



Untersuchungen zur Abtrennung, Konversion und Transmutation von langlebigen Radionukliden

Ein Beitrag zur fortschrittlichen Entsorgung von hochradioaktiven Abfällen

Giuseppe Modolo

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK)
Nukleare Entsorgung und Reaktorsicherheit (IEK-6)

Untersuchungen zur Abtrennung, Konversion und Transmutation von langlebigen Radionukliden

Ein Beitrag zur fortschrittlichen Entsorgung von hochradioaktiven Abfällen

Giuseppe Modolo

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 235

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-005-0

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Weltenergiebedarf	1
1.2	Reichweiten für primäre Energieträger	1
1.3	Klimaschutz	3
1.4	Kernenergienutzung	3
1.5	Inhalt dieser Arbeit.....	6
2	Motivation zu Partitioning und Transmutation	9
2.1	Radioaktiver Abfall	9
2.2	Gefährdungspotential radioaktiver Abfälle.....	12
2.3	Der nukleare Brennstoffkreislauf.....	14
2.3.1	Direkte Endlagerung	14
2.3.2	Allgemeines zur Wiederaufarbeitung.....	15
2.3.3	Das Konzept eines mit P&T erweiterten Brennstoffkreislaufes	15
2.4	Chemische Aspekte beim Partitioning	19
2.5	Physikalische Aspekte der Transmutation	20
2.6	Die Wirksamkeit von P&T	23
3	Partitioning, Überblick der weltweiten Aktivitäten und Einordnung der eigenen Arbeiten	25
3.1	Hydrometallurgische Aufarbeitung von abgebrannten Kernbrennstoffen.....	25
3.2	Die Abtrennung von Uran und Plutonium im PUREX-Prozess	26
3.3	Die Abtrennung von Neptunium in einem modifizierten PUREX-Prozess.....	29
3.4	Die Abtrennung der Minoren Actiniden aus dem PUREX-Raffinat	32
3.4.1	TRUEX-Prozess	35
3.4.2	TRPO-Prozess	37
3.4.3	DIDPA-Prozess	38
3.4.4	DIAMEX-Prozess	40
3.4.5	TODGA basierter Prozess.....	42
3.4.6	Selektive Actiniden(III)/Lanthaniden(III)-Trennung	44
3.4.6.1	N-Donorhaltige Chelatverbindungen	46
3.4.6.2	S-Donorhaltige selektive Extraktionsmittel	53
3.4.7	Americium/Curium-Trennung	55
3.5	Die Abtrennung von langlebigen Spaltprodukten.....	58
3.5.1	Technetium-99	58
3.5.2	Iod-129	59
3.5.3	Selen-79.....	59
3.5.4	Zirkonium-93, Cäsium-135 und Zinn-126.....	59
3.5.5	Die Aktivierungsprodukte Kohlenstoff-14 und Chlor-36.....	60
3.5.6	Cäsium-137 und Strontium-90.....	60
3.6	Die Wiederaufarbeitung im Thoriumbrennstoffkreislauf	61
3.7	Pyrometallurgische Verfahren	63
4	Untersuchungen zur Abtrennung der Actiniden(III) aus hochaktiven flüssigen Abfällen.....	65
4.1	Experimenteller Teil	65
4.1.1	Extraktionsmittel	65
4.1.1.1	Cyanex 272, 302 und 301	65
4.1.1.2	Synthese von aromatischen Dithiophosphinsäuren.....	65
4.1.1.3	Synthese von Dithiophosphinsäuren über Grignard-Verbindungen	66

4.1.1.4	Reinigung und Charakterisierung der Dithiophosphinsäuren	67
4.1.1.5	Malonsäurediamide	67
4.1.1.6	N,N,N',N'-Tetraoctyldiglycolamid (TODGA)	67
4.1.1.7	BTBPs	68
4.1.1.8	Strukturen, Namen und Abkürzungen der eingesetzten Extraktionsmittel	68
4.1.1.9	Verwendete Synergisten	68
4.1.2	Herstellung der Simulatlösungen	69
4.1.3	Herstellung der organischen Lösungen	69
4.1.4	Schüttelversuche im Reagenzglas	70
4.1.5	Untersuchungen zur Festphasenextraktion	70
4.1.5.1	Herstellung der Harze	70
4.1.5.2	Extraktionsversuche	71
4.1.6	Stabilitätsuntersuchungen	71
4.1.7	Kontinuierliche Tests in Mixer-Settler und Zentrifugalextraktoren	72
4.1.8	Chromatographische Säulentrennungen	73
4.1.9	Analytik	74
4.2	Ko-Extraktion der Actiniden(III) und Lanthaniden(III)	75
4.2.1	DIAMEX-III-Prozess	75
4.2.2	DIAMEX-HAC-Prozess zur Actiniden(III) Abtrennung	79
4.2.2.1	Einleitung	79
4.2.2.2	Optimierung der Aufkonzentrierung und Denitrierung von HAR	80
4.2.2.3	Feed-Einstellung und Optimierung des Extraktionsmittel	81
4.2.2.4	DIAMEX-HAC Tests	82
4.2.3	TODGA basierter Extraktionsprozess	86
4.2.3.1	Einleitung	86
4.2.3.2	Grundlagenorientierte Untersuchungen mit TODGA	88
4.2.3.3	Der Einfluss von TBP auf die Metallbeladung des Extraktionsmittels	92
4.2.3.4	Radiolyse- und Hydrolysestabilität von TODGA	93
4.2.3.5	Prozessrelevante Untersuchungen	95
4.2.3.6	TODGA/TBP-Prozessdemonstrationen	98
4.3	Selektive Actiniden(III)/Lanthaniden(III)-Trennung	102
4.3.1	Einleitung	102
4.3.2	Cyanex 301	102
4.3.3	Entwicklung von aromatischen Dithiophosphinsäuren	104
4.3.3.1	Einfluss der Ligandenstruktur	107
4.3.3.2	Einfluss des Synergisten	108
4.3.4	Mechanismus der Actiniden(III)/Lanthaniden(III) Trennung mit Hilfe von Dithiophosphinsäuren	111
4.3.4.1	Quantenchemische ab-initio Berechnungen	111
4.3.4.2	Das synergistische System (CIPh) ₂ PSSH + Trisethylhexylphosphat (TEHP)	113
4.3.5	Der ALINA-Prozess	125
4.3.6	Stabilität von aromatischen Dithiophosphinsäuren	129
4.3.6.1	Qualitative Beschreibung der Zersetzung von (CIPh) ₂ PSSH	129
4.3.6.2	Quantitative Beschreibung der Zersetzung von (CIPh) ₂ PSSH	130
4.3.7	Inter-Actiniden(III)-Gruppentrennung	136
4.3.8	Der LUCA-Prozess zur selektiven Am(III)-Trennung	138
4.4	Extraktionschromatographische Trennungen	142
4.4.1	Einleitung	142
4.4.2	TODGA und DMDOHEMA imprägnierte Harze	143
4.4.3	Abtrennung von Actiniden mit TODGA beladenen Harzen	144

4.4.4	Actiniden(III)/Lanthaniden(III)-Trennung mit Hilfe eines Cyanex 301 beladenen Harzes	151
4.5	Zusammenfassung und Ausblick	155
5	Untersuchungen zur Abtrennung von langlebigen Iod im Hinblick auf die Transmutation.....	159
5.1	Einleitung und Problemstellung	159
5.1.1	Targetauswahl	160
5.1.2	Bildung und Freisetzung von Iod in Kernreaktoren	162
5.1.3	Verhalten von Iod in der Wiederaufarbeitung	163
5.1.4	Entfernung von Iod aus dem Auflöserabgas	165
5.1.4.1	Die alkalische Wäsche	165
5.1.4.2	Mercurex-Prozess	166
5.1.4.3	IODOX-Prozess	167
5.1.4.4	Adsorption an festen Sorptionsmaterialien	167
5.1.5	Bilanzierung von ^{129}I in der Wiederaufarbeitung	170
5.2	Experimenteller Teil	172
5.2.1	Iodsorptionsmittel AC 6120	172
5.2.2	Apparaturen	172
5.2.3	Extraktion von iodbeladenem AC 6120 mit Na_2S - bzw. N_2H_4 -Lösung	174
5.2.4	Analytik	174
5.3	Ergebnisse und Diskussion	176
5.3.1	Adsorption von Iod an AC 6120	176
5.3.2	Thermogravimetrische Untersuchungen	177
5.3.3	Abtrennung von Iod aus beladenem AC 6120 durch Na_2S -Extraktion	178
5.3.4	Abtrennung von Iod aus beladenem AC 6120 durch N_2H_4 -Extraktion	179
5.3.5	Abtrennung von Iod aus beladenem AC 6120 durch H_2 -Reduktion	180
5.3.6	Regenerierung von AC 6120	182
5.3.7	Schlussfolgerung	183
6	Untersuchungen zur Transmutation von Iod mit hochenergetischen Protonen.....	185
6.1	Einleitung und Problemstellung	185
6.2	Das Prinzip der Spallation	186
6.3	Auswertung der Bestrahlungsversuche	188
6.3.1	Bestrahlungsexperimente	188
6.3.2	Target	189
6.3.3	γ -Spektroskopie	190
6.3.4	Durchführung der Messungen	192
6.3.5	Flussbestimmung mit Monitorreaktionen	192
6.3.6	Auswertung der γ -Spektren	193
6.3.7	Berechnung von Wirkungsquerschnitten aus γ -spektrometrischen Messungen	196
6.3.8	Allgemeine Fehlerbetrachtung	198
6.4	Wirkungsquerschnitte protonen-induzierter Kernreaktion an ^{127}I und Vergleich mit Literaturwerten	201
6.4.1	Produkt nuklide ^{127}Xe , ^{125}Xe , und ^{122}Xe aus ^{127}I	204
6.4.2	Produkt nuklide ^{126}I , ^{124}I und ^{123}I aus ^{127}I	207
6.4.3	Anregungsfunktionen ausgewählter Mittelenergieprodukte	208
6.4.4	Anregungsfunktionen ausgewählter Hochenergieprodukte	209
6.4.5	Massenausbeute-Kurven und Vergleich mit dem Targetelement Barium	210
6.4.6	Vergleich der experimentell bestimmten Wirkungsquerschnitte mit Vorhersagen eines semiempirischen Modells	212

6.5	Bestrahlungsversuche am Vereinigten Kernforschungsinstitut (VIK) in Dubna.....	214
6.5.1	Experimenteller Aufbau der Dubna-Experimente.....	214
6.5.2	Beschreibung der Dubna Experimente.....	216
6.5.3	Vergleich der experimentell bestimmten Wirkungsquerschnitte von ^{127}I und ^{129}I mit den HETC Rechnungen.....	217
6.6	Zusammenfassung der Transmutationsexperimente an $^{127/129}\text{I}$	219
7	Konversion von Actiniden in keramische Materialien.....	221
7.1	Einleitung.....	221
7.2	Zirkonium basierte Materialien (Kopräzipitation).....	224
7.2.1	Herstellung von Pulvern und Pellets.....	224
7.2.2	Kinetik der Kopräzipitation.....	226
7.2.3	Das thermische- und Kristallisationsverhalten.....	227
7.2.4	Das Press- und Sinterverhalten der Pulver.....	231
7.2.5	Mechanische Eigenschaften.....	236
7.3	Herstellung CeO_2 -YSZ Keramiken mit Hilfe der Sol-Gel Methode.....	239
7.3.1	Grundlagen.....	239
7.3.2	Herstellung der Kerne und Pellets.....	242
7.3.3	Ermittlung von Gelierungstemperaturen.....	244
7.3.4	Das thermische- und Kristallisationsverhalten der Kerne.....	245
7.3.5	Herstellung von Pellets.....	250
7.4	Thoriumbasierte Keramiken.....	252
7.4.1	Herstellung von thoriumbasierten Pulver und Pellets.....	253
7.4.2	Kinetik der Kopräzipitation.....	254
7.4.3	Das thermische- und Kristallisationsverhalten der $(\text{Th}, \text{Ce})\text{O}_2$ Pulver.....	255
7.4.4	Das Sinterverhalten der Pulver.....	258
7.5	Zusammenfassung und Ausblick.....	260
8	Fazit und Ausblick.....	265
9	Literaturverzeichnis.....	269
9.1	Allgemeines Literaturverzeichnis.....	269
9.2	Veröffentlichungen zu dieser Arbeit.....	284



Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 235
ISBN 978-3-95806-005-0

 **JÜLICH**
FORSCHUNGSZENTRUM