dicarbide may be quite promising.

(e) The chlorination-fractional distillation process should be conducted after cooling of 40–50 days to allow for the decay of as much as possible of the unseparable <sup>239</sup>Np.

#### REFERENCES

1. Speekaert, Ph., Procédé de retraitement de l'uranium irradié par sublimation des chlorures, BLG-38 (AEC-tr-4549) (1959).
2. Naumann, D., *Kernenergie*, 5, 118 (1962).
3. Gens, T. A., and Jolley, R. L., *New Laboratory Developments in the Zircex Process*, ORNL-2992 (1961).
4. Ishihara, T., Hirano, K., and Honda, T., *J. Atomic Energy Soc. Japan*, 4, 231–239 (1962).
5. Ishihara, T., and Hirano, K., *J. Atomic Energy Soc. Japan*, 5, 549–554 (1963).
6. Strausberg, S., and Luebben, T. E., *Chemical Pulverization of Sintered Uranium Dioxide Bodies*, Part 1, NAA-SR-3910 (1959).
7. Osborne, D. W., Summary Report, Chemistry Division, Section C-1, ANL-4942 (1952).

#### ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/798 Japon

#### Traitement du bioxyde et du bicarbonate d'uranium irradiés par le procédé de chloration-distillation

par T. Ishihara et K. Hirano

On présente l'étude faite sur le traitement par chloration-distillation de pastilles de bioxyde et de bicarbonate d'uranium irradiées, en utilisant la différence des tensions de vapeur entre les chlorures d'uranium et les produits de fission. Par cyclage d'oxydo-réduc-

tion, on a recueilli les chlorures d'uranium condensés sous forme de bioxyde pulvérulent.

Les pastilles ont été irradiées pendant une ou quatre semaines dans le réacteur JRR-1 par un flux intégré de  $0,25 \times 10^{16}$  ou  $1 \times 10^{16}$  n/cm<sup>2</sup>, et utilisées pour les expériences après décroissance pendant une à cinq semaines. Les pastilles de bioxyde ont été chimiquement pulvérisées par un traitement cyclique d'oxydation dans un courant d'air à environ 400°C et de réduction dans un courant d'hydrogène à environ 800°C, tandis que les pastilles de bicarbonate ont été utilisées sans être pulvérisées. Comme réactif de

chloration, on a utilisé le tétrachlorure de carbone sous forme de vapeur passant à travers d'un dispositif de tubes en quartz à diverses températures de chloration et de condensation.

Il n'a pas été possible de séparer la plupart des produits de fission du bioxyde d'uranium irradié par un simple processus de chloration et de distillation fractionnée suivi de cycles d'oxydation et de réduction, et le facteur de décontamination était à peu près de 10 pour les échantillons désactivés pendant 40 jours. Les nucléides émetteurs gamma restant dans l'uranium récupéré étaient surtout  $^{141}\text{Ce}$ ,  $^{144}\text{Ce}$  et  $^{239}\text{Np}$ . Ce dernier se désintègre rapidement à cause de sa courte période. Pour séparer le cérium radioactif, on a ajouté du bioxyde de cérium naturel en poudre, en quantité égale à 2% de celle du bioxyde d'uranium irradié, avant d'appliquer le procédé de chloration et de distillation suivi des cycles d'oxydation et de réduction. Le facteur de décontamination obtenu dans ce cas a atteint à peu près 100 pour les échantillons désactivés pendant 40 jours. On a répété ce même processus après addition de bioxyde de cérium; le facteur de décontamination s'est élevé jusqu'à peu près 400, avec un taux d'extraction de l'uranium dépassant 97%.

Les pastilles de bicarbure d'uranium ont été directement chlorées sans pulvérisation, et distillées fractionnellement aussitôt après la chloration. Le carbone est resté solide, retenant la plus grande partie du cérium radioactif. Le facteur de décontamination obtenu était à peu près de 150 pour les échantillons désactivés pendant 40 jours. Pour obtenir une meilleure décontamination, une deuxième chloration-distillation fractionnée a été effectuée après addition de 2% de bioxyde de cérium, suivie des cycles d'oxydation et de réduction, comme dans le cas du bioxyde d'uranium irradié. Le facteur de décontamination du bioxyde d'uranium récupéré a atteint à peu près 900. Plus de 95% de l'uranium a été récupéré.

A/798 Япония

## Переработка хлорированием и дистилляцией облученных двуокиси и дикарбида урана

Т. Ишихара, К. Хирано

Исследован процесс переработки хлорированием и дистилляцией облученных таблеток двуокиси и дикарбида урана с тем, чтобы определить возможность использования разницы давления паров хлоридов урана и продуктов деления. Конденсированные хлориды урана извлекались в виде порошка двуокиси путем окислительно-восстановительного цикла.

Таблетки облучались в реакторе JRR-1 в течение одной или четырех недель интегральным потоком  $0,25 \cdot 10^{16}$  или  $1 \cdot 10^{16}$  нейтр/см<sup>2</sup>, выдерживали в течение от одной до пяти недель для уменьшения активности и затем использовали

для экспериментов. Таблетки из двуокиси подвергали химическому измельчению до порошкообразного состояния чередованием окисления в потоке воздуха при температуре около 400°С и восстановления в потоке водорода при температуре около 800°С, таблетки из дикарбида использовали без измельчения в порошок. В качестве реагента процесса хлорирования служил четыреххлористый углерод в виде паров, пропускаемых при различных температурах хлорирования и конденсации через сборку, состоящую из кварцевых трубок.

Отделить большинство продуктов деления от облученной двуокиси урана простым методом хлорирования и фракционированной перегонки с последующим окислением и восстановлением не удалось, коэффициент очистки ( $\gamma$ ) составил только около 10 для топлива, выдерживаемого в течение 40 дней. В регенерированном уране остались в основном изотопы  $\text{Ce}^{141}$ ,  $\text{Ce}^{144}$  и  $\text{Np}^{239}$ , являющиеся  $\gamma$ -излучателями.  $\text{Np}^{239}$  сразу же распадается, так как имеет короткий период полураспада. Для отделения радиоактивного церия добавляли порошок двуокиси естественного церия в количестве составляющем 2% двуокиси облученного урана до хлорирования и дистилляции, после чего следовал цикл окисления и восстановления. В этом случае коэффициент очистки для топлива, выдерживаемого в течение 40 дней, составлял примерно 100. Повторяя этот процесс с добавлением двуокиси церия, удалось достичь коэффициента очистки 400, при этом регенерация урана составила более 97%.

Хлорирование таблеток из дикарбида урана осуществляли без измельчения в порошок, после хлорирования сразу же производили фракционную перегонку. Оставшийся нелетучий углерод удерживает большую часть церия. Полученный коэффициент очистки составил приблизительно 150 для топлива, выдерживаемого в течение 40 дней. Для лучшей очистки производили повторное хлорирование и фракционированную перегонку с последующим окислением и восстановлением, как и в случае с облученной двуокисью урана. Коэффициент очистки регенерированной двуокиси урана составил около 900. Регенерировано более 95% урана.

A/798 Japón

## Tratamiento por cloración-destilación del dióxido de uranio y del dicarburo de uranio irradiados

por T. Ishihara y K. Hirano

Se ha estudiado el tratamiento por cloración-destilación de pastillas irradiadas de dióxido de uranio y de dicarburo de uranio, con la finalidad de aprovechar la diferencia entre las tensiones de vapor de los cloruros de uranio y de los productos de fisión. Los

cloruros de uranio condensados se recuperaron en forma de dióxido en polvo sometiéndolos a oxidación-reducción.

Las pastillas se irradiaron durante 1 a 4 semanas en el reactor JRR-1 con un flujo integrado de  $0,25 \times 10^{16}$  ó  $1 \times 10^{16}$  n/cm<sup>2</sup>, y se utilizaron en el experimento después de dejar que la radiactividad disminuyese durante un período que osciló entre 1 y 5 semanas. Las pastillas de dióxido se pulverizaron químicamente sometiéndolas a ciclos alternados de oxidación en corriente de aire a unos 400°C, y de reducción en corriente de hidrógeno a unos 800°C, mientras que las pastillas de dicarburo se utilizaron sin pulverizar. Como agente de cloración se utilizó el tetracloruro de carbono en forma de corriente de vapor que circulaba por un tubo de cuarzo a temperaturas variables.

No fue posible separar suficientemente los productos de fisión del dióxido de uranio irradiado en una sola operación de cloración-destilación fraccionada, seguida de ciclos de oxidación-reducción, y el factor de descontaminación sólo fue de 10, aproximadamente, en el caso del combustible que se dejó enfriar durante 40 días. Los núclidos emisores gamma remanentes en el uranio recuperado fueron principalmente el <sup>141</sup>Ce, el <sup>144</sup>Ce y el <sup>239</sup>Np, este último de período corto. A fin

de separar el cerio radiactivo, se añadió dióxido de cerio natural en polvo en proporción correspondiente al 2% del dióxido de uranio irradiado antes de la cloración-destilación, a lo que siguió el ciclo de oxidación-reducción. El factor de descontaminación que se obtuvo en este caso fue de 100, aproximadamente, con combustible que se dejó enfriar durante 40 días. Al repetir este proceso con adición de dióxido de cerio, el factor de descontaminación se elevó a 400, aproximadamente, recuperándose más del 97% del uranio.

Las pastillas de dicarburo de uranio se cloraron directamente sin pulverización previa, procediéndose a una destilación fraccionada inmediatamente después de la cloración. El carbono no volatilizado retuvo la mayor parte del cerio. El factor de descontaminación obtenido fue de 150, aproximadamente, con combustible enfriado durante 40 días. Para obtener una mayor descontaminación, se efectuó una segunda cloración-destilación fraccionada después de añadir 2% de dióxido de cerio, seguida del ciclo de oxidación-reducción, como en el caso del dióxido de uranio. El factor de descontaminación del dióxido de uranio así obtenido fue de 900, aproximadamente, recobrándose más del 95% del uranio.

# Progrès récents de la séparation des produits de fission\*

par A. Raggenbass\*\*

Au cours des dernières années, les possibilités d'utilisation des grandes quantités de produits de fission provenant des réacteurs de toutes sortes se sont considérablement accrues en grande partie grâce aux perspectives offertes dans deux domaines: l'irradiation, principalement des produits alimentaires, et le générateur isotopique d'électricité.

Dans l'un et l'autre cas, pour que le césium 137 soit compétitif par exemple avec le cobalt ou que le générateur soit compétitif avec d'autres méthodes de production d'électricité, il est nécessaire de fournir des produits de fission à un prix très bas. Ceci impose des méthodes de séparation particulièrement simples et faciles à mettre en œuvre en télécommande ou télémanipulation.

Les efforts de recherche que nous effectuons actuellement tendent vers ce but.

## RÉCUPÉRATION DE CÉSIUM 137

A partir de solutions provenant d'uranium non allié\*\*\*

La récupération du césium a fait l'objet de travaux continus depuis quelques années. Nous avons présenté lors de la dernière conférence de Genève [1] une méthode de récupération basée sur la précipitation du césium par l'acide phosphotungstique. Succinctement, le césium était précipité sous forme de phosphotungstate; celui-ci, décomposé par la baryte, donnait un mélange d'hydroxydes de césium, baryum (en excès) et d'ammonium, ce dernier étant chassé par distillation.

On se débarrassait de l'ion baryum par précipitation à l'acide sulfurique ou à l'acide carbonique, la première méthode fournissant un sulfate de césium, la seconde un carbonate de césium. La première méthode a été expérimentée dans un appareil pilote à Saclay et a fourni de façon régulière un sulfate de césium tout à fait satisfaisant.

Dans le cadre du contrat signé avec EURATOM, nous avons expérimenté la seconde méthode au niveau semi-industriel en utilisant un pilote disposant d'une centrifugeuse de 100 l de capacité. La méthode s'est révélée tout à fait adaptable à cette échelle, mais malgré tout relativement exigeante en équipement, puisqu'elle nécessite deux centrifugeuses pendulaires

qui, dans le procédé, sont séparées par un distillateur destiné à éliminer l'ammonium présent.

Le principal progrès résultant de l'exploitation de ce pilote a découlé de la constatation qu'il était possible, en aérant de façon convenable l'intérieur de la centrifugeuse, de chasser quantitativement l'ammonium présent dans la solution par l'évaporation résultant de la centrifugation.

Après avoir vérifié que l'on pouvait précipiter le carbonate de baryum en présence d'un précipité de phosphate et de tungstate de baryum, il a été possible d'effectuer toutes les opérations dans une seule centrifugeuse avec un minimum de transfert.

A partir de solutions provenant d'éléments en alliage uranium-molybdène\*\*\*\*

Les réacteurs de puissance construits par EDF ont été conçus pour utiliser des alliages à 0,5 et 1% de molybdène, alliages supportant mieux les taux de combustion élevés que l'uranium naturel.

Ce molybdène se retrouve dans les solutions de produits de fission et interdit toute concentration importante en précipitant sous forme d'acide molybdique.

La complexation de ce molybdène par le fer avait été préconisée à Genève, en 1958 [2]. Cette complexation permettait d'atteindre, après concentration, des teneurs en molybdène finales de l'ordre de 20 g/l pour une teneur en fer finale de 28 g/l. Malheureusement, elle interdisait toute récupération ultérieure du strontium en présence d'une telle quantité de fer ferrique en solution.

Nous avons préconisé la complexation du molybdène présent en solution par l'acide phosphorique pour former l'ion phospho 12 molybdique stable en milieu acide; cet ion a une solubilité qui permet d'aller jusqu'à 100 g de molybdène par litre de solution finale sans risque de précipitation. Mais deux ions radioactifs présents précipitent a) le césium, qui donne un phosphomolybdate de césium; b) le zirconium, qui donne un phosphate de zirconium. Sur ce précipité séparé un traitement alcalin permet de séparer le césium du zirconium, de dernier restant précipité sous forme de zircone. Ce qui donne le schéma de traitement n° 1 (fig. 1).

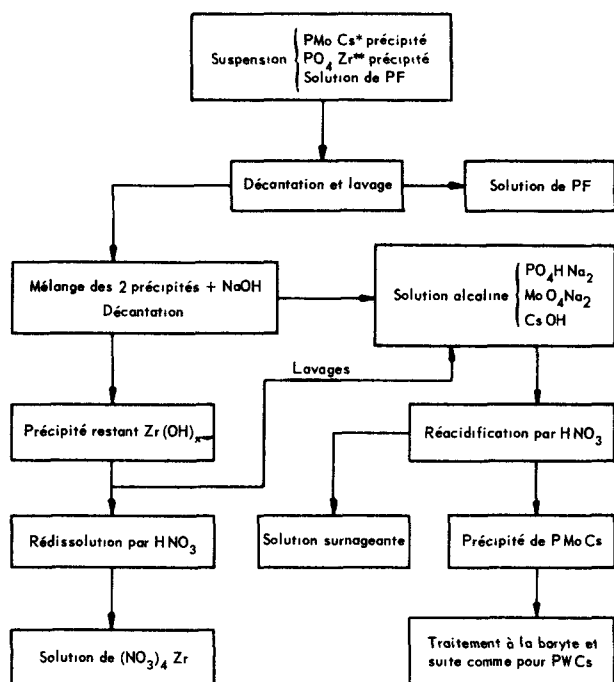
Le rendement total de l'opération (95%) en césium est favorable, à condition de rajouter du réactif à

\* Travaux effectués dans le cadre du contrat 025-62-10-RISF entre le CEA et l'EURATOM.

\*\* Commissariat à l'énergie atomique.

\*\*\* Recherches effectuées par R. Sauvagnac et J. P. Meunier.

\*\*\*\* Recherches effectuées par J. Lefèvre et C. Aubertin.



\*Symbolise le phosphomolybdate de césium  
\*\*Symbolise le phosphate de zirconium

Figure 1. Schéma de traitement des solutions de produits de fission contenant du molybdène

l'étape de reprécipitation du phosphomolybdate de césium. On peut d'ailleurs ajouter indifféremment acide phosphotungstique ou acide phosphomolybdique.

Nous obtenons, avec cette méthode, un césium aussi pur qu'avec la première méthode avec moins de  $5 \times 10^{-4}\%$  du cérium 144 initial et moins de  $5 \times 10^{-3}\%$  du strontium 90 initial.

Il est donc possible d'effectuer dans de bonnes conditions la récupération du césium à partir de solutions provenant d'alliage uranium-molybdène. Le seul inconvénient est la présence de certaines quantités de césium 137 dans certains types d'effluents. Sa teneur peut être éventuellement diminuée par fixation sur une colonne de phosphate de zirconium.

#### Par échange d'ions\*

La mise en évidence des propriétés d'échange des sels d'hétéropolyacides a été effectuée il y a plusieurs années [3]; malheureusement, la nature physique (granulométrie très fine, précipité très collant) interdit toute utilisation en échangeur à lit fixe. Pourtant, la possibilité d'utiliser cet échangeur, qui est sélectif et qui fonctionne en milieu très acide, était très séduisante car il pouvait fournir, à coup sûr, un procédé très économique.

Des tentatives ont été faites de mélanger un phosphotungstate ou un phosphomolybdate à de l'amiante [4], ce qui imposait la redissolution de l'échangeur ou,

encore, de faire cristalliser le sel dans des conditions telles que les cristaux soient plus gros [5].

L'étude parallèle que nous menons sur le phosphate de zirconium nous a suggéré une autre voie: emprisonner un sel d'hétéropolyacide, par exemple du phosphotungstate d'ammonium dans du phosphate de zirconium en précipitant le phosphate dans une suspension de phosphotungstate.

Les études qui ont été effectuées ont montré:

- que le phosphate était capable d'emprisonner jusqu'à 20% de son poids en phosphotungstate tout en gardant des propriétés mécaniques voisines de celles du phosphate de zirconium;
- que cet échangeur mixte fonctionnait bien en milieu très acide en fixant sélectivement le césium;
- que sa capacité, dans les conditions fixées ci-dessus, était de l'ordre de 0,1 méq/g d'échangeur;
- qu'il était possible d'éluier le césium fixé par une solution neutre d'un sel d'ammonium, les conditions d'éluion variant avec l'anion considéré;
- que l'éluion effectuée, l'échangeur se trouvait pratiquement régénéré et apte à servir de nouveau;
- que, après lavages appropriés, le césium fixé se trouvait chimiquement et radiochimiquement pur.

Un schéma très simple de traitement peut donc découler des résultats ci-dessus en utilisant, comme éluant du césium, un sel organique d'ammonium comme le formiate ou l'acétate (fig. 2). On obtient

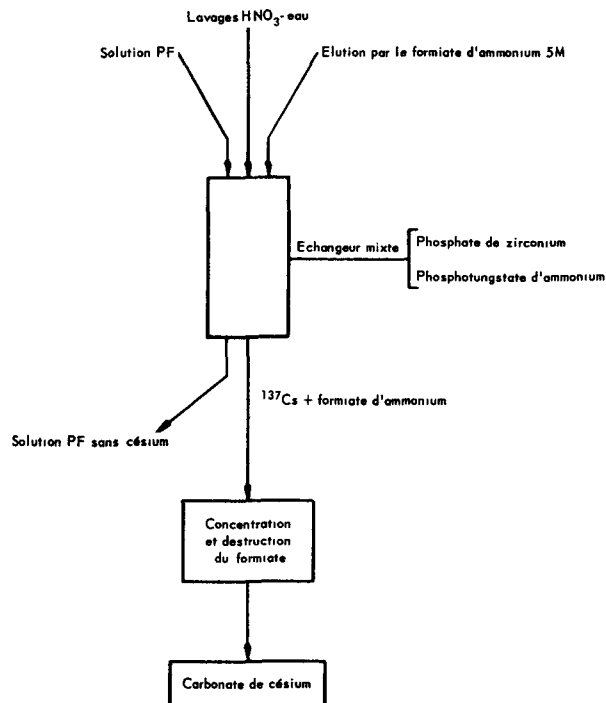


Figure 2. Schéma de traitement des solutions de produits de fission par échange d'ions

\* Recherches effectuées par J. Lefèvre et J. Prospert.

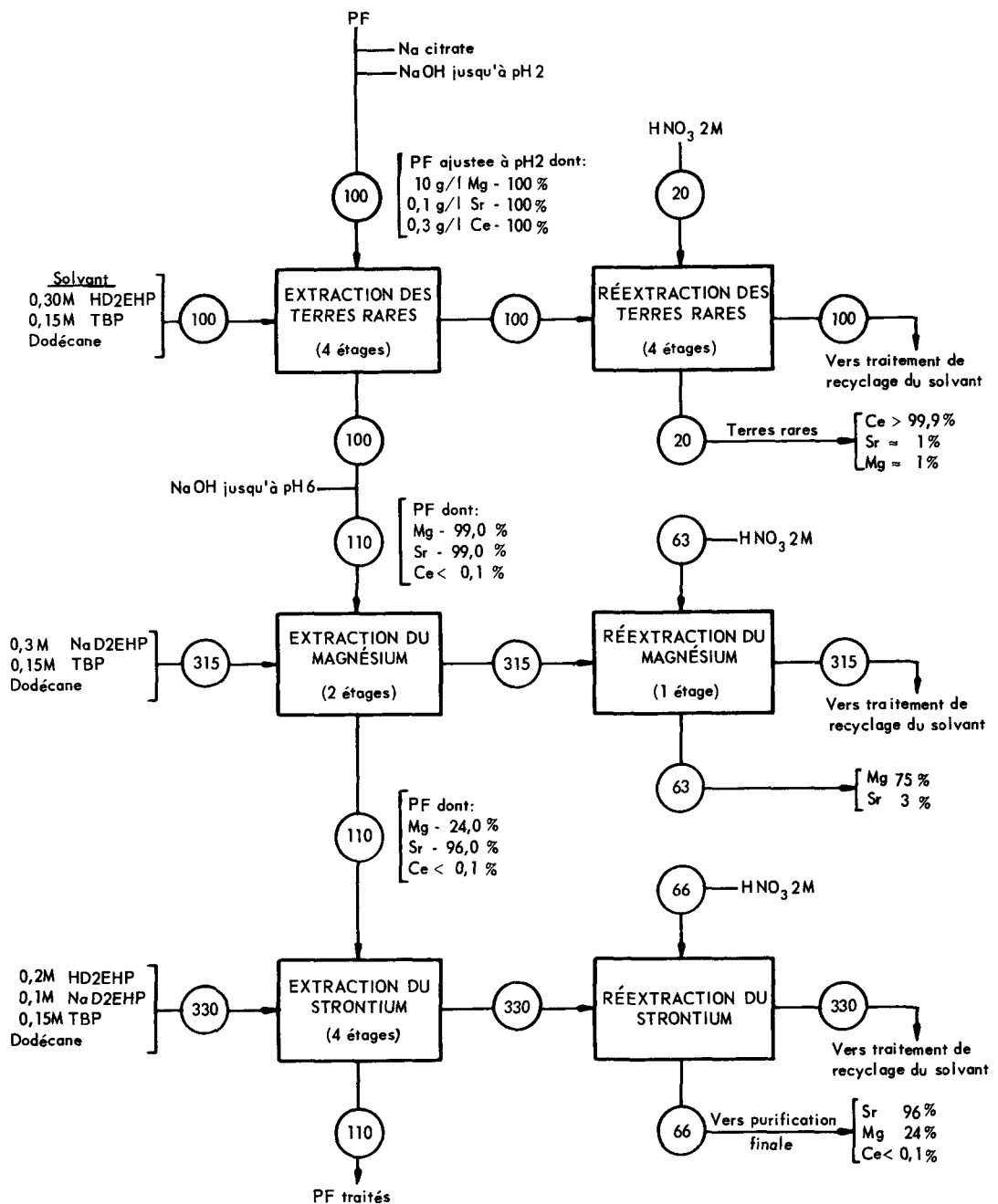


Figure 3. Schéma de récupération du strontium 90 et des terres rares

ainsi de façon très simple un sel directement incorporable dans des verres.

De plus, en utilisant trois colonnes, l'une en fixation, la seconde en lavage, la troisième en élution, nous disposons d'une installation à fonctionnement continu.

Enfin, les essais de tenue du matériau au rayonnement ont montré que l'on pouvait laisser l'échangeur saturé de césium 137 durant plusieurs mois sans qu'il perde ses propriétés, ce qui permet :

- d'envisager une fixation pour un éventuel transport de césium d'un centre à un autre centre nucléaire dans des conditions de sécurité satisfaisantes ;

- peut-être, d'envisager un stockage à long terme sur le même échangeur.

Il est bon, enfin, de signaler que l'on peut laisser aussi peu de césium 137 que l'on veut dans les solutions de produits de fission traitées et qu'un facteur de décontamination de  $10^4$  est aisé à obtenir avec cet échangeur.

#### RÉCUPÉRATION DU STRONTIUM 90 ET DES TERRES RARES\*

Le procédé que nous étudions pour la récupération

\* Recherches effectuées par J. Lefèvre et G. Galaud.



du strontium 90 et des terres rares est avant tout conditionné par la présence de fortes quantités de magnésium dans nos solutions de produits de fission.

Nous avons adopté l'acide di-2-éthyl-hexyl-phosphorique (HD2EHP) comme extractant, utilisé en proportions variables avec le sel sodique suivant les extractions. Le diluant est du n-dodécane auquel on ajoute du tributyl phosphate (TBP) pour éviter l'apparition d'une troisième phase.

Le schéma de traitement actuellement retenu est présenté sur la fig. 3.

Nous avons été amenés à placer en tête du procédé l'extraction des terres rares pour profiter de l'indépendance de cette extraction vis-à-vis du magnésium. Nous pouvons ainsi séparer toutes les terres rares dans un appareil de faible volume pour un domaine de concentration du magnésium dans la solution initiale de produits de fission allant de 0 à 60 g/l. Pour cette gamme de concentrations de magnésium, le facteur de décontamination en césium reste toujours supérieur à 1 000.

En conservant l'objectif de souplesse maximale du procédé et d'économie (réduction du volume des installations), nous avons étudié une étape préliminaire à l'extraction du strontium permettant de séparer préférentiellement un fort pourcentage de magnésium. Ce résultat est atteint d'une part en portant la solution de produits de fission à pH 6, zone où la différence entre les coefficients de partage du magnésium et du strontium est la plus forte et, d'autre part, en ajustant le rapport des phases de manière à saturer en magnésium la phase organique.

En milieu dodécane, 75% du magnésium sont ainsi séparés pour une contamination par 3% du strontium initial, cette séparation pouvant être améliorée en utilisant le toluène comme diluant.

Cette opération est réalisée dans une batterie de

faible dimension (2 étages) et pour une faible dilution de la solution de produits de fission.

Cette extraction peut également jouer le rôle de filtre à magnésium dans le cas où les teneurs de cet élément deviendraient très élevées (30 à 60 g/l).

L'étape suivante est l'extraction classique du strontium à pH = 4, mais le strontium ainsi récupéré est encore impur et doit subir une purification finale que nous étudions par plusieurs voies: précipitation des hydroxydes ou des sulfates, séparation sur échangeurs d'ions minéraux.

Le rendement global de l'opération jusqu'à la préparation du titanate de strontium est de 95% lorsque nous avons 15 g/l de magnésium initial et que la purification finale du strontium est réalisée par précipitation des hydroxydes et à l'aide de carbonate d'ammonium au stade final (titanate).

La pureté chimique du strontium obtenu dans ces conditions est satisfaisante, les rapports moléculaires étant  $Sr/Mg > 10$  et  $Sr/Ca > 10$ .

#### BIBLIOGRAPHIE

1. Raggenbass, A., *et al.*, *Unité pilote de séparation du césium 137*, Actes de la deuxième Conférence internationale sur l'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques, P/1179, vol. 8, Nations Unies (1958).
2. Chevtchenko, V. B., Povitsky, N. S., et Solovkin, A. S., *Quelques particularités du traitement des éléments de combustibles irradiés de la première centrale nucléaire de l'URSS*, Actes de la deuxième Conférence internationale sur l'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques, P/2182, vol. 8, Nations Unies (1958).
3. Baxter, G. P., et Griffin, R. C., *Ann. Chem. J.* 34, 204 (1905).
4. Brevet C-2787/59 déposé en Grande-Bretagne, au nom de la UKAEA, le 26 janvier 1959.
5. Brevet n° 1.322.459 déposé en France, au nom de la UKAEA (Van, J., Smit, R.,) le 10 avril 1962.

### ABSTRACT—RÉSUMÉ—АБХОТАЦІЯ—RESUMEN

A/100 France

#### Recent progress in fission product separation

By A. Raggenbass

##### Separation of caesium-137

Successful experiments have been done by the method described at Geneva in 1958 and the process has been considerably improved:

(a) Initially, the caesium phosphotungstate precipitate was leached by barium hydroxide in a centrifuge and this was followed by a distillation of ammonia in a concentrator. The barium hydroxide was then eliminated by carbonate precipitation and centrifugation. It has been proved that the ammonia distillation could be replaced by evaporation during centrifuging, thus eliminating the need of a concentrator. It was then possible to carry out the carbonation on the solid-

liquid mixture produced by the baryta water leaching.

(b) In applying the above process to the treatment of solutions derived from uranium-molybdenum fuels, concentration is recommended to hold the molybdenum in solution by complexing it with phosphoric acid. This complexing process provides a suspension of zirconium phosphate and ammonium phosphotungstate. These are separated by passing into a basic medium which precipitates the zirconium oxide and then reacidifying; the end of the treatment remains unchanged.

(c) Studies carried out in several countries on the exchange properties of heteropolyacid salts have always met with difficulties as a result of the poor mechanical properties of these substances. This difficulty has been overcome by wrapping the ammonium phosphotungstate in a zirconium phosphate matrix.

The exchanger obtained possesses satisfactory mechanical properties and a capacity of 0.1 milli-

equivalent per gram in concentrated nitric acid solution.

It can be eluted and regenerated by a solution of an ammonium salt.

#### Separation of strontium-90 and rare earths

The procedure for recovery of these fission products is briefly the following: extraction of rare earths by di-2-(ethylhexyl)phosphoric acid into dodecane at pH 2, the chemical impurities being complexed by citric acid; extraction of most of the magnesium at pH 4 by the same solvent, which is saturated with magnesium to avoid as far as possible the extraction of strontium; and extraction of strontium at pH 4.

A/100 Франция

### Новейшие достижения в области разделения продуктов деления

А. Раггенбас

#### Выделение Cs<sup>137</sup>

Описанный метод, о котором упоминалось на Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии в Женеве в 1958 году, с успехом был проверен на опыте. В этот способ были внесены существенные улучшения:

а) Сначала осадок фосфор-вольфрамата цезия выщелачивают гидратом окиси бария в центрифуге с последующей дистилляцией аммиаком в концентраторах. Затем гидрат окиси бария удаляют карбонатным осаждением и центрифугированием.

Доказано, что дистилляцию аммиака можно заменить выпариванием во время центрифугирования, в этом случае концентратор оказывается ненужным. Затем оказалось возможным осуществить карбонатную обработку смеси твердых и жидких веществ, полученной в результате выщелачивания водой окиси бария.

б) Для того чтобы применить вышеуказанный способ к обработке растворов, получаемых из уран-молибденового топлива, автор рекомендовал способ концентрирования, при котором молибден сохраняется в растворе за счет комплексообразования с фосфорной кислотой.

В результате этого получается суспензия фосфата циркония и фосфор-вольфрамата аммония. Разделение происходит в щелочной среде, в которой осаждается окись циркония, затем они переводятся в кислую среду; последовательность операций остается без изменений.

в) Исследования обменных свойств солей гетерополикислот были проведены в нескольких странах, и при этом всегда сталкивались с плохими механическими свойствами этих продуктов. Эту трудность можно преодолеть введени-

ем фосфор-вольфрамата аммония в матрицу из фосфата циркония.

Сконструированный обменник обладает вполне удовлетворительными механическими свойствами, и его объем в среде, содержащей концентрированную азотную кислоту, составляет 0,1 мэкв/г. Элюирование и регенерирование обменника осуществляются раствором солей аммония.

#### Разделение Sr<sup>90</sup> и редкоземельных элементов

Схема извлечения различных продуктов деления вкратце следующая:

- экстракция редкоземельных элементов ди-2-этилгексилфосфорной кислотой в додекане при pH = 2, при этом химические примеси закомплексовываются лимонной кислотой;
- экстракция большей части магния при pH = 4 тем же самым растворителем, при этом растворитель насыщается магнием, чтобы максимально понизить экстракцию стронция;
- извлечение стронция при pH = 4.

A/100 Francia

### Recientes progresos en la separación de productos de fisión

por A. Raggenbass

#### Separación del cesio-137

Después de ensayar con éxito el método descrito en Ginebra en 1958, se introdujeron importantes mejoras en el mismo:

а) Inicialmente, después de precipitar el cesio con fosfovolfamato, se trataba con barita en centrifugadora y se destilaba el amoniaco en un concentrador. Luego, el hidróxido de bario se eliminaba por precipitación con anhídrido carbónico, seguida por una centrifugación. Se comprobó que la destilación del amoniaco puede reemplazarse por una evaporación durante la centrifugación, con lo que se evita el empleo del concentrador. Además, se pudo efectuar la carbonatación en la mezcla sólido-líquido obtenida por el ataque con barita.

б) Para aplicar el procedimiento descrito al tratamiento de soluciones procedentes de los combustibles de uranio-molibdeno, el autor ha recomendado una operación de concentración que permite mantener el molibdeno en solución, por formación de un complejo con el ácido fosfórico. La formación del complejo origina una suspensión de fosfato de circonio y de fosfovolfamato de amonio que se separan en medio alcalino, con lo cual precipita la circona y luego se vuelve a acidificar el medio, sin alterar el resto del tratamiento.

в) En los estudios efectuados en diversos países

acerca de las propiedades de intercambio de las sales de los heteropoliácidos, se ha tropezado siempre con el obstáculo que suponen las deficientes propiedades mecánicas de los productos. Se ha logrado salvar esta dificultad incorporando el fosfovolfamato de amonio en una matriz de fosfato de circonio.

El agente intercambiador obtenido de esta manera posee propiedades mecánicas satisfactorias y una capacidad de 0,1 miliequivalente en medio de ácido nítrico concentrado.

El mismo se puede separar por elución y regenerar mediante una solución de sal de amonio.

#### Separación del estroncio-90 y de las tierras raras

A continuación se describe sucintamente el esquema de recuperación de estos distintos productos de fisión: extracción de las tierras raras mediante el ácido di-2-etil hexil fosfórico-dodecano, a pH 2, separándose las impurezas químicas por formación de complejos con el ácido cítrico; extracción de la mayor parte del magnesio, con el mismo solvente, a pH 4, empleándose el solvente saturado de magnesio a fin de evitar en la medida de lo posible la extracción de estroncio, y extracción del estroncio a pH 4.

# Large-scale fission product recovery

By R. E. Tomlinson, B. F. Judson and L. L. Zahn\*

Since 1946, the Oak Ridge National Laboratory has been isolating and purifying radioisotopes and making them available to other organizations for development and industrial purposes [1]. Through December 1963, a total of 2.4 megacuries of more than 100 different isotope preparations have been shipped under this program. In recent years, the demand for a few of the fission products has increased sharply, and the recovery of these isotopes has been initiated at other sites.

A wide variety of potential uses for separated fission products has now been identified. Radioactive decay produces heat which can be used to produce electrical power in remote areas; strontium-90, cesium-137, cerium-144, and promethium-147 are either in use or are being seriously considered for use in this way. Cesium-137 is being used in teletherapy and industrial X-ray equipment. Both cesium-137 and zirconium-niobium-95 are being considered for use in the gamma irradiation of foods and other materials. Krypton-85 and promethium-147 are being evaluated for low intensity illumination applications, and a promising prototype light-weight X-ray system has been constructed using promethium-147 as the radiation source.

The purposes of this paper are to summarize the technologies available for the isolation and purification of some of the fission products of interest, to describe briefly the large-scale production activities, and to indicate some of the plans being implemented to provide increased capability for recovering selected isotopes.

## PROCESS TECHNOLOGY

Major strides have been made during the last six years in the development of processes for the isolation and purification of four fission products in which there is now substantial interest, namely strontium-90, cesium-137, cerium-144, and promethium-147. Technologies have also been developed for the recovery of some other isotopes in which there is a somewhat smaller interest, e.g., krypton-85, xenon, zirconium-niobium-95, and technetium-99. Early recovery methods were based primarily on selective precipitation techniques. More recent process developments have emphasized the use of solvent extraction and ion

exchange as means of separating and purifying the radioisotopes. Major technical advances include the discovery of selective extractants for cesium, the development of organic phosphates as cation extractants, and the use of aqueous-phase complexants to minimize the extraction of undesired cations.

### Strontium, cerium, promethium and zirconium

Some of the processes available for the recovery of strontium-90, cerium-144, and promethium-147 are summarized in Table 1. These three fission products can be recovered together from Purex acid wastes and subsequently separated for purification. Strontium-90 can also be recovered from the precipitated salts in the stored alkaline wastes.

Precipitation, using lead sulfate as a carrier and tartaric or glycolic acid as a complexant for iron and other metals, is now being used to separate strontium, cerium, and rare earths from Purex acid wastes [2]. Strontium is separated from cerium and the rare earths by carbonate metathesis and dissolution in nitric acid, followed by oxalate precipitation. Product recovery averages about 70 %; less than 5 % of the other fission products remain with the isolated products.

Solvent extraction, using di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA) phase-stabilized with tributylphosphate in a kerosene-type diluent, is a highly versatile process for isolating and purifying strontium, cerium, rare earths, and zirconium-niobium [3]. Strontium, cerium and rare earths may be co-extracted from Purex acid wastes; strontium can be selectively stripped into dilute nitric acid permitting a relatively pure cerium-rare earth fraction to be stripped into a stronger acid solution [4]. If cerium is oxidized with permanganate [5] or silver-catalyzed persulfate [6] and co-extracted into D2EHPA solvent with rare earths, the rare earths can be selectively stripped into dilute nitric acid, leaving the tetravalent cerium in the solvent. Alternatively, a complexant such as ethylenediamine tetraacetic acid or citric acid may be used to suppress the extraction of iron, aluminum, cerium, and rare earths, permitting strontium to be selectively removed from Purex acid waste [7]; by similar techniques, isolated strontium can be highly purified from calcium [8] as well as other ions. These techniques have produced strontium containing less than 5 % by weight of metallic impurities and less than  $10^{-4}$  per cent by beta emission from radioisotopes other than strontium [7].

\* Hanford Atomic Products Operation, General Electric Company, Richland, Washington.

Table 1. Processes for recovering strontium, cerium, and promethium from acid media

Operation	Method <sup>a</sup>	Reagent	Status <sup>b</sup>	References	Remarks
Sr, Ce, RE <sup>a</sup> removal from Purex acid waste	PPT	Sulfate	P	[2]	PbSO <sub>4</sub> carrier; metathesize with Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
	SE	D2EHPA <sup>a</sup>	P	[3,4,7,18,19]	Extract at pH 4-5
Sr separation from Ce and rare earths	PPT	Oxalate	P	[2]	
	SE	D2EHPA	P	[3,4,7,18,19]	Selectively strip Sr from solvent
	IX	Cation exchanger	L	[28]	Use to purify Sr
Ce separation from rare earths	SE	D2EHPA	D	[3,5,7]	Selectively strip RE, leaving Ce <sup>IV</sup> in solvent
	PPT	Peroxyacetate	D	[29]	Precipitate at pH 4
Pm separation from rare earths	SE	Tributylphosphate	L	[9,10]	Extract with 100 % TBP
	SE	D2EHPA	L	[11]	
	IX	Cation exchanger	L	[12]	Chromatographically elute, using chelating and restraining ions

<sup>a</sup> PPT denotes precipitation; SE, solvent extraction; IX, ion exchange; D2EHPA, di(2-ethylhexyl)phosphoric acid; RE denotes rare earths, including promethium.

<sup>b</sup> P denotes extensive use in production activities; D, demonstration in production plant equipment; L, demonstration in laboratory equipment.

The separation of promethium from the other trivalent rare earths can be partially accomplished by solvent extraction using pure tributylphosphate [9,10] or D2EHPA [11] as the solvent. Chromatographic ion exchange, using organic cation resins, is effective in fractionizing the rare earths [12]. Ethylenediamine tetraacetic acid, N-hydroxyethylenediamine triacetic acid, and diethylenetriamine pentaacetic acid are effective as chelating agents for progressive elution; inert yttrium, aluminum, zinc or hydrogen may be used as a band restraining ion. Product purities of greater than 99 % promethium have been obtained.

### Cesium

Several processes which are available to separate cesium from radioactive wastes are summarized in Table 2. Some of the natural and synthetic zeolites, particularly the aluminosilicates, selectively adsorb cesium from either acid or alkaline solutions [13]; a synthetic zeolite is now being used to extract cesium with high yield from aged Purex waste. The cesium is eluted from the zeolite with ammonium ion; if ammonium carbonate is used, the elutriant can be

destroyed by heating the solution, leaving a relatively pure solution of cesium carbonate [14]. Cesium recoveries of 99 % and a cesium-sodium decontamination factor of 1000 are obtained in a single cycle.

Selective precipitants such as nickel ferrocyanide [15] and phospho-tungstic acid [16] have been successfully tested in production plant equipment for isolating cesium from alkaline and acid wastes, respectively, with yields greater than 95 %. Fractional crystallization of cesium aluminum sulfate is being used as a means of purifying and concentrating cesium [1]. The process gives a very pure cesium product in high yield.

Substituted phenols, such as 4-s-butyl-2-( $\alpha$ -methylbenzyl) phenol (BAMBP), show considerable promise as solvent extractants for cesium from alkaline solutions; cesium is readily stripped from the solvent with dilute nitric acid [17]. Cesium recoveries of greater than 99 % with cesium/sodium decontamination factors of several thousand are obtained in a single cycle [3]. When BAMBP is combined with D2EHPA, a synergistic effect enables the co-extraction of cesium with strontium and the rare earths from slightly acid

Table 2. Processes for recovering cesium and technetium

Source <sup>a</sup>	Method <sup>b</sup>	Reagent	Status <sup>c</sup>	References	Remarks
Cs recovery					
Alkaline wastes . . . .	IX	Zeolite	P	[13,14]	Elute with NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> or (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Alkaline wastes . . . .	PPT	Nickel ferrocyanide	D	[4,30,31]	Metathesize with silver
Alkaline wastes . . . .	SE	Substituted phenols	L	[17,32]	Strip with dilute HNO <sub>3</sub>
Alkaline wastes . . . .	SE	Dipicrylamine	L	[33,34]	Strip with dilute HNO <sub>3</sub>
Acid wastes . . . . .	PPT	Aluminum sulfate	P	[1]	Fractional crystallization
Acid wastes . . . . .	PPT	Phosphotungstate	D	[16]	Metathesize with NaOH
Acid wastes . . . . .	SE	BAMBP-D2EHPA	L	[18,19]	Synergistic effect at pH 4-5
Acid wastes . . . . .	IX	Zeolite	L	[13]	Scrub Zr-Nb with oxalate
Technetium recovery					
Gaseous UF <sub>6</sub> . . . . .	IX	MgF <sub>2</sub>	P	[20]	Strip with water
Acid solutions . . . . .	SE	Tertiary amine	P	[22]	Strip with NaOH or Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Alkaline solution . . . .	IX	Anion exchange	P	[21]	Elute with concentrated acid

<sup>a</sup> Alkaline wastes denote the supernatant solutions, free from precipitated salts, in the stored wastes; acid wastes include the salts of process chemicals and corrosion products.

<sup>b</sup> PPT denotes precipitation; SE, solvent extraction; IX, ion exchange.

<sup>c</sup> P denotes extensive use in production activities; D, demonstration in production plant equipment; L, demonstration in laboratory equipment.

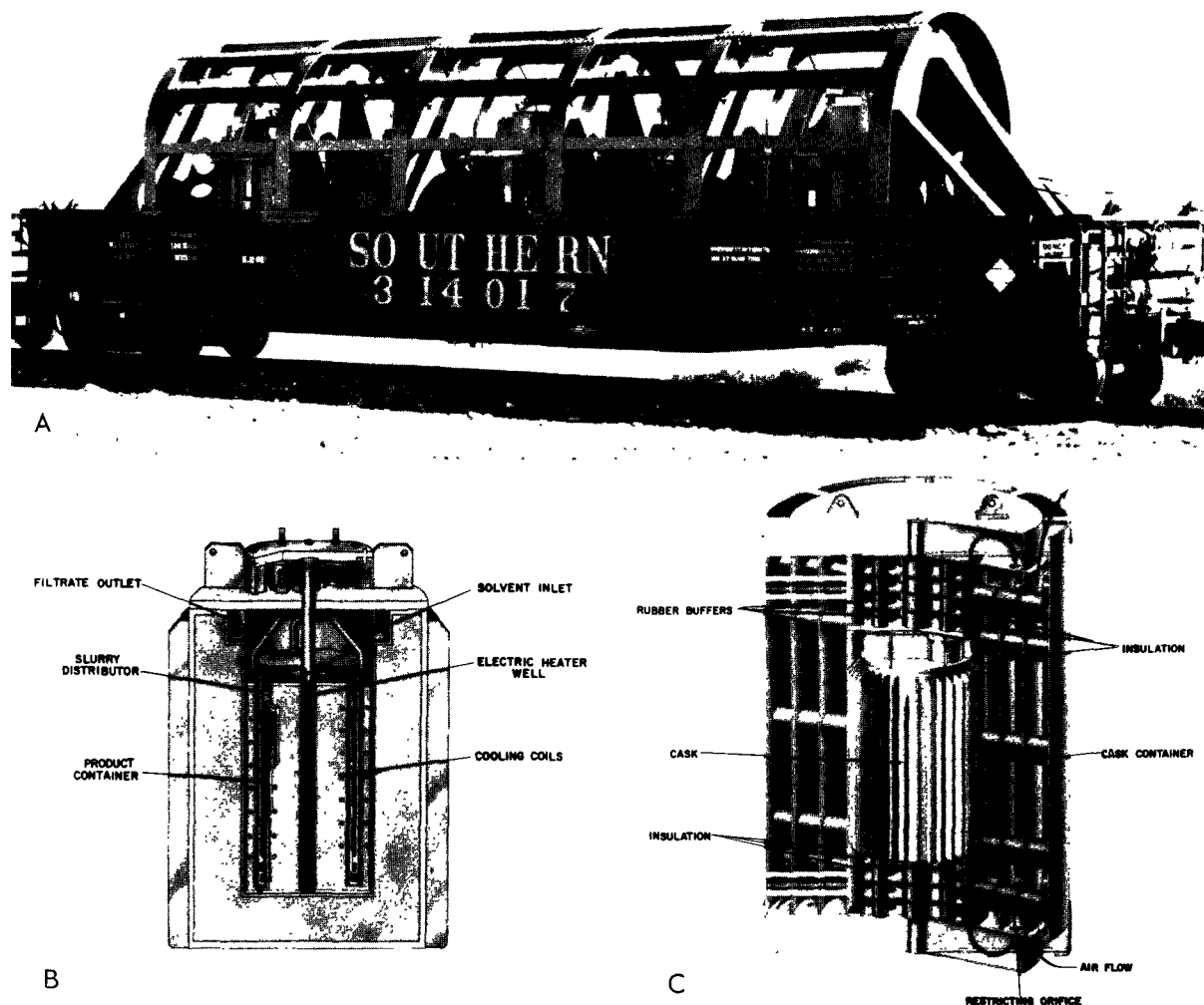


Figure 1. Shipping systems for isolated fission products

A: In the Shielded Transfer Tank (STT), cesium is adsorbed on a zeolite. A cylindrical steel fire shield (not in place) protects each tank from flame impingement, while the gondola car provides protection from impact; B: In the HAPO Cask, strontium carbonate or cerium sodium sulfate is collected and dried in the product container; C: the HAPO Cask is placed in a container which provides protection from impact and fire during transport; the unit is carried on a railroad flatcar

solutions [18]. BAMBP is degraded by nitrous acid, however, and its usefulness may be limited in highly radioactive nitrate solutions [19].

#### Technetium

Technetium separation from a  $UF_6$  stream has been effected on a routine production basis by sorption on magnesium fluoride beds [20] (see Table 2). From alkaline Purex wastes, technetium can be readily absorbed on a strong base anion exchange resin [21]; ruthenium was the only significant contaminant in a kilogram-scale plant test. Technetium may be extracted from strong acid solutions, using tertiary amines as the solvent [22]. Purification can be achieved by either anion exchange or solvent extraction techniques.

#### Krypton and xenon

A capability to recover rare gases from irradiated fuels has been demonstrated on a large scale. Initially, facilities in the Idaho Chemical Processing Plant\* used low temperature adsorption on charcoal beds to isolate the rare gases, with purification by selective adsorption-desorption techniques [23]. Subsequently, a low temperature fractional-distillation process was demonstrated to be capable of providing adequate recovery and purification efficiency for routine production use.

#### PRODUCTION ACTIVITIES

Facilities to separate and purify selected fission

\* Operated by the Phillips Petroleum Company for the USAEC.

products have been installed at three sites to assist the Oak Ridge Fission Product Development Laboratory\* in supplying established and projected markets.

#### Barium-lanthanum-140

The recovery of barium-lanthanum-140 from irradiated uranium in the Idaho Chemical Processing Plant was initiated in 1956. In the separation process used [23], barium and strontium were precipitated as nitrate salts by concentrating a nitric acid solution of irradiated uranium. The precipitated salts were dissolved in water, the pH adjusted to  $4.25 \pm 0.25$ , and the barium reprecipitated as barium chromate. Additional dissolution and precipitation cycles provided the required purification. A total of about 2 megacuries of barium-140 have been produced in this way.

#### Technetium-99

In 1960, the recovery of technetium-99 was initiated at the gaseous diffusion plant in Paducah, Kentucky\* where more than 25 kilograms of technetium have been recovered. Initially, the technetium was collected by washing residue from UF<sub>6</sub> cylinders with water after the UF<sub>6</sub> has been transferred into the diffusion cascade. Later, technetium was isolated by sorption from UF<sub>6</sub> on magnesium fluoride. The technetium was concentrated and purified by an anion exchange process, followed at Oak Ridge by solvent extraction with a tertiary amine.

#### Strontium-90

In 1960, the separation of strontium-90 from Purex wastes was initiated at Hanford. Routine recovery operations are based on the precipitation techniques described above. The separated strontium is concentrated and stored to permit decay of strontium-89. In 1961, an available pilot plant was reactivated to purify the strontium-90 by solvent extraction using D2EHPA as the solvent [7]. The purified strontium is precipitated as the carbonate for transfer to other sites\*\* where the strontium is compounded and encapsulated for use. During December 1963, more than six megacuries of purified strontium-90 were so produced.

#### Cesium-137

The separation of cesium-137 from the supernatant solution in the underground waste tanks was initiated at Hanford in 1961. The aged waste solution is clarified and passed through beds of a pelleted zeolite. Cesium is preferentially adsorbed on the zeolite, the other waste constituents being returned to underground storage. Through December 1963, 1.5 megacuries of cesium-137 were adsorbed and transferred to Oak Ridge where the cesium is desorbed and purified.

#### Promethium-147

Starting in 1963, a rare earth fraction is also being isolated from Purex wastes at Hanford using precipitation techniques as described above. The concentrate is stored as an acid solution. Through December 1963, an inventory of rare earth salts containing 5.2 megacuries of promethium-147 had been accumulated for aging. Kilocurie quantities of purified promethium-147 have been produced, both at Oak Ridge and at Hanford.

#### Cerium-144

In 1964, nearly 500000 curies of cerium-144 were isolated in the Hanford Purex Plant, using the carrier precipitation and purification techniques already described. The cerium was precipitated as the sulfate for shipment to Oak Ridge. Earlier, kilocurie quantities of highly purified cerium-144 were produced at Oak Ridge.

### INTERSITE TRANSFER

The transfer of radioactive materials to another site is sometimes required to make optimum use of existing processing facilities. In making these transfers, the protection of the public is of primary concern. Ionizing radiations must be attenuated to safe levels, and the radioactive materials must be assuredly confined within the shipping container even under such unplanned conditions as severe impact or fire. Pertinent characteristics of three types of transport facilities now in use are described in Table 3.

#### Shielded transfer tank

Several shielded transfer tanks, formerly used to transport aged fission product wastes [1], have been modified to transport cesium-137. The tanks are filled with pellets of a synthetic zeolite on which the cesium is adsorbed. After flushing with demineralized water, the vessel is sealed with three independent closures in series. For intersite transfer, up to three such tanks are fastened securely in a gondola-type railroad car, as shown in Fig. 1A. The car has been strengthened by heavy structural steel members which extend over the tanks to protect them from accidental crushing. Cylindrical steel fire shields (not shown in Fig. 1) protect the tanks from direct impingement of flames in the unlikely event that the car should be involved with a fire.

#### Solution carrier

A solution carrier, an extremely rugged container for the shipment of small volumes of high activity solutions, has been used to ship promethium nitrate solution. The vessel containing the product is fastened within the cask cavity by bolts; liquid mercury provides a thermal bond between the vessel and the outer shield. Three closures are made in series to avoid any possible leakage through the process connections. The solution carrier is so compact and rugged that mechanical failure would not occur under credible conditions

\* Operated by the Union Carbide Nuclear Company for the USAEC.

\*\* Receiving sites were Oak Ridge and Quehanna, Pennsylvania, the latter site being operated by the Martin Marietta Company for the USAEC.

Table 3. Characteristics of shipping facilities for fission products<sup>a</sup>

	Shielded transfer tank	Solution carrier	HAPO-IB	HAPO-II
Product form . . . . .	Cs adsorbed on zeolite	Pm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> solution	Dry SrCO <sub>3</sub> , dry Ce <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <sup>b</sup>	Dry SrCO <sub>3</sub>
Product container . . . . .	Tank	Tank	Annular filter	Annular filter
Size				
Diameter, cm . . . . .	152	29.2	44.0	24.2
Thickness, cm . . . . .	—	—	1.6	1.1
Volume, liters . . . . .	1950	19.5	12.0	5.9
Rated capacity				
Kilocuries of isotope . . . . .	50 ( <sup>137</sup> Cs)	100 ( <sup>147</sup> Pm)	500 ( <sup>90</sup> Sr) <sup>c</sup> 1000 ( <sup>144</sup> Ce)	200 ( <sup>90</sup> Sr) <sup>c</sup>
Limitation . . . . .	Volume	Volume	Volume	Heat dissipation
Performance rating				
Internal pressure, atm . . . . .	6.7	43.5	13.3	13.3
At temperature, °C . . . . .	150	260	540	540
Heat dissipation				
Capability, watts . . . . .	515	290	10000	3400
Shielding, cm of metal . . . . .	9 (Pb)	12.7 (U)	22.2 (Pb)	16.5 (Pb)
Weight, tonnes . . . . .	17.2	3.0	18.2 <sup>c</sup>	8.2 <sup>d</sup>

<sup>a</sup> Impact resistance is discussed in the text.

<sup>b</sup> The double salt cerous sodium sulfate is the precipitate actually used.

<sup>c</sup> Limitation permits 2.5 times as many curies of <sup>90</sup>Sr to be present also.

<sup>d</sup> The cask container weighs an additional 16.5 and 10.5 tonnes for the HAPO-IB and II units, respectively.

of impact. A fire shield protects the cask from direct flame impingement, and intumescent paint on the fire shield protects the cask from potential re-radiation of heat from the fire shield.

#### The HAPO\* casks

The HAPO transfer systems [24,25] are characteristically "dry" as distinct from other "wet" systems; a precipitated fission product salt is collected and dried within the cask for shipment. Each shipping system consists of three main parts, viz., a product container, a cask, and a cask container (see Fig. 1B).

The product container is an annular tank designed to collect and contain the product in the geometry required for safe heat dissipation. The tank contains a filter screen which is supported by lands created by a series of vertical and horizontal grooves milled into the inner tank wall. To load the container, an aqueous slurry of the product salt is transferred into the product cavity; the filtrate passes through the filter screen and out of the tank via the vertical grooves in the tank wall. The product salt is dried by purging the unit with helium while heating the unit to about 260°C with electricity or high pressure steam. At the receiving site, the product is removed from the container by dissolving the salt in acid or other suitable medium.

The cask provides radiation shielding and an extended surface for dissipating heat. The cask is designed to withstand forces equivalent to fifty times the acceleration of gravity without failure. The product container is attached to the cask cover with comparable mechanical integrity. The heat of radioactive decay is transferred from the surface of the product

container to the cask by convection through a low melting alloy.

The cask container is designed to reduce and distribute any decelerating forces which might be encountered and to permit the air flow required for dissipating heat. Four concentric cylindrical steel shells are capped by heavy steel members which are solidly attached to the outer shell, thereby strengthening the unit against end, side, or edge impacts (Fig. 1C). The shells and end plates are separated by short rubber columns which provide a minimum distance of about 40 cm in which the cask could decelerate under impact conditions. Experimental data confirm that forces on the cask would not exceed fifty times the acceleration of gravity if the cask container were to strike an unyielding surface at a velocity of 13 m/s.

#### Administrative precautions

While the transport facilities were designed to permit the intersite transfer of fission products without need for restrictive shipping procedures, administrative precautions are taken to minimize the possibility of damage to the shipment. These precautions include the choice of train routings to avoid the heavy traffic associated with large population centers and to avoid large storage areas for flammable or explosive liquids and chemicals. In addition, a courier trained in emergency protective measures accompanies each shipment.

#### PRODUCTION PLANS

Plans are now being implemented to increase the rate at which selected fission products can be recovered. At Hanford, plans are being implemented to remove the long-lived isotopes strontium-90 and cesium-137 from radioactive wastes as a part of a comprehensive

\* Hanford Atomic Products Operation, a division of the General Electric Company.



waste management program [26]. The separated cesium and strontium are to be adsorbed on a synthetic zeolite for long-term storage in stainless steel canisters; the residual wastes, which self-heat very little after a few years, are to be concentrated to a salt cake for long-term storage in underground tanks. During these processing operations, the cesium and strontium, together with other radioisotopes such as technetium-99, cerium-144, and promethium-147, could be made available for beneficial use. Plans have also been developed for the construction of an isotope purification and packaging plant at Hanford [27]; the USAEC is now determining if private capital is available to construct the packaging plant and has budgeted nine million dollars to construct the plant if government financing is needed. The waste management facilities are scheduled to be operative in 1967 and the isotope purification and packaging facilities in 1968. As currently projected, the combined system will have an annual capacity to isolate, purify, and package isotopes as follows: 10 megacuries of  $^{90}\text{Sr}$  at 13 to 26¢ per curie; 10 megacuries of  $^{137}\text{Cs}$  at 10 to 23¢ per

curie; 100 megacuries of  $^{144}\text{Ce}$  at 1 to 2¢ per curie; 30 megacuries of  $^{147}\text{Pm}$  at 3 to 9¢ per curie. The projected costs include an allocated fraction of the estimated capital and operating costs of removing the isotopes from the bulk wastes and all the costs of purifying and packaging the isotopes; research and development costs are not included. The cost range indicates the possible impact of operating at 100% to 25% of rated plant capacity. While plans have been made to isolate and concentrate technetium (at rates up to 70 kilograms per year) into a small volume for storage, a decision to implement this operation has not been made. No provisions are being made to purify and package this potential product.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to acknowledge the many process and equipment developments contributed by many scientists and engineers, particularly in the Oak Ridge National Laboratory and Hanford Laboratories. Without these contributions, the production activities and plans described here would not have been possible.

#### REFERENCES

- Lamb, E., Seagren, H. E., and Beauchamp, E. E., Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, P/831, Vol. 20, p. 38, United Nations (1958).
- Bray, L. A., and Van Tuyl, H. H., *Laboratory Development of a Carrier-Precipitation Process for the Recovery of Strontium from Purex Wastes*, USAEC report HW-69534 (1961).
- Horner, D. E., Crouse, D. J., Brown, K. B., and Weaver, B., *Nuclear Sci. Eng.*, 17, 234 (1963).
- Wischow, R. L., and Horner, D. E., *Recovery of Strontium and Rare Earths from Purex Wastes by Solvent Extraction*, USAEC report ORNL-3204 (1962).
- Butler, T. A., and Ketchen, E. E., *Ind. Eng. Chem.*, 53, 651 (1961).
- Hill, O. F., *Hot Semiworks Strontium-90 Recovery Program*, USAEC report HW-72666 (1963).
- Hill, O. F., *Hot Semiworks Strontium-90 Recovery Program*, Report HW-72666 (1963).
- McHenry, R. E., and Posey, J. C., *Ind. Eng. Chem.*, 53, 647 (1961).
- Peppard, D. F., Driscoll, W. J., Sironen, R. J., and McCarty, S., *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 4, 326 (1957).
- Weaver, Boyd, and Kappelmann, *Purification of Promethium by Liquid-Liquid Extraction*, USAEC report ORNL-2863 (1960).
- Perez, B. L., and McHenry, R. E., *Solvent Extraction Separation of Neodymium and Promethium Using Di(2-Ethyl Hexyl) Orthophosphoric Acid as Extractant*, USAEC report ORNL-TM-184 (1962).
- Wheelwright, E. J., and Roberts, F. P., *Development and Demonstration of an Ion Exchange Process for Kilogram-Scale Production of High Purity Promethium*, USAEC report HW-78651 REV. (1963).
- Mercer, B. W., and Ames, L. L., Jr., *The Adsorption of Cesium, Strontium and Cerium on Zeolites from Multication Systems*, USAEC report HW-78461 (1963).
- Nelson, J. L., and Mercer, B. W., *The Ion Exchange Separation of Cesium from Alkaline Waste Supernatant Solutions*, USAEC report HW-76449 (1963).
- Van Tuyl, H. H., and Bray, L. A., *Recovery of Cesium from Purex Tank Farm Supernatant Solution by Ferrocyanide Precipitation and Adsorption on Decalco*, USAEC report HW-70874 (1961).
- Beard, S. J., and Schmidt, W. C., *Purex Plant Test of the Cesium Phospho-tungstate Process*, USAEC report HW-81092 (1964).
- Brown, K. B., in Chemical Technology Division, Chemical Development Section C, Progress Report for July-December 1962, USAEC report ORNL-TM-449, pp. 5-17 (1963).
- Bray, L. A., *Report of Invention—Solvent Extraction Process for Recovery of Strontium, Cerium, Rare Earths, and Cesium from Radioactive Waste Solutions—CSREX Process* USAEC report HW-75537 (1962).
- Richardson, G. L., *The CSREX Process for Coextraction of Cesium, Strontium, and Rare Earths; Pilot Plant Studies*, USAEC report HW-81091 (1964).
- Golliher, W. R., Le Doux, R. A., Bernstein, S., and Smith, V. A., *Separation of Technetium-99 from Uranium Hexafluoride*, USAEC report TID-18290 (1963).
- Roberts, F. P., Smith, F. M., and Wheelwright, E. J., *Recovery and Purification of Technetium-99 from Neutralized Purex Wastes*, USAEC report HW-73121 (1962).
- Coleman, C. F., Kappelmann, F. A., and Weaver, B., *Nuclear Sci. Eng.*, 8, 507 (1960).
- Ayers, A. L., Lewis, W. B., and Stevenson, C. E., Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, P/1986, Vol. 20, p. 27, United Nations (1958).
- Smith, C. W., *Strontium-90 Shipping Cask Design Criteria and Hazards Evaluation*, USAEC report HW-68061 (1961).
- Zahn, L. L., Smith, C. W., and Junkins, R. L., *Treatment and Storage of High-Level Radioactive Wastes*, pp. 623-636, IAEA, Vienna (1963).
- Tomlinson, R. E., *ibid.*, pp. 93-118.
- La Riviere, J. R., Michels, L. R., Riches, H. C., Rohrmann, C. A., Smith, C. W., and Swift, W. H., *The Hanford Isotopes Production Plant—Engineering Study*, USAEC report HW-77770 (1963).

28. Wheelwright, E. J., Bray, L. A., Lust, L. F., Moore, R. L., Roberts, F. P., Smith, F. M., and Van Tuyl, H. H., *The Recovery and Purification of Multi-Kilocurie Quantities of Fission Product Strontium by Cation Exchange*, USAEC report HW-70998 (1961).
29. Wheelwright, E. J., and Howard, N. C., *The Separation of Cerium from the Trivalent Rare Earths Using Hydrogen Peroxide and Sodium Acetate*, USAEC report HW-62505 (1960).
30. Van Tuyl, H. H., *Report of Invention—The Metathesis of Cesium Ferrocyanides, Ferricyanides, and Cobalticyanides with Silver Carbonate*, USAEC report HW-57228 (1958).
31. Beard, S. J., and Schmidt, W. S., *Purex Plant Test of the Cesium Nickel Ferrocyanide Process*, USAEC report HW-75051 (1962).
32. Richardson, G. L., *Solvent Extraction of Cesium by 4-sec-butyl-( $\alpha$ -methyl-benzyl)phenol; Pilot Plant Studies*, USAEC report HW-80686 (1964).
33. Bray, L. A., and Roberts, F. P., *Laboratory and Hot Cell Cesium-Dipicrylamine Solvent Extraction Studies*, USAEC report HW-76222 (1963).
34. Richardson, G. L., *Solvent Extraction of Cesium by Dipicrylamine—Semi-works Demonstration*, USAEC report HW-75447 (1963).

## ABSTRACT—RÉSUMÉ—АБХОТАЦІЯ—RESUMEN

A/252 Etats-Unis d'Amérique

### Récupération à grande échelle des produits de fission

par R. E. Tomlinson et al.

Au cours des quatre dernières années, les activités de traitement chimique du centre de production de plutonium de Hanford se sont étendues à la récupération et à la purification à grande échelle des produits de fission. Les études de laboratoire sont en cours depuis 1956 en vue de mettre au point des méthodes de récupération du strontium, du césium, du cérium, du prométhéum et du technétium compatibles avec les installations existantes et les plans de traitement des déchets radioactifs. Les procédés mis au point à ce jour utilisent la précipitation, l'extraction par solvants et l'échange d'ions. La précipitation de sulfates doubles permet de récupérer efficacement le strontium et les terres rares qui contiennent le cérium et le prométhéum dans les déchets acides du procédé Purex. On peut précipiter avec de très bons rendements le césium contenu dans les effluents acides à l'aide d'acide phosphotungstique, et celui des mousses des effluents alcalins à l'aide de ferrocyanure de nickel. L'acide di-2-ethylhexyl-phosphorique (D2EHPA) s'est révélé un agent d'extraction très souple pour extraire les produits de fission des effluents acides et pour purifier le strontium et les terres rares. Le cérium est séparé des terres rares trivalentes par oxydation en cérium-IV, qui est extrait de façon préférentielle par D2EHPA en solution acide. On peut extraire le césium des résidus acides du procédé Purex en même temps que le strontium par addition de 4-sec-butyl-2 ( $\alpha$ -méthylbenzyl) phénol au solvant D2EHPA, ce qui produit un effet de synergie sur l'extraction du césium sans perte appréciable du rendement de l'extraction du strontium. Les échangeurs de cations organiques peuvent être utilisés efficacement pour la purification du prométhéum des autres terres rares par élution chromatographique. On peut récupérer le technétium des effluents alcalins par adsorption sur une résine échangeuse d'anions à base forte. Les échangeurs minéraux à base de silicate d'aluminium peuvent servir à récupérer le césium des

mousses d'effluents alcalins, et à fixer les produits de fission pour des transports à longue distance ou le stockage prolongé sous une forme stable, immobile et d'où on peut les récupérer.

Les programmes actuels de Hanford pour la récupération des produits de fission et leur expédition correspondent à des capacités annuelles de 5 mégacuries de strontium 90, 1 mégacurie de césium 137, 5 mégacuries de cérium 144, et de petites quantités de prométhéum 147 et de technétium 99. Les installations existantes sont utilisées pour les opérations de récupération; la mise en capsules et certaines étapes de la purification se font à Oak Ridge et à Quehanna, Pennsylvanie. Les procédés de récupération utilisent la précipitation des sulfates et l'extraction à D2EHPA pour le strontium, le cérium et les terres rares qui contiennent le prométhéum, et l'échange sur silico-aluminate pour le césium. On a mis au point des méthodes de transport à longue distance de quantités de l'ordre du mégacurie de produits de fission, et établi des règles de sécurité strictes pour le contrôle des risques correspondants. Le strontium et le cérium sont expédiés sous forme de précipités dans des caissons filtrants annulaires protégés des chocs, du feu et des effets de l'immersion par une protection importante et une structure spéciale absorbant les chocs.

Les plans de production envisagent pour l'avenir la mise en capsules à Hanford des produits de fission comme corollaire du traitement des déchets. Le strontium 90 et le césium 137, isotopes à longue vie générateurs de chaleur, seront séparés de résidus de traitement, et les solutions restantes seront transformées, après une durée appropriée, en gâteaux de sels immobilisés dans les récipients de stockage existants. Le strontium et le césium seront stockés à part ou mis en vente. On fait les plans d'une installation de mise en capsules à Hanford, pour traiter et mettre sous forme définitive le strontium et le césium extraits des résidus; le cérium, le prométhéum, le technétium et d'autres isotopes pourraient également être traités. Ainsi les capacités annuelles pour la période quinquennale 1968-1973 seront de 10 mégacuries de strontium 90, 10 mégacuries de césium 137, 100 mégacuries de cérium 144, 30 mégacuries de prométhéum 147 et des kilogrammes de technétium 99.

A/252 США

## Извлечение продуктов деления в крупных масштабах

Р. Э. Томлинсон *et al.*

За последние четыре года работы по химической обработке в Ханфордском плутониевом заводе значительно расширились и включают теперь извлечение и очистку продуктов деления в крупных масштабах. Лабораторные исследования проводятся с 1956 года; разработаны методы извлечения стронция, цезия, церия, прометия и технеция, совместимые с существующими системами установок и с будущими планами обработки отходов. В процессах, разработанных до сих пор, используется осаждение, экстракция растворителем и ионный обмен. Осаждение двойных солей сульфата успешно используется для извлечения стронция и редких земель, содержащих церий/прометий, из кислых отходов от процесса пурекс. Цезий может быть осажден с очень высокими выходами из кислых отходов фосфорвольфрамовой кислоты и из декантатов щелочных отходов никельферроцианидом. Ди-2-этилгексинфосфорная кислота (Д-2-ЭГФК), как было найдено, весьма гибкий экстрагент для удаления продуктов деления из кислых отходов и для очистки стронция и редкоземельных металлов. Цезий отделяется от трехвалентных редкоземельных металлов путем окисления цезия (IV), который предпочтительно экстрагируется Д-2-ЭГФК в кислой системе. Цезий можно удалить из кислых отходов процесса пурекс одновременно со стронцием путем добавления 4-сек-бутил-2-( $\alpha$ -метилбензол) фенола к растворителю Д-2-ЭГФК, что приводит к синергетическому влиянию на экстракцию цезия с небольшой потерей эффективности экстракции стронция. Органические катионообменники можно эффективно использовать для очистки прометия от других редкоземельных металлов с помощью хроматографического элюирования. Технеций можно извлечь из щелочных отходов путем адсорбции на сильноосновной анионообменной смоле. Неорганические алюмосиликатные обменники можно использовать для извлечения цезия из декантатов щелочных отходов и для упаковки продуктов деления для перевозки по стране или для длительного хранения в устойчивой и неподвижной форме.

Существующая Ханфордская программа работ по извлечению и перевозке продуктов деления предусматривает ежегодную обработку 5 Мкюри Sr<sup>90</sup>, 1 Мкюри Cs<sup>137</sup>, 5 Мкюри Ce<sup>144</sup> и небольших количеств Pm<sup>147</sup> и Tc<sup>99</sup>. Существующие технологические системы используются для операций извлечения, окончательного капсулирования; в Окиджо и Квеханне выполняются некоторые ступени очистки. Процессы извлечения основаны на сульфатном осаждении

и экстракции Д-2-ЭГФК стронция, церия и редкоземельных металлов, содержащих прометий, и на алюмосиликатном обмене для цезия. Разработаны методы перевозки по стране мегакюриных количеств продуктов деления; установлены высокие стандарты безопасности для контроля связанных с этим опасностей. Стронций и церий перевозят в виде осадков в кольцевых фильтровальных бачках, защищенных от дуаров, пожара и эффектов погружения при помощи специальной ударостойкой конструкции.

Будущие планы предусматривают помещение продуктов деления в капсулы в Ханфорде. Долгоживущие выделяющие тепло изотопы Sr<sup>90</sup> и Cs<sup>137</sup> будут отделяться от технологических отходов, и конечные растворы будут переводиться после соответствующего выдерживания в неподвижные солевые кеки в существующих емкостях для хранения. Стронций и цезий будут сохраняться по отдельности или подготавливаться к продаже. Разрабатываются планы установки для капсулирования в Ханфорде, на которой Sr и Cs будут обрабатываться и упаковываться после извлечения из отходов. Можно также обрабатывать церий, прометий, технеций и другие изотопы. Таким образом, ежегодно производительность в течение периода 1963—1973 годов будет равна 10 Мкюри Sr<sup>90</sup>, 10 Мкюри Cs<sup>137</sup>, 100 Мкюри Ce<sup>144</sup>, 30 Мкюри Pm<sup>147</sup> и килограммовые количества Tc<sup>99</sup>.

A/252 Estados Unidos de América

## Recuperación de productos de fisión en gran escala

por R. E. Tomlinson, *et al.*

Durante los últimos cuatro años, las actividades químicas del centro de producción de plutonio de Hanford se han ampliado a la recuperación y purificación en gran escala de productos de fisión. Desde 1956 se han venido realizando estudios de laboratorio relativos a la recuperación de estroncio, cesio, cerio, promecio y tecnecio, desarrollándose procedimientos compatibles con los de instalaciones existentes y con futuros planes de tratamiento de desechos. Los métodos empleados hasta el presente comprenden la precipitación, la extracción con disolventes y el intercambio iónico. El estroncio y las tierras raras que contienen cesio y promecio se recuperan eficazmente mediante precipitación de sulfatos dobles a partir de residuos ácidos del proceso Purex. El cesio puede precipitarse, con muy elevado rendimiento, de residuos ácidos utilizando el ácido fosfowolfrámico y de soluciones alcalinas con ferrocianuro de níquel. El ácido di-2-etilhexilfosfórico ha resultado ser un agente de extracción extraordinariamente versátil para separar productos de fisión de residuos ácidos y para la purificación del estroncio y las tierras raras. A fin de separar

el cesio trivalente de las tierras raras se le oxida al estado tetravalente, porque así es preferentemente extraído por el ácido di-2-etilhexilfosfórico en medio ácido. El cesio y el estroncio pueden separarse simultáneamente de residuos ácidos del proceso Purex mediante extracción con ácido di-2-etilhexilfosfórico al que se le añade 4-sec-butil-2( $\alpha$ -metil bencil) fenol, lo cual entraña un efecto sinérgico en la extracción del cesio sin disminución apreciable del grado de extracción del estroncio. En la purificación y separación del promecio de otras tierras raras, se pueden utilizar eficazmente intercambiadores orgánicos de catión y la técnica de elución cromatográfica. El tecnecio puede recuperarse de desechos alcalinos mediante adsorción sobre resina de intercambio iónico de carácter fuertemente básico. Los intercambiadores inorgánicos de silicato de alúmina se pueden emplear para recuperar el cesio de soluciones residuales alcalinas y también para acondicionar los productos de fisión en una forma estable, fija y recuperable, bien sea para el transporte o para almacenamiento duradero.

Los programas actuales de recuperación y envío de productos de fisión en Hanford representan una capacidad anual de 5 megacurios de estroncio-90, 1 megacurio de cesio-137, 5 megacurios de cerio-144 y pequeñas cantidades de promecio-147 y tecnecio-99. Para las operaciones de recuperación se utilizan las instalaciones existentes, pero el envase final y algunas fases de los procesos de purificación se realizan en

Oak Ridge y Quehanna, Pennsylvania. Se han desarrollado procedimientos para el transporte de productos de fisión en cantidades del orden de megacurios y, al mismo tiempo, establecido las rigurosas medidas de seguridad exigidas para el control de los riesgos que esa operación implica. El estroncio y el cerio se transportan bajo forma de precipitados en envases anulares con filtros protegidos contra choque, incendio y efectos de inmersión por un grueso blindaje y una estructura amortiguadora especial.

Los futuros planes de Hanford prevén el final acondicionamiento en cápsulas de los productos de fisión, para cerrar así el ciclo del tratamiento de desechos. Una vez separados los isótopos de período largo y termógenos como el estroncio-90 y el cesio-137, las soluciones residuales serán transformadas, después de un período conveniente de envejecimiento, en sales sólidas estables que se conservarán en tanques de almacenamiento existentes. El estroncio y el cesio se almacenarán por separado o se venderán en forma apropiada. Los planes en curso para establecer en Hanford la instalación de tratamiento y envase final de estroncio y cesio puede que también incluyan a otros isótopos como el cerio, el promecio y el tecnecio. Se prevé, pues, que la capacidad anual de la instalación durante el quinquenio 1968-1973 será de 10 megacurios de estroncio-90, 10 megacurios de cesio-137, 100 megacurios de cerio-144, 30 megacurios de promecio-147 y algunos kilogramos de tecnecio-99.

# Методы извлечения и некоторые химические свойства трансплутониевых элементов

Е. С. Гуреев, В. Б. Дедов, С. М. Карпачева,  
И. А. Лебедев, М. Н. Рыжов, П. С. Трухляев,  
И. К. Швецов, Г. Н. Яковлев

## ВВЕДЕНИЕ

Проблема получения трансплутониевых элементов из материалов, облученных большими интегральными потоками нейтронов, связана с решением двух основных задач: отделение трансплутониевых элементов от продуктов деления и выделение отдельных элементов в чистом виде. Основная трудность выделения трансплутониевых элементов заключается в том, что они имеют сходные химические свойства с редкоземельными продуктами деления. В последние годы разработан ряд химико-технологических схем, позволяющих выделять трансплутониевые элементы с высокими показателями.

В докладе освещаются некоторые методы получения и выделения трансплутониевых элементов, а также результаты физико-химических исследований этих элементов в отношении комплексообразования и экстракции фосфорорганическими соединениями.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ БАЗА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТРАНСПЛУТОНИЕВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Для накопления, выделения и изучения физико-химических свойств трансплутониевых элементов в Научно-исследовательском институте атомных реакторов построен реактор СМ-2 и радиохимическая лаборатория. Поток нейтронов в центральном канале реактора СМ-2 составляет  $2 \cdot 10^{15}$  нейтр/см<sup>2</sup>·сек. Разовая загрузка стартовых материалов в трансплутониевые каналы реактора достигает 200 г.

Радиохимическая лаборатория состоит из двух смежных трехэтажных корпусов: холодного и горячего. Холодный корпус предназначен для проведения исследовательских работ с индикаторными количествами радиоактивных изотопов. Всего имеется 16 камер, из них 6 двухэтажные. Размеры большинства камер  $2,4 \times 1,8 \times 2,4$  м. Три камеры имеют размеры

$4,8 \times 1,8 \times 2,4$  м. Защита камер из бетона удельного веса  $3,6$  т/м<sup>3</sup> позволяет проводить работу с активностью до 100 000 кюри.

По целевому назначению защитные камеры разделяются на технологические и вспомогательные. Технологические камеры сгруппированы по основным технологическим процессам (по три камеры в каждой группе): камеры экстракционных процессов, камеры ионообменных процессов и камеры осадительных и неводных процессов. Вспомогательные камеры предназначены для приема и хранения образцов, их резки, взвешивания, линейных измерений и растворяния. К группе вспомогательных камер относятся также передаточная камера и камера отбора и хранения проб.

В горячем корпусе размещаются также полугорячие научные лаборатории: физико-химическая, комплексных соединений, изотопов, радиометрическая, спектральная, масс-спектральная, рентгеноструктурная, аналитическая, мишенная, экстракционных процессов, ионообменных процессов, осадительных процессов, неводных процессов. Полугорячие лаборатории оснащены 56 специальными боксами с чугунной или стальной защитой толщиной от 10 до 150 мм. Дистанционное управление процессами в камерах и в боксах осуществляется при помощи электромеханических, копирующих и шаговых манипуляторов. Общая планировка лабораторий горячего корпуса трехзональная: 1 зона — рабочая зона камер, боксов и технологических каньонов, 2 зона — ремонтные коридоры и 3 зона — операторские.

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ $\text{Am}^{3+}$ И $\text{Cm}^{3+}$ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Состав и прочность комплексных ионов амерция и кюрия с рядом неорганических и органических аддендов были исследованы методом ионного обмена на катионите<sup>1-3</sup>. Исследования проводились с изотопами  $\text{Am}^{241}$  и  $\text{Cm}^{242}$ , взятые

ми в индикаторных количествах (концентрация америция в рабочих растворах составляла  $\sim 10^{-7}$  моль/л, кюрия  $\sim 10^{-10}$  моль/л). Эксперимент заключался в определении коэффициента распределения металла  $\varphi$  между раствором и катионитом КУ-2 или дауэкс-50  $\times 8$  в  $\text{NH}_4^+$ -или  $\text{Na}^+$ -форме, при различной концентрации адденда в растворе. Коэффициенты распределения определяли в статических условиях и вычисляли по разности между концентрацией металла в растворе до опыта  $C_0$  и после установления равновесия с навеской катионита  $C_m$

$$\varphi = \frac{C_0 - C_m}{C_m \cdot \frac{m}{V}}, \quad (1)$$

где  $m$  — навеска катионита, мг,  $V$  — объем раствора, мл. Все опыты проводились при постоянной ионной силе, поддерживаемой с помощью  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  или  $\text{NaClO}_4$ .

Связь коэффициента распределения металла между катионитом и раствором с константами устойчивости комплексов устанавливается уравнением

$$\varphi = \varphi_0 \frac{1 + \sum_{j=1}^S l_j [A]^j}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [A]^i}, \quad (2)$$

где  $A$  — равновесная свободная концентрация адденда;  $\beta_i$  — общая константа устойчивости комплекса  $MA_i$ ;  $l_j$  — константы, связанные с сорбцией комплексных катионов;  $S$  — число комплексных катионов;  $\varphi_0$  — коэффициент распределения при отсутствии адденда.

Таким образом, полученная экспериментально зависимость  $\varphi$  от  $A$  позволяет определить состав комплексов и вычислить их константы устойчивости. Если положительный заряд адденда, в системе присутствуют комплексные катионы, сорбция которых катионитом может сильно усложнить расчеты. Однако ни в одной из исследованных нами комплексных систем не было обнаружено сорбции комплексных катионов; это было установлено в основном расчетным путем, а в случае

фосфатной системы — прямым анализом состава вещества, сорбирующегося на катионите из растворов, содержащих лантан и фосфат-ионы. Поэтому вычисление констант устойчивости комплексов производилось на основании упрощенного варианта формулы (2) — члены в числителе, содержащие  $l_j$ , отбрасывались.

Комплексообразование америция и кюрия с неорганическими аддендами исследовалось в нитратных, роданидных, сульфатных и фосфатных системах. Исследования проводились в слабых кислых растворах, при  $\text{pH} = 1,5-4,0$ . Поскольку при этом в фосфатных растворах присутствуют три вида анионов  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  и  $\text{PO}_4^{3-}$ , было проведено специальное исследование для установления состава аниона, с которым происходит комплексообразование. Характер зависимости сорбции  $\text{Am}^{3+}$  из фосфатных растворов от  $\text{pH}$  раствора показал, что в данных условиях происходит комплексообразование с  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ -ионами.

Проведенные эксперименты позволили установить, что в исследованных системах образуются комплексные ионы состава  $\text{MNO}_3^{2+}$ ,  $\text{MSO}_4^+$ ,  $\text{M}(\text{SO}_4)_2^-$ ,  $\text{MSCN}^{2+}$ ,  $\text{M}(\text{SCN})_3^0$  [где  $M$  — Am или Cm] и  $\text{AmH}_2\text{PO}_4^{2+}$ . В табл. 1 приведены общие константы устойчивости этих комплексных ионов при ионной силе эксперимента  $\beta$  и при нулевой ионной силе  $\beta_0$  (пересчет производился с помощью коэффициентов активности, вычисленных по уравнению Дэвиса). Здесь же приводятся определенные нами константы устойчивости некоторых комплексных ионов трехвалентных лантанидов ( $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pm}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ).

Исследовано комплексообразование америция и кюрия с некоторыми органическими анионами, имеющими значение для разделения и очистки актинидных элементов. Состав и прочность комплексов  $\text{Am}^{3+}$  и  $\text{Cm}^{3+}$  с лактат ( $\text{Lact}$ )- и  $\sigma$ -оксиизобутират ( $\text{Oxib}$ )-ионами изучались при постоянном  $\text{pH}$  раствора ( $\sim 4,0$ ) и свободной концентрации аддендов от  $\sim 3 \cdot 10^{-4}$  до  $3 \cdot 10^{-1}$  моль/л. В этих условиях обнаружены комплексные ионы состава  $\text{MLact}^{2+}$ ,  $\text{M}(\text{Lact})_2^+$ ,  $\text{MOxib}^{2+}$ ,  $\text{M}(\text{Oxib})_4^+$ ,  $\text{M}(\text{Oxib})_3^0$  и вычислены их константы устойчивости. Комплексообразование

Таблица 1. Константы устойчивости комплексных ионов  $\text{Am}^{3+}$ ,  $\text{Cm}^{3+}$  и некоторых редкоземельных элементов с неорганическими аддендами

Комплексный ион	$\mu$	$\beta$	$\beta_0$	Комплексный ион	$\mu$	$\beta$	$\beta_0$
$\text{AmNO}_3^{3+}$	1,0	4,0	—	$\text{Ce}(\text{SCN})_3^0$	5,0	0,52	—
$\text{CmNO}_3^{3+}$	1,0	3,7	—	$\text{AmSO}_4^+$	0,75	60,5	$4,85 \cdot 10^3$
$\text{AmSCN}^{2+}$	0,5	4,6	40,8	То же	1,5	58	—
То же	5,0	1,74	—	$\text{Am}(\text{SO}_4)_2^-$	1,5	$1,3 \cdot 10^3$	—
$\text{Am}(\text{SCN})_3^0$	5,0	0,91	—	$\text{CmSO}_4^+$	0,75	56	$4,5 \cdot 10^3$
$\text{CmSCN}^{2+}$	0,5	4,7	42,2	$\text{Cm}(\text{SO}_4)_2^-$	0,75	83	$2,9 \cdot 10^4$
То же	5,0	1,86	—	$\text{AmH}_2\text{PO}_4^{2+}$	0,2	49	$3,2 \cdot 10^3$
$\text{Cm}(\text{SCN})_3^0$	5,0	0,99	—				
$\text{CeSCN}^{2+}$	0,5	3,9	34,6				
То же	5,0	1,25	—				

$\text{Am}^{3+}$  и  $\text{Cm}^{3+}$  с оксалат-ионами исследовано при переменном рН (2—4), в области концентрации адденда  $(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) 10^{-6} - (\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) 10^{-6} - 3 \cdot 10^{-3}$  моль/л; определены константы устойчивости комплексных ионов состава  $\text{MC}_2\text{O}_4^+$  и  $\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ . Константы устойчивости оксалатных комплексов америция хорошо совпадают с величинами, определенными ранее методом растворимости<sup>4</sup>.

Изучено также комплексообразование  $\text{Am}^{3+}$  в ацетатных растворах. Проведено три серии экспериментов при ионной силе раствора 0,2; 0,5 и 1,0. Опыты показали, что при свободной концентрации адденда от  $1,5 \cdot 10^{-3}$  до  $5 \cdot 10^{-1}$  моль/л в растворе преобладают комплексные ионы  $\text{AmAc}^{2+}$  и  $\text{AmAc}_2^+$ . Значения констант устойчивости этих комплексных ионов, вычисленные для трех значений ионной силы, были затем экстраполированы к нулевой ионной силе с помощью уравнения Дебая — Хюккеля — Гугенгейма в форме, предложенной В. П. Васильевым<sup>5</sup>.

нов), которые образуют сравнительно слабые комплексы.

Уменьшение прочности комплексов с неорганическими аддендами в общем соответствуют увеличению эффективного радиуса аниона. Органические адденды образуют более прочные комплексы, причем прочность комплексов с  $\alpha$ -оксикислотами больше прочности ацетатных комплексов за счет образования дополнительной связи  $\text{M}-\text{O}$ . По-видимому, комплексные соединения с  $\alpha$ -аминокислотами будут еще прочнее, если судить по аналогии с комплексными соединениями трехвалентных лантанидов<sup>12, 13</sup>. Что касается тиогликолевой кислоты, то здесь ввиду слабости связи  $\text{M}-\text{S}$  преобладает эффект, связанный с оттягиванием электронной пары группой  $\text{SH}$ .

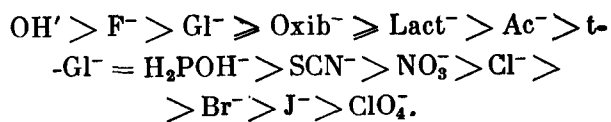
Все исследованные в настоящее время комплексы  $\text{Am}^{3+}$  и  $\text{Cm}^{3+}$  прочнее соответствующих комплексов их лантанидных аналогов — европия и гадолиния, что убедительно говорит в пользу

Таблица 2. Константы устойчивости органических комплексов  $\text{Am}^{3+}$  и  $\text{Cm}^{3+}$

Комплексный ион	$\mu$	$\beta$	$\beta_0$	Комплексный ион	$\mu$	$\beta$	$\beta_0$
$\text{AmC}_2\text{O}_4^+$	0,2	$9,8 \cdot 10^5$	$9,8 \cdot 10^6$	$\text{Am}(\text{Oxib})_3^0$	0,5	$1,4 \cdot 10^5$	$1,1 \cdot 10^7$
$\text{Am}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$	0,2	$1,4 \cdot 10^{10}$	$1,4 \cdot 10^{11}$	$\text{Cm}(\text{Oxib})_2^{2+}$	0,5	$2,7 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^3$
$\text{CmC}_2\text{O}_4^+$	0,2	$9,1 \cdot 10^5$	$9,1 \cdot 10^6$	$\text{Cm}(\text{Oxib})_2^+$	0,5	$5,1 \cdot 10^4$	$2,0 \cdot 10^6$
$\text{Cm}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$	0,2	$1,4 \cdot 10^{10}$	$1,4 \cdot 10^{11}$	$\text{Cm}(\text{Oxib})_3^0$	0,5	$1,7 \cdot 10^5$	$1,4 \cdot 10^7$
$\text{AmLact}^{2+}$	0,5	$5,9 \cdot 10^3$	$5,3 \cdot 10^2$	$\text{AmAc}^{2+}$	0,2	$1,4 \cdot 10^2$	—
$\text{Am}(\text{Lact})_2^+$	0,5	$4,4 \cdot 10^4$	$1,7 \cdot 10^6$	То же	0,5	$2,0 \cdot 10^2$	—
$\text{Cm}(\text{Lact})_2^+$	0,5	$6,1 \cdot 10^3$	$5,5 \cdot 10^3$	То же	1,0	$1,2 \cdot 10^2$	$8,3 \cdot 10^3$
$\text{Cm}(\text{Lact})_2^+$	0,5	$3,5 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^6$	$\text{Am}(\text{Ac})_2^+$	0,2	$6,7 \cdot 10^3$	—
$\text{AmOxib}^{2+}$	0,5	$2,4 \cdot 10^2$	$2,2 \cdot 10^3$	То же	0,5	$6,5 \cdot 10^3$	—
$\text{Am}(\text{Oxib})_2^+$	0,5	$4,7 \cdot 10^4$	$1,8 \cdot 10^6$	То же	1,0	$4,2 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^5$

Значения концентрационных и термодинамических констант устойчивости органических комплексов америция и кюрия приведены в табл. 2. Вычисление термодинамических констант оксалатных комплексов производилось с помощью коэффициентов активности, взятых из работы<sup>6</sup>. Полученные результаты позволяют значительно расширить предложенный ранее Г. Сиборгом<sup>7</sup> ряд однозарядных анионов, расположенных в порядке убывания прочности их комплексов с ионами актинидов.

Используя имеющиеся в настоящее время данные других авторов по комплексообразованию  $\text{Pu}^{3+}$  с  $\text{OH}^-$ -ионами<sup>8</sup>,  $\text{Am}^{3+}$  с гликолят (V)  $\text{Gl}(\text{V})$  и тиогликолят (t-Gl)-ионами<sup>9</sup>, а также с ионами галогенводородных кислот<sup>10, 11</sup>, можно для трехвалентных актинидов записать этот ряд в виде



Справа в этом ряду располагаются неорганические адденды (за исключением  $\text{OH}^-$  и  $\text{F}^-$ -ио-

участия 5f-электронов актинидов в образовании связи в комплексах.

Можно отметить, что различие в прочности комплексов, например америция и европия, увеличивается при увеличении сложности строения адденда, в частности его дентатности. При сравнении между собой прочности комплексных ионов америция, с одной стороны, и кюрия, с другой, пока нельзя выявить однозначной закономерности. Нитратные, сульфатные, оксалатные и, возможно, хлоридные комплексы прочнее в случае америция, а роданидные, лактатные,  $\alpha$ -оксиизобутиратные и этилендиаминтетраацетатные<sup>14</sup> — в случае кюрия.

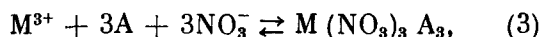
Интересно отметить, что аналогичная картина наблюдается при сравнении прочности комплексов европия и гадолиния. Здесь обращает на себя внимание тенденция к увеличению прочности комплексов кюрия (гадолиния) по сравнению с прочностью комплексов америция (европия) при увеличении дентатности адденда.

По-видимому, изменение прочности комплексов при переходе от америция к кюрию в большей мере зависит от строения адденда, чем от поведения 5f-электронов.

## ЭКСТРАКЦИЯ Am, Cm И НЕКОТОРЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НЕЙТРАЛЬНЫМИ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

С целью выяснения механизма реакций экстрагирования и влияния строения экстрагента на процесс была исследована экстракция америция, кюрия и азотной кислоты большим числом нейтральных экстрагентов разных классов.

Установлено, что коэффициент распределения америция и кюрия прямо пропорционален третьей степени концентрации экстрагента в органической фазе и третьей степени концентрации нитрат-ионов в водной фазе (при концентрации  $\text{NO}_3^-$  от 0,01 до 1,5 M и постоянной ионной силе, поддерживаемой с помощью  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ). Таким образом, для нейтральных экстрагентов реакция экстрагирования выражается уравнением



где А — молекула экстрагента. Константа этой

Таблица 3. Константы равновесия реакций экстракции америция, кюрия и азотной кислоты нейтральными фосфорорганическими соединениями

Экстрагент	Условное обозначение	$K_0$		
		Am	Cm	$\text{HNO}_3$
$(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})_3\text{PO}$	ТОЭФ	0,3	0,25	0,9
$(i\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O})_3\text{PO}$	ТиОЭФ	0,2	0,2	0,7
$(i\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{PO}$	ДиОКЭФ	0,02	0,02	0,42
$(i\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O}) \times$ $\times (\text{CH}_3)_2\text{PO}$	иОКЭМФ	1,3	1,85	1,25
$(i\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2\text{CH}_2\text{ClPO}$	ДиОЭСЕМФ	—	—	0,22
$(i\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{C}_8\text{H}_{17}\text{PO}$	ДиБЭОФ	2,6	2,6	1,1
$(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2\text{C}_8\text{H}_{17}\text{PO}$	ДЮЗОФ	4,2	2,8	1,75
$(i\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_{19}\text{PO}$	ДиБЭНФ	5,4	5,4	1,9
$(i\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{PO}$	ДиБЭДФ	2,7	2,7	1,1
$(i\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2\text{C}_8\text{H}_5\text{PO}$	ДиОЭФФ	0,08	0,08	0,38
$(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{Cl})(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})\text{PO}$	БЭФСЕМФ	—	—	0,02
$(\text{C}_8\text{H}_{17})(\text{CH}_3)(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})\text{PO}$	ОЭМОФ	120	120	4,0
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})\text{PO}$	БЭДФ	180	110	6,6
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})\text{PO}$	ОЭДФ	206	220	7,4
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2(i\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O})\text{PO}$	иОЭДФ	250	290	4,1*
$(\text{C}_4\text{H}_9)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})\text{PO}$	БЭБФ	4,5	3,8	2,8
$(\text{C}_4\text{H}_9)(\text{C}_8\text{H}_{17})(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})\text{PO}$	ОЭБОФ	160	108	5,2
$(\text{C}_8\text{H}_{17})_2(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})\text{PO}$	ОЭДФ	280	206	4,2
$(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{PO}$	ТОФО	3000	3000	14,0
$(i\text{-C}_8\text{H}_{17})_3\text{PO}$	ТиОФО	100	100	3,8

\* В качестве разбавителя использовался декан.

реакции (при постоянной ионной силе) может быть выражена в виде

$$\tilde{K} = \frac{[\text{M}(\text{NO}_3)_3 \text{A}_3]_{\text{орг}}}{[\text{M}^{3+}]_{\text{водн}} [\text{NO}_3^-]_{\text{водн}}^3 [\text{A}]_{\text{орг}}^3} = \frac{\alpha}{[\text{NO}_3^-]_{\text{водн}}^3 [\text{A}]_{\text{орг}}^3} \quad (4)$$

Авторы определили константы реакций экстрагирования америция и кюрия для большинства

исследованных соединений. Экстраполируя полученную зависимость  $\tilde{K}$  от ионной силы (в координатах  $\lg \tilde{K} - \sqrt{\mu}$ ), получим значения констант реакций при нулевой ионной силе  $K_0$ . Эти величины приведены в табл. 3 и служат для сравнения экстракционной способности исследованных экстрагентов.

Изучение экстракции азотной кислоты нейтральными экстрагентами показало, что коэффициент распределения  $\text{HNO}_3$  прямо пропорционален равновесной концентрации кислоты в водной фазе и свободной концентрации экстрагента в органической фазе. Таким образом, установлено, что во всех случаях образуется моносолюват. Как и в случае америция и кюрия, были рассчитаны константы реакций экстрагирования азотной кислоты нейтральными экстрагентами  $K_0$ , эти данные также приведены в табл. 3.

Полученный материал позволяет сделать некоторые выводы о механизме экстракции и влиянии строения экстрагента на экстракцию америция, кюрия и азотной кислоты. В настоящее время не вызывает сомнений то, что образование сольвата нейтральными экстрагентами, имеющими группу  $\equiv \text{P} = \text{O}$ , происходит за счет взаимодействия со свободной парой электронов фосфорильного кислорода. Поэтому введение в экстрагент положительных групп, например удлинение алкильного радикала, должно увеличивать экстракционную способность. Действительно, замена одного или двух бутильных радикалов на октил (в эфирной части молекулы экстрагента) увеличивает  $K_0$  как для трехвалентных актинидов, так и для  $\text{HNO}_3$ . С другой стороны, замена в молекуле БЭДФ всех трех бутильных радикалов на октил ведет в конечном счете к снижению экстракционной способности. Видимо, при большом числе длинных радикалов или при сильном удлинении одного радикала все большее значение начинают приобретать стерические факторы. Это приводит к тому, что при определенной длине радикала наблюдается максимум экстракционной способности. В. Г. Тимошев<sup>15</sup> нашел, что в ряду диизобутилового эфира  $(i\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{RPO}$  экстракционная способность растет до  $\text{R} = \text{C}_8\text{H}_{17}$ ; в данной работе экстракция америция, кюрия и азотной кислоты аналогичными соединениями была исследована вблизи максимума и оказалось, что наибольшая экстракция наблюдается при  $\text{R} = \text{C}_9\text{H}_{19}$ .

Введение в молекулу экстрагента электроотрицательных групп ( $\text{Cl}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) резко уменьшает полярность связи  $\text{P} = \text{O}$  и таким образом подавляет способность образования связи через фосфорильный кислород. Поэтому экстракционная способность таких соединений, как ДиОЭФФ, ДиОКЭФ, иОКЭМФ, ДиОЭСЕМФ, БЭФСЕМФ значительно понижена. При введении двух ароматических групп (например, крезильных) экстрагент перестает извлекать америций и кюрий даже при высокой концентрации высаливателя (нитрата магния) в водной фазе. В этих



условиях изменение положения метильного радикала в ароматическом заместителе, сильно влияющее на физические и химические свойства экстрагента, незначительно изменяет экстракционную способность.

Сильное влияние на экстракцию оказывает число связей в С—О—Р в молекуле экстрагента. Как в случае америция и кюрия, так и в случае азотной кислоты экстракционная способность соединений сильно понижается при увеличении числа кислородных связей, то есть в ряду  $R_3PO \rightarrow ROR_2PO \rightarrow (RO)_2RPO \rightarrow (RO)_3PO$ .

Особенно сложной является зависимость экстракции от разветвленности органических радикалов, входящих в молекулу экстрагента. В случае фосфиноксидов ( $R_3PO$ ) и фосфинатов ( $(RO)_2RPO$ ) экстракционная способность соединений с нормальной цепью выше, чем соединений с изостроением, причем эта разница тем больше, чем меньше кислородных группировок. Однако с переходом к фосфонатам и фосфатам различие в экстрагируемости становится менее существенным.

### ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСТРАКЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ АМЕРИЦИЯ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СТАТИЧЕСКИХ И ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Нейтральные и кислые фосфорорганические соединения могут быть использованы для очистки трехвалентных актинидов от редкоземельных продуктов деления. С этой точки зрения была исследована экстракция  $Am^{3+}$ ,  $Cm^{3+}$  и некото-

Таблица 4. Коэффициенты распределения  $Am^{3+}$  и  $Pm^{3+}$  при экстракции 20%-ными растворами ТБФ, ТОФО и ДАМФ из растворов LiCl (рН-1)

Концентрация LiCl, моль/л	ТБФ в синтине		ТОФО в декане		ДАМФ в синтине	
	Am	Pm	Am	Pm	Am	Pm
2	—	—	—	0,035	—	—
4	—	—	0,64	1,1	—	—
6	—	—	3,0	3,6	0,12	0,98
8	—	—	10,3	7,2	1,0	5,4
10	0,77	0,74	—	—	2,7	22,0
11	4,6	2,3	—	—	3,8	40,0
12	17,3	6,3	22,0	23,0	4,6	62,0

рых лантанидов ( $Pm^{3+}$ ,  $Cl^{3+}$ ) из хлоридных и роданидных растворов.

Данные по коэффициентам распределения америция и прометия между растворами LiCl и нейтральными фосфорорганическими экстрагентами — трибутилфосфатом (ТБФ), ТОФО и диамиловым эфиром метилфосфоновой кислоты (ДАМФ) — приведены в табл. 4; аналогичные данные для кислых экстрагентов показаны в

табл. 5. Как видно из этих данных, нейтральные экстрагенты извлекают америций и прометий только из довольно концентрированных растворов, в то время как кислые экстрагенты показывают высокие коэффициенты распределения

Таблица 5. Коэффициенты распределения Am и Pm при экстракции 0,2 М растворами Д2ЭГФК и М2ЭГФК в декане из растворов LiCl + 0,05 М HCl

Концентрация LiCl, моль/л	Д2ЭГФК		М2ЭГФК	
	Am	Pm	Am	Pm
0,01	38,0	230	—	—
0,1	23,0	200	—	—
0,5	20,2	103	—	—
1,0	11,7	84	215	—
5,0	0,68	3,2	35	67
9,0	0,08	0,54	15	30
13,0	0,07	0,45	0,9	11

при малых концентрациях LiCl. Наилучшее разделение америция и прометия может быть достигнуто с помощью ДАМФ и Д2ЭГФК из растворов с концентрацией LiCl более 9 М.

В литературе описано разделение актинидов и лантанидов путем экстракции триоктилмином (ТОА) из хлоридных растворов<sup>16, 17</sup>. В данной работе была исследована экстракция америция и прометия 20%-ным раствором ТОА в кислом из концентрированных растворов LiCl. Наилучшие результаты по выделению америция и очистке его от редкоземельных элементов получены при концентрации LiCl около 11 М; при этом коэффициент распределения  $Am^{3+}$  равен 2,6, а  $Pm^{3+}$ —0,03.

Различие в комплексообразовании трехвалентных актинидов и лантанидов с роданид-ионами может быть использовано для их экстракционного разделения. С этой целью была исследована экстракция америция, церия и прометия с помощью ТБФ, ТОФО и ДАМФ из растворов роданида аммония различной концентрации с рН=1 (табл. 6), а также экстракция америция, кюрия и прометия Д2ЭГФК и М2ЭГФК из 0,1—8 М  $NH_4SCN$  (табл. 7). Экстракция этих элементов нейтральными экстрагентами увеличивается при возрастании концентрации  $NH_4SCN$ , однако существенной разницы между коэффициентами распределения актинидов и лантанидов не наблюдается. Для кислых экстрагентов наблюдается обратная зависимость: уменьшение экстрагируемости при увеличении концентрации роданида. Поскольку роданидные комплексные ионы трехвалентных актинидов прочнее соответствующих комплексов лантанидов, экстракция америция и кюрия при увеличении концентрации  $NH_4SCN$  уменьшается гораздо сильнее, чем экстракция лантанидов. Этот факт дает возможность провести отделение америция и кюрия от лантанидов путем экстракции последних Д2ЭГФК или М2ЭГФК из 6—8 М растворов  $NH_4SCN$ .

Таблица 6. Коэффициенты распределения  $\text{Am}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Pm}^{3+}$  при экстракции ТБФ, ТОФО и ДАМФ из роданидных растворов

Концентрация $\text{NH}_4\text{SCN}$ , моль/л	26%-ный ТБФ в декане			20%-ный ТОФО в декане			20%-ный ДАМФ в декане		
	Am	Ce	Pm	Am	Ce	Pm	Am	Ce	Pm
0	—	—	—	0,21	1,5	4,2	—	—	—
$5 \cdot 10^{-4}$	—	—	—	0,03	0,75	4,25	—	—	—
$1 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	0,04	2,4	5,04	0,003	—	—
$5 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	0,51	48	23,4	0,004	0,0146	0,0125
0,01	—	—	—	1,54	480	208	0,106	0,048	0,049
0,05	0,012	0,024	—	400	500	300	1,75	1,88	1,0
0,1	0,11	0,11	—	550	550	400	12,2	4,7	4,6
0,5	4,2	0,7	0,41	—	—	—	—	—	—
1,0	10,0	1,0	1,2	—	—	—	—	—	—
2,0	21	3,7	4,0	—	—	—	—	—	—
3,0	48	13,0	11,0	—	—	—	—	—	—
4,0	95	37,0	20	—	—	—	—	—	—
5,0	150	90	38	—	—	—	—	—	—

Данные, полученные в статических условиях, были проверены затем в динамических условиях с использованием аппаратов типа смеситель-отстойник и модельных растворов. Модельные растворы соответствующего солевого состава содержали америций, сумму редкоземельных про-

Таблица 7. Коэффициенты распределения  $\text{Am}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Pm}^{3+}$  при экстракции 0,2 М растворами Д2ЭГФК и М2ЭГФК из роданидных растворов

Концентрация $\text{NH}_4\text{SCN}$ , моль/л	Д2ЭГФК			М2ЭГФК		
	Am	Ce	Pm	Am	Ce	Pm
0,1	20	19,8	130	$1,2 \cdot 10^3$	—	$3,6 \cdot 10^3$
0,5	9,5	—	89	—	—	—
1,0	8,4	6,5	43,6	39,4	—	102
2,0	—	3,5	24,3	11,0	11,8	32,2
4,0	—	1,0	12,6	3,1	2,9	16,6
5,0	0,77	—	—	—	—	—
6,0	—	0,49	11,5	1,2	1,2	12,1
8,0	0,44	0,29	10,3	0,63	0,48	10,8

дуктов деления двухлетней выдержки и редкоземельные носители — лантан и церий. Опыты проводились в 13-секционном смесителе-отстойнике, снабженном механическими мешалками из нержавеющей стали, покрытыми лаком на основе эпоксидной смолы. Экстракция производилась как по противоточной, так и по полупротивоточной схеме.

Для разделения америция и редкоземельных элементов были исследованы следующие системы: 0,75 М Д2ЭГФК в декане — 6 М  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , 0,75 М Д2ЭГФК в декане — 11 М  $\text{LiCl}$  (+0,4 М  $\text{HCl}$ ) и 20%-ным ТОА в ксилоле — 11 М  $\text{LiCl}$  (+0,01 М  $\text{HCl}$ ). Экстракция из роданидного раствора производилась на экстракторе с 7 экстракционными и 6 промывочными секциями; при этом была получена хорошая очистка америция от редкоземельных элементов ( $\sim 10^3$ ) и высокий выход америция (99%). В аналогичных условиях была осуществлена экстракция с

Д2ЭГФК из хлоридного раствора, что позволило получить такой же выход америция (99%), но очистка была значительно хуже (около 10).

Наиболее эффективной для группового разделения актинидов и лантанидов оказалась система ТОА —  $\text{LiCl}$ . При экстракции по противоточной схеме на 7 экстракционных и 6 промывочных секциях америций был отделен от редкоземельных элементов с коэффициентом очистки более  $10^4$ ; выход америция в этом процессе составил 99,9%. Эти данные согласуются с данными Фергюсона<sup>18</sup>.

Отделение америция от редкоземельных элементов с помощью ТОА было осуществлено также по полупротивоточной схеме. Экстракция проводилась на 9-секционной установке, в которой одна секция содержала смесь элементов, а восемь были промывочными. Этот процесс позволил достичь еще более высокой очистки америция ( $> 10^5$ ) при выходе 99,9%; однако при этом происходило увеличение объема раствора, содержащего америций, примерно в 10 раз по сравнению с исходным.

Таким образом, описанные экстракционные системы позволяют достаточно полно отделять трехвалентные актиниды от редкоземельных продуктов деления. В сочетании с предварительной очисткой от других продуктов деления и от продуктов коррозии конструкционных материалов, которая не представляет затруднений, эти методы позволяют выделять америций и кюрий количественно и с высокой степенью чистоты.

## ВОЗМОЖНЫЕ ВАРИАНТЫ СХЕМЫ ЭКСТРАКЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ И ОЧИСТКИ АМЕРИЦИЯ

Разработанные экстракционные методы возможно применить для извлечения америция из отходов от переработки облученных плутониевых образцов. В этом случае в растворах, подлежащих переработке, присутствуют, как правило,

большие количества солей (нитратов) и продуктов деления, значительно превышающие содержание америция. Все варианты схем переработки таких растворов содержат, как правило, три основных этапа, которые могут быть выполнены на основе экстракционных процессов.

Первым обязательным этапом любой схемы является извлечение америция из нитратного высокосолевого раствора. Эту операцию можно осуществить несколькими путями; одним из таких путей является экстракция ТБФ или ДЭГФК. Предварительно из раствора необходимо удалить избыток кислоты и довести его рН до 1, что может быть осуществлено, например, отгонкой с паром при 140°С. Расход пара при этом составляет 2—2,5 кг на 1 моль HNO<sub>3</sub>, получающийся раствор имеет плотность около 1,24 и рН в пределах от 1 до 2. Извлечение америция из такого раствора осуществляется 80%-ным раствором ТБФ в ксилоле или 20%-ным раствором ДЭГФК в декане, при этом коэффициент распределения Am<sup>3+</sup> составляет более 100. Реэкстракция америция из ТБФ производится 0,01 M раствором кислоты, из ДЭГФК — 5 M HCl. В этой операции достигается отделение америция от больших количеств алюминия и от продуктов деления I и II групп (Cs, Sr, Ba).

Вторым этапом схемы будет предварительная очистка америция от продуктов деления, экстрагировавшихся совместно с ним в первой операции. Для этого реэкстракт от ТБФ насыщается хлористым литием до концентрации 5 M, и производится экстракция 20%-ным раствором ТОА в ксилоле (реэкстракт от ДЭГФК можно обрабатывать непосредственно). При этом америций остается в водной фазе, а в экстракт переходят Mn, Fe, Co, Zn, Zr, Mo, Tc, Ru, Pd, Cd, Hg и HNO<sub>3</sub>. В результате получается хлоридный раствор, содержащий в основном америций и редкоземельные элементы. Надо отметить, что общая очистка от γ-активности на этом этапе может быть невысока, особенно в случае продуктов 2—3-летней выдержки (коэффициент очистки порядка 2), так как происходит отделение америция в основном от стабильных изотопов — конечных продуктов цепочек распада.

Наконец, третьим этапом схемы является отделение америция от редкоземельных продуктов деления. Эта операция осуществляется экстракцией америция 20%-ным ТОА из раствора, содержащего 11 M LiCl и 0,1 M HCl. Разница в коэффициентах распределения америция и лантанидов, равная 60, обеспечивает высокую степень очистки америция. Рутений, частично следующий за америцием по всей схеме, при этой операции остается в органической фазе, если производить реэкстракцию америция 4—6 M соляной кислотой.

Предлагаемая схема при проведении экстракционных операций на 13-секционном смесителеотстойнике позволяет выделять америций с выходом 97%. При этом коэффициент очистки америция от редкоземельных элементов равен 1 · 10<sup>6</sup>, от цезия ~ 2 · 10<sup>6</sup>, от стронция ~ 4 · 10<sup>6</sup> и от рутения ~ 1 · 10<sup>6</sup>.

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. Shubert. J. Phys. Coll. Chem., 52, 340 (1948).
2. S. Fronaeus. Svensk. kem. tidskr., 65, 19 (1953).
3. F. J. C. Rossotti. The Determination of Stability Constants and Other Equilibrium Constants in Solution, pt. 11, New York, 1961.
4. И. А. Лебедев, С. В. Пирожков, В. М. Разбитной, Г. Н. Яковлев. Радиохимия, 2 (1960).
5. В. П. Васильев. Ж. неорг. химии, 7, 1788 (1962).
6. C. E. Crothamel and D. S. Martin. J. Amer. Chem. Soc., 73, 569 (1951).
7. Г. Т. Сиборг, Дж. Д. Кац. Химия актинидных элементов. М., Атомиздат, 1960, стр. 473.
8. K. A. Kraus and J. R. Dam. Actinides, М., ИЛ, 1955, стр. 259.
9. I. Grenthe. Acta chem. scand., 16, 1695 (1962).
10. G. R. Choppin and R. H. Dinius. Inorg. Chem., 1, 140 (1962).
11. I. Grenthe. Acta chem. scand., 16, 2300 (1962).
12. И. М. Батяев и С. В. Ларионов. Изв. Сиб. отд. АН СССР, 12, 69 (1962).
13. M. Cefola, A. S. Tompa, A. V. Celiano and P. S. Gentile. Inorg. Chem., 1, 290 (1962).
14. J. Fuger. J. Inorg. Nucl. Chem., 5, 332 (1958).
15. В. Г. Тимошев и др. Экстракция. Вып. I, М., Госатомиздат, 1962, стр. 88—103.
16. R. D. Baybarz and Boyd Weaver. ORNL-3185 (1961).
17. R. D. Baybarz and H. B. Kinser. ORNL-3244 (1962).
18. D. E. Ferguson. ORNL-3290 (1962).

## ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/348 USSR

### Extraction and some chemical properties of transplutonium elements

By E. S. Gureev et al.

The transplutonium elements can be produced by the irradiation of heavy isotopes with high integral neutron flux. To produce these elements in relatively short periods of time the SM-2 reactor with the  $2 \times 10^{15}$  n/cm<sup>2</sup> s flux in the central channel was built in

the USSR. There is a large radiochemical laboratory in the reactor building where transplutonium elements including Es and Fm are being extracted and their properties studied. The laboratory is equipped with 16 cells and 56 glove boxes. In the cells and glove boxes, experiments with activities up to 100000 curies and 1 curie respectively can be carried out. The total effective area of the laboratory is 20200 m<sup>2</sup>.

The extraction of transplutonium elements is accomplished by separating them from a great number of fission products and in the first case from rare earth

elements whose chemical properties are essentially similar.

The extraction properties of these elements with neutral and organophosphoric acid compounds from aqueous salt solutions were studied. The complex formation constants of some transplutonium and rare earth elements with organophosphorous compounds, mineral acids and a number of other compounds were determined.

Under static and dynamic conditions the investigation of the extractive separation of transplutonium and rare earth elements by organophosphoric acid compounds and amines from chloride and thiocyanate solutions were carried out.

Using these extracting agents a number of technological schemes for transplutonium element extraction with a high yield and practically complete purification of these elements from fission products were obtained.

A/348 URSS

### Méthodes d'extraction et certaines propriétés chimiques des éléments transplutoniens

par E. S. Gureev *et al.*

Pour obtenir les éléments transplutoniens, il faut irradier les isotopes lourds par de grands flux neutroniques intégrés. On a construit à ces fins en URSS le réacteur SM-2, dont le flux, dans le canal central, est de  $2 \times 10^{15}$  n/cm<sup>2</sup> s, ce qui permet d'obtenir ces éléments dans des délais relativement courts. Au réacteur est associé un grand laboratoire radiochimique, dont la tâche principale est l'extraction des éléments transplutoniens, y compris Es et Fm, et l'étude de leurs propriétés. Le laboratoire est équipé de 16 cellules et 56 boîtes à gants. Les cellules sont prévues pour une activité allant jusqu'à 100000 Ci, et les boîtes à gants jusqu'à 1 Ci. La surface utile totale du laboratoire est de 20200 m<sup>2</sup>.

L'isolement des éléments transplutoniens est lié à leur séparation d'un grand nombre de produits de fission, et en premier lieu des terres rares qui possèdent des propriétés chimiques très semblables.

Afin d'élaborer un procédé pour séparer les éléments transplutoniens des produits de fission, on a étudié l'extraction de ces éléments à partir de diverses solutions salines aqueuses à l'aide de composés organophosphoriques neutres et acides. On a déterminé les constantes de complexation de certains éléments transplutoniens et terres rares avec des composés organophosphoriques, des acides minéraux, etc.

On a étudié, dans des conditions statiques et dynamiques, l'extraction sélective des éléments trans-

plutoniens et de terres rares à l'aide de composés organophosphoriques acides et d'amines à partir de solutions de chlorures ou de thiocyanates.

Grâce à ces extractants, on a pu élaborer plusieurs schémas technologiques de séparation des éléments transplutoniens assurant un grand rendement et une élimination presque totale des produits de fission.

A/348 URSS

### Métodos de extracción y algunas propiedades químicas de los elementos transplutonianos

por E. S. Gureev *et al.*

La obtención de elementos transplutonianos exige la irradiación de isótopos pesados con flujos neutrónicos integrados grandes. Para ello se ha construido en la URSS el reactor SM-2, con un flujo en el canal central de  $2 \times 10^{15}$  n/cm<sup>2</sup> s, flujo que permite obtener dichos elementos en plazos relativamente cortos. Junto con el reactor, se ha construido un gran laboratorio radioquímico, cuya finalidad principal es la separación de los elementos transplutonianos, incluidos el Es y el Fm, y el estudio de sus propiedades. El laboratorio cuenta con 16 cámaras y 56 cajas de guantes. En las cámaras se calcula poder trabajar con actividades de hasta 100000 curios, y en las cajas de guantes, de hasta 1 curio. La superficie total útil del laboratorio es de 20200 m<sup>2</sup>.

El aislamiento de los elementos transplutonianos supone su separación de una gran cantidad de productos de fisión y, en primer lugar, de elementos de las tierras raras, que tienen propiedades químicas muy parecidas.

A fin de poner a punto el proceso de separar los elementos transplutonianos de los productos de fisión, se estudiaron las propiedades de extracción de estos elementos, con compuestos fósforo-orgánicos neutros y ácidos, a partir de diferentes soluciones acuosas de sales. Se determinaron las constantes de formación de complejos de algunos elementos transplutonianos y de tierras raras con compuestos fósforo-orgánicos, con ácidos minerales y con otros varios compuestos.

En condiciones estáticas y dinámicas, se investigó la separación por extracción de los elementos transplutonianos y de tierras raras mediante compuestos fósforo-orgánicos ácidos y aminas, de soluciones clorhídricas y sulfocianicas.

El uso de éstos extractantes permitió elaborar toda una serie de esquemas para la separación de elementos transplutonianos con elevado rendimiento y en condiciones de pureza prácticamente total de los mismos respecto del contenido de otros productos de fisión.

# Химические и электрохимические свойства технеция в водных растворах

Викт. И. Спицын, А. Ф. Кузина, Н. Н. Замошникова,  
А. А. Облова

## ВВЕДЕНИЕ

Доклад посвящен изучению химических и электрохимических свойств технеция, выделенного в лабораторных условиях из облученного нейтронами металлического молибдена и промышленного нитратного сбросного раствора.

Наиболее важными вопросами химии технеция являются синтез его соединений для различных валентных состояний и изучение условий их стабилизации в растворах. Идентификация и исследование соединений технеция до настоящего времени затруднены отсутствием данных о спектрах поглощения, характерных для многих его валентных форм. Способность проявлять несколько окислительных состояний, легкость их взаимного перехода, подчас находящееся в растворе одновременно ионов различной валентности осложняют работу с технецием. Кроме того, необходимо учитывать такие его свойства, как диспропорционирование и комплексообразование<sup>1-17</sup>.

## 1. КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ТЕХНЕЦИЯ ИЗ МОЛИБДАТНЫХ И ПРОМЫШЛЕННЫХ СБРОСНЫХ НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ

Для извлечения технеция как из облученного нейтронами молибдена, так и из сбросных растворов от переработки урана авторы применили экстракционный метод. Для концентрирования технеция из сбросных нитратных растворов, содержащих большое количество осколков деления, некоторое количество макропримесей и продукты коррозии аппаратуры, использование ацетона дает возможность выделить почти радиохимически чистый технеций с первой ступени экстракции (табл. 1) и достичь большого значения коэффициента очистки, порядка  $10^4$  (табл. 2), а также значительного освобождения от макропримесей. Тем более не представило трудности выделить радиохимически чистый

технеций при помощи ацетона из молибдатных растворов<sup>2</sup> с малым содержанием радиохимических примесей. Применение хинолина и трибутилфосфата в качестве экстрагентов также дает положительные результаты.

Расчет числа теоретических ступеней при использовании ацетона, хинолина и трибутилфосфата показал, что для лабораторного аппаратурного оформления можно применять экстракторы несложной конструкции типа смесителя-отстойника. Среднее число ступеней соответствует  $2 \div 4$ .

Экстракцию технеция из водных растворов производили в следующих условиях: ацетоном — при 3 н. щелочности по NaOH, хинолином — при pH = 11,8; ТБФ — 0,5 н. по HNO<sub>3</sub>. Выделение технеция осуществляли из ацетона отгонкой экстрагента; из хинолина — реэкстракцией хлороформом в воду; из трибутилфосфата — 10 н. HNO<sub>3</sub> или 5 н. раствором NaOH.

## 2. ПОЛУЧЕНИЕ ЧИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТЕХНЕЦИЯ И МЕТОДЫ ИХ АНАЛИЗА

Концентраты технеция, полученные экстракционным методом, обрабатывали соляной кислотой. Конечная кислотность среды соответствовала  $1 \div 2$  н. по HCl. Из такого раствора с помощью H<sub>2</sub>S осаждали темно-коричневый гептасульфид технеция Tc<sub>2</sub>S<sub>7</sub>, который действием смеси перекиси водорода и аммиака переводили в растворимый пертехнат аммония NH<sub>4</sub>TcO<sub>4</sub>, а затем в труднорастворимое соединение — пертехнат тетрафениларсония, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>AsTcO<sub>4</sub>. Последнее восстанавливалось водородом при температуре 260—280° С до двуокиси TcO<sub>2</sub>.

Из двуокиси технеция окислением перекисью водорода в аммиачной среде после удаления избытка аммиака выпариванием получали пертехнат аммония в кристаллическом виде. Металлический технеций приготавливали восстановлением пертехната тетрафениларсония, а также двуокиси технеция водородом при температуре 600° С.

Таблица 1. Радиохимический состав ацетоновых экстрактов промышленных нитратных растворов (Объем исходного раствора 1 л, объем ацетона 0,5 л)

Пробы	Номер экстракта	Активность, мкюри/мл·10 <sup>4</sup>	Содержание радиоактивного изотопа, %		
			Tc <sup>99</sup>	Ru <sup>106</sup>	Cs <sup>137</sup>
I	1	8,5	91	7	2
	2	2,1	83	7	10
	3	0,6	43	18	39
II	1	9,0	87	6	7
	2	8,5	52	35	13
	3	3,0	27	18	55
III	1+2	3,6	97	—	3
	3	5,2	16	58	26

Таблица 2. Экстракция технеция из промышленного нитратного раствора ацетоном, хинолином, трибутилфосфатом и изоамиловым спиртом \* (Объем исходного раствора 1 л, объем экстрагента 0,5 л)

Экстрагент	Коэффициент очистки	Содержание технеция в органической фазе, %
Ацетон . . . . .	10 <sup>4</sup>	98
Хинолин . . . . .	10 <sup>3</sup>	58
ТБФ . . . . .	10 <sup>3</sup>	58
Изоамиловый спирт . . . . .	10	60

В этом случае он получается в виде мелкодисперсного порошка с неявно кристаллической структурой. Его рентгенограмма имела ряд диффузных линий.

Для получения более крупных кристаллов металлического технеция требовалось дополнительно нагреть образцы в вакууме при температуре 800°С в течение 1 ч. Рентгенографический анализ препарата \* позволил установить, что параметры решетки составляют:  $a = 2,745 \pm 0,001$  Å и  $c = 4,398 \pm 0,005$  Å (рис. 1), почти совпадающие с данными Муни<sup>5</sup>. Кристаллическая структура металла относится к гексагональной системе с плотной упаковкой атомов и аналогична магнию, рению, осмию, рутению.

\* Измерения проведены Н. А. Шишаковым.

Для аналитического определения технеция изучена реакция его с  $\alpha$ -фурилдиоксисом в солянокислом растворе в присутствии SnCl<sub>2</sub>. Образованное комплексное соединение имеет розово-малиновую окраску. Наибольшее значение оптической плотности для 1 н. по HCl растворов технеция<sup>6</sup> соответствует длине волны  $\lambda = 520$  мкм ( $E = 13181$ ). Получено комплексное соединение технеция с метиловым фиолетовым в нейтральной среде, фиолетового цвета, экстрагируемое этилацетатом, с максимумом светопоглощения при  $\lambda = 582$  мкм ( $E = 114000$ ).

Соединение технеция с  $\alpha$ -бензиддиоксисом в присутствии SnCl<sub>2</sub> в 9 н. растворе серной кислоты, окрашенное в розово-малиновый цвет, обнаруживает абсорбционный максимум при  $\lambda = 495$  мкм ( $E = 19000$ ). Оно извлекается бен-

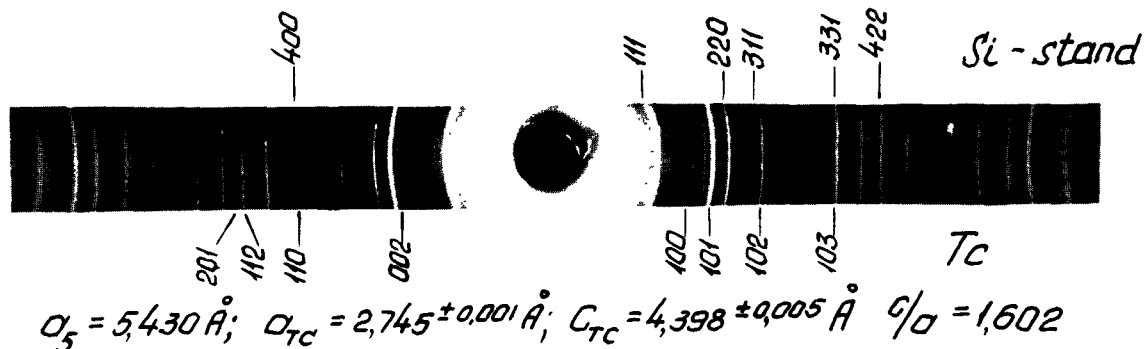


Рис. 1. Рентгенограмма образца металлического технеция

зильовым и изоамиловым спиртами. Комплекс технеция с ортоциклогександион-1,2-диоксидом розово-коричневого цвета образуется в 0,5 M солянокислом растворе. Максимум светопоглощения при  $\lambda = 413$  мкм ( $E = 8780$ )\*. Чувстви-

в этих условиях ион  $TcO_4^-$  достаточно устойчив даже при нагревании. С повышением щелочности и кислотности растворов наступают существенные изменения как характера кривой спектра поглощения, так и величины оптической плотности.

Восстановление пертехната аммония ( $7,1 \times 10^{-5}$  M) гидразином ( $3,1 \cdot 10^{-2}$  M) при нагревании раствора до  $90^\circ C$  привело к образованию абсорбционного максимума на кривой спектра при длине волны  $\lambda = 231$  мкм. Подобный спектр нами получен для соединения технеция (VI), образованного кулонометрированием раствора пертехната, где был установлен одноэлектронный процесс восстановления. Эта часть работы освещена в следующем разделе.

При дальнейшем продолжительном нагревании раствора шестивалентного технеция с гидразином происходило восстановление технеция (VI) до технеция (IV). В аммиачной среде, образовавшейся в результате разрушения избытка гидразина, технеций (IV) окислялся кислородом воздуха до технеция (VII) и на абсорбционном спектре обнаружались максимумы, характерные для пертехнат-иона (224, 247 и 287 мкм).

Двуокись технеция реагирует с 6 н. соляной кислотой при продолжительном нагревании ( $t = 90^\circ C$ , 3 ч), образуя комплексное соединение гексахлоротехнат-ион  $TcCl_6^{2-}$  (рис. 3). Условия опыта указывают на сравнительно медленный

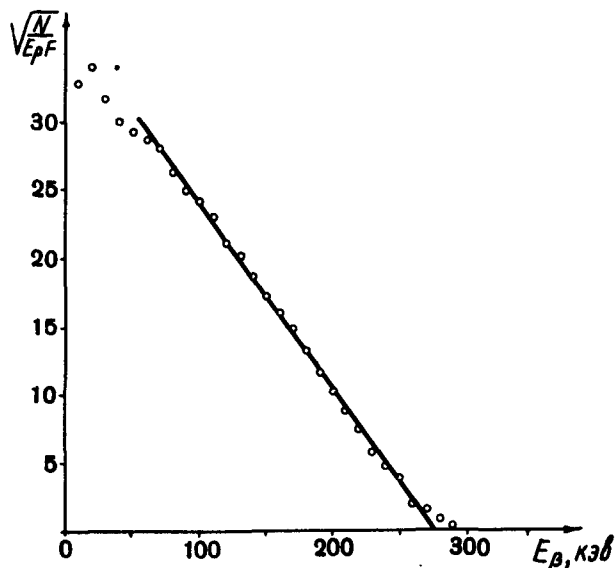


Рис. 2. График Ферми для изотопа  $Tc^{99}$  в соединении двуокиси технеция

тельность указанных реакций колеблется от 0,07 до 0,1 мкг/мл.

Разработаны аналитические приемы определения технеция в растворе, сочетающие избирательную экстракцию его ацетоном со спектрофотометрией (ошибка определения не превышала 5%), а также с измерением абсолютного счета  $\beta$ -частиц и применением  $\beta$ -,  $\gamma$ -спектроскопии. Точность метода в этом случае составляет  $\sim 10\%$  (рис. 2)\*\*. Кроме того, использовались эмиссионный спектральный и полярографический анализы.

### 3. ХИМИЧЕСКОЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТЕХНЕЦИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Исходным соединением в исследованиях авторов служил водный раствор химически и радиохимически чистого пертехната аммония с концентрацией  $10^{-3} \div 10^{-6}$  M в каждом отдельном опыте. Изучение спектров поглощения проводили в интервале длин волн 2100—2800 Å. Исследование поведения пертехнат-иона в щелочных и кислых растворах (до 4 н. KOH и  $NH_4OH$ , до 1 н.  $H_2SO_4$  и HCl) позволило установить, что

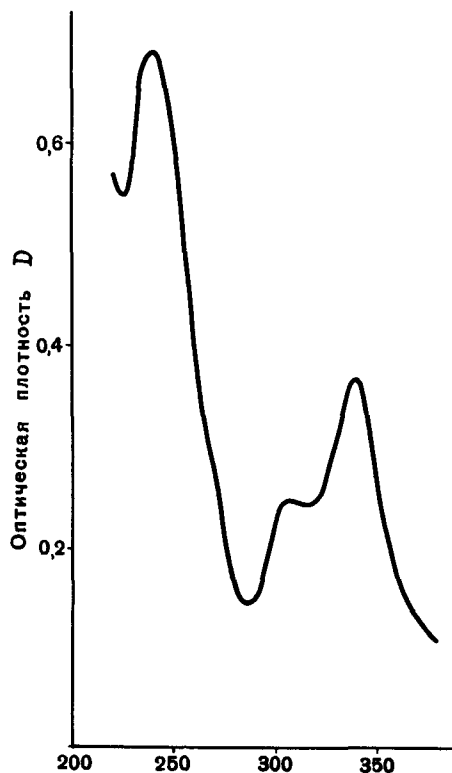


Рис. 3. Абсорбционный спектр иона  $TcCl_6^{2-}$  в растворе 6 M соляной кислоты. Концентрация технеция  $2,4 \cdot 10^{-5}$  M  $\lambda = 239$  и 338 мкм

\* Этот раздел работы выполнен Т. С. Тагиль.

\*\* Физические измерения выполнены М. П. Глазуновым и П. Н. Кодочиговым.

процесс растворения двуокиси технеция в соляной кислоте. Ион  $\text{TcCl}_6^{2-}$  можно также получить восстановлением пертехната аммония 4 н. соляной кислотой ( $t = 90^\circ\text{C}$ , 3 ч).

Гексахлоротехнат-ион в нейтральной среде образует гидратированную двуокись, последняя довольно медленно подвергается окислению кислородом воздуха. В щелочной и сернокислых средах технеций (IV) тотчас окисляется до семивалентного состояния и абсорбционный спектр соответствует тогда спектру иона  $\text{TcO}_4^-$ .

Изучено взаимодействие металлического тех-

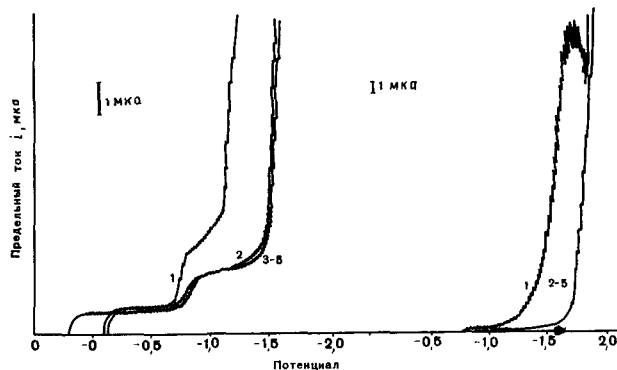


Рис. 4. Полярограммы  $\text{TcO}_4^-$  в нейтральном и щелочном растворах на фоне 1М  $\text{KNO}_3$ . Состав растворов: Фон (1 М  $\text{KNO}_3$  + 0,01% желатины) +  $1,05 \cdot 10^{-4}$  М  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$ . Концентрация щелочи: 1—0; 2—0,31; 3—0,62; 4—0,87; 5—1,1 М КОН

неция в миллиграммовых количествах с концентрированными кислотами  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$  и  $\text{HNO}_3$ . Исследование проводилось радиометрическим и спектрофотометрическим методами. Установлено незначительное растворение металла в соляной кислоте (5% от исходного количества), что можно объяснить скорее удалением окисной пленки, очевидно, присутствовавшей на поверхности металлического технеция. Также не реагирует заметно металлический технеций и с хлорной кислотой, в то время как в азотной кислоте он полностью растворился с образованием пертехнециевой кислоты:  $\text{Tc} + 7\text{HNO}_3 \rightarrow \text{HTcO}_4 + 7\text{NO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ .

Полярографические исследования были посвящены изучению электровосстановления ионов пертехната  $\text{TcO}_4^-$  и гексахлоротехната  $\text{TcCl}_6^{2-}$  на ртутном капельном электроде. Полярографирование иона  $\text{TcO}_4^-$  проводилось на различных фонах — 1 М растворах  $\text{KCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в некотором диапазоне щелочности и кислотности раствора, а также в перекисно-щелочной и аммиачной средах.

Экспериментальная часть проведена в том порядке, как это было описано ранее<sup>18</sup>. Значение коэффициента диффузии взято из работы<sup>19</sup>. В нейтральном растворе (рис. 4) ион  $\text{TcO}_4^-$  дает волну восстановления с  $\varphi_{1/2} \approx -0,7$  в, на котором наблюдается большой максимум ( $\varphi_{1/2} \approx -1,6$  в), характерный для каталитических во-

дородных волн. Расчет числа электронов по уравнению Ильковича при значениях констант капилляра — скорости истечения ртути  $m = 1,39$  мг/сек и периода капания ртути  $\tau = 3,8$  сек — привел к  $n = 3,4$ . Предельный ток волны  $\text{TcO}_4^-$  строго пропорционален концентрации технеция в интервале  $10^{-5} \div 10^{-4}$  М. Ток в максимуме не зависит от высоты ртутного столба, а в минимуме он несколько возрастает с увеличением давления. Добавление щелочи к исходному нейтральному раствору вызывает уменьшение высоты волны. Так, в 1,1 М растворе КОН волна  $\text{TcO}_4^-$  снижается примерно на одну треть ( $n = 1,75$ ,  $\varphi_{1/2} = -0,8$  в). Как в нейтральном, так и в щелочном растворе волны диффузионные.

При осторожном подкислении было обнаружено появление новой диффузионной одноэлектронной волны ( $\varphi_{1/2} \approx -0,6$  в), высота которой с увеличением концентрации  $\text{HNO}_3$  возрастала до уровня нейтральной волны ( $n=3$ ), а при дальнейшем подкислении раствора она непрерывно увеличивалась, сливаясь с фоном и сдвигаясь в область положительных потенциалов. Каталитических токов от действия окислителя, азотнокислой среды, на продукт электровосстановления не было обнаружено. Волны в сильно кислых средах не пригодны для аналитических целей.

#### ФОН 1 М КСl

В нейтральном растворе ( $\varphi_{1/2} \approx -0,8$  в) процесс электровосстановления является трехэлектронным и по своей природе диффузионным (рис. 5). В этом случае имеет место реакция:  $\text{TcO}_4^- + 3\bar{e} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TcO}_2 + 4\text{OH}^-$ , которую можно использовать для получения двуокиси технеция. Полярографирование  $\text{TcO}_4^-$  в слабокислом ( $10^{-4}$  М  $\text{HCl}$ ) растворе (рис. 6) привело к появлению новой одноэлектронной волны (так же, как в азотной кислоте) при  $\varphi_{1/2} \approx -0,6$  в диффузионного характера, отвечающей прохождению реакции  $\text{TcO}_4^- + \bar{e} \rightarrow \text{TcO}_4^{2-}$ .

С повышением кислотности раствора вторая волна ( $\varphi_{1/2} \approx -0,6$  в) становится трехэлектронной, подчиняясь следующему механизму процесса:  $\text{TcO}_4^- + 3\bar{e} + 6\text{Cl}^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{TcCl}_6^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ . Наличие в растворе гексахлоротехната иона подтверждено авторами спектрофотометрическим методом после того, как было накоплено некоторое количество ионов  $\text{TcCl}_6^{2-}$  посредством электролиза 1 мл раствора состава 1 М  $\text{KCl} + 3,1 \cdot 10^{-5}$  М  $\text{NH}_4\text{TcO}_4 + 10^{-3}$  М  $\text{HCl}$  при контролируемом потенциале  $\varphi_{1/2} = -0,8$  в в течение 3 ч. Спектр поглощения соответствовал спектру иона  $\text{TcCl}_6^{2-}$ , изображенному на рис. 3 и представленному ранее в литературе<sup>10</sup>.

Ионы шестивалентного технеция были получены также кулонометрированием при потенциале  $\varphi_{1/2} = -0,6$  в, на основании полярограммы (см. рис. 6) исходного раствора 1 М  $\text{KCl} \div 4 \cdot 10^{-4}$  М  $\text{HCl} \div 0,9 \cdot 10^{-5}$  М  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$ . Спектр поглощения технеция (VI) представлен на



рис. 7. Максимум оптической плотности соответствовал длине волны  $\lambda = 231$  мкм.

### ФОН 1 М NH<sub>4</sub>Cl

В аммиачном растворе (до 4 М NH<sub>4</sub>OH), так же как в нейтральном, на фоне 1 М NH<sub>4</sub>Cl пер-

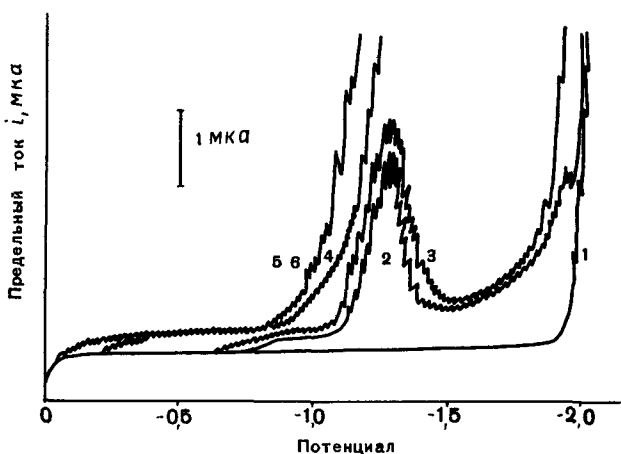


Рис. 5. Полярограммы  $TcO_4^-$  на фоне 1 М KCl. Состав растворов:

1 — фон (1 М KCl + 0,01% желатина); 2 — фон +  $3,1 \cdot 10^{-5}$  М  $NH_4TcO_4$ ; концентрация кислоты: 1 — 0; 2 — 0; 3 —  $10^{-3}$ ; 4 —  $10^{-2}$ ; 5 —  $10^{-1}$ ; 6 — 1 М HCl

технат-ион восстанавливается до ( $n = 3$ ) технеция (IV), что можно объяснить низкой щелочностью примененных растворов NH<sub>4</sub>OH. В этих средах исчезают волны каталитического выделения водорода.

### ПЕРЕКИСНО-ЩЕЛОЧНАЯ СРЕДА

Как показано ранее<sup>18, 19</sup>, в щелочных растворах восстановление пертехнат-иона на ртутном электроде в интервале значений потенциалов от  $-0,80$  до  $-0,85$  в соответствует двухэлектронному процессу. В области потенциалов от  $-1,0$  до  $-1,2$  в наблюдается раздвоение волны при сохранении диффузионной природы тока, а при  $\varphi_{1/2} \approx -1,6$  в имеется каталитический водородный максимум. Добавление перекиси водорода к щелочному раствору пертехната аммония (до нейтральной реакции), как показали опыты авторов, резко увеличивает значение предельного тока диффузионной волны (рис. 8, кривые 2 и 3). Предельный ток  $i_{пр}$  этой волны линейно зависит от концентрации перекиси водорода и от концентрации технеция, примерно до значения  $3 \cdot 10^{-3}$  М  $NH_4TcO_4$ , а выше — возрастание волны замедляется.

Наряду с увеличением высоты волны пертехнат-иона в перекисно-щелочном растворе потенциал ее становится электроположительнее при постепенном изменении щелочной среды на нейтральную. Все свойства этой волны свидетельствуют о каталитической природе ее предель-

ного тока. Действительно, высота ее значительно больше высоты волны, рассчитанной для ограниченного диффузионного процесса восстановления пертехнат-иона. Далее, ее предельный ток не зависит от высоты ртутного столба и сильно возрастает с увеличением температуры. Наблюдаемое замедление роста волны при более

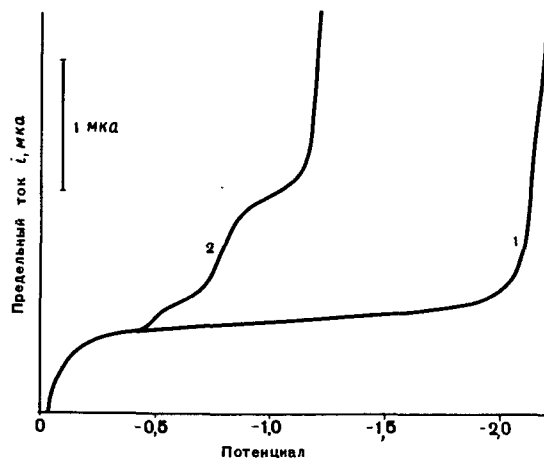


Рис. 6. Полярограмма  $TcO_4^-$  на фоне 1 М KCl в слабо-кислом растворе. Состав растворов:

1 — фон (1 М KCl + 0,01% желатина); 2 — фон +  $0,9 \cdot 10^{-4}$  М  $NH_4TcO_4$  +  $4 \cdot 10^{-4}$  М HCl;  $m = 0,99$  мг/сек;  $\tau = 2,4$  сек

высоких концентрациях технеция является также дополнительным подтверждением ее каталитического происхождения.

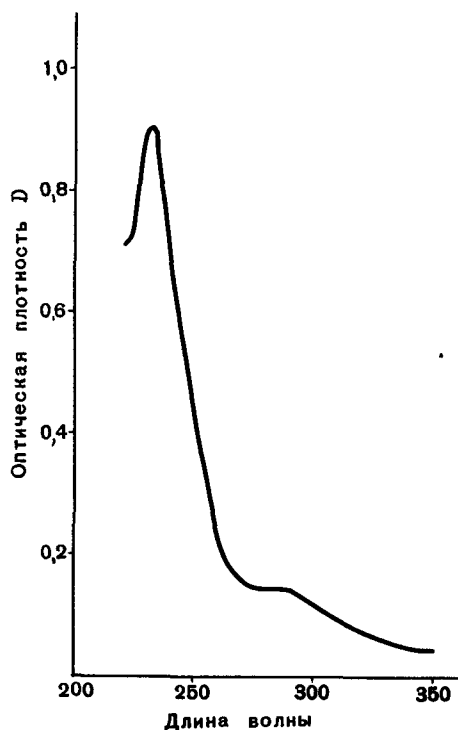


Рис. 7. Абсорбционный спектр  $TcO_4^{2-}$ ; концентрация технеция  $1,8 \cdot 10^{-6}$  М,  $\lambda = 231$  мкм

Результаты исследований соответствуют следующему механизму процесса. Восстановление пертехнат-иона в щелочном растворе (в отсутствие перекиси водорода) при  $\varphi_{1/2} = -0,85$  в протекает по уравнению  $\text{TcO}_4^- + 2e \rightarrow \text{TcO}_2^{3-}$ . При добавлении перекиси водорода происходит

ван на линейной зависимости ее предельного тока от высоты ртутного столба ( $H$ ) в степени  $1/2$ . Кроме диффузионной волны на полярограмме обнаружен большой максимум при  $\varphi_{1/2} \approx -1,1$  в.

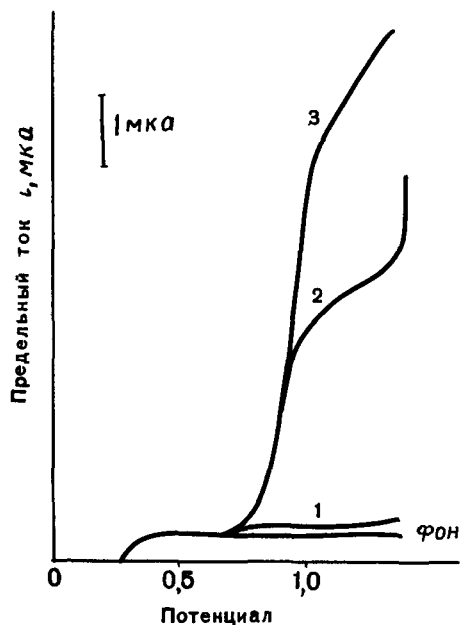


Рис. 8. Полярограммы  $\text{TcO}_4^-$  в перекисно-щелочном растворе. Состав растворов:

1 —  $7,45 \cdot 10^{-5}$  M  $\text{NH}_4\text{TcO}_4 + 0,4$  M KOH; 2 —  $7,45 \cdot 10^{-5}$  M  $\text{NH}_4\text{TcO}_4 + 0,4$  M KOH +  $9,5 \cdot 10^{-4}$  M  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; 3 —  $7,45 \times 10^{-5}$  M  $\text{NH}_4\text{TcO}_4 + 0,4$  M KOH +  $23,1 \cdot 10^{-4}$  M  $\text{H}_2\text{O}_2$

окисление восстановленного технеция (V) до технеция (VII)  $\text{TcO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{TcO}_4^- + 2\text{OH}^-$ . Изученные условия электрохимического восстановления могут быть рекомендованы для аналитического определения технеция и перекиси водорода в растворах технеция.

#### ПОЛЯРОГРАФИРОВАНИЕ ИОНА $\text{TcCl}_6^{2-}$

Четырехвалентный технеций в виде гексахлоротехната-иона  $\text{TcCl}_6^{2-}$  был получен действием 5,5 н. соляной кислоты на пертехнат аммония при нагревании раствора ( $t = 90^\circ\text{C}$ ) в течение 2 ч. Состав комплекса подтвержден спектрофотометрическим путем.

Полярографированию подвергали 1,5 мл раствора следующего состава: 1 M KCl +  $1,23 \times 10^{-4}$  M  $\text{TcCl}_6^{2-}$  + 2,1 M HCl. В этом случае наблюдалась волна при  $\varphi_{1/2} \approx -0,55$  в с  $n = 0,89$  ( $\sim 1$ ). Одноэлектронное восстановление имело место также при кислотности раствора 0,5 и 1,42 M по HCl. Вывод о диффузионной природе волны  $\text{TcCl}_6^{2-}$  в соляно-кислых растворах осно-

#### 4. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПЕРТЕХНАТ-ИОНА НА ПЛАТИНОВОМ КАТОДЕ

В литературе имеются данные по электролитическому выделению технеция в виде двуокиси из щелочной<sup>20</sup> и сернистой сред<sup>21, 22</sup>. Технеций был предварительно сконцентрирован из мо-

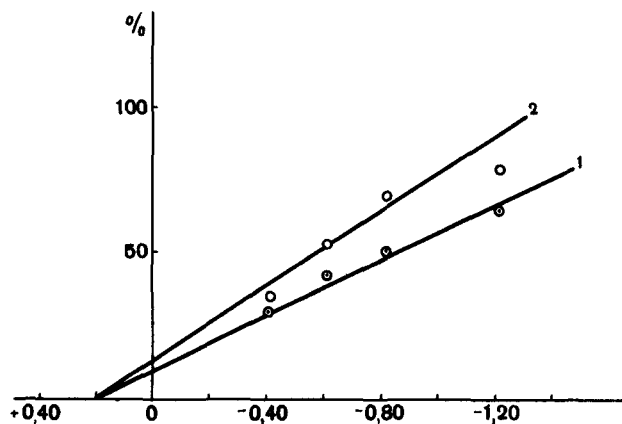


Рис. 9. Зависимость электроосаждения технеция от потенциала катода. Раствор пертехната аммония ( $2,7 \cdot 10^{-5}$  M) в сернистой среде. Интервал времени: 1 — 1 ч; 2 — 1,5 ч

либдатных растворов и отходов переработки урана.

В исследованиях авторов электролизу подвергался раствор чистой соли пертехната аммония на платиновом катоде в сернистой (pH = 2,3) и сульфатноаммонийной (pH = 5,6) средах. Выбор последних определялся тем, что в этих условиях наблюдалась хорошая кристаллизация электролитических осадков марганца и рения<sup>23, 24</sup>.

В сернистом растворе при потенциале  $-0,40$  в наблюдалась уже значительная скорость выделения технеция, которая возрастала с увеличением потенциала. В сульфатноаммонийном растворе электроосаждение технеция протекало достаточно интенсивно, начиная с потенциала  $-0,80$  в. В этом случае полнота электроосаждения за 1 ч составляла 80%, тогда как в сернистой среде соответствовала 45%.

Определен критический потенциал выделения технеция из сернистого раствора, равный 0,20 в, относительно нормального каломельного электрода (рис. 9). По уравнению Нернста, применимому к сильно разбавленным растворам радиоактивных солей, нами рассчитан стандарт-

ный потенциал, равный 0,71 в. Полученная величина близка к значению потенциала двуокиси технеция  $TcO_2$ , имеющемуся в литературе<sup>10, 25</sup>.

В результате электролиза из вышеуказанных растворов на катоде наблюдался темный налет, по-видимому, отвечающий окисному состоянию

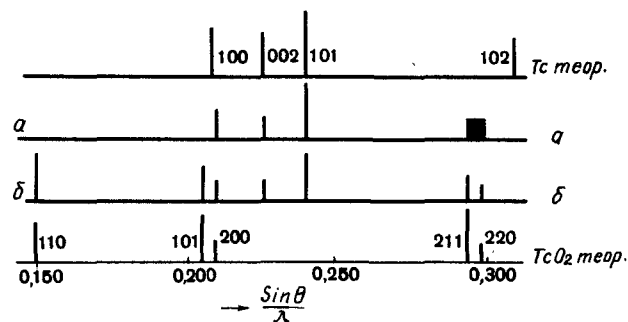


Рис. 10. Сравнительные рентгенографические характеристики: расчетные (теор.) для металлического технеция и его окиси, экспериментальные для отожженных образцов электролитных осадков из сернистоокислого (а), сульфатноаммонийного (б) растворов (при потенциале 1,20 в)

технеция. Рентгенографический анализ его не показывает наличия кристаллической структуры. Она появляется после прогрева образцов в вакууме при температуре  $\sim 800^\circ C$ .

После термической обработки образцов были получены на медном фильтрованном излучении рентгенограммы, на основании которых приводились (рис. 10) сравнительные рентгенографические характеристики, содержащие линии, часть которых следует отнести к металлическому технецию, образовавшемуся при электролизе и частично при отжиге окисла восстановлением последнего водородом, абсорбированным в порах осадка. Остальные линии относятся к двуокиси технеция  $TcO_2$ . Расчеты, проведенные на основании рентгенографических измерений, дают следующие значения параметров для решетки  $TcO_2$ :  $a = 4,753 \pm 0,005 \text{ \AA}$ ;  $c = 2,840 \pm 0,005 \text{ \AA}$ . Кристаллическая решетка двуокиси соответствует тетрагональной структуре типа  $SnO_2$  и по размерам близка к решеткам  $MnO_2$ ,  $MoO_2$  и  $WO_2$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Описаны методы концентрирования технеция в лабораторных условиях из молибдатных и сбросных нитратных растворов, основанные на экстракции с использованием ацетона, хинолина и трибутилфосфата. Представлены данные коэффициентов очистки технеция при экстракции его ацетоном, хинолином, трибутилфосфатом и

изоамиловым спиртом, значения которых  $10^4$ ,  $10^3$ ,  $10^2$  и  $10$  соответственно.

Изученные ранее цветные реакции технеция с  $\alpha$ -фурилдиоксिमом<sup>6</sup>, метиловым фиолетовым,  $\alpha$ -бензилдиоксिमом, ортоциклогексадион-1,2-диоксिमом положены в основу аналитических методов определения этого элемента. Чувствительность реакций от 0,07 до 0,1  $мгк/мл$ . Разработаны аналитические приемы определения технеция, сочетающие экстракцию его ацетоном с фотометрией и радиометрией. Показано, что в нейтральных и аммиачных средах, независимо от состава фона процесс электровосстановления при потенциалах  $\varphi_{1/2} = -0,7 \div -0,8$  в носит диффузионный трехэлектронный характер. При  $\varphi_{1/2} = -1,3 \div -1,6$  в имеется каталитическая волна, появление которой можно объяснить более глубоким восстановлением пертехнат-иона. Образованное соединение, очевидно, катализирует выделение водорода, снижая его перенапряжение. В пользу этого говорит тот факт, что на металлическом рении — ближайшем аналоге технеция — перенапряжение водорода действительно очень низкое, ниже, чем на платине<sup>26</sup>. Условия электровосстановления пертехнат-иона могут быть использованы для аналитических целей. Волна при  $\varphi_{1/2} = -0,8$  в в нейтральном растворе на фоне 1 М раствора KCl применима для кулонометрирования пертехнат-иона с целью накопления двуокиси технеция.

В растворах, подкисленных до  $10^{-4}$  М азотной и соляной кислотами, появляется новая одноэлектронная волна восстановления пертехнат-иона при  $\varphi_{1/2} = -0,6$  в. Условия опыта использованы для получения в солянокислом растворе ионов шестивалентного технеция. В более кислых (по HCl) растворах имеет место трехэлектронный характер восстановления с образованием гексахлоротехнат-иона. На фоне 1 М раствора КОН при  $\varphi_{1/2} = -0,85$  в процесс электровосстановления пертехнат-иона соответствует  $n = 2$ .

Установлено наличие каталитических токов от действия окислителя на продукт электровосстановления пертехнат-иона в перекисно-щелочной среде. Показана линейная зависимость предельного тока волны от концентрации технеция и перекиси водорода. Волна пригодна для аналитических целей. Полярнографирование гексахлоротехнат-иона в солянокислых растворах носит одноэлектронный диффузионный характер.

Гексахлоротехнат-ионы образуются в растворе восстановлением пертехнат-ионов 4 н. соляной кислотой, растворением двуокиси технеция в 6 н. соляной кислоте при нагревании ( $t = 90^\circ C$ ) в течение трех часов, а также кулонометрированием 1 мл исходного раствора состава 1 М KCl +  $3,1 \cdot 10^{-5}$  М  $NH_4TcO_4 = 10^{-3}$  М HCl ( $\varphi_{1/2} = -0,8$  в, время 3 ч).

Свойство четырехвалентного технеция окисляться кислородом воздуха в щелочной среде дает возможность получать пертехнаты из двуокиси технеция, не применяя перекиси водорода

да. Восстановление пертехнат-иона гидразином привело к образованию шестивалентного технеция и при продолжительном нагревании четырехвалентного технеция.

Пертехнат-ион в 1 н. растворах соляной, серной кислот, а также в 4 н. растворах КОН и NH<sub>4</sub>OH существенных изменений не претерпевает. Электролитическое выделение технеция, проведенное в сернистоокислой и сульфатноаммонийной средах, показало, что технеций выделяется на катоде в виде осадков неявно кристаллической формы. После термической обработки образцов снятые рентгенограммы обнаружили линии как металлического технеция, так и его двуокиси.

Рассчитаны параметры решетки окиси технеция, составляющие:  $a = 4,753 \pm 0,005 \text{ \AA}$ ;  $c = 2,840 \pm 0,005 \text{ \AA}$  и близкие по величине к параметрам решетки MnO<sub>2</sub>, MoO<sub>2</sub> и WO<sub>2</sub>.

### ЛИТЕРАТУРА

- G. E. Boyd and Q. V. Larson. *J. Phys. Chem.*, **64**, 988 (1960).
- Ю. Б. Герлит. Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1955, P/671.
- S. J. Rimshaw and G. F. Malling. *Analyt. Chem.*, **33**, 751 (1961).
- А. Ф. Кузина, Т. С. Тагиль, Н. Н. Замошников и Викт. И. Спицын. Докл. АН СССР, **145**, 106 (1962); **144**, 1066 (1962).
- R. Moore. *Phys. Rev.*, **72**, 1269 (1947).
- А. Ф. Кузина. *Ж. анал. хим.*, **17**, 489 (1962).
- G. E. Boyd, J. W. Cobble, C. M. Nelson and W. T. Smith. *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 556 (1952).
- S. Fried, A. H. Jaffey, N. F. Hall and L. E. Glendenin. *Phys. Rev.*, **81**, 741 (1951).
- C. L. Rulfs and W. W. Meinke. *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 235 (1952).
- G. E. Boyd. *J. Chem. Ed.*, **36**, 3 (1959).
- E. G. Crouthamel. *Analyt. Chem.*, **29**, 1756 (1957).
- F. Jasim, R. L. Maggee and G. L. Wilson. *Talanta*, **2**, 93 (1959).
- F. J. Millar and P. F. Thomason. *Analyt. Chem.*, **32**, 1429 (1960).
- K. Schwochav and W. Herr. *Z. anorgan. und allgem. Chem.*, **318**, 198 (1962).
- R. A. G. De Carvalho. Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, P/1810 (1958).
- G. W. Parker, J. Reed and J. W. Ruch. Частное сообщение, *цит. J. G. Nachney, J. Chem. Educ.*, **28**, 188 (1951).
- А. Ф. Кузина и Викт. И. Спицын. *Ж. неорг. хим.*, **5**, 1006 (1960).
- А. Ф. Кузина, С. И. Жданов и Викт. И. Спицын. Докл. АН СССР, **144**, 836 (1962).
- H. H. Miller, M. T. Kelly and P. F. Thomason. *Advances in Polarography, Proceedings of the Second International Congress Held at Cambridge, Vol. 11*, Pergamon Press, Oxford, 1960, p. 716.
- L. B. Rogers. *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 1507 (1949).
- J. W. Cobble, W. T. Smith and G. E. Boyd. *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 5777 (1953).
- G. E. Boyd, Q. V. Larson and E. E. Motta. *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 809 (1960).
- А. Т. Санжаровский, *Ж. физ. хим.*, **35**, 20 (1961).
- О. А. Суворова. Диссертация, Институт физической химии АН СССР, Казахский педагогический институт им. Абая, Москва, 1962.
- G. H. Cartledge, *J. Phys. Chem.*, **59**, 1111 (1955).
- А. Г. Печерская, В. В. Стендер. *Ж. физ. хим.*, **24**, 858 (1950).

### ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/349 USSR

#### Chemical and electrochemical properties of technetium in aqueous solutions

By V. I. Spitsyn *et al.*

The paper deals with the problem of obtaining pure compounds of technetium from neutron-irradiated molybdenum metal and from the waste of plutonium production, and includes a study of the chemical and electrochemical properties of technetium.

Technetium is polyvalent and changes easily from one valency to another. Sometimes a solution can contain various valency states of technetium at one time; this causes difficulties when working with this element. Also disproportionation, complex formation and hydrolysis must be taken into consideration.

So far the important problems of technetium chemistry have been the preparation of its various oxidation states and an investigation of their stabilization. Identification and analysis of technetium have involved

some difficulties as no data on the absorption spectra characterizing each of its valency states in various media was available.

In earlier investigations the extraction of technetium from acid, alkaline and neutral media by some organic solvents was studied. Acetone, tributylphosphate and quinoline, which are readily available solvents, extract the pertechnate ion with a high distribution coefficient.

Of special interest is a study of the extraction of the pertechnate anion by acetone in an alkaline medium. Acetone extracts technetium with a high distribution factor ( $10^4$ ) and allows radiochemically pure technetium to be obtained in the first stage of extraction. Acetone is used to obtain technetium in the laboratory.

The paper includes data on chemical and electrochemical properties of some of the valency states of technetium determined by polarography and spectrometry.

A study was made of polarographic recovery of pertechnate anion by means of a mercury drop electrode in various media, 1M solutions of KNO<sub>3</sub>, KCl,

$\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  over a wide range of alkalinity and acidity, as well as in peroxide, alkaline and neutral media in the presence of  $\text{KOH}$  and  $\text{NH}_4\text{OH}$ . The diffusion and catalytic processes of the electrical reduction of the pertechnetate anion in various media were established. Conditions for obtaining the different valency states of technetium were determined and the possibility of using the potential values in the analytical chemistry of this element. The stability of the oxidation states of technetium (VII), (VI) and (IV) and the metal in alkaline, acid and neutral media were studied.

An investigation of the adsorption properties of technetium was made with the aid of scarcely soluble precipitates, molybdates, tungstates and phosphates.

A study was made of electrolytic deposition of technetium from sulphuric acid, pH 2, and ammonium sulphate, pH 5.6, solutions of the pertechnetate anion under constant cathode potentials of the platinum electrode used. During the measurement of the rates of electrodeposition of technetium, the critical potentials of its deposition from these solutions were found. A calculation was also made of a standard potential of technetium oxide, which proved to be close to data published in literature.

It was established that the electrodeposition of technetium is similar to rhenium in that it takes place under a high overvoltage. Depositions formed on the cathode are not of a clearly crystalline character and their structure can only be revealed after additional annealing. X-ray patterns of electrolytic deposits exhibit not only the lines of technetium metal but also lines whose parameters should be apparently attributed to a technetium oxide. They are close to the parameters of the  $\text{MnO}_2$  tetragonal lattice.

The presence of colour reactions of technetium with a number of organic substances provided new methods for its determination using extraction with acetone and subsequent photometry.

A/349 URSS

### Propriétés chimiques et électrochimiques du technétium en solution aqueuse

par V. I. Spitsyn *et al.*

Le mémoire est consacré à l'obtention de composés purs de technétium à partir de molybdène métallique irradié par les neutrons et des déchets de la production du plutonium; il étudie aussi les propriétés chimiques et électrochimiques du technétium.

Une source de complications est le fait que le technétium peut exister à différents états de valence, passer facilement de l'un à l'autre ou même être présent simultanément à plusieurs états de valence dans une solution. Dé plus, il faut tenir compte de ses propriétés en matière de dismutation, de formation de complexes et d'hydrolyse.

Jusqu'à maintenant, les problèmes importants de la chimie du technétium ont été l'obtention de ses différents états d'oxydation et l'étude de leur stabilisa-

tion. L'identification et l'étude de cet élément sont encore difficiles car on manque de données sur les spectres d'absorption caractéristiques de chacun de ses états de valence dans différents milieux.

Dans des études antérieures de l'extraction du technétium par certains solvants organiques en milieu acide, alcalin et neutre, les auteurs ont trouvé que l'acétone, le TBP et la quinoline, solvants très usuels, extraient l'ion pertechnetate avec un coefficient de partage élevé.

L'étude de l'extraction de l'ion pertechnetate par l'acétone en milieu alcalin présente un intérêt particulier. L'acétone extrait le technétium avec un facteur de décontamination élevé ( $10^4$ ) et permet d'obtenir du technétium radiochimiquement pur au premier stade d'extraction. On utilise l'acétone pour obtenir le technétium au laboratoire.

Le mémoire contient des données sur les propriétés chimiques et électrochimiques des différents états de valence du technétium, obtenues par polarographie et spectrophotométrie.

On étudie la réduction polarographique de l'ion pertechnetate sur électrode à gouttes de mercure dans différents milieux: solutions 1M de  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  dans un grand domaine de pH et également en milieu de peroxydes alcalin ou neutre en présence de  $\text{KOH}$  et  $\text{NH}_4\text{OH}$ . On a déterminé le mécanisme de l'électroréduction par diffusion et par catalyse de l'ion pertechnetate dans différents milieux. On a trouvé les conditions de formation de certains états de valence du technétium et l'emploi possible de la potentiométrie dans la chimie analytique de cet élément. On a étudié la stabilité des états d'oxydation du technétium (VII), (VI) et (IV) et du métal en milieu alcalin, acide ou neutre.

On a étudié les propriétés d'adsorption du technétium sur des précipités difficilement solubles (molybdates, tungstates et phosphates).

On a étudié le dépôt électrolytique du technétium sur une électrode de platine à partir de solutions de pertechnetate dans l'acide sulfurique (pH 2) et le sulfate d'ammonium (pH 5,6) avec un potentiel de cathode constant. En se fondant sur la mesure des vitesses de dépôt électrolytique du technétium, on a trouvé les potentiels critiques de sa séparation de ces solutions et on a calculé un potentiel standard de l'oxyde de technétium, qui est voisin des données connues.

On a constaté que le dépôt électrolytique de technétium se produit, comme pour le rhénium, avec une surtension élevée. Les dépôts cathodiques ne sont pas nettement cristallins et leur structure n'apparaît qu'après un recuit complémentaire. L'analyse aux rayons X des dépôts électrolytiques a fait apparaître, outre les raies du technétium métal, des raies dont les paramètres correspondent, semble-t-il, à une forme oxydée du technétium. Ils sont voisins des paramètres du réseau tétragonal de  $\text{MnO}_2$ .

L'existence de réactions colorées entre le technétium et plusieurs substances organiques a permis d'élaborer de nouvelles méthodes de détermination de ce corps utilisant l'extraction à l'acétone suivie de photométrie.

A/349 URSS

## Propiedades químicas y electroquímicas del tecnecio en solución acuosa

por V. I. Spitsyn *et al.*

La memoria versa sobre la obtención de compuestos de tecnecio puros a partir del molibdeno metálico irradiado con neutrones y de los subproductos de la producción de plutonio, y sobre el estudio de las propiedades químicas y electroquímicas del tecnecio.

El hecho de que el tecnecio puede tener valencias diferentes, la facilidad con que pasa de un valor de la valencia a otro e incluso el que, a veces, aparezca en una solución simultáneamente en varios estados de valencia distintos, complica el trabajo con tecnecio. Además, es necesario tener en cuenta sus propiedades de desproporcionamiento, de formación de complejos y de hidrólisis.

Hasta ahora, los problemas más importantes de la química del tecnecio han sido la obtención de sus diferentes estados de oxidación y el estudio de la estabilización de éstos. La identificación y la investigación del tecnecio han tropezado hasta ahora con la dificultad de la falta de datos acerca de los espectros de absorción característicos de cada uno de sus estados de valencia en los diferentes medios.

Habíamos estudiado ya antes la extracción del tecnecio por algunos disolventes orgánicos en medio ácido, alcalino y neutro, llegando a la conclusión de que la acetona, el fosfato de tributilo y la quinoleína, que son disolventes muy corrientes, extraen el ion pertecnato con un elevado coeficiente de reparto.

Presenta interés especial el estudio de la extracción del ion pertecnato por la acetona en un medio alcalino. La acetona extrae el tecnecio con un coeficiente de pureza grande ( $10^4$ ) y ofrece la posibilidad de obtener tecnecio radioquímicamente puro desde la primera etapa de extracción. La acetona se emplea para obtener el tecnecio en el laboratorio.

En la memoria se presentan datos relativos a las propiedades químicas y electroquímicas del tecnecio en sus diferentes estados de valencia obtenidos por

métodos polarográficos y espectrofotométricos.

Se ha estudiado la reducción polarográfica del ion pertecnato, en el electrodo de gotas de mercurio, en medios distintos: soluciones 1M de  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  en un amplio intervalo de pH y también en medios de peróxido alcalino y neutro en soluciones de  $\text{KOH}$  y  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Se ha determinado el mecanismo de electrorreducción por difusión y catálisis del ion pertecnato en diferentes medios. Se encontraron las condiciones de obtención de algunos estados de valencia del tecnecio y la posibilidad de utilizar la potenciometría en la química analítica del elemento considerado. Se ha estudiado la estabilidad de los estados de oxidación del tecnecio (VII), (VI), (IV) y del metal en medio alcalino, ácido y neutro.

Se han investigado las propiedades de adsorción del tecnecio en diferentes precipitados difícilmente solubles (molibdatos, volframatos y fosfatos).

Se ha estudiado el depósito electrolítico del tecnecio en un electrodo de platino a partir de soluciones de pertecnato en ácido sulfúrico (pH 2) y sulfatoamónicas (pH 5,6) para potenciales constantes del cátodo. Partiendo de medidas de las velocidades de depósito eléctrico del tecnecio, se encontraron los potenciales críticos de separación del mismo de dichas soluciones, y también se calculó un potencial tipo de oxidación del tecnecio, cuyo valor es parecido a los datos conocidos.

Quedó establecido que el depósito electrolítico del tecnecio, análogamente al del renio, tiene lugar con una gran sobretensión. Los precipitados que se separan sobre el cátodo no son claramente cristalinos y su estructura se manifiesta después de un recocido complementario. Los roentgenogramas de los depósitos electrolíticos contienen, además de las rayas del tecnecio metálico, otras rayas que hay que atribuir, evidentemente, a un óxido de tecnecio. Los parámetros de dichas rayas son parecidos a los de la red tetragonal del  $\text{MnO}_2$ .

La existencia de fotorreacciones del tecnecio con toda una serie de sustancias orgánicas hace posible el desarrollo de métodos nuevos para determinarlo, utilizando la extracción por acetona seguida de un estudio fotométrico.

# Processes for the recovery and purification of fission products from irradiated uranium

By S. Ahrlund\* and K. E. Holmberg\*\*

Waste solutions from reprocessing plants may be treated in order to achieve one or more of the following objectives:

(a) If the solutions still contain the bulk of the uranium, the separation of most of it from the fission products in order to make possible a high concentration factor for the final waste;

(b) To separate scientifically or technically valuable fission products, such as  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{144}\text{Ce}$  and  $^{147}\text{Pm}$  in a pure form;

(c) To separate most of the long-lived nuclides  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{90}\text{Sr}$  in order to considerably shorten the required storage period of the high activity waste.

Among the conceivable methods, we have so far tried cation exchange using inorganic compounds and freezing out. These methods may of course also be combined with others, e.g., precipitation.

## SEPARATION OF FISSION PRODUCTS BY INORGANIC CATION EXCHANGERS

### Choice of ion exchangers for investigation

Inorganic ion exchanging materials are characterized by high radiation and temperature resistance. To be useful for separation purposes, however, they have to possess several additional qualities. Thus they ought not to be dissolved or otherwise chemically attacked within a rather wide range of pH. Their exchange capacity should be high enough to ensure a practical operation. The sorption and elution must be so rapid that a column operation is feasible, and the resistance to attrition must be so good that no clogging occurs. For the present purpose it is finally of particular importance that, the selectivity between different ions is high and that, easily hydrolysed ions can be sorbed in media so acid that hydrolysis does not interfere.

Among the inorganic compounds exhibiting ion exchanging properties certain basic salts and hydrous oxides have been found to comply fairly well with these demands. Notably zirconium phosphate (in the following denoted ZrP), zirconium hydrous oxide (ZrO) and silica gel (SiO) seem to be promising, and they have therefore attracted most interest [1].

### Workable ranges of pH for the investigated ion exchangers

The number of  $\text{H}^+$  set free (or taken up) as the pH of a sample solution of specified composition is varied yields important information about the acidity and exchange capacity of an ion exchanger. From the simultaneous determination of other constituents of the equilibrium solutions, it is possible, moreover, to find out if and when the ion exchanger is liable to chemical attack. In the present experiments, equilibrium has been established with the mass of the gel and volume of the solution chosen so that  $v/m = 100$  ml/g. The temperature was  $20^\circ\text{C}$ .

For ZrP, neutralization curves for preparations of various ratios of phosphate/zirconium, P/Zr, are plotted in Fig. 1. The curves characterize these compounds as moderately strong acids. If the concentration of cations in the sample solution is kept approximately constant by the addition of extra salt (sodium chloride, so that  $[\text{Na}^+] \approx 0.1M$ ), the exchange increases considerably in the middle range of pH, where the cation concentration stays very low on the addition of only sodium hydroxide. A still higher exchange for a certain value of pH is found when an ion of higher affinity to the gels, e.g.,  $\text{Cs}^+$ , is substituted for  $\text{Na}^+$ .

The inflexion clearly visible between pH 9 and 10 for some of the curves of Fig. 1 indicates the exchange of 1  $\text{H}^+$  per phosphate group present in the ion exchangers. The steep increase found for higher values of pH is connected with a simultaneous hydrolysis of the gels, as demonstrated by the curves of Fig. 2. The extensive hydrolysis prevents the use of ZrP as an ion exchanger for solutions with a value of  $\text{pH} > 9$ .

For the preparation of the lowest P/Zr = 1.12 only, a perceptible uptake of  $\text{H}^+$  is found at very low values of pH, indicating a slight amphoteric character for this gel. It thus possesses weak anion exchange properties in strongly acid solutions, which is not the case for less hydrolysed phosphate gels. The gel of P/Zr = 1.12 is also markedly dissolved by sulphuric acid in concentrations  $> 0.5M$ . Otherwise ZrP-gels are only slightly, or not at all dissolved by strong acids, even at concentrations as high as  $8M$ . It is thus possible to use them in solutions of  $\text{pH} < 9$ , except for those containing species of extreme affinity either to  $\text{Zr}^{\text{IV}}$  (such as fluoride, oxalate and, under certain conditions, sulphate ions) or to phosphate (such as other tetravalent cations).

\* Chemical Institute of the University, Lund.

\*\* AB Atomenergi, Studsvik.

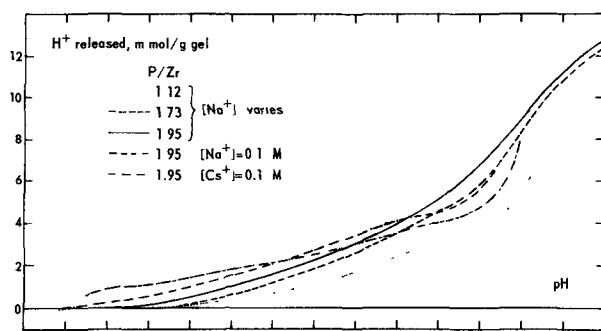


Figure 1. Neutralization curves for ZrP of various compositions. For the gel of P/Zr = 1.95, curves are reported for different media. Water content of the gels = 50 %

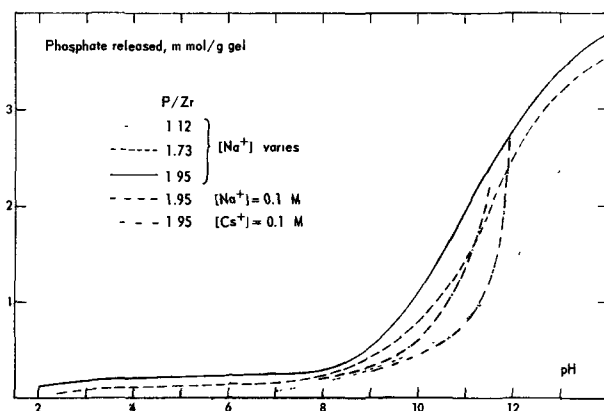


Figure 2. Hydrolysis curves obtained simultaneously with the neutralization curves of Figure 1

On the other hand the neutralization curves for ZrO indicate a typical ampholyte, acting as a cation exchanger for  $\text{pH} > 5$  and as an anion exchanger below this value, Fig. 3. When prepared by precipitation of a  $\text{Zr}^{\text{IV}}$  salt with sodium hydroxide, some of the exchange sites are occupied by  $\text{Na}^+$  at the beginning. The lower curves of Fig. 3 refer to such original preparations, while the dotted curves give the amount of  $\text{Na}^+$  released from them on acidification. In the medium range of  $\text{pH}$ , this amount is equivalent to the amount of  $\text{H}^+$  taken up, as it should be for an ideal cation exchange. For  $\text{pH} < 5$ , the amount becomes constant and much lower than the amount of  $\text{H}^+$  taken up, as the ampholytic properties of ZrO become prominent.

From a partly  $\text{Na}^+$  loaded gel, a  $\text{H}^+$  saturated gel, still free from sorbed anions, can be prepared by acidification until the solution in equilibrium with the gel reaches a  $\text{pH} \approx 5$ . The neutralization curve of such a gel shows the expected course with no uptake or release of  $\text{H}^+$  along the horizontal part near  $\text{pH} = 5$ . This form of the gel is evidently the one most suitable for cation exchange purposes.

In contrast to ZrO, the less basic hydrous oxide  $\text{SiO}$  is not ampholytic, Fig. 4. It is moreover insoluble in acids and can be used as a cation exchanger even in strongly acid solutions. On the other hand it is dissolved markedly in alkaline solutions of  $\text{pH} > 9$ , Fig. 4, and therefore cannot be used above this value of  $\text{pH}$ .

### Selectivity and sorption rate

The affinity of a  $\text{H}^+$  saturated ion exchanger for a certain ion is best measured by the distribution coefficient  $K_D = C_{\text{MG}}/C_{\text{MS}}$  determined as a function of  $\text{pH}$  of the sample solution. Here  $C_{\text{MG}}$  and  $C_{\text{MS}}$  mean the equilibrium concentrations of the ion  $\text{M}^{n+}$  in the gel and the sample solution respectively. Now if the sorption takes place as an ideal cation exchange, and furthermore, if  $C_{\text{MG}}$  is kept low in comparison with the exchange capacity, and the activity factors stay constant in the range of  $\text{pH}$  used, then it is easy to deduce that

$$\log K_D = n(\text{pH}) + A \quad (1)$$

where  $A$  is a constant. Under these circumstances,  $\log K_D$  will thus be a linear function of  $\text{pH}$  with a slope equal to the charge of the sorbed ion. In Figs. 5–9 curves of  $\log K_D$  against ( $\text{pH}$ ) are presented for several ions, and their spacing gives a very good picture of the selectivity of the various ion exchangers. Each curve refers to a certain value of  $C_{\text{MS}}$ . This parameter has been chosen because of its great importance in practical separations. As long as the assumptions made hold true, the same curve should be obtained for a certain ion, independent of  $C_{\text{MS}}$ .

For ZrP, this is the case for most ions ( $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ) at very low values of  $C_{\text{MS}}$ , Figs. 5 and 6. For  $\text{Cs}^+$  and  $\text{Rb}^+$ , separate curves are obtained as  $C_{\text{MS}}$  varies even if the load  $C_{\text{MG}}$  is kept very low and, moreover, the theoretical slope is never reached. This most probably depends upon the existence of sorption sites of especially high affinity for these ions, as is strongly supported by the fact that if lines of  $\log K_D$  against ( $\text{pH}$ ) are constructed for constant  $C_{\text{MG}}$ , these will have the theoretical slope of 1. For  $\text{U}^{4+}$ , the marked deviations (Figs. 5, 7) depend upon the fact that no ideal cation exchange occurs; the affinity of  $\text{U}^{4+}$  to phosphate ions is great enough to break the zirconium-phosphate bonds of the gels.

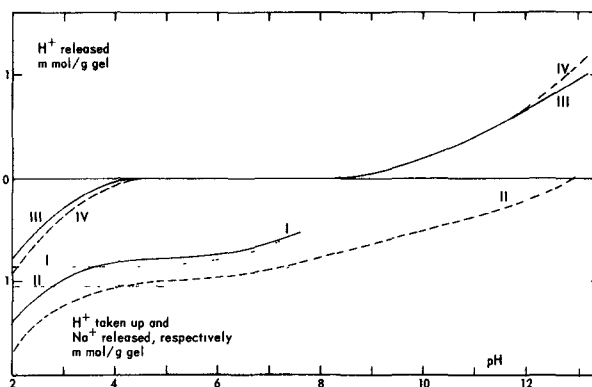


Figure 3. Neutralization curves for different preparations of ZrO. Gel I has been precipitated at a molar ratio hydroxide/zirconium = 2, gel II at a ratio of 4; Gel III has been obtained by acidification of I, gel IV by acidification of II, to a value of  $\text{pH} = 5$  in the sample solution. The amounts of  $\text{Na}^+$  given up by the gels I and II on the uptake of  $\text{H}^+$  are shown by dotted lines. Water content of the gels = 40 %



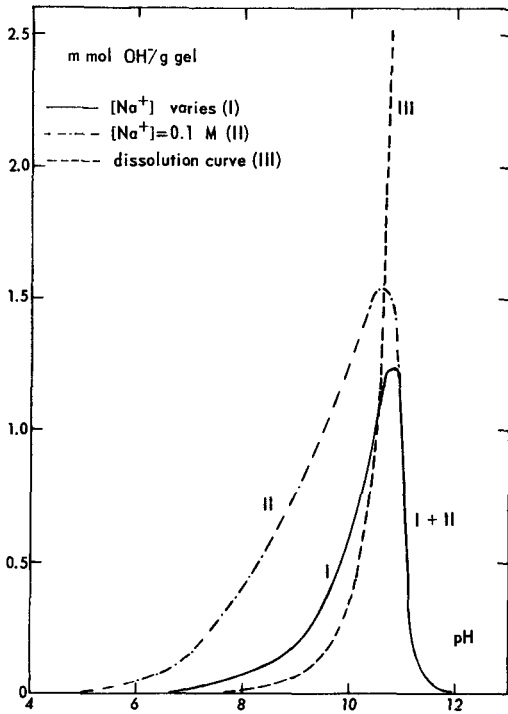


Figure 4. Neutralization curves (I,II) for a preparation of SiO<sub>2</sub>, saturated with H<sup>+</sup> by treatment with 5M nitric acid, in two different media

Curve III gives the amount of hydroxide used for the dissolution of the gel as the pH exceeds 8. This curve is the same for both media. Water content of the gel = 17 %

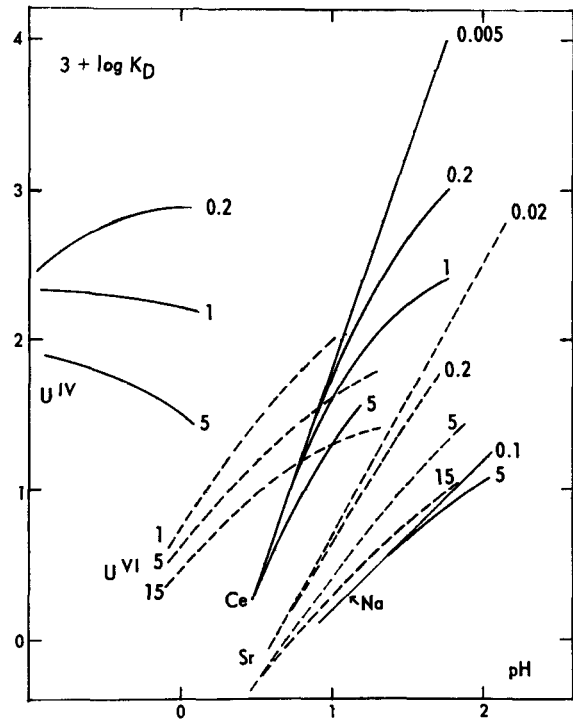


Figure 5. Selectivity of ZrP of P/Zr = 1.95 for ions of various types and charges

The curves refer to the constant values of C<sub>MS</sub> indicated for each of them. Water content of the gel = 45 %

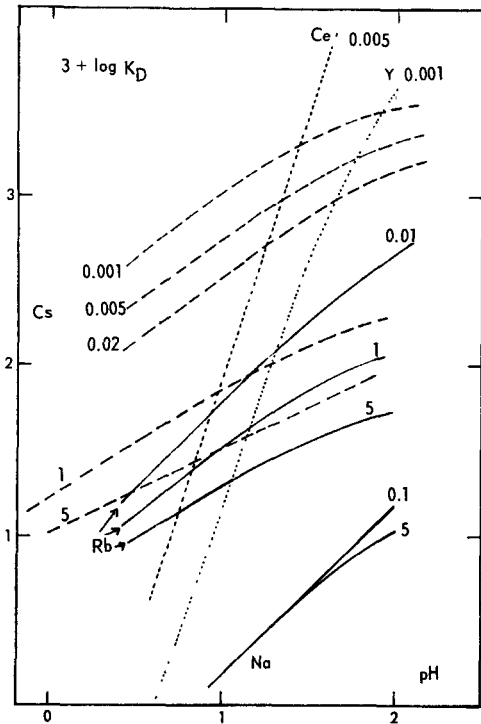


Figure 6. Selectivity of the same gel as used for the experiments of Figure 5, for ions of various sizes and charges

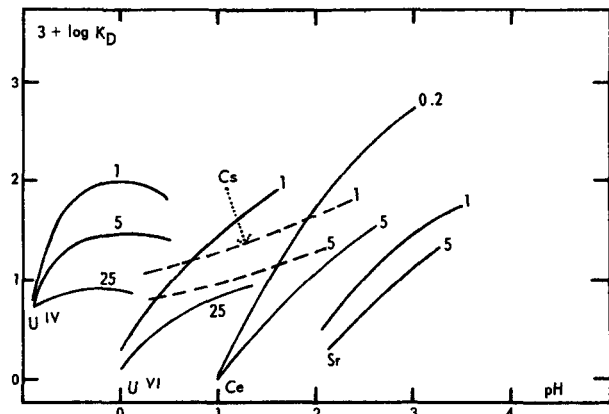


Figure 7. Selectivity of ZrP of P/Zr = 1.1 for ions of various types and charges

Water content of the gel = 50 %

The selectivity is higher for the gel of the lower  $P/Zr = 1.1$ . For the gel of  $P/Zr = 1.95$  it is, nevertheless, sufficient for many important separations, and this gel has the advantage of a considerably higher exchange capacity (see earlier section).

The sorption rate is also higher, the higher the value of  $P/Zr$ . Moreover this rate increases with increasing water content of the gels, which is the reason for the high water content chosen for all ZrP gels used here. The sorption rate also depends very much upon the type of ion to be sorbed. Thus  $Cs^+$  and  $Sr^{2+}$  reach equilibrium almost at once upon shaking, while  $UO_2^{2+}$  requires hours even for gels of high water content and high value of  $P/Zr$ .

For ZrO, curves with slopes close to the theoretical value of 1 are obtained for  $Cs^+$  and  $Na^+$  up to fairly high values of  $C_{MS}$ , Fig. 8. In the case of  $Sr^{2+}$ , the line is even steeper than expected, having a slope of 2.25. As ZrO is a much weaker acid than any composition of ZrP tested, all the lines are displaced to higher pH values. The order between  $Cs^+$  and  $Sr^{2+}$  is reversed as compared with ZrP, and there is, moreover, no marked difference between the affinities of  $Cs^+$  and  $Na^+$  for ZrO. The sorption is very fast for all these ions.

The log  $K_D$  against (pH) curves found for SiO have an unusual appearance, characterized by an increase of the slope at  $pH \approx 6$ , Fig. 9. This increase is certainly connected with the beginning neutralization of the gel in this range of pH, Fig. 4. The course of the curves implies that the last traces of alkali ions are extremely strongly held, in spite of the fact that the sorption of larger amounts demands quite a high pH value. For this gel, the theoretical slopes are not reached even at quite low values of  $C_{MS}$ . On the other hand, tetravalent ions ( $U^{4+}$ ,  $Pu^{4+}$ , and also  $Zr^{4+}$ , which is not reported in Fig. 9) are sorbed without major deviations, indicating that this sorbent is not attacked. The affinity of these ions is also extremely high compared with all the others, and silica gel is therefore especially suitable for their selective removal. A difficulty is, however, that they are sorbed rather slowly, in comparison to ions of lower charge, which is much the same as was observed in the case of ZrP.

#### Separations achieved by ZrP

Column separations have been performed by means of the ZrP preparation with  $P/Zr = 1.95$ . In the first experiment, Fig. 10,  $Cs^+$  is sorbed selectively from a solution containing equal concentrations of  $Na^+$ ,  $Sr^{2+}$  and  $Ce^{3+}$  in 0.3M nitric acid. After an acid wash, a pure  $Cs^+$  solution is eluted by 6M nitric acid. In the second experiment, Fig. 11,  $Ce^{3+}$  is sorbed from a solution containing an equal concentration of  $Sr^{2+}$  and a very large amount of  $Na^+$ . After washing with very dilute nitric acid, a pure and rather concentrated  $Ce^{3+}$  solution is eluted by 1M acid.

#### SEPARATION OF URANIUM FROM FISSION PRODUCTS BY FREEZING

After extraction of plutonium by a tertiary amine

from a nitric acid solution of a fuel element a concentrated uranyl nitrate solution containing the fission products is left. It may contain, for instance, 200 g U, 125 g free  $HNO_3$ , 0.5 g Na, 2 g fission products and 0.2 g corrosion products (Fe, Ni, Cr) per litre.

It is well known that uranyl nitrate and water form a eutectic at  $-18.1^\circ C$ , containing 43.1 %  $UO_2(NO_3)_2$  or 400 g U per litre. In the presence of moderate amounts of nitric acid, uranyl nitrate and ice crystallize at some lower temperature while  $HNO_3$  remains in the liquid.

Because of the low concentration of fission products it may be expected that much of the uranyl nitrate will be frozen out before any of the fission products crystallize and, if no solid solutions are formed, the solid uranyl nitrate will be pure.

In order to test the method some freezing experiments with uranyl nitrate solutions containing some of the more important fission products have been performed. The freezing of uranyl nitrate and ice from solutions containing nitric acid has also been investigated.

#### Experimental

A eutectic uranyl nitrate solution was made up containing the desired fission product element in the amount expected in a real waste solution or, in some cases, 10–20 times as much. Twenty mls of the solution were partially frozen with magnetic stirring in a plastic tube. The tube was cooled through a thin air space by a concentric cooling mantle kept at about  $3^\circ C$  below the eutectic temperature. The freezing time was about half an hour. Then the crystals were separated by centrifuging at about 2000 gf for 4 minutes, using pre-cooled centrifuge tubes with a perforated insert. Samples of the crystal and the liquid fractions were taken, and the uranium and the added element were separated on an anion exchanger and were determined by complexometric titration. In some cases a suitable tracer was added initially and the analysis was made radiometrically.

The system  $UO_2(NO_3)_2 \cdot HNO_3 \cdot H_2O$  was investigated by cooling an appropriate solution to the temperature at which both uranyl nitrate and ice crystallize, and maintaining it at this temperature with good stirring for about 1 hour. A sample of the liquid was taken through a filter stick and analysed for U and free  $HNO_3$ .

#### Results

Table 1 gives the results of some freezing experiments. It gives the amount of fission product element added to a eutectic uranyl nitrate solution, the amount of solid obtained after centrifuging, the amount of added element found in the solid and the liquid fractions, and the decontamination factor. The latter is the ratio of the concentration of added element in the liquid fraction to the concentration in the solid fraction. For Sr, Ba, and Ce the analytical methods were too insensitive and the decontamination factors ( $DF$ )

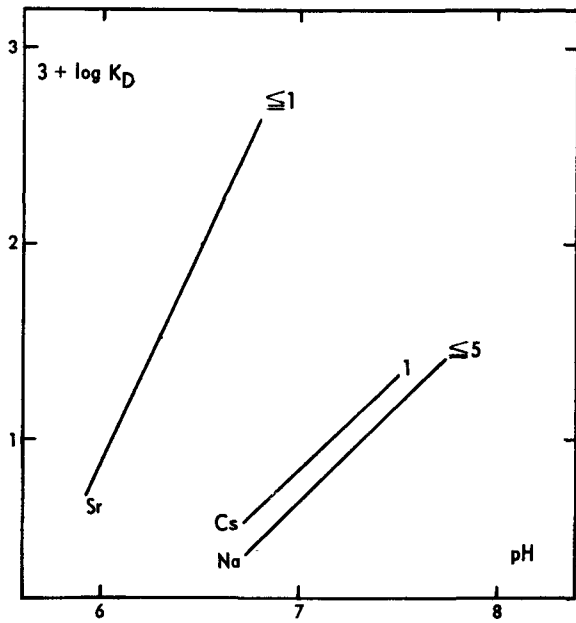


Figure 8. Selectivity of ZrO<sub>2</sub> gel IV, containing 40% water (see Figure 3)

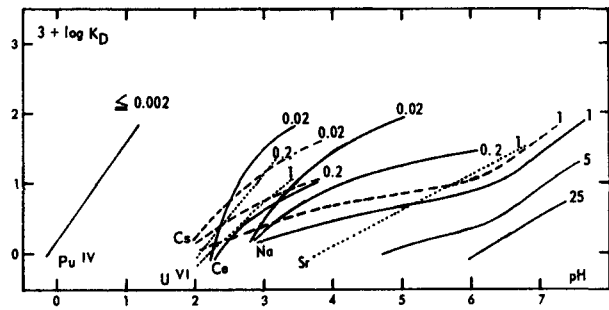


Figure 9. Selectivity of SiO<sub>2</sub> saturated with H<sup>+</sup>, and containing 17% water (see Figure 4)

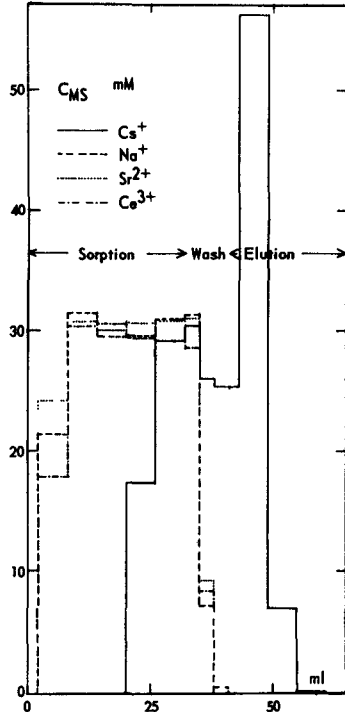


Figure 10. Separation of Cs<sup>+</sup> from Ce<sup>3+</sup>, Sr<sup>2+</sup> and Na<sup>+</sup> on a column of ZrP with P/Zr = 1.95

The column had an inner cross section = 0.29 cm<sup>2</sup>, a height of 14 cm and contained 3.2 g of the gel, with a water content of 50%. Flow rate = 50 ml/h cm<sup>2</sup>. The original concentration of all ions was 30 mM, in 300 mM nitric acid

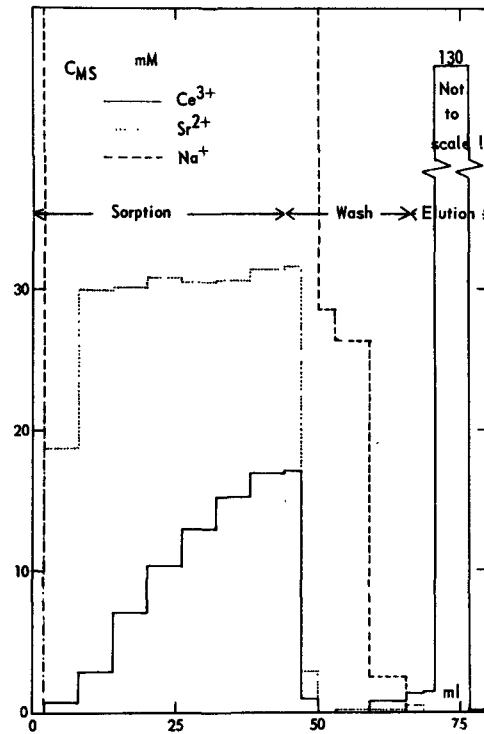


Figure 11. Separation of Ce<sup>3+</sup> from Sr<sup>2+</sup> and Na<sup>+</sup> on the column described before (see Figure 10)

The original concentration of Ce<sup>3+</sup> and Sr<sup>2+</sup> was 30 mM, of Na<sup>+</sup> 500 mM; no extra acid was added

Table 1. Separation of uranium and fission product elements by freezing

Added element	Added amount mg/l	Amount crystallized %	Amount in % of added element recovered in		Decontamination factor
			the solid	the liquid	
Cs	220	11.4	0.9	95.7	14
Sr	83	19.7	0 ± 5	100	> 5
Ba	585	27.5	0 ± 2	100	> 19
Ce	635	9.9	0 ± 2.5	98	> 4
Ru	126.6	16.2	1.3	92.7	14
Ag	80	37.0	4.6	97.3	12
Zr	4320	21.1	0.9	103.5	31
Mo	1650	39.9	1.5	100.0	44
Sb	80	48.2	3.6	95.0	24
Cd	1770	30.2	2.5	99.4	17
Fe	1385	20.8	0.8	100.7	33
Ni	1585		0.8	100.9	33
Cr	735		0.9	100.0	29

are very uncertain. For Mo the liquid turned milky at about  $-15^{\circ}\text{C}$ , but the separation of Mo from U was still satisfactory.

The *DF* values are scattered, but are generally about 30. The reason they are not higher is probably due to incomplete separation of the solid and liquid phases during centrifuging rather than crystallization of a fission product compound or a solid solution.

From Table 2 it is seen that the solubility of uranyl nitrate is considerably reduced in the presence of nitric acid. In the region investigated nitric acid does not enter into a solid phase. However, the last value of the table is rather close to a eutectic of  $\text{HNO}_3$  and  $\text{H}_2\text{O}$ , which is at  $-43^{\circ}\text{C}$  and 33 %  $\text{HNO}_3$ , and it may represent the ternary eutectic of uranyl nitrate, nitric acid and water.

#### Discussion

From the limited experience accumulated so far, it seems that most fission product elements should separate well from uranium on partial freezing of a concentrated uranyl nitrate solution. The solubility of the nitrates of some elements, e.g., Ba and Cs, falls rapidly at low temperature or in the presence of nitric

Table 2. System  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O-HNO}_3$ . Liquid phase in equilibrium with  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and ice

Temperature $^{\circ}\text{C}$	Composition of liquid phase, % by weight		
	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	$\text{HNO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$
-19.4	42.9	1.0	56.1
-20.1	40.7	2.4	56.9
-22.0	33.6	6.8	59.6
-22.7	31.2	8.6	60.2
-27.0	18.5	17.1	64.4
-29.3	13.9	20.2	65.9
-31.1	11.8	22.1	66.1
-34.6	8.1	26.0	65.9
-36.7	6.6	27.5	65.9
-44.7	2.9	33.9	63.2

acid. They may cause trouble if they are present in considerable amounts.

A scheme using freezing to separate uranium from waste solutions has some advantages. The low temperature reduces the corrosion of the equipment. No chemicals or organic solvents are added. The freezing may be repeated many times for further purification.

There are also some drawbacks. The *DF* is not very high. It might possibly be improved by using a higher centrifugal force or a longer centrifuging time. The freezing process is rather slow. The remote handling of the solid may be difficult.

If a waste solution of the composition indicated at the beginning of this section is treated by freezing, the nitric acid concentration in the liquid will be high. It may be lowered considerably by reduction with formaldehyde or sucrose, which give chiefly gaseous reaction products. It is probably not convenient to freeze more than 50 % of the material in one operation. By 3-4 consecutive operations 90-95 % could be frozen. It may be difficult to reduce the liquid volume further because of the radioactive heat produced by the fission products.

In order to have the solid well separated from fission products it must be melted and partially refrozen several times. It thus seems possible in principle to recover 95 % or more of the uranium nitrate in a concentrated solution and to obtain it in a rather pure form by repeated freezings, but the repeated operations make the process a little complicated.

The freezing method could also be used to purify natural, unirradiated uranium. In fact, it is intrinsically well suited to removing impurities occurring at a low concentration.

#### REFERENCE

1. For an extensive list of references, see Ahrland, S., Albertsson, J., Johansson, L., Nihlgård, B., and Nilsson, L., *Acta Chem. Scand.*, 18 (1964). In press.

## ABSTRACT—RÉSUMÉ—АБСТРАКТ—RESUMEN

A/609 Suède

## Procédés d'extraction et de purification des produits de fission de l'uranium irradié

par S. Ahrland et K. E. Holmberg

Les solutions résiduelles provenant des usines de retraitement peuvent être traitées afin d'atteindre un ou plusieurs des objectifs suivants:

a) Solutions contenant encore le gros de l'uranium: séparer la plus grande partie de l'uranium des produits de fission afin de parvenir à un facteur de concentration élevé dans le résidu final;

b) Séparer à l'état pur les produits de fission offrant une valeur scientifique ou technique et de longue période tels que  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{144}\text{Ce}$  et  $^{147}\text{Pm}$ ;

c) Séparer la majeure partie des nucléides de longue période  $^{137}\text{Cs}$  et  $^{90}\text{Sr}$  afin de réduire considérablement le temps de stockage nécessaire des déchets fortement radioactifs.

Parmi les différentes méthodes possibles, on a jusqu'à présent essayé l'échange ionique à l'aide de composés inorganiques, et également la congélation. Ces méthodes peuvent être associées à d'autres, comme par exemple la précipitation.

*Echangeurs d'ions inorganiques*

Le phosphate de zirconium et les oxydes hydratés de zirconium et de silicium (gel de silice) sont apparus comme les échangeurs d'ions inorganiques les plus prometteurs. Le phosphate de zirconium est modérément acide; les oxydes hydratés le sont faiblement. En fait, l'oxyde de zirconium hydraté est amphotère et agit principalement comme échangeur d'anions lorsque le pH est inférieur à 5. La sélectivité entre ions de charges différentes augmente généralement avec la décroissance de l'acidité. Par contre, un certain degré de sorption est atteint lorsque le pH est plus bas et cela d'autant plus que le gel est plus acide, ce qui peut être important dans le cas d'ions facilement hydrolysés. Pour un pH supérieur à 8, le phosphate de zirconium est fortement hydrolysé et ne peut donc être employé comme échangeur d'ions. Le gel de silice peut être employé jusqu'à pH 9, valeur pour laquelle la dissolution devient considérable. Le domaine utile du pH aussi bien que les autres propriétés des échangeurs d'ions étudiés se complètent ainsi assez bien.

Avec le phosphate de zirconium,  $\text{Cs}^+$  et  $\text{Ce}^{3+}$  ont été isolés de  $\text{Sr}^{2+}$  en tant que fractions pures, même en présence de grandes quantités de  $\text{Na}^+$ . Il serait même possible d'isoler  $\text{Cs}^+$  à partir de solutions contenant  $\text{UO}_2^{2+}$  à des concentrations assez élevées.

Avec le gel de silice, le zirconium(IV) peut être sorbé sélectivement et directement du résidu fortement acide. Cela n'est pas possible avec le phosphate de zirconium qui réagit irréversiblement avec les cations tétravalents,

étant donné la grande affinité de ceux-ci pour les ions phosphate.

*Séparation de l'uranium des produits de fission par congélation*

Lors de la congélation partielle d'une solution concentrée de nitrate d'uranyle contenant une petite quantité de produits de fission, le nitrate d'uranyle et la glace se cristallisent, abandonnant les produits de fission dans l'eau mère. Les phases peuvent être séparées par centrifugation, ce qui laisse la phase solide quelque peu contaminée par l'eau mère. En répétant la congélation partielle, il devrait être possible de purifier davantage le nitrate d'uranyle. Les produits de fission importants ont été étudiés et ne semblent pas se cocristalliser avec le nitrate d'uranyle. La séparation par congélation du nitrate d'uranyle et de la glace peut être également réalisée en présence de concentrations modérées d'acide nitrique, ce qui réduit la solubilité du nitrate d'uranyle.

Il paraît ainsi physiquement possible, par congélation fractionnée répétée, d'extraire une fraction considérable d'uranium sous une forme assez pure à partir d'une solution concentrée de nitrate d'uranyle contenant de petites quantités de produits de fission. En même temps, le résidu à haute activité est concentré en un volume de liquide réduit.

A/609 Швеция

## Процессы извлечения и очистки продуктов деления из облученного урана

С. Арланд, К. Э. Холмберг

Растворы радиоактивных отходов, поступающих с заводов по переработке облученного топлива, могут обрабатываться для следующих целей:

a) растворы, содержащие основную массу урана, могут использоваться для отделения наибольшего количества урана от продуктов деления, которые подвергаются концентрированию для получения конечных отходов;

b) для выделения в чистой форме таких долгоживущих продуктов деления, как  $\text{Cs}^{137}$ ,  $\text{Sr}^{90}$ ,  $\text{Ce}^{144}$  и  $\text{Pm}^{147}$ , имеющих научное и техническое применение;

c) для выделения наибольшего количества долгоживущих радиоактивных изотопов  $\text{Cs}^{137}$  и  $\text{Sr}^{90}$ , чтобы значительно сократить необходимый период хранения высокоактивных отходов.

Среди всевозможных методов обработки отходов мы испытали пока метод ионного обмена с использованием неорганических соединений,

а также метод вымораживания. Эти методы можно, конечно, комбинировать с другими методами, как, например, методом осаждения.

### Неорганические ионообменные материалы

Фосфат циркония и гидраты окислов циркония и кремния (силикагель) рассматривались как наиболее перспективные неорганические ионообменники. Фосфат циркония подкисляется умеренно, а гидраты окислов — лишь слабо.

Фактически гидрат окиси циркония является амфотерным соединением, действующим главным образом как анионообменный материал при  $\text{pH} < 5$ . Селективная способность этого материала по отношению к ионам с различными рядами в основном повышается с уменьшением кислотности. С другой стороны, некоторая сорбция достигается при более низком значении  $\text{pH}$ , то есть с помощью более кислого геля, который особенно подходит для легко гидролизующихся ионов. При  $\text{pH} > 8$  фосфат циркония плохо гидролизуются и поэтому в этом случае не используется в качестве ионообменника. Силикагель можно использовать до значений  $\text{pH} = 9$ , когда растворение становится заметным. Описываются рабочие диапазоны  $\text{pH}$ , а также другие свойства исследуемых ионообменников, дополняющие друг друга.

При использовании фосфата циркония ионы  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Ce}^{3+}$  отделялись от  $\text{Sr}^{2+}$  в виде чистых фракций даже в присутствии больших количеств ионов  $\text{Na}^+$ . Может оказаться возможным выделить  $\text{Cs}^+$  из растворов, содержащих  $\text{UO}_2^{2+}$  более высоких концентраций.

При использовании силикагеля четырехвалентный цирконий может селективно сорбироваться непосредственно из очень кислых отходов. Этого нельзя достигнуть с помощью фосфата циркония, который необратимо реагирует с четырехвалентными катионами вследствие их большого сродства с фосфат-ионами.

### Отделение урана от продуктов деления путем вымораживания

При частичном замораживании концентрированного раствора нитрата уранила, содержащего небольшие количества продуктов деления, нитрат уранила и лед кристаллизуются, оставляя продукты деления в маточном растворе. Эти фазы можно разделить при помощи центрифугирования, причем твердая фаза бывает несколько загрязнена маточным раствором. Путем повторного частичного замораживания можно осуществлять дальнейшую очистку нитрата уранила. Очищаемый нитрат уранила анализировался на содержание в нем наиболее важных продуктов деления, которые, как оказалось, не кристаллизуются совместно с нитратом уранила. Вымораживание нитрата уранила и льда можно также осуществлять в присут-

ствии умеренных концентраций азотной кислоты, которая снижает растворимость нитрата уранила.

Таким образом, кажется физически возможным извлекать значительную часть урана в более чистой форме из концентрированного раствора нитрата уранила, содержащего небольшие количества продуктов деления путем повторного фракционного замораживания. Одновременно высокоактивные отходы концентрируются в уменьшенном объеме жидкости.

A/609 · Suecia

### Separación de los productos de fisión del uranio irradiado y purificación de los mismos por S. Ahrland y K. E. Holmberg

Los desechos líquidos de las instalaciones de regeneración de combustibles nucleares se pueden tratar para conseguir uno o varios de los objetivos siguientes:

a) En soluciones que contienen todavía la mayor parte del uranio, separar la mayor parte del uranio de los productos de fisión a fin de alcanzar un factor de concentración elevado en el desecho final.

b) Separar productos de fisión puros, de período largo y de interés científico o técnico, tales como  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{144}\text{Ce}$  y  $^{147}\text{Pm}$ .

c) Separar la mayor parte de los núclidos  $^{137}\text{Cs}$  y  $^{90}\text{Sr}$  de período largo, con miras a abreviar considerablemente el tiempo de almacenamiento necesario para los desechos de elevada actividad.

Entre los diversos métodos posibles, los autores han ensayado hasta ahora al intercambio iónico con compuestos inorgánicos y también la congelación. Claro está que estos métodos pueden asociarse con otros, por ejemplo, con la precipitación.

### Intercambiadores iónicos inorgánicos

Se ha considerado que los intercambiadores iónicos inorgánicos más prometedores son el fosfato de circonio y los óxidos hidratados de circonio y silicio (gel de sílice). El fosfato de circonio es moderadamente ácido y los óxidos hidratados lo son sólo débilmente. De hecho, el óxido hidratado de circonio es anfótero y actúa principalmente como intercambiador aniónico a  $\text{pH} < 5$ . En general, la selectividad entre iones de diferente carga aumenta al disminuir la acidez; por otra parte, a un valor más bajo del  $\text{pH}$ , se alcanza un cierto grado de sorción que puede ser importante para iones que se hidrolizan con facilidad. A  $\text{pH} > 8$ , el fosfato de circonio se hidroliza en gran parte y, por tanto, no es utilizable como intercambiador iónico. El gel de sílice se puede emplear hasta con  $\text{pH} = 9$ , punto en que empieza a disolverse en forma apreciable. Por tanto, los intervalos útiles del  $\text{pH}$ , así como otras propiedades de los intercambiadores iónicos son complementarios.

Se han podido aislar  $\text{Cs}^+$  y  $\text{Ce}^{3+}$  puros del  $\text{Sr}^{2+}$

empleando fosfato de circonio, incluso en presencia de grandes cantidades de  $\text{Na}^+$ ; quizá sea posible aislar el  $\text{Ca}^+$  de soluciones que contengan  $\text{UO}_2^{2+}$  en concentraciones bastante elevadas.

Con el gel de sílice el  $\text{Zr}^{\text{IV}}$  puede sorberse selectiva y directamente de líquidos fuertemente ácidos, lo cual no puede lograrse con fosfato de circonio porque reacciona irreversiblemente con cationes tetravalentes debido a su gran afinidad con los iones fosfato.

#### Separación del uranio de los productos de fisión por congelación

Al congelar parcialmente una solución concentrada de nitrato de uranilo que contenga una pequeña cantidad de productos de fisión, cristalizan el nitrato de uranilo y el hielo, dejando los productos de fisión

en las aguas madre. Las fases se separan por centrifugación, quedando la fase sólida algo contaminada por aguas madre; la repetición del proceso de congelación parcial permite purificar todavía más el nitrato de uranilo. Se han ensayado los principales productos de fisión y, al parecer, no cocrystalizan con el nitrato de uranilo. La operación puede efectuarse también en presencia de concentraciones moderadas de ácido nítrico, que reduce la solubilidad del nitrato de uranilo.

Por tanto, repitiendo la congelación fraccionada, parece físicamente posible recuperar una parte considerable de uranio en forma bastante pura a partir de soluciones concentradas de nitrato de uranilo que contengan pequeñas cantidades de producto de fisión. Simultáneamente los desechos de elevada actividad se concentran en un reducido volumen de líquido.

# The use of inorganic ion exchangers in acid medium for the recovery of Cs and Sr from reprocessing solutions

By L. Baetslé, D. Van Deyck, D. Huys and A. Guery\*

The separation of the long-lived fission products from reprocessing effluents in the treatment of high level radioactive waste solutions is an almost ten-year old principle [1] which has been discussed extensively later on [2,3,4]. From the point of view of isotope production, the selective separation of long-lived fission products is a valuable method provided the procedure is simple and that a sufficient market may be found for each given radioelement. If a separation procedure meets the requirements of the isotope production techniques and at the same time achieves a high decontamination factor, the method would be very attractive for both fields of application. The purpose of our present work is to design such a selective separation procedure for the two most important long-lived fission products,  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{90}\text{Sr}$ , based on the use of mineral ion exchangers.

Any scheme involving neutralization of the concentrated reprocessing waste solutions induces precipitation of gel-like cakes which are difficult to handle or to process.

Mineral ion exchangers suitable for work in acid medium are generally the acid salts of tetravalent readily hydrolysed metals such as Zr, Ti, Th . . . [5] and a series of heteropoly acids [6,7,8]. Of these products zirconium phosphate (ZrP) which has been studied intensively [5,9 to 13] displays the most interesting properties for ion exchange work in acid solution; particularly attractive is its high selectivity for Cs. Very recently, we discovered [14,15] a new series of mineral ion exchangers, namely the ferrocyanide molybdates [16] and tungstates which exhibit still better characteristics with respect to Cs.

The difficulties encountered with the separation of Sr in acid medium and in presence of bulk ions are such that at the present time no fully satisfactory mineral ion exchanger has been found. The mineral clinoptilolite shows some selectivity for this long-lived fission product in very dilute acid solution.

## ZIRCONIUM PHOSPHATE

The most interesting and thoroughly investigated mineral ion exchanger is formed by the precipitation

of zirconyl salts with phosphoric acid. Several methods of preparation have been put forward, giving in general different products [9,10,12,17].

### Method of preparation

The main points which have to be taken into account when preparing zirconium phosphate are the nature of the Zr ions in solution, the ratio of P/Zr and the washing and drying procedures.

A 0.1 to 0.2M  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  solution in 2M HCl is added to a solution containing a molar excess of  $\text{H}_3\text{PO}_4$  dissolved in 2M HCl. The molar ratio P/Zr = 2.5 and the final Zr concentration is 0.1M. The Zr salt solution is previously equilibrated with the acid medium for at least 24 h before use.

The gel-like precipitate is allowed to settle for 48 h and filtered. After filtration the slurry is washed with distilled water till the pH of the effluent reaches a value of 3-4. The product is finally dried at 50°C for a relatively long period ending with a short (3 h) heating at 100°C.

### Composition and structure

Such a procedure gives reproducible results independent of the type of zirconyl salt employed. The molar ratio P/Zr in the product is  $1.70 \pm 0.1$  which gives a total capacity of  $4.5 \pm 0.1$  meq/g at pH 7. The chemical and ion exchange properties are the same as described in earlier reports [12,13].

The very high P/Zr ratios (1.94-2.00) of the products prepared by Blumenthal [18], Nancollas [19] and Ahrlund [20] indicate that in the presence of a very large excess of phosphate the theoretical ratio of 2 may be obtained. Experience showed however that these products lose part of their phosphate content when contacted with  $\text{HNO}_3$  solution reducing the ratio to values around  $1.70 \pm 0.1$ . By treating the ZrP with dilute  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , it is possible to replace the lost phosphate but as soon as this product is contacted with  $\text{HNO}_3$  the phosphate is again washed out of the structure.

### Radiochemical applications of ZrP

The radiochemical properties of ZrP have been discussed extensively in the literature [9,11,13,15,21,22]. The most important practical application consists of the separation of Cs from reprocessing solutions. Healy and Davis [23] have reported that the

\* Radioactive Waste Disposal Research Laboratory, SCK-CEN, Mol; operated by S. A. Belchim, Brussels. This work was sponsored under contract between SCK-CEN and the Commission of Euratom.



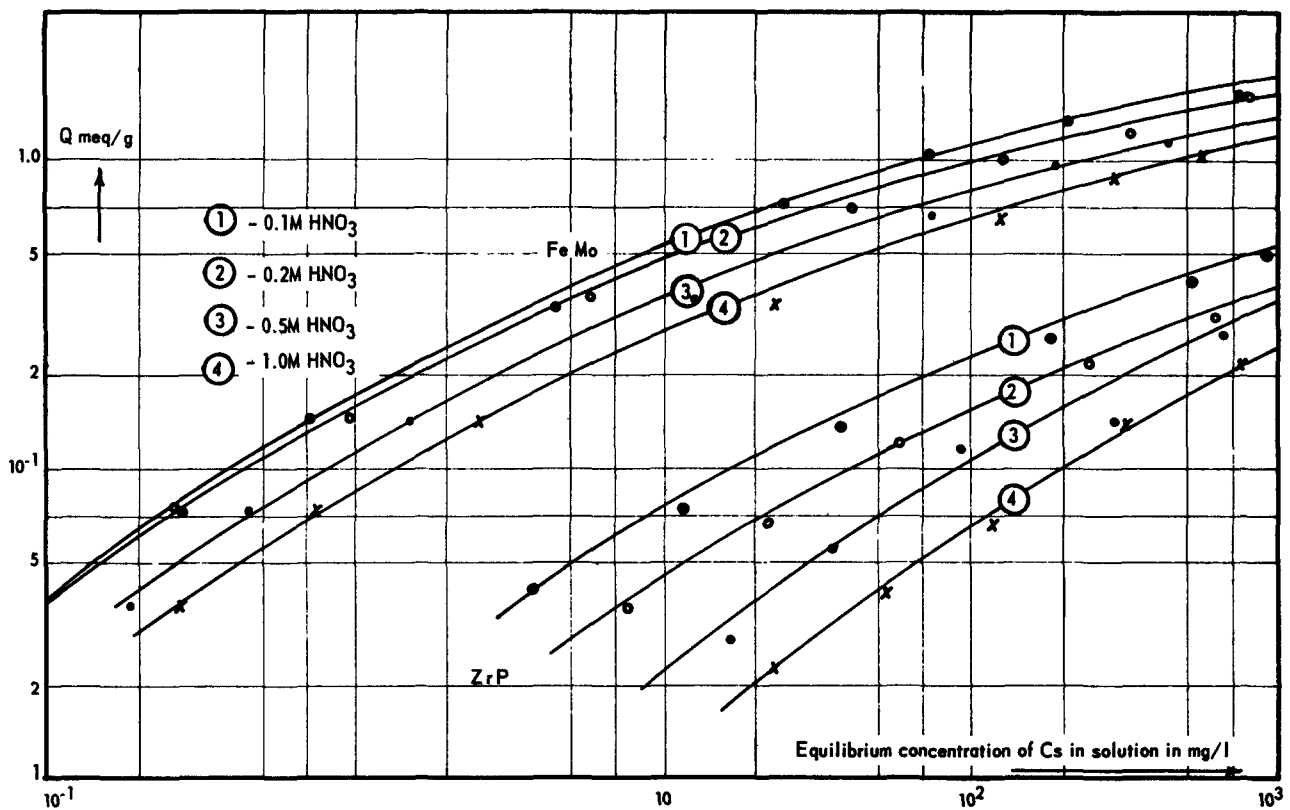


Figure 1. Capacity of FeMo and ZrP as a function of the Cs concentration

direct absorption of Cs from fission product concentrates even at low acidities is very weak owing to the interference of other constituents of the concentrates, particularly Al and Fe. Systematic studies have been undertaken on the fixation of Cs on ZrP at different acid concentrations and in presence of the bulk ions Na, Fe, Al, etc., and a series of column experiments have been carried out with simulated reprocessing concentrates containing Cs.

#### Uptake of Cs on ZrP in presence of bulk ions

The concentration of Cs in reprocessing effluents may vary from trace concentrations to 500 mg/l and the  $\text{HNO}_3$  concentration from 0.5 to 7M. Since ZrP does not display any appreciable ion exchange capacity above 2M  $\text{HNO}_3$  we have restricted our investigation to 0.1 to 1M  $\text{HNO}_3$ . The results of the experiments are represented on Fig. 1. It may easily be deduced from this graph that the uptake of Cs increases with its concentration in solution at constant acidity and drops with increasing acidity.

The shape of the curves indicates that dilution of a Cs solution does not improve the performance of the ZrP column and the maximum exchange capacities for a solution of 500 mg Cs/l are respectively 0.18, 0.24, 0.30 and 0.40 meq/g in 1, 0.5, 0.2 and 0.1M  $\text{HNO}_3$ . These figures represent the maximum attainable loading of Cs on ZrP and correspond to specific activities of 1.9, 2.5, 3.1 and 4.2 curies  $^{137}\text{Cs}$  per g dry ZrP.

#### Separation of Cs from reprocessing effluents on ZrP

The composition of the solutions used are given in Table 1. The compositions reported by Hanford (USA), Windscale (UK), Marcoule (France) and Eurochemic (Belgium) have been considered. Simulated solutions containing all the chemical constituents with  $^{134}\text{Cs}$  as radioactive tracer have been made up. Two cases were considered, the first one consisted of the de-acidification of the  $\text{HNO}_3$  solution from 2M down to 0.5M followed by the fixation step on ZrP, the second case which was investigated included the 4 times dilution of the 2M solution reducing the acidity as well as the bulk ion concentration by a factor of four. The results are summarized in Table 2.

As might be anticipated from the results of Cs fixation in the absence of bulk ions (Fig. 1), the uptake of the ZrP does not change with dilution, although the degree of purity is much higher (selectivity index = 0.95 instead of 0.50 for non-diluted solutions). Moreover, practical considerations favour the dilution step; for example, it is an easier way to decrease the bulk acid concentration and it increases the volume of the feed solution resulting in a steeper breakthrough curve. Table 2 shows that at  $\text{DF} = 10^3$  we get a 20% increase of the uptake capacity (0.10 VS. 0.08 meq/g ZrP); this advantage banishes at 50% breakthrough. The technological complications associated with the handling of larger volumes are negligible when the problem is looked at from the standpoint of isotope

Table 1. Composition of reprocessing solutions (M) [24]

Element	Hanford	Hanford (clarified)	Windscale	Marcoule	Eurochemic
U	—	—	—	0.006	0.0076
Fe	0.7	0.1	0.27	0.11	0.15
Ni	0.01	0.01	0.025	0.02	—
Cr	0.02	0.02	0.02	0.02	—
Mo	0.005	—	—	0.005	—
Al	0.1	0.05	0.46	0.07	—
Na	1.0	0.3	—	0.6	0.4
NH <sub>4</sub>	—	—	—	0.023	—
Mg	—	—	—	0.6	—
NO <sub>3</sub>	variable	{ 0.3	variable	variable	variable
SO <sub>4</sub>	1.1	{ 0.1	—	0.037	0.3
PO <sub>4</sub>	0.01	—	0.01	0.02	—
H <sup>+</sup>	6 to 7	0.5	4.0	2	6 to 7

## Radionuclide composition in g/l

<sup>106</sup> Ru + <sup>106</sup> Rh	<sup>144</sup> Ce + <sup>144</sup> Pr	Cs	Sr	Ba
0.110	1.5	0.5	0.250	1.100

preparation but these supplementary handling costs may become important in high level waste treatment.

## Elution of Cs from ZrP

The high affinity of ZrP for Cs results in a difficult elution of the fixed ion. Two possible solutions have been proposed: one using 2M NH<sub>4</sub>Cl as eluting agent [11] and another stripping with 2M HNO<sub>3</sub> at 90°C [21]. Both methods are almost equivalent as far as efficiency is concerned but differ in the subsequent steps and in their effect on the ion exchanger.

The elution with 2M NH<sub>4</sub>Cl leads to a liquor containing relatively small amounts of Cs in the presence of a large excess of NH<sub>4</sub><sup>+</sup> salts. The latter may be sublimed at 330°C without loss of Cs but it requires a special corrosion resistant vessel. However, the presence of nitrates even in small quantities constitutes a potential explosive hazard which must not be overlooked when working with high activities. The exchanger does not suffer during this treatment and holds its original exchange capacity.

The elution with 2M HNO<sub>3</sub> at 90°C offers no special corrosion problems and the subsequent evaporation may be carried out at about 120°C. But the ion exchanger is slowly attacked by this violent elution and loses part of its exchange capacity after several cycles of saturation and elution. The loss may be compensated by a treatment with dilute H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (1M) although it does not fully restore the original capacity.

FERROCYANIDE MOLYBDATE  
(FeMo)

In a search for new ion exchangers exhibiting interesting properties in an acid medium, we discovered ferrocyanide molybdate, which seems to be a promising acid-stable mineral ion exchanger [14, 15].

A preliminary review of its chemical and radiochemical properties has been presented in an earlier paper [16] and a full account of its physical, crystallographic, chemical and radiochemical characteristics is in preparation [25].

## Method of preparation and chemical properties

On mixing sodium molybdates (in HCl solution) with H<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> a precipitate is obtained if the final ratios of H/Mo and Mo/Fe are higher than 2. Below these ratios the efficiency of the precipitation is very poor. The H<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> reagent is prepared by contacting a K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> solution with a cation exchanger in the H<sup>+</sup> form. After filtration, the precipitates are washed with 0.1M HCl and dried at 100°C, followed by a further treatment with 1M HCl in order to improve the ion exchange properties. The material is then dried again, ground and screened for column use.

Experimental evidence showed that the Mo/Fe molar ratios range from 2 up to a maximum of 4.3. The titration curve indicates that the total amount of OH<sup>-</sup> uptake is approximately the same for all fractions investigated, displaying only a more pronounced pH hump with increasing Mo/Fe ratios between pH 3 and 5.7. The ion exchanging properties may be attributed to the hydrated MoO<sub>3</sub> groups as well as to the H<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> groups. By increasing the Mo/Fe ratio, the distribution coefficient increases for bivalent ions and decreases for alkali metals.

The product is unstable above pH 3 to 4 due to the loosening of the bonds between the MoO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O groups and the H<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> groups. In acid medium FeMo shows a different behaviour depending on the Mo/Fe molar ratio: the higher the ratio, the higher its solubility. The product with Mo/Fe = 2 is the most stable and undergoes only a slow dissolution in contact with acid.

## Radiochemical properties

The determination of the distribution coefficient for trace ions indicated that the product has a very large total capacity and a fairly good available capacity for alkali and alkaline earth cations in acid medium [15]. The most striking feature is the very high affinity of the exchanger for Cs in acid medium. The results of a systematic study on the uptake from solutions containing 0 to 500 mg/l Cs are represented in Fig. 1.

Table 2. Adsorption of Cs<sup>+</sup> on ZrP from concentrated fission product solutions at 25 °C

Solution	Dilution	Acidity (N) HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	DF 10 <sup>3</sup>		DF = 10 <sup>2</sup>		Total capacity		Relative selectivity index
			N <sub>b</sub>	Q (meq/g)	N <sub>b</sub>	Q (meq/g)	N <sub>b</sub>	Q (meq/g)	
Hanford (clarified)	none	0.3 + (0.2)	46	0.154	49	0.164	59	0.197	0.81
Windscale	none	0.5	23	0.084	25	0.091	37	0.135	0.55
Marcoule	none	0.5	21	0.079	23	0.085	31	0.116	0.48
500 ppm Cs	—	0.5	51	0.189	54	0.200	66	0.244	1
Windscale	1:3	$\frac{2.0}{4} = 0.5$	118	0.100	123	0.105	150	0.127	0.97
Marcoule	1:3	$\frac{2.0}{4} = 0.5$	113	0.098	120	0.104	148	0.128	0.98
Eurochemic	1:3	$\frac{2.0}{4} = 0.5$	102	0.089	110	0.097	138	0.121	0.92
125 ppm Cs	—	0.5	125	0.099	135	0.107	165	0.131	1

Selectivity index  $\frac{N_{b1}}{N_{b0}} = \frac{\text{Exchange capacity of Cs in presence of bulk ions}}{\text{Exchange capacity of Cs in presence of pure HNO}_3}$

N<sub>b0</sub> refers to the solutions containing only Cs<sup>+</sup> in HNO<sub>3</sub>

The curves obtained are situated much higher than those for ZrP and indicate that 10 to 21 curies/g <sup>137</sup>Cs FeMo may be fixed in presence of 2 to 0.1M HNO<sub>3</sub>. Although the amounts mentioned drop in the presence of bulk ions, they still are five times higher than for ZrP under similar conditions.

Separation and recovery of Cs from reprocessing concentrates with FeMo

Column tests with simulated reprocessing waste solutions were run in the same fashion as described for ZrP. The composition of the solution is given in Table 1 and the results are plotted in Fig. 2.

The maximum specific activity of <sup>137</sup>Cs on FeMo varies with the type of reprocessing solution and the decontamination required from 2 to 4.3 curies per g exchanger.

The outstanding affinity of FeMo for Cs allows the economic separation of the latter nuclide straight after the de-acidification with formaldehyde. The recovery of Cs from the loaded exchanger may be achieved by eluting the nuclide with a 2M NH<sub>4</sub>Cl + 0.1M HCl solution. The column is stripped by passage of 5 to 8 bed volumes of eluant. Although the recovery step is feasible it implies the separation of the <sup>137</sup>Cs from the excess NH<sub>4</sub>Cl by sublimation at 330 °C. A more elegant solution has yet to be devised, enabling an easier separation of Cs from the bulk eluant. During the combined steps of saturation and elution the solubility amounts to 2–3 % when feeding with 2M HNO<sub>3</sub> and eluting with 2M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> + 0.1M HNO<sub>3</sub>.

DISCUSSION ON THE Cs SEPARATION

From the point of view of isotope production the separation on ZrP seems the more attractive particularly if the 2M reprocessing solution is diluted by a factor of four. Under these conditions the selectivity index (see Table 2) is near to unity, suggesting a high degree of purity. Another advantage of this exchanger lies in the possibility of eluting the Cs with HNO<sub>3</sub> solution, yielding, after evaporation and firing of the residue at a temperature below 600 °C, an almost pure CsNO<sub>3</sub> source material. The slight reduction of the capacity of ZrP after the elution step due to the attack of the acid at 90 °C may be made up by a treatment with 1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

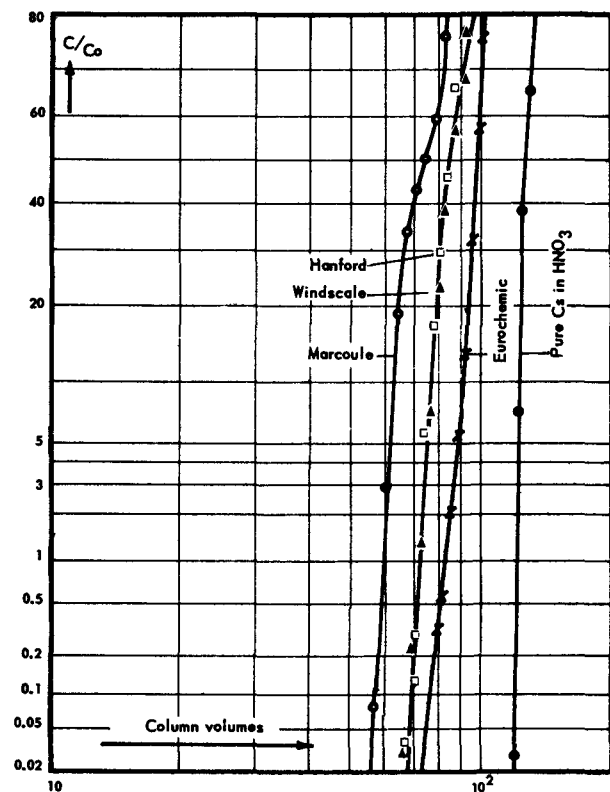


Figure 2. Ion exchange adsorption curves of Cs on FeMo from concentrated fission product solutions

Column size: 0.95 × 7.6 cm; Particle size: 80–100 ASTM; Weight of ion exchangers: 7 g; Influent solution: Acidity: 2N H<sup>+</sup>; Flow rate: 3 cm/min; Temperature: 25 °C

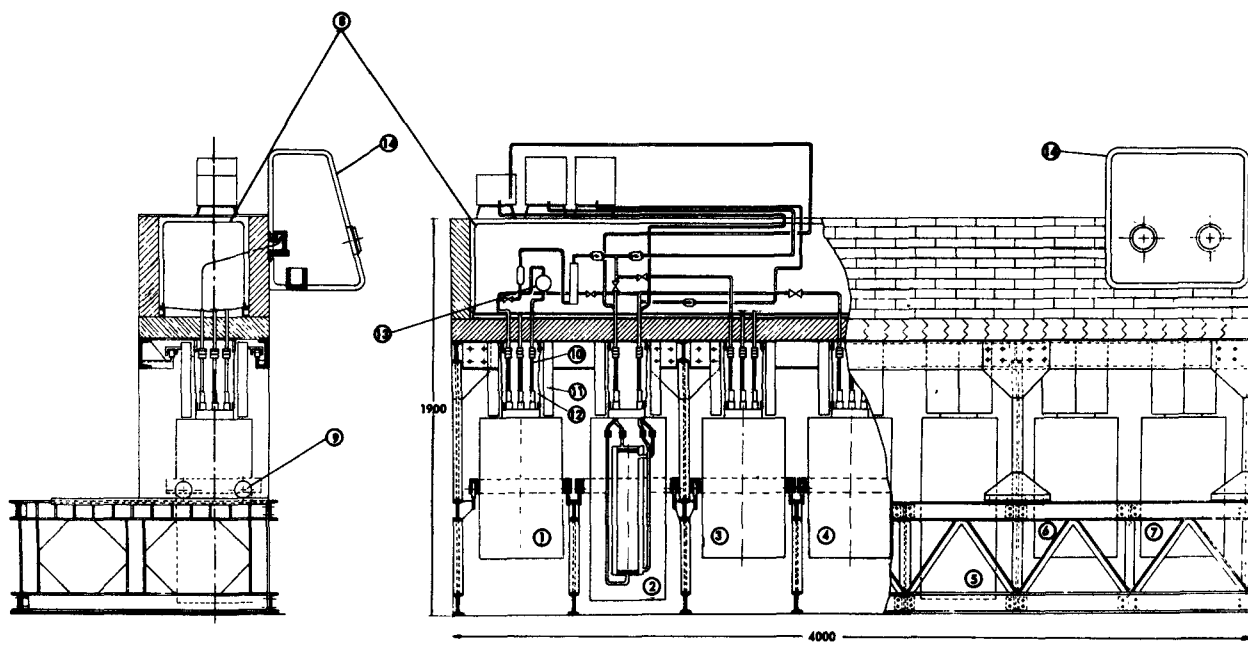


Figure 3. Experimental Cs-Sr separation cell

The use of FeMo is of more direct application to high level waste treatment than to Cs production since this ion exchanger sorbs Cs directly from a 2M HNO<sub>3</sub> solution which is approximately the acid concentration of formaldehyde treated waste solutions. The efficiency of the ion exchange process is high and the mineral ion exchanger itself is very cheap. The fixed Cs may be recovered by elution with NH<sub>4</sub><sup>+</sup> salts.

The loading of Cs on FeMo varies between 2 and 4 curies of Cs/g exchanger which may be considered as a form of dry storage.

#### SEPARATION OF Sr IN ACID MEDIUM

The problem of the separation of Sr from acid reprocessing solutions is a very difficult one for which a definite solution has yet to be found. Many ion exchanging or adsorbing agents have been put forward and tried but no conclusive results have been obtained with the simulated reprocessing effluents of Marcoule, Hanford or Windscale.

The following were tried: FeMo, LiF, zirconium antimonate, synthetic zeolites and zirconium silicate melts with varied admixtures, without positive results. The only provisional solution for the separation of Sr consists of the use of clinoptilolite [26] as ion exchanger in very dilute acid solution.

The runs with concentrated reprocessing effluents are not very successful and 10-bed volumes seem to be a maximum. The high Mg content of the Marcoule solutions complicates the Sr extraction since both alkaline earth cations, Mg and Sr, have similar chemical properties. The recovery of Sr from clinoptilolite may be achieved with a 2M NaNO<sub>3</sub> solution at 50–60°C. The Sr is separated from the large excess of Na by running the solution through a ZrP column which has a very high affinity for this radioelement at

neutral pH [13]. After washing the excess of Na from the ZrP column, the Sr is recovered by eluting with HCl.

#### EXPERIMENTAL SEPARATION CELL

The cell is shown schematically in Fig. 3 and consists essentially of two ion exchange columns in series, serving for the separation of <sup>137</sup>Cs and <sup>90</sup>Sr respectively. It is designed for the treatment of 10-litre batches of simulated concentrated fission product solutions of a maximum activity of 100 curies per batch at a flow rate of 1 litre/h.

The installation of additional equipment for de-acidification is foreseen at a later date. Since in the present separation procedure clear liquids only are handled, problems associated with the manipulation of radioactive precipitates are avoided. The following scheme was adopted:

(a) Ion exchange columns as well as feed, product and effluent solutions are kept in stainless steel containers shielded by 100 mm of lead (seven containers: 1–7).

(b) Pumps, piping and auxiliaries are installed in an  $\alpha$  shielded box (8). As may be seen from the side-view, containers are placed below the  $\alpha$ -box supported on a small four wheeled base (9) which is guided into position on steel rails.

(c) Connections between containers and piping are made by quick opening "snaptite" joints and flexible stainless steel tubes (10) shielded by mobile cylindrical half-shells equivalent to 50 mm of lead shielding (11) and plastic sleeves (12) ensuring leak-tightness between the  $\alpha$ -box and the containers. For removal of the containers, plastic sleeves are sealed by welding on to the container and  $\alpha$ -box sides and cut between the welds.

(d) Pumping is by two DCL micro pumps with

diaphragm heads inside the shielding (13). The motor and pump are installed outside the  $\alpha$ -box. The piping, 0.9 mm diam, is of 18/8 stainless steel as is the rest of the installation coming into contact with active solutions. The  $\alpha$ -box is made of mild steel protected by an epoxy-based paint. The sides and top of the box are in one piece and may be lifted from the base to allow access for maintenance.

(e) Solutions are sampled through stainless steel tubes of 1 mm interior diameter leading from the pipes to be sampled into a sampling glove box (14). Samples are withdrawn by means of evacuated penicilline bottles of 15 ml volume.

#### NOTE

Recent investigations, made after the distribution of this paper to the Conference, have led to the discovery of an acid-stable mineral ion exchanger which is specific for Sr in acid solution. This exchanger is

easily formed by precipitating  $K_2H_2Sb_2O_7$  with 1M HCl. The hydrated antimony oxide formed, behaves as an ion exchanger and was called polyantimonic acid. The selectivity for  $Sr^{2+}$  is very high with the result that even  $Mg^{2+}$ , present in high concentrations (e.g., 0.6M in Marcoule solution) does not interfere with the  $Sr^{2+}$  fixation. The latter process however is semi-irreversible which makes it difficult to recover the separated Sr. Research is going on to find an acceptable solution to this problem.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

The authors express their thanks to Messrs K. Peeters and F. Smaers for their technical help. Messrs R. De Beukelaer and A. Buyle, consultant engineers of the company BELCHIM, are acknowledged for their effective help in the conception and realization of the experimental cell.

#### REFERENCES

1. Glueckauf, E., *Long term aspects of fission product disposal*, Proceedings of the First International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, P/398, Vol. 9, p. 3, United Nations (1956).
2. Rodger, W. A., and Fineman, P., *Ultimate disposal of radioactive wastes*, Symposium of chemical processing, Brussels (1957).
3. Healy, T. V. (Editor E. Glueckauf), *Atomic Energy Wastes*, Butterworth Publishing Co., p. 324 (1961).
4. Raggembass, A., and Lefèvre, J., *Treatment and storage of high level radioactive wastes*, Chap. II, pp. 43-152, IAEA, Vienna, p. 141 (1963).
5. Kraus, K. A., Phillips, M. O., Carlson, T. A., and Johnson, J. S., *Ion Exchange Properties of Hydrous Oxides*, Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, P/1832, Vol. 28, p. 3, United Nations (1958).
6. Van R. Smit, J., Robb, W., and Jacobs, J. J., *Nucleonics* 17, 116 (1959).
7. Van R. Smit, J., Jacobs, J. J., and Robb, W., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 12, 95 (1959).
8. Healy, T. V., and Davis, B. L., UKAEA reports AERE C/R 2577, 2594; AERE R 2968 and 2969; AERE R 3117.
9. Amphlett, C. B., McDonald, L. A., and Redman, M. J., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 6, 220 (1958).
10. Gal, I. J., and Gal, O. S., *The Ion Exchange of Uranium and Some Fission Products on Titanium and Zirconium Phosphates*, Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, P/468, Vol. 28, p. 24, United Nations (1958).
11. Amphlett, C. B., McDonald, L. A., Burgess, T. S., and Maynard, J. C., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 10, 69 (1959).
12. Baetslé, L., and Pelsmaekers, J., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 21, 124 (1961).
13. Baetslé, L., and Huys, D., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 21, 132 (1961).
14. Patent No. PV 509.936 (Belgium), No. 301.374 (USA), No. 882.646 (Canada), No. 944.434 (France), No. 43.643 (Japan).
15. Baetslé, L., and Dejonghe, P., *Treatment and storage of high level radioactive wastes*, IAEA, Vienna, p. 553 (1963).
16. Huys, D., and Baetslé, L., *J. Inorg. Nucl. Chem.* (in press).
17. Chidley, B. E., and Grover, J. R., UKAER report AERE R 3357 (1960).
18. Blumenthal, W. B., *The chemical behaviour of zirconium*, Van Nostrand, Princeton, New Jersey (1958).
19. Nancollas, G. H., and Patterson, R., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 22, 259 (1962).
20. Ahrlund et al., Report of the Department of Inorganic and Physical Chemistry, Lunds University, Sweden (1963).
21. Baetslé, L., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25, 271 (1963).
22. Maeck, W. J., *Analytical Chemistry* (in press) (1964).
23. Healy, T. V., and Davies, B. L., UKAEA report AERE M 451.
24. *Treatment and storage of high level radioactive wastes*, IAEA, Vienna, p. 259, p. 360, p. 414, and p. 534 (1963).
25. Baetslé, L., Van Deyck, D., and Huys, D., *J. Inorg. Nucl. Chem.* (in preparation).
26. *The use of inorganic exchange materials for radioactive waste treatment*, Working Meeting, Washington, D.C., 13-14 August 1962. TID 7644 (1962).

## ABSTRACT—RÉSUMÉ—АННОТАЦИЯ—RESUMEN

A/772 Belgique

## L'emploi d'échangeurs d'ions inorganiques en milieu acide pour la récupération du Cs et du Sr des solutions de retraitement

par L. Baetslé *et al.*

La recherche de nouveaux échangeurs d'ions minéraux synthétiques ayant des propriétés sélectives envers les produits de fission à longue vie a mené à l'élaboration d'un schéma de séparation pour le césium et le strontium des solutions de retraitement.

Le phosphate de zirconium, dont les propriétés chimiques, physiques et radiochimiques sont données en fonction de sa structure, montre, en milieu acide, une sélectivité prononcée pour le césium. La quantité de césium fixée atteint un maximum de 0,2 meq/g quand une solution contenant 0,5 g/l de césium et d'une acidité de 0,5N est envoyée sur une colonne de phosphate de zirconium sous forme  $H^+$ . Ceci correspond à un facteur de concentration de 60.

Les résultats sont présentés pour différents types de solutions de retraitement entre autres celles indiquées par Hanford, Windscale et Marcoule, ainsi que celle prévue par Eurochemic.

La précipitation d'une solution de  $Na_2MoO_4$  avec  $H_4Fe(CN)_6$  en milieu acide a conduit à la découverte d'une nouvelle famille d'échangeurs d'ions synthétiques. L'échangeur ferrocyanure de molybdate présente une affinité très grande pour le césium, ce qui permet de séparer ce radioélément des solutions de retraitement désacidifiées jusqu'à 2M en  $HNO_3$ . La quantité de césium fixée sur l'échangeur s'élève à 0,5 meq/g correspondant à un facteur de concentration de près de 100 dans ce milieu fortement acide.

Les difficultés rencontrées lors de la séparation du strontium en milieu acide et en présence d'une quantité de sels inactifs sont signalées et les résultats prometteurs obtenus avec la clinoptilolite après dilution de la solution saturante sont brièvement indiqués.

La cellule expérimentale construite pour la séparation du strontium et du césium à l'aide d'échangeurs d'ions minéraux est décrite avec une attention toute spéciale pour ses particularités technologiques.

A/772 Бельгия

Использование неорганических ионообменников в кислой среде для извлечения Cs и Sr из растворов, получаемых при переработке топлива  
Л. Бетсле *et al.*

Поиски новых синтетических минеральных ионообменников, обладающих свойством селек-

тивного накопления долгоживущих продуктов деления, привели к разработке схемы выделения цезия и стронция из растворов, получаемых при переработке ядерного топлива.

Фосфат циркония, физические, химические и радиохимические свойства которого связаны с его структурой, обладает селективными ионообменными свойствами по отношению к цезию в кислой среде. Нагрузка цезием достигает максимally 0,2 мг·эжв/г, если раствор содержит 0,5 г/л цезия, и к фосфату циркония добавляется 0,5 н. кислотности в виде  $H^+$ . Это соответствует коэффициенту концентрации около 60.

Представлены результаты для нескольких типов технологических растворов, в том числе для полученных из Ханфорда, Виндскейла, Маркуля, и растворов типа ожидаемых для завода фирмы «Еврокемик».

Найдена новая группа синтетических ионообменников путем осаждения в кислой среде  $Na_2MoO_4$  с  $H_4Fe(CN)_6$ .

Ферроцианидный молибдатный ионообменник обнаруживает чрезвычайно большое сродство с цезием, что позволяет выделять этот изотоп из растворов от переработки топлива 2M  $HNO_3$ . Коэффициент концентрации около 100 может быть достигнут при максимальной нагрузке 0,5 мг·эжв/г при этой высокой кислотности.

При выделении стронция в кислой среде в присутствии большого количества ионов возникли определенные трудности, однако были получены обнадеживающие результаты с клинотилолитом после разбавления питающего раствора.

Описана экспериментальная установка, построенная для выделения стронция и цезия при помощи минеральных ионообменников, причем особое внимание уделено вопросам технологии.

A/772 Belgica

## Empleo de intercambiadores iónicos inorgánicos en medio ácido para recuperar cesio y estroncio a partir de soluciones de regeneración

por L. Baetslé *et al.*

La búsqueda de nuevos intercambiadores iónicos, de tipo mineral sintético, que presenten propiedades selectivas de fijación para los productos de fisión de período largo, ha conducido a la elaboración de un esquema que permite separar el cesio y el estroncio contenidos en las soluciones obtenidas en la regeneración de combustibles nucleares.

El fosfato de circonio, cuyas propiedades químicas, físicas y radioquímicas se describen en relación con su estructura, presenta propiedades selectivas de intercambio iónico para el cesio en medio ácido. La fijación de cesio alcanza un máximo de 0,2 meq/g, cuando se añade al fosfato de circonio en forma ácida una solución que contiene 0,5 g/l de cesio, con una acidez 0,5N. El citado grado de fijación corresponde a un factor de concentración de alrededor de 60.

Se indican los resultados obtenidos con distintos tipos de soluciones madre, entre ellas las procedentes de las instalaciones de Hanford, Windscale y Marcoule y las que se obtendrán en la de la empresa Eurochemic.

Se ha encontrado una nueva familia de intercambiadores iónicos sintéticos, precipitando una solución de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  en medio ácido, con  $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ . El intercambiador iónico «ferrocianuro-molibdato» posee

una afinidad sumamente elevada por el cesio, lo cual permite la separación de este núclido a partir de soluciones de desecho, en  $\text{HNO}_3$  2M. Se puede alcanzar un factor de concentración del orden de 100, correspondiente a una fijación máxima de 0,5 meq/g, a la elevada acidez citada.

Se exponen las dificultades encontradas para la separación del estroncio en medio ácido y en presencia de grandes cantidades de otros iones; no obstante, se han conseguido algunos resultados prometedores utilizando clinoptilolita, después de diluir la solución de alimentación.

Se describe la instalación experimental montada para la separación del estroncio y del cesio por medio de intercambiadores iónicos inorgánicos, haciendo especial hincapié en los aspectos tecnológicos de dicha instalación.

# The chemistry of the trivalent actinides in aqueous solutions and their recovery

By Y. Marcus, M. Givon and M. Shiloh\*

The increasing availability of the higher actinides makes the study of their chemistry both necessary and feasible. Whereas, in the separation of plutonium from irradiated uranium, oxidation-reduction reactions are utilized, the separation of the higher actinides from irradiated plutonium, americium or curium involves mainly the trivalent state. Some of these elements have already some practical use, such as californium and americium in neutron sources and curium as a heat source for satellites. Indeed, a large scale plant for the production of gram quantities of californium is being built at the USAEC Plant at Oak Ridge, Tennessee. The recovery and purification of these elements necessitates a familiarity with their chemistry.

The trivalent oxidation state is the most stable one for the actinides starting with americium, as it is for the lanthanides which have similar electronic structure. Some of these actinides do occur also in higher oxidation states ( $\text{Am}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Cm}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Bk}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Am}^{\text{V}}$ ,  $\text{Am}^{\text{VI}}$ ), but are less stable in this form, although in some cases the higher oxidation states are useful for separations. The elements below americium do not exhibit a high stability in the trivalent state, but in order to compare them with the lanthanides, knowledge of their properties in the trivalent state is required.

Most practical separation methods for the actinides, both from contaminants such as fission product lanthanides and mutually from each other are based on differences in stability of complex ions. Therefore, in principle, knowledge of the stability constants should permit one to devise new effective separation methods. However, the chemistry of both lanthanide and actinide groups in aqueous solutions has only recently been studied in detail, and large gaps still exist, particularly regarding the heaviest actinides. In many cases, where the bonding is mostly electrostatic, the stability of the actinide complexes is similar to that of the lanthanides of equal ionic radius. In some cases where bonding presumably involves f-electrons, the stability of the actinides has been found to be higher, because of the larger spatial extension of the 5f orbitals. This difference in stability can be used for group separation of the actinides from the lanthanides.

A survey of the complex formation behaviour of the trivalent actinides is presented, and the stability constants are summarized in a table. The most useful current separation methods are discussed in the light of these data.

## SURVEY OF COMPLEXES FORMED IN SOLUTION

It is generally agreed that complex formation of the trivalent actinides and the lanthanides is rather weak. Association with inorganic ligands, e.g., chloride or nitrate, proceeds mainly through electrostatic interactions. Only in very concentrated solutions can the ligand displace the water of hydration and form a chemical bond. No detailed information concerning the hydration properties of the trivalent actinides could, however, be found. The hydrolytic properties have been summarized by Kraus [1], who reported his results for plutonium,  $\text{p}K_{\text{hl}} = 7.3$ . He also predicted that  $\text{p}K_{\text{hl}}$  values should decrease at the rate of 0.085 units per 0.01 Å decrease in crystal ionic radius, and should reach about 6.3 Å for lawrencium.

### Chloride complexes

Chloride complexes are of great importance in several separation processes involving actinides, in particular in the group separation of actinides from lanthanides. Quantitative information concerning the nature of the species formed and their relative stability has been obtained in recent years. Formation constants are summarized in Table 1:

*Uranium.* The instability of the  $\text{U}^{\text{III}}$  ion against oxidation gives rise to difficulties, and most of the information available is qualitative. Still, uranium solutions are readily reduced to the trivalent state in a Jones reductor, provided no strongly complexing ions are present [2]. These solutions are grey in colour, but when made highly concentrated in chloride ions\* they become cherry red [3]. A detailed spectrophotometric study has been made by Shiloh and Marcus [4], who found that the results can be best explained by assuming the formation of the species  $\text{UCl}^{2+}$ . It was also found that practically no absorption on an anion exchanger Dowex 1X4 occurs from 10M LiCl, and when the solutions (which are fairly stable) are equilibrated with a long chain amine hydrochloride solution immediate oxidation takes place. Cation exchange data were also obtained for 5 to 12M LiCl.

\* Israel Atomic Energy Commission, Soreg Research Establishment, Yavneh.



Table 1. Summary of formation constants of complexes of trivalent actinides

Ligand	Actinide	Complex ion	Medium	Log $\beta$	Method	References
Cl	U	UCl <sup>2+</sup>	conc. LiCl	-2.85±0.10	Spec	[4]
	Np	NpCl <sup>2+</sup>	conc. LiCl	-2.42±0.06	Spec	[4,6]
		NpCl <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	conc. LiCl	-4.96±0.04	Spec	[4,6]
	Pu	PuCl <sup>2+</sup>	<i>I</i> =0.5	-0.23	Catex	[7]
		PuCl <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	conc. LiCl	-2.43±0.08	Spec	[4,6]
		PuCl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	<i>I</i> =0.5	0.3	Catex	[7]
		PuCl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	conc. LiCl	-5.00±0.06	Spec	[4,6]
	Am	AmCl <sup>2+</sup>	<i>I</i> =0.5	-0.23	Catex	[7]
		AmCl <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	4M HClO <sub>4</sub>	-0.16	Catex	[12]
		AmCl <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	conc. LiCl	-2.21±0.08	Spec	[4,6]
		AmCl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	4M HClO <sub>4</sub>	-0.64	Catex	[12]
		AmCl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	conc. LiCl	-4.70±0.08	Spec	[4,6]
		AmCl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	—	—	—	—
	Br	Cm	CmCl <sup>2+</sup>	<i>I</i> =0.5	-0.18	Catex
U		UBr <sup>2+</sup>	conc. LiCl	-3.96±0.03	Spec	[4,6]
Np		NpBr <sup>2+</sup>	conc. LiCl	-3.39±0.06	Spec	[4,6]
	NpBr <sub>2</sub> <sup>+</sup>	conc. LiCl	-6.48±0.05	Spec	[4,6]	
Pu	PuBr <sup>2+</sup>	conc. LiCl	-3.45±0.08	Spec	[4,6]	
	PuBr <sub>2</sub> <sup>+</sup>	conc. LiCl	-6.54±0.06	Spec	[4,6]	
	AmBr <sup>2+</sup>	conc. LiCl	-3.28±0.10	Spec	[4,6]	
SCN	Am	AmSCN <sup>2+</sup>	—	0.66±0.02	Catex	[25]
NO <sub>3</sub>	Cm	CmSCN <sup>2+</sup>	—	0.67±0.04	Catex	[25]
	Pu	PuNO <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	—	0.77±0.04	Solvex	[29]
Pu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>		—	1.16±0.02	Solvex	[29]	
Pu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		—	1.16±0.02	Solvex	[29]	
Am	AmNO <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	<i>I</i> =1.0	0.60	Catex	[30]	
	AmNO <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	<i>I</i> =1.0	0.26	Solvex	[11]	
	CmNO <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	<i>I</i> =1.0	0.57	Catex	[30]	
	Pu	PuSO <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	—	1.0	—	[41]
SO <sub>4</sub>	Pu	Pu(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	—	1.7	—	[41]
		Am	AmSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	<i>I</i> =0.75	1.78	Catex
	Cm	Am(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	<i>I</i> =0.75	2.11	Catex	[30]
		CmSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	<i>I</i> =0.75	1.75	Catex	[30]
Cm	Cm(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	<i>I</i> =0.75	1.92	Catex	[30]	
	Am	AmAc <sup>2+</sup>	0.5M ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1.99	Catex	[60,61]
		AmAc <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0.5M ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	3.28	Catex	[60,61]
AmAc <sub>3</sub>		0.5M ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	3.9	Catex	[60,61]	
Cm	CmAc <sup>2+</sup>	0.5M ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2.05	Catex	[60,61]	
	CmAc <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0.5M ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	3.09	Catex	[60,61]	
	CmAc <sub>3</sub>	0.5M ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	3.9	Catex	[60,61]	
Glycollate	Am	AmGl <sup>2+</sup>	0.5M ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2.82	Catex	[60,61]
		AmGl <sub>3</sub>	0.5M ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	6.3	Catex	[60,61]
	Cm	CmGl <sup>2+</sup>	0.5M ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2.85	Catex	[60,61]
Citrate	Am	CmGl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0.5M ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	4.75	Catex	[60,61]
		AmCit	<i>I</i> =1	7.11	—	[62]
		AmCit <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<i>I</i> =1	14.0	—	[62]
Tartrate	Am	Am(H <sub>2</sub> Cit) <sub>3</sub>	<i>I</i> =1	8.29	—	[62]
		AmTar <sub>2</sub> <sup>-</sup>	<i>I</i> =1	10.72	—	[62]
		AmHTar <sub>2</sub>	<i>I</i> =1	5.68	—	[62]
$\alpha$ -hydroxy-isobutyrate (X)	Am	AmX <sup>2+</sup>	—	2.72	Catex	[45]
		AmX <sup>2+</sup>	<i>I</i> =0.5	2.38	Catex	[46]
		AmX <sub>2</sub> <sup>+</sup>	—	4.69	Catex	[45]
		AmX <sub>3</sub> <sup>+</sup>	<i>I</i> =0.5	4.67	Catex	[46]
		AmX <sub>3</sub>	—	5.64	Catex	[45]
	Cm	AmX <sub>3</sub>	<i>I</i> =0.5	5.12	Catex	[46]
		CmX <sup>2+</sup>	—	2.46	Catex	[45]
		CmX <sup>2+</sup>	<i>I</i> =0.5	2.43	Catex	[46]
		CmX <sub>2</sub> <sup>+</sup>	<i>I</i> =0.5	4.71	Catex	[46]
		CmX <sub>3</sub>	<i>I</i> =0.5	5.23	Catex	[46]
Oxalate	Pu	PuOx <sub>2</sub> <sup>-</sup>	—	9.31	Solub.	[44,51]
		PuOx <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1M NH <sub>4</sub> Cl	9.14	Catex	[51]
		PuOx <sub>3</sub> <sup>-</sup>	—	9.39	Solub.	[44,51]
		PuOx <sub>3</sub> <sup>-</sup>	K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10.66	—	[52]
		PuOx <sub>3</sub> <sup>-</sup>	—	9.92	Solub.	[44,51]
		PuOx <sub>4</sub> <sup>-</sup>	K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	11.62	Catex	[52]
Oxalate	Am	Pu(HOx) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1M NH <sub>4</sub> Cl	10.96	Catex	[51]
		AmOx <sup>+</sup>	<i>I</i> =0.2	5.99	Catex	[30]
		AmOx <sup>+</sup>	HClO <sub>4</sub>	7.30	Solub.	[54]
		AmOx <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1M NH <sub>4</sub> Cl	9.96	Catex	[53]
	AmOx <sub>2</sub> <sup>-</sup>	<i>I</i> =0.2	10.15	Catex	[30]	
	Am	AmOx <sub>2</sub> <sup>-</sup>	HClO <sub>4</sub>	11.48	Solub.	[54]

Table 1 (continued)

Ligand	Actinide	Complex ion	Medium	Log $\beta$	Method	References	
EDTA (Y)	Cm	$\text{AmOx}_3^{3-}$	$\text{HClO}_4$	12.28	Solub.	[54]	
		$\text{Am}(\text{HOx})_4^-$	$1M \text{NH}_4\text{Cl}$	11.0	Catex	[53]	
		$\text{CmOx}^+$	$I=0.2$	5.96	Catex	[30]	
		$\text{CmOx}_2^-$	$I=0.2$	10.15	Catex	[30]	
	Pu	$\text{PuY}^-$		18.11	Catex	[55]	
		$\text{PuY}^-$	$1M \text{NH}_4\text{Cl}$	17.36	Catex	[56]	
		$\text{PuHY}$	$1M \text{NH}_4\text{Cl}$	9.21	Catex	[56]	
	—	Am	$\text{AmY}^-$	$1M \text{NH}_4\text{Cl}$	18.0	Catex	[53]
			$\text{AmY}^-$		18.16		[57, 58]
			$\text{AmHY}$	$1M \text{NH}_4\text{Cl}$	9.7	Catex	[53]
Cm		$\text{CmY}^-$		18.45		[57, 58]	
Bk		$\text{BkY}^-$		18.9		[57, 58]	
Cf		$\text{CfY}^-$		19.09		[57, 58]	

*Neptunium.* As recently as 1961 it was stated that "there is no information in the literature on the formation of complexes by  $\text{Np}^{\text{III}}$ " [5]. Recently, Shiloh and Marcus [4, 6] obtained spectrophotometric data showing the formation of  $\text{NpCl}_2^{2+}$  and  $\text{NpCl}_2^+$ . Solutions of  $\text{Np}^{\text{III}}$  are blue in the absence of complex formation, but turn green at high concentrations (above  $8M$ ) of chloride ions. This is due to the growth of a new absorption band at  $384 \text{ m}\mu$  (Fig. 1). A slight absorption of  $\text{Np}^{\text{III}}$  from  $13M \text{LiCl}$  on an anion exchanger Dowex 1X4 ( $D_v = 1.0$ ) was observed, but no extraction with a long chain amine took place. Cation exchange data were obtained for 1 to  $13M \text{LiCl}$ .

*Plutonium.* More information is available on the complex formation of  $\text{Pu}^{\text{III}}$  by chloride ions. Ward and Welch [7], using a cation exchange method, determined the stability constants of  $\text{PuCl}_2^{2+}$  and  $\text{PuCl}_2^+$  at ionic strength 0.5. They stated that  $\text{Pu}^{\text{III}}$  is very strongly complexed in concentrated hydrochloric acid solution, basing this statement on anion exchange and electromigration experiments, in which  $0.05M \text{HI}$  was used as a holding reductant. However, careful spectrophotometrically controlled experiments [8] show that  $\text{Pu}^{\text{III}}$  is not at all absorbed on an anion exchanger from hydrochloric acid, and very weakly from lithium chloride solutions [4, 6, 9]. It is therefore probable that the solutions of Ward and Welch contained some  $\text{Pu}^{\text{IV}}$  as pointed out by Katz and Seaborg [10]. A spectrophotometric study showed the appearance of a strong new band at  $312 \text{ m}\mu$  in concentrated  $\text{LiCl}$  solutions [4, 6] (Fig. 2), and it was concluded that  $\text{PuCl}_2^{2+}$  and  $\text{PuCl}_2^+$  are formed in these solutions. Attempts to extract  $\text{Pu}^{\text{III}}$  with a long-chain amine hydrochloride solution resulted in immediate oxidation in the amine phase, even at considerable plutonium concentrations and in the presence of holding reductants, such as hydrazine hydrochloride and zinc amalgam, using pre-reduced organic solutions.

*Americium.* Americium (III) is stable against oxidation, and studies of its complex formation are not as difficult as with the easily oxidizable  $\text{U}^{\text{III}}$ ,  $\text{Np}^{\text{III}}$  and  $\text{Pu}^{\text{III}}$ . The species  $\text{AmCl}_2^{2+}$  and  $\text{AmCl}_2^+$  have been identified by resin and liquid cation exchange [11, 12].

A spectrophotometric study [4, 6] showed complex formation, as manifested by the solutions turning

yellow and by the strong growth of the band at  $235 \text{ m}\mu$ , starting at  $2M \text{LiCl}$  (Fig. 3). Considerable sorption on an anion exchanger [9, 13] ( $D = 23$  in  $11.5M \text{LiCl}$ ,  $0.1M \text{HCl}$  with Dowex 1X8 at  $87^\circ$ ) as well as good extraction with long chain amine hydrochloride [14, 15, 16] have been observed, from which it can be concluded that strong complex formation occurs, with the formation of anionic species in the organic resin and amine phases. The second power amine dependence observed [14, 15] is usually interpreted as indicative of the formation of  $(\text{R}_3\text{NH})_2\text{AmCl}_5$ , an alternative formulation being  $\text{R}_3\text{NHCl} \cdot \text{R}_3\text{NH} \cdot \text{AmCl}_4$  [17]. Cation exchange data in concentrated  $\text{HCl}$  and  $\text{LiCl}$  solutions [18, 19, 4, 6] also indicate strong complex formation, and it has been concluded [18] that there are two more chloride ions associated with americium than with its homologue promethium. Since it can be expected that factors such as resin shrinkage, ion dehydration, association with resin functional groups, etc., and electrostatic ion association should be similar for promethium and americium, the two extra chloride ions can be considered as covalently bound to the americium ion. It is the binding of these ligands that the spectrophotometric method [4, 6] is able to detect, and it occurs only at concentrations sufficiently high that the hydration shell can be penetrated by ligands. This may explain the large difference in the complex formation constants obtained for plutonium and americium by the spectrophotometric method and those obtained using thermodynamic methods.

*Curium.* Some data on the chloride complexing of curium have been reported. Unfortunately, the absorption band for the complexes [4, 6] is expected to occur at wavelengths too short for observation, in particular in the presence of the reaction products of the intense alpha radiation with the chloride solutions [20]. The available information has, therefore, been obtained only from distribution experiments. The results of Ward and Welch [7] indicate that  $\text{CmCl}_2^{2+}$  is somewhat more stable than  $\text{PuCl}_2^{2+}$  or  $\text{AmCl}_2^{2+}$ . Higher complex formation seems to be somewhat weaker than for americium, as evidenced by the smaller distribution coefficients obtained with an anion exchanger, and a long chain amine hydrochloride [9, 16].

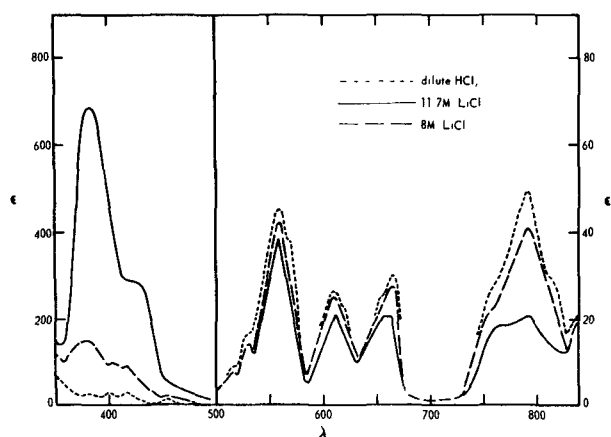


Figure 1. Absorption spectrum of neptunium(III) at various chloride concentrations

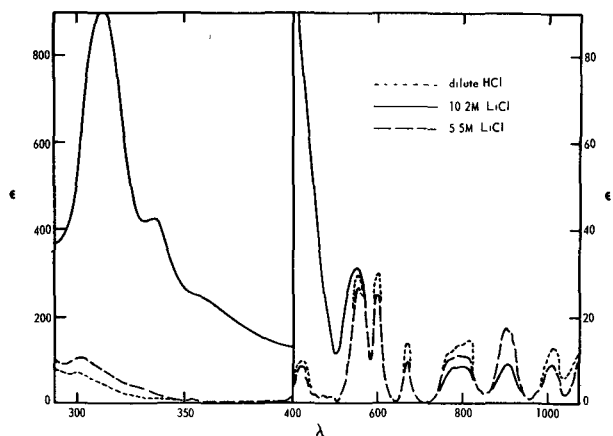


Figure 2. Absorption spectrum of plutonium(III) at various chloride concentrations

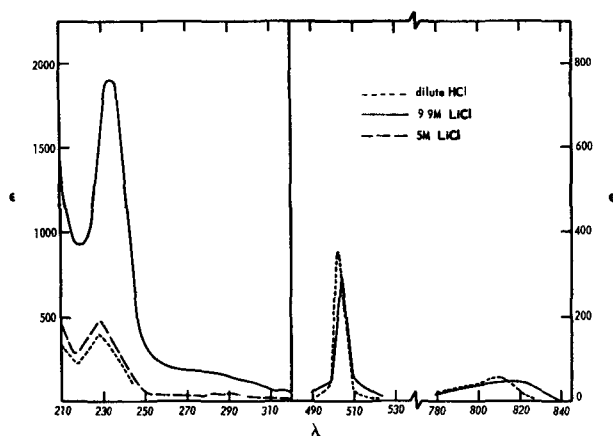


Figure 3. Absorption spectrum of americium(III) at various chloride concentrations

*Transcurium elements.* Information on these elements is very scarce owing to their restricted availability, and most is qualitative. Anion exchange in concentrated hydrochloric acid solutions [19,21] shows a general increase in distribution coefficient with increasing atomic number, but some reversals take place. Isaac *et al.* [22] report a distribution coefficient between 100% TBP and 12M HCl of 0.073 for curium and 0.913 for californium, with probably still larger values for higher actinides. Anion exchange data again show an increase of distribution coefficients from plutonium to einsteinium in 10M LiCl.

#### Other halide complexes

Almost no work has been published on the halide complexes of the actinides other than chloride. Shiloh and Marcus [4,6] found spectral changes in bromide solutions. The data show that bromide complexes are weaker than chloride complexes. No complex formation with iodide ion was observed spectrophotometrically. The appreciably higher solubility of americium and curium than that of the lanthanides in fluoride solutions indicates some complex formation [23].

Thiocyanate solutions of  $U^{III}$  are extremely unstable. Their brownish-yellow colour (compared with grey for uncomplexed  $U^{III}$  and red for the chloride and bromide complexes) suggests a shift of the main bands to shorter wavelengths. No work on neptunium thiocyanate complexing has been reported. Surls [24] measured the relative elution positions of the transuranic elements and found a decrease of the distribution coefficients on Dowex-50 and complex formation in solution with decreasing atomic number. The results with anion exchangers, however, show no definite correlation between distribution coefficient and atomic number. Two groups can be seen, the first (Pu, Am, and Cm) with lower distribution coefficients, the second (Bk to Fm) with values higher by a factor of 2. Lebedev and Yakovlev [25] concluded from cation exchange measurements that the species  $M(SCN)^{2+}$ ,  $M(SCN)_3$  and  $M(SCN)_4^-$  were formed in solution, where M is  $Am^{3+}$ ,  $Cm^{3+}$ .

#### Nitrate complexes

*Uranium and Neptunium.* It has been found impossible to prepare  $U^{III}$  [4] and  $Np^{III}$  [26] in nitrate solutions. *Plutonium.* Plutonium(III) is not readily oxidised in nitrate solutions, and with a holding reductant like ferrous sulphamate can be kept indefinitely in not too acid solutions. Controversial statements, however, have been made on its stability in nitric acid. Martin, Ockenden and Foreman [27] attributed the differences to the different extracting solvents used. Spectrophotometrically controlled experiments [28] showed that  $Pu^{III}$  could not be extracted by TIOA from  $LiNO_3$  solutions because of its rapid oxidation. Shevchenko, Timoshev and Volkova [29] studied the formation of plutonium nitrate complexes by TBP extraction and found that the species  $PuNO_3^{2+}$ ,  $Pu(NO_3)_2^+$  and  $Pu(NO_3)_3$  are formed in the aqueous phase. Data

obtained for Pu<sup>III</sup> at tracer concentrations without definite evidence for the absence of other oxidation states should be taken with reserve.

**Americium.** No difficulties with oxidation states are encountered with americium and higher actinides, the 3+ state being the most stable. Stability of complexes has been studied by a number of authors. Lebedev, Piroshkov and Yakovlev [30] used cation exchange at ionic strength of 1.0 and found the species Am(NO<sub>3</sub>)<sup>2+</sup>. The same species was found by Peppard [11].

The spectrum of americium in concentrated LiNO<sub>3</sub> and TIOA-NO<sub>3</sub> solutions has been measured by Givon and Marcus [31]. In aqueous 8M LiNO<sub>3</sub>, the 503 mμ band shifts to 505 mμ and decreases in intensity by a factor of about 2, while a new shoulder appears at 513 mμ. In the amine solutions, only a shoulder remains at 505 mμ, the main peak being at 513 mμ, and a subsidiary peak appears at 519 mμ. The peak at 800 mμ also changes its shape and a small peak at 457 mμ grows by a factor of 5. These appreciable changes in the spectrum indicate the formation of a new species in the organic phase. Tracer distribution experiments [32] showed a second power dependence on amine concentration, indicating the formation of the species (R<sub>3</sub>NH)<sub>2</sub>Am(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub> or (R<sub>3</sub>NHNO<sub>3</sub>)... (R<sub>3</sub>NH)Am(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. The anion exchange absorption of americium from nitric acid is very small [33]. However, sorption from low acid-high nitrate media is appreciable [32, 34, 35, 36, 37], depending on the acidity of the solutions [38].

**Higher Actinides.** Anion exchange [32, 36] and extraction with long chain amines [32] and TBP [39] have been applied to the elements from curium to einsteinium. The distribution coefficients with TBP and TIOA were found to increase with atomic number from americium to einsteinium. Those for the anion exchange vary little between curium and einsteinium and are considerably lower than for americium, making efficient separation of the latter from the higher actinides possible.

#### Other inorganic ligands

U<sup>III</sup> has been produced in sulfuric acid [4] and studied spectrophotometrically. Contrary to its behaviour in halide solutions, where the band shifts from 522 mμ to longer wavelengths at high halide concentrations, it is shifted in sulfuric acid towards the violet, to 488 mμ, while the 897 mμ band decreases in intensity. The spectral changes start at 2M sulfuric acid, much lower than with the halides, indicating stronger complex formation. This is also indicated by polarographic results for the uranium(III)-uranium(IV) couple [40]. No detailed information on the complexing of neptunium(III) in sulfate solutions could be found. Plutonium(III) is complexed by sulfate ions, and it has been estimated [41] that the association constants are similar to those of cerium(III).

The stability of the sulfate complexes of americium and curium has been measured at tracer concentrations by the cation exchange method [30]. Spectrophotometric measurements did not reveal new bands

for plutonium and americium sulfate complexes, but for curium the double band at 375 mμ splits to give a third peak at 371 mμ [20].

There is some qualitative evidence from spectrophotometric and electromigration experiments that carbonate complexes of plutonium [42] and americium are formed. Uranium(III) forms a black precipitate in potassium carbonate solutions [4].

#### Organic ligands: general

Most work on the complexes of the actinides with carboxylate ligands has been done at tracer concentrations. There is no published information on complexes of U<sup>III</sup> and Np<sup>III</sup> with carboxylic acid ligands. Spectrophotometric studies have, however, been made of plutonium(III) in 20% potassium oxalate, and show considerable spectral changes, but also ready oxidation [42, 43]. The solubility of plutonium [44] and americium [30] oxalates in oxalate solutions has also been measured and the stability of the complexes deduced.

#### Alphahydroxyisobutyrate

A considerable amount of work has been done on the α-hydroxyisobutyrate complexes of the actinides, since this ligand has proved to be admirably suitable for separation of the actinides by elution from a cation exchange column. Choppin and Odenheimer [45] and Dedov *et al.* [46] measured the stability of the americium and curium complexes. Their results are in fair agreement. Information on the higher actinides is only qualitative, obtained mainly from the separation factors, and an increase in complex formation with increasing atomic number [47, 48] is found. Distribution experiments with both a cation and an anion exchanger [49] indicated that, at 0.25M ligand concentration at pH 4.6, about 80% of the californium is present as an anionic complex, most probably Cf(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CHOHCOO)<sub>4</sub><sup>-</sup>, the rest being in the form of neutral or cationic species. If the ligand is considered as bidentate, the tetraligated species will be octa-coordinated. A coordination number of eight has often been ascribed to the lanthanide cations. For these, the relative stability of the complexes was found to vary [50] continuously with the atomic number, indicating that the main factor governing complex stability is the (crystalline) ionic radius. Ligand field effects, expected to be small in any case, seem to contribute negligibly to the relative stability of these complexes. The same is expected to be the case with the trivalent actinides, the stability constants measured being very roughly the same as those of lanthanides with the same ionic radius.

#### Oxalate

The stability of the plutonium complexes has been studied by Gel'man [44, 51] using the cation exchange method with a 1M NH<sub>4</sub>Cl medium and the solubility method. The di-, tri- and tetra-oxalate species and a tetrahydrogen oxalate complex were found. Similar

results have been reported with concentrated potassium oxalate solutions [52].

Americium complexes have also been studied extensively by the same methods [30, 53, 54]. Mono-, di- and tri-oxalate complexes have been found. Data for curium are also available [30]. From the data it is clear that strong complexes are formed by plutonium, americium and curium, but the disagreement on the species present and their stability constants indicate that the complexes beyond di-oxalate must be treated with reserve.

## EDTA

Mainly cation exchange has been used to study the complexes with EDTA. Foreman and Smith [55] found  $\text{PuY}^-$ , while Moskvina and co-workers [56] report both  $\text{PuY}^-$  and  $\text{PuHY}$  in a 1M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  medium, in which medium the stability of  $\text{AmY}^-$  and  $\text{AmHY}$  has been determined [53]. Fuger's [57, 58] data for the mono-EDTA-complexes from americium to berkelium are in fair agreement with Moskvina's, and their figures agree well with the empirical formula [58]  $\log \beta_1 = 0.0645 Z^{1.24}$ , where  $Z$  is the atomic number. A polarographic study showed that neptunium(III) also forms the mono-EDTA-complex [59].

## Other carboxylic acids

Complexes of acetate, glycollate and thioglycollate ligands with americium and curium have been studied by Grenthe [60, 61], using the cation exchange method in a 0.5M perchlorate medium.

Tartrate complexes of americium and curium have been studied only qualitatively, by cation exchange elution. The  $\text{Pu}^{\text{III}}$  citrate complex has been found to be anionic [42]. Americium tartrate and citrate complexes have been studied [62] at unit ionic strength and the species  $\text{AmCit}$ ,  $\text{AmCit}_2^-$ ,  $\text{Am}(\text{H}_2\text{Cit})_3$ ,  $\text{AmTar}_2^-$  and  $\text{AmHTar}_2$  were found.

## SEPARATION METHODS

### Cation exchange methods

Since early years, reagents that have been found useful for the mutual separation of lanthanides by elution from a cation exchange column have also been applied to the mutual separation of the trivalent actinides. Lactate and citrate [21] solutions have been used by Thompson, Harvey, Choppin and Seaborg. The reagent 20% ethanol-12.5M HCl has also been used to separate the actinides from one another, yielding good separation of americium, curium and berkelium and the group of the higher elements californium to mendelevium [21]. The most promising eluant found to date is  $\alpha$ -hydroxyisobutyrate, which has been widely used since 1956 [47, 48, 63, 64, 65]. This is indeed the only reagent actually used for separating the heaviest actinides [64]. The mean separation factor for neighbouring light lanthanides is about 1.7, and the same value has also been found for the neighbouring actinides (Table 2).

Table 2. Separation factors relative to Cm. with  $\alpha$ -hydroxyisobutyrate on Dowex 50X12

Ce	3.5		
Nd	2.1		
Pm	1.2		
Sm	0.71		
Eu	0.39	Am	1.4
Gd	0.28	Cm	1.00
Tb	0.14	Bk	0.45
Dy	0.08	Cf	0.20
Ho	0.055	Es	0.13
Er	0.037	Fm	0.07
Tm	0.026	Md	0.05

The table shows, however, that no group separation of the lanthanides and actinides may be effected with this reagent. The heaviest actinides, californium and above, can, however, be eluted ahead of the fission product lanthanide contaminations, i.e., the elements lighter than europium. Comparison of the formation constants in aqueous solutions with the separation factors shows no direct correlation. An estimate of the stabilities of the solution species of americium and curium in 0.5M ligand solution leads to a separation factor of 1.2 between them, if the constants for the exchange and resin species are assumed to be the same compared with an observed factor of 1.4. It seems that the explanation of the high separation factor must lie in the composition of the complexes in the resin. For example, Holm [49] deduces from the slope of log distribution coefficient versus log ligand concentration that at 0.25M ligand concentration, the composition in the resin phase is 40%  $\text{CfX}^{2+}$ -60%  $\text{CfX}_2^+$ , and in the solution 20%  $\text{CfX}_3$ -80%  $\text{CfX}_4^-$ . The method, however, is not very accurate. Consistent values for the stability constants of the higher actinides should be available before more definite evaluation of the separation can be made.

### Solvent extraction methods: organic phosphorus compounds

The use of tributylphosphate for purification of uranium and plutonium was one of the most important advances in chemistry in the atomic energy field. In later years, a search has been made for better extractants, and much work has been done by Peppard and co-workers in investigating numerous organic phosphorus compounds [11, 66]. Separation factors depend strongly on the medium, and, therefore, again, as in the cation exchange method with  $\alpha$ -hydroxyisobutyrate, no straightforward correlation between complex formation in the aqueous phase and the separation factor exists. Separation between americium and curium is usually not very good, e.g., in 1.5M HDEHP-0.23M HCl the factor is 1.3, whereas in 0.75M HDEHP-0.22M TEHP-0.25M HCl the separation factor between curium and californium is 47. The best extractants used to date are HDEHP and HEH $\phi$ P. The species formed in the organic phase are usually of the type  $\text{M}^{\text{III}}[\text{H}(\text{DEHP})_2]_3$ . Baybarz [67]

used extraction by HEH $\phi$ P as a separation method, and found a steady increase in distribution factors from americium to fermium. Separation factors between two neighbours range from 1.3 to 3.3 except for the pair Bk–Cm, where the factor is 30. This reagent may therefore serve to separate the americium and curium group from the group of higher actinides.

The same reagents have also been used in reversed phase chromatography, which is easier from the experimental point of view than multistage solvent extraction. Kooi *et al.* [68] separated americium plus curium, berkelium and californium with separation factors of about 1.5. Hulet [69] separated americium from curium by oxidizing the former to the hexavalent state.

The extraction properties of the lanthanide and actinide ions with dialkylphosphates or phosphonates can be modified by synergism, using a neutral trialkylphosphate or phosphine oxide. Zangen [70] has shown that whereas the extraction of americium and curium may be thus enhanced by a factor of 3–5, like that of the lighter lanthanides, the lanthanides heavier than gadolinium do not show synergistic enhancement of extraction. This is explained by the possibility that the larger cations (radius  $\geq 0.94$  Å) may exhibit a co-ordination number of 8 (6 co-ordination sites being taken up by 3 bidentate acid phosphates, 2 by the synergist), which is not possible in the case of the smaller lanthanide cations. Though no definite information is available concerning the size of the actinide cations from berkelium and above, it is expected that they are sufficiently large to have a coordination number of 8 (see previous discussion on  $\alpha$ -hydroxyisobutyrate complexes) and therefore also show synergistic enhancement of extraction.

Separation factors, though considerable for the individual actinides, do not permit the group separation of actinides from lanthanides. Nor is it expected that the synergistic effect will be helpful in this respect.

The use of extraction with TBP for separation of the actinides depends strongly on complex formation with anions in the aqueous phase. The anion exchange data for LiNO<sub>3</sub> solutions [32] show small differences only in the stability constants of the nitrate complexes of the elements from curium to einsteinium, and it is therefore expected that extraction from nitrate (HNO<sub>3</sub>) solutions will not be effective for separation of the actinides, as indeed found by Best, Hesford, and McKay [39]. The anion exchange data for LiCl solutions [9], on the other hand, show a large increase in complex stability between Cm and (Bk, Cf) and it is therefore expected that extraction with TBP from concentrated chloride (HCl) solutions could effect separation. Indeed, Isaac *et al.* [22] found a separation factor of 12.4 between curium and californium. The actinides heavier than californium were found to be extracted at least as well as this element, and hence also to be separable from curium. No information is available concerning berkelium, but from the anion exchange data it can be expected to be separable from curium with a factor of about 4.

#### Anion exchange and amine extraction

An important advance has been achieved in the processing of the actinides from irradiated plutonium, americium or curium, by using concentrated lithium chloride solutions for the group separation of the actinides from the lanthanides. This may be effected both by using an anion exchange column or by extraction with a long chain tertiary amine hydrochloride, diluted with a suitable hydrocarbon diluent [15, 16]. The anion exchange method has been used successfully for separations in a number of laboratories. The work on amine extraction has recently been summarized [71]. Separation factors of 100 were found between the least extracted actinide, curium, and the best extracted lanthanide, europium. This separation factor is about 50 in the anion exchange method. Extraction is, however, sensitive to acidity in the aqueous phase and to a number of contaminant anions [71]. A part of the LiCl may be exchanged for AlCl<sub>3</sub> [71] or CaCl<sub>2</sub> [14].

Anion exchange or amine extraction in chloride solutions can also be used for separations within the trivalent actinide group, yielding three groups: Am+Cm, Bk and Cf+Es+Fm. In practice, the berkelium is usually contaminated either with curium or californium, and is often lost in a fraction containing the major portion of another actinide. It has been found most useful in processing runs to separate berkelium before all the other actinides by oxidizing it in nitric acid solution with bromate, and to extract it in the tetravalent state with diethylhexylphosphate.

On the other hand, anion exchange in concentrated LiNO<sub>3</sub> solution is unable to effect group separations, but makes separation of americium from the higher actinides possible [32, 36, 37]. The separation factor depends on the acidity, which should be as low as possible [38]; discrepancies between various data [32, 36] are probably due to slight variations in the acidity of the solutions. Separation of the elements beyond curium is impossible because of the similarity of the distribution coefficients. An odd-even effect [32] has been observed for the actinides, though not as pronounced as for the lanthanides or in the anion exchange of actinides in LiCl [9] and NH<sub>4</sub>CNS [24].

Amine extraction shows continuously increasing distribution coefficients for Am, Cm, Cf and Es [32], with no reversals.

An alternative to the use of lithium nitrate is the use of aluminium nitrate in column elutions. Separation and distribution coefficients of the actinides are similar to those obtained in LiNO<sub>3</sub> at equal nitrate normality. A good Am–Cm separation has been obtained in this medium [72]. Still another alternative is the use of alcoholic nitric acid, in particular 0.01–1M HNO<sub>3</sub>–CH<sub>3</sub>OH mixtures [73, 74], which is a much more convenient eluant than the viscous solutions containing non-volatile metallic nitrates. Separation factors of about 3 are obtained between Am–Cm, and Cm–Cf, and this, therefore, provides a good method for the difficult Am–Cm separation. Here again, the results for the actinides parallel those for the lanthanides.

Concentrated thiocyanate solutions have also been

used to effect a group separation between the lanthanides and some of the actinides [75]. Large quantities of americium can thus be separated, although the method has not been successful for mg quantities of curium, because of the decomposition of the reagent by the intense alpha radiation. Smaller quantities of curium may, however, be separated along with the americium from the lanthanides [24].

### CONCLUSIONS

The present state of our knowledge of the chemistry of the trivalent actinides in solution is mainly qualitative. The separation methods which have been proposed give information on the relative stability of the complexes involved. Often, however, even the predominant species are not known with certainty, quite apart from their stability constants. It is, therefore, premature to try to predict the feasibility of new separation methods from the available knowledge on

complex formation. Great efforts will have to be made to determine stability constants of complex ions with higher accuracy.

Research in recent years has brought about great advances in some of the separation steps in the isolation of the individual actinides. The group separation of the actinides from the lanthanides has been solved, utilizing anion exchange or amine extraction in concentrated chloride solutions [9, 71]. Separation of the heaviest actinides can be carried out effectively with  $\alpha$ -hydroxyisobutyrate elution from a cation exchange column [63]. The separation of americium, curium, berkelium and californium presents some difficulties. The former pair may be separated by anion exchange in concentrated nitrate solutions [32, 36]. The triad curium, berkelium and californium may be separated by chromatographic extraction with HDEHP or HEH $\phi$ P [68, 69] if the trivalent state only is utilized for the separation.

### REFERENCES

1. Kraus, K. A., et al., *Hydrolytic Behaviour of the Heavy Elements*, Proceedings of the First International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, P/731, Vol. 7, p. 245, United Nations (1956).
2. Kennedy, J. H., *Anal. Chem.*, **32**, 150 (1960).
3. Jørgensen, C. K., *Acta Chem. Scand.*, **10**, 1503 (1956).
4. Shiloh, M., Ph.D. Thesis, Hebrew University (1964); Shiloh, M., and Marcus, Y., Israel AEC Report IA-781 (1962).
5. Gel'man, A. D., Moskvina, A. I., Zaitsev, L. M., and Mefod'eva, M. P., *Complex Compounds of Transuranium Elements* (1961), English translation, Consultants Bureau, New York (1962).
6. Shiloh, M., and Marcus, Y., Israel AEC Report IA-924 (1964).
7. Ward, M., and Welch, G. A., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **2**, 395 (1956).
8. Marcus, Y., Israel AEC Report R-20 (1959); Nelson, F., Phillips, H. O., Kraus, K. A., and Marcus, Y., USAEC report ORNL 2584, p. 58 (1958).
9. Hulet, E. K., Gutmacher, R. G., and Coops, M. S., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **17**, 350 (1961).
10. Katz, J. J., and Seaborg, G. T., *The Chemistry of the Actinide Elements*, p. 305, Methuen, London (1957).
11. Peppard, D. F., Mason, G. W., and Hucher, I., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 881 (1962).
12. Grenthe, I., *Acta Chem. Scand.*, **16**, 2300 (1962).
13. Weigel, F., *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **294**, 294 (1958).
14. Fuger, J., Institut Interuniversitaire des Sciences Nucléaires, Annual Report 1960 (NP-10336).
15. Moore, F. L., *Anal. Chem.*, **33**, 748 (1961).
16. Baybarz, R. D., and Weaver, B., USAEC report ORNL 3185 (1961).
17. Duyckaerts, G., Université de Liège, 9th trimestrial report (1963).
18. Diamond, R. M., Street, K., and Seaborg, G. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1461 (1954).
19. Choppin, G. R., and Chethman-Strode, A., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **15**, 377 (1960); Choppin, G. R., and Dinius, R. H., *Inorg. Chem.*, **1**, 140 (1962).
20. Carnall, W. I. and Fields P. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4445 (1959).
21. Thompson, S. G., Harvey, B. G., Choppin, G. R., and Seaborg, G. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 6229 (1954).
22. Isaac, N. M., Wilkins, J. W., and Fields, P. R., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **15**, 151 (1960).
23. Thompson, S. G., Morgan, L. O., James, R. A., and Perlman, I., *N.N.E.S.*, Vol. IV, 14B p. 1339 (1949).
24. Surls, J. P., Jr., USAEC report UCRL-3209 (1956); Surls, J. P., and Choppin, G. R., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **4**, 62 (1957).
25. Lebedev, I. A., and Yakovlev, G. N., *Radiokhimiya*, **4**, 304 (1962).
26. Givon, M., and Marcus, Y., Israel AEC Semi-Annual Report IA-775, p. 61 (1962).
27. Martin, B., Ockenden, D. W., and Foreman, J. K., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **21**, 94 (1961).
28. Marcus, Y., and Givon, M., Israel AEC Semi-Annual Report IA-726, p. 66 (1961).
29. Shevchenko, W. B., Timoshev, W. G., and Volkova, A. A., *Atomnaya Energiya*, **6**, 427 (1959).
30. Levedev, I. A., Piroshkov, S. V., and Yakovlev, G. N., *Radiokhimiya*, **2**, 549 (1960).
31. Givon, M., and Marcus, Y., Israel AEC Semi-Annual Report IA-822, p. 66 (1962).
32. Marcus, Y., Givon, M., and Choppin, G. R., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 1457 (1963).
33. Buchanan, R. F., and Fanis, J. P., UNESCO Conference on Use of Radioisotopes in Physical Sciences and Industry, Paper RIC-173, Copenhagen (1960).
34. Marcus, Y., and Nelson, P., *J. Phys. Chem.*, **63**, 77 (1959).
35. Marcus, Y., and Abrahamer, I., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **22**, 141 (1961).
36. Adar, S., Sjöblom, R. K., Barnes, R. F., Fields, P. R., Hulet, E. K., and Wilson, H. D., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 447 (1963).
37. Lloyd, H. H., and Leuze, R. E., USAEC report CF-60-3-23 (1960).
38. Marcus, Y., and Givon, M., to be published in *J. Phys. Chem.*
39. Best, G. F., Hesford, E., and McKay, H. A. C., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **12**, 136 (1959).
40. Heal, H. G., *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 1 (1949).

41. Rabideau, S. W., Asprey, L. B., Keenan, T. K., and Newton, T. W., *Recent Advances in the Basic Chemistry of Plutonium, Americium and Curium*, P/2247, Vol. 28, p. 361, United Nations (1958).
42. Moskvín, A. I., Diss. Moscow (1957); Cf. Ref. [5], p. 32.
43. Gel'man, A. D., and Moskvín, A. I., *Atomnaya Energiya*, 3, 314 (1957).
44. Gel'man, A. D., Matorina, N. N., and Moskvín, A. I., *Atomnaya Energiya*, 3, 308 (1959).
45. Choppin, G. R., and Odenheimer, B. G., USAEC report UCRL-3515 (1956).
46. Dedov, V. B., Lebedev, I. A., Ryuzhov, M. N., Trukhlyayev, P. S., and Yakovlev, G. N., *Radiokhimiya*, 3, 701 (1961).
47. Smith, H. L., and Hoffman, D. C., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 3, 243 (1956).
48. Milstead, J., and Beadle, A. B., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 3, 248 (1956).
49. Holm, L. W., Choppin, G. R., and Moy, D., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 19, 251 (1961).
50. Choppin, G. R., and Chopoorian, J. A., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 22, 97 (1962).
51. Gel'man, A. D., Matorina, N. N., and Moskvín, A. I., *Atomnaya Energiya*, 4, 52 (1958).
52. Fomin, V. V., Vorob'ev, S. P., and Andeeva, M. A., *Atomnaya Energiya*, 4, 57 (1958).
53. Mosevin, A. I., Khalturin, G. V., and Gel'man, A. D., *Radiokhimiya*, 1, 141 (1959).
54. Lebedev, I. A., Pirozhkov, S. V., Razbitnoi, V. M., and Yakovlev, G. N., *Radiokhimiya*, 2, 301 (1960).
55. Foreman, J. K., and Smith, I. D., *J. Chem. Soc.*, 1752 (1957).
56. Moskvín, A. I., and Artyukhin, P. I., *Zhur. Neorg. Khim.*, 4, 591 (1959); Gel'man, A. D., Moskvín, A. I., and Artyukhin, P. I., *Atomnaya Energiya*, 7, 162 (1959).
57. Fuger, J., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 5, 332 (1958).
58. Fuger, J., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 18, 263 (1961).
59. Jenkins, E. N., UKAEA report AERE C/R 2721 (1958).
60. Grenthe, I., *Acta Chem. Scand.*, 16, 1695 (1962).
61. Grenthe, I., *Acta Chem. Scand.*, 17, 1814 (1963).
62. Moskvín, A. I., Khalturin, G. V., and Gel'man, A. D., *Radiokhimiya*, 4, 162 (1962).
63. Choppin, G. R., Harvey, B. G., and Thompson, S. G., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 2, 66 (1956).
64. Gatti, R. C., Phillips, L., Sikkeland, T., Muga, M. L., and Thompson, S. G., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 11, 251 (1959).
65. Choppin, G. R., and Silva, R. J., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 3, 153 (1956).
66. Peppard, D. F., Mason, G. W., Driscoll, W. T., and McCarty, S., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 12, 141 (1959).
67. Baybarz, R. D., *Nucl. Sci. Eng.*, 17, 463 (1963).
68. Kooi, J., private communication (1963), Givon, M., unpublished result (1963).
69. Hulet, E. K., Kjeller Report KR-56 (1963).
70. Zangen, M. J., *Inorg. Nucl. Chem.*, 25, 1051 (1963).
71. Baybarz, R. D., Weaver, B. S., and Kinser, H. B., *Nucl. Sci. Eng.*, 17, 457 (1963).
72. Kraak, W., and Kroebel, R., private communication (1964).
73. Hines, J., Wahlgren, H. A., and Lawless, F., *Proceedings of Gatlinburg Conference on Analytical Chemistry in Nuclear Science*, p. 247 (1962).
74. Faris, I. P., and Warton, J. W., *Anal. Chem.* 34, 1077 (1962).
75. Keeman, T. K., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 20, 185 (1961).

## ABSTRACT—RÉSUMÉ—АБНОТАЦІЯ—RESUMEN

A/819 Israël

### La chimie des actinides trivalents en solutions aqueuses et leur extraction

par Y. Marcus et al.

L'irradiation du plutonium dans un réacteur, comme combustible ou comme cible, produit finalement des actinides, outre des produits de fission. Les premiers peuvent à leur tour être irradiés pour donner des actinides encore plus élevés, qui se prêtent à certaines utilisations pratiques, par exemple le curium comme source de chaleur dans les satellites, la californium comme source de neutrons. L'extraction et la purification de ces éléments exigent qu'on soit familiarisé avec leur chimie.

Les éléments transplutoniens se rencontrent surtout à l'état trivalent et leurs propriétés chimiques sont analogues à celles des lanthanides. Pourtant, ce n'est que tout dernièrement qu'a été étudiée en détail la chimie des deux groupes en solutions aqueuses convenant aux procédés de séparation. L'échange d'ions et l'extraction par solvant avec des esters phosphates acides, des acides hydroxy-carboxyliques et des solutions concentrées de chlorures et nitrates jouent un

rôle important dans la séparation des actinides les uns des autres ou d'autres éléments.

Une étude de la chimie des actinides dans ces milieux et des milieux apparentés montre comment les propriétés de ces systèmes complexes contribuent aux processus de séparation et de récupération.

La séparation des actinides par élution, par exemple avec l'acide alpha-hydroxy-isobutyrique, à partir d'un échangeur de cations s'effectue de façon analogue à la séparation des lanthanides. D'ailleurs, ce procédé a été le seul à permettre l'identification chimique des actinides les plus lourds. Les facteurs de séparation pour les éléments avoisinants sont modérément élevés (1,6). Ces éléments forment des complexes qui comptent jusqu'à quatre ligandes de chélation bidentés et les complexes anioniques formés ont une coordinence de huit. La stabilité relative des complexes actinides et lanthanides avec ces ligandes et avec des ligandes apparentés pourrait être reliée à des propriétés comme les rayons ioniques des cristaux. Les effets de champ du ligande ne paraissent pas présenter d'importance.

Un procédé concurrentiel pour la séparation des actinides les uns des autres consiste à les extraire (par exemple selon la méthode de chromatographie à phase renversée) par un ester phosphate acide comme le



di-(2-éthylhexyl)phosphate. Les facteurs de séparation (2,5) sont encore plus grands que dans le procédé précédent. Les complexes formés ont généralement trois ligandes esters dimères, mais des complications surgissent dans certains systèmes. L'action synergique de réactifs tels que le TBP peut élever les coefficients de partage et la séparation mutuelle. Les coordinences de ces complexes actinides sont apparemment de six ou huit.

Les procédés décrits plus haut ne permettent pas de séparer les actinides des lanthanides présents en tant que produits de fission dans les solutions de réaction. Cette séparation peut être accomplie par échange d'anions ou par extraction par amine dans des solutions de chlorure de lithium à faible acidité. Cela indique qu'il se forme des complexes anioniques, mais les mesures spectrophotométriques exécutées dans notre laboratoire sur les actinides trivalents légers de l'uranium à l'américium montrent que seuls les complexes cationiques faibles sont actifs du point de vue spectroscopique, comme le prouve l'apparition de nouveaux pics.

Une bonne séparation, par échange d'anions, de l'américium et du curium peut être obtenue avec le nitrate de lithium plutôt qu'avec le chlorure. Le comportement des actinides lourds aussi a été comparé dans notre laboratoire avec l'effet inhabituel du nombre atomique pair-impair montré par les lanthanides; certains renseignements sur l'état électronique de ces ions ont été ainsi obtenus.

En conclusion, quoique certains procédés de séparation utilisent les états d'oxydation différents des actinides pour obtenir une séparation efficace (par exemple de l'américium(VI) et du berkélium(IV)), la clef de leur extraction demeure dans la connaissance du comportement de l'état trivalent en solutions aqueuses.

A/819 Израиль

## Химия трехвалентных актинидов в водных растворах и их извлечение

И. Маркус *et al.*

При облучении плутония в реакторе в виде топлива или мишени наряду с продуктами деления, по-видимому, образуются также элементы актинидной группы. При дальнейшем облучении этих последних образуются высшие актиниды, которые могут найти практическое применение. Например, кюрий используется в качестве источника тепла в спутниках, калифорний — в качестве нейтронного источника и др. Извлечение и очистка этих материалов требует хорошего знания их химии.

Трансплутониевые элементы встречаются главным образом в трехвалентном состоянии и имеют химические свойства, подобные лантанидам. Однако химия обеих групп в виде водных

растворов, необходимых для процессов разделения, детально изучена совсем недавно. Важную роль в разделении актинидных элементов друг от друга и от других элементов играют процессы ионного обмена и экстракции растворителем с использованием кислых фосфатных эфиров, гидроксикарбоновых кислот и концентрированных хлоридных и нитратных растворов.

Обзор химии актинидов в этих и аналогичных средах показывает, что свойства этих комплексных систем способствуют процессам разделения и извлечения.

Разделение актинидов путем элюирования, например, -гидроксизомасляной кислотой из катионообменника аналогично разделению лантанидов. Действительно, этот процесс был единственным, который позволял химически идентифицировать самые тяжелые полученные актиниды. Коэффициенты разделения соседних элементов сравнительно высокие (1,6). Эти элементы образуют комплексы с четырьмя двухзубчатыми хелатными лигандами, а образующиеся анионные комплексы принадлежат к числу октокоординатных. Относительную стабильность актинидных и лантанидных комплексов с этими и другими лигандами можно сопоставить, например, с такими свойствами, как радиусы кристаллических ионов. Влияние лигандного поля, по-видимому, не имеет важного значения.

Конкурирующим процессом взаимного разделения актинидов является их извлечение (например, в обратной фазе хроматографии) при помощи кислого фосфатного эфира, например ди-(2-этилгексил)фосфата. Коэффициент разделения (2,5) даже выше, чем в описанном процессе. Образующиеся комплексы вообще имеют три двумерные эфирные лиганды, но осложнения встречаются только в некоторых системах. Синэргистическое действие реагентов, например трибутилфосфата, может привести к увеличению коэффициентов распределения и взаимного разделения. Эти актинидные комплексы имеют, по-видимому, координационные числа шесть или восемь.

Названные процессы непригодны для разделения актинидов от лантанидов, присутствующих в технологических растворах в виде продуктов деления. Это можно сделать при помощи анионного обмена или экстракции аминами из концентрированных растворов хлористого лития с небольшой кислотностью. Это свидетельствует о том, что образуются анионные комплексы; но спектрофотометрические измерения в лаборатории авторов на более легких трехвалентных актинидах, уране и америции, показали, что только слабые катионные комплексы активны в спектроскопическом отношении, о чем свидетельствует появление новых пиков.

Хорошего разделения америция и кюрия при помощи анионного обмена можно достичь

скорее с нитратом лития, чем с хлоридом. В лаборатории авторов проводилось также сравнение поведения более тяжелых актинидов с необычными эффектами элементов с четно-нечетными атомными номерами, причем была получена информация по электронным состояниям этих ионов.

В заключение авторы отмечают, что, хотя для достижения эффективного разделения в некоторых процессах используются различные состояния окисления актинидов, например, америций (VI) и берклий (IV), ключ к их извлечению находится все же в изучении поведения трехвалентного состояния в водных растворах.

A/819 Israel

### La química de los actínidos trivalentes en solución acuosa y su recuperación

por Y. Marcus et al.

En definitiva, la irradiación de plutonio en un reactor, sea como combustible o como blanco, produce elementos actínidos además de productos de fisión. Los primeros pueden irradiarse a su vez para obtener actínidos más elevados, que tienen algunas aplicaciones prácticas, por ejemplo, el curio, como fuente de calor en los satélites, y el californio, como fuente neutrónica. La recuperación y la purificación de estos elementos exigen un conocimiento detallado de su química.

Los elementos transplutónicos se presentan sobre todo en forma trivalente y poseen propiedades químicas análogas a las de los lantánidos. Sin embargo, la química de ambos grupos en solución acuosa, útil para los procesos de separación, sólo se ha estudiado en detalle en fecha reciente. El intercambio iónico y la extracción por disolventes utilizando ésto res fosfóricos ácidos, ácidos hidroxicarboxílicos y soluciones concentradas de cloruros y nitratos, desempeñan papeles importantes en la separación de los actínidos entre sí y de otros elementos.

El examen de la química de los actínidos en estos medios y en otros afines muestra cómo las propiedades de estos sistemas complejos contribuyen a los procesos de separación y de recuperación.

La separación de los actínidos por elución, por ejemplo, con ácido alfa-hidroxiisobutírico, de un intercambiador catiónico, se desarrolla paralelamente a la

separación de los lantánidos. En efecto, este procedimiento fue el único que permitió identificar químicamente los actínidos más pesados. Los factores de separación para los elementos vecinos son moderadamente elevados (1, 6). Estos elementos forman complejos con hasta cuatro ligandos bidentados, y los complejos aniónicos obtenidos son octacoordinados. La estabilidad relativa de los complejos actínidos y lantánidos con estos ligandos y otros afines podría relacionarse con propiedades tales como los radios iónicos de los cristales. Los efectos de campo del ligando no parecen tener mayor importancia.

Un proceso competitivo para la separación mutua de los actínidos es su extracción (por ejemplo, en el método de cromatografía en fase inversa) mediante un éster como el ácido bi(2-etilhexilo)fosfórico. Los factores de separación (2, 5) son aún más elevados que en el procedimiento anterior. Los complejos formados tienen por lo general tres ligandos de ésteres diméricos pero surgen complicaciones en ciertos sistemas. La acción sinérgica de los reactivos, tales como el fosfato de tributilo puede acentuar los coeficientes de distribución y la separación mutua. Estos complejos actínidos tienen, según parece, números de coordinación de seis u ocho.

Los procedimientos anteriores no permiten separar los actínidos de los lantánidos presentes como productos de fisión en las soluciones de reacción. Esa separación puede lograrse por intercambio aniónico o por extracción mediante aminas a partir de soluciones concentradas de cloruro de litio de escasa acidez. Esto indica que se forman complejos aniónicos, pero las mediciones espectrofotométricas realizadas en nuestro laboratorio con los actínidos trivalentes más ligeros (uranio a americio) muestran que sólo los complejos catiónicos débiles son activos desde el punto de vista espectroscópico, como prueba la aparición de nuevos picos.

Con nitrato de litio, mejor que con el cloruro, puede obtenerse una buena separación del americio y del curio por intercambio aniónico. Asimismo, se ha comparado en este laboratorio el comportamiento de los actínidos más pesados con el efecto poco corriente del número atómico par-impar que presentan los lantánidos, y se han obtenido ciertos datos sobre el estado electrónico de estos iones.

En conclusión, aunque en algunos procedimientos de separación se aprovechan los diferentes estados de oxidación de los actínidos para lograr una separación eficaz (por ejemplo, del americio(VI) y del berkelio(IV), la clave de su recuperación radica en el conocimiento de las propiedades de la forma trivalente en solución acuosa.

## Fuel reprocessing (II)

Chairman: K. D. B. Johnson (United Kingdom)

Paper P/798 (presented by T. Ishihara)  
Paper P/250 (presented by R. C. Vogel)  
Paper P/251 (presented by L. Burris, Jr.)

*(It was agreed that these papers should be discussed together.)*

### DISCUSSION

R. C. VOGEL (United States of America): With reference to paper P/798, why does the addition of  $\text{CeO}_2$  result in enhanced decontamination?

I should also like to ask how the chlorination-distillation processing of large quantities of irradiated uranium dioxide might be carried out.

T. ISHIHARA (Japan): Dilution by inactive cerium may be one reason for the enhanced decontamination. We are now trying to ascertain whether there are other reasons for this phenomenon.

As to your second question, I should like to point out that, so far, our experiments have been carried out on a scale of 1-4 grams. We are now planning to carry them out on a 100-gram scale. As we are trying to process plutonium fuel, which involves a criticality problem, we think it may be sufficient to use a scale of several hundred grams. For fuels requiring a greater scale-up, I cannot say anything definite.

V. N. PRUSSAKOV (USSR): Are any methods other than those mentioned in paper P/798 being studied for the removal of uranium from beds of sodium chloride?

What material is used to construct the equipment employed in the process you described?

T. ISHIHARA (Japan): The only method we use apart from the one described is an aqueous process.

The equipment is of quartz. For the 100-gram scale work we are going to use stainless steel equipment.

D. D. SOKOLOV (USSR): With reference to paper P/250, I should like to ask what material is used in the apparatus in which  $\text{PuF}_6$  and  $\text{UF}_6$  are treated with  $\text{H}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ . Can the reaction  $\text{PuF}_6 + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PuO}_2 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}$  for the complete removal of the fluoride be carried out in one step?

R. C. VOGEL (United States of America): For the conversion of  $\text{UF}_6$  into  $\text{UO}_2$  by  $\text{H}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ , I believe the apparatus was made of Monel. We have not yet investigated this step when mixtures of  $\text{UF}_6$  and  $\text{PuF}_6$  or  $\text{PuF}_6$  alone are used, but we intend to do so. As to your second question, we believe that it may be possible to carry out the reaction in one step, but we have not yet investigated the  $\text{PuF}_6$  reaction in fluidized beds.

V. N. PRUSSAKOV (USSR): How is it proposed to recover plutonium by the fluorination system used in the Oak Ridge National Laboratory?

Will plutonium recovery be substantially altered by the burn-up of fuel in the fluoride volatility process used in the Argonne National Laboratory?

R. C. VOGEL (United States of America): Plutonium hexafluoride can be removed from fused salts by fluorination of the fused salt. It is intended to use this process at the Oak Ridge National Laboratory. On the other hand, particularly since the reaction is slow, it is expected that corrosion will be a problem. However, a small amount of work is being done on a process in which small drops of the fused salt fall through a fluorine atmosphere, but the results are not yet available.

With reference to your second question, since only inorganic reagents are involved and these are insensitive to the irradiation level, we do not expect plutonium recovery to be affected by the burn-up.

J. RYDBERG (Sweden): Is the fluid-bed fluoride process carried out batch-wise or continuously? If batch-wise, are you considering the possibility of carrying out a continuous process?

R. C. VOGEL (United States of America): The fluidized bed fluoride volatility processes have, so far, been carried out only on a batch basis. The execution of the processes on a continuous basis may be considered in future. However, the fluidized bed process for the production of 5000 tons of  $\text{UF}_6$  per year from ore concentrates is carried out on a continuous basis at Metropolis, Illinois.

J. SCHMETS (Belgium): I should like to comment on some results on the reprocessing of oxides by volatilization recently obtained in Belgium under a programme of the European Atomic Energy Community. After studying five different cycles we chose the following procedure.

The mixed oxide is subjected successively to oxidation, hydrofluorination and fluorination in a fluidized bed. The final purification of plutonium and its conversion into oxide is carried out in molten salts.

Oxidation is effected in air at temperatures ranging from  $450^\circ\text{C}$  to  $550^\circ\text{C}$ . The latter temperature is necessary when the concentration of plutonium dioxide reaches 20%. In order to simulate operating conditions, the oxidation process is also carried out with sintered mixtures of  $\text{UO}_2$  and "fissium", some of which have been subjected to thermal treatment

similar to that in the reactor. The presence of the fissium has a beneficial effect on the behaviour of the fluidized bed: reaction takes place without causing any rise of temperature such as that observed when sintered  $\text{UO}_2$ , without fissium, is oxidized.

Hydrofluorination of a mixture of  $\text{U}_3\text{O}_8$  powder and fissium in a fluid bed proceeds smoothly at  $450^\circ\text{C}$  without giving rise to mass transfer, contrary to what is observed in similar reactions with  $\text{UO}_2$  of the same particle-size distribution. Hydrofluorination prior to fluorination permits conversion into  $\text{UF}_6$  in reduced exothermic conditions.

Hexafluorides of uranium and of plutonium can be formed simultaneously by the use of fluorine only, or successively by the use of chlorine trifluoride and then fluorine.

Tests have shown that fluorination of mixtures of  $\text{UO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{UF}_4$  and fissium fluoride was carried out without difficulty with yields above 99.7%.

The prior separation of  $\text{UF}_6$  can be effected by using  $\text{ClF}_3$ . This gives a yield of  $\text{UF}_6$  which is as high as that obtained when fluorine is used. In this case there is a residue consisting of  $\text{PuF}_4$  and fission products. The process has the advantage that it is carried out at a low temperature and is only slightly exothermic. In addition, the plutonium concentrate obtained can be treated in compact vessels and thus the technological procedure is facilitated.

However, with a high plutonium content of about 20%, the complete separation of uranium by volatilization becomes more difficult. Despite the fact that a total separation is not required for fuel element fabrication, a system is now being studied which would not only permit plutonium to be separated but would also allow it to be converted into the dioxide, which is, so to speak, the primary material. In this process the uranium and plutonium fluorides are absorbed in a bath of molten chlorides. Under the action of chemical agents containing oxygen, the plutonium precipitates as  $\text{PuO}_2$ . Stoichiometric  $\text{UO}_2$  can also be recovered by subsequent electrolysis.

The extremely simple techniques used and the new method of treating plutonium suggest that fluorination will be applied initially to ceramics in the following cases: (a) uranium-enriched or plutonium-enriched fuels coming from power stations located at a considerable distance from conventional reprocessing plants; and (b) fast reactor fuel.

D. D. SOKOLOV (USSR): I have two questions on paper P/251. First, how many times is it possible to return irradiated U-Pu alloy to produce fuel elements? Secondly, is it possible that, after the alloy has been recirculated three or four times, its physical and mechanical properties would deteriorate due to the accumulation of fission products particularly zirconium and niobium?

L. BURRIS, Jr. (United States of America): A small fraction of the elements in question is removed in the small sidestream of material which is known as skull material, i.e., the residue remaining in a melt-refining

crucible. This material is processed separately so as to recover the uranium and also to remove the noble fission products and eliminate them from the fuel cycle. At equilibrium, the amounts of these noble metal fission products introduced by fission are equal to the amounts removed in reclaiming and purifying the skull material. Zirconium is present in the initial fuel material at a concentration much below its equilibrium value. Therefore, its concentration will build up towards its equilibrium concentration as the fuel is reused in the reactor. The presence of these fission products as alloying elements in the fuel helps to reduce radiation damage to the fuel.

G. R. HALL (United Kingdom): You have explained the reasons for developing pyrometallurgical processes and have mentioned that one advantage would be lower processing costs. I should therefore like to ask if you have compared the cost of reprocessing in the EBR-II melt-refining plant with the estimated cost when an aqueous process is used for similar fuels. If so, what would the saving in cost amount to, taking into account, in particular, the savings on the fuel inventory?

L. BURRIS, Jr. (United States of America): The cost of processing EBR-II fuel by melt refining was not compared with the estimated cost when an aqueous process is used. Only 30 kg of EBR-II fuel need be processed per week when the reactor is operating at its full rated power of 20 MW(e). This processing rate is only a small fraction of the processing rate of which the facility is capable. The purpose of the facility is to obtain economic data, as well as engineering performance data, which can be used to determine the feasibility and cost of processing fuel from large-scale power reactors by pyrometallurgical methods.

The processing costs for a hypothetical 1000 MW(e) fast breeder reactor fuelled with metal, oxide and carbide fuels have been computed and it was found that pyrometallurgical processes would be economically advantageous with metal fuels. They would, however, have little advantage, if any, with oxide and carbide fuels for which fluoride volatility processes might be better. However, since fast reactor fuels are still being developed, pyrometallurgical schemes for oxide and carbide fuels are being investigated. The economic data obtained in the above-mentioned study are not available but I believe the saving in cost effected by processing metal fuels pyrometallurgically was 0.1 to 0.2 mills/kWh.

B. F. WARNER (United Kingdom): Would the relative reprocessing costs of the three methods mentioned remain the same in the case of a major power programme, e.g., a programme in which 5000–10000 MW(e) are generated?

L. BURRIS, Jr. (United States of America): The relative costs of the three processing methods would undoubtedly change with throughputs equivalent to the generation of 5000–10000 MW(e). However, on such a scale, even small cost savings would amount to a considerable sum of money every year.

K. D. B. JOHNSON (Chairman): At Technical Session 2.6\* participants from several countries stressed the savings in the cost of reprocessing which accrue from the large-scale use of solvent extraction processes. At Technical Session 3.8\*\* considerations concerning the transport of fuel and the cost of transport led to the conclusion that it was economically desirable to transport fuel surprisingly long distances to a large central reprocessing plant. Would any of the authors who have presented papers care to say whether they think the dry processes can be competitive in those circumstances?

L. BURRIS, Jr. (United States of America): There are several reasons why dry processes should be able to compete very well with aqueous processes. First, the problem of transporting high burn-up fuels in which the burn-up was very rapid has not been solved. Severe problems may be encountered in the shipment of these fuels. Secondly, their high radiation levels will create or, at least, aggravate problems relating to radiation damage, which are at present encountered with organic solvents at relatively low radiation levels. In the dry processes inorganic materials are used, which are relatively insensitive to radiation damage. Thirdly, the radiations from isotopes of the fissionable and fertile materials will necessitate some degree of remote refabrication regardless of the degree of fission product removal achieved. Thus there is less need for the complete removal of fission products. Fourthly, it is desirable to process the fast reactor fuels, which have relatively high burn-ups, as rapidly as possible to avoid excessive fuel inventory changes. Further advantages of the dry processes are the elimination or minimization of chemical conversions, the lessening of criticality problems because of the absence of aqueous and organic moderators, and the direct production of dry wastes.

M. LEVENSON (United States of America): With regard to the apparent discrepancy between the direct relation between the size of a plant and costs, referred to at the present session, and the conclusion reached at Technical Session 2.6 that the cost was reduced as the size of the plant increased, it should be noted that the two cases are quite different. The latter conclusion is justified when slightly enriched fuel is used but it cannot be taken for granted for highly enriched or fast reactor fuel. When the fuel contains as much as 20% plutonium, criticality is a limiting factor in determining the size of the plant, particularly in an aqueous process. In this case an increase in size would simply mean building several plants on one site, but they would not be "larger" plants in the sense in which the word is used to describe plants using slightly enriched fuel.

J. SCHMETS (Belgium): I agree with Dr. Burris and Dr. Vogel with regard to the competitiveness of dry reprocessing compared with aqueous reprocessing. I

should like to stress that the transport problem is a long way from being completely solved, particularly for very long fuel elements such as those used for power reactors operating with  $\text{UO}_2$ . These involve the use of very heavy transport (a figure of 60–90 tons has been quoted at the present conference), which gives rise to road transport problems. In general the maximum load which may be conveyed by road, in exceptional cases, amounts to 30 or 35 tons, which requires a container of 20–22 tons. The cost problem would not be solved by cutting up the fuel elements on the site of the reactor or increasing the number of journeys. The transport of high-activity fuels from the core of fast reactors would give rise to a similar situation. Furthermore, in many cases reactors are located a long way from large aqueous reprocessing plants or separated from them by the sea or other obstacles and this necessitates considerable expenditure on hoisting gear at the places of trans-shipment and also entails mixed transport costs (road, railway, sea) which are by no means negligible.

K. SADDINGTON (United Kingdom): Do the authors of the papers on non-aqueous reprocessing methods think that those methods will replace aqueous reprocessing methods for slightly or highly enriched metal or oxide-carbide fuels and, if so, when is this likely to happen?

R. C. VOGEL (United States of America): The objective of the United States programme on the fluoride volatility process is to supply a relatively firm flowsheet for oxide fuels by 1967. It is hoped that industrial groups will then carefully evaluate it with a view to its application. The introduction of carbide fuels is thought to be simple since oxidation of the carbides leads directly to the process for oxides now being developed.

L. BURRIS, Jr. (United States of America): In reply to Dr. Saddington I should like to add that the pyrometallurgical processes are, in general, being developed for the highly enriched fuels used in fast power reactors. Thus it is not likely that they will be used until the 1980s when it is expected that large fast-breeder power reactors will come into use. At present, when fuels for fast reactors are unspecified, general methods of processing metal, oxide and carbide fuels are being developed. I would add that the EBR-II Fuel Cycle Facility is very flexible, and it is intended to use it to demonstrate a number of pyrometallurgical processes. On the other hand, the AIROX process was developed by Atomic International for slightly enriched as well as highly enriched fuels. The cost estimates show that this process has an economic advantage over aqueous processes even for slightly enriched fuels. However, no plans have been made for the large-scale use of this process.

Paper P/609 (presented by S. Ahrland)

#### DISCUSSION

Y. MARCUS (Israel): Has it, in fact, been demon-

\* This volume.

\*\* Vol. 13 these Proceedings.

strated that in the actual processing conditions foreseen, inorganic cation exchangers would have advantages over resinous cation exchangers in regard to thermal and radiation stability?

S. AHRLAND (Sweden): Inorganic ion exchangers are certainly superior to organic ones as far as radiation and thermal stability are concerned. This is the main reason why we try to use them.

I. GAL (Yugoslavia): I think the superiority of inorganic exchangers from the point of view of radiation stability was clearly shown in a paper presented by Dr. Amphlett from the United Kingdom at the Second Geneva Conference.\*

N. E. BREZHNEVA (USSR): How many adsorption and desorption cycles can take place in one column with an inorganic ion exchanger?

S. AHRLAND (Sweden): We have been able to use the same column of zirconium phosphate for several sorptions and elutions and have found no perceptible change in its properties.

L. BAETSLE (Belgium): We have studied the use of zirconium phosphate for recovery of caesium from reprocessing concentrates but found that a straightforward separation seemed to be very difficult except after dilution by a factor of four. We prefer, therefore, to use ferrocyanide molybdate as an ion exchanger for caesium separation. Certainly, for analytical caesium separations, zirconium phosphate seems to be a good material, but in the presence of large sodium, iron and magnesium concentrations its performance is rather poor.

S. AHRLAND (Sweden): We have not encountered any serious difficulty in sorbing  $\text{Cs}^+$  on to zirconium phosphate in the presence, for example, of  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  or  $\text{Ce}^{3+}$ .

Paper P/348 (presented by G. N. Yakovlev)

#### DISCUSSION

B. F. WARNER (United Kingdom): Did any problem arise as a result of the precipitation of solids when the acidity of the highly active waste solution was reduced to  $\text{pH}=1$ ? Was  $\text{PO}_4^{3-}$  ion present following TBP extraction?

G. N. YAKOVLEV (USSR): We have studied the complex formation of americium with  $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$  ions, but we do not use phosphoric acid in americium recovery processes.

A. S. KERTES (Israel): Were any experiments carried out on the extractability of actinides and lanthanides by trioctylamine from aqueous thiocyanate media?

G. N. YAKOVLEV (USSR): The extraction of actinides and lanthanides from ammonium thiocyanate

solutions with trioctylamine solutions in various solvents has been studied very intensively in recent years. The group separation coefficients are close to those obtained in extraction from lithium chloride solutions.

M. A. MANDIL (United Arab Republic): In the paper you have shown the third-power dependence upon the solvent concentration, which is in agreement with the findings for similar solvents in dilute solutions and tracer work. Do you think that this power of dependence would be in any way contingent upon the concentration of the species extracted, especially at high concentrations?

G. N. YAKOVLEV (USSR): We have studied the extraction of americium and curium with 20 neutral phosphoro-organic extractants, and also with a considerable number of acid organic phosphates, particularly from nitric acid solutions. With low concentrations of the elements studied, and with a nitrate ion concentration within the range of 0.01M to 1.5M, the third-power dependence on the concentration of the extractant was always observed. The solvent has a considerable effect on the degree of extraction, especially for acid extractants.

We have not studied equilibria of high concentrations of extracted elements, and I know of no published data on this subject. In principle, we should expect a decrease in the distribution coefficients at high concentrations of actinides, as a result of saturation of the extractant. Thus it is obvious that the third-power dependence on the concentration of the extractant will not apply in these circumstances.

Paper P/819 (presented by Y. Marcus)

#### DISCUSSION

J. RYDBERG (Sweden): Could not the unusually high distribution coefficient for the adsorption of americium on Dowex-1 in 5M  $\text{LiNO}_3$  be due to the formation of some americium(IV)? It is known that americium(IV) has a stronger tendency to form complexes than americium(III). Thus some americium(IV) may be adsorbed on the resin, even if its concentration in the aqueous phase is too low to be detected.

Y. MARCUS (Israel): Americium(IV) is very unstable in aqueous solutions, and is not expected to be stable on an anion exchange resin. Spectrophotometry was used to check the oxidation states of americium in solution eluted from the resin, and on the resin itself, and we found only the bands of  $\text{Am}^{\text{III}}$ . An uneven variation of the distribution coefficients with atomic number was found not only for the actinides, but also for the lanthanides.

Paper P/252 (presented by R. E. Tomlinson)

#### DISCUSSION

L. BAETSLE (Belgium): Do you consider that the CSREX process has been fully developed and can be used for fission product recovery?

\* Amphlett, C. B., *Synthetic Inorganic Ion Exchangers and Their Applications in Atomic Energy*, Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, P/271, vol. 28, p. 17, United Nations (1958).

R. E. TOMLINSON (United States of America): As I indicated in the paper, there is a problem of solvent stability involving the reaction of nitrous acid with the substituted phenols. This problem has not yet been solved. We are designing our processing equipment in such a way that the CSREX process may, but need not, be used, depending on the results of future developments.

Y. SOUSSELIER (France): Are fission products transported in separate railway wagons or in wagons forming part of an ordinary train?

R. E. TOMLINSON (United States of America): In wagons forming part of an ordinary train, but the train has to travel to its destination without making any intermediate stops.

B. F. WARNER (United Kingdom): In estimating the cost of producing fission products was any allowance made for savings effected in waste disposal operations?

R. E. TOMLINSON (United States of America): The costs quoted did not take into account any potential reduction in waste storage costs.

L. THIRIET (France): What depreciation periods and interest rates served as a basis for calculating the cost price mentioned in the paper?

R. E. TOMLINSON (United States of America): Standard USAEC formulae were used in the calculation. In these formulae different rates are used for different portions of the plant. The plant buildings are amortized in about fifteen years, while the process equipment is amortized in eight to ten years.

B. F. WARNER (United Kingdom): At Windscale we store our highly active waste as an acid solution in stainless steel tanks and are able to achieve very low costs and storage volumes, e.g., only 20–40 litres per tonne of uranium. Our experimental approach to fission product recovery is based on precipitation techniques for caesium and strontium which leave the volume of highly active wastes unchanged; thus we pay no penalty in respect of waste storage costs.

N. E. BREZHNEVA (USSR): I am glad that the United States has begun to use the extraction process for the recovery of large quantities of isotopes. The extraction process of isotope separation, used in the Soviet Union, was described in paper P/2295 presented at the Second Geneva Conference in 1958;\* and in paper P/512\*\* submitted to the present conference an extraction process for complete isolation of strontium by salicylaldoxime is described. In the United States, it is intended to use di(2-ethylhexyl) phosphoric acid

for extracting strontium. We too have studied this method.

I should like to know what success has been achieved in the United States in fully isolating strontium by extraction and caesium by adsorption with zeolites from waste solutions. I should also like to ask if your programme provides for the removal of europium.

R. E. TOMLINSON (United States of America): In our waste management programme we must achieve a 95 % removal of  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{90}\text{Sr}$ . We expect that the solvent extraction and zeolite processes will remove at least that amount, in fact, probably about 99 %. Our programme makes no specific provision for the removal of europium.

N. E. BREZHNEVA (USSR): In the United States, a 95 % recovery of strontium and caesium is considered sufficient. This means that subsequent reprocessing of residual waste solutions will remain costly and difficult. It would seem advisable to increase the degree of recovery of caesium and strontium to 99.99 %.

R. E. TOMLINSON (United States of America): The Hanford Waste Management Programme is perhaps unique in that we now have on hand very large volumes of radioactive waste solutions containing very large quantities of inert chemical salts. These wastes are now stored underground in concrete tanks. This situation is not likely to be duplicated in the future. Our problem is to continue to store these radioactive materials safely at the minimum cost.

We have determined that the cheapest way for us to store these wastes indefinitely is to remove water from them and to store them as moist salt cakes in the existing concrete tanks. To do this, however, we must remove the heat-producing isotopes so that a reasonable temperature can be maintained. We have determined that 95 % removal of caesium and strontium is adequate after the short-lived isotopes have decayed to innocuous levels.

If we were to depend solely on radioactive decay to reduce caesium and strontium concentrations to innocuous levels, we would have to store the wastes under surveillance for about 800 years. The removal of 95 % of these materials might reduce the required surveillance period by 100 years. The increase of the removal efficiency to 99.99 % would, perhaps, reduce the surveillance period to 200 or 300 years. In our opinion, the difference between 300 and 700 years' surveillance is not significant. In any event, traces of transuranium elements are present and these materials would have to be stored for thousands of years. Thus the degree of recovery of caesium and strontium would not appreciably reduce the period of confinement. We therefore decided to remove only 95 % of the caesium and strontium solely on the grounds that that would be adequate to dissipate the heat of radioactive decay at a reasonable temperature in the moist salt cake.

\* Brezhneva, N. E., Levin, V. I., Korpusov, G. V., Manko, N. M., and Bogachova, E. K., *Isolation of Radioactive Fission Elements*, Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, P/2295, vol. 18, p. 219, United Nations (1958).

\*\* Vol. 14, these Proceedings.

## Compte rendu de la séance 2.7

### Traitement du combustible irradié (II)

Président: K. D. B. Johnson (Royaume-Uni)

Mémoire P/798 (présenté par T. Ishihara)

Mémoire P/250 (présenté par R. C. Vogel)

Mémoire P/251 (présenté par L. Burris, Jr.)

(Il a été convenu que ces mémoires seraient discutés ensemble.)

#### DISCUSSION

R. C. VOGEL (Etats-Unis d'Amérique): A propos du mémoire P/798, pourquoi l'addition de  $\text{CeO}_2$  conduit-elle à une meilleure décontamination ?

Je voudrais aussi demander comment pourrait se faire le traitement par distillation des chlorures de grandes quantités d'oxyde d'uranium irradié.

T. ISHIHARA (Japon): La dilution par le cérium inactif peut être l'une des raisons de la meilleure décontamination. Nous essayons de déterminer si ce phénomène est dû à d'autres causes.

En réponse à votre seconde question, je voudrais signaler que, jusqu'à présent, nos expériences ont été faites sur des quantités de 1 à 4 g. Nous envisageons maintenant de les faire à l'échelle de 100 g. Comme nous essayons de traiter du combustible au plutonium, qui pose un problème de criticité, nous pensons qu'il est suffisant de travailler sur quelques centaines de grammes. Pour les combustibles exigeant un traitement à plus grande échelle, je ne peux rien dire en précis.

V. N. PRUSSAKOV (URSS): Etudiez-vous d'autres méthodes que celles qui sont mentionnées dans le mémoire P/798 pour l'élimination de l'uranium des lits de chlorure de sodium ?

Quel est le matériau utilisé pour la construction de l'appareillage utilisé dans le procédé que vous avez décrit ?

T. ISHIHARA (Japon): La seule méthode que nous utilisons en dehors de celle qui est décrite est un procédé par voie aqueuse.

L'appareillage est en quartz. Pour les essais réalisés à l'échelle de 100 g, nous allons utiliser des appareils en acier inoxydable.

D. D. SOKOLOV (URSS): A propos du mémoire P/250, je voudrais demander quel matériau a été utilisé pour construire l'appareil dans lequel  $\text{PuF}_6$  et  $\text{UF}_6$  sont traités par  $\text{H}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . La réaction  $\text{PuF}_6 + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PuO}_2 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}$ , pour l'élimination complète du fluorure, peut-elle être réalisée en une seule étape ?

R. C. VOGEL (Etats-Unis d'Amérique): Dans le cas de la conversion de  $\text{UF}_6$  en  $\text{UO}_2$  par  $\text{H}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ , je

crois que l'équipement était en Monel. Nous n'avons pas encore étudié ce processus avec des mélanges de  $\text{UF}_6$  et de  $\text{PuF}_6$  ou avec  $\text{PuF}_6$  seul, mais nous avons l'intention de le faire. En réponse à votre seconde question, nous pensons qu'il est peut-être possible de réaliser la réaction en une seule étape, mais nous n'avons pas encore étudié la réaction avec  $\text{PuF}_6$  en lit fluidisé.

V. N. PRUSSAKOV (URSS): Comment envisagez-vous de récupérer le plutonium par la méthode de fluoration utilisée au Laboratoire national d'Oak Ridge ?

La récupération du plutonium sera-t-elle modifiée de façon notable par le taux de combustion du combustible, dans le procédé de volatilisation des fluorures utilisé au Laboratoire national d'Argonne ?

R. C. VOGEL (Etats-Unis d'Amérique): L'hexafluorure de plutonium peut être extrait des sels fondus par fluoration du sel fondu. C'est le procédé que nous pensons utiliser au Laboratoire national d'Oak Ridge. D'autre part, et en particulier à cause de la lenteur de la réaction, on peut s'attendre à ce que la corrosion pose des problèmes. Cependant, on étudie de façon limitée un procédé dans lequel de petites gouttes de sel fondu tombent dans une atmosphère de fluor, mais il n'y a pas encore de résultats disponibles.

En ce qui concerne votre seconde question, comme nous n'utilisons que des réactifs minéraux qui sont insensibles au niveau d'irradiation, nous ne nous attendons pas à ce que la récupération du plutonium soit modifiée par le taux de combustion.

J. RYDBERG (Suède): La procédé aux fluorures en lit fluidisé est-il réalisé de façon discontinue ou continue ? S'il est réalisé en discontinu, envisagez-vous la possibilité de réaliser un procédé en continu ?

R. C. VOGEL (Etats-Unis d'Amérique): Les procédés de volatilisation des fluorures en lit fluidisé n'ont, jusqu'à présent, été réalisés qu'en discontinu. La réalisation de ce procédé en continu sera peut-être envisagée à l'avenir. Cependant, le procédé en lit fluidisé pour la production de 5000 t d'hexafluorure d'uranium par an à partir de concentrés de minerai est réalisé en continu à Metropolis (Illinois).

J. SCHMETS (Belgique): Je voudrais dire quelques mots sur les résultats obtenus récemment en Belgique, dans le cadre d'un programme de la Communauté européenne de l'énergie atomique, et concernant le retraitement des oxydes par volatilisation. Après avoir



étudié cinq cycles différents nous avons choisi la méthode suivante:

L'oxyde mixte est soumis successivement à l'oxydation, à la fluoruration et à la fluoration en lit fluidisé. La purification finale du plutonium et sa conversion en oxyde sont réalisées en milieu de sels fondus.

L'oxydation est effectuée à l'air, à une température comprise entre 450 et 550°C. Cette dernière température est nécessaire quand la concentration de l'oxyde de plutonium atteint 20%. Afin de simuler les conditions de fonctionnement réel, l'oxydation est aussi réalisée avec des mélanges frittés de  $UO_2$  et de fissium, dont une partie a subi des traitements thermiques analogues à ce que donnerait un réacteur. La présence de fissium a un effet favorable sur le comportement du lit fluidisé: la réaction a lieu sans provoquer d'élévation de température du type observé quand on oxyde  $UO_2$  fritté, sans fissium.

La fluoruration d'un mélange de poudre de  $U_3O_8$  et de fissium en lit fluide donne une réaction régulière à 450°C, sans provoquer de transfert de masse, à l'inverse de ce que l'on observe dans le cas de réactions similaires avec  $UO_2$  ayant la même distribution de tailles de particules. La fluoruration avant la fluoration permet la conversion en  $UF_6$  dans des conditions de faible exothermicité.

Les hexafluorures d'uranium et de plutonium peuvent être formés simultanément en utilisant du fluor seul ou, successivement, en utilisant du trifluorure de chlore et ensuite du fluor.

Les essais ont montré que la fluoration des mélanges de  $UO_2F_2$ ,  $UF_4$  et de fluorure de fissium pouvait être réalisée sans difficultés avec des rendements dépassant 99,7%.

On peut séparer d'abord  $UF_6$  en utilisant  $ClF_3$ . Ceci donne un rendement en  $UF_6$  aussi élevé que celui obtenu avec le fluor. Dans ce cas il y a un résidu contenant  $PuF_4$  et les produits de fission. Ce procédé a l'avantage de pouvoir être réalisé à basse température et de n'être que légèrement exothermique. De plus, les concentrés de plutonium obtenus peuvent être traités dans des récipients compacts, ce qui facilite la technologie.

Cependant, avec une teneur élevée en plutonium, de l'ordre de 20%, la séparation complète de l'uranium par volatilisation devient plus difficile. Bien qu'une séparation totale ne soit pas exigée pour la fabrication des éléments combustibles, nous étudions un système qui permettrait non seulement de séparer du plutonium, mais aussi de le convertir en oxyde, qui constitue, pour ainsi dire, le matériau primaire. Dans ce procédé, les fluorures d'uranium et de plutonium sont absorbés dans un bain de chlorures fondus. Sous l'action d'agents chimiques contenant de l'oxygène, le plutonium précipite sous forme de  $PuO_2$ . On peut aussi récupérer  $UO_2$  stoechiométrique par électrolyse.

Les techniques extrêmement simples utilisées et la nouvelle méthode de traitement du plutonium suggèrent que la fluoration sera utilisée initialement pour les céramiques dans les cas suivants: a) combustibles enrichis à l'uranium ou au plutonium, venant de

centrales situées à de très grandes distances des usines de traitement classiques et b) combustibles des réacteurs rapides.

D. D. SOKOLOV (URSS): Je voudrais poser deux questions relatives au mémoire P/251. D'abord, combien de fois peut-on réutiliser l'alliage U-Pu irradié pour fabriquer des éléments combustibles? Deuxièmement, est-il possible que, l'alliage ayant été recyclé trois ou quatre fois, ses propriétés physiques et mécaniques soient moins bonnes en raison de l'accumulation des produits de fission, en particulier zirconium et niobium?

L. BURRIS, Jr. (Etats-Unis d'Amérique): Une petite fraction des éléments en question est extraite dans la petite dérivation de matériaux connue sous le nom de matériaux de calotte, c'est-à-dire le résidu qui reste dans un creuset de raffinage par fusion. Ce matériau est traité à part pour récupérer l'uranium et aussi pour éliminer les produits de fission nobles et les sortir du cycle de combustible. A l'équilibre, les quantités de ces produits de fission contenant les métaux nobles, introduites par la fission, sont égales aux quantités éliminées quand on récupère et purifie le matériau de la calotte. Le zirconium est présent dans le matériau combustible initial à une teneur très inférieure à la valeur d'équilibre. Par conséquent, sa concentration augmentera et tendra vers sa concentration d'équilibre avec la réutilisation du combustible dans le réacteur. La présence de ces produits de fission comme éléments d'alliage dans le combustible aide à limiter les dégâts par rayonnements dans le combustible.

G. R. HALL (Royaume-Uni): Vous avez expliqué les raisons qui poussent à mettre au point des procédés pyrométallurgiques et vous avez mentionné qu'un des avantages serait de conduire à des coûts de traitement plus faibles. Je voudrais donc vous demander si vous avez comparé le coût du traitement dans l'installation de raffinage par fusion d'EBR-II avec le coût estimé d'un procédé aqueux pour des combustibles analogues. Dans ce cas, quelle serait l'économie réalisée en tenant compte, en particulier, des économies sur l'inventaire en combustible?

L. BURRIS, Jr. (Etats-Unis d'Amérique): Le coût du traitement du combustible d'EBR-II par raffinage sous fusion n'a pas été comparé au coût estimé d'un procédé aqueux. Il n'y a que 30 kg de combustible EBR-II à traiter par semaine quand le réacteur fonctionne à sa puissance nominale maximale de 20 MW(e). Cette cadence de traitement ne représente qu'une faible fraction de la capacité de l'installation. Cette installation est destinée à donner des renseignements économiques, ainsi que des données sur les performances techniques, que l'on pourra utiliser pour déterminer les possibilités de réalisation et le coût du traitement de combustible irradié par ces méthodes pyrométallurgiques pour de grands réacteurs de puissance.

On a calculé les coûts de traitement pour un réacteur surgénérateur rapide hypothétique de 1000 MW(e), avec des combustibles métalliques et des combustibles d'oxyde ou de carbure, et on a trouvé que les procédés

pyrométallurgiques seraient économiquement avantageux pour les combustibles métalliques. Ils ne présenteraient cependant qu'un faible avantage, peut-être inexistant, dans le cas des combustibles d'oxyde et de carbure pour lesquels les procédés par volatilisation des fluorures peuvent être préférables. Cependant, comme les combustibles pour réacteurs rapides sont encore à l'étude, les méthodes pyrométallurgiques pour les combustibles d'oxyde et de carbure font l'objet d'études. Les données économiques obtenues dans l'étude mentionnée ci-dessus ne sont pas disponibles, mais je crois que l'économie réalisée en traitant des combustibles métalliques par des méthodes pyrométallurgiques est de 0,1 à 0,2 mill/kWh.

B. F. WARNER (Royaume-Uni): Les coûts relatifs de traitement par les trois méthodes mentionnées seraient-ils les mêmes dans le cas d'un important programme de production d'énergie, par exemple un programme portant sur 5000 à 10000 MW(e)?

L. BURRIS, Jr. (Etats-Unis d'Amérique): Les coûts relatifs des trois méthodes de traitement changeraient certainement avec des quantités traitées correspondant à la production de 5000 à 10000 MW(e). Cependant, à une telle échelle, même de petites économies représenteraient chaque année des sommes considérables.

K. D. B. JOHNSON (Président): A la séance technique 2. 6\* des participants de plusieurs pays ont insisté sur les économies dans les traitements chimiques que permet de réaliser l'utilisation à grande échelle des méthodes d'extraction par solvants. A la séance technique 3. 8\*\* les considérations relatives au transport du combustible et au coût du transport ont conduit à la conclusion qu'il était économiquement souhaitable de transporter le combustible sur des distances remarquablement longues jusqu'à une grande usine centrale de traitement. Certains des auteurs qui ont présenté des mémoires voudraient-ils nous dire s'ils pensent que les procédés par voie sèche peuvent être compétitifs dans ces circonstances?

L. BURRIS, Jr. (Etats-Unis d'Amérique): Il y a plusieurs raisons qui devraient permettre aux procédés par voie sèche d'être tout à fait compétitifs avec les procédés par voie aqueuse. Premièrement, le problème du transport des combustibles à taux de combustion élevé, pour lesquels la combustion a été très rapide, n'a pas été résolu. Des problèmes difficiles peuvent se poser pour le transport de ces combustibles. Deuxièmement, leur niveau de rayonnement élevé créera ou, tout au moins, aggravera les problèmes liés aux dégâts par irradiation, qui ne se posent actuellement pour les solvants organiques qu'à des niveaux de rayonnement relativement faibles. Dans les procédés par voie sèche on utilise des matières minérales, qui sont relativement insensibles aux rayonnements. Troisièmement, les rayonnements provenant des isotopes des matières fissiles et fertiles exigeront une

certaine part de fabrication à distance, quel que soit le degré d'extraction des produits de fission. Il n'est donc pas indispensable d'éliminer complètement les produits de fission. Quatrièmement, il est souhaitable de pouvoir traiter les combustibles des réacteurs rapides, qui ont des taux de combustion relativement élevés, aussi rapidement que possible pour éviter des variations excessives du stock de combustible. D'autres avantages des procédés par voie sèche sont l'élimination ou la limitation des transformations chimiques, la diminution de l'importance des problèmes de criticité en raison de l'absence de modérateurs aqueux ou organiques, et la production directe de déchets solides.

M. LEVENSON (Etats-Unis d'Amérique): En ce qui concerne la divergence apparente que présentent la relation directe entre la taille d'une usine et les coûts, signalée au cours de la présente séance, et la conclusion obtenue à la séance technique 2.6 selon laquelle le coût diminue quand la taille de l'usine augmente, il faut noter que les deux cas sont très différents. La dernière conclusion est justifiée pour des combustibles légèrement enrichis, mais on ne peut plus la considérer comme valable quand il s'agit de combustibles très enrichis ou de combustibles de réacteurs rapides. Quand le combustible contient jusqu'à 20 % de plutonium, la criticité est le facteur qui limite la taille de l'usine, particulièrement quand on utilise un procédé aqueux. Dans de cas une augmentation de la taille serait obtenue simplement par la construction de plusieurs usines sur le même site, mais ce ne seraient pas des usines «plus grandes» au sens utilisé quand on décrit des usines traitant des combustibles légèrement enrichis.

J. SCHMETS (Belgique): Je suis d'accord avec le Dr Burris et le Dr Vogel en ce qui concerne la compétitivité du traitement par voie sèche par rapport au traitement par voie aqueuse. Je voudrais insister sur le fait que le problème du transport est loin d'être entièrement résolu, en particulier dans le cas des éléments combustibles très longs tels que ceux qui sont utilisés dans les réacteurs de puissance chargés de  $UO_2$ . Ces combustibles nécessitent l'utilisation de moyens de transport très lourds (on a cité à la présente Conférence un chiffre de 60 à 90t), qui pose des problèmes pour le transport par route. En général, la charge maximale que l'on peut transporter par route, dans des cas exceptionnels, est de 30 à 35 t, ce qui exige un château de 20 à 22 t. Le découpage des éléments combustibles sur le site du réacteur ou l'augmentation du nombre de voyages ne résoudraient pas le problème des coûts. Le transport des combustibles de grande activité en provenance des cœurs de réacteurs rapides conduirait à une situation du même type. De plus, dans un grand nombre de cas, les réacteurs sont situés loin des grandes usines de traitement en phase aqueuse, ou en sont séparés par la mer ou par d'autres obstacles, ce qui nécessite des dépenses considérables en engins de manutention et de levage aux lieux de transbordement, et entraîne aussi des coûts de transport mixte (route, rail, mer) qui sont loin d'être négligeables.

\* Voir dans le présent volume.

\*\* Voir les présents Actes, vol. 13.

K. SADDINGTON (Royaume-Uni): Les auteurs des mémoires sur les méthodes de traitement non aqueux pensent-ils que ces méthodes remplaceront les méthodes aqueuses pour les combustibles légèrement enrichis ou très enrichis, en métal ou en oxyde ou carbure, et, le cas échéant, quand ce remplacement pourrait-il se produire?

R. C. VOGEL (Etats-Unis d'Amérique): Le but du programme des Etats-Unis portant sur le procédé de volatilisation des fluorures est d'obtenir en 1967 un schéma relativement définitif pour les combustibles en oxyde. On espère que les groupes industriels l'étudieront alors avec soin en vue de son utilisation. On pense que l'introduction des carbures ne posera pas de problèmes car l'oxydation des carbures conduit directement au procédé en cours de développement pour les oxydes.

L. BURRIS, Jr. (Etats-Unis d'Amérique): En réponse au Dr Saddington je voudrais ajouter que les procédés pyrométallurgiques sont, de façon générale, mis au point pour les combustibles très enrichis utilisés dans les réacteurs rapides de puissance. Il est donc probable qu'ils ne seront appliqués qu'à partir de 1980, époque à laquelle on pense que les grands réacteurs de puissance rapides surgénérateurs entreront en service. Pour le moment, les combustibles des réacteurs rapides n'étant pas définis, on met au point des méthodes générales de traitement pour les combustibles à base de métal, d'oxyde et de carbure. J'ajouterai que l'installation du cycle de combustible d'EBR-II est très souple et qu'il est prévu de l'utiliser pour essayer divers procédés pyrométallurgiques. D'autre part, le procédé AIROX a été mis au point par Atomic International pour des combustibles légèrement enrichis, aussi bien que pour des combustibles très enrichis. Les évaluations économiques montrent que ce procédé est économiquement avantageux par rapport aux procédés aqueux, même dans le cas des combustibles peu enrichis. Cependant, on n'envisage pas d'utiliser ce procédé à grande échelle.

Mémoire P/609 (présenté par S. Ahrland)

#### DISCUSSION

Y. MARCUS (Israël): A-t-il effectivement été démontré que dans les conditions de traitement réelles prévues les échangeurs de cations minéraux présenteront des avantages par rapport aux résines échangeuses de cations en ce qui concerne la stabilité thermique et la stabilité sous irradiation?

S. AHLAND (Suède): Les échangeurs d'ions minéraux sont certainement supérieurs aux échangeurs organiques en ce qui concerne la stabilité sous irradiation et la stabilité thermique. C'est la raison principale pour laquelle nous essayons de les utiliser.

I. GAL (Yougoslavie): Je crois que la supériorité des échangeurs minéraux au point de vue de la stabilité sous irradiation a été bien mise en évidence dans une communication présentée par le Dr Amphlett du

Royaume Uni à la deuxième Conférence de Genève\*.

N. E. BREZHNEVA (URSS): Combien de cycles d'adsorption et de désorption peuvent avoir lieu dans une colonne avec un échangeur d'ions minéral?

S. AHLAND (Suède): Nous avons pu utiliser la même colonne de phosphate de zirconium pour plusieurs sorptions et plusieurs éluions et n'avons pas observé de changement décelable de ses propriétés.

L. BAETSLE (Belgique): Nous avons étudié l'utilisation du phosphate de zirconium pour récupérer le césium des concentrés de traitement, mais nous avons observé qu'une séparation franche semblait très difficile, sauf après dilution dans le rapport quatre. Nous préférons donc utiliser le ferrocyanure molybdate comme échangeur d'ions pour la séparation du césium. Il est certain que pour des séparations analytiques du césium, le phosphate de zirconium semble être un bon matériau, mais en présence de concentrations importantes de sodium, de fer et de magnésium, ses performances sont assez médiocres.

S. AHLAND (Suède): Nous n'avons pas rencontré de difficultés sérieuses pour la sorption de Cs<sup>+</sup> sur du phosphate de zirconium en présence, par exemple, de Na<sup>+</sup>, Sr<sup>2+</sup> ou Ce<sup>3+</sup>.

Mémoire P/348 (présenté par G. N. Yakovlev)

#### DISCUSSION

B. F. WARNER (Royaume-Uni): Avez-vous eu à résoudre des problèmes résultant de la précipitation de solides quand l'acidité de la solution de déchets très actifs était ramenée à pH = 1? Y avait-il des ions PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> présents à la suite de l'extraction au TBP?

G. N. YAKOVLEV (URSS): Nous avons étudié la formation d'un complexe d'américium avec les ions H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>2+</sup>, mais nous n'utilisons pas d'acide phosphorique dans le procédé de récupération de l'américium.

A. S. KERTES (Israël): Avez-vous fait des expériences sur l'extraction des actinides et des lanthanides par la trioctylamine dans des milieux aqueux de thiocyanate?

G. N. YAKOVLEV (URSS): Nous avons étudié en détail au cours des dernières années l'extraction des actinides et des lanthanides de solutions de thiocyanate d'ammonium par des solutions de trioctylamine dans divers solvants. Les coefficients de séparation des groupes sont voisins de ceux obtenus par extraction à partir de solutions de chlorure de lithium.

M. A. MANDIL (République arabe unie): Vous avez indiqué dans votre mémoire une relation où la concentration du solvant figure à la troisième puissance, ce qui est en accord avec les résultats obtenus pour des solvants similaires en solutions diluées et pour des expériences à traceurs. Pensez-vous que cet exposant

\* Amphlett, C. B. *Les échangeurs d'ions minéraux synthétiques et leurs applications à l'énergie atomique*, Actes de la deuxième Conférence internationale sur l'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques, P/271, vol. 11, p. 205, Nations Unies (1958).

pourrait dépendre d'une façon quelconque de la concentration de l'espèce extraite, en particulier dans le cas des concentrations élevées ?

G. N. YAKOVLEV (URSS): Nous avons étudié l'extraction de l'américium et du curium avec 20 agents d'extraction organophosphoriques neutres, et aussi avec un nombre considérable de phosphates organiques acides, en particulier à partir de solutions nitriques. Pour de faibles concentrations des éléments étudiés, et avec une concentration en ion nitrate comprise entre 0,01M et 1,5M, la loi de la puissance trois par rapport à la concentration de l'agent d'extraction a toujours été observée. Le solvant a un effet considérable sur le degré d'extraction, surtout dans le cas des agents d'extraction acides.

Nous n'avons pas étudié les équilibres dans le cas des concentrations élevées des éléments extraits, et je ne connais pas de données publiées sur ce sujet. En principe, on s'attendrait à une diminution des coefficients de distribution pour des concentrations élevées d'actinides, par suite de la saturation de l'agent d'extraction. Il est donc évident que la loi de la puissance trois de la concentration de l'agent d'extraction ne s'appliquerait pas dans ces circonstances.

Mémoire P/819 (présenté par Y. Marcus)

#### DISCUSSION

J. RYDBERG (Suède): Le coefficient de distribution anormalement élevé pour l'adsorption de l'américium sur le Dowex-1 dans du  $\text{LiNO}_3$  5M pourrait-il être dû à la formation d'une certaine quantité d'américium (IV) ? On sait que l'américium(IV) a une tendance plus grande à former des complexes que l'américium (III). Ainsi une certaine quantité d'américium(IV) peut être adsorbée sur la résine, même si sa concentration dans la phase aqueuse est trop faible pour être détectée.

Y. MARCUS (Israël): L'américium(IV) est très instable en solution aqueuse, et on ne s'attend pas à ce qu'il soit stable sur une résine échangeuse d'anions. Nous avons vérifié par spectrophotométrie les états d'oxydation de l'américium dans la solution éluée de la résine, et sur la résine elle-même, et nous n'avons trouvé que les bandes de l'américium(III). Une variation inégale des coefficients de distribution en fonction du numéro atomique a été observée non seulement pour les actinides, mais aussi pour les lanthanides.

Mémoire P/252 (présenté par R. E. Tomlinson)

#### DISCUSSION

L. BAETSLE (Belgique): Estimez-vous que le procédé CSREX a été complètement mis au point et peut être utilisé pour la récupération des produits de fission ?

R. E. TOMLINSON (Etats-Unis d'Amérique): Comme je l'ai indiqué dans la communication, il y a un problème de stabilité du solvant concernant la réaction de l'acide nitreux sur les phénols substitués. Ce problème n'a pas encore été résolu. Nous concevons notre installation de traitement de façon à pouvoir utiliser

le procédé CSREX, mais sans que ce procédé soit indispensable, en attendant les résultats des développements futurs.

Y. SOUSSELIER (France): Les produits de fission sont-ils transportés dans des wagons de chemin de fer séparés ou dans des wagons faisant partie d'un convoi ordinaire ?

R. E. TOMLINSON (Etats-Unis d'Amérique): Dans des wagons faisant partie d'un convoi ordinaire, mais le train doit se rendre à sa destination sans aucun arrêt intermédiaire.

B. F. WARNER (Royaume-Uni): En estimant le coût de production des produits de fission, avez-vous tenu compte des économies réalisées dans les opérations d'élimination des déchets ?

R. E. TOMLINSON (Etats-Unis d'Amérique): Les coûts cités ne tiennent pas compte d'une réduction éventuelle des coûts de stockage des déchets.

L. Thiriet (France): Quelles sont les durées d'amortissement et quels sont les taux d'intérêt qui vous ont servi à calculer les prix de revient mentionnés dans votre mémoire ?

R. E. TOMLINSON (Etats-Unis d'Amérique): Les formules types de la USAEC ont été utilisées pour les calculs. Ces formules contiennent des taux différents pour différentes parties de l'installation. Les bâtiments sont amortis sur environ quinze ans, tandis que le matériel est amorti sur huit à dix ans.

B. F. WARNER (Royaume-Uni): A Windscale, nous stockons nos déchets très actifs sous forme de solution acide dans des cuves en acier inoxydable, et nous sommes parvenus à des prix et à des volumes de stockage très faibles, par exemple 20 à 40 l seulement par tonne d'uranium. Notre étude expérimentale de la récupération des produits de fission utilise des méthodes de précipitation pour le césium et le strontium ce qui ne modifie pas le volume des déchets très actifs; il n'y a donc pas de pénalité concernant les coûts de stockage des déchets.

N. E. BREZHNEVA (URSS): Je suis heureuse de voir que les Etats-Unis commencent à utiliser les procédés d'extraction pour récupérer de grandes quantités d'isotopes. Le procédé d'extraction pour la séparation des isotopes, utilisé en Union Soviétique, a été décrit dans le mémoire P/2295\* présenté à la deuxième Conférence de Genève en 1958, et dans le mémoire P/512\*\* présenté à la présente Conférence. On y décrit un procédé d'extraction pour la séparation complète du strontium par la salicylaldoxime. Aux Etats-Unis, il est prévu d'utiliser l'acide di(2-éthylhexyl) phosphorique pour extraire le strontium. Nous avons également étudié cette méthode.

Je voudrais savoir quels ont été les résultats obtenus

\* Brezhneva, N. E., Levine, V. I., Korpousov, G. V., Manko, N. M., et Bogatcheva, E. K., *Séparation des éléments de fission radioactifs*, Actes de la deuxième Conférence internationale sur l'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques, P/2295, vol. 8 p. 638, Nations Unies (1958).

\*\* Voir les présents Actes, vol. 14.

aux Etats-Unis pour la séparation complète du strontium par extraction et du césium par adsorption sur des zéolithes à partir des solutions de déchets. Je voudrais aussi vous demander si votre programme prévoit l'extraction de l'europium.

R. E. TOMLINSON (Etats-Unis d'Amérique): Dans notre programme de traitement des déchets nous devons obtenir l'extraction de 95 % du  $^{137}\text{Cs}$  et du  $^{90}\text{Sr}$ . Nous pensons que l'extraction par solvant et les procédés aux zéolithes élimineront au moins cette quantité et, en fait, probablement 99 % environ. Notre programme ne prévoit pas explicitement l'extraction de l'europium.

N. E. BREZHNEVA (URSS): Aux Etats-Unis, une récupération de 95 % du strontium et du césium est jugée suffisante. Ceci veut dire que le traitement ultérieur des solutions résiduelles de déchets restera coûteux et difficile. Il semblerait souhaitable de porter le degré de récupération du césium et du strontium à 99,99 %.

R. E. TOMLINSON (Etats-Unis d'Amérique): Le programme de traitement des déchets de Hanford est peut-être unique en ce sens que nous disposons actuellement de très grandes quantités de solutions de déchets radioactifs contenant des quantités considérables de sels chimiques inertes. Ces déchets sont actuellement stockés dans des cuves en béton souterraines. Il est peu probable que cette situation se reproduise à l'avenir. Notre problème est de continuer à stocker ces matériaux radioactifs de façon sûre au coût minimal.

Nous avons déterminé que la façon la plus économique pour nous de stocker ces déchets indéfiniment est d'en extraire l'eau et de les stocker sous forme de gâteaux de sels humides dans les cuves en béton existantes. Pour ce faire, cependant, nous devons extraire les isotopes générateurs de chaleur de façon à maintenir une température raisonnable. Nous avons déterminé que l'extraction de 95 % du césium et du strontium est suffisante, une fois que les isotopes à vie courte ont décré et atteint des niveaux ne présentant pas de danger.

Si nous voulions compter seulement sur la décroissance radioactive pour réduire les concentrations du césium et du strontium jusqu'à des niveaux ne présentant pas de danger, il faudrait stocker les déchets sous surveillance pendant 800 ans environ. L'extraction de 95 % de ces matériaux pourrait réduire la période de surveillance nécessaire de 100 ans. L'augmentation de l'efficacité d'extraction jusqu'à 99,99 % réduirait sans doute la période de surveillance à 200 ou 300 ans. A notre avis, la différence entre une surveillance de 300 ans et une surveillance de 700 ans n'est pas significative. De toute façon, il y a des traces d'éléments transuraniens, et ces matériaux devraient être stockés pendant des milliers d'années. Ainsi le degré d'extraction du césium et du strontium ne modifierait pas de façon appréciable la période de confinement. Nous avons donc décidé de n'extraire que 95 % du césium et du strontium uniquement parce que cette valeur serait suffisante pour que la dissipation de la chaleur de décroissance radioactive donne une température raisonnable dans le gâteau de sels humide.

## Протокол заседания 2.7

### Переработка ядерного топлива (III)

*Председатель:* К. Д. В. Джонсон (Соединенное Королевство)

Доклад P/798 (представил Т. Ишихара)

Доклад P/250 (представил Р. С. Фогель)

Доклад P/251 (представил Л. Буррис, мл.)

(Было принято решение о совместном обсуждении этих докладов)

### ДИСКУССИЯ

Р. С. ФОГЕЛЬ (США): По поводу доклада P/798 я хотел бы спросить, почему добавление  $\text{SeO}_2$  приводит к повышенной очистке?

Я хотел бы также спросить, как можно осуществлять обработку больших количеств облу-

ченной двуокиси урана путем хлорирования и дистилляции.

Т. ИШИХАРА (Япония): Разбавление неактивным церием может быть одной из причин повышенной очистки. Сейчас мы пытаемся определить другие причины этого явления.

Что касается Вашего второго вопроса, я хотел бы указать, что мы проводили наши эксперименты пока еще на количествах порядка 1—4 г. Сейчас мы планируем провести эксперименты на количествах порядка 100 г. Так как мы пытаемся перерабатывать плутониевое топливо, что связано с проблемой критичности, мы полагаем, что, вероятно, будут достаточными количества в несколько сотен граммов. Для случая, когда нужно перерабатывать большие

количества, я не могу сказать ничего определенного.

**В. Н. ПРУСАКОВ (СССР):** Изучаются ли какие-либо другие способы, помимо тех, которые упомянуты в докладе Р/798, для удаления урана из насадки хлористого натрия? Какой конструкционный материал используется для изготовления оборудования в описанном Вами процессе?

**Т. ИШИХАРА (Япония):** Единственным способом, который мы применяем, помимо описанного, является водный процесс.

Оборудование выполнено из кварца. Для экспериментов на 100-граммовых количествах мы собираемся использовать оборудование из нержавеющей стали.

**Д. Д. СОКОЛОВ (СССР):** По докладу Р/250 я хотел бы спросить, какой материал используется для изготовления аппаратуры, в которой  $\text{PuF}_6$  и  $\text{UF}_6$  обрабатываются  $\text{H}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Можно ли реакцию  $\text{PuF}_6 + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PuO}_2 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}$  осуществить за одну стадию при полном удалении фторида?

**Р. С. ФОГЕЛЬ (США):** При превращении  $\text{UF}_6$  в  $\text{UO}_2$  с помощью  $\text{H}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  материалом, из которого была сделана аппаратура, был, по моему мнению, металл. Мы еще не изучали эту стадию при использовании смеси  $\text{UF}_6$  и  $\text{PuF}_6$  или одного  $\text{PuF}_6$ , но собираемся это сделать. На Ваш второй вопрос можно сказать, что мы считаем возможным проведение этой реакции за одну стадию, но мы еще не изучали реакцию  $\text{PuF}_6$  в кипящих слоях.

**В. Н. ПРУСАКОВ (СССР):** Как предполагается извлекать плутоний в системе фторирования, применяемой в Окриджской национальной лаборатории?

Будет ли извлечение плутония существенно изменяться с увеличением выгорания топлива при переработке в процессе, основанном на летучести фторидов и применяемом в Аргоннской национальной лаборатории?

**Р. С. ФОГЕЛЬ (США):** Гексафторид плутония можно удалять из расплавленных солей путем фторирования расплавленной соли. Предполагается использовать этот процесс в Окриджской национальной лаборатории. С другой стороны, особенно в связи с тем, что реакция идет медленно, можно ожидать, что коррозия станет проблемой. Однако некоторая работа проводится по процессу, при котором небольшие капли расплавленной соли падают через атмосферу фтора, но результаты пока еще не получены.

На Ваш второй вопрос я могу сказать, что, поскольку в процессе участвуют только неорганические реагенты и они не чувствительны к уровню облучения, мы не ожидаем, что извлечение плутония изменится с увеличением выгорания топлива.

**Я. РИДБЕРГ (Швеция):** Осуществляется ли фторидный процесс с кипящим слоем периоди-

чески или непрерывно? Если периодически, то рассматриваете ли Вы возможность осуществления непрерывного процесса?

**Р. С. ФОГЕЛЬ (США):** До сих пор процессы с кипящим слоем с образованием летучих фторидов осуществлялись лишь периодически. Непрерывное осуществление этих процессов, вероятно, будет рассматриваться в будущем. Однако на заводе в Метрополисе, шт. Иллинойс, процесс с кипящим слоем для производства 5000 т  $\text{UF}_6$  в год из рудных концентратов осуществляется на непрерывной основе.

**Ж. ШМЕЦ (Бельгия):** Я хотел бы сделать несколько замечаний о некоторых результатах переработки окисей методом возгонки, полученных в последнее время при осуществлении программы Европейского сообщества по атомной энергии. После изучения пяти различных циклов мы выбрали следующую процедуру.

Смешанная окись последовательно подвергается окислению, гидрофторированию и фторированию в кипящем слое. Окончательная очистка плутония и превращение его в окись производится в расплавленных солях.

Окисление осуществляется на воздухе при температурах от 450 до 550°С. Последняя температура необходима, когда концентрация двуокиси плутония достигает 20%. Для имитации рабочих условий процесс окисления также осуществляется на спеченных смесях  $\text{UO}_2$  и «фиссиума», часть которых подвергалась термической обработке, подобной обработке в реакторе. Присутствие фиссиума оказывает благоприятное воздействие на поведение кипящего слоя: реакция проходит без резкого повышения температуры, как это наблюдается при окислении спеченной  $\text{UO}_2$  без применения фиссиума.

Гидрофторирование смеси порошка  $\text{U}_3\text{O}_8$  и фиссиума в кипящем слое происходит плавно при 450°С, без увеличения массопередачи в отличие от того, что наблюдается в случае подобных реакций с  $\text{UO}_2$  такого же гранулометрического состава. Гидрофторирование перед фторированием позволяет осуществить превращение в  $\text{UF}_6$  при пониженном выделении тепла.

Гексафториды урана и плутония могут образовываться одновременно при использовании одного фтора или последовательно при применении трифторида хлора и затем фтора.

Испытания показали, что фторирование смесей  $\text{UO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{UF}_4$  и фторида фиссиума проходит без затруднений с выходами свыше 99,7%.

Предварительное отделение  $\text{UF}_6$  можно осуществлять, используя  $\text{ClF}_3$ . Это дает такой же высокий выход  $\text{UF}_6$ , как и при использовании фтора. В этом случае имеется осадок, состоящий из  $\text{PuF}_4$  и продуктов деления. Процесс имеет то преимущество, что его можно осуществлять при низкой температуре и что он лишь слегка экзотермичен. Кроме того, полученный концентрат плутония можно обрабатывать в компактных сосудах, что упрощает технологию.

Однако при высоком содержании плутония

(около 20%) полное отделение урана за счет возгонки становится более трудным. Несмотря на тот факт, что для изготовления тепловыделяющих элементов не нужно полное разделение, сейчас изучается система, которая не только позволит отделять плутоний, но также превращать его в двуокись, которая, так сказать, является основным материалом. В этом процессе фториды урана и плутония абсорбируются в ванне из расплавленных хлоридов. Под действием содержащих кислород реагентов, плутоний осаждается в виде  $PuO_2$ . Путем последующего электролиза можно также извлечь стехиометрическую  $UO_2$ .

Применяемая чрезвычайно простая методика и новый способ обработки плутония предполагает, что фторирование будет первоначально применяться к керамикам в следующих случаях: а) для топлива из обогащенного урана или обогащенного плутония, поступающих с электростанций, расположенных на значительном расстоянии от обычных заводов по переработке; б) для топлива из реакторов на быстрых нейтронах.

Д. Д. СОКОЛОВ (СССР): У меня есть два вопроса по докладу P/251. Во-первых, сколько раз можно регенерировать облученный уран-плутониевый сплав для изготовления тепловыделяющих элементов? Во-вторых, возможно ли, что после того, как сплав будет регенерирован три или четыре раза, его физические и механические свойства ухудшатся из-за накопления продуктов деления, особенно циркония и ниобия?

Л. БУРРИС, мл. (США): Небольшая часть рассматриваемых элементов попадает в небольшой боковой поток так называемого черепкового материала, то есть остатка в тигле для рафинировочной плавки. Этот материал перерабатывается отдельно (с тем чтобы извлечь уран, а также удалить неодородные продукты деления и вывести их из топливного цикла). В условиях равновесия количества этих благородных металлов — продуктов деления, возникающих в результате деления, равны количествам, удаляемым при регенерации и очистке черепкового материала. Цирконий присутствует в исходном топливном материале в концентрациях значительно ниже его равновесной концентрации. Поэтому его концентрация будет увеличиваться до равновесной концентрации по мере повторного использования топлива в реакторе. Присутствие в топливе этих продуктов деления в качестве легирующих элементов способствует снижению радиационных нарушений в топливе.

П. П. ХОЛЛ (Соединенное Королевство): Вы объяснили причины разработки пирометаллургических процессов и упоминали о том, что одним из преимуществ будет более низкие расходы на переработку. Поэтому мне хотелось бы спросить, сравнивали ли Вы расходы на переработку для установки, где применяется рафи-

нировочная плавка топлива из реактора EBR-II со сметными расходами, когда для подобных видов топлива используется водный процесс. Если так, чему равна экономия в расходах с учетом, в частности, экономии в общем количестве топлива?

Л. БУРРИС, мл. (США): Расходы на переработку топлива из реактора EBR-II путем рафинировочной плавки не сравнивались с расчетными расходами при использовании водного процесса. При работе реактора EBR-II на полной мощности 20 *Мвт* (эл.) необходимо перерабатывать лишь 30 кг топлива из этого реактора. Такая производительность составляет лишь небольшую долю от производительности, на которую рассчитана установка. Цель создания этой установки состоит в том, чтобы получить данные по экономическим, а также и по рабочим показателям, которые можно было бы использовать для определения технической осуществимости и стоимости переработки топлива из крупных энергетических реакторов пирометаллургическими способами.

Были высчитаны расходы на переработку для гипотетического реактора на быстрых нейтронах мощностью 1000 *Мвт* (эл.) с металлическим, окисным или керамическим топливом и было установлено, что пирометаллургические процессы будут экономически более выгодными для металлических видов топлива. Но при использовании окисных или керамических видов топлива эти процессы будут давать мало преимуществ, если вообще будут их иметь; в этом случае, вероятно, лучше применять процессы, основанные на летучести фторидов. Но поскольку топливо для реакторов на быстрых нейтронах все еще разрабатывается, изучаются также и схемы пирометаллургической переработки окисных и карбидных видов топлива. Данные экономического характера, полученные при вышеупомянутом исследовании еще неполные, но я полагаю, что экономия в расходах на переработку металлических видов топлива пирометаллургическими способами составит 0,01—0,02 *цент/квт·ч*.

Б. Ф. УОРНЕР (Соединенное Королевство): Останутся ли относительные расходы на переработку при применении упомянутых трех способов одинаковыми в случае осуществления большой программы по энергетике, например программы рассчитанной на производство 5000—10 000 *Мвт* (эл.)?

Л. БУРРИС, мл. (США): Относительные расходы на переработку этими тремя способами, несомненно, изменятся с повышением производства электроэнергии до 5000—10 000 *Мвт* (эл.). Причем даже указанная небольшая экономия в расходах составит значительную сумму ежегодно.

К. Д. Б. ДЖОНСОН (председатель): На секционном заседании 2.6\* делегаты нескольких

\* См. этот том.

стран подчеркивали экономию в расходах на переработку, которая имеет место при промышленном применении процессов экстракции растворителем. На секционном заседании 3.8\*\* соображения, связанные с перевозкой топлива и стоимостью перевозки топлива, привели к заключению, что экономически целесообразно перевозить топливо на удивительно большие расстояния к крупному центральному предприятию по переработке топлива.

Не может ли кто-нибудь из авторов представленных докладов рассказать о том, будут ли сухие процессы конкурентоспособными при этих обстоятельствах?

Л. БУРРИС, мл. (США): Существует несколько причин, почему сухие процессы вполне смогут конкурировать с водными процессами. Во-первых, проблема перевозки топлива с высоким выгоранием, в котором выгорание было быстрым, еще не решена. Серьезные проблемы могут возникнуть и при перевозке таких видов топлива на кораблях. Во-вторых, их высокие уровни излучения будут создавать еще более сложные, связанные с радиационными повреждениями проблемы, которые в настоящее время возникают в органических растворителях при относительно низких уровнях излучений. В сухих процессах используются неорганические материалы, которые являются относительно нечувствительными к радиационным повреждениям. В-третьих, излучение из изотопов делящихся материалов и материалов зоны воспроизводства сделают необходимым в какой-то степени производить переработку с дистанционным управлением независимо от степени удаления продуктов деления. Таким образом, потребность в полном удалении высокоактивных продуктов деления становится меньше. В-четвертых, желательно как можно быстрее обеспечить переработку топлива из реакторов на быстрых нейтронах с относительно глубоким выгоранием, чтобы избежать излишних замен топлива. Дополнительными преимуществами сухих процессов являются устранение или уменьшение до минимума химических превращений: сокращение проблем критичности из-за отсутствия водных и органических замедлителей и непосредственное получение сухих отходов.

М. ЛЕВЕНСОН (США): В отношении явного расхождения прямой зависимости между размером установки и расходами, затронутой на данном заседании, и выводами, сделанными на секционном заседании 2.6 о сокращении расходов по мере увеличения размера установки, следует заметить, что эти два случая совершенно различны. Последний вывод оправдан, когда используется слабо обогащенный уран, но его нельзя считать достоверным, когда перерабатывается высокообогащенное топливо или топливо реактора на быстрых нейтронах. Когда топливо содержит довольно много плутония, по-

рядка 20%, решающим фактором при определении размера установки является критичность, в особенности если используется водный процесс. В этом случае увеличение размера будет просто означать строительство нескольких установок на одной площадке, но они не будут «большими» установками в том смысле, в каком это слово используется для описания установок, работающих на слабообогащенном уране.

Ж. ШМЕЦ (Бельгия): Я согласен с д-ром Буррисом и д-ром Фогелем в отношении конкурентоспособности сухих процессов переработки по сравнению с водными процессами. Я хотел бы подчеркнуть, что проблема перевозки еще далеко не решена полностью, особенно для очень длинных тепловыделяющих элементов, например таких, которые используются в энергетических реакторах, работающих на  $UO_2$ . Для этих твэлов нужны очень большие транспортные средства (на данной конференции упоминалась цифра 60—90 т), что создает проблему для перевозок по шоссе. Обычно максимальные грузы, которые могут перевозиться по шоссе, в исключительных случаях достигают 30—35 т, для чего необходимы контейнеры в 20—22 т. Резка твэлов на месте расположения реактора или увеличение числа перевозок не решит проблему расходов.

Перевозка высокоактивного топлива из активной зоны реакторов на быстрых нейтронах создаст подобное же положение. Кроме того, во многих случаях реакторы расположены на большом расстоянии от крупных предприятий водной переработки или отделены от них морем или другими препятствиями, и это делает необходимым значительные затраты на подъемное оборудование в местах перегрузок с одного вида транспорта на другой, а также влечет за собой смешанные транспортные расходы (по шоссе, железной дороге, морю), которые, несомненно, не будут небольшими.

К. СЭДДИНГТОН (Соединенное Королевство): Думают ли авторы докладов о неводных способах переработки, о том, что эти способы заменят водные способы для переработки топлива из слабо- или высокообогащенного металла и из окисей или карбидов, и если так, то когда это может произойти?

Р. С. ФОГЕЛЬ (США): Цель программы США, связанной с разработкой процесса, основанного на летучести фторидов, состоит в том, чтобы дать относительно надежную технологическую схему переработки окисного топлива к 1967 г. Предполагается, что затем промышленные группы тщательно оценят эту схему с точки зрения ее применения. Считается, что введение карбидного топлива не создаст осложнений, так как окисление карбидов приводит непосредственно к процессу для окислов, который сейчас разрабатывается.

Л. БУРРИС, мл. (США): В ответ на вопрос д-ра Сэддингтона я хотел бы добавить, что пи-

\*\* См. настоящее издание, т. 13.



рометаллургические процессы в общем разрабатываются для сильнообогащенного топлива, используемого в энергетических реакторах на быстрых нейтронах. Таким образом, мало вероятно, что их применение начнется ранее 1980-х годов, когда ожидается, что начнут работать крупные энергетические реакторы-размножители на быстрых нейтронах. В настоящее время, когда топливо для реакторов на быстрых нейтронах еще не определено, разрабатываются общие способы переработки металлического, окисного и карбидного топлива. Я хотел бы добавить, что установка для переработки топлива из реактора EBR-II весьма гибкая и ее предполагается использовать для проверки ряда пирометаллургических процессов. С другой стороны фирма «Атомикс интернейшнл» разработала процесс айрокс для слабообогащенного, а также для сильнообогащенного топлива. Расчеты расходов показывают, что этот процесс имеет экономические преимущества перед водными процессами даже в случае слабообогащенного топлива. Но пока еще нет никаких планов по использованию этого процесса в больших масштабах.

Доклад P/609 (представил С. Арланд)

### ДИСКУССИЯ

Й. МАРКУС (Израиль): Было ли действительно продемонстрировано, что при предполагаемых фактических условиях переработки неорганические катионообменники будут иметь преимущества перед катионообменными смолами с точки зрения термической и радиационной устойчивости?

С. АРЛАНД (Швеция): Неорганические ионообменники, несомненно, лучше органических с точки зрения термической и радиационной устойчивости. Это является главной причиной того, почему мы пытаемся их использовать.

И. ГАЛ (Югославия): Я полагаю, что превосходство неорганических ионообменников с точки зрения радиационной устойчивости было ясно показано в докладе, представленном д-ром Амфлеттом (Соединенное Королевство) на Второй Женевской конференции\*.

Н. Е. БРЕЖНЕВА (СССР): Сколько циклов адсорбции и десорбции могут происходить в одной колонне с неорганическим ионообменником?

С. АРЛАНД (Швеция): Мы смогли использовать одну и ту же колонну с фосфатом циркония для нескольких циклов сорбции и элюирования и не обнаружили никаких существенных изменений в их свойствах.

Л. БЕТСЛ (Бельгия): Мы изучали применение фосфата циркония для извлечения цезия из концентратов от переработки, но обнаружили, что прямое разделение оказывается весьма затруднительным, если не производить четырехкратное разбавление.

Поэтому мы предпочитаем применять ферроцианидный молибдат в качестве ионообменника для отделения цезия. Несомненно, для аналитического отделения цезия фосфат циркония, по-видимому, является хорошим материалом, но в присутствии больших концентраций натрия, железа и магния его рабочие качества довольно низкие.

С. АРЛАНД (Швеция): Мы не встретили никаких серьезных затруднений при сорбции  $Cs^+$  на фосфате циркония в присутствии, например,  $Na^+$ ,  $Sr^{2+}$  или  $Ce^{3+}$ .

Доклад P/348 (представил Г. Н. Яковлев)

### ДИСКУССИЯ

Б. Ф. УОРНЕР (Соединенное Королевство): Возникла какая-нибудь проблема в результате осаждения твердой фазы, когда кислотность раствора сильноактивных отходов была уменьшена до  $pH = 1$ ? Присутствовал ли ион  $PO_4^{3-}$  после экстракции трибутилфосфатом?

Г. Н. ЯКОВЛЕВ (СССР): Мы изучали образование комплекса америция с ионами  $H_2PO_4^{2+}$ , но мы не применяли фосфорную кислоту в процессах извлечения америция.

А. С. КЕРТЕС (Израиль): Были ли проведены какие-либо эксперименты по извлечению актинидов и лантанидов триоктиламином из водной тиоцианатной среды?

Г. Н. ЯКОВЛЕВ (СССР): Экстракция актинидов и лантанидов из растворов тиоцианата аммония триоктиламиновыми растворами в различных растворителях в последние годы изучалась весьма интенсивно. Групповые коэффициенты разделения весьма близки к тем коэффициентам, которые были получены при экстракции из растворов хлористого лития.

М. А. МАНДИЛ (ОАР): В докладе Вы показали кубическую зависимость от концентрации растворителя, что согласуется с результатами, полученными для подобных растворителей в разбавленных растворах и при работах с индикаторными количествами. Считаете ли Вы, что эта степенная зависимость будет каким-то образом связана с концентрацией извлекаемых ионов, особенно в случае высоких концентраций?

Г. Н. ЯКОВЛЕВ (СССР): Мы изучили экстракцию америция и кюрия 20 нейтральными фосфорорганическими экстрагентами, а также значительным количеством кислых органических фосфатов, в частности, из азотокислых растворов. При низких концентрациях изучав-

\* Amphlett C. B., Synthetic inorganic ion exchangers and their application in atomic energy, Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, P/271, vol. 28, p. 17, United Nations (1958).

ниях элементов и при концентрации ионов нитратов от 0,01 *M* до 1,5 *M* также всегда наблюдалась кубическая зависимость от концентрации экстрагента. Растворитель оказывал значительное воздействие на степень экстракции, особенно в случае кислых экстрагентов.

Мы не изучали равновесия в случае высоких концентраций экстрагируемых элементов и мне не известны никакие опубликованные данные по этому вопросу. В принципе мы можем ожидать уменьшения коэффициентов распределения при высоких концентрациях актинидов в результате насыщения экстрагента.

Таким образом, очевидно, что кубическая зависимость от концентрации экстрагента не применима при этих обстоятельствах.

Доклад P/819 (представил Й. Маркус)

### ДИСКУССИЯ

Я. РИДБЕРГ (Швеция): Нельзя ли объяснить необычно высокий коэффициент распределения для адсорбции америция на смоле дауэкс-1 в 5 *M* LiNO<sub>3</sub> образованием некоторого количества Am(IV)? Известно, что Am(IV) обладает более сильной тенденцией к образованию комплексов, чем Am(III). Таким образом, некоторое количество Am(IV) могло адсорбироваться на смоле, даже если концентрация в водной фазе была слишком небольшой, чтобы ее можно было обнаружить.

Й. МАРКУС (Израиль): Am(IV) очень неустойчив в водных растворах и нельзя ожидать, что он будет устойчивым на анионообменной смоле. Спектрометрический анализ применялся для проверки состояний окисления америция в растворе, отмытом от смолы, и на самой смоле, и мы обнаружили лишь полосы, соответствующие Am(III). Неравномерное изменение коэффициентов распределения в зависимости от атомного номера было установлено не только для актинидов, но также и для лантанидов.

Доклад P/252 (представил Р. Э. Томлинсон)

### ДИСКУССИЯ

Л. БЕТСЛ (Бельгия): Считаете ли Вы, что процесс CSREX (реэкстракция цезия и стронция) полностью разработан и можно ли его применять для извлечения продуктов деления?

Р. Э. ТОМЛИНСОН (США): Как я указывал в докладе, существует проблема устойчивости растворителя, связанная с реакцией азотистой кислоты с замещенными фенолами. Эта проблема еще не решена. Мы проектируем наше технологическое оборудование таким образом, чтобы процесс CSREX можно было (но не нужно было) использовать в зависимости от результатов будущих разработок.

И. СУСЕЛЬЕ (Франция): Перевозятся ли продукты деления в отдельных железнодорожных вагонах или в вагонах, входящих в состав обычного поезда?

Р. Э. ТОМЛИНСОН (США): Они перевозятся в вагонах, образующих часть обычного поезда, но этот поезд должен следовать до места назначения без каких-либо промежуточных остановок.

Б. Ф. УОРНЕР (Соединенное Королевство): Делались ли при расчете затрат на производство продуктов деления какие-либо скидки на экономию, создаваемую операциями по удалению отходов?

Р. Э. ТОМЛИНСОН (США): Для приведенных в докладе затрат не принималось в расчет никакое потенциальное сокращение расходов на хранение отходов.

Л. ТИРИЕ (Франция): Какие сроки амортизации и проценты на капитал приняты в основу расчетов затрат, приведенных в докладе?

Р. Э. ТОМЛИНСОН (США): При расчетах использовались обычные формулы КАЭ США. В этих формулах для различных частей установок используются разные нормы амортизации и процентов. Здания установки амортизируются приблизительно в течение 15 лет, в то время как для технологического оборудования срок амортизации установлен от восьми до десяти лет.

Б. Ф. УОРНЕР (Соединенное Королевство): В Видсдейле мы храним наши высокоактивные отходы в виде кислотных растворов в баках из нержавеющей стали и смогли достигнуть очень низких расходов и объемов хранилищ, например, лишь 20—40 л/т урана. Наш экспериментальный подход к извлечению продуктов деления основан на осаждении цезия и стронция, которые выходят из высокоактивных отходов неизменными; таким образом, мы не платим никаких штрафов в связи с расходами на хранение отходов.

Н. Е. БРЕЖНЕВА (СССР): Я рада, что Соединенные Штаты начали применять процесс экстракции для извлечения больших количеств изотопов. Процесс экстракции для разделения изотопов, применяемый в Советском Союзе, был описан в докладе P/2295, представленном на Вторую Женевскую конференцию в 1958 г.\*, а в докладе P/512, представленном на данную конференцию\*\*, описан процесс экстракции для полной изоляции стронция с помощью салицилальдоксима. В США предполагается использовать ди-(2-этилгексил) ортофосфатную кислоту для экстракции стронция. Мы также изучали этот процесс.

\* Н. Е. Брежнева, В. И. Левин и др. Изоляция радиоактивных элементов деления. Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958, P/2295.

\*\* Настоящее издание, т. 14.

Я хотела бы знать, какого успеха удалось достигнуть в США в отношении полного извлечения стронция путем экстракции и цезия путем адсорбции на цеолитах из сбросных растворов. Мне также хотелось бы спросить о том, рассчитана ли Ваша программа на извлечение европия.

Р. Э. ТОМЛИНСОН (США): В наших работах по обработке отходов мы должны достигнуть 95% удаления  $Cs^{137}$  и  $Sr^{90}$ . Мы ожидаем, что экстракция растворителями и процессы с использованием цеолитов обеспечат удаление по крайней мере этого количества, а фактически, вероятно, около 99%. В нашей программе специально не предусмотрено извлечение европия.

Н. Е. БРЕЖНЕВА (СССР): В США 95% извлечения стронция и цезия считается достаточным. Это означает, что последующая обработка остающихся отходов будет по-прежнему дорогостоящей и трудной. По-видимому, следовало бы рекомендовать увеличить степень извлечения цезия и стронция до 99,99%.

Р. Э. ТОМЛИНСОН (США): Программа по обработке отходов в Ханфорде является, вероятно, уникальной в том, что мы имеем в своем распоряжении очень большие объемы растворов радиоактивных отходов, содержащие очень большие количества инертных химических солей. Эти отходы сейчас хранятся под землей в бетонных баках. Такое положение, вероятно, не должно повторяться в будущем. Наша задача состоит в том, чтобы продолжать хранить эти

радиоактивные материалы безопасно и при минимальных расходах.

Мы решили, что для нас самым дешевым способом хранения этих отходов в течение бесконечно продолжительного времени является удаление из них воды и хранение их в виде влажных солевых кеков в существующих бетонных баках. Но для этого мы должны удалить изотопы, выделяющие тепло, чтобы можно было работать при умеренной температуре. Мы установили, что удаление 95% стронция и цезия будет достаточным после распада короткоживущих изотопов до безопасных уровней.

Если бы мы зависели лишь от радиоактивного распада, то для сокращения концентрации цезия и стронция до безопасных уровней, мы были бы вынуждены хранить отходы под контролем в течение почти 800 лет. Удаление 95% этих изотопов может сократить необходимый период контроля на 100 лет. Увеличение эффективности удаления до 99,99%, возможно, сократило бы период контроля до 200 или 300 лет. По нашему мнению, разница между периодами контроля в 300 и 700 лет не имеет значения. Во всяком случае следы трансурановых элементов присутствуют, и эти материалы должны храниться в течение тысячелетий. Таким образом, степень извлечения цезия и стронция не даст значительного сокращения периода хранения. Поэтому мы решили удалять лишь 95% цезия и стронция исключительно на том основании, что это позволит рассеять тепло радиоактивного распада при умеренной температуре во влажных солевых кеках.

## Acta de la Sesión 2.7

### Tratamiento de combustibles irradiados (II)

Presidente: K. D. B. Johnson (Reino Unido)

Documento P/798 (presentado por T. Ishihara)  
Documento P/250 (presentado por R. C. Vogel)  
Documento P/251 (presentado por L. Burris, Jr.)

(Se convino en que estos documentos se discutieran conjuntamente)

#### DISCUSIÓN

R. C. VOGEL (Estados Unidos de América): En relación con el documento P/798, ¿por qué la adición de  $CeO_2$  produce una mayor descontaminación?

También me gustaría preguntar cómo se puede llevar a cabo el proceso de destilación por cloruración de grandes cantidades de dióxido de uranio irradiado.

T. ISHIHARA (Japón): La dilución por el cerio inac-

tivo puede ser una de las razones de la mejor descontaminación. Ahora estamos tratando de determinar si hay otras razones en este fenómeno.

En cuanto a su segunda pregunta, me gustaría hacer notar que, hasta ahora, nuestros ensayos se han llevado a cabo en una escala de 1-4 gramos. Ahora pensamos realizarlos en una escala de 100 gramos. Como pensamos tratar combustibles de plutonio, lo que implica problemas de criticidad, creemos que puede ser suficiente trabajar en una escala de varios centenares de gramos. En cuanto a los combustibles que requieran mayor escala, no puedo decir nada definitivo.

V. N. PRUSSAKOV (URSS): ¿Hay otros métodos en estudio, distintos de los mencionados en el documento

P/798, para la eliminación de uranio de lechos de cloruro sódico?

¿Qué material se usa en la construcción del equipo para el proceso que usted describió?

T. ISHIHARA (Japón): El único método que usamos, aparte del descrito, es un método acuoso.

El equipo es de cuarzo. Para el trabajo en escala de 100 gramos, vamos a usar acero inoxidable.

D. D. SOKOLOV (URSS). En relación con el documento P/250, desearía preguntar qué material se utilizó para construir el aparato en que se tratan  $\text{PuF}_6 + \text{UF}_6$  con  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{H}_2$ . ¿Se puede llevar a cabo, en una etapa, la reacción  $\text{PuF}_6 + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PuO}_2 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}$  hasta la completa eliminación del fluoruro?

R. C. VOGEL (Estados Unidos de América): En el caso de la conversión de  $\text{UF}_6 - \text{UO}_2$  por  $\text{H}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , creo que el material usado fue Monel. No hemos investigado aún esta etapa en el caso de mezclas de  $\text{UF}_6$  y  $\text{PuF}_6$  ó  $\text{PuF}_6$  solamente, pero pensamos hacerlo. En cuanto a su segunda pregunta, creemos que es posible llevar a cabo la reacción en una sola etapa, pero aún no hemos investigado la reacción con el  $\text{PuF}_6$  en lechos fluidizados.

V. N. PRUSSAKOV (URSS): ¿Como piensan recuperar plutonio por el método de fluoruración usado en el Laboratorio Nacional de Oak Ridge?

¿Se alterará sustancialmente la recuperación de plutonio, por el grado de quemado del combustible, en el método de volatilidad de los fluoruros usado en el Laboratorio Nacional de Argonne?

R. C. VOGEL (Estados Unidos de América): Se puede desalojar hexafluoruro de plutonio de las sales fundidas, por fluoración de la sal fundida. Se piensa usar este proceso en el Laboratorio Nacional de Oak Ridge. Por otra parte, puesto que la reacción es lenta, cabe esperar que la corrosión constituya un problema. No obstante, se está realizando cierto trabajo en un proceso en el que se dejan caer pequeñas gotas de la sal fundida a través de atmósfera de fluor, pero los resultados no están aún disponibles.

En relación con su segunda pregunta y puesto que solamente se trata de reactivos inorgánicos, y éstos no son sensibles al nivel de irradiación, no esperamos que la recuperación del plutonio varíe con el grado de quemado.

J. RYDBERG (Suecia): ¿El proceso de fluoración en lecho fluidizado es continuo o discontinuo? Si es discontinuo, ¿piensan Vds. que sea posible adaptarlo a un proceso continuo?

R. C. VOGEL (Estados Unidos de América): Los procesos de volatilidad de fluoruros en lecho fluidizado, se han llevado a cabo, hasta ahora, de forma discontinua. Se podría considerar en el futuro su ejecución en forma continua. No obstante, el proceso de lechos fluidizados se lleva a cabo de forma continua en la producción de 5000 toneladas por año de  $\text{UF}_6$  a partir de concentrados de uranio, en Metropolis, Illinois.

J. SCHMETS (Bélgica): Me gustaría comentar algunos

resultados concernientes al tratamiento de óxidos por volatilización, obtenidos recientemente en Bélgica en un programa de la Comisión Europea de Energía Atómica. Después de estudiar cinco ciclos diferentes, elegimos el siguiente procedimiento.

La mezcla de óxidos se somete sucesivamente a oxidación, hidrofluoruración y fluoración en lecho fluidizado. La purificación final del plutonio y su conversión en óxido se lleva a cabo bajo la forma de sales fundidas.

La oxidación se efectúa en el aire a temperaturas que oscilan entre 450 y 550 °C. Esta última temperatura es necesaria cuando la concentración de dióxido de plutonio llega al 20 %. Para simular las condiciones operatorias, el proceso de oxidación se lleva a cabo con mezclas sinterizadas de  $\text{UO}_2$  y «fissium», alguna de las cuales se ha sometido a un tratamiento térmico análogo al del reactor. La presencia del «fissium» tiene un efecto beneficioso en el comportamiento del lecho fluidizado: la reacción tiene lugar sin provocar una elevación de temperatura como la observada cuando se oxida  $\text{UO}_2$  sinterizado sin «fissium».

La hidrofluoruración de una mezcla de  $\text{U}_3\text{O}_8$  en polvo y «fissium» en lecho fluidizado se desarrolla suavemente a 450 °C sin dar lugar a una transmisión de materia, contrariamente a lo observado en el caso de reacciones similares con  $\text{UO}_2$  de la misma distribución de tamaño de partículas. La hidrofluoruración previa a la fluoruración permite la conversión a  $\text{UF}_6$  en condiciones exotérmicas reducidas.

Los hexafluoruros de plutonio y uranio se pueden obtener simultáneamente usando fluor sólo, o sucesivamente mediante el uso de trifluoruro de cloro y después fluor.

Algunos ensayos han demostrado que la fluoración de mezclas de  $\text{UO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{UF}_4$  y fluoruro de «fissium» se realizaba sin dificultad con rendimientos superiores al 99,7 %.

La separación previa de  $\text{UF}_6$  se puede efectuar usando  $\text{ClF}_3$ . Esto produce un rendimiento de  $\text{UF}_6$  tan alto como el que se logra utilizando sólo fluor. En este caso hay un residuo que consta de  $\text{PuF}_4$  y productos de fisión. El proceso tiene la ventaja de que se puede llevar a cabo a baja temperatura a ser tan sólo ligeramente exotérmico. Además el concentrado de plutonio así obtenido se puede tratar en recipientes compactos, facilitándose así el proceso tecnológico.

No obstante, con un alto contenido en plutonio, de alrededor del 20 %, la separación completa de uranio por volatilización se hace más difícil. A pesar de que para la fabricación de elementos combustibles no es necesaria una separación completa, ahora se está estudiando un sistema que permitiría no sólo separar el plutonio, sino también convertirlo en dióxido, que es, por así decirlo, el material primario. En este proceso los fluoruros de uranio y plutonio se absorben en un baño de cloruros fundidos. Bajo la acción de agentes químicos conteniendo oxígeno, el plutonio precipita como  $\text{PuO}_2$ . Se puede recuperar  $\text{UO}_2$  estequiométrico por electrólisis subsiguiente.

Las técnicas extremadamente simples que se usan y

el nuevo método de tratamiento del plutonio sugiere que la fluoración se aplicará a elementos cerámicos en los siguientes casos: a) elementos conteniendo uranio enriquecido o plutonio y que provienen de centrales situadas a considerables distancias de las instalaciones de tratamiento convencionales, y b) combustibles de reactores rápidos.

D. D. SOKOLOV (URSS): Deseo hacer dos preguntas sobre el documento P/251. Primera ¿cuántas veces es posible recircular la aleación U-Pu irradiada para producir elementos combustibles? En segundo lugar, ¿es posible que después de haber recirculado tres o cuatro veces la aleación, sus propiedades físicas y mecánicas se llegaran a deteriorar debido a la acumulación de productos de fisión, particularmente circonio y niobio?

L. BURRIS, Jr. (Estados Unidos de América): Una pequeña fracción de los elementos en cuestión se separa en la pequeña corriente secundaria de material conocido por cáscara, es decir, el residuo que queda en un crisol de refinamiento por fusión. Este material se trata separadamente para recuperar el uranio y eliminar los productos de fisión nobles del ciclo del combustible. En el equilibrio, las cantidades de estos productos de fisión nobles, introducidos por la fisión, son iguales a las cantidades que se eliminan en el aprovechamiento y purificación de la cáscara. El circonio está presente en el material inicial del combustible con una concentración muy por debajo de su valor de equilibrio. Por tanto, su concentración aumentará hacia el equilibrio a medida que el combustible se vuelve a usar en el reactor. La presencia de estos productos de fisión como elementos de la aleación en el combustible ayuda a reducir los daños por irradiación del combustible.

G. R. HALL (Reino Unido): Vds. han explicado las razones para desarrollar procesos pirometalúrgicos y han mencionado que una de las ventajas sería un menor coste de tratamiento. Me gustaría, por tanto, preguntar si han comparado el coste de tratamiento en la instalación EBR-II de purificación por fusión con el coste estimado en el caso de usar un proceso por vía acuosa para combustibles análogos. Se es así ¿a cuánto ascendería el ahorro en los costes, teniendo en cuenta, en particular, los ahorros debidos al almacenamiento de los combustibles?

L. BURRIS, Jr. (Estados Unidos de América): El coste del tratamiento de los combustibles EBR-II por fusión no se comparó con el coste estimado caso de que se usara un proceso por vía acuosa. Solamente es necesario tratar 30 kg de combustible EBR-II por semana cuando el reactor funciona a su plena potencia de 20 MW(e). Esta capacidad de tratamiento es solamente una pequeña fracción de la capacidad de que es capaz la instalación. El objeto de la instalación es obtener datos económicos así como datos técnicos de funcionamiento útiles para determinar la posibilidad y coste del tratamiento de los combustibles de grandes reactores de potencia por métodos pirometalúrgicos.

Se han calculado los costes del tratamiento para un

hipotético reactor reproductor rápido de 1000 MW(e) con combustibles metálicos óxidos o carburos, resultando que los procesos pirometalúrgicos serían económicamente ventajosos en el caso de elementos metálicos. No obstante, estos procesos tendrían pocas ventajas, si hubiera alguna, con elementos consistentes en óxidos y carburos para los cuales los procesos de volatilidad de los fluoruros pudieran ser mejores. No obstante, puesto que los combustibles para reactores rápidos están aún en desarrollo, se están investigando los procesos pirometalúrgicos para combustibles con óxidos y carburos. Los datos económicos obtenidos en el estudio mencionado anteriormente no son asequibles pero creo que el ahorro en el coste por tratamiento pirometalúrgico era de 0,1 a 0,2 milidólares/kWh.

B. F. WARNER (Reino Unido): ¿Serían los mismos los costes relativos de tratamiento, por los tres métodos mencionados, en el caso de un mayor programa de potencia, por ejemplo en el caso de generar 5000-10000 MW(e)?

L. BURRIS, Jr. (Estados Unidos de América): Los costes relativos de los tres métodos de tratamiento variarían indudablemente con las capacidades equivalentes a la generación de 5000-10000 MW(e). Sin embargo, a tal escala, aun pequeños ahorros en el coste significarían una considerable cantidad de dinero anualmente.

K. D. B. JOHNSON (Presidente): En la Sesión Técnica 2. 6\*, participantes de varios países señalaron los ahorros en los costes derivados por el uso de procesos en gran escala de extracción con disolventes. En la Sesión Técnica 3. 8\*\*, algunas consideraciones relativas al transporte de los elementos combustibles y al coste de este transporte condujeron a la conclusión de que era económicamente deseable su transporte aún a distancias sorprendentemente largas para su tratamiento en una gran instalación central. ¿Les importaría a algunos de los autores que han presentado trabajos, decir si creen que los procesos por vía seca pueden ser competitivos en esas circunstancias?

L. BURRIS, Jr. (Estados Unidos de América): Hay varias razones por las que los procesos por vía seca deberían ser competitivos con los acuosos. Primera, no se ha resuelto el problema del transporte de elementos combustibles con alto grado de quemado en los que dicho quemado fue muy rápido. Se pueden encontrar serios problemas en el transporte de estos combustibles. En segundo lugar, su alto grado de actividad crearía, o al menos, agravaría los problemas relacionados con los daños por radiación, que actualmente se dan en los disolventes orgánicos a bajos niveles de radiación. En los procesos por vía seca se usan materiales inorgánicos, que son relativamente insensibles a los daños por radiación. En tercer lugar, la radiación debida a

\* Véase este volumen.

\*\* Vol. 13, estas Actas.

los isótopos de los materiales fisibles y fértiles impondrá en algún grado la refabricación a distancia sin tener en cuenta el grado de eliminación de los productos de fisión alcanzado. Entonces, no es tan necesaria una completa eliminación de los productos de fisión. En cuarto lugar, es deseable tratar los elementos combustibles de los reactores rápidos, que tienen grados de quemado relativamente altos, tan rápidamente como sea posible para evitar excesivos cambios en las existencias de los elementos combustibles. Otras ventajas de los procesos por vía seca son la eliminación o minimización de conversiones químicas, la aminoración de los problemas de criticidad a causa de la ausencia de moderadores acuosos y orgánicos, y la producción directa de residuos secos.

M. LEVENSON (Estados Unidos de América): En relación con la aparente discrepancia entre la relación directa del tamaño de la instalación y los costes, a que se ha hecho referencia en la presente sesión, y la conclusión a que se llegó en la Sesión Técnica 2. 6 de que el coste se reducía a medida que el tamaño de la instalación se hace mayor, se debe hacer notar que ambos casos son distintos. La última conclusión se justifica cuando se usan combustibles ligeramente enriquecidos pero no se puede aplicar cuando se trata de combustibles muy enriquecidos o de reactores rápidos. Cuando el combustible contiene 20 % de plutonio, la criticidad es un factor límite para determinar el tamaño de la instalación, sobre todo cuando se usa un proceso por vía acuosa. En este caso un aumento de tamaño significaría la construcción de varias instalaciones en el mismo lugar, pero no serían instalaciones mayores en el sentido usado para describir las que usan combustibles ligeramente enriquecidos.

J. SCHMETS (Bélgica): Estoy de acuerdo con los Drs. Burris y Vogel en relación con la competencia entre el tratamiento por vía seca comparado con el de vía húmeda. Me gustaría puntualizar el hecho de que el problema del transporte dista de haber sido completamente resuelto, sobre todo en el caso de elementos combustibles muy largos tales como los usados para reactores de potencia que operan con  $UO_2$ . Estos implican el uso de un transporte muy pesado (se ha dado en esta Conferencia el número de 60-90 toneladas) que da origen a problemas en el transporte por carretera. En general, la máxima carga que se puede transportar por carretera, en casos excepcionales, llega a 30 ó 35 toneladas, lo que requiere una vasija de 20-22 toneladas. El coste de los elementos combustibles en el emplazamiento del reactor o el aumento del número de viajes no resolvería el problema de los costes. El transporte de elementos combustibles de alta actividad desde el núcleo de los reactores rápidos daría lugar a situaciones similares. Además, en muchos casos, los reactores están situados a larga distancia de las grandes instalaciones de tratamiento por vía acuosa, o separadas de ellas por el mar u otros obstáculos y esto requiere considerables gastos de mecanismos de elevación en los lugares de transbordo y también impone costes de diferentes clases de

transporte (carretera, ferrocarril, mar) que no son en absoluto despreciables.

K. SADDINGTON (Reino Unido): ¿Creen los autores de los trabajos sobre métodos de tratamiento no acuosos que dichos métodos llegarán a reemplazar a los acuosos, para elementos ligeros o altamente enriquecidos constituidos por metal, óxidos o carburos? Si es así, ¿cuando creen que esto pueda suceder?

R. C. VOGEL (Estados Unidos de América): El objetivo del programa de Estados Unidos en el proceso de volatilidad de fluoruros es fijar un diagrama de flujo, relativamente consistente para combustibles constituidos por óxidos, hacia 1967. Se espera que entonces los grupos industriales lo evalúen con vistas a su aplicación. La introducción de combustibles constituidos por carburos se cree que es simple puesto que la oxidación de los carburos lleva directamente al proceso para óxidos, que está actualmente en desarrollo.

L. BURRIS, Jr. (Estados Unidos de América): En respuesta al Dr. Saddington me gustaría añadir que los procesos pirometalúrgicos están siendo desarrollados, en general, para los combustibles altamente enriquecidos usados en los reactores rápidos de potencia. No es pues probable que estos procesos se usen antes del decenio de 1980; en cuya fecha, se espera que entren en operación los grandes reactores rápidos de potencia. Actualmente, como aún no se han especificado los combustibles para reactores rápidos, se están desarrollando métodos generales de tratamiento de combustibles metálicos de óxidos y de carburos. Yo añadiría también que la instalación para el ciclo del combustible EBR-II es muy flexible y se intenta usarla para ensayar algunos procesos pirometalúrgicos. Por otra parte, el proceso AIROX fue desarrollado por Atomic International para elementos combustibles ligeros y altamente enriquecidos. Las estimaciones de costes demuestran que este proceso es económicamente ventajoso, en comparación con los acuosos, aun en el caso de combustibles ligeramente enriquecidos. No obstante, no se han hecho planes para el uso en gran escala de este método.

Documento P/609 (presentado por S. Ahrland)

#### DISCUSIÓN

Y. MARCUS (Israel): ¿Se ha demostrado en efecto que, en las condiciones de tratamiento previstas en la realidad, los cambiadores catiónicos inorgánicos tendrían ventajas sobre las resinas catiónicas en lo que se refiere a estabilidad térmica y a la radiación?

S. AHLRAND (Suecia): Ciertamente los cambiadores inorgánicos son superiores a los orgánicos en cuanto a estabilidad térmica y a la radiación. Esta es la principal razón por la que tratamos de usarlos.

I. GAL (Yugoslavia): Yo creo que la superioridad de los cambiadores inorgánicos desde el punto de vista de la estabilidad a la radiación se mostró claramente en un documento presentado por el Dr. Amphlett del

Reino Unido, en la Segunda Conferencia de Ginebra\*.

N. E. BREZHNEVA (URSS): ¿Cuántos ciclos de absorción y desorción pueden tener lugar en una columna con un cambiador inorgánico de iones?

S. AHRLAND (Suecia): Nosotros hemos podido usar la misma columna de fosfato de circonio para varias adsorciones y eluciones sin encontrar un cambio sensible en sus propiedades.

L. BAETSLE (Bélgica): Nosotros hemos estudiado el uso de fosfato de circonio en la recuperación de cesio a partir de concentrados del reproceso pero encontramos que parecía difícil lograr una franca separación excepto después de una dilución por un factor de cuatro. Preferimos, por tanto, usar ferrocianuro de molibdeno como cambiador de ion en la separación de cesio. Es cierto que en separaciones analíticas de cesio, parece que el fosfato de circonio es un buen material, pero su funcionamiento en presencia de grandes concentraciones de sodio, hierro y magnesio, es bastante pobre.

S. AHRLAND (Suecia): Nosotros no hemos encontrado dificultades serias en la adsorción de  $Cs^+$  en fosfato de circonio, en presencia por ejemplo de  $Na^+$ ,  $Sr^{2+}$  ó  $Ce^{3+}$ .

Documento P/348 (presentado por G. N. Yakovlev)

#### DISCUSIÓN

B. F. WARNER (Reino Unido): ¿Surgió algún problema como resultado de la precipitación de sólidos en la disolución que contenía residuos altamente activos, al reducir el pH a 1? ¿Había ion  $PO_4^{3-}$  presente después de la extracción con TBP?

G. N. YAKOVLEV (URSS): Hemos estudiado la formación de complejos de americio con iones  $H_2PO_4^{2+}$ , pero no usamos ácido fosfórico en procesos de recuperación de americio.

A. S. KERTES (Israel): ¿Se llevaron a cabo experiencias sobre extracción de actínidos y lantánidos con triocetilamina a partir de medios acuosos de tiocianato?

G. N. Yakovlev (URSS): La extracción de actínidos y lantánidos a partir de disoluciones de sulfocianuro amónico se ha estudiado intensivamente en los últimos años usando triocetilamina en varios diluyentes. Los coeficientes de separación de los grupos son del orden de los obtenidos en la extracción a partir de disoluciones de cloruro de litio.

M. A. MANDIL (República Árabe Unida): En su memoria se ha mostrado que existe una relación de dependencia de tercera potencia con la concentración del disolvente, que está de acuerdo con lo encontrado para disolventes análogos en disoluciones diluidas y

trabajando con trazadores. ¿Cree Vd. que esta relación funcional dependerá de alguna forma de la concentración de las especies extraídas, sobre todo a altas concentraciones?

G. N. YAKOVLEV (URSS): Nosotros hemos estudiado la extracción de americio y curio con 20 agentes de extracción organo-fosfóricos neutros, y también con un número considerable de fosfatos orgánicos ácidos, sobre todo a partir de disoluciones con ácido nítrico. A bajas concentraciones de los elementos estudiados y con una concentración de ion nitrato dentro del intervalo de 0,01M a 1,5M, siempre se observó una función de la tercera potencia de la concentración del agente de extracción. El diluyente tiene un efecto considerable sobre el grado de extracción, especialmente en el caso de disolventes ácidos.

No hemos estudiado los equilibrios de altas concentraciones de los elementos extraídos, y no conozco datos publicados sobre esta materia. En principio, se debería esperar una disminución en los coeficientes de distribución, a altas concentraciones de los actínidos, como consecuencia de la saturación del disolvente. Así pues, es obvio que no se daría en estas circunstancias una relación de tercera potencia con la concentración del disolvente.

Documento P/819 (presentado por Y. Marcus)

#### DISCUSIÓN

J. RYDBERG (Suecia): El coeficiente de distribución para la adsorción de americio en Dowex-1 en solución de  $LiNO_3$  5M, anormalmente alto ¿no podría ser debido a la formación de cierta cantidad de americio(IV)? Es sabido que el americio(IV) tiene mayor tendencia a la formación de complejos que el americio(III). Así pues, algo de americio(IV) se puede absorber en la resina, aun cuando su concentración en la fase acuosa sea demasiado baja para poderla detectar.

Y. MARCUS (Israel): El americio(IV) es muy inestable en disoluciones acuosas y no se espera que sea estable sobre una resina aniónica. Se comprobó espectrofotométricamente el estado de oxidación del americio en la disolución del eluido de la resina y en la resina misma, encontrándose tan sólo las bandas del americio(III). Se encontró, en los actínidos y lantánidos, una variación irregular de los coeficientes de reparto con el número atómico.

Documento P/252 (presentado por R. E. Tomlinson)

#### DISCUSIÓN

L. BAETSLE (Bélgica): ¿Cree Vd. que el proceso CSREX ha sido desarrollado completamente y puede usarse para la recuperación de productos de fisión?

R. E. TOMLINSON (Estados Unidos de América): Como ya indiqué en el trabajo, hay un problema de estabilidad del disolvente debido a la reacción del ácido nitroso con los fenoles sustituidos. Este problema aun no está resuelto. Nosotros estamos proyectando el equipo de forma que el proceso CSREX

\* Amphlett, C. B., *Cambiadores sintéticos e inorgánicos de iones y sus aplicaciones en energía atómica*, Actas de la Segunda Conferencia Internacional sobre la Utilización de la Energía Atómica con Fines Pacíficos, documento P/271, Vol. 11, pág. 206, Naciones Unidas (1958).

pueda ser usado, aunque ello no sea necesario, según sean los resultados de futuros estudios.

Y. SOUSSELIER (Francia): ¿Los productos de fisión se transportan en vagones de ferrocarril independientes o en vagones que forman parte de un tren ordinario?

R. E. TOMLINSON (Estados Unidos de América): En vagones que forman parte de un tren ordinario, pero el tren tiene que viajar hacia su destino sin paradas intermedias.

B. F. WARNER (Reino Unido): ¿Al calcular el coste de producción de los productos de fisión ¿se tuvieron en cuenta los ahorros debidos a las operaciones de eliminación de residuos?

R. E. TOMLINSON (Estados Unidos de América): En los costes dados no se ha tenido en cuenta cualquier reducción posible en los costes de almacenamiento de residuos.

L. THIRIET (Francia): ¿Qué períodos de depreciación y tipos de interés se utilizaron como base en el cálculo de los precios de coste dados en la memoria?

R. E. TOMLINSON (Estados Unidos de América): En el cálculo se usaron las fórmulas normales de la USAEC. En estas fórmulas se usan diferentes tipos de interés para distintas partes de la instalación. Los edificios se amortizan en aproximadamente 15 años, mientras que el equipo se amortiza entre 8 y 10 años.

B. F. WARNER (Reino Unido): En Windscale almacenamos nuestros residuos altamente activos en tanques de acero inoxidable como disolución ácida, siendo posible obtener muy bajos costes y volúmenes de almacenamiento, es decir, solamente 20-40 litros por tonelada de uranio. Nuestro método experimental de recuperación de productos de fisión se basa en técnicas de precipitación para el cesio y el estroncio, lo cual no hace variar el volumen de los residuos altamente activos, no teniendo así variación en los costes de almacenamiento de residuos.

N. E. BREZHNEVA (URSS): Me alegra que los Estados Unidos hayan comenzado a usar los procesos de extracción en la recuperación de grandes cantidades de isótopos. En el documento P/2295 de la Segunda Conferencia de Ginebra de 1958\* se describieron los procesos de extracción para la separación de isótopos usados en la Unión Soviética, y en el documento P/512\*\* presentado en la actual Conferencia se describe un proceso de extracción para el aislamiento completo de estroncio con salicilaldoxima. En los Estados Unidos se piensa usar el ácido di(2-etilhexil)

fosfórico para extraer estroncio. Nosotros también hemos estudiado este método.

Me gustaría saber qué es lo que se ha logrado en Estados Unidos en la separación completa del estroncio por extracción y la del cesio por adsorción en zeolitas, a partir de disoluciones de residuos. También me gustaría preguntar si en su programa se tiene en cuenta la eliminación de europio.

R. E. TOMLINSON (Estados Unidos de América): Según nuestro programa de tratamiento de residuos, deberíamos lograr un 95 % de eliminación de  $^{137}\text{Cs}$  y  $^{90}\text{Sr}$ . Esperamos que los procesos de extracción con disolventes y el de la zeolita permitan separar por lo menos esa cantidad, y hasta probablemente cerca del 99 %. En nuestro programa no se especifica la separación de europio.

N. E. BREZHNEVA (URSS): En Estados Unidos se considera suficiente un 95 % de recuperación de estroncio y cesio. Esto significa que el subsiguiente tratamiento de disoluciones residuales será costoso y difícil. Sería aconsejable incrementar el grado de recuperación de cesio y estroncio a 99,99 %.

R. E. TOMLINSON (Estados Unidos de América): El programa de tratamiento de residuos de Hanford es quizás único, ya que actualmente disponemos de grandes volúmenes de disoluciones residuales radiactivas conteniendo grandes cantidades de sales químicas inertes. Estos residuos se almacenan en tanques de hormigón subterráneos. No es probable que esta situación se repita en el futuro. Nuestro problema es continuar almacenando estos materiales radiactivos, de forma segura y con un coste mínimo.

Hemos determinado que, para nosotros, la forma más barata de almacenar estos residuos indefinidamente es eliminar el agua y almacenarlos como tortas húmedas en los tanques de hormigón existentes. Hemos determinado que la eliminación del 95 % del cesio y estroncio es adecuada, después que los isótopos de corta vida se han disintegrado hasta llegar a límites inocuos.

Si dependiéramos solamente de la desintegración radiactiva para reducir las concentraciones de cesio y estroncio a niveles inocuos, tendríamos que almacenar los residuos, bajo control, durante aproximadamente 800 años. La eliminación del 95 % de estos materiales puede reducir este período en 100 años. El incremento en la eficacia de separación hasta un 99,99 %, quizás redujera el período de vigilancia a 200 ó 300 años. En nuestra opinión, la diferencia entre 300 y 700 años de períodos de vigilancia no es importante. En cualquier caso hay trazas de elementos transuránicos presentes, por lo que estos materiales tendrían que ser almacenados durante miles de años. Así pues, el grado de recuperación de cesio y estroncio no reduciría apreciablemente el período de confinamiento. Por tanto, decidimos eliminar tan sólo el 95 % del cesio y estroncio sobre la base de que sería adecuado eliminar el calor debido a la disintegración radiactiva de forma que se llegara a una temperatura razonable en la torta húmeda.

\* Brezhneva, N. E., Levin, V. I., Korpusov, G. V., Manko, N. M., y Bogachova, E. K., *Extracción de elementos radiactivos de fisión*, Actas de la Segunda Conferencia Internacional sobre la Utilización de la Energía Atómica con Fines Pacíficos, documento P/2295, Vol. 8, pág. 620, Naciones Unidas (1958).

\*\* Vol. 14, estas Actas.



## **List of Volumes**

# **PEACEFUL USES OF ATOMIC ENERGY**

## **Proceedings of the Third International Conference held at Geneva, 31 August-9 September 1964**

The full list of the sixteen volumes comprising the multilingual edition of the Proceedings is given below. The sessional titles are included to show the main subjects dealt with in each individual volume.

### **Volume 1**

#### **Progress in Atomic Energy**

Programme of the Conference

A Opening of the Conference

B New Economic Data. Energy Needs in Coming Years and the Role of Nuclear Power in Meeting these Needs

1.6 Technical and Economic Aspects of the Use of Nuclear Power

C International Collaboration in Nuclear Reactor Projects, including Developments of Major Co-operative Installations

H Closing of the Conference

Evening Lecture

Scientific Exhibition

### **Volume 2**

#### **Reactor Physics**

3.1 New Developments in Reactor Physics

### **Volume 3**

#### **Reactor Studies and Performance**

3.2 Lattice Studies and Critical Experiments

3.3 Reactor Performance

### **Volume 4**

#### **Reactor Control**

3.4 Reactor Kinetics

3.5 Reactor Control and Shielding

### **Volume 5**

#### **Nuclear Reactors — I. Gas-cooled and Water-cooled Reactors**

1.1 Gas-cooled and Graphite-moderated Reactors

1.2 Light-water Reactors

1.3 Heavy-water and Organic Reactors

### **Volume 6**

#### **Nuclear Reactors — II. Fast Reactors and Advanced Concepts**

1.4 Fast Reactor Physics and Breeders

1.5 Superheating and Advanced Concepts

1.7 Reactors of Special Applications. Future Developments

### **Volume 7**

#### **Research and Testing Reactors**

D Research Reactors

1.9 High Flux Reactors for Material Testing

1.8 Very High Flux Reactors, Construction and Uses

## **Volume 8**

### **Reactor Engineering and Equipment**

- 1.10 Heat Transfer
- 1.11 Hydraulic Problems of Reactor Engineering
- 3.7 Reactor Plant Equipment

## **Volume 9**

### **Reactor Materials**

- 2.8 Structural Materials
- 2.9 Structural and Control Materials and Moderators
- 2.4 Corrosion Studies. Non-destructive Testing

## **Volume 10**

### **Nuclear Fuels — I. Fabrication and Reprocessing**

- 2.3 Fuel Element Fabrication and Experience
- 2.6 Fuel Reprocessing, Part I
- 2.7 Fuel Reprocessing, Part II

## **Volume 11**

### **Nuclear Fuels — II. Types and Economics**

- 2.5 Economics of the Fuel Cycle
- 2.1 Metallic and Various Fuels
- 2.2 Ceramic Fuels

## **Volume 12**

### **Nuclear Fuels — III. Raw Materials**

- 2.11 Resources and Requirements
- 2.12 Prospecting Techniques and Recovery from Ores
- 2.10 Isotope Separation

## **Volume 13**

### **Nuclear Safety**

- 3.9 Nuclear Safety Research
- 3.8 Chemical Processing Plant Safety; Fuel Transport
- 3.6 Reactor Safety; Location and Containment; Reactor Tests

## **Volume 14**

### **Environmental Aspects of Atomic Energy and Waste Management**

- 3.10 Safety Aspects of Large-scale Use of Atomic Energy. Measurement and Limitation of Exposure in Radiation Emergencies
- 3.11 Radioactive Waste Management

## **Volume 15**

### **Special Aspects of Nuclear Energy and Isotope Applications**

- E Controlled Nuclear Fusion
  - 4.1 Direct Conversion of Heat to Electricity
- F Applications of Isotopes and Radiation Sources in the Physical Sciences
- G Applications of Isotopes and Radiation Sources in the Life Sciences
- 4.2 Miscellaneous Applications of Atomic Energy

## **Volume 16**

### **List of Papers and Indexes**

- List of Papers
- Author Index
- Country Index
- Sessional Index