

51

Int. Cl. 2:

**B 01 D 11/04**

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**



**DE 26 52 164 A 1**

11

# **Offenlegungsschrift 26 52 164**

21

Aktenzeichen: P 26 52 164.2

22

Anmeldetag: 16. 11. 76

43

Offenlegungstag: 24. 5. 78

30

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung: Verfahren zur Minimierung des organischen Abfalls bei Flüssig-flüssig-Extraktionsprozessen

71

Anmelder: Gesellschaft für Kernforschung mbH, 7500 Karlsruhe

72

Erfinder: Schön, Jürgen, 7515 Linkenheim; Ochsenfeld, Wilhelm, Dipl.-Chem. Dr., 7500 Karlsruhe

**DE 26 52 164 A 1**

Patentansprüche :

1. Verfahren zur Minimierung des organischen Abfalls aus wäßrigen Produkt- und Raffinat-Strömen von Flüssig-flüssig-Extraktionsprozessen, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrigen Prozeßlösungen, welche zu Störungen im Extraktionsprozeß führende, gelöst und/oder suspendiert vorliegende, geringe Mengen von Extraktionsmitteln und deren Zersetzungsprodukten enthalten, mit die störenden Stoffe selektiv, praktisch quantitativ und reversibel sorbierenden Mitteln behandelt werden, daß diese Mittel makroporöse Sorptionsharze auf der Basis Polystyrol vernetzt mit Divinylbenzol mit oder ohne Einschluß von aliphatischem oder aromatischem Kohlenwasserstoff sind, daß die Sorptionsharze jeweils nach ihrer Beladung mit den störenden Stoffen zur Regenerierung mit Lösungsmitteln in Kontakt gebracht werden, die Lösungsmittel von den Sorptionsharzen abgetrennt, mehrmals rezykliert und einer schonenden Destillation unterworfen werden und daß einerseits das aus reinem Lösungsmittel bestehende Destillat im Kreislauf zur Regenerierung rückgeführt und andererseits das als Destillationsrückstand anfallende Extraktionsmittel nach Verdünnen mit einem bekannten lösenden Verdünnungsmittel als Extraktionsmittellösung im Kreislauf in den Extraktionsprozeß rückgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Sorptionsharz Polystyrol mit 20 bis 30 %iger Vernetzung mit Divinylbenzol ist mit einem Gehalt von 60 Gew.-% Dodecan.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Sorptionsharz Polystyrol mit 20 bis 30 %iger Vernetzung mit Divinylbenzol ist mit einem Gehalt von 60 Gew.-% Toluol.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Sorptionsharz ein Polystyrol mit 20 bis 30 %iger Vernetzung mit Divinylbenzol und mit einem Gehalt von 60 Gew.-% Tri-n-butylphosphat (TBP) ist, aus welchem zuvor das TBP extrahiert wurde.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Sorptionsharz ein verbrauchtes, zur Aktinidentrennung verwendetes Polystyrolharz mit 20 bis 30 %iger Vernetzung mit Divinylbenzol, bei dessen Herstellung TBP in das Polymerisationsgemisch eingetragen worden war, ist, aus welchem das TBP mit Methanol extrahiert wurde.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Regenerierung des Sorptionsharzes Lösungsmittel aus der Gruppe gesättigte Paraffine bis  $C_{12}$ , verzweigte und unverzweigte aliphatische Alkohole bis  $C_8$ , chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe und aromatische Benzol-Kohlenwasserstoffe verwendet werden.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Regenerierung des Sorptionsharzes dienenden Lösungsmittel Siedepunkte bis zu 100 Grad Celsius aufweisen.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß zur Regenerierung mindestens ein Lösungsmittel aus der Gruppe Methanol, Hexan, Cyclohexan, Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff verwendet wird.

GESELLSCHAFT FÜR  
KERNFORSCHUNG MBH

Karlsruhe, den 12. November 1976  
PLA 7659 Gl/sz

Verfahren zur Minimierung des organischen Abfalls bei Flüssig-  
flüssig-Extraktionsprozessen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Minimierung des organischen Abfalls aus wäßrigen Produkt- und Raffinat-Strömen von Flüssig-flüssig-Extraktionsprozessen.

Bei Flüssig-flüssig-Extraktionsprozessen können bei der Weiterverarbeitung wäßriger, von der organischen Flüssigkeit abgetrennter Phasen dann erhebliche Prozeßstörungen auftreten, wenn diese wäßrigen Phasen noch geringe Mengen an Extraktionsmitteln oder an Zersetzungsprodukten aus diesen in gelöster und/oder fein suspendierter Form enthalten und zum Beispiel durch Verdampfen vor der weiteren Behandlung eingeengt werden.

Dies gilt insbesondere bei solchen Extraktionsprozessen, die zur Wiederaufarbeitung von bestrahlten Kernbrenn- und/oder Brutstoffen verwendet werden. Der gebräuchlichste Wiederaufarbeitungsprozeß ist zur Zeit der aus mehreren Extraktionszyklen bestehende Purex-Prozeß, der mit Phosphorsäureester-Lösungen, beispielsweise mit Tri-n-butylphosphat (TBP), gelöst in einem Kohlenwasserstoff als organische Extraktionsmittel-Lösung, arbeitet. Nach den jeweiligen Extraktions- und Rückextraktionsvorgängen werden die orga-

nischen Phasen mit wäßrigen Lösungen behandelt. Die bei diesen Prozeßschritten anfallenden wäßrigen Produkt- und Raffinat-Lösungen enthalten geringe Mengen TBP, das während der Aufkonzentrierung vor der Weiterbehandlung der Lösungen zum Teil hydrolytisch zersetzt wird.

Die entstehenden Hydrolyseprodukte, beim TBP entstehen Dibutylphosphorsäureester (HDBP), Monobutylphosphorsäureester ( $H_2MBP$ ) und  $H_3PO_4$ , können zu erheblichen Prozeßstörungen führen, z.B. zu Verstopfungen, erhöhten Wertstoffverlusten, Verschlechterung der Spaltprodukt-Dekontamination etc., da einige Korrosions- und Spaltprodukte mit den TBP-Hydrolyseprodukten schwer lösliche Niederschläge bilden und die Wertstoffe, vor allem Plutonium, von den Hydrolyseprodukten komplex gebunden werden. Ohne eine entsprechende Vorbehandlung würde sich das eingeschleppte TBP und vor allem dessen Hydrolyseprodukte HDBP und  $H_2MBP$  in diesen Lösungen zudem noch anreichern.

Zur Vermeidung dieser Störungen wurde bisher bei der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen der wäßrige Prozeßstrom vor der Verdampfung beispielsweise einer sogenannten Kerosinwäsche in Mixer-Settlern oder Pulskolonnen unterworfen. Das Kerosin extrahiert dabei das TBP aus der wäßrigen Phase.

Weiterhin wurde zur Entfernung der Extraktionsmittels Spuren die Adsorption an Aktivkohlen und das sogenannte Dampfstripping vorgeschlagen.

Im Purexprozeß wird zur Zeit der Kerosinwäsche der Vorzug gegeben. Über die Effektivität dieser Wäsche, die mit extremen Flußverhältnissen (wäßrig/organisch (A/O) = 50...100/1), gefahren wird, liegen aus dem heißen radioaktiven Betrieb nur wenige, meist nicht reproduzierbare Ergebnisse vor.

Die hohen Flußverhältnisse führen in den Extraktionsapparaten zu hydraulischen Störungen, z.B. zu schlechter Vermischung der Phasen, Veränderungen der Phasenverhältnisse usw. Durch diese Störungen wird die Effektivität der Kerosinwäsche erheblich verschlechtert und keine gleichmäßige TBP-Abtrennung erreicht.

809821/0124

Die Adsorption an Aktivkohlen wurde ausführlich beschrieben von R.E. Lerch in dem Bericht des Battelle Memorial Institute Pacific Northwest Laboratory Richland, Washington, Bericht No. BNWL-1109 "Carbon bed treatment of aqueous plant waste for removal of organic materials.", August 1969. Die Nachteile dieses Sorptionsverfahrens liegen darin, daß selbst die wirksamsten Aktivkohlesorten nicht selektiv sorbieren, daß sie nur teilweise regeneriert werden können und daß sie unerwünschtermaßen Plutonium zurückhalten, das aus der Kohle wieder zurückgewonnen werden muß, wenn man Pu-Verluste nicht in Kauf nehmen will. Dann wird aber der Purex-Prozeß nicht einfacher, sondern komplizierter und damit störanfälliger.

Das Dampfstripping, bei welchem, ähnlich wie bei einer Wasserdampfdestillation in einem Laboratorium, die geringe Menge von organischem Extraktionsmittel aus der wäßrigen Lösung entfernt wird, benötigt im Vergleich zur geringen Menge TBP eine sehr große Menge Wasserdampf und erfordert einen hierdurch bedingten größeren Aufwand an Apparaturen, Platz und Sicherheitsvorkehrungen etc. Außerdem wird eine große Menge kontaminierter Abdampf bzw. kontaminieretes Abwasser erzeugt.

Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu schaffen, mit welchem der organische Abfall, der bei der Behandlung von wäßrigen Produkt- und Raffinat-Strömen von Flüssig-flüssig-Extraktionsprozessen anfällt, möglichst gering gehalten werden kann ohne Wertstoffverluste in Kauf nehmen zu müssen. Die Nachteile der bekannten Verfahren zur Entfernung der Extraktionsmittelreste aus wäßrigen Lösungen sollen mit der Erfindung vermieden werden.

Die Aufgabe wird in überraschend einfacher Weise erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die wäßrigen Prozeßlösungen, welche zu Störungen im Extraktionsprozeß führende, gelöst und/oder suspendiert vorliegende, geringe Mengen von Extraktionsmitteln und deren Zeretzungsprodukten enthalten, mit die störenden Stoffe selektiv, praktisch quantitativ und reversibel sorbierenden Mitteln behandelt werden, daß diese Mittel makroporöse Sorptionsharze auf der Basis Polystyrol vernetzt mit Divinylbenzol mit oder ohne Einschluß von aliphatischem oder aromatischem Kohlenwasserstoff sind, daß die Sorptionsharze jeweils nach ihrer Beladung mit den störenden

Stoffen zur Regenerierung mit Lösungsmitteln in Kontakt gebracht werden, die Lösungsmittel von den Sorptionsharzen abgetrennt, mehrmals rezykliert und einer schonenden Destillation unterworfen werden und daß einerseits das aus reinem Lösungsmittel bestehende Destillat im Kreislauf zur Regenerierung rückgeführt und andererseits das als Destillationsrückstand anfallende Extraktionsmittel nach Verdünnen mit einem bekannten lösenden Verdünnungsmittel als Extraktionsmittellösung im Kreislauf in den Extraktionsprozeß rückgeführt wird.

Die Abfall-Minimierung wird erreicht durch das Zusammenwirken der Verfahrensschritte: selektive Sorption der störenden Stoffe aus der wäßrigen Lösung mit den ausgewählten Sorptionsharzen, Regenerierung des beladenen Harzes mit einer verhältnismäßig geringen Menge eines leicht sowohl vom Harz als auch von den störenden Stoffen wieder entfernbaren Lösungsmittels, Rückführung des vollständig regenerierten Harzes, Rückführung der Extraktionsmittel-Regenerationsmittel-Mischung, Rückführung des vom eluierten Extraktionsmittel vollständig abgetrennten Lösungsmittels und Rückführung des Extraktionsmittels nach Verdünnen in den Prozeß.

Als besonders vorteilhaft für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens hat es sich erwiesen, wenn das Sorptionsharz Polystyrol mit 20 bis 30 %iger Vernetzung mit Divinylbenzol ist mit einem Gehalt von 60 Gew.-% Dodecan oder Toluol, wobei es für die Wirksamkeit der Harze von Bedeutung ist, wenn die Kohlenwasserstoffe bereits vor der Polymerisation in das Herstellungsgemisch der Ausgangsstoffe für die Sorptionsharze eingebracht worden sind. Ebenfalls vorteilhaft ist es, wenn das Sorptionsharz ein Polystyrol mit 20 bis 30 %iger Vernetzung mit Divinylbenzol und mit einem Gehalt von 60 Gew.-% TBP ist, aus welchem vor seiner Verwendung das TBP extrahiert wurde.

Eine vorteilhafte Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, daß das Sorptionsharz ein verbrauchtes, zur Aktinidentrennung verwendetes Polystyrolharz mit 20 bis 30 %iger Vernetzung mit Divinylbenzol, bei dessen Herstellung TBP in das Polymerisationsgemisch eingetragen worden war, ist, aus welchem das TBP mit

Methanol extrahiert wurde. Hierdurch müssen die verbrauchten Harze aus der Aktiniden-Trennung nicht mehr wie üblich zum Abfall geschlagen werden, sondern können nach einer einfachen Vorbehandlung einer weiteren Funktion zugeführt werden. Dies bedeutet, daß der Anfall an organischem Abfall insgesamt verringert wird, und nicht nur bei der Behandlung der wäßrigen Produkt- und Raffinat-Lösungen.

Zur Regenerierung des Sorptionsharzes werden Lösungsmittel aus der Gruppe gesättigte Paraffine bis  $C_{12}$ , verzweigte und unverzweigte aliphatische Alkohole bis  $C_8$ , chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe und aromatische Benzol-Kohlenwasserstoffe verwendet.

In einer besonders günstigen Ausbildung der Erfindung weisen die zur Regenerierung des Sorptionsharzes dienenden Lösungsmittel Siedepunkte bis zu  $100^{\circ}C$  auf. Vorteilhafterweise wird mindestens ein Lösungsmittel aus der Gruppe Methanol, Hexan, Cyclohexan, Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff verwendet.

Die Durchführung der Extraktionsmittel-Abtrennung aus den wäßrigen Lösungen mit den Sorptionsharzen kann nach dem Prinzip der Extraktionschromatographie in Säulen erfolgen, wie sie üblicherweise für Ionenaustauscherprozesse benutzt werden. Dadurch erreicht man eine weitgehende Abtrennung des TBP unter die analytische Nachweisgrenze. Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet eine leicht durchführbare Regenerierung des beispielsweise mit TBP beladenen Sorptionsharzes durch Waschen des Harzbettes mit nur 2 bis 5 Bettvolumina eines der genannten organischen Lösungsmittel. Die Säule ist anschließend ohne weitere Behandlung wieder für die Abtrennung von Extraktionsmitteln aus wäßrigen Lösungen einsatzbereit.

Die bei der Regenerierung anfallende TBP-haltige organische Lösung kann als Regenerationslösung weiter benutzt werden oder einer schonenden Destillation unterworfen werden. Günstig ist eine Vakuumdestillation bei Temperaturen unter  $80^{\circ}C$ . Das so abgetrennte Lösungsmittel steht für weitere Regeneration zur Verfügung. Bei der Destillation bleibt das aus der wäßrigen Ausgangslösung mit Hilfe des Harzes abgetrennte TBP zurück. Dieses Material kann auf



8

die im Extraktionsprozeß übliche Konzentration verdünnt werden, der üblichen Extraktionsmittelwäsche unterworfen und dann direkt in den Extraktionsprozeß rezykliert werden. Zusammen mit dem TBP wird auch ein Teil des in der wäßrigen Ausgangslösung vorliegenden HDBP durch das Harz abgetrennt. Diese HDBP-Abtrennung ist nicht quantitativ wie für TBP, aber die Verteilungsdaten für das System HDBP-TBP-Harz-HNO<sub>3</sub> liegen um den Faktor 30 höher, als die entsprechenden Verteilungskoeffizienten für das System HDBP-TBP-HNO<sub>3</sub>-n-Alkan.

Untersuchungen an den behandelten wäßrigen Prozeßlösungen wiesen nach, daß z.B. TBP durch eine einmalige Behandlung mit dem Sorptionsharz bis unter die Nachweisgrenze, d.h. bis auf weniger als 10 mg TBP/l Lösung, abgetrennt worden war.

Die Überlegenheit des erfindungsgemäßen Verfahrens der bisher angewandten Kerosin-Wäsche gegenüber ist aus dem folgenden Vergleich erkennbar :

- a) für 100 Teile wäßriger Prozeßlösung werden 2 bis 10 Teile Kerosin benötigt;
- b) das erfindungsgemäße Verfahren verwendet 1 Teil Harz für 200 Teile wäßriger Lösung; die Regenerierung erfordert auf 1 Teil Harz 3 bis 5 Teile Regenerationsmittel; hieraus erhält man durch Destillation

$\geq 4,5$  Teile Regenerationsmittel als Destillat und  
 $\leq 0,5$  Teile Extraktionsmittel als Rückstand.

Dies bedeutet, daß aus 100 Teilen wäßriger Prozeßlösung erhalten werden: nach

- a) 2 bis 10 Teile Kerosin,
- b) 0,25 Teile Extraktionsmittel.

Eine Rezyklierung des Lösungsmittels, mit welchem das Sorptionsharz regeneriert wurde (=Regenerationsmittel), ist nicht unbedingt erforderlich. Es kann jedoch für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens eine Rolle spielen, wenn das Lösungsmittel nach der Rege-

nerierung einer Sorptionsharz-Charge, d.h. nach dem Übernehmen der aus den wäßrigen Ausgangslösungen entfernten störenden Stoffe (Extraktionsmittel und deren Zersetzungsprodukte) vom Sorptionsharz einer Charge, auch für weitere Chargen beladener Sorptionsharze verwendet wird, bevor es einer Destillation unterworfen wird.

Die Erfindung wird im folgenden anhand einiger Beispiele erläutert, aus denen weitere Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens deutlich werden. Die Beispiele sollen die Erfindung jedoch in keiner Weise beschränken.

#### Beispiel 1 :

Ein 10 ml-Harzbett mit makroporösem Polystyrol, 20 %ig vernetzt mit Divinylbenzol, 60 Gew.-% Dodecan enthaltend, wird mit einer 1 M  $\text{HNO}_3$ -Lösung, die ca. 450 mg TBP/l enthält, bei einem Fluß von 9 Bettvolumina pro Stunde beschickt.

Nach Durchsatz von insgesamt 100 Bettvolumina der wäßrigen Ausgangslösung steigt die TBP-Konzentration im wäßrigen Auslauf der Säule auf über 10 mg TBP/l an.

Die Beladung der Säule beträgt zu diesem Zeitpunkt 45 g TBP/l Sorptionsharz. Für die TBP-Abtrennung ergibt sich ein Phasenverhältnis von 1 Teil Harz zu 100 Teilen wäßriger Phase.

Zur Regeneration dieses mit TBP beladenen Harzes wird das TBP mit drei Bettvolumina Methanol eluiert und anschließend das organische Lösungsmittel bei 40 Grad Celsius im Vakuum abdestilliert. Es bleibt ca. 1 ml  $\text{TBP-H}_2\text{O-HNO}_3$  zurück, das 90 % des vom Harz extrahierten TBP enthält.

Außer Methanol wurden folgende Lösungsmittel auf Ihre Eignung als Regenerationsmittel untersucht :

Regenerationsmittel	TBP-Gehalt in 3BV Eluat <sup>+</sup> (mg/ml)	% TBP eluiert	Gew.-% TBP im Dest.-Rückstand	TBP-Konz. im 5. BV-Eluat <sup>+</sup> (mg/ml)
Hexan	12,6	99	92,1	0,015
Cyclohexan	13,4	99	87,9	0,04
Benzol	12,8	99	88,9	0,01
Tetrachlorkohlenstoff	12,5	99	91,9	0,01
Methanol	17,9 (2,3BV)	99	83,7	0,02
n-Alkan <sup>++</sup> )	13,9	98	-	0,2

<sup>+</sup>) BV = Bettvolumen

<sup>++</sup>) n-Alkan = Gemisch gesättigter Kohlenwasserstoffe (C<sub>10</sub> bis C<sub>13</sub>)

#### Beispiel 2 :

Beladung des Harzbettes und Harzsorte wie in Beispiel 1. Zur Regenerierung der beladenen Säule wird 1 Bettvolumen einer 5 % TBP-n-Alkan-Lösung benutzt. Es entsteht ein Eluat mit 7 % TBP. Anschließend wird die Säule mit 3 Bettvolumina reiner n-Alkan-Lösung TBP-frei gewaschen. Die anfallenden n-Alkan-Lösungen können zur weiteren Regeneration benutzt werden.

#### Beispiel 3 :

Es werden 2 Säulen hintereinander geschaltet, so daß der wäßrige Auslauf der ersten Säule als Ausgangslösung für die zweite Säule dient.

Die erste Säule wird mit einer wäßrigen Lösung, die 0,1 M HNO<sub>3</sub> und 450 mg TBP/l enthält, bei einem Fluß von 9 Bettvolumina pro Stunde beschickt. Nach einem Durchsatz von insgesamt 90 Bettvolumina der Ausgangslösung steigt die TBP-Konzentration im wäßrigen Auslauf der Säule 1 auf über 10 mg TBP/l an, die TBP-Beladung des Harzes beträgt zu diesem Zeitpunkt 40 g TBP/l. Der wäßrige Auslauf der Säule 2 dagegen enthält eine TBP-Konzentration, die unter der Nachweisgrenze von 10 mg TBP/l liegt.

809821/0124

11

Nach Durchsatz von insgesamt 200 Bettvolumina der wäßrigen Ausgangslösung steigt die TBP-Konzentration im wäßrigen Auslauf der Säule 1 auf 170 mg TBP/l an, die Beladung dieser Säule beträgt 88 g TBP/l Harz.

Die Beladung der nachgeschalteten zweiten Säule liegt erst bei 1 g TBP/l Harz und die TBP-Konzentration im wäßrigen Auslauf der Säule 2 bei  $< 10$  mg TBP/l. Säule 1 wird jetzt, wie unter Beispiel 1 oder 2 beschrieben, eluiert, während Säule 2 weiter mit der wäßrigen Ausgangslösung mit 450 mg TBP/l und 0,1 M  $\text{HNO}_3$  beschickt wird. Mit diesem quasi-kontinuierlichen Säulenbetrieb wird die TBP-Konzentration kontinuierlich von 450 mg TBP/l auf  $< 10$  mg TBP/l, d.h. um mindestens 97 %, abgereichert.

Zur TBP-Abtrennung wird dabei ein Phasenverhältnis 1 Teil Harz zu 200 Teilen wäßriger Phase eingesetzt.

#### Beispiel 4 :

Ein 10 ml Harzbett wird bei einem Fluß von 30 BV/h mit 130 BV einer 1 M  $\text{HNO}_3$ -Lösung, die 400 mg TBP/l enthält, beschickt.

Die TBP-Konzentration im Säulenauslauf liegt während und nach dieser Beladung bei  $< 10$  mg TBP/l.

Zur Bestimmung der Wertstoffverluste wurden anschließend über das mit TBP beladene Harz 10 BV einer Uranlösung mit 105 g U/l und 0,2 M  $\text{HNO}_3$  geführt. Fluß 30 BV/h.

Das Harzbett wurde mit 3 BV 0,1 M  $\text{HNO}_3$  gewaschen und danach das TBP mit 5 BV Hexan eluiert, Fluß 30 BV/h.

Nach dem Verdampfen des Hexans blieb ein Destillationsrückstand, der über 99 % des eingesetzten TBP und 1,5 mg Uran enthält. TBP-Gehalt des Destillationsrückstandes: 87 Gew.-%.

Der Urangehalt des Rückstandes entspricht einem Wertstoff-Verlust von 3 mg Uran/g adsorbiertem TBP.

809821/0124

12

Beispiel 5 :

Aus einem echten Purex-Prozeß erhaltene Uranlösungen mit 47 g U/l, 0,1 M  $\text{HNO}_3$  und 300 mg TBP/l wurden über ein 1,4 l Harzbett geleitet. Insgesamt wurden 190 l Lösung mit einem Fluß von 2 - 3 l/h = 1,4 - 2 BV/h eingesetzt.

Der TBP-Gehalt in der ablaufenden Uranlösung lag bei  $< 10$  mg TBP/l. Nach einer Wäsche mit 5 BV 0,1 M  $\text{HNO}_3$  wurde das Harzbett mit 5 l = 3,5 BV-n-Alkan zur TBP-Entfernung gewaschen. Die Urankonzentration im TBP-Eluat betrug 92 mg U/l, das entspricht einem gesamten Uranverlust von 460 mg bzw. 8 mg Uran pro g adsorbiertem TBP.

Beispiel 6 :

Eine Uranlösung, wie in Beispiel 5, mit 47 g Uran/l, 0,1 M  $\text{HNO}_3$  und 300 mg TBP/l wurde über ein 1,4 l Harzbett geleitet, das ein mittels Methanol eluiertes, vollständig vom TBP befreites Sorptionsharz enthielt von dem Typ zur Aktinidentrennung verwendetes, verbrauchtes Polystyrolharz mit 20 %iger Vernetzung mit Divinylbenzol und 60 Gew.-% TBP-Gehalt.

Insgesamt wurden 200 l Lösung mit einem Fluß von 2 bis 3 l/h = 1,4 bis 2 BV/h eingesetzt.

Der TBP-Gehalt in der ablaufenden Uranlösung lag bei  $< 10$  mg TBP/l. Danach wurde, wie in Beispiel 5 beschrieben, verfahren. Die Urankonzentration im TBP-Eluat betrug 92 mg U/l, der sich daraus ergebende Uranverlust 8 mg Uran/g adsorbiertem TBP aus der Ausgangslösung.

Beispiel 7 :

Ein 10 ml Harzbett mit makroporösem Sorptionsharz, das aus der Aktinidentrennung stammt und dessen TBP-Restgehalt durch eine Elution mit Methanol entfernt wurde, wurde bei einem Fluß von 6 BV/h mit 100 BV einer Pu-Lösung beschickt, die 1,6 M  $\text{HNO}_3$  und 2,72 g Pu/l sowie 200 mg TBP/l enthielt.

Die aus der Säule ablaufende Pu-Lösung enthielt  $\approx 10$  mg TBP/l. Zur Vermeidung von Pu-Verlusten wurde das TBP-beladene Harzbett anschließend mit 3 BV 0,1 M  $\text{HNO}_3$  gewaschen. Waschlösung und Pu-Lösung wurden gemeinsam einem Verdampfer zugeführt.

Das Harzbett wurde zur Regeneration mit 5 BV Methanol eluiert. Im Eluat verbleiben 0,03 % des eingesetzten Plutoniums, das entspricht einem Wertstoff-Verlust von 4,1 mg Pu/g adsorbiertem TBP.