

KERNFORSCHUNGSZENTRUM

KARLSRUHE

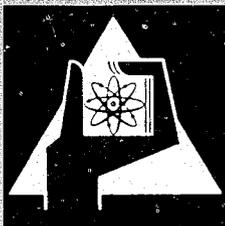
Dezember 1967

KFK 709
EUR 3724 d

Institut für Heiße Chemie

Die wäßrige Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen
besonders mit hohem Plutonium-Gehalt

F. Baumgärtner



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Dezember 1967

KFK 709

EUR 3724 d

Institut für Heiße Chemie

Die wäßrige Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen besonders mit hohem Plutonium-Gehalt +)

von

F. Baumgärtner

Vortrag gehalten an der Universität Marburg am 14.6.1967
und an der Technischen Hochschule Hannover am 15.6.1967

+) Diese Arbeit wurde im Rahmen der Assoziation zwischen der Europäischen Atomgemeinschaft und der Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe, auf dem Gebiet der schnellen Reaktoren durchgeführt.

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

Das schwarze Schaf unter den Kindern der Kerntechnik ist die chemische Wiederaufarbeitung. Der Grund dafür ist verständlich. Frankreich hat demonstriert, wie über die chemische Wiederaufarbeitung des Kernbrennstoffes auch ein kleines Land in den Besitz von nuklearem Sprengmaterial kommen kann. Andererseits aber stellt die Wiederaufarbeitung des Kernbrennstoffs für eine wirtschaftliche Kernenergienutzung eine genauso unumgängliche Notwendigkeit dar wie der Kohleabbau und die Erdölförderung für die konventionelle Energiegewinnung.

Die Notwendigkeit der Wiederaufarbeitung entspringt der Notwendigkeit der Kernenergienutzung. Es sollen deshalb hier noch einmal kurz die Gründe vorausgeschickt werden, warum die Kernenergie für ein industrialisiertes Land wie die Bundesrepublik eine absolute Notwendigkeit darstellt, wenn in der Zukunft der Lebensstandard der Bevölkerung gegenüber heute vergleichbaren Ländern nicht zurückfallen soll.

Über vielleicht eine Million Jahre hinweg lebte der Mensch mit Hilfe seiner eigenen Muskelkraft, mit Hilfe der Muskelkraft seiner Zug- und Lasttiere und in seinem Wärmebedarf durch Verbrennen von Holz. Mit diesen Energiequellen hatte er aber eine auf Dauer gesicherte Energieversorgung, weil Muskelkraft und Brennholz dem natürlichen Wachstumsprozeß auf der Erde entspringen und damit direkt oder indirekt von der Sonne gespeist werden.

Im 18. Jahrhundert unserer Zeitrechnung gelang es ihm dann, die Wärmekraftmaschine soweit zu entwickeln, daß sie eine breite Anwendung finden konnte. Seit diesem Zeitpunkt baut der Mensch in großem Stil die geologisch gespeicherten und damit einmaligen Energievorräte der Erde in Form von Kohle und Erdöl ab, um sie in Wärme und mechanische Arbeit zu verwandeln.

Es ist eine volkswirtschaftliche Tatsache, daß der Lebensstandard des Menschen von der ihm verfügbaren Energie bestimmt wird. Der Anstieg des Energieverbrauchs pro Kopf der Bevölkerung seit dem Beginn der industriellen Revolution ist in Abb. 1 dargestellt. Heute entfällt auf jeden einzelnen von uns ein Vielzehnfaches der eigenen mechanischen Arbeitskraft. Pro Kopf unserer Bevölkerung kommt jetzt an Arbeitsleistung mehr als das 60-fache der eigenen Muskelkraft. In sehr übertragenem Sinn können wir sagen, jeder von uns genießt heute einen Lebenskomfort wie früher ein Herr von mehr als 60 Sklaven.

Der konkrete Verlauf dieser Entwicklung in den letzten 100 Jahren ist in Abb. 2 dargestellt. Wirtschaftliche Tiefpunkte wie die Zeit nach den beiden Weltkriegen oder die Weltwirtschaftskrise vor 1933 spiegeln sich in der Energiekurve deutlich als Minima wieder. Weiterhin ist die Kurve in ihrem Charakter seit mehr als hundert Jahren ansteigend und es besteht kein vernünftiger Grund für die Annahme - außer eine weltweite Katastrophe kommt über uns - daß diese Entwicklung in den kommenden Jahrzehnten rasch abbrechen sollte.

Eine Extrapolation unseres Energiebedarfes über den verhältnismäßig kleinen Zeitraum von heute bis in die 70-er Jahre, wie sie in Abb. 3 dargestellt ist, stellt deshalb keine unbegründete Spekulation, sondern eine handfeste Realität dar. In derselben Untersuchung wurde auch die Frage behandelt, womit die bevorstehende Energie-Versorgungslücke in der Bundesrepublik gedeckt werden soll. Dabei wurden die Brennstoffkosten verschiedener Energieträger analysiert. Das Ergebnis ist in Tab. 1 dargestellt.

Voraussichtliche Brennstoffkosten in den
70 er Jahren pro 10⁶ Kcal Energie

Inländische Steinkohle	7,90-11,50 DM/Mio Kcal
Importkohle	6,70- 8,70
Heizöl	6,80- 8,80
Gas	5,00- 9,00
Kernenergie	2,00- 3,20

Nach H. Mandel, Atomwirtschaft 1966, 27

Tab. 1

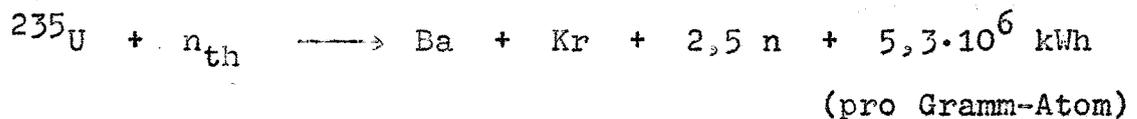
Es ist daraus zu ersehen, daß die Kernenergie mit Vorsprung die günstigsten Brennstoffkosten anzubieten hat und deshalb wird, bei einem natürlichen Ablauf der wirtschaftlichen Entwicklung, die Kernenergie zumindest einen Teil des Substitutionsbereiches ausfüllen.

Wer uns deshalb bei dieser wirtschaftlichen Situation in der Bundesrepublik nicht die natürliche Entwicklung des Lebensstandards streitig machen will, der muß uns auch die Nutzung der Kernenergie zubilligen, denn sie wird in der Zukunft für die Bundesrepublik ebenso wie für andere Länder die wirtschaftlichste Energieform überhaupt darstellen.

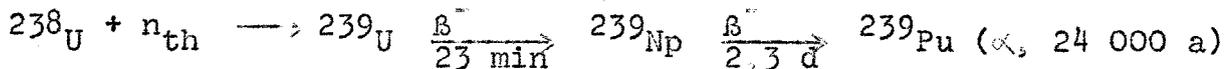
Aus dieser Notwendigkeit der Kernenergieverwertung folgt unausweichlich ein Glied in der Kette der Kernenergienutzung, die Notwendigkeit der Wiederaufarbeitung.

Mit einer wirtschaftlichen Ausnützung der Kernenergie ist aber zwangsläufig und naturgegeben auch der Umgang mit dem chemischen Element Plutonium verbunden, ähnlich wie mit den Sonnenstrahlen auch das Licht und die Wärme untrennbar verbunden sind.

Die Kernenergie wird bisher zum größten Teil durch Spaltung des Uran-Isotops der Masse 235 freigesetzt:



Dieses Uranisotop kommt jedoch nicht für sich allein vor in der Natur, sondern von vornherein nur in Gesellschaft mit dem Uranisotop der Masse 238. Dieses andere Uranisotop-238, das mit 99,3 % den weitaus größten Teil des natürlichen Urans ausmacht, reagiert ebenfalls mit thermischen Neutronen, aber nicht unter Kernspaltung. Die Reaktion bleibt beim Neutroneneinfang stehen. Das Ergebnis ist letzten Endes Plutonium-239.



Durch das Mengenverhältnis der beiden Uranisotope und ihrer Reaktionswahrscheinlichkeit bestimmt, führt die Reaktion zwischen thermischen Neutronen und natürlichem Uran mit 54 % Ausbeute zur energieliefernden Kernspaltung und mit 38 % zum Plutonium-239. (Der Rest von 8 % führt zu Uran-236). Die Erzeugung des Plutoniums ist deshalb auch bei einer nur friedlichen Verwendung der Kernenergie naturgegeben und unvermeidlich. Grob läßt sich damit

rechnen, daß bei den heutigen Betriebsbedingungen der Kernkraftwerke in einer Tonne abgebranntem Kernbrennstoff 5 bis 10 kg Plutonium enthalten sind.

Das Bundesforschungsministerium schätzt, daß 1975 also in 8 Jahren, aus deutschen Kraftwerksreaktoren 300 t verbrauchter Kernbrennstoff pro Jahr kommen werden und 1980 sollen es schon 1 300 t sein. Das bedeutet aber, daß 1975 in der Bundesrepublik zwischen 1,5 und 3 t Plutonium pro Jahr anfallen werden und 1980 möglicherweise schon 8 bis 13 t pro Jahr.

Dieses Kraftwerksplutonium unterscheidet sich vom waffenfähigen Plutonium wesentlich durch die nicht spaltbaren Plutonium-Isotope 240 und 242, die sich durch den verhältnismäßig hohen Neutronenfluß und die lange Betriebszeit der Brennelemente in den Kraftwerksreaktoren entstehen. Trotz der nichtspaltenden Verunreinigungen Pu-240 und Pu-242 ist die Spaltbarkeit des Kraftwerk-Plutoniums jedoch noch genügend hoch, um das Uran-235 in Kernbrennstoffen zu ersetzen. Darin liegt die eine Bedeutung des Kraftwerk-Plutoniums für die friedliche Nutzung der Kernenergie. Reines Uran-235 als Kernbrennstoff wird mit DM 52.000/kg sehr teuer gehandelt, weil seine Gewinnung den Weg über die kostspielige Isotopentrennanlage gehen muß. Hinsichtlich gleicher Neutronenbilanz läßt sich aber auch 1 kg U-235 durch 1,15 kg Plutonium-239 ersetzen. Aus diesem Substitutionsverhältnis errechnet sich theoretisch der Plutoniumpreis zu DM 45.000/kg. Augenblicklich jedoch muß für das Kilogramm spaltbares Plutonium noch DM 170.000 bezahlt werden. Das liegt an der Rarität des Materials im Kreislauf der friedlichen Kernenergiegewinnung.

Über diese Substitutionsmöglichkeit des Uran-235 in thermischen Reaktoren hinaus ist in der Zukunft das Plutonium der Brennstoff der schnellen Brutreaktoren.

Diese Reaktoren sollen durch ihre Betriebsweise einerseits unsere Energieversorgung auf eine noch preisgünstigere Basis stellen, als die thermischen Reaktoren, andererseits kann dieser Reaktortyp durch allmähliche Selbstvermehrung seines ursprünglichen Brennstoffinventars (Brüten), die Energieversorgung der Welt auf mehr als ein Jahrtausend hinaus sicherstellen. In der Bundesrepublik ist derzeit geplant, schon innerhalb der nächsten 5 Jahre zwei derartige Brutreaktoren zu bauen. Es sollen die Natrium- und Dampfgekühlten Prototypen der schnellen Brüter sein.

Der Plutonium-gehalt dieser Reaktoren wird um 15 % liegen. Das bedeutet eine Gesamtmenge von ca. 1,3 t Plutonium pro Reaktorkern. Zur Verwirklichung dieser Pläne ist die chemische Verarbeitung hoch-Plutonium-haltiger Kernbrennstoffe eine notwendige Voraussetzung.

Diese beiden Gründe sind die unmittelbare Ursache für unsere chemischen Untersuchungen über das Verhalten größerer Plutoniummengen. Die Gedankenfolge sei noch einmal zusammengefaßt.

1. Wenn die Entwicklung des Lebensstandards unserer Bevölkerung gesichert und eine entsprechende wirtschaftliche Konkurrenzfähigkeit mit vergleichbar industrialisierten Nationen erhalten bleiben soll, dann ist die Nutzung der Kernenergie eine Notwendigkeit.
2. Wird die Kernenergie ausgenützt, dann fällt Plutonium naturgegeben und unvermeidlich in größeren Mengen an.
3. Bei einer wirtschaftlichen Kernenergiegewinnung ist die chemische Isolierung des Kraftwerkplutoniums sowohl als Substitutionsbrennstoff für herkömmliche Reaktoren, als auch als Originalbrennstoff für schnelle Brutreaktoren eine notwendige Bedingung.

Bei der Verarbeitung größerer Mengen Plutonium begegnet der Chemiker zwei in der Technik ungewohnten Problemen:

1. Extreme Giftigkeit, die gewohnte chemische Gifte weit übertrifft.
2. Kritikalitätsgefahr, d.h. nukleare Energiefreisetzung, wenn Menge und Geometrie des Materials bestimmte Grenzen überschreiten.

Die Giftigkeit wird am besten dargestellt durch einen Vergleich mit bekannten chemischen Giften:

Maximal zulässige Arbeitsplatzkonzentrationen:

Kohlenmonoxid (CO)	0,11	g/cm ³
Blausäure (HCN)	0,011	
Chlor (Cl ₂)	0,003	
Arsenwasserstoff (AsH ₃)	0,0002	
Plutonium (Pu)	3·10 ⁻¹¹	

Die zulässige Arbeitsplatzkonzentration bei Plutonium ist also um den Faktor 10⁻⁸ geringer als beispielsweise bei Chlor. Das erfordert eine besonders aufwendige Arbeitstechnik. Das Material darf mit der Raumluft, die eingeatmet wird, nicht in Berührung kommen. Es muß deshalb in einem geschlossenen System von Handschuhkästen gearbeitet werden, die bei leichtem Unterdruck und an einem mehrmals gefilterten Lüftungssystem betrieben werden. Über Schleusen und ev. Förderbänder stehen die Kästen in Kontakt. Das Bedienungspersonal ist gezwungen, unter entsprechenden Sicherheitsvorkehrungen zu arbeiten. Dieser Sicherheitsaufwand, der jeden Handgriff des Chemikers begleitet, erschwert und verzögert den Arbeitsablauf beträchtlich.

Das andere Problem ist das Kritikalitätsrisiko. Es tritt deshalb im chemischen Laboratorium auf, weil in wäßriger Lösung die kritische Masse, d.h. die Plutoniummenge bei der die Kernspaltung exponentiell anschwillt, beträchtlich geringer ist, als bei einem kompakten Metallstück. Die minimal kritische Masse für Plutonium in wäßriger Lösung liegt bei 520 g. Diese relativ kleine kritische Masse

kommt von der erhöhten Abbremsung und Reflexion der Neutronen in wäßrigen Systemen.

Um nukleare Kritikalität im chemischen Laboratorium auszuschließen, lautet die einfachste Regel, es dürfen in einem Arbeitsbereich nicht mehr als 220 g Plutonium verarbeitet werden. Die Beschränkung auf 220 g erfolgt deshalb, weil bei der versehentlichen Vereinigung von 2 Arbeitsplatzmengen kritische Bedingungen noch nicht erreicht werden dürfen. Nun läßt sich diese einfache Regel der Massenbegrenzung nicht immer erfüllen. Besonders bei anhaltenden Extraktionsversuchen sind größere Ansätze von etwa 1 kg Ausgangsmaterial gelegentlich notwendig. In diesem Fall läßt sich Kritikalitätssicherheit auch noch durch geometrische Beschränkungen in der Dimension der Gefäße und Apparate erreichen. Beispielsweise ist auch eine überkritische Masse wie 1 kg Pu unter allen Konzentrationsbedingungen kritisch sicher, solange sie sich in einer Röhrenform befindet, deren Radius kleiner als 12,4 cm ist oder solange sie in Apparaten verarbeitet wird, deren Schichtdicke 3,3 cm nicht übersteigt.

Diese geometrische Methode der Kritikalitätssicherheit beruht darauf, daß die Leckrate der Neutronen aus dem System heraus dann unter allen Bedingungen so groß ist, daß sich eine anschwellende Kettenreaktion wegen des zu großen Neutronenverlustes nach außen nie ausbilden kann.

Interessant, aber auch sehr folgenschwer, kann das Kritikalitätsphänomen bei einem Auflöse- oder einem Fällungsprozeß sein.

In Abb. 4 ist der prinzipielle Verlauf der minimal kritischen Masse in Abhängigkeit von der Plutoniumkonzentration wiedergegeben. Das Minimum von 520 g liegt bei einer Konzentration von 28 g Plutonium pro Liter (ca. 0,1 m).

Eine Menge von 1 kg Plutonium ist beispielsweise bei einer Konzentration von 240 g/l, das ist eine 1 molare Lösung, durchaus kritisch sicher. Soll eine solche 1 molare Lösung jedoch durch Auflösen von 1 kg Plutonium hergestellt werden, so kann der Fall eintreten, daß zwischenzeitlich, vielleicht bei einer Konzentration 30 g/l, der kritische Zustand durchlaufen wird, obwohl der Anfangs- und Endzustand kritisch sicher gehalten sind. Ähnliches kann auch beim umgekehrten Vorgang, bei einer Ausfällung eintreten.

Plutonium-IV-Ionen hydrolysieren bereits in saurer Lösung. Bei einer ungewollten p_H -Änderung kann es deshalb passieren, daß durch Ausfällung, also durch eine Konzentrationsverminderung, sich das chemische System dem kritischen Zustand nähert. Dieses letzte Kritikalitätsrisiko, hervorgerufen durch unkontrollierte Ausfällung von Plutoniumpolymer, ist beim chemischen Prozeß das am meisten gefürchtete Risiko, weil es gelegentlich unbemerkt passieren kann. Wenn dieses Risiko überhaupt in Betracht gezogen werden muß, wird grundsätzlich in geometrisch sicheren Anlagen gearbeitet. Wie weit dabei der Begriff "geometrisch sichere Anlage" zu fassen ist, zeigt folgendes Beispiel: In Hanford, USA, kam es in einer chemischen Anlage trotz geometrisch sicher dimensionierter Apparate und Leitungen zu einem Kritikalitätsunfall. Ein Ventil war undicht geworden und der Auslauf hatte sich in einem kritisch nicht sicher gehaltenen Sumpf des Gebäudes angesammelt.

Nun zu einigen chemischen Details der Wiederaufarbeitung hoch-Plutonium-haltiger Brennelemente.

Der Zweck der chemischen Wiederaufarbeitung von unbrauchbar gewordenen Brennelementen ist, das unverbrauchte Uran und Plutonium zurückzugewinnen und von den radioaktiven Spaltprodukten zu reinigen.

Grundsätzlich gibt es für diese Aufgabe verschiedene chemische Möglichkeiten. Das einzige, heute in der Technik praktizierte Verfahren ist jedoch die Lösungsmittlextraktion mit Tributylphosphat (TBP). Das Verfahren beruht auf der weitgehend selektiven Komplexbildung des Uranyl-nitrates und des Plutonium-IV-Nitrates mit Tributylphosphat unter Bildung eines organisch löslichen Komplexes. Abb.5 In der Praxis genügt ein einziger Extraktionszyklus für die Reinigung von den Spaltprodukten jedoch nicht.

Wenn das Uran und Plutonium nach der Spaltproduktabtrennung wieder manuell verarbeitet werden soll, ist ein Trennfaktor von ca. 10^7 notwendig. Um das zu erreichen, sind etwa 4 Extraktionszyklen notwendig. Die Reihenfolge der Zyklen, wie sie in einem technischen Prozeß aufeinanderfolgen, ist in Abb. 6 dargestellt.

Im 1. Zyklus wird Uran und Plutonium gemeinsam mit TBP zuerst extrahiert und dann wieder gemeinsam rückextrahiert. Der Reinigungsfaktor von den Spaltprodukten muß dabei in der 12- bis 16-stufigen Gegenstromextraktion ungefähr 10^3 erreichen.

Im 2. Extraktionszyklus erfolgt eine weitere Abtrennung von den Spaltprodukten und gleichzeitig durch Reduktion des Plutoniums zu Pu-III auch eine stoffliche Trennung des Plutoniums vom Uran.

Von hier an folgt, für Uran und Plutonium getrennt, ein weiterer Reinigungszyklus, der die Dekontamination der Produkte auf 10^6 bis 10^7 erhöht. Zuletzt wird noch eine Feinreinigung für Plutonium über einen Anionenaustauscher durchgeführt und für Uran über eine Silikagelsäule. Für Kernbrennstoffe herkömmlicher, thermischer Reaktoren mit sehr kleinem Plutoniumgehalt im Promille-Bereich und mit einem Abbrand bis zu ca. 10.000 MWd/t ist dieses Extraktionsverfahren schon erprobt. Bei Brennelementen mit hohem Plutoniumgehalt, im zehn-Prozent-Bereich wie sie der schnelle Brüter liefert, treten jedoch mehrere, für die Anwendung des Prozesses schwerwiegende Fragen auf.

Eine Frage betrifft das gemeinsame Extraktionsverhalten von Uran und Plutonium, wenn die Mengen einander ähnlich werden. Eine Extraktion des Plutoniums für sich allein mit TBP gelingt recht gut, wie in Abb. 7 die obere Verteilungskurve zeigt. Aus einer reinen 0,1 m Plutonium-Lösung (25 g/l), wie sie in der Praxis auftritt, werden in einer einzigen Extraktionsstufe mit TBP 21 g Pu, das sind mehr als 80 % der wäßrigen Phase entzogen. Wenn jedoch gleichzeitig noch 190 g U pro Liter vorliegen, wie es ebenfalls in der Praxis der Fall ist, dann gelingt es nur noch 5 g Pu in einer Stufe zu extrahieren. 80 % des Plutoniums bleiben dann bei den Spaltprodukten in der wäßrigen Phase zurück. Das Uran zeigt dementsprechend einen ausgesprochenen Verdrängungseffekt gegenüber dem Plutonium. In kinetischen Untersuchungen des Extraktionsvorgangs von Plutonium und Uran mit Tributylphosphat haben wir gefunden, daß trotz des guten Verteilungskoeffizienten von Plutonium die Übertrittsgeschwindigkeit des Plutoniums in die organische Phase nur halb so groß ist wie die von Uran. Der Verdrängungseffekt kommt also dadurch zustande, daß das Uran in die organische Phase vorausläuft. Als Folge davon wird die für das Plutonium effektiv zur Verfügung stehende TBP-Konzentration beträchtlich erniedrigt und der Verteilungskoeffizient sinkt ab gegenüber dem reinen System. Demnach muß sich aber auch der Verdrängungseffekt des Urans durch ein genügend großes Überangebot an TBP ausgleichen lassen. Das Verteilungsprofil in einer entsprechend ausgesteuerten Vielstufenextraktion zeigt Abb. 8. Die Speiselösung strömt in der Mitte in die Extraktionsanlage ein. Von rechts wird das organische Extraktionsmittel entgegengeführt, von links eine Waschlösung für das organische Extraktionsmittel. Wie aus dem weitgehend gleichverlaufenden Konzentrationsverhältnis von Uran und Plutonium zu ersehen ist, läßt sich der Verdrängungseffekt praktisch abfangen. Die Extraktion kann bei den angegebenen Fließverhältnissen mit einer Plutoniumausbeute von 99,97 % durchgeführt werden. Wenn es sich also nur um das Problem der möglichst quantitativen und gemeinsamen Uran-Plutonium-Extraktion gehandelt hätte, wäre diese Aufgabe hiermit gelöst.

Bei der gemeinsamen Uran-Plutonium-Extraktion im ersten Zyklus soll aber gleichzeitig auch eine möglichst weitgehende Abtrennung von den Spaltprodukten erreicht werden. Durch das Überangebot an Extraktionsmittel besteht die Gefahr, daß noch zu viele Spaltprodukte mitextrahiert werden, so daß der eigentliche Zweck des Extraktionszyklus damit nicht ganz erreicht ist.

Es wurde deshalb noch ein anderes Fließ-Schema untersucht, bei dem der Verdrängungseffekt des Urans auf eine verhältnismäßig grobe Art überwunden wurde. Das Ergebnis dieser Versuche ist in Abb. 9 dargestellt.

Die Bewegungsrichtungen der wäßrigen und organischen Phase sind wieder dieselben wie vorher beschrieben: Einspeisung in der Mitte, Extraktionsmittel von rechts, Waschlösung von links.

An organischem Extraktionsmittel wird jetzt nur wenig mehr angeboten, wie stöchiometrisch für die Extraktion von Uran und Plutonium absolut notwendig ist. Dadurch verbleibt der größere Teil des Pu zuerst in der wäßrigen Phase und tritt erst später, im Uranärmeren Teil der Anlage in die organische Phase über. Am Speisepunkt wird das Pu vom Uran wieder in die wäßrige Phase zurückgedrängt. Dadurch kommt es zu einem Zyklisieren und Aufkonzentrieren des Plutoniums in einigen Kammern nahe des Speisepunktes. Schließlich wird durch das Zyklisieren die Plutoniumkonzentration in der Extraktionsanlage so groß, daß das Plutonium am Speisepunkt jetzt durch seinen Mengenüberschuß dem Verdrängungseffekt des Urans widerstehen kann. Bei einer genügend großen Zahl von Extraktionsstufen kann der Plutoniumverlust auch bei dieser Arbeitsweise genügend gering gehalten werden. Es würde in diesem Fall eine Plutoniumausbeute von 99,3 % erreicht.

Nun könnte man glauben, mit dieser noch relativ guten Ausbeute sei das Problem der Koextraktion und Spaltproduktabtrennung gelöst. Die ursprünglich gestellten Aufgaben sind allerdings erfüllt.

Mit dieser Art der Lösung kommt man jedoch mit der vorher geschilderten Kritikalitätssicherheit in Konflikt. Durch die Aufkonzentrierung des Plutoniums haben wir die kritische Plutoniumkonzentration überschritten und wären bei einer Durchführung im technischen Maßstab der nuklearen Kritikalität ausgesetzt gewesen. Aus dieser neu entstandenen Schwierigkeit, die ein grundsätzliches Problem darstellt, führt ein verfahrenstechnischer Weg heraus, der später noch genauer erläutert wird. Im Augenblick soll noch die chemische Situation im 2. Zyklus besprochen werden, in dem die Trennung von Uran und Plutonium erfolgt.

Die Abtrennung des Plutoniums von Uran geschieht aus der organischen Phase heraus. Durch Überführung in den 3-wertigen Zustand wird Pu im organischen Medium unlöslich und geht in die wässrige Phase zurück. Bisher hat man in der Technik für die Reduktion des Plutoniums einen Überschuß an Fe^{+2} verwendet. Die konventionellen Brennelemente enthalten aber nur einen Promillegehalt an Plutonium. Der notwendige etwa 10-fache Überschuß an Eisen ist deshalb auch nicht besonders ins Gewicht gefallen. Er hat etwa 5 - 10 % des Produktstromes ausgemacht. Bei hoch-Plutonium-haltigen Brennstoffen von etwa 15 - 20 % wäre das zugesetzte Reagens dann aber mit 150 bis 200 % mehr als das Produkt.

Die hier auftauchende Schwierigkeit beruht einerseits auf dem Bedarf sehr großer Reduktionsmittelmengen, aufgrund der großen Plutoniummengen. Andererseits sollen diese großen Mengen den Prozeß substanzgemäß nicht mit zu viel Fremdstoffen belasten. Als Ausweg bleiben entweder gasförmige Redox-Systeme oder ein elektrolytisches Verfahren oder die Verwendung eines Prozeßbestandteiles selbst als Reduktionsmittel. Am einfachsten und schnellsten läßt sich das letzte Verfahren dem herkömmlichen Prozeß anpassen, wenn Uran-IV als Reduktionsmittel verwendet wird. Ein Teil des Uranproduktes wird dazu abgezweigt, elektrolytisch zu Uran-IV reduziert und als Reduktionsmittel in den Trennzyklus zurückgeführt. Abb. 10 zeigt

eine Stoffverteilung im Trennextraktor, die nach diesem Verfahren mit Uran IV als Reduktionsmittel erhalten wurde. Die organische Phase mit Uran und Pu beladen, wird in der Mitte der Extraktionsanlage eingespeist. Das Uran-IV löst sich gut im organischen Lösungsmittel und kann deshalb nicht wie Eisen-II-Sulfamat gegen den organischen Strom bewegt werden. Es muß deshalb neben der Einspeisung des Produktes zugeführt werden. Die Reduktionswirkung bei diesem Verfahren ist aber ausreichend. Die letztlich verbleibende Verunreinigung des Uranstromes mit Plutonium beträgt etwa 0,3 %.

Der restliche Prozeßverlauf im 3. und 4. Zyklus sind Reinigungsoperationen an den Einzelprodukten Uran und Plutonium. Sie werden in herkömmlicher Weise in einfachen Extraktionszyklen mit TBP durchgeführt und stellen deshalb keine neuen Probleme dar. Sie sollen hier deshalb nicht weiter behandelt werden.

Beim Koextraktionszyklus wurde erwähnt, wie durch das extraktive Aufkonzentrieren des Plutoniums die Gefahr nuklearer Kritikalität entstehen kann. Bei Arbeiten im Labormaßstab läßt sich diese Gefahr dadurch umgehen, daß die Behälter und Apparate entsprechend nuklearsicher dimensioniert werden. Wollte man dasselbe Prinzip der geometrischen Sicherheit auch bei der technischen Durchführung benutzen, so müßte man sich jedoch auf kleine Laborkapazitäten beschränken.

Der Gedanke ist naheliegend, dem Problem der kleinen Anlage in der Technik dadurch zu begegnen, daß man in großen, geometrisch zwar nicht sicher dimensionierten Anlagen aber dafür mit entsprechender Verdünnung arbeitet. Hinsichtlich der Kapazität wäre damit aber kaum etwas gewonnen. Ob in einer großen Anlage verdünnt oder in einer kleinen, geometrisch sicheren Anlage entsprechend konzentriert gefahren wird, im Durchsatz hält sich das die Waage. Kritikalitätssicherheit und große Kapazität sind offensichtlich Widersprüche.

Diese Feststellung ist jedoch wesentlich an die bisher angewandten Extraktortypen, nämlich Mischabsetzer und Kolonne gebunden. Grundsätzlich bleibt noch die Möglichkeit offen, durch einen schnelleren Ablauf des Extraktionsvorgangs auch bei kritisch sicher dimensionierten Anlagen die gewünschte hohe Kapazität zu erreichen. Wir sehen diese Möglichkeit in schnell laufenden Trommelextraktoren. Die bisher in der Technik üblichen Zentrifugalextraktoren berücksichtigen in ihrer Konstruktionsweise nicht die Kritikalitätsbedingungen. Ein Schnitt durch einen solchen Trommelextraktor ist in Abb. 11 gegeben. In kritisch sicherer Bauweise mit 8 cm Durchmesser erreicht dieser Extraktor eine Leistung von ca. 10 l/sec. Mit dieser Kapazität fällt er trotz seiner geringen geometrischen Größe unter die technischen Extraktoren. Vergleichsweise arbeiten die mit 16 cm Durchmesser für Plutonium-reiche Lösungen nicht mehr kritikalitätssicheren Extraktionskolonnen der Wiederaufarbeitungsanlage Eurochemic mit einem Durchsatz von nur ca. 6 l/sec. Bei einer Durchsatzsteigerung um mehr als 1,5-fache gegenüber den Eurochemic-Kolonnen ist bei den Trommelextraktoren das Apparatevolumen pro Stufe auf ca. 1/12 reduziert. Abb. 12 gibt einen anschaulichen Vergleich der Dimensionen eines herkömmlichen Mischabsetzers und eines Trommelextraktors gleicher Kapazität. Darüber hinaus bringt der Trommelextraktor noch zwei weitere Vorteile mit sich. Bei seiner Erprobung hat sich gezeigt, daß durch die hohe Tourenzahl des Mixers die Extraktionswirksamkeit praktisch hundert Prozent erreicht. Gegenüber vergleichbaren Mischabsetzern mit 70 bis 80 % Stufenwirksamkeit ergibt sich damit auch eine Einsparung in der Stufenzahl.

Außerdem ist unmittelbar mit der Steigerung des Durchsatzes im Trommelextraktor eine Verkürzung der Kontaktzeit verbunden. Für die Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen ist das von besonderer Bedeutung. Das organische Extraktionsmittel erleidet während des Misch- und Trennvorgangs durch die stark radioaktive Strahlung der Spaltprodukte eine strahlenchemische Zersetzung, die proportional der Strahlungsdosis ist. In dieser radiolytischen Zersetzung wird vielfach die Grenze überhaupt für die Anwendung eines wäßrigen Extraktionsprozesses für die Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen gesehen.

Mit einer Verkürzung auf 1/10 der bisherigen Kontaktzeit erweitern die Schnellextraktoren die Anwendbarkeit des wäßrigen Extraktionsprozesses auf Brennelemente mit der zehnfachen Standzeit; das bedeutet, bis an die Grenzen der heute denkbaren Möglichkeiten.

Damit sind die wichtigsten Fragen beantwortet, wie weit das wäßrige Extraktionsverfahren mit Tributylphosphat auch zur Wiederaufarbeitung hoch-Plutonium-haltiger Brennelemente und bei hohem Abbrand beibehalten werden kann. Die Antwort ist grundsätzlich positiv, wenn gewisse Gesichtspunkte im chemischen und verfahrenstechnischen Prozeßablauf berücksichtigt werden. Zur praktischen Durchführung sind jedoch noch weitere chemische und verfahrenstechnische Detailprobleme zu lösen, die im einzelnen hier nicht angeschnitten wurden.

Entwicklung des Energieverbrauchs
pro Kopf der europäischen Bevölkerung
(Jubiläumsschrift Siemens Schuckert-Werke 1950
Die Entwicklung der Starkstromtechnik)

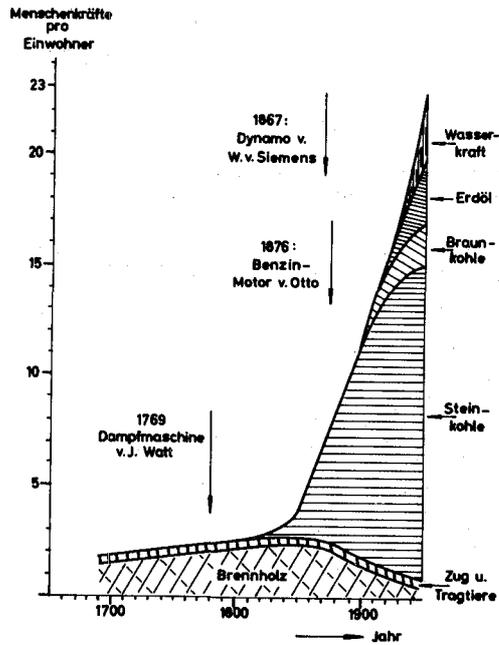


Abb. 1

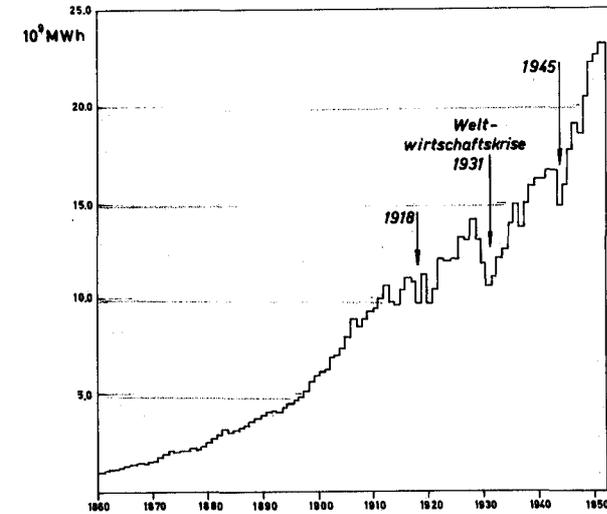
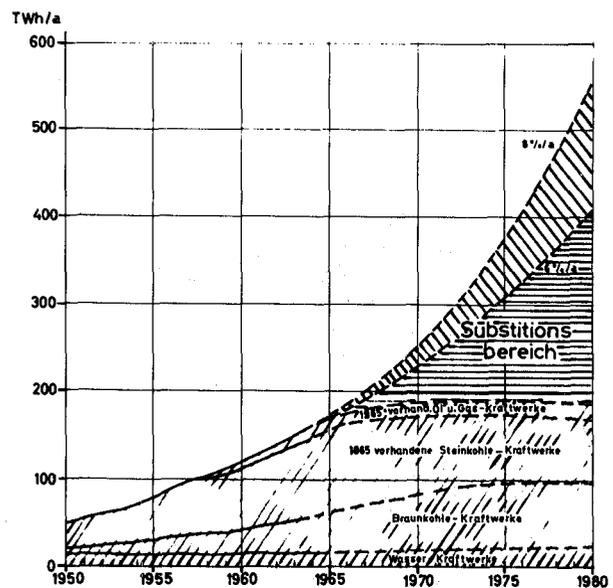


Abb. 2 Die jährliche Erzeugung von kommerziellen Energiequellen von 1860 bis 1963
1.Genf.Konf. Peaceful US-Atom. Energy 1955, Bd. 1, 10



Primärstromerzeugung in der BR Deutschland ohne West-Berlin (öffentliche Werke, Industrie, Bundesbahn).

Nach H. Mandel, Atomwirtschaft 1966, 27

Abb. 3

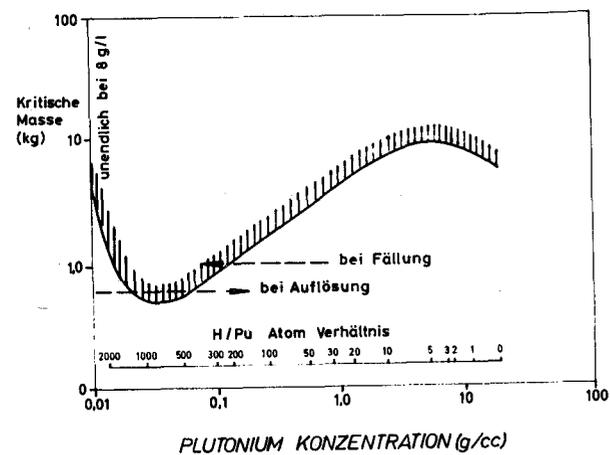
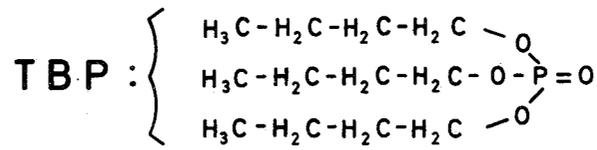
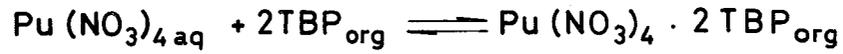


Abb. 4



Tri - n - butylphosphat

Abb. 5

Schema des Purexverfahrens

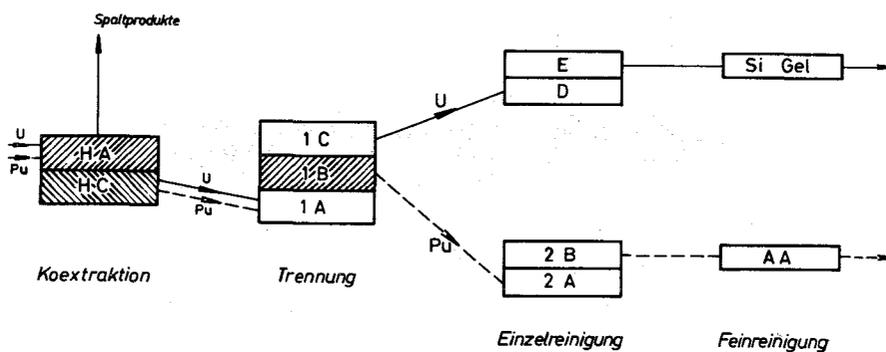


Abb. 6

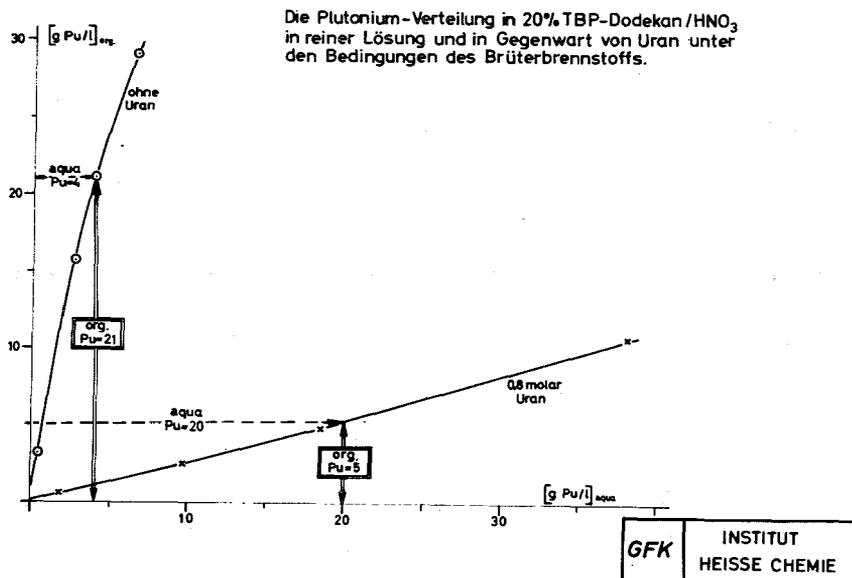


Abb. 7

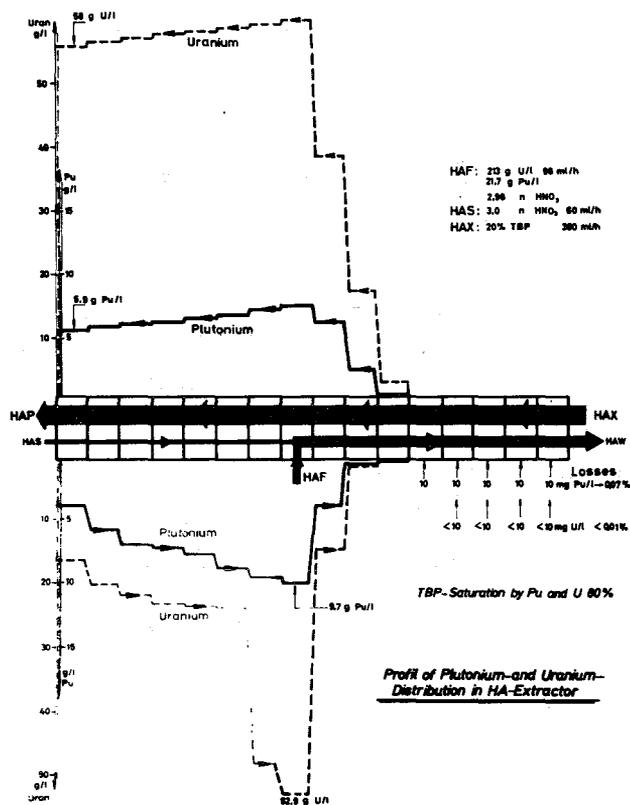


Abb. 8

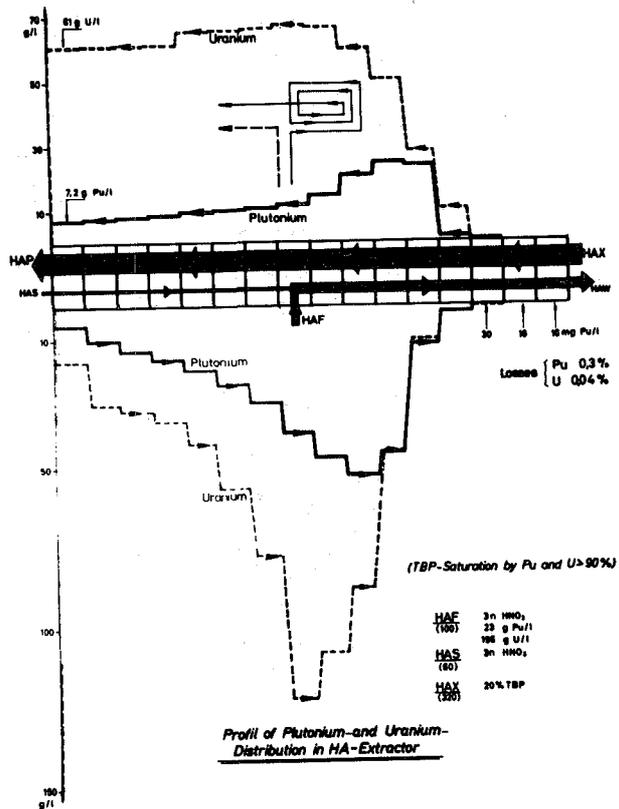


Abb. 9

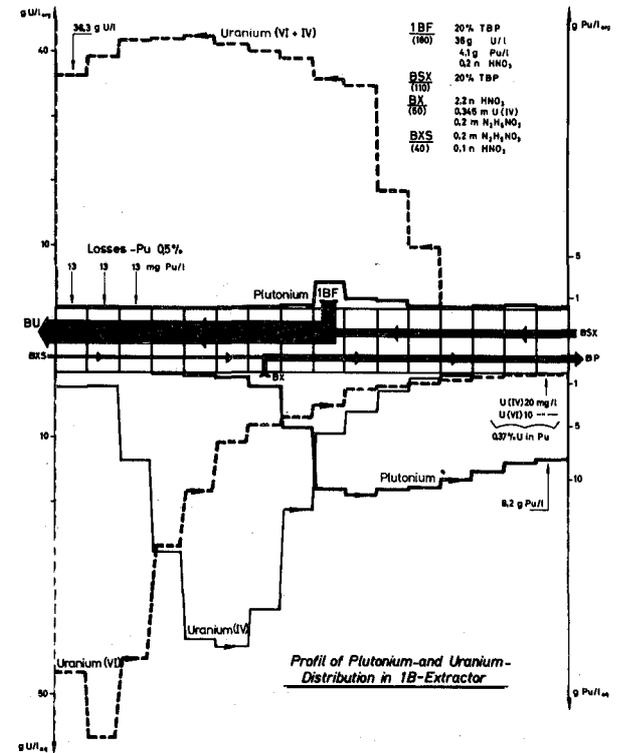


Abb. 10

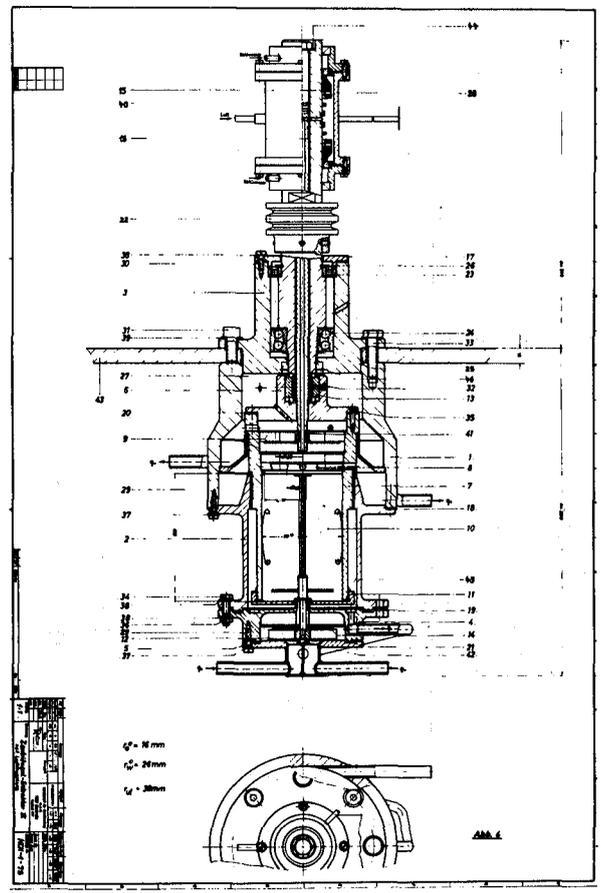


Abb. 11

Größenvergleich von Zentrifugalextraktor und Mischer/Absetzer gleicher Kapazität

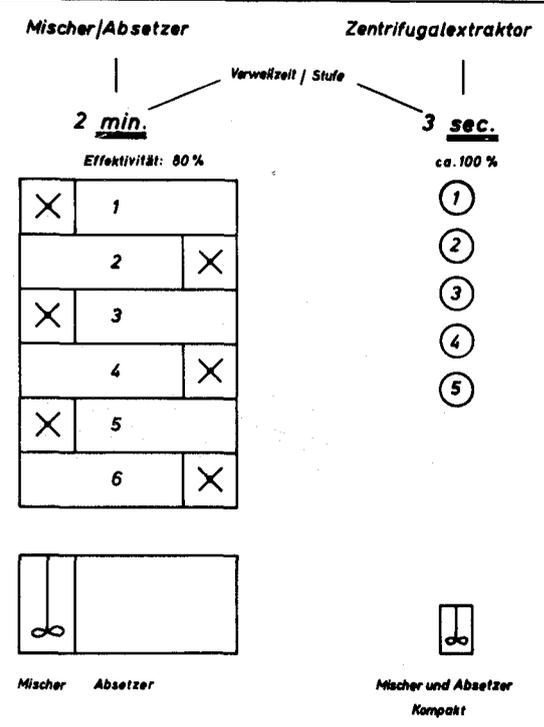


Abb. 12