

Reduzierung der Radiotoxizität abgebrannter Kernbrennstoffe durch Abtrennung und Transmutation von Actiniden: Partitioning

A. Geist, K. Gompper, M. Weigl, T. Fanghänel, INE

Einleitung

Aus Kernenergie werden weltweit etwa 16% des elektrischen Stromes produziert, wodurch, verglichen mit der Stromerzeugung aus fossilen Brennstoffen, die Emission von jährlich rund 2 Milliarden Tonnen Kohlendioxid vermieden wird. Aus den Kernkraftwerken werden pro Jahr 10.500 Tonnen abgebrannte Kernbrennstoffe entladen, die sicher entsorgt werden müssen [1]. Die sichere Entsorgung soll gewährleisten, dass heutige und zukünftige Generationen nachhaltig vor den schädlichen Einwirkungen radioaktiver Strahlen geschützt sind. Besonderes Augenmerk muss dabei auf den Radionukliden mit langer Halbwertszeit und hoher Radiotoxizität liegen. Das sind die Transurane, allen voran Plutonium, aber auch die so genannten Minoren Actiniden (MA) Neptunium, Americium und Curium sowie einige besonders langlebige Spaltprodukte, wie beispielsweise Technetium und Jod. Weltweit werden Projekte verfolgt, abgebrannte Brennelemente und hochradioaktive Abfälle in tiefen geologischen Formationen zu lagern, um sie so aus der Biosphäre zu entfernen. Zur Zeit ist allerdings noch kein Endlager für hochradioaktive Abfälle in Betrieb.

Vor dem Hintergrund der langen Lebensdauer einiger Radionuklide und der damit verbundenen Frage, ob über sehr lange Zeiträume sichergestellt werden kann, dass eine Freisetzung von radioaktiven Stoffen aus einem Endlager unterbleibt, werden internationale Alternativen zur End-

lagerung langlebiger Radionuklide untersucht. Eine Möglichkeit wäre, solche Radionuklide durch geeignete Prozesse aus dem abgebrannten Kernbrennstoff abzutrennen (Partitioning), um sie dann in speziellen Anlagen durch Neutronenreaktionen in stabile Spaltprodukte oder solche mit vergleichsweise kurzer Halbwertszeit zu überführen (Transmutation). Durch diese Partitioning- und Transmutations-Strategie (P+T) soll erreicht werden, dass nach einigen hundert Jahren die Radiotoxizität der endgelagerten Abfälle auf ein Niveau, wie z. B. von Natururan, abgeklungen ist und somit ihr Langzeitgefährdungspotential deutlich verringert wird.

Beitrag von Actiniden und Spaltprodukten zur Radiotoxizität

Abb. 1a zeigt die Radiotoxizität von einer Tonne abgebranntem Kernbrennstoff in Abhängigkeit von der Zeit nach seiner Entladung aus dem Reaktor. Außerdem ist der Radiotoxizitätsverlauf der in diesem Brennstoff enthaltenen Spaltprodukte, Minoren Actiniden und Plutonium aufgeführt [2]. Es ist klar zu sehen, dass in den ersten 100 Jahren die Spaltprodukte den größten Beitrag liefern, dann sind es bis etwa 1000 Jahre die Minoren Actiniden, hauptsächlich das Americium, und danach dominiert mehr als 100.000 Jahre lang das Plutoni-

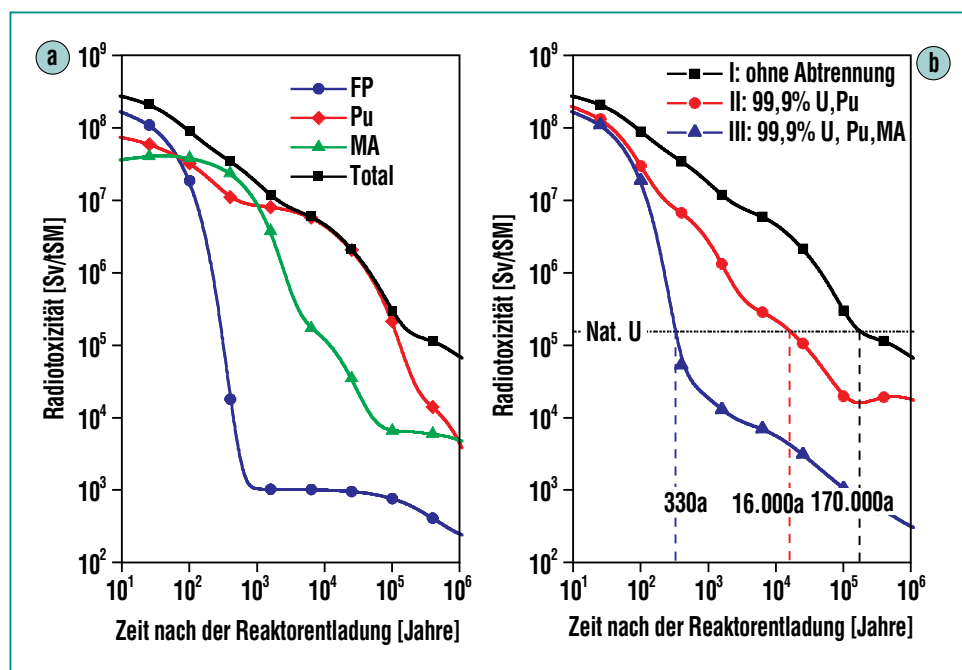


Abb. 1: Radiotoxizitätsinventar einer Tonne abgebrannten Kernbrennstoffs (tSM = Tonne Schwermetall) aus einem Druckwasserreaktor (Anreicherung 4,2 % ^{235}U , Abbrand 50 Gwd/t, Radiotoxizität bezogen auf Ingestion [2]). a) Beitrag von Plutonium (Pu), von den Minoren Actiniden (MA) und von den Spaltprodukten (FP, fission products) zur Radiotoxizität. b) Einfluss der Abtrennung der Actiniden auf den Radiotoxizitätsverlauf. Vergleichswert ist die zur Herstellung von 1 t Brennstoff benötigte Menge Natururan.

um. Daraus ergibt sich, dass die Abtrennung und Transmutation von Plutonium und den MA zu einer deutlichen und langfristigen Verringerung der Radiotoxizität führen würde, während die langlebigen Spaltprodukte wegen ihres niedrigen Anteils (flacher Teil der Spaltproduktkurve ab ca. 1000 Jahre) eher von geringem Interesse sind. Es gibt aber Überlegungen, auch für die langlebigen Spaltprodukte eine P+T-Strategie zu entwickeln [3]. Der vorliegende Beitrag konzentriert sich jedoch auf die Abtrennung der Actiniden.

Wirksamkeit von P+T

Die Auswirkung der Abtrennung von Plutonium und den MA auf die Radiotoxizität zeigt Abb. 1b, in der drei Szenarien aufgeführt sind. Als Vergleich ist die Radiotoxizität von der Menge Natururan angegeben, die gebraucht wird, um eine Tonne frischen Kernbrennstoff herzustellen. Kurve I beschreibt den Radiotoxizitätsverlauf, wenn keine Abtrennung erfolgt. Dies ist bei der Direkten Endlagerung abgebrannter Kernbrennstoffe der Fall, die zukünftig in Deutschland als einziger Entsorgungsweg zugelassen ist [4]. Die Radiotoxizität von Natururan wird erst nach rund 170.000 Jahren erreicht. Kurve II zeigt den Radiotoxizitätsverlauf, wenn Plutonium und Uran zu 99,9% abgetrennt werden, wie es bereits heute in einer modernen Wiederaufarbeitungsanlage, wie z. B. in LaHague in Frankreich, möglich ist. In diesem Fall sinkt die Radiotoxizität nach rund 16.000 Jahren auf das Niveau

von Natururan. Wenn aber auch noch die MA zu 99,9% abgetrennt werden, dann fällt die Radiotoxizität (Kurve III) steil ab, und bereits nach etwas über 300 Jahren, also einem historisch überschaubaren Zeitraum, ist die Radiotoxizität von Natururan erreicht.

Die Abtrennung ist jedoch nur der erste Schritt. Die Effektivität der nachfolgenden Transmutation geht mit in die Bewertung der P+T-Wirksamkeit E_{PT} ein. Im folgenden Beispiel, das von Magill et al. in [5] ausführlich hergeleitet wird, beträgt die Effektivität der Actinidenabtrennung $E_p = 0,999$ (99,9% Abtrennung, Kurve III in Abb. 1b) und die Effektivität der Transmutation $E_T = 0,2$ (20% der Actiniden werden transmutiert). Das heißt, es muss mehrfach recycelt werden. In jedem Zyklus werden die nach der Transmutation verbliebenen Actiniden zu 99,9% abgetrennt. Die gesamte P+T-Wirksamkeit über alle Zyklen lässt sich nach [5] mit

$$E_{PT} = \frac{E_p E_T}{1 - (1 - E_T) E_p}$$

berechnen und ergibt $E_{PT} = 0,995$ oder 99,5%. Trotz der sehr effektiven Actinidenabtrennung von 99,9% beträgt die gesamte P+T-Wirksamkeit auf Grund der notwendigen Rezyklierungsschritte und den damit verbundenen – wenn auch kleinen – Verlusten bei der Abtrennung nur noch 99,5%. Dies bedeutet aber, dass die Radiotoxizität der nach der P+T-Behandlung verbleibenden Abfälle nicht so schnell abklingt, wie in Abb. 1b, Kurve III, bei der nur die

Abtrennung berücksichtigt wurde. Das Ziel ist also, möglichst hohe Abtrennraten sicherzustellen, um die Verluste bei den notwendigen Rezyklierungsschritten auszugleichen. Im Folgenden wird gezeigt, dass beim Partitioning eine fast vollständige Abtrennung der Actiniden erreicht werden kann. Zur Transmutation sei auf einen weiteren Beitrag in diesem Heft verwiesen.

Abtrennprozesse

Die Abtrennung der Radionuklide kann hydrometallurgisch, das heißt aus wässrigen Lösungen, oder pyrometallurgisch aus Salzschnmelzen erfolgen. Die pyrometallurgischen Verfahren haben bei weitem noch nicht das Entwicklungsstadium der hydrometallurgischen Verfahren erreicht, die zum Teil schon seit mehreren Jahrzehnten angewandt werden, z. B. beim PUREX-Prozess (Plutonium and Uranium Recovery by EXtraction). Man verspricht sich von der Pyrometallurgie aber Prozesse, die in sehr kompakten Anlagen durchgeführt werden können, und auch die Möglichkeit hoch abgebrannte Brennstoffe mit kurzer Kühlzeit aufzuarbeiten, da Probleme, wie die Radiolyse wässriger und organischer Lösungsmittel hier nicht auftreten. In zukünftigen P+T-Szenarien ist durchaus mit einer Kombination von hydro- und pyrometallurgischen Abtrennprozessen zu rechnen. In diesem Beitrag wird jedoch nur auf die Actinidenabtrennung aus wässrigen Systemen eingegangen.

Abtrennung der Actiniden

Abb. 2 zeigt ein vereinfachtes Prozessschema für ein fortgeschrittenes Konzept [6] zur Abtrennung von Plutonium und den anderen Actiniden. Uran und Plutonium sowie – nach Prozessmodifikationen – Neptunium (Np) werden im so genannten PUREX-Prozess abgetrennt. Im nächsten Schritt folgt die Abtrennung von Americium (Am) und Curium (Cm) aus dem hochradioaktiven PUREX-Raffinat. Aufgrund des nahezu gleichen chemischen Verhaltens ist dies jedoch nur gemeinsam mit den Lanthaniden (Spaltprodukte) möglich. Da die Lanthaniden im Überschuss vorliegen und zum Teil hohe Neutroneneinfangquerschnitte haben, die eine effektive Transmutation der MA erschweren würden, ist eine anschließende Lanthaniden/Actiniden-Trennung unumgänglich. Weiterhin ist es sinnvoll, Americium und Curium voneinander zu trennen, da die Neutronendosisleistung des Letzteren die Brennstoffherstellung erschwert. Das abgetrennte Curium kann gelagert und nach seinem Zerfall zu Plutonium der Transmutation zugeführt werden.

Schritt 1:

Abtrennung von Uran, Plutonium und Neptunium im PUREX-Prozess

Die Abtrennung von Uran und Plutonium aus abgebrannten Brennelementen mit dem PUREX-Prozess wird seit vielen Jahren bei der Wiederaufarbeitung abgebrannter Kernbrennstoffe angewandt und hat das Ziel, die

nicht verbrauchten Wertstoffe Uran und Plutonium zurück zu gewinnen. Die Wiederaufarbeitung wird in Europa in LaHague in Frankreich und in Sellafield in Großbritannien kommerziell betrieben. Der Brennstoff wird in Salpetersäure aufgelöst, aus der mit Tributylphosphat (TBP), gelöst in Kerosin, Uranylнитrat und Plutoniumnitrat extrahiert werden. Anschließend werden Uran und Plutonium getrennt und gereinigt. Die restlichen Actiniden und die Spaltprodukte verbleiben im PUREX-Raffinat. Np liegt in der Brennstofflösung fünf- und sechswertig vor. Während Np(V) mit TBP im PUREX-Prozess nicht extrahiert wird, kann es durch quantitative Oxidation zu Np(VI) in einem modifizierten PUREX-Prozess abgetrennt werden.

Schritt 2:

Abtrennung von Americium und Curium gemeinsam mit den Lanthaniden

Zur Abtrennung der MA zusammen mit den Lanthaniden von den restlichen Spaltprodukten im PUREX-Raffinat wurden weltweit eine Reihe von Prozessen entwickelt (siehe dazu [3]). Im Rahmen der europäischen Zusammenarbeit wird der DIAMEX-Pro-

zess (DIAMide EXtraction) [7] favorisiert, dessen Vorteil u. a. darin besteht, dass die verwendeten alkylierten Malonamide, wie z. B. DMDOHEMA, (s. Abb. 3) nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bestehen. Wenn sie verbraucht sind,

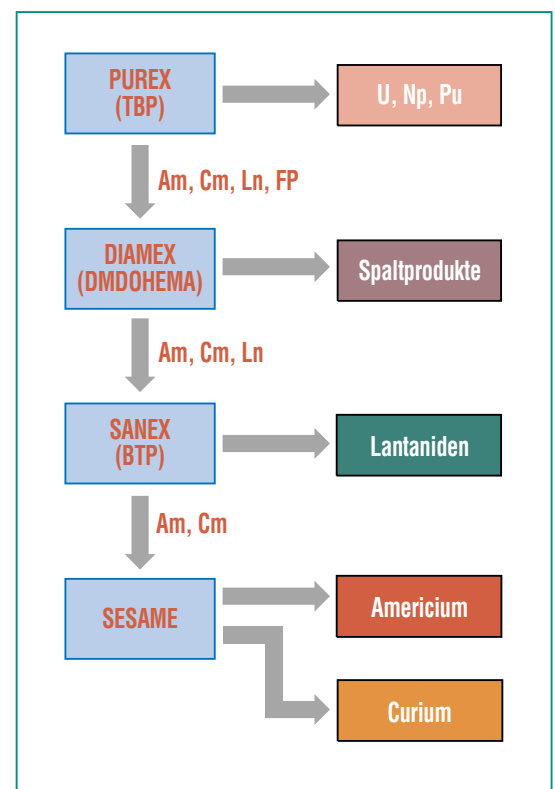


Abb. 2: Vereinfachtes Prozessschema zur Abtrennung von Plutonium und Minor Actiniden aus abgebranntem Kernbrennstoff.

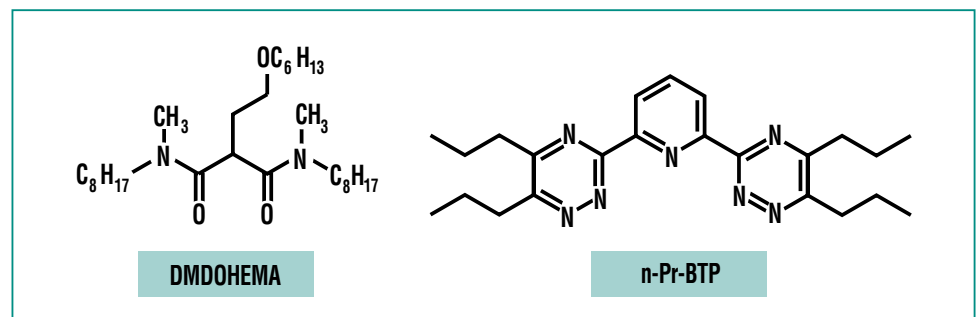


Abb. 3: Extraktionsreagenzien zur Abtrennung von Minor Actiniden: Links für den DIAMEX-, rechts für den SANEX-Prozess.

können sie zu gasförmigen Produkten verbrannt werden, was die Erzeugung von festen Sekundärabfällen minimiert. Der DIAMEX-Prozess wurde im Labormaßstab bereits erfolgreich mit echtem PUREX-Raffinat am Institut für Transurane, Karlsruhe [8], und in Frankreich [6] getestet.

Schritt 3: **Trennung von Americium und Curium von den Lanthaniden**

Diese Trennung stellt aufgrund der chemischen Ähnlichkeiten der dreiwertigen Actiniden und der Lanthaniden eine extreme Herausforderung dar. Mit gängigen Extraktionsmitteln, welche über Sauerstoffatome koordinieren, kann die geforderte Selektivität praktisch nicht erreicht werden. Erst der Einsatz von so genannten soft donor-Liganden, die über Stickstoff- oder Schwefelatome bevorzugt Actiniden(III) koordinieren, führt zum Erfolg.

Eine Vielzahl solcher N-Donor-Extraktionsmittel wurde synthetisiert und getestet, siehe z. B. [9,10]. Allerdings extrahieren diese nicht aus stärker salpetersauren Lösungen, wie sie bei Schritt 2 anfallen. Am Forschungszentrum Karlsruhe wurde mit dem 2,6-Di(5,6-dipropyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridin (n-Pr-BTP) ein viel versprechendes Extraktionsreagenz entwickelt, was international große Beachtung fand. Es ist in der Lage, Americium(III) und Curium(III) mit einem Trennfaktor von > 100 gegenüber Europium(III) aus 0,5-2 M Salpetersäure zu extrahieren [10,11].

Schritt 4: **Trennung von Americium und Curium**

Americium kann in salpetersaurer Lösung zu Am(IV) bzw. Am(VI) oxidiert werden, während dies für Curium praktisch nicht möglich ist. Die Trennung kann dann mit diversen Extraktionsmitteln erfolgen. Dieses Prinzip liegt dem in Frankreich entwickelten SESAME-Prozess [12] zugrunde. Die Schwierigkeit bei diesem Prozess ist, die höheren Oxidationsstufen von Americium zu stabilisieren. Wenn mehrstufige Trennprozesse in Kauf genommen werden, könnten auch die teilweise vorhandenen, aber nicht sehr hohen Trennfaktoren zwischen Am(III) und Cm(III) einiger Extraktionsmittel ausgenutzt werden [6].

Arbeiten im Forschungszentrum

Im Forschungszentrum wird am Institut für Nukleare Entsorgung (INE) im Rahmen europäischer Forschungsprogramme (PARTNEW, EUROPART) die Abtrennung von Am und Cm durch Flüssig-Flüssig-Extraktion untersucht. Die Arbeiten beziehen sich auf die gemeinsame Extraktion von Actiniden(III) und Lanthaniden im DIAMEX-Prozess sowie die Actiniden(III)-Lanthaniden-Trennung im SANEX-Prozess (Selective Actinide EXtraction). Schwerpunkte sind die Synthese selektiver Extraktionsmittel mit hoher Stabilität und die Untersuchung und Erprobung kontinuierlicher Extraktionsprozesse, auf die im Folgenden näher eingegangen wird.

Extraktionsprozesse in Hohlfasermodulen

Bei der Untersuchung und Erprobung kontinuierlicher Extraktionsprozesse werden im INE anstelle der üblichen Phasenkontakoren (z. B. Mixer-Settler, Zentrifugalextraktoren) so genannte Hohlfasermodule (HFM) eingesetzt. Diese bestehen im einfachsten Fall aus einem Bündel mikroporöser Hohlfasern, welche in einem Mantelrohr untergebracht sind. Eine Phase wird im Inneren der Hohlfasern, die andere durch den Mantelraum gepumpt. Die Phasengrenze ist in den Poren der Membran immobilisiert (s. Abb. 4a). Durch die dichte Packung der Hohlfasern (ca. 700 Fasern/cm²) ergibt sich eine große Austauschfläche. Der wesentliche Verfahrensvorteil ist, dass im Gegensatz zu klassischen Extraktionsapparaten der Durchsatz in weitesten Grenzen nicht von der Hydrodynamik bestimmt wird.

Es wurden einige sehr erfolgreiche Versuche mit kommerziell erhältlichen HFM durchgeführt [13], die allerdings wegen ihrer Auslegung für technische Anwendungen verhältnismäßig große Feedvolumina benötigen. Deshalb wurden Miniatur-HFM entwickelt, die aus rund 100 Hohlfasern bestehen (Abb. 4b). Mit diesen können Durchsätze im ml/h-Bereich gefahren werden, wobei die benötigten Feedvolumina bei einigen 10 ml liegen. Mit solchen Miniatur-HFM wurden effektive DIAMEX- und SANEX-Versuche [14,15] durchgeführt, wobei zunächst die Extraktion bzw. Rückextraktion getrennt erfolg-

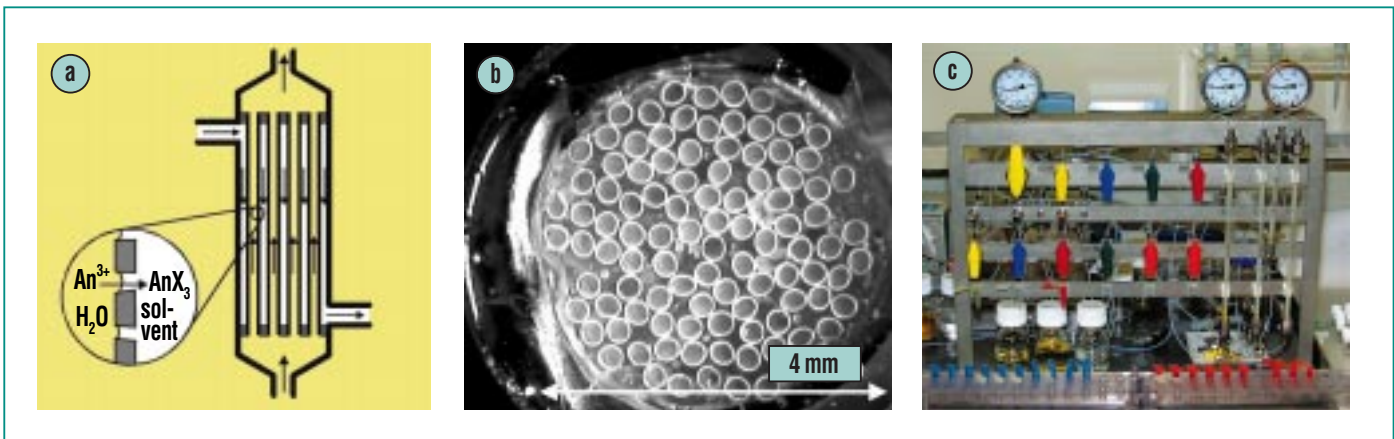


Abb. 4: a) Schematische Darstellung der Funktionsweise eines Hohlfasermoduls; b) Hohlfaserbündel (Bündeldurchmesser 4 mm) in einem Miniatur-HFM; c) Microplant zum Test der Extraktion in Heißen Zellen, rechts die Miniatur-HFM's für Extraktion, 2 Scrubbing-Schritte und Rückextraktion.

ten. Beispielhaft ist das Ergebnis eines SANEX-Tests mit n-Pr-BTP als Extraktionsmittel gezeigt (s. Abb. 5). Bei einem Volumenstrom der wässrigen Phase von 0,7 mL/h beträgt der Restgehalt an Americium im Raffinat weniger als 0,1 % (>99,9% Abtrennung), während lediglich ca. 1 % des Lanthanideninventars mit extrahiert wird.

Im Hinblick auf eine Erprobung der HFM in Heißen Zellen wurde eine „Microplant“ entwickelt, hergestellt und getestet. Es wurden vier Miniatur-HFM-Module gekoppelt (s. Abb. 4c), um die Schritte Extraktion, Lanthaniden- und Säure-Scrubbing sowie Rückextraktion durchführen zu können. Mit dieser Apparatur konnten aus Am-dotiertem, simuliertem PUREX-Raffinat mit dem DIAMEX-Prozess über 99,9% Am abgetrennt werden. Die erhaltene Produktlösung kann direkt als Feed-Lösung für den SANEX-Prozess zur Actiniden/Lanthaniden-Trennung eingesetzt werden. Eine für den

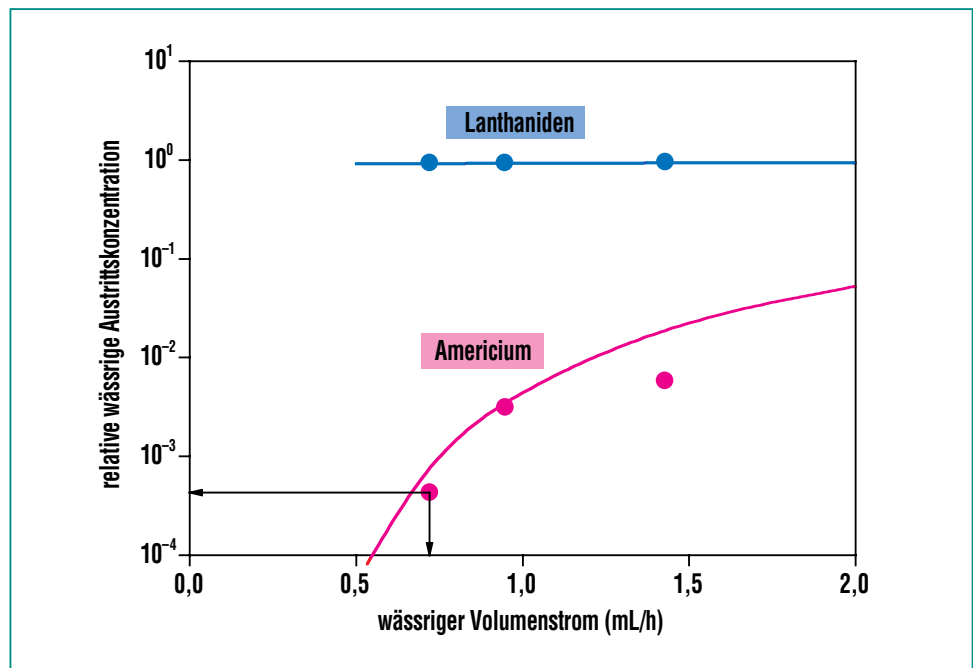


Abb. 5: Am(III)/Lanthaniden-Trennung mit n-Pr-BTP in einem Miniatur-HFM. Relative wässrige Austrittskonzentrationen in Abhängigkeit des wässrigen Volumenstroms. Symbole: Experiment; Linien: berechnet (Stoffaustauschberechnungen auf Basis Gleichgewichts- und kinetischer Daten unter Berücksichtigung der Hydrodynamik).

Einsatz in Heißen Zellen weiterentwickelte Version der HFM-Microplant wird derzeit aufgebaut. Damit werden Extraktionsversuche mit echtem hochradio-

aktivem PUREX-Raffinat in enger Zusammenarbeit mit dem Europäischen Institut für Transurane in den dortigen Heißen Zellen durchgeführt.

Zusammenfassung

Die Actiniden, insbesondere Plutonium, sind über sehr lange Zeiträume für die Radiotoxizität hochradioaktiver Abfälle verantwortlich. Die Transmutation der Actiniden in stabile oder zumindest kurzlebige Produkte ist eine

mögliche Alternative zu ihrer Endlagerung. Voraussetzung ist die selektive und nahezu vollständige Abtrennung von den anderen Radionukliden, was aus heutiger Sicht realisierbar erscheint. Partitioning und Transmutation können aber selbst bei sehr hoher Effektivität die geologische Endla-

gerung nicht vollständig ersetzen, diese wäre weiterhin für die verbleibenden hoch radioaktiven – wenn auch kürzerlebigen – Abfälle notwendig.

Literatur

- [1] K. Fukuda, W. Danker, J. S. Lee, A. Bonne, M.J. Crijas, *Proc. Int. Conf. Storage of Spent Fuel from Power Reactors, June 2-6, 2003, Vienna (IAEA)*
- [2] *International Commission for radiological protection, Annals of the ICRP, publication 68, Pergamon Press (1994)*
- [3] *Status and Assessment Report on Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation, OECD-NEA (1999)*
- [4] *Atomgesetznovelle vom 22. April 2002*
- [5] J. Magill, V. Berthou, D. Haas, J. Galy, R. Schenkel, H.-W. Wiese, G. Heusener, J. Thommasi, G. Youinou, *Nuclear Energy, 42 (5), 263 (2003)*
- [6] P. Baron, M. Lecomte, B. Boullis, N. Simon, D. Warin, *Proc. GLOBAL 2003, November 16-20, 2003, New Orleans, U.S.A., p. 508*
- [7] C. Musikas, *5th Symp. Sep. Sci. Technol. for Energy Applications, October 26-29, 1987, Knoxville, USA*
- [8] D. Serrano-Purroy, B. Christiansen, R. Malmbeck, J.-P. Glatz, P. Baron, *Proc. GLOBAL 2003, November 16-20, 2003, New Orleans, USA, p. 1920*
- [9] Z. Kolarik, R. Schuler, U. Müllich, *Partitioning of High-level Radioactive Wastes, EUR 16958 EN (1996)*
- [10] C. Madic, M.J. Hudson, J.O. Liljenzin, J.-P. Glatz, R. Nannicini, A. Facchini, Z. Kolarik, R. Odoj, *New Partitioning Techniques for Minor Actinides, EUR 19149 EN (2000)*
- [11] Z. Kolarik, U. Müllich, F. Gassner, *Solvent Extr. Ion Exch. 17 (5), 1155 (1999)*
- [12] J.M. Adnet, P. Brossard, J. Bourges, *Proc. GLOBAL '93, September 12-17, 1993, Seattle, USA*
- [13] A. Geist, M. Weigl, K. Gompper, *Sep. Sci. Technol. 37 (15), 3369 (2002)*
- [14] A. Geist, M. Weigl, K. Gompper, *Proc. Int. Workshop on P&T and ADS Development, SCK-CEN, Mol, Belgium, October 6-8 (2003)*
- [15] A. Geist, M. Weigl, K. Gompper, *In: Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation, 7th OECD/NEA Information Exchange Meeting, October 14-16, 2002, Jeju, Korea. EUR 20618 EN (2003), p. 421-430 (on CD)*