

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

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber
und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
 Zentralbibliothek, Verlag
 52425 Jülich
 Tel.: +49 2461 61-5368
 Fax: +49 2461 61-6103
 E-Mail: zb-publikation@fz-juelich.de
 www.fz-juelich.de/zb

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2014

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 235

D 82 (Habil.-Schr., RWTH Aachen University, 2014)

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-005-0

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich
(JuSER) unter www.fz-juelich.de/zb/openaccess.

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder
in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder
unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

Vorwort und Danksagung

Die vorliegende Arbeit ist am Institut für Energie- und Klimaforschung, Abteilung Nukleare Entsorgung und Reaktorsicherheit (IEK-6), des Forschungszentrums Jülich GmbH angefertigt worden. Die Habilitationsschrift enthält Beiträge zur Abtrennung von langlebigen Radionukliden aus hochradioaktiven Abfällen, Untersuchungen zur Transmutation und die Entwicklung geeigneter Verfahren zur Konversion der abgetrennten Elemente. Diese Arbeiten führte der Verfasser während seiner 18 jährigen wissenschaftlichen Tätigkeit im Rahmen von nationalen und insbesondere internationalen Kooperationen selbständig bzw. als verantwortlicher Projektleiter mit Institutsangehörigen und Projektpartnern durch.

Meinem Mentor Prof. Dr. D. Bosbach danke ich sehr für seine intensive und freundliche Unterstützung, der mir insbesondere die Möglichkeit eingeräumt hat, diese Arbeit fertigzustellen.

Mein persönlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr. R. Odoj, der mich über viele Jahre meiner wissenschaftlichen Laufbahn begleitet hat. Insbesondere bedanke ich mich für die großzügige Förderung sowie Gewährung eines großen Freiraums, die wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Ich möchte mich bei allen Mitarbeitern im Institut ganz herzlich bedanken, die mir bei der Durchführung zahlreicher Projekte hilfreich zur Seite gestanden haben.

Für die wissenschaftliche Unterstützung bedanke ich mich besonders bei: Dr. D. Barrier, Dr. G. Benay, Dr. A. Bukaemskiy, Dr. S. Nabet, Dr. S. Neumeier, F. Sadowski, K. Scharf, C. Schreinemachers, Dr. S. Seekamp, Dr. M. Sypula, H. Vijgen und Dr. A. Wilden.

Mein besonderer Dank gilt den Kolleginnen und Kollegen aus den internationalen Projekten für die hervorragende Zusammenarbeit. Die bleibenden Erinnerungen sind neben den persönlichen das wissenschaftliche Ergebnis.

In diesem Sinn gilt mein besonderer Dank meinem Weggefährten und Freund Dr. A. Geist vom KIT. Weiterhin bedanke ich mich sehr bei den Arbeitsgruppen von Dr. R. Malmbeck (ITU, Karlsruhe), Dr. R. Taylor (NNL, Sellafield, UK), Dr. S. Bourg (CEA, Marcoule, F), Dr. B. Mincher (INL, Idaho, USA), Prof. Dr. C. Ekberg (University Chalmers, Göteborg, S), Dr. M. Hudson (University Reading, UK), Prof. Dr. Brandt (Universität Marburg), Dr. U. Herpers (Universität Köln), Prof. Dr. R. Michel (Universität Hannover), Prof. Dr. M. Nilsson (Ervin University, USA) u.v.a.

Herzlich möchte ich mich bei Prof. Dr. C. Madic für die Koordination der EU-Projekte (NEWPART, PARTNEW und EUROPART) bedanken. Er ist leider viel zu früh von uns gegangen. Ich habe sein enormes Wissen auf dem Gebiet der Radiochemie und der hydro-metallurgischen Abtrennung der Actiniden sehr geschätzt. Für die langjährige Unterstützung, ständige Diskussionsbereitschaft und sein freundliches Wesen bedanke ich mich sehr.

Außerdem danke ich allen nicht namentlich genannten Mitarbeitern für die langjährige Unterstützung, ständige Hilfsbereitschaft und freundliche Atmosphäre im Institut.

Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Frau Brigitte und meinen Kindern Alina und Luca, ohne deren Verständnis und vielfältige Hilfe diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre, sowie meinen Eltern, die mich immer unterstützt haben und mir meine Ausbildung ermöglichten.

Kurzfassung

Die zukünftige Rolle und Akzeptanz der Kernenergie wird maßgeblich durch den sicheren Betrieb existierender und zukünftiger Anlagen und durch überzeugende Lösungen zur Entsorgung nuklearer Abfälle bestimmt. Vor dem Hintergrund der langen Halbwertszeiten einiger Radionuklide (Actiniden und Spaltprodukte) und der damit verbundenen Frage, ob über sehr lange Zeiträume eine Freisetzung von Radionukliden aus einem Endlager verhindert werden kann, werden auch internationale Alternativen zur direkten Entsorgung von abgebrannten Kernbrennstoffen diskutiert. Als mögliche Ergänzung wird die Technologieoption mit Partitioning und Transmutation (P&T) betrachtet, die eine Abtrennung und Umwandlung der langlebigen Radionuklide in stabile und kurzlebige Nuklide durch Neutronenreaktionen in speziellen Anlagen vorsieht. Vor diesem Hintergrund beschäftigt sich die vorliegende Arbeit im ersten Hauptkapitel mit der chemischen Abtrennung von Actiniden aus hochradioaktiven Abfällen der Wiederaufarbeitung. Für ein besseres Prozessverständnis auf molekularer Ebene wurden auch Grundlagenuntersuchungen zur Actiniden(III)-Abtrennung mittels Flüssig-Flüssig- oder Flüssig-Fest-Extraktion durchgeführt. Zugleich erfolgte die Entwicklung von reversiblen Prozessen, die mit Hilfe von Mixer-Settlern oder Zentrifugalextraktoren im Labormaßstab getestet wurden.

Das nächste Kapitel beschäftigt sich mit der Abtrennung des langlebigen Spaltproduktes Iod-129 aus radioaktiven Abfällen sowie aus bei der Wiederaufarbeitung anfallenden Prozessströmen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene einfache chemische und physikalische Verfahren zur vollständigen Wiederfindung im Hinblick auf die Transmutation oder der Konditionierung in endlagerstabile Wirtsphasen entwickelt. Iod-129 ist aufgrund seiner hohen Mobilität und seiner radiologischen Eigenschaften in den Langzeitsicherheitsanalysen von Endlagern relevant. Darüber hinaus wurden auch Transmutationsexperimente an Iod-127/129 Targets mit Hilfe von hochenergetischen Protonen (145-2600 MeV) durchgeführt. Aufgrund der zu erwartenden niedrigen Wirkungsquerschnitte (< 100 mb) wird die Transmutation mit Protonen über Spallation heute eher als Sonderweg der direkten Transmutation gesehen. Das primäre Ziel dieser Studien war daher, den unvollständigen Datensatz mit den neuen experimentellen Wirkungsquerschnitten zu erweitern.

Das letzte Kapitel beschäftigt sich mit der Konversion von abgetrennten Actiniden in keramische Materialien. Zu den vielversprechendsten Materialien, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, gehören Yttrium-Stabilisiertes-Zirkonoxid (YSZ) und Thoriumoxid. Keramische Materialien sind ein vielversprechendes Basismaterial sowohl für die Endlagerung als auch für die Transmutation. Das Fazit und der Ausblick zur weiteren Entwicklung von P&T bilden den Abschluss dieser Habilitationsschrift.

Summary

The future role and acceptance of nuclear energy will be decisively determined by the safe operation of existing and future facilities and by convincing solutions for nuclear waste management. With respect to the long half-lives of some radionuclides (actinides and fission products) and the related question as to whether the release of radionuclides from a repository can be prevented over very long periods of time, alternatives to the direct disposal of spent nuclear fuels are discussed internationally. As a potential complementary solution, the technological option with partitioning and transmutation (P&T) is considered. This method separates and converts the long-lived radionuclides into stable, short-lived nuclides via neutron reactions in dedicated facilities. Against this background, the first main chapter of the present work looks at the chemical separation of actinides from high-level reprocessing wastes. In order to achieve a better understanding of the processes at the molecular level, basic investigations were also performed on separating actinides(III) via liquid-liquid or liquid-solid extraction. At the same time, reversible processes were developed and tested on the laboratory scale with the aid of mixer-settlers and centrifugal extractors.

The subsequent chapter focuses on separating the long-lived fission product iodine-129 from radioactive wastes as well as from process effluents arising from reprocessing. As part of this work, different simple chemical and physical techniques were developed for complete recovery with respect to transmutation or conditioning in host matrices that are sufficiently stable for final storage. Its high mobility and radiological properties make iodine-129 relevant for the long-term safety assessment of final repositories. In addition, transmutation experiments on iodine-127/129 targets were performed using high-energy protons (145–2600 MeV). Due to the expected low cross sections (<100 mb), transmutation with protons via spallation is today regarded as more of a special method for direct transmutation. The primary aim of this study was therefore to expand the incomplete data set with new experimental reaction cross sections.

The last chapter concentrates on the conversion of separated actinides into ceramic materials. Two of the most promising materials investigated in this work are yttrium-stabilized zirconia (YSZ) and thorium oxide. Ceramic materials are an extremely promising base material both for final storage and for transmutation. This habilitation thesis closes with a conclusion and an outlook for the further development of P&T.

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

1 Einleitung

1.1 Weltenergiebedarf

Die wachsende Weltbevölkerung ist auf eine nachhaltige, wettbewerbsfähige und sichere Energieversorgung angewiesen. Die Bereitstellung von Energie, bei möglichst geringer Beeinträchtigung von Umwelt und Klima, ist eine notwendige Voraussetzung zur Verbesserung der Lebensqualität, zum Erhalt sozialer Gerechtigkeit und trägt wesentlich zum wirtschaftlichen Wohlstand eines Landes bei. Mit 12,7 Mrd. Tonnen Rohöleinheiten liegt der Weltenergieverbrauch, nach Angaben der Internationalen Energieagentur (IEA), gegenwärtig (2010) fast doppelt so hoch wie zu Beginn der siebziger Jahre [1]. 45% des weltweiten Energieverbrauchs beanspruchen gegenwärtig die Industrieländer (OECD), 9% die Übergangsländer und 46% die Entwicklungs- und Schwellenländer [2]. Wichtigster Energieträger ist Öl (32%) vor Kohle (27%) und Gas (22%). Die erneuerbaren Energien decken fast 13% des globalen Energieverbrauchs. Davon entfallen 10% auf Biomasse, 2% auf Wasserkraft und 1% auf andere erneuerbare Energien. Die Kernenergie hat einen Anteil von knapp 6%. Laut den Projektionen des World Energy Outlook 2012 (Abb. 1.1) wird der weltweite Primärenergieverbrauch, bei Berücksichtigung aller neuen Entwicklungen und Politikmaßnahmen, zwischen 2010 bis zum Jahr 2035 um 35% zunehmen; dies entspricht einer durchschnittlichen jährlichen Wachstumsrate von 1,2%. Im Jahr 2035 wird die Welt 17,2 Mrd. Tonnen Rohöleinheiten verbrauchen [1]. Über zwei Drittel der Zunahme werden von den Entwicklungsländern ausgehen, in denen das Wirtschafts- und Bevölkerungswachstum am höchsten ist. In den OECD-Ländern stagniert dagegen der Energieverbrauch und man beobachtet den Trend, dass zunehmend mehr auf Erdgas und auf erneuerbare Energien gesetzt wird. Die fossilen Energieträger werden in der Energieversorgung weiter dominieren und über 75% des projizierten Anstiegs des Primärenergieverbrauchs decken. Der Anteil der Kernkraft (7%) steigt geringfügig, während derjenige von Wasserkraft nahezu konstant bleibt. Andere erneuerbaren Energien, wie Geothermie, Sonnen- und Windenergie, wachsen stärker als alle anderen Energieträger. Dennoch werden sie 2035 nur etwa 4% des Primärenergieverbrauchs abdecken.

1.2 Reichweiten für primäre Energieträger

Die fossilen Energieträger und Uran sind erschöpfliche Rohstoffe, die nur für einen begrenzten Zeitraum zur Verfügung stehen. Man unterscheidet Energiereserven (sicher nachgewiesen und wirtschaftlich gewinnbar) und Ressourcen (nicht sicher oder derzeit nicht wirtschaftlich gewinnbar). Kohle (Steinkohle und Braunkohle) ist der fossile Energieträger mit dem größten Vorkommen, das regional breit diversifiziert ist. Gemessen an dem gegenwärtigen Jahresverbrauch (statische Reichweite) werden die Reserven auf 135 Jahre und die Ressourcen auf zusätzliche 2.762 Jahre geschätzt [2].

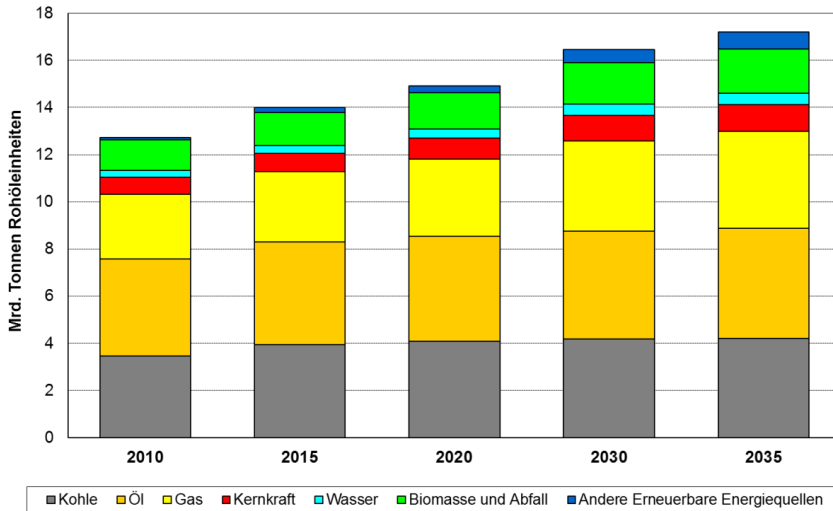


Abb. 1.1: Entwicklung des Weltenergiebedarfs bis 2035. Daten aus [1]

Mit einem Anteil von rund 34% am Primärenergieverbrauch (ohne Biomasse) ist Erdöl der wichtigste fossile Energieträger weltweit. Er ist allerdings aus geologischer Sichtweise absehbar limitiert. Für konventionelles Erdöl und nicht-konventionelles Erdöl (Ölsande, Schweröl und Schieferöl) liegen die Reserven bei 54 Jahren und die Ressourcen bei zusätzlichen 92 Jahren. Bei konventionellen Ölvorkommen wird der Scheitelpunkt der weltweit maximalen Förderung nach Schätzungen der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) zwischen 2015 und 2035 erwartet. Die Öl- und Gasvorräte sind regional stark auf den Nahen Osten, Osteuropa und Afrika konzentriert. Die IEA erwartet bei den fossilen Energien bis 2030 keine grundlegenden Engpässe. Allerdings nimmt die Abhängigkeit der Öl- und Gasversorgung von politisch und ökonomisch instabilen Förderregionen zu. Die Bedeutung der erneuerbaren Energien wächst weltweit. Anders als bei den fossilen Energieträgern gibt es hier keine zeitlich und mengenmäßig begrenzten Ressourcen. Allerdings ist das wirtschaftlich realisierbare Potential aufgrund verschiedener Faktoren eingeschränkt [2].

Bei Erdgas liegen die Reserven bei 60 Jahren und die Ressourcen bei weiteren 175 Jahren. Bei Uran (Gewinnungskosten < 80 USD/kg U) werden die Reserven bei Einmaleinsatz auf 42 Jahre, die Ressourcen auf weitere 250 Jahre geschätzt. Analysen zeigen aber, dass Uranreserven in niedrigen Konzentrationen und bei höheren Gewinnungskosten in großen Mengen vorhanden sind. Da die Kosten für Uran, selbst im Fall von erheblich höheren Preisen, nur einen kleinen Bruchteil der Stromerzeugungskosten ausmachen, kann die Kernenergie auch bei wesentlich höheren Uranpreisen noch wirtschaftlich genutzt werden.

1.3 Klimaschutz

Der Klimaschutz wird seit einiger Zeit sehr intensiv diskutiert. Die Energieerzeugung aus fossilen Brennstoffen ist bekanntlich mit der Emission des Treibhausgases CO_2 verbunden, welches zu 75% am anthropogenen Treibhauseffekt verantwortlich ist. Wenn schwere negative Folgen des globalen Klimawandels für Mensch und Ökosysteme verhindert werden sollen, muss daher die Nettoproduktion von CO_2 drastisch reduziert werden.

Einen wichtigen Beitrag hierzu können sowohl die weitere Steigerung der Energieeffizienz, d.h. Modernisierung von Kraftwerken, der Einsatz energiesparender Technologien als auch der weitere intensive Ausbau der erneuerbaren Energie sein. Neuerdings werden auch Konzepte zur CO_2 -Abtrennung und Speicherung (CCS) vorgeschlagen. Allerdings hat CCS als Schlüsseltechnologie zur Senkung der CO_2 -Emissionen noch keine große Bedeutung erlangt, da nur eine Handvoll Projektanlagen im industriellen Maßstab im Betrieb sind [1]. Aber auch nach der Reaktorkatastrophe von Fukushima wird die weitere Nutzung und der Ausbau der nahezu CO_2 -freien Kernenergie international verstärkt wieder in Betracht gezogen [2][5].

1.4 Kernenergienutzung

Die nukleare Option zur Stromerzeugung wird, insbesondere nach der Katastrophe von Fukushima sehr kontrovers diskutiert [6]. Als Konsequenz der dramatischen Ereignisse in Japan wurden in zahlreichen Ländern Kernkraftwerke auf ihre Sicherheit geprüft und die Rolle der Kernenergie überdacht. Geopolitische Gegebenheiten, wie die sich abzeichnende Erschöpfung der Erdöl- und Erdgasreserven, haben jedoch die Versorgungssicherheit wieder stärker in den Vordergrund politischer Überlegungen gerückt. Im September 2012 waren weltweit 439 Kernkraftwerke mit einer installierten Leistung von 392 GW_e in 31 Ländern am Netz. Die Stromproduktion betrug Ende 2011 netto rund 2497,5 TWh_e, was einem Anteil von etwa 14% der weltweiten Stromproduktion entsprach. Im Hinblick auf den Klimaschutz konnten ca. 2,5 Milliarden Tonnen CO_2 vermieden werden [3].

Zurzeit (Juni 2013) sind über 63 neue Reaktoren mit einer Leistung von rund 65 GW_e im Bau; die meisten davon in Asien. In Planung befinden sich weltweit etwa 90 Kernkraftwerke. Hinzu kommen weitere etwa 130 Absichtserklärungen von Unternehmen oder Regierungsstellen in weiteren Ländern [4].

Der steigende Energiebedarf sowie Klimaschutz- und Wirtschaftlichkeitsüberlegungen lassen mittel- und langfristige nicht nur in Asien, sondern auch in West- und Osteuropa eine Belebung des Neubaus von Kernkraftwerken erwarten [5].

So werden zurzeit in Finnland und in Frankreich jeweils ein Reaktor der dritten Generation, der sogenannte EPR (**E**uropean **P**ressurised-**W**ater **R**eactor) gebaut. Auch in Rumänien, Bulgarien, Litauen, der Slowakei, der russischen Föderation und dem Vereinigten Königreich sind Neubauten in der Planung. In Polen plant man den Bau eines ersten Kernkraftwerks für 2025. Als Folge der Katastrophe von Fukushima haben in Europa Italien, die Schweiz und Belgien ihre Pläne zum Ausbau der Kernenergie gestoppt.

In mehreren Industrienationen wurden die Laufzeitgenehmigungen bestehender Kernkraftwerke auf 60 Jahre erhöht oder bereits abgeschaltete Anlagen, wie z.B. in Kanada, wieder in Betrieb genommen. Um die nukleare Option langfristig zu sichern, wird neben den kurz- und mittelfristigen Entwicklungen von Reaktoren der Generation III/III+ bereits heute die Entwicklung der nächsten Generation in Angriff genommen. Dies spiegelt sich international in der Entwicklung fortschrittlicher Reaktor- und Brennstoffkreislaufkonzepte (GEN IV) wieder [7]. Neben erheblich verbesserter Sicherheit zeichnet sich die Mehrzahl der anvisierten Konzepte dadurch aus, dass es sich um Reaktoren mit schnellem Neutronenspektrum handelt, mit denen sich die Energieausnutzung aus Uran um den Faktor 50-100 vervielfachen ließe.

Damit wäre die Reichweite der Uranreserven nach menschlichen Maßstäben praktisch unbegrenzt. Die Roadmap für die Generation IV hat sechs vielversprechende Reaktorsysteme für die Zukunft identifiziert, und rechnet je nach System mit einer technischen Entwicklung und Demonstration bis 2020 bzw. 2030. Mit einer Verfügbarkeit für den kommerziellen Einsatz wird je nach System ab 2030 bis 2040 gerechnet.

Demgegenüber beschloss der Deutsche Bundestag am 30. Juni 2011 endgültig den Ausstieg aus der Kernenergie mit der Verabschiedung der dreizehnten Änderung des Atomgesetzes. Dieses Gesetz trat am 6. August 2011 in Kraft und sieht vor, dass spätestens 2022 das letzte Kernkraftwerk in Deutschland abgeschaltet wird. Deutschland reagierte weltweit am drastischsten nach den Ereignissen in Japan mit der direkten Abschaltung von acht älteren Kernkraftwerken mit einer Gesamtbruttoleistung von 8,4 GWe.

Die Bedeutung der Kernenergienutzung und die von ihr ausgehenden Risiken werden in der Politik und Bevölkerung unterschiedlich beurteilt [6]. Die europäischen Organe, allen voran die EU-Kommission, sind starke Befürworter des Einsatzes der Kernenergie [8].

Die Akzeptanz der Kerntechnik ist eng mit der Frage nach ihrer Sicherheit verknüpft. Dabei steht, neben der Reaktorsicherheit, die sichere Entsorgung der radioaktiven Abfälle im Vordergrund. Sie muss gewährleisten, dass heutige und zukünftige Generationen nachhaltig vor den schädlichen Einwirkungen radioaktiver Substanzen geschützt sind.

Ein besonderes Augenmerk muss dabei den Radionukliden mit langer Halbwertszeit und hoher Radiotoxizität gewidmet werden. Zu diesen gehören neben Plutonium die sogenannten Minoren Actiniden (MA), Neptunium, Americium und Curium, die im Reaktor durch fortlaufenden Neutroneneinfang aus Uran entstehen. Durch Spaltung werden auch einige besonders langlebige Spaltprodukte, wie beispielsweise Selen-79, Technetium-99 und Iod-129 gebildet, die aufgrund ihrer hohen geochemischen Mobilität in die Biosphäre gelangen können und daher für die Langzeitsicherheit eine große Bedeutung haben.

Das Hauptanliegen einer auf den Fortbestand der Kernenergie ausgerichteten Entsorgungspolitik muss daher sein, einen effektiven Ausschluss dieser radiotoxischen Elemente von der Biosphäre über eine Zeitspanne von mehreren hunderttausend Jahren zu gewährleisten. Weltweit werden daher Forschungs- und Entwicklungsarbeiten durchgeführt, deren Ziel es ist, abgebrannte Brennelemente und hochradioaktive Abfälle in tiefen geologischen Formationen zu lagern, um sie so sicher von der Biosphäre zu isolieren. Als Wirtsgesteinsformationen werden u.a. Steinsalz, Granit und Ton auf ihre Eignung untersucht [9]-[11].

Vor dem Hintergrund der langen Lebensdauer einiger Radionuklide und der damit verbundenen Frage, ob über sehr lange Zeiträume eine Freisetzung von radioaktiven Stoffen aus einem Endlager verhindert werden kann, werden auch international Alternativen zur direkten Entsorgung von abgebrannten Kernbrennstoffen untersucht.

Als mögliche Ergänzung wird die Technologieoption mit Partitioning und Transmutation (P&T) betrachtet, die eine Abtrennung und Umwandlung der langlebigen in stabile und kurzlebige Nuklide durch Neutronenreaktionen in speziellen Anlagen vorsieht. Den Bedenken der Kritiker hinsichtlich der Beherrschbarkeit des Entsorgungsprozesses durch den Menschen könnte entgegengewirkt werden, indem es gelänge, das Langzeit-Gefährdungspotential des verbliebenen Abfalls in einem Endlager für hochradioaktive Stoffe auf technisch überschaubare Zeiträume von 1.000 bis 2.000 Jahre zu begrenzen.

Das P&T-Verfahren ermöglicht nicht nur eine Verringerung der hochradioaktiven Abfallmengen, sondern reduziert auch eine damit verbundene langfristige Nachwärmeerzeugung der verbliebenen Abfälle, die die Endlagerbelastung signifikant verringert. [12]. Damit kann P&T einen wichtigen Beitrag zur Debatte über anspruchsvolle Lösungsstrategien zur Entsorgung der hochradioaktiven Abfälle liefern.

1.5 Inhalt dieser Arbeit.

Vor dem Hintergrund von Klimaschutz und steigender Energienachfrage bei gleichzeitig knapper werdenden Ressourcen wird die Kernenergie global eine immer größer werdende Rolle einnehmen, auch nach den beiden Reaktorkatastrophen in Tschernobyl und Fukushima. Wie bereits in der Einleitung geschildert wird die zukünftige Rolle und Akzeptanz der Kernenergie durch den sicheren Betrieb existierender und zukünftiger Anlagen und durch überzeugende Lösungen zur Entsorgung nuklearer Abfälle bestimmt.

Ausgehend von der Charakterisierung des Gefährdungspotentials radioaktiver Abfälle werden in Kapitel 2 die Möglichkeiten der Entsorgung im nuklearen Brennstoffkreislauf aufgezeigt. Dabei wird zwischen der direkten Endlagerung, der Wiederaufarbeitung, sowie ein um P&T erweitertes Entsorgungskonzept unterschieden. Die Arbeiten zu P&T verfolgen das vordringliche Ziel, die Menge der in ein geologisches Endlager für radioaktive Abfälle einzubringenden langlebigen Radionuklide zu minimieren. Es soll eine Reduktion der kritischen Zeitspanne für die Endlagerung auf historische Zeiträume von etwa 1.000 Jahren erreicht werden. Für die genannte Zeitspanne sind technische Barrieren gegen die Mobilisierung von Radionukliden in die Biosphäre heute bereits konzipierbar und deren Effektivität nachweisbar.

Unter Transmutation versteht man die Umwandlung der langlebigen Radionuklide aus abgebrannten Kernbrennstoffen in kurzlebige oder nichtradioaktive Stoffe. Wesentliche Voraussetzung für die effiziente Transmutation relevanter Radionuklide ist deren möglichst vollständige Abtrennung aus den hochradioaktiven Abfällen. Alle mit der Abtrennung der langlebigen Radionuklide verbundenen Prozesse werden als Partitioning bezeichnet, deren Weiterentwicklung im Rahmen der vorliegenden Arbeit einen Schwerpunkt bilden wird. Die Abtrennung der langlebigen Actiniden Americium und Curium ist hierbei wegen ihrer langen Halbwertszeit und hohen Radiotoxizität von besonderer Bedeutung.

In Kapitel 3 wird zunächst der gegenwärtige Stand der weltweiten Arbeiten auf dem komplexen Gebiet des Partitioning vorgestellt. Die extraktive Abtrennung der Actiniden ist Gegenstand jahrzehntelanger internationaler Forschung. Eine kurze Einordnung der eigenen Arbeiten erfolgt ebenfalls in diesem Kapitel. Der Zeitpunkt (1996), in der die vorliegende Arbeit in Angriff genommen wurde, war dadurch gekennzeichnet, dass kein robuster Prozess zur selektiven Abtrennung der dreiwertigen Actiniden aus hochaktiven flüssigen Abfällen existierte. Eine Herausforderung war insbesondere die für die Transmutation nötige Abtrennung der dreiwertigen Actiniden von den Lanthaniden. Lanthaniden sind 'Neutronengifte' und verhindern die effiziente Transmutation der Actiniden infolge der sehr hohen Neutroneneinfangquerschnitte ihrer Atomkerne.

Die in Kapitel 4 beschriebenen Arbeiten zur Actinidenabtrennung sind in internationale Kooperationen eingebettet, um einen gemeinsamen Wissenstand und Konsens zu den Möglichkeiten der chemischen Abtrennung zu erarbeiten. Sie erfolgten im Rahmen der europäischen Projekte NEWPART (1996-1999), PARTNEW (2000-2003), EUROPART (2004-2007) und ACSEPT(2008-2012). Die Entwicklung von hochselektiven Extraktionsmitteln stand zunächst im Vordergrund der Untersuchungen. Aber nicht nur die Selektivität ist entscheidend für den Erfolg eines Extraktionsmittels, sondern auch zahlreiche Prozessbedingte Parameter. In Anbetracht der zu erwartenden hohen Strahlendosen und der hohen Säurestärke der Prozesslösungen ist die radiolytische und chemische Stabilität der Extraktionsmittel auch von großem Interesse. Für ein besseres Prozessverständnis wurden auch Grundlagenuntersuchungen zur Actiniden(III)-Abtrennung mittels Flüssig-Flüssig- oder Flüssig-Fest-Extraktion durchgeführt. Zugleich erfolgte die Entwicklung von reversiblen Verfahren, die mit Hilfe von Mixer-Settlern oder Zentrifugalextraktoren im Labormaßstab getestet wurden.

In Kapitel 5 werden die Ergebnisse einer Studie zur Abtrennung des langlebigen Spaltproduktes Iod-129 (^{129}I) aus abgebranntem Brennstoff vorgestellt. Eine hierzu durchgeführte Literaturrecherche zeigte, dass die Iod-Chemie in der Wiederaufarbeitung sehr komplex ist. Durch geeignete Prozessführung ist es allerdings möglich, das ^{129}I in der Wiederaufarbeitung vollständig in das Auflöserabgas zu dirigieren und effizient an festen, mit Silbernitrat imprägnierten Adsorbentien, abzuscheiden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene einfache chemische oder physikalische Verfahren zur vollständigen Wiederfindung im Hinblick auf die Transmutation oder der Konditionierung in endlagerstabile Wirtsphasen entwickelt. ^{129}I ist aufgrund seiner hohen Mobilität und seiner radiologischen Eigenschaften in den Langzeitsicherheitsanalysen von Endlagern relevant.

In Kapitel 6 werden die Ergebnisse von experimentellen Arbeiten zur Transmutation von ^{129}I mit Hilfe von hochenergetischen Protonen vorgestellt. In Kooperation mit der Universität Köln und der Universität Hannover wurden im Zeitraum 1994 bis 1995 sechs Bestrahlungsexperimente am Synchrotron des Laboratoire National Saturne in Saclay, Frankreich, bei Protonenenergien zwischen 145 und 2600 MeV durchgeführt. Aufgrund der zu erwartenden niedrigen Wirkungsquerschnitte (< 100 mb) wird die Transmutation mit Protonen über Spallation heute eher als Sonderweg der direkten Transmutation gesehen. Das primäre Ziel dieser Studien war daher, den unvollständigen Datensatz mit den neuen experimentellen Wirkungsquerschnitten zu erweitern. In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Brandt (Universität Marburg) wurden im Rahmen einer internationalen Kollaboration, auch Bestrahlungsversuche am Vereinigten Kernforschungsinstitut (VIK) in Dubna, Russland, durchgeführt. Diese Bestrahlungen erfolgten in Fortsetzung der in Jülich und Saclay durchgeführten Voruntersuchungen zur Umwandlung von anthropogenen ^{129}I . In Dubna wurde neben stabilem ^{127}I auch langlebiges ^{129}I bestrahlt.

Kapitel 7 beschäftigt sich mit der Konversion von abgetrennten Actiniden in keramische Materialien. Zu den vielversprechendsten Materialien, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, gehören Yttrium-Stabilisiertes-Zirkonoxid (YSZ) und Thoriumoxid. Keramische Materialien sind ein vielversprechendes Basismaterial sowohl für die Endlagerung als auch für die Transmutation. Um die Prozessparameter bei der Herstellung und Charakterisierung zu studieren, wurde im Rahmen dieser Arbeit Cer als Simulat für Plutonium gewählt, weil dieses inaktiv ist und dennoch ähnliche chemische und physikalische Eigenschaften besitzt.

Das Fazit und der Ausblick zur weiteren Entwicklung von P&T bilden den Abschluss dieser Habilitationsschrift.

Zur besseren Unterscheidung sind die im Rahmen der vorliegenden Arbeit zitierten Publikationen des Verfassers als Autor oder Koautor jeweils fettgedruckt dargestellt und beginnen mit dem Kürzel **MOD**. Eine Zusammenstellung dieser eigenen Publikationen (**MOD-1** bis **MOD-78**) ist in Kapitel 9.2 zu finden. Alle anderen Literaturstellen sind numerisch geordnet und im Kapitel 9.1 des Literaturverzeichnisses aufgelistet.

Da der größte Teil der hier beschriebenen Untersuchungen bereits in englischer Sprache publiziert worden ist und so der Fachwelt bereits zugänglich ist, wurde diese Arbeit zum Zwecke der Verbreitung in der deutschen Öffentlichkeit in Deutsch abgefasst.

2 Motivation zu Partitioning und Transmutation

2.1 Radioaktiver Abfall

Radioaktive Abfälle entstehen in allen Teilen des Brennstoffkreislaufes, insbesondere beim Betrieb und Rückbau von Kernkraftwerken, aber auch auf Grund der Anwendung von Radionukliden in Forschung, Medizin und Industrie. Die Aufgabe der Entsorgung besteht in der langfristig sicheren Beseitigung der radioaktiven Abfälle, ohne dass die radioaktiven Stoffe in unzulässigem Maße in den Biozyklus gelangen, um eine Gefährdung von Mensch und Umwelt zu verhindern. In der Vergangenheit wurden in Deutschland die radioaktiven Abfälle aufgrund ihrer Radioaktivität (in Bq/m^3) als schwachradioaktiv (LAW, low active waste), mittelradioaktiv (MAW, medium active waste) und hochaktiv (HAW, high active waste) unterschieden [13].

Diese Differenzierung (vgl. Abb. 2.1) gilt zurzeit noch in vielen Ländern [14]. Für sicherheitsanalytische Betrachtungen zur Endlagerung hat diese Klassifizierung jedoch keinen Nutzen, da in diesem Zusammenhang nicht die spezifische Aktivität die entscheidende Größe ist. Wichtig sind vielmehr das radioaktive Inventar und die beim radioaktiven Zerfall entstehende Wärme. Diese Parameter werden für den Einlagerungsbetrieb, für die technische Auslegung zur Beherrschung von Störfällen und für die Nachbetriebsphase des Endlagers benötigt. Aus dieser Vorgabe ergibt sich die zulässige Wärmeleistung eines Abfallgebindes [9]. Aus diesem Grund werden in Deutschland die zur Endlagerung bereitgestellten radioaktiven Abfälle in wärmeerzeugende Abfälle und solche mit vernachlässigbarer Wärmeerzeugung eingeteilt. Im genehmigten Endlager Konrad sollen aus geologischen Gründen keine wesentlichen Temperaturerhöhungen auftreten. Die Temperaturerhöhung im Wirtsgestein der Einlagerungsstrecken wurde daher auf drei Kelvin begrenzt. Somit können hier nur Abfälle mit vernachlässigbarer Wärmeerzeugung endgelagert werden.

Aus Abb. 2.1 ist ersichtlich, dass die Abfälle mit vernachlässigbarer Wärmeentwicklung deutlich die größte Menge ausmachen. Diese schwach- und mittelaktiven Abfälle machen ca. 95% des radioaktiven Abfallaufkommens aus, enthalten jedoch nur 1% der Radioaktivität. Umgekehrt sind in 5% des Abfallvolumens ca. 99% der Radioaktivität enthalten, welche für das Gefährdungspotential (vergleiche Kapitel 2.2) dieser hochradioaktiven Abfälle (z.B. abgebrannte Kernbrennstoffe, Strukturmaterialien, verglaste hochradioaktive Abfälle) verantwortlich sind.

Durch den Ausstiegsbeschluss der Bundesregierung vom Sommer 2011 können nun die Art und zu erwartenden Mengen an radioaktiven Abfällen verlässlich ermittelt werden. In Deutschland ist vorgesehen, dass alle Arten von radioaktiven Abfällen in tiefen geologischen Formationen endgelagert werden. Bis zum Jahr 2060 wird der Anfall radioaktiver Abfälle mit vernachlässigbarer Wärmeentwicklung auf zirka 300.000 m^3 geschätzt.

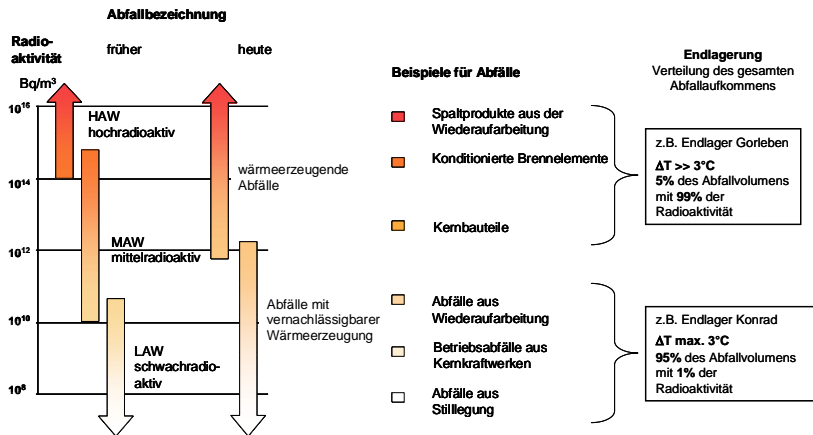


Abb. 2.1: Klassifizierung radioaktiver Abfälle in Deutschland [15].

Dabei entfallen 61% der Abfälle auf die Kernkraftwerke der Energieversorgungsunternehmen und die kerntechnische Industrie und 39% auf die Einrichtungen der Öffentlichen Hand einschließlich der Landessammelstellen. Das Endlager Konrad ist gemäß Planfeststellungsbeschluss für maximal 303.000 Kubikmeter an radioaktiven Abfällen mit vernachlässigbarer Wärmeentwicklung genehmigt worden[16][17]. Allerdings ist die Inbetriebnahme nicht vor dem Jahr 2021 zu erwarten [18].

Eine Herausforderung stellt dagegen die Endlagerung hochradioaktiver wärmeeentwickelnder Abfälle dar. Dazu zählen im Wesentlichen abgebrannte Brennelemente aus Leistungsreaktoren sowie aus Versuchs- und Prototyp-Kernkraftwerken und hochradioaktive Abfälle aus der Wiederaufarbeitung. Diese sollen in Deutschland auch in einer tiefen geologischen Formation z.B. Salz- oder Tonformation, eingelagert werden [15]. Bis zum Jahresende 2011 sind in Deutschland insgesamt 14.460 Tonnen Schwermetall (t_{SM}) in Form von abgebrannten Brennelementen angefallen. Davon wurden 6.670 t_{SM} zu Wiederaufarbeitungsanlagen gebracht. Die dabei entstandenen Abfälle:

- verglaste Spaltproduktlösungen (HAW-Glas, CSD-V),
- kompaktierte mittelradioaktive Abfälle (CSD-C) und
- und mittelaktive Glasprodukte (MAW-Glas, CSD-B) werden nach Deutschland zurückgeführt

Bis zur Stilllegung der Kernkraftwerke fallen noch ca. 2.760 t_{SM} Brennelemente, sodass die Gesamtmenge direkt endzulagernder abgebrannter Brennelemente etwa. 10.550 t_{SM} mit einem Volumen von 28.100 m^3 betragen wird. Eine Übersicht (nach Menge, Behälter und Volumen) über den Gesamtanfall endzulagernder wärmeeentwickelnder radioaktiver Abfälle durch die Nutzung der Kernenergie ist in Tab. 2.1 dargestellt. Bis heute sind weltweit durch die zivile Nutzung der Kernenergie ca. 300.000 t abgebrannter Kernbrennstoff angefallen.

Aus den weltweit 437 Kernkraftwerken kommen pro Jahr ca. 10.500 t dazu. Bei der Nutzung der Kernenergie entstehen neben Spaltprodukten auch Transuranelemente (TRU) durch Neutroneneinfang aus dem eingesetzten Uran, wie Plutonium und die sogenannten Minoren Actiniden (MA), Neptunium, Americium und Curium. Die Zusammensetzung eines abgebrannten Druckwasserreaktor (DWR)-Brennstoffs in Abhängigkeit vom Abbrand ist in Tab. 2.2 dargestellt. Man erkennt, dass Plutonium (ca. 1%) den Hauptanteil der TRU ausmacht und die Bildungsraten der MA (kleiner 0.1%) deutlich niedriger sind. Mittlerweile sind durch die Kernenergienutzung aus den verschiedenen Reaktortypen weltweit ca. 1.400 t Plutonium entstanden und zurzeit kommen pro Jahr ca. 70 t dazu. Ein Teil dieses Plutoniums wurde durch Wiederaufarbeitung (vgl. Kapitel 2.3.2) zurückgewonnen, der größte Teil befindet sich noch in den abgebrannten Brennelementen. In Deutschland werden bis zum Zeitpunkt 2022 etwa 10.550 t_{SM} bestrahlte Brennelemente anfallen, die ca. 130 t Pu und rund 20 t MA enthalten werden, wobei die bereits verglasten Abfälle nicht berücksichtigt worden sind [16].

Tab. 2.1: Gesamtanfall endzulagernder Wärme entwickelnder radioaktiver Abfälle durch die Nutzung der Kernenergie. Daten aus [17].

Abfallart	Menge/Behälter	Abfallgebinde-Volumen in m^3
aus der Wiederaufarbeitung		
HAW-Glas (CSD-V)	3.719 Kokillen	zirka 670
MAW-Glas (CSD-B)	140 Kokillen	zirka 25
Kompaktierte Abfälle (CSD-C)	4.104 Kokillen	zirka 740
Direkt endzulagernde Brennelemente		
aus Leistungsreaktoren	10.550 t_{SM} (in Pollux-Behältern)	21.000
aus PKA/IKA*	2.600 Mosaik II Behälter	3.400
aus THTR/AVR**	457 CASTOR-THTR/AVR-Behälter	1.970
aus Forschungsreaktoren	65 CASTOR MTR 2-Behälter	160
Sonstige		
WAK Karlsruhe u. a.	zirka 900 200-Liter-Fässer	180
Gesamtsumme		28.100

*Pilot-Konditionierungsanlage/Industrielle Konditionierungsanlage

** Thorium-Hochtemperaturreaktor Hamm/Uentrop / Atomversuchsreaktor Jülich

Tab. 2.2: Zusammensetzung eines UO_2 -Brennstoffes nach verschiedenen Abbränden, vier Jahre Abklingzeit, Masse in kg/t_{SM} [32].

Abbrand (Anreicherung)	33 GWd/ t_{SM} (3,5% ^{235}U)	41.2 GWd/ t_{SM} (3,7% ^{235}U)	50,05 GWd/ t_{SM} (4,2% ^{235}U)
Uran	955,20	945,00	935,00
Plutonium	9,73	10,85	12,00
Neptunium	0,42	0,55	0,72
Americium	0,37	0,53	0,66
Curium	0,02	0,06	0,11
\sum MA	0,82	1,14	1,25
\sum Spaltprodukte	33,74	42,25	51,30

2.2 Gefährdungspotential radioaktiver Abfälle

Das Gefährdungspotential eines radioaktiven Stoffes basiert nicht direkt auf der Halbwertszeit des Radionuklids, sondern auf seiner Radiotoxizität. Die Radiotoxizität ist ein Maß für die Gesundheitsschädlichkeit eines Radionuklids. Sie hängt von der Strahlenart, der Strahlenenergie, der Resorption des Nuklids im Organismus und seiner Verweildauer im Körper ab. Als Basis zur Berechnung des Gefährdungspotentials radioaktiver Stoffe dienen in neueren Empfehlungen Grenzwerte der zulässigen jährlichen Aktivitätsaufnahme für beruflich strahlenexponierte Personen über die möglichen Expositionspfade Inhalation und Ingestion. Als Richtlinien für diese Grenzwerte haben sich die Empfehlungen der International Commission on Radiological Protection (ICRP) etabliert [20]. Das Gefährdungspotential wurde früher in m^3 Wasser angegeben, d.h. die Wassermenge, die zur Verdünnung notwendig war, um die Grenzwerte zu unterschreiten. Heute ist es üblich, das Gefährdungspotential des Brennstoffs als effektive Dosis¹ auf die erzeugte elektrische Energie zu beziehen, so dass die Einheit Sv/GW_{el} ist. Nähere Informationen zum Gefährdungspotential der radioaktiven Abfälle sind aus [21] zu entnehmen.

In Abb. 2.2 ist der zeitliche Verlauf des Gefährdungspotentials abgebrannter Brennelemente eines Druckwasserreaktors dargestellt. Als Vergleichswert für die Beurteilung dient der frische, d.h. unverbrauchte, angereicherte Brennstoff, der tatsächlich in den Reaktor eingesetzt wird. Nach Phippen et al. [21] ist dieses genau das der Natur entnommene Gefährdungspotential, das durch den Einsatz im Reaktor wesentlich erhöht wird. In Abb. 2.2 wird deutlich, dass bei der Gesamtbetrachtung die Actiniden von Beginn an das Gefährdungspotential des abgebrannten Brennstoffs bestimmen und aufgrund der langen Halbwertszeiten, das Vergleichsniveau erst nach 10 Millionen Jahren unterschritten wird. Die Spaltprodukte tragen hingegen nur in den ersten hundert Jahren zur Gefährdung bei und bedingt durch den Zerfall von insbesondere ¹³⁷Cs und ⁹⁰Sr fällt das Gefährdungspotential innerhalb 1.000 Jahren um fünf Größenordnungen. Der Beitrag der einzelnen Actinidenelemente ist in Abb. 2.3 dargestellt. Deutlich ist die Dominanz des Plutoniums zu erkennen, gefolgt von Americium. Die Beiträge von Curium, Uran und Neptunium sind weniger bedeutend. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass primär die Actiniden und erst sekundär die wenigen langlebigen Spaltprodukte (z.B. ¹²⁹I, ⁹⁹Tc) für das Langzeitradiotoxizität bestimmend sind. Daher gilt den Actinidenelementen in den folgenden Kapiteln die weitaus größere Aufmerksamkeit. Löslichkeiten und Mobilitäten der einzelnen Elemente im Endlager sind nicht Bestandteil dieser Betrachtung. An die Entsorgung der hochradioaktiven Abfälle muss daher der Anspruch gestellt werden, einen zuverlässigen Abschluss dieser Stoffe vom biologischen Lebensraum der Erde über eine Zeitspanne von mehreren hunderttausend Jahren zu gewährleisten. Die verschiedenen Möglichkeiten der Entsorgung sollen im folgenden Kapitel diskutiert werden.

¹ Berechnung der Effektiven Dosis eines Nuklids: Multiplikation von Aktivität in Bq mit dem Dosiskoeffizienten in Sv/Bq

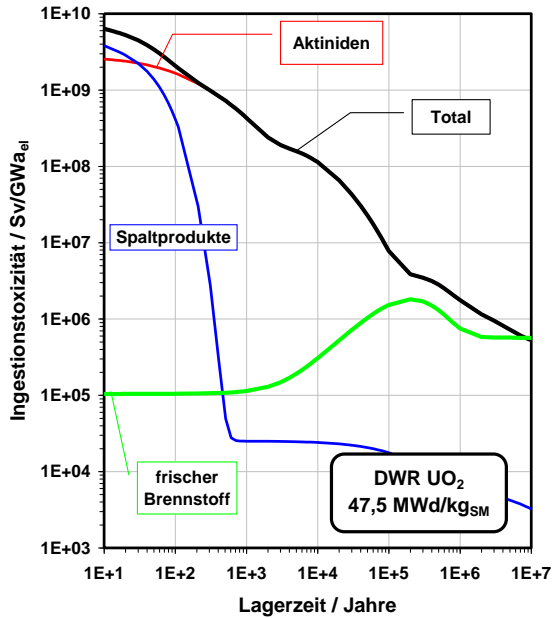


Abb. 2.2: Zeitlicher Verlauf des Gefährdungspotentials eines abgebrannten UO_2 -Brennstoffs, $47,5 \text{ MWd/kg}_{SM}$ Abbrand im DWR, 10 Jahre Abklingzeit. Der Beitrag der Actiniden und Spaltprodukte und der Vergleich mit frischem Brennstoff [22].

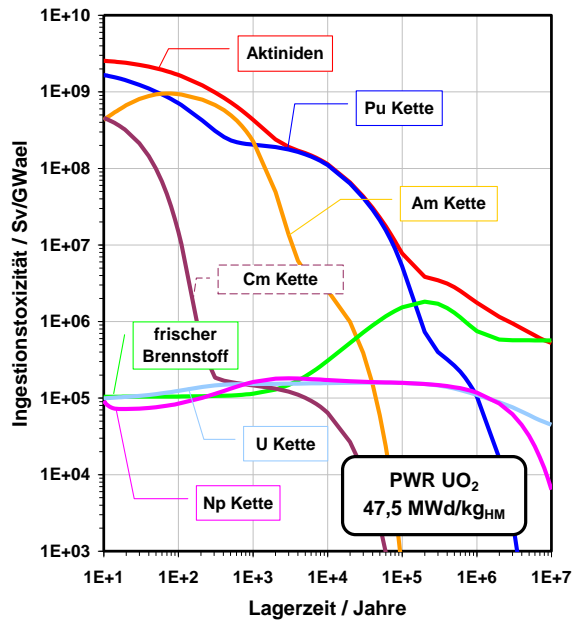


Abb. 2.3: Das Gefährdungspotential der einzelnen Actiniden im abgebrannten UO_2 -Brennstoffs, $47,5 \text{ MWd/kg}_{SM}$ Abbrand im DWR, 10 Jahre Abklingzeit [22].

2.3 Der nukleare Brennstoffkreislauf

Der nukleare Brennstoffkreislauf umfasst alle Abläufe und Vorgänge zur Versorgung (front End) und Entsorgung (Back end) von Kernreaktoren mit Brennstoff. Die Versorgung umfasst die Teilschritte Uranerzgewinnung, Erzaufbereitung, UF₆-Herstellung, Urananreicherung und schließlich die Brennelementherstellung. Die Entsorgung von abgebrannten Brennelementen kann grundsätzlich über folgende Wege erfolgen:

- Die direkte Endlagerung abgebrannter Brennelemente (Once Through Cycle, OTC)
- Geschlossener Brennstoffkreislauf mit Wiederaufarbeitung von Brennelementen und Endlagerung der Abfälle (reprocessing fuel cycle, RFC)
- Das Konzept eines mit P&T erweiterten Brennstoffkreislaufes (Advanced Fuel Cycle, AFC)

2.3.1 Direkte Endlagerung

Sowohl bei der direkten Endlagerung als auch bei der Wiederaufarbeitung verbleibt der aus dem Reaktor entladene Brennstoff für mehrere Jahre im Abklingbecken des Kernkraftwerkes. Nach dem Abklingen der Radioaktivität und Wärmeentwicklung auf ca. 1/100 des Ausgangswertes werden die Brennelemente in Transportbehälter, z.B. vom Typ Castor[®], verladen und in ein Zwischenlager verbracht. Vor ihrer Endlagerung in tiefen geologischen Formationen müssen abgebrannte Brennelemente noch einige Jahre zwischengelagert werden, damit die Nachzerfallswärme ausreichend abklingen kann. Anschließend erfolgt die Konditionierung, in der die Brennelemente mechanisch in Brennstäbe und Strukturteile zerlegt werden. Die Brennstäbe werden schließlich, ohne weitere Behandlung, in einem Endlagerbehälter verpackt, der dann in eine geologisch stabile Formation eingelagert werden soll. Gegenwärtig besteht weltweit keine einheitliche Meinung, wie lange der abgebrannte Brennstoff und der HAW sicher einzuschließen sind und ob der Brennstoff rückholbar oder nicht rückholbar in das Endlager eingebracht werden soll. International werden gesicherte Einschlusszeiten von bis einer Million Jahre diskutiert.

In Deutschland ist seit Mitte 2005 die direkte Endlagerung ausgedienter Brennelemente der einzig zulässige Entsorgungsweg, der auch in Spanien, Kanada, Schweden, Finnland und USA favorisiert wird. Informationen zur Endlagerung radioaktiver Abfälle in Deutschland und mögliche Endlagerstandorte (z.B. Konrad) findet man in [17][25].

2.3.2 Allgemeines zur Wiederaufarbeitung

Beim klassischen Weg der Wiederaufbereitung (WAA), werden die im abgebrannten Kernbrennstoff noch enthaltenen Wertstoffe Uran und Plutonium von den Abfällen (Spaltprodukte und TRU) durch einen chemischen Prozess (vergleiche Kapitel 3.2.) abgetrennt, zu neuen Mischoxid-Brennelementen verarbeitet (MOX-BE-Fabrikation) und wieder im Kernkraftwerk zur Energieerzeugung eingesetzt. Die Spaltprodukte und die Transuranelemente sollen als endlagerfähige, verglaste Gebinde konditioniert und anschließend in ein geeignetes Endlager verbracht werden.

Bei beiden Konzepten (Direkte Endlagerung und WAA) wird der langfristige Einschluss der hochaktiven Stoffe durch das Konzept von mehreren gestaffelten Barrieren angestrebt. Es sieht ingenieurtechnische, geotechnische und natürliche (geologische) Barrieren vor. Zu den ingenieurtechnischen Barrieren zählt neben der Abfallzusammensetzung vor allem die Abfallform (z.B. Pellet oder auslaugresistentes Borosilikatglas) und die Verpackung (z.B. Pollux Behälter). Für diese wird heute eine Lebensdauer in der Größenordnung von 1000 Jahren garantiert. Unter geotechnischen Barrieren versteht man Versatzmaterial, das man zum Auffüllen der Hohlräume um die Abfälle herum verwendet. Zu den natürlichen Barrieren schließlich zählen das Wirtsgestein und das Deckgebirge [26].

In Deutschland war die Wiederaufbereitung in der Vergangenheit der primäre Entsorgungsweg. Durch die Änderung des Atomgesetzes im Jahre 2002 ist der Transport von Brennelementen zur Wiederaufbereitung seit 2005 nicht mehr zulässig. Bis dahin abtransportierter Brennstoff kann jedoch noch später wiederaufgearbeitet werden. Die vollständige Rücknahme der bei der Wiederaufarbeitung in Frankreich und England anfallenden Abfälle zur Endlagerung ist vereinbart und durch Staatsverträge abgesichert. In den letzten Jahren nahm die Zahl der Länder, die sich voll und ganz der Wiederaufarbeitung verschrieben hatten, stetig ab. Als Gründe gegen die Wiederaufarbeitung werden ökonomische Gründe (niedrige Uranpreise, höhere Abbrände) aber auch die radiologischen Auswirkungen der Wiederaufarbeitung diskutiert. In einer ILK Stellungnahme zur Wiederaufbereitung abgebrannter Brennelemente werden die Vor- und Nachteile und der Vergleich mit der direkten Endlagerung diskutiert [30].

2.3.3 Das Konzept eines mit P&T erweiterten Brennstoffkreislaufes

In modernen Anlagen zur Wiederaufbereitung betragen die Abtrennraten für Uran und Plutonium ca. 99,9%. In Abb. 2.4 ist das Gefährdungspotential eines DWR-Brennstoffes nach der Abtrennung von 99,5 Gew.% Plutonium und Uran dargestellt. Man erkennt, dass mit dem Konzept der Wiederaufarbeitung das Referenzniveau des frischen UO_2 -Brennstoffes erst nach

mehreren 10.000 Jahren unterschritten wird. Das Gefährdungspotential nach WAA verringert sich zwar im Vergleich zur direkten Endlagerung um zwei Größenordnungen, jedoch ist immer noch ein geologischer Einschluss des restlichen Abfalls erforderlich. Das Konzept eines um P&T erweiterten Brennstoffkreislaufes (AFC) hat zum Ziel, dass aus dem Brennstoffkreislauf nur geringe Mengen an radiotoxischem Inventar in ein Endlager verbracht wird, so dass das Referenzniveau bereits bei einem technisch überschaubaren Zeitraum von ca. 1.000 Jahren unterschritten wird. Dieses Ziel erreicht man durch eine zusätzliche Abtrennung der Minoren Actiniden und deren anschließenden Vernichtung durch Transmutation.

Der in Abb. 2.4 dargestellte zeitliche Gefährungsverlauf eines abgebrannten DWR-Brennstoffes mit P&T beinhaltet Abtrennverluste von 1% für Uran, Neptunium und Curium sowie 0.02% Verluste an Plutonium und Americium. Man erkennt deutlich, dass die Langzeittoxizität des verbliebenen Abfalls beträchtlich reduziert wird und das Vergleichsniveau nach 1000 Jahren erreicht wird. Allerdings impliziert dies neben der fast vollständigen Abtrennung auch die vollständige Transmutation dieser Transurane. Partitioning und Transmutation sind im Wesentlichen „Back End-Prozesse“, deren Ziel es ist die Optionen zur Entsorgung der nuklearen Abfälle zu verbessern. Da Plutonium und die Minoren Actiniden auch verantwortlich für den mittel- und langfristigen Wärmeeintrag ins Endlager sind, ermöglicht das P&T-Verfahren nach Abklingzeiten von etwa 100 Jahren auch den Platzbedarf in einem Endlager signifikant zu reduzieren.

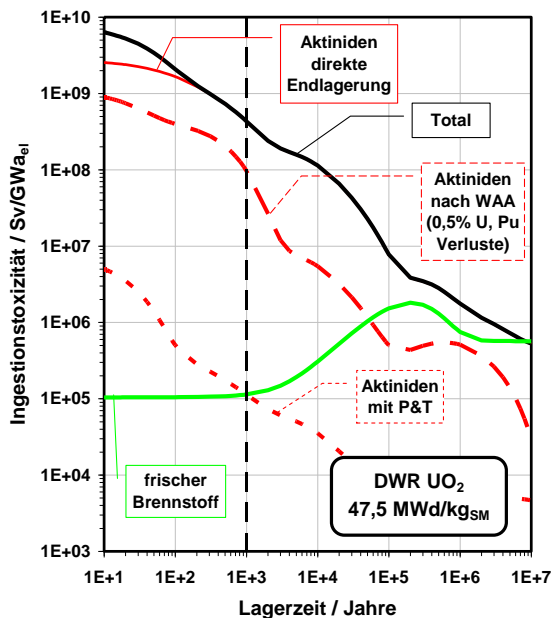


Abb. 2.4: Zeitlicher Verlauf des Gefährdungspotentials abgebrannten UO₂-Brennstoffs bei verschiedenen Entsorgungsstrategien, 47,5 MWd/kg_{SM} Abbrand im DWR, 10 Jahre Abklingzeit. Direkte Endlagerung, Wiederaufarbeitung und Actinidenabtrennung mit P&T [22].

Allerdings muss berücksichtigt werden, dass mit P&T auch noch kurzlebige und langlebige Spaltprodukte entstehen, die noch in tiefen geologischen Formationen zu entsorgen sind. In bisherigen Langzeitsicherheitsanalysen von abgebrannten Brennelementen hat sich nämlich gezeigt, dass einige dosisrelevante Spaltprodukte (z.B. ^{129}I , ^{79}Se etc.) aufgrund ihrer Mobilität eine höhere Endlagerrelevanz als die Actiniden aufweisen (vgl. Kapitel 3.5). Mit Ausnahme von ^{237}Np sind die Actiniden als deutlich immobilere einzustufen, weil diese im Endlager unter bestimmten geochemischen Bedingungen besser zurückgehalten werden. Dabei spielen chemische Prozesse, wie die Auflösung, Ausfällung, Sorptionsreaktionen an fest/flüssig-Phasen, Redoxreaktionen, Komplexbildung in Lösung, Radiolyse, Kolloidbildung und mikrobiologische Reaktionen eine wichtige Rolle hinsichtlich der Mobilität und Rückhaltung von Radionukliden in allen Bereichen des Endlagers [11].

In letzter Zeit sind viele Studien zum Einfluss von P&T auf die Endlagerung durchgeführt worden. Hier sei insbesondere auf die OECD/NEA-Studie von 2011 verwiesen [27][28]. Sie kommt zu dem Schluss, dass P&T nie ein Endlager für hochradioaktive Abfälle in tiefen geologischen Formationen ersetzen wird. Da es aber zu einer deutlichen Verringerung des Actinideninventars im Endlager kommt, können die Risiken insbesondere bei weniger wahrscheinlichen Entwicklungen im Endlager (z.B. menschliches Eindringen, oder erhöhte Actinidenmobilität unter bestimmten geochemischen Bedingungen) entscheidend reduziert werden. Diese Aspekte können bei der Debatte um die zukünftige Entwicklung der Kerntechnik mit der P&T-Technologie als alternative Entsorgungsmöglichkeit zu einer höheren Akzeptanz in der Bevölkerung führen.

Eine schematische Darstellung eines um P&T erweiterten Brennstoffkreislaufes ist in Abb. 2.5 gezeigt. Der aus dem Kernreaktor entladene Brennstoff wird zunächst zwischengelagert und anschließend wiederaufgearbeitet. Die Actiniden (U, Pu und MA) werden von den Spaltprodukten durch chemische Prozesse abgetrennt. Die U+Pu-Abtrennung ist Stand der heutigen Wiederaufarbeitungstechnologie, dessen Chemie noch in Kapitel 3.2 beschrieben wird. Einzelheiten zur zusätzlichen Abtrennung der MA werden in Kapitel 3.4 detailliert diskutiert. Danach erfolgt die Refabrikation des Transmutationsbrennstoffs, der je nach P&T-Strategie unterschiedliche Anteile an Transuranelementen enthalten kann. Schließlich erfolgt der Einsatz in einer Transmutationsanlage, die bevorzugt ein schnelles Neutronenspektrum verfügen sollte. Da aus physikalischen Gründen die Transmutation der Actiniden nicht in einem Schritt erfolgen kann, wird mehrfach rezykliert. Die kurzlebigen Spaltprodukte werden abgetrennt, konditioniert und der Endlagerung zugeführt. Aufgrund der Mehrfachrezyklierung kommt es auch zu geringen Actinidenverlusten in den chemischen Prozessen. Der hier sehr einfach dargestellte P&T-Prozess ist naturgemäß deutlich komplexer. An verschiedenen Stellen in dieser Arbeit wird noch näher auf die verschiedenen Prozessschritte eingegangen, wobei die chemische Abtrennung der Minoren Actiniden den Schwerpunkt bilden wird.

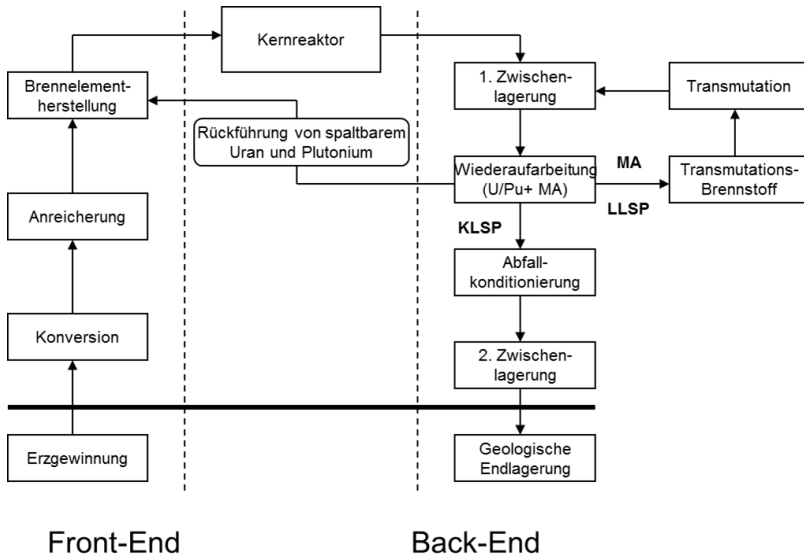


Abb. 2.5: Geschlossener Brennstoffkreislauf mit P&T. (MA = Minore Actiniden, LLSP = langlebige und KLSP= kurzlebige Spaltprodukte).

2.4 Chemische Aspekte beim Partitioning

Wie oben diskutiert, reichen die bei der Wiederaufarbeitung erzielten Abtrennraten für Uran und Plutonium allein nicht aus, das Vergleichsniveau in technisch beherrschbaren Zeiträumen zu erreichen. Kernstück des mit P&T erweiterten nuklearen Brennstoffkreislaufes ist in jedem Falle eine hochleistungsfähige WAA der abgebrannten Brennstoffs, die neben der U- und Pu-Abtrennung mittels PUREX-Prozesses eine zusätzliche Abtrennung (Partitioning) der Minoren Actiniden und möglicherweise ausgewählter langlebiger Spaltprodukte beinhaltet. Der hochradioaktive Abfall enthält etwa 40 Elemente, die zum Teil sehr unterschiedliche chemische und physikalische Eigenschaften aufweisen. Erschwerend ist für die Abtrennung auch der Konzentrationsbereich der Elemente, der sich von wenigen mg/L bis zu einigen g/L erstreckt. Daher ist die quantitative Abtrennung der wenigen relevanten Elemente sehr kompliziert. Hier sind daher unterschiedliche Trennoperationen einzusetzen. Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass mittels chemischer Trennprozesse nur Elemente und nicht Isotope eines Elements voneinander getrennt werden können. Dies ist insbesondere dann von Bedeutung, wenn von den verschiedenen Isotopen eines Elementes nur ein bestimmtes zum langfristigen Gefährdungspotential beiträgt (z.B. ^{135}Cs).

Auf die Chemie des PUREX-Prozesses in der Wiederaufbereitung wird in Kapitel 3.2 näher eingegangen, weil sie die Grundlage zum Partitioning aus wässrigen Lösungen bildet. Der Schwerpunkt der eigenen Arbeiten ist die Abtrennung der dreiwertigen Actiniden (Am, Cm), die nach der Wiederaufarbeitung bisher im salpetersauren Raffinat des PUREX-Prozesses verbleiben und zurzeit industriell nicht abgetrennt werden können. Sie werden zusammen mit den anderen Spaltprodukten verglast werden. Bevor jedoch detailliert auf die eigenen Untersuchungen eingegangen wird, erfolgt in Kapitel 3.4 zunächst eine kurze Beschreibung der internationalen Aktivitäten auf dem Gebiet des Partitioning unter Einordnung der eigenen Entwicklungen.

Die mögliche Abtrennung einiger langlebiger Spaltprodukte erfordert zusätzliche Operationen im Head-End des PUREX-Prozesses. So kann man z.B. durch chemische Modifikation während der Auflösung der Brennelemente die vollständige Dirigierung des ^{129}I in das Auflöserabgas erzwingen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde auch die Abtrennung des langlebigen Spaltprodukts ^{129}I im Hinblick auf eine zukünftige Transmutation untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in Kapitel 5 zusammengefasst. Auf die Möglichkeiten zur Abtrennung anderer langlebiger Spaltprodukte wird in Kapitel 3.5 auch eingegangen; dies war jedoch nicht Gegenstand der eigenen experimentellen Arbeit. Der aktuelle Stand zur Wiederaufarbeitung thoriumhaltiger Brennstoffe wird in Kapitel 3.6 erläutert. Die pyrochemischen Methoden als Alternative zu den wässrigen Verfahren werden in Kapitel 3.7 auch kurz diskutiert.

2.5 Physikalische Aspekte der Transmutation

Mit dem Begriff Transmutation verbindet man traditionell die Umwandlung eines Elements in ein anderes mit Hilfe einer Kernreaktion. Die kernphysikalische Umwandlung von Actiniden und langlebigen Spaltprodukten kann im Prinzip durch Neutroneneinfang- oder durch Spallationsreaktionen erfolgen. Bei der Spallation werden Atomkerne durch hochbeschleunigte elementare Bausteine der Materie (z.B. Protonen) angeregt oder zertrümmert. Aufgrund der zu erwartenden niedrigen Wirkungsquerschnitte wird die Spallation heute eher als Sonderweg der direkten Transmutation gesehen.

Dennoch wurden vom Autor Untersuchungen zur Spallation von ^{129}I mit hochenergetischen Protonen bis zu 2600 MeV durchgeführt. Das Ziel dieser Studien war aber nicht der Nachweis zur Transmutation des ^{129}I , sondern die Bestimmung von protoneninduzierten Wirkungsquerschnitten neuer Produkt nuklide. Die Ergebnisse dieser Studien werden in Kapitel 6 erörtert.

Aufgrund höherer Wirkungsquerschnitte werden heutzutage jedoch nur die neutroneninduzierten Prozesse für eine Transmutation ernsthaft in Betracht gezogen. Die Umwandlung der mit Neutronen bestrahlten Elemente verläuft dabei entweder über Neutroneneinfang- oder Spaltprozesse. Durch Spaltung (n, fission-Reaktion) entstehen β^- - und/oder γ -Emitter mit wesentlich kürzeren Halbwertszeiten als die Ausgangsnuklide. Spaltreaktionen finden im thermischen Neutronenspektrum vor allem bei Actiniden mit ungeraden Massenzahlen statt, z.B. ^{233}U , ^{235}U , ^{239}Pu , ^{241}Pu und ^{245}Cm . Im schnellen Neutronenspektrum sind prinzipiell alle relevanten Nuklide spaltbar. Durch Neutronenabsorption lassen sich insbesondere langlebige Spaltprodukte wie z.B. ^{129}I und ^{99}Tc zu jeweils stabilen Elementen (^{130}Xe bzw. ^{100}Ru) transmutieren.

Allerdings sind die Neutronenwirkungsquerschnitte dieser Nuklide sehr niedrig und erfordern daher lange Transmutationszeiten. Bei allen anderen, nicht im thermischen Neutronenfeld spaltbaren schweren Atomkernen, führt dagegen die Umwandlung durch Einfang von Neutronen zum Aufbau höherer Nuklide. Die Aufbau- und Zerfallswege für höhere Actiniden (TRU) ausgehend vom ^{238}U sind in Abb. 2.6 als Ausschnitt aus der Nuklidkarte dargestellt. Die Absorption eines Neutrons im ^{238}U führt zu ^{239}U , welches durch einen β^- -Zerfall mit einer Halbwertszeit von 23,5 Minuten zu ^{239}Np zerfällt. Über einen weiteren β^- -Zerfall wird ^{239}Pu erbrütet, das wiederum spaltbar ist. Durch weiteren Neutroneneinfang werden allerdings auch höhere Plutoniumisotope und Minore Actiniden aufgebaut, die sich nur bedingt wieder im thermischen Neutronenspektrum spalten lassen. Aufbaureaktionen innerhalb der Transurane sind aus Gründen der Neutronenökonomie nicht wünschenswert, da die hierbei benötigten Neutronen nicht mehr zur Spaltung zur Verfügung stehen.

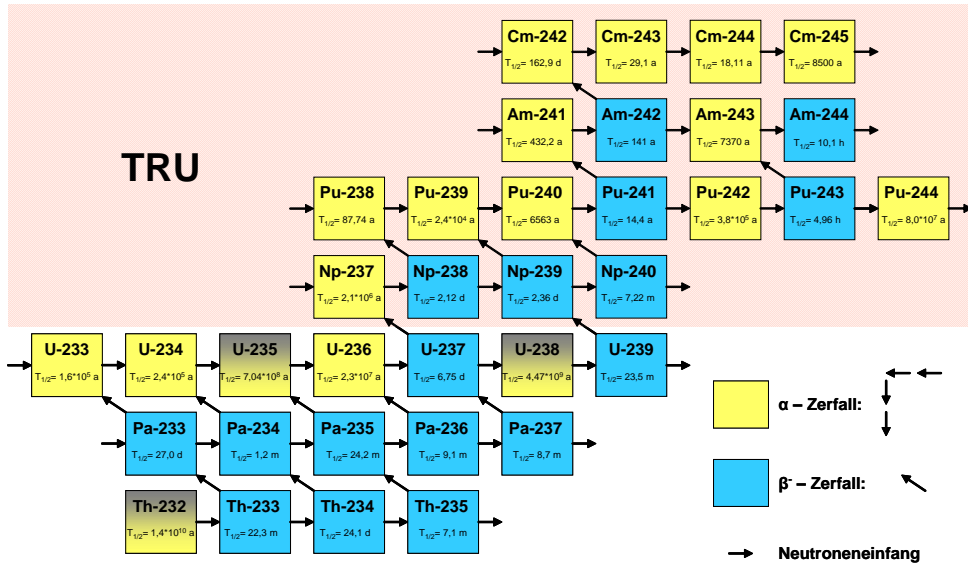


Abb. 2.6: Ausschnitt aus der Karlsruher Nuklidkarte zum Aufbau von Transuranelementen [31].

Eine Transmutation von TRU lässt sich in verschiedenen Anlagen realisieren. Natürlich kann für eine Gesamtbilanz die Vernichtung der TRU nur dann erreicht werden, wenn beim Einsatz eines Transmutationssystems mehr vernichtet als aufgebaut wird. Die Wechselwirkung von Atomkernen mit Neutronen hängt sehr stark von der Neutronenenergie ab. Die Wahrscheinlichkeit einer Reaktion wird durch den mikroskopischen Wirkungsquerschnitt (σ) angegeben. Ein besonderes Charakteristikum für die Systeme stellt daher die Art des gewählten Neutronenspektrums dar. Es stellt sich die Frage, bei welcher Neutronenenergie das Verhältnis von Neutroneneinfang (n, γ -Reaktion, mit σ_γ) zu Spaltung (n, fiss -Reaktion, mit σ_{fiss}) am geringsten ist: Dieses Verhältnis nennt man auch α -Wert (Gl. 2.1):

$$\text{Gl. 2.1} \quad \alpha = \frac{\sigma_\gamma}{\sigma_{\text{fiss}}}$$

In Tab. 2.3 sind die mittleren Wirkungsquerschnitte für Spaltung und Neutroneneinfang sowie die α -Werte einiger Actiniden bei thermischen und schnellen Neutronenenergien dargestellt. Der Vergleich der Werte verdeutlicht, dass in einem System mit schnellem Neutronenspektrum die meisten Actiniden geringere α -Werte als im thermischen Spektrum aufweisen. Daher scheint eine Transmutation im schnellen System vorteilhafter zu sein. Allerdings sind die Spaltungswirkungsquerschnitte bei höheren Neutronenenergien in der Regel kleiner, so dass um eine hohe Transmutationsrate (T) nach Gl. 2.2 zu erzielen, entweder das Transmutationsinventar (M) und/oder der Neutronenfluss (ϕ) erhöht werden sollte.

$$\text{Gl. 2.2} \quad T = M \cdot \sigma_{\text{fiss}} \cdot \phi$$

Tab. 2.3: Mittlere Wirkungsquerschnitte für (n, γ) und (n, fission)-Reaktionen sowie α -Werte wichtiger Actiniden in einem thermischen und einem schnellen Spektrum nach [32].

Isotop	ϕ -thermisch			ϕ -schnell		
	σ_γ	σ_{fiss}	α - Wert	σ_γ	σ_{fiss}	α - Wert
²³⁵ U	8,70	38,80	0,22	0,57	1,98	0,29
²³⁷ Np	33,00	0,52	63,00	1,7	0,32	5,30
²³⁸ Pu	27,70	2,40	12,00	0,58	1,10	0,53
²³⁹ Pu	58,70	102,00	0,58	0,56	1,86	0,30
²⁴⁰ Pu	110,60	0,50	221,00	0,57	0,36	1,58
²⁴¹ Pu	36,70	94,80	0,38	0,47	2,49	0,19
²⁴² Pu	29,00	0,43	67,00	0,44	0,23	1,90
²⁴¹ Am	110,00	1,10	100,00	2,00	0,27	7,40
²⁴³ Am	49,00	0,44	111,00	1,80	0,21	8,57
²⁴³ Cm	14,00	88,00	0,16	1,00	7,20	0,14
²⁴⁴ Cm	16,00	1,00	16,00	0,60	0,42	1,40
²⁴⁵ Cm	17,00	116,00	0,15	0,90	5,10	0,18

Als mögliche Transmutationssysteme werden international thermische kritische Reaktorsysteme (Leichtwasserreaktoren, Hochtemperaturreaktoren), schnelle kritische Reaktorsysteme und insbesondere unterkritische Beschleuniger getriebene Systeme (ADS) diskutiert. Funktionsweisen, Vor- und Nachteile der verschiedenen Konzepte werden ausführlich in einem OECD/NEA-Bericht „Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation“, der 1999 erschienen ist, diskutiert. Weiterhin sei auf die von der NEA/OECD initiierten Konferenzen zum internationalen Informationsaustausch auf dem Gebiet P&T verwiesen [33]-[44]. Der aktuelle Stand der internationalen Arbeiten wurde u.a. auf dem „12th Information Exchange Meeting 2012 on Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation“ in Prag, Tschechische Republik, präsentiert worden [44].

Auch in Jülich wurden alternative Konzepte für eine subkritische Transmutationsanlage mit thermischem und schnellem Neutronenspektrum vorgeschlagen [22]. An dem Konzept einer gasgekühlten beschleunigergetriebenen Transmutationsanlage Agate wurde 2011 eine Studie durchgeführt, in der auch die Chancen und Risiken von P&T diskutiert worden sind [MOD 1]. Erwähnenswert sind auch die Jülicher Arbeiten [23][24] zur optimierten Umwandlung von Plutonium und Americium in Druckwasserreaktoren, die mit (Th,Pu)O₂-Brennstoff betrieben werden. Der Einsatz von thoriumbasierten Brennstoffen verhindert durch die Substitution des ²³⁸U durch ²³²Th den Einstieg in die Transurankette und vermeidet dadurch den weiteren Aufbau von langlebigen Actiniden. Die Untersuchungen zeigten, dass dieser Weg auch dazu genutzt werden kann, weitere Transuraninventare zu reduzieren.

2.6 Die Wirksamkeit von P&T

Die Auswirkung von P&T auf das Langzeitgefährdungspotential abgebrannten UO_2 - Brennstoffs ist bereits oben diskutiert worden. Die gesamte P&T-Wirksamkeit (E_{PT}) ist zum einen von der Effektivität der Abtrennung (E_P) und zum anderen von der Effektivität der nachfolgenden Transmutation (E_T) abhängig. In einer Arbeit von Magill et al. [45] ist der Begriff der P&T-Wirksamkeit (engl., efficiency) am folgenden Beispiel diskutiert worden:

Beträgt die Effektivität der Actinidenabtrennung $E_P = 0,999$ (99,9% Abtrennung) und die Effektivität der Transmutation $E_T = 0,2$ (20% der Actiniden werden z.B. in einem schnellen Reaktor transmutiert) muss auf jeden Fall mehrfach rezykliert werden. Nach jedem Zyklus werden die nach Transmutation verbliebenen Actiniden wieder zu 99,9% abgetrennt. Die gesamte P&T-Wirksamkeit über alle Zyklen lässt sich nach Gl. 2.3 berechnen und ergibt $E_{PT} = 0,995$ oder 99,5%.

Gl. 2.3

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

Trotz der sehr effektiven Actinidenabtrennung von 99,9% beträgt die gesamte P&T-Wirksamkeit aufgrund der notwendigen Rezyklierungsschritte und der damit verbundenen kleinen Verluste nur noch 99,5%. Dies bedeutet aber, dass die Radiotoxizität der verbliebenen Abfälle nach P&T nicht so schnell abklingt, wie z.B. in Abb. 2.4 dargestellt, weil nur die Abtrennung berücksichtigt worden ist und eine Transmutationseffizienz von 1 angenommen worden ist.

Das Ziel ist also hohe Abtrennraten zu erzielen, um die Verluste bei den notwendigen Rezyklierungsschritten (Brennstoffauflösung, Partitioning, Refabrikation) auszugleichen. Im folgenden Kapitel wird gezeigt, dass eine fast vollständige Actinidenabtrennung (Verluste $\ll 0.1\%$) mit Hilfe der hydrometallurgischen Abtrennung möglich ist. Durch die Wahl des optimalen Transmutationssystems lässt sich auch die Effektivität der Transmutation E_T steigern. So liegt E_T im thermischen Neutronenfeld in der Größenordnung von 0,8 und dies erfordert dann weniger Rezyklierungen [46].

3 Partitioning, Überblick der weltweiten Aktivitäten und Einordnung der eigenen Arbeiten

In diesem Kapitel werden Abtrennverfahren für die Actiniden und einige langlebige Spaltprodukte vorgestellt. Eine detaillierte Beschreibung der verschiedenen Partitionierungsprozesse würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Dem interessierten Leser wird durch entsprechenden Hinweis auf die Fachliteratur Gelegenheit gegeben, sich detaillierte Informationen zu der entsprechenden Chemie der verwendeten Prozesse sowie der Entwicklung der eingesetzten Extraktionsmittel einzuholen. Stattdessen wird versucht, den Stand der Prozessentwicklung wiederzugeben, sowie auf die Probleme und auf die notwendigen Entwicklungsarbeiten hinzuweisen. Eine kurze Einordnung der eigenen Arbeiten erfolgt auch in diesem Kapitel. Auf die Chemie der eigenen Entwicklungen wird in den späteren Kapiteln näher eingegangen.

3.1 Hydrometallurgische Aufarbeitung von abgebrannten Kernbrennstoffen

Das Ziel der chemischen Wiederaufarbeitung ist zum einen die Separierung des unverbrauchten Kernbrennstoffes von den radioaktiven Spaltprodukten, und zum anderen die Abtrennung des durch Brüten aus Uran erzeugten ^{239}Pu . Die Spaltprodukte und die erbrüteten Isotope (Pu und TRU) bilden dem Gewicht nach nur einen verhältnismäßig kleinen Bruchteil des zu trennenden Materials (vergleiche Tab. 2.2.). Von einem Aufarbeitungsprozess verlangt man heute eine sehr hohe Dekontamination der Wertstoffe von den Spaltprodukten in der Größenordnung von 10^6 bis 10^8 , um eine nachfolgende Refabrikation (z.B. MOX-Herstellung) strahlenschutztechnisch zu erleichtern [47]. Der hierfür erforderliche Dekontaminationsfaktor DF ist folgendermaßen definiert (Gl. 3.1):

$$\text{Gl. 3.1} \quad DF = \frac{\text{Verunreinigung/ Produkt vor der Reinigung}}{\text{Verunreinigung/ Produkt nach der Reinigung}}$$

Weiterhin verlangt man sehr hohe Wiederfindungsraten der Wertstoffe in der Größenordnung von über 99.9%. In der Vergangenheit sind verschiedene Fällungsverfahren und extraktive Methoden entwickelt worden, um Uran und insbesondere Plutonium aus abgebrannten Brennstoffen abzutrennen. Das erste industriell angewandte Wiederaufbereitungsverfahren war der Wismutphosphatprozess (BIPO, engl. Bismuth Phosphate process), der ausschließlich der Produktion von Pu für militärische Zwecke diente. Er wurde in den USA gegen Ende des zweiten Weltkrieges in Hanford eingesetzt. Da es ein Fällungsverfahren war, konnte es nur in diskontinuierlicher Verfahrensweise betrieben werden [48]. Alle weiteren industriell angewandten Verfahren basieren auf der Technik der Flüssig-Flüssig-Extraktion, die im Gegenstrom kontinuierlich betrieben werden kann.

Von den verschiedenen Extraktionsprozessen, z.B. REDOX, BUTEX, EUREX [49][50] hat sich inzwischen weltweit der PUREX-Prozess (Plutonium Uranium Recovery by Extraction) durchgesetzt, der auch in den derzeit in Frankreich (Cap La Hague) und England (Sellafield) betriebenen Wiederaufarbeitungsanlagen angewandt wird. Eine eingehende Beschreibung des Prozesses erfolgt in [49][51]. Im folgenden Abschnitt sollen daher lediglich die wichtigsten Verfahrensschritte der Wiederaufarbeitung kurz erläutert werden.

3.2 Die Abtrennung von Uran und Plutonium im PUREX-Prozess

Der Wiederaufarbeitungsprozess umfasst mehrere Schritte, wie z.B. das Zerschneiden der Brennstäbe, die Auflösung des Brennstoffs, die Rückgewinnung von Uran und Plutonium und deren Reinigung mit dem PUREX-Prozess. Grundlage dieses schematisch in Abb. 3.1 dargestellten Trennverfahrens ist eine Gegenstromextraktion, welche mit Tri-n-Butylphosphat (TBP) gelöst in einem inerten Lösungsmittel (Kerosin) arbeitet. Dabei wird die Fähigkeit des TBP, vier- und sechswertige Metallnitrats zu extrahieren, ausgenutzt, die zuerst von Warf et al. [52] entdeckt wurde. Die zur Extraktion notwendige Überführung der metallischen oder oxidischen Brennstoffe in eine homogene wässrige Phase erfolgt im sog. Auflöser. In dieser Prozessstufe werden Brennstoff, Spaltprodukte sowie entstandene TRU in siedender Salpetersäure (HNO_3) gelöst, während das Hüllrohrmaterial aus Zirkalloy zurückbleibt.

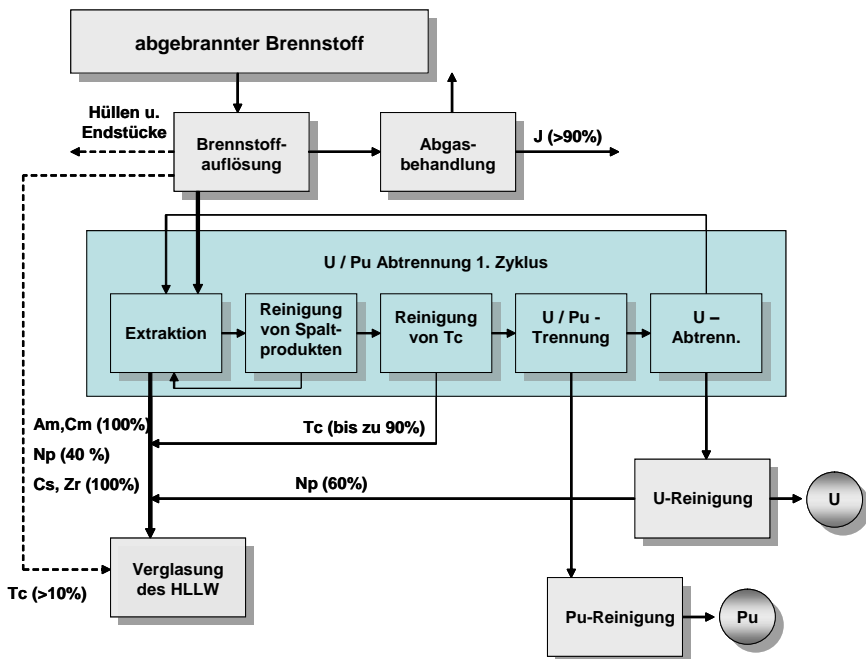
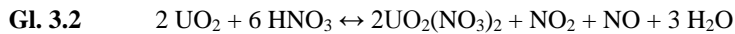


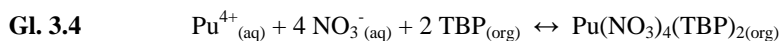
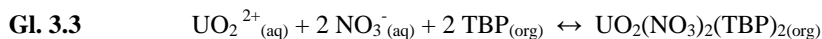
Abb. 3.1: Wiederaufarbeitung nach dem PUREX-Prozess am Beispiel der französischen UP3-Anlage in La Hague [32].

Die Auflösung des Urandioxids erfolgt dabei entsprechend Gl. 3.2:



Uran liegt nach der Auflösung in der Oxidationsstufe +VI vor, Plutonium vorwiegend in der Oxidationsstufe +IV als $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$. Die bei der Auflösung freigesetzten gasförmigen und leicht flüchtigen Spaltprodukte (z.B. Iod, Tritium, Krypton) gelangen in den Abgasstrom, aus dem sie, bis auf die zulässigen Konzentrationen, ausgefiltert werden. Um eine möglichst vollständige Auflösung des abgebrannten Brennstoffes zu erzielen, wird die Konzentration der HNO_3 von anfänglich 6 mol/L auf schließlich 2 mol/L gesenkt. Teilweise dennoch schwerlösliche Plutoniumdioxidreste können durch katalytische Mengen an Ag^{2+} in Lösung gebracht werden.

Der prinzipielle Extraktionsschritt in die organische Phase geschieht aus 2-3 mol/L HNO_3 und beruht auf der Bildung stabiler Komplex der vier- bzw. sechswertigen Metallnitrats mit dem Phosphorsäureester (Gl. 3.3, Gl. 3.4). Diese Komplexe haben die allgemeine Zusammensetzung $\text{M}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_4(\text{TBP})_2$ sowie $\text{M}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBP})_2$:



Die für das Ausmaß der Extraktion charakteristische Größe ist der Verteilungskoeffizient D der folgendermaßen definiert ist:

$$\text{Gl. 3.5} \quad D_M = \frac{[M]_{\text{org}}}{[M]_{\text{aq}}}$$

wobei $[M]$ die Gesamtkonzentration des Metalls in der entsprechenden Phase ist. Eine weitere Größe, die in den folgenden Kapiteln zur Interpretation der Trennung oft herangezogen wird, ist der sogenannte Abtrennfaktor SF (engl. Separation Factor) (Gl. 3.6) zwischen zwei Metallen. Dieser ist der Quotient der entsprechenden Verteilungskoeffizienten:

$$\text{Gl. 3.6} \quad SF_{M_1, M_2} = \frac{D_{M_1}}{D_{M_2}}$$

Der Abtrennfaktor kann auch als Maß für die Selektivität eines Extraktionsmittels verstanden werden. So bedeutet ein Abtrennfaktor von 1, dass keine Trennung zwischen den Stoffen 1 und 2 möglich ist, da beide Stoffe zu gleichen Teilen in den entsprechenden Phasen zu finden sind. Die Verteilungskoeffizienten von Actiniden und wichtigen Spaltprodukten bei der Extraktion mit 30 Vol% TBP in Kerosin aus HNO_3 sind in Abb. 3.2 dargestellt. Der Verteilungskoeffizient ist abhängig von vielen Parametern ($[\text{TBP}]$, $[\text{HNO}_3]$, Temperatur etc.).

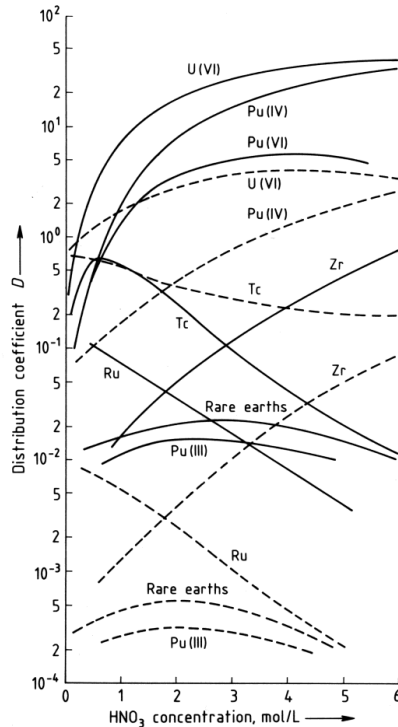


Abb. 3.2: Verteilungskoeffizienten von U, Pu und wichtigen Spaltprodukten bei der Extraktion mit 30 Volumen% TBP in Kerosin aus HNO_3 . Die organische Phase ist mit 100 g/L Uran beladen. Alle anderen Metalle liegen in Spurenkonzentrationen vor [49].

Unter typischen PUREX-Bedingungen sind die Verteilungskoeffizienten von U(VI) und Pu(IV) bei niedrigen HNO_3 -Konzentrationen kleiner als 1, diese steigen bei moderaten HNO_3 -Konzentrationen bis über 10 und erreichen ein Maximum bei $[\text{HNO}_3] = 6 \text{ mol/L}$. Der Verteilungskoeffizient von Pu(III) ist um drei Größenordnungen niedriger und vergleichbar mit den dreiwertigen Lanthaniden und Actiniden Americium und Curium. Dies macht man sich bei der Uran/Plutoniumtrennung zu nutzen, die in der zweiten Stufe des 1. Extraktionszyklus erfolgt. Plutonium wird durch Zugabe eines Reduktionsmittel in die Oxidationsstufe +III reduziert und wieder in die wässrige Phase (1 - 2 mol/L HNO_3) überführt.

Uran verbleibt in der organischen Phase und wird in der dritten Stufe durch verdünnte Salpetersäure zurückextrahiert. Sowohl Plutonium als auch Uran werden dann in speziellen Reinigungszyklen (hintereinandergeschaltete Extraktions- und Rückextraktionsschritte) gereinigt, um bezüglich der Spaltprodukte hohe Dekontaminationsfaktoren in der Größenordnung 10^7 zu erreichen [50]. Die Abtrennung von nahezu 99,9% Uran und Plutonium ist heute in einer modernen Wiederaufarbeitungsanlage, wie der UP3-Anlage in La Hague, Stand der Technik [32].

Sowohl Uran als auch Plutonium verlassen die WAA i.d.R. in Form von Nitratlösungen, aus denen sie durch Fällung und anschließende Kalzinierung in die, für die MOX-Brennelementherstellung, benötigten Oxide umgewandelt werden können.

Den Minoren Actiniden Neptunium, Americium, Curium hat man bisher keine große Beachtung gewidmet. Diese gelangen zusammen mit den meisten Spaltprodukten in den flüssigen, hoch aktiven Abfall (HLLW, High Level Liquid Waste), der zurzeit für die Zwischen- und Endlagerung zuerst konzentriert, anschließend kalziniert und danach in Glas eingeschmolzen wird. Für die weitere Betrachtung kann man das Verhalten der Minoren Actiniden und einiger wichtiger Spaltprodukte während der Wiederaufarbeitung nach dem PUREX-Prozess in zwei Kategorien einordnen.

1. Elemente, die bereits heute teilweise im PUREX-Prozess abgetrennt werden. Dazu gehören Neptunium, Technetium und Iod. Für diese Elemente bedarf es weiterer intensiver Forschungsarbeiten, um die für P&T gewünschten Abtrennraten zu erzielen.
2. Elemente, die im derzeitigen PUREX-Prozess nicht abgetrennt werden können.
 - Americium und Curium
 - Cäsium, Strontium und andere langlebige Spaltprodukte

Für die zweite Kategorie von Elementen müssen zusätzliche spezielle Abtrennverfahren angewandt bzw. neu entwickelt werden, auf die im Kapitel 3.4 (Am, Cm) und Kapitel 3.5 (Spaltprodukte) eingegangen wird.

3.3 Die Abtrennung von Neptunium in einem modifizierten PUREX-Prozess

Neptunium nimmt im PUREX-Prozess eine Sonderstellung ein. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Np unter den Bedingungen des PUREX-Prozesses in drei verschiedenen Oxidationsstufen vorliegt, die sich bei der Extraktion mit TBP jeweils unterschiedlich verhalten. Bei der Auflösung des abgebrannten Brennstoffs in Salpetersäure stellt sich ein Gleichgewicht zwischen den vier bis sechswertigen Neptunium-Spezies ein: Np^{4+} , NpO_2^+ und NpO_2^{2+} [53] - [55]. Während Np(V) nicht extrahierbar ist, lassen sich Np(IV) und Np(VI) mit TBP abtrennen. Dies hat zur Folge, dass Np einerseits mit U und Pu in der organischen Phase des PUREX-Prozesses angereichert wird (vergleiche Abb. 3.1), und andererseits in größeren Mengen im hochradioaktiven flüssigen Abfall (HLLW) verbleibt.

Im Sinne von P&T wäre es wünschenswert, dem Element einen eindeutigen Weg bei der Wiederaufarbeitung zuzuweisen, beispielsweise durch quantitative Überführung in eine bestimmte Oxidationsstufe. Die Prozessführung beinhaltet demnach zwei Optionen, die vergleichend in Abb. 3.3 dargestellt sind.

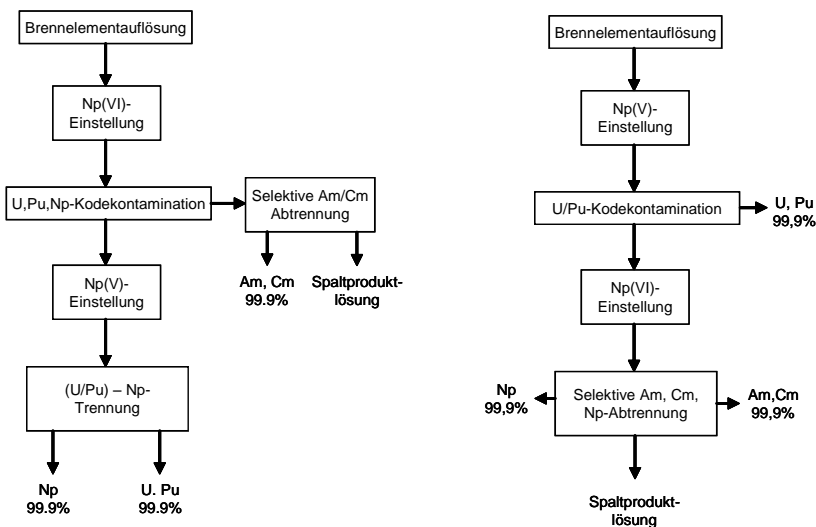
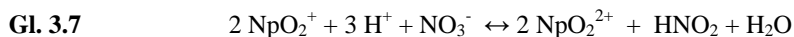


Abb. 3.3: Möglichkeiten zur Neptunium Abtrennung.

In Jülich wurde im Rahmen einer Dissertation [54] der zweite Weg verfolgt, nämlich die vollständige Komproportionierung des Neptuniums zu Np(V), um die Ko-Extraktion mit Uran und Plutonium zu verhindern. Das Actinid würde dann vollständig im Raffinatstrom des PUREX-Verfahrens verbleiben, aus dem es dann zusammen mit den anderen TRU abzutrennen ist. Das dabei angewandte Verfahren basiert darauf, die Np(V)-Oxidationsstufe durch Optimierung der HNO₃-Säurestärke, der Reaktionstemperatur und den Gehalt an Salpetriger Säure (HNO₂) zu stabilisieren. Die Untersuchungen zeigten allerdings, dass die Konversionsraten deutlich unter den zuvor rechnerisch bestimmten Werten lagen, was auf die bei den Rechnungen angenommenen Näherungen zurückzuführen war. Ein maximaler Np(V)-Anteil von ca. 94% wurde in 1 mol/L HNO₃ erreicht.

Als Alternative zu dieser betrachteten Strategie der Neptunium(V)-Dirigierung in den Spaltproduktstrom kommt nur eine quantitative Ko-Extraktion des Elements mit U und Pu im ersten Extraktionszyklus des PUREX-Prozesses in Frage. Dies erfordert allerdings eine vollständige Oxidation des Np(V) zu Np(VI) nach Gl. 3.7:



Die Oxidation kann mit Hilfe verschiedener Reaktionswege beschriftet werden, beispielsweise durch eine kontrollierte Einstellung des HNO₂/HNO₃-Verhältnisses oder durch Zugabe spezieller Oxidantien, wie z.B. Vanadium(V)-Verbindungen [32].

Die quantitative Extraktion von Np im PUREX-Prozess wurde in Japan beim Japan Nuclear Cycle Development Institute (JNC) mit Hilfe eines Gegenstrom-Extraktionstests mit aufgelöstem Schnellbrüterbrennstoff aus 5 mol/L HNO₃ erzielt [56]. In 2007 berichteten auch französische Wissenschaftler von der CEA, Marcoule über eine erfolgreiche PUREX-Demonstration im halbtechnischen Maßstab, in der über 99% U, Pu und Np im ersten Extraktionszyklus abgetrennt wurden [57]. Ausgegangen wurde von 13 kg UO₂-basierten Brennstoff mit einem Abbrand von ca. 50 GWd/t_{SM}. Im Gegensatz zum Standard PUREX-Verfahren, wurde bei diesem Test auch die HNO₃ Konzentration im Feed von 3 auf 4,5 mol/L erhöht. Diese Maßnahme erhöhte die Np-Wiederfindungsrate von 75 auf über 99%. Die Np-Konzentration im Raffinat lag unter der Detektionsgrenze. Über die anschließende U-, Pu- und Np-Trennung ist allerdings nicht berichtet worden.

Nach der Ko-Extraktion mit U und Pu, erfolgt die Np-Trennung von beiden Elementen in den weiteren Reinigungsschritten des PUREX-Verfahrens (z.B. im zweiten Uranzyklus). Dies gelingt z.B. mit speziellen Redox- und Komplexmierungsmitteln. In der Fachliteratur werden dazu verschiedene Möglichkeiten aufgeführt [59][60]. So berichteten erst kürzlich Fox et al. über die positiven Komplexmierungseigenschaften wasserlöslicher, organischer Reagenzien (formo- und acetohydroxamic acids: FHA, (HC=O(NHOH)), AHA, H₃CC=O(NHOH)), die erfolgreich zur Np-Abtrennung getestet wurden [61].

Es gibt aber auch nach wie vor den Ansatz Neptunium wie bisher im Standard PUREX Verfahren mit ca. 60% abzutrennen und den verbliebenen Anteil aus dem PUREX-Raffinat durch zusätzliche Prozesse, die u.a. auch eine Am- und Cm-Trennung vorsehen, wiederzufinden. Diese Strategie, wird z.B. im japanischen DIDPA-Prozess, im chinesischen TRPO-Prozess und auch im amerikanischen TRUEX-Prozess zur Actinidenabtrennung verfolgt (siehe nächstes Kapitel).

In der EU, vornehmlich in Frankreich und England, sowie in der vorliegenden Arbeit wurde die Optimierung der Np-Abtrennung aus dem flüssigen Raffinat des PUREX-Prozesses aus obigen Gründen nicht mehr berücksichtigt. Unsere Arbeiten konzentrierten sich daher nur auf die Neuentwicklung der selektiven Actiniden(III)-Abtrennung aus dem hochaktiven flüssigen Abfall der Wiederaufarbeitung.

3.4 Die Abtrennung der Minoren Actiniden aus dem PUREX-Raffinat

Wie in den obigen Kapiteln schon erwähnt, werden die Minoren Actiniden Americium und Curium industriell bisher nicht abgetrennt, so dass sie zusammen mit den Spaltprodukten in den flüssigen hochaktiven Abfall gelangen. Dies liegt nicht am zu geringen Interesse diese abzutrennen, sondern schlicht an der Tatsache, dass die dreiwertigen Actiniden nicht mit TBP im PUREX-Prozess extrahierbar sind. Im Gegensatz zum Neptunium, welches in einem modifizierten PUREX-Prozess neben U und Pu auch separierbar ist. Um das Ziel, eine deutliche Verringerung der Langzeitradiotoxizität des HAW, zu erreichen, müssen aber auch Am und Cm abgetrennt werden. Das gestaltet aus folgenden Gründen als schwierig:

- Etwa ein Drittel der Spaltprodukte sind Lanthaniden. Das Massenverhältnis Lanthaniden/Actiniden ist größer 20 (abhängig vom Abbrand).
- Die Lanthaniden besitzen die gleiche Oxidationsstufe +III, und das chemische Verhalten ist dem der dreiwertigen Actiniden sehr ähnlich.
- Einige Lanthaniden haben sehr große Neutroneneinfangquerschnitte und wirken daher als Neutronengifte bei der Transmutation.

Die chemische Ähnlichkeit der dreiwertigen Actiniden mit den Lanthaniden und das ungünstige Massenverhältnis verlangen sehr anspruchsvolle und aufwendige Verfahrensschritte. Die Prozesse, die in den vergangenen 20 Jahren entwickelt wurden, beruhen im Wesentlichen auf der gemeinsamen Extraktion der Actiniden und Lanthaniden und ihre anschließenden Trennung. Hierbei unterscheidet man drei Verfahrensvarianten:

1. Die Mehrzyklen-Verfahren benutzen unterschiedliche Extraktionsmittel [75]. Nach der gemeinsamen An+Ln-Abtrennung aus der Spaltproduktslösung, z.B. mit TRUEX (ANL, USA), TRPO (Tsinghua Universität, China), DIAMEX (CEA, Frankreich) erfolgt im weiteren Verfahrensverlauf eine gemeinsame Rückextraktion der dreiwertigen An + Ln. In einem zusätzlichen Schritt erfolgt dann im r-SANEX-Prozess die selektive An(III)/Ln(III)-Trennung mit einem hochselektiven Extraktionsmittel, z.B. BTP (KIT, BRD) oder ALINA (Jülich, BRD) [32]. Der Vorteil dieser Variante ist eine hohe Reinheit des Actiniden(III)-Produktes und ein geringerer Anfall an sekundärem Abfall.
2. Zunächst werden An(III) + Ln(III) gemeinsam abgetrennt und anschließend werden die dreiwertigen Actiniden mit wasserlöslichen Komplexbildnern aus der beladenen organischen Phase selektiv, z.B. mit Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA) zurückextrahiert (strippen). Zu den wichtigsten-Prozessentwicklungen gehören der Reversed-TALSPEAK (USA), DIDPA (JAERI, Japan), SETFICS (JNC, Japan), und der DIAMEX-SANEX/HDEHP (CEA, Frankreich)-Prozess [62]. Sehr vielversprechend sind neuere Entwicklungen zum sogenannten i-SANEX-Prozess (EU-ACSEPT-Projekt) [MOD 2].

3. Es gibt auch neue Verfahrensvarianten (vergleiche Abb. 3.4), in denen die Actiniden direkt aus dem PUREX-Raffinat abgetrennt werden können. Zu diesen innovativen-Prozessen zählen der EXAM-Prozess (CEA, Frankreich) [63] und der 1-cycle-SANEX-Prozess. Letzterer ist kürzlich in Jülich entwickelt und demonstriert worden [MOD 3 - MOD 5].

Ein besonderes Augenmerk der internationalen Forschung liegt in der Entwicklung proliferationsresistenter Prozesse, bei denen kein spaltbares und somit kernwaffenfähiges Material in reiner Form isoliert werden kann. Ein innovatives Konzept stellt das COEXTM-Verfahren dar, das in nächster Zukunft den seit mehr als 40 Jahre bewährten PUREX-Prozess ablösen könnte [64].

Das von AREVA und der CEA entwickelte COEXTM-Verfahren hat gegenüber den PUREX-Verfahren den Vorteil, dass auf eine Plutonium Abtrennung verzichtet wird. Ein Teil des abgetrennten Urans folgt immer dem Pu-Strom und durch Oxalatkonversion wird ein homogenes (U,Pu)O₂-Produkt erzeugt, das zu MOX-Brennstoff weiterverarbeitet werden kann. Da kein reines Plutonium anfällt, wird das Proliferationsrisiko deutlich herabgesetzt, und es kann auf verschärfte Safeguards-Maßnahmen verzichtet werden.

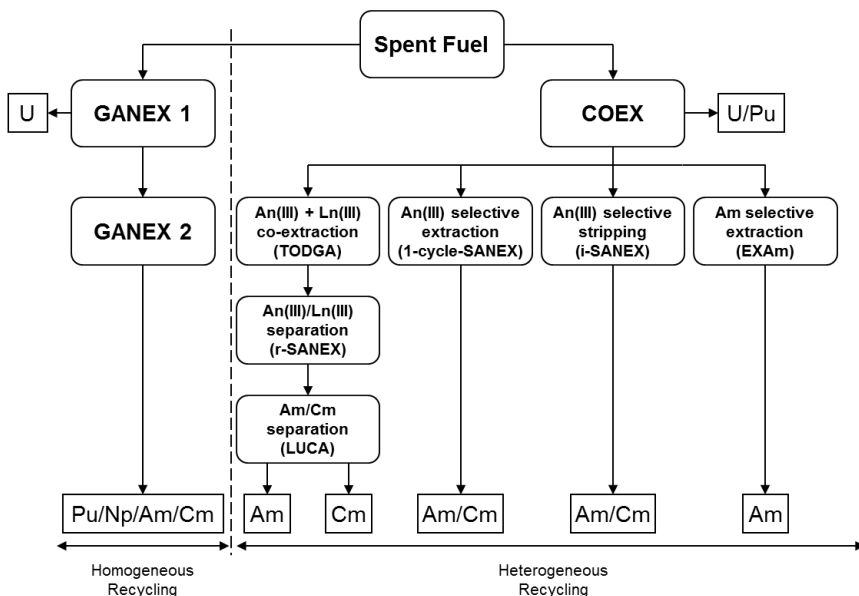


Abb. 3.4: Schematische Darstellung der in dieser Arbeit sowie in den EU-Vorhaben NEWPART, PARTNEW, EUROPART und ACSEPT verfolgten Strategie zur Actinidenabtrennung.

Der GANEX-Prozess [65], der gegenwärtig noch in der Entwicklungsphase steckt, basiert im ersten Zyklus auf einer Vorabtrennung des Hauptteils des Urans aus der Brennstofflösung (vergleiche Abb. 3.4., siehe GANEX 1).

Der in Frankreich von der CEA entwickelte Prozess setzt für die selektive Uranextraktion ein Säureamid ein: N,N-Di-(ethyl-2-hexyl)isobutyramid (DEHiBA) [66][67]. Alternativ kann man wie im amerikanischen UREX-Prozess auch das im herkömmlichen PUREX Verfahren verwendete Extraktionsmittel TBP verwenden, jedoch unter Zugabe eines Redox- und Komplexierungsmittels (AHA, Acetohydroxamic acid), um die Extraktion von Pu und Np zu unterdrücken [72].

Die Herausforderung beim GANEX-Prozess ist jedoch der zweite Zyklus, der eine Gruppenabtrennung aller Transurane aus dem Raffinat des ersten Schrittes vorsieht [68]- [71] [**MOD 6 - MOD 8**]. Beide Zyklen des GANEX-Prozesses sind schon im Labormaßstab mit echter Brennstofflösung getestet worden [73].

Im Folgenden werden die wichtigsten hydrometallurgischen Prozessentwicklungen zur Actinidenabtrennung vorgestellt. Es sei hier auf die Übersichtsartikel von Hill [62], Mathur et al. [74], Nash et al. [75], Modolo et al. [**MOD 9**] sowie auf dem OECD/NEA 1999 Bericht [32] verwiesen, in denen detaillierte Informationen sowie weiterführende Literatur zu den entsprechenden Prozessen zu finden sind. Weiterhin sei auf die vom Autor dieser Arbeit mitverfassten Reviewartikel zur Radiolysechemie, der gegenwärtig wichtigsten Extraktionsmittel hingewiesen [**MOD 10 - MOD 13**].

Die Extraktionschemie der Actiniden mit Hilfe der Flüssig-Flüssig-Extraktion wird in der Arbeit von Hill ausführlich diskutiert [62]. Zu den wichtigsten Extraktionsmechanismen gehört die Extraktion von neutralen Komplexen (engl. solvate extraction, z.B. CMPO, TRUEX-Prozess, vergl. Abb. 3.5). Das Metallkation M^{n+} wird hierbei durch einen neutralen Liganden L und eines in der wässrigen Phase vorliegenden Anions (z.B. NO_3^-) in die organische Phase extrahiert. Die Extraktion kann aber auch durch einen Kationenaustausch (engl. cation exchange, proton exchange) erfolgen. Das organische Extraktionsmittel ist in der Regel eine lipophile Säure (z.B. DIDPA, DIDPA-Prozess, vgl. Abb. 3.9), und die Extraktion des Metallkations verläuft über einen Protonenaustausch.

3.4.1 TRUEX-Prozess

In den sechziger Jahren wurden von Siddall et al. [75][77] zweizählige Extraktionsmittel (Abb. 3.5a) auf Basis von Carbamylmethylphosphonaten (CMP) entwickelt, die im Gegensatz zu TBP auch die Extraktion von Transplutoniden aus sauren wässrigen Lösungen ermöglichten. Die Weiterentwicklung dieser neuen Verbindungen mit den funktionellen P=O- und C=O-Gruppen führte schließlich in den achtziger Jahren zu der Entwicklung noch effizienterer Liganden mit Phosphinoxidgruppen, den sogenannten Carbamylmethylphosphinoxiden (Abb. 3.5b). Verbindungen mit verschiedensten aliphatischen und aromatischen Substituenten an der Phosphinoxid- und an der Amidstickstoffgruppe wurden synthetisiert und systematisch auf deren Eignung zur Actinidenextraktion untersucht [78][79][80].

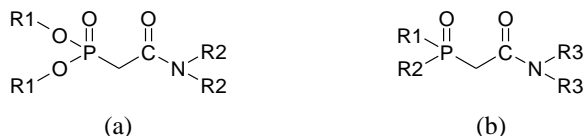


Abb. 3.5: Allgemeine Strukturen von CMP (a) und CMPO (b)

Die Entwicklung führte schließlich zum P,P-octyl-phenyl-N,N-diisobutylcarbamyl-methylphosphinoxid (CMPO), welches in Bezug auf die Actinidenextraktion und PUREX-Kompatibilität den besten Kompromiss darstellte. Der wohlbekannte TRUEX-Prozess (TRAnsUraniumEXtraction), der am Argonne National Laboratory (ANL) in den USA in den achtziger Jahren entwickelt wurde, basiert im Wesentlichen auf CMPO [81][82]. Das Extraktionsmittel besteht aus einem Gemisch von 0,2 - 0,25 mol/L CMPO + 1,0 - 1,4 mol/L TBP in einem paraffinischen Lösungsmittel (linear oder verzweigt). TBP verhindert die Dreiphasenbildung, trägt zu einer besseren Säureabhängigkeit der Am(III)-Extraktion bei und verbessert die Phasenkompatibilität. Es reduziert auch die hydrolytische und radiolytische Zersetzung des CMPO. Die Fähigkeit selektiv die drei-, vier- und sechswertigen Actiniden aus moderat bis stark sauren Lösungen zu extrahieren und die hohe Selektivität gegenüber den meisten Spaltprodukten (außer Lanthaniden) zeichnet CMPO als effektives Extraktionsmittel besonders aus, so dass keine Vorbehandlung des flüssigen hochradioaktiven Abfalls nötig ist. Russische Chemiker haben unabhängig davon einen TRU-Extraktionsprozess mit einem einfacheren CMPO-Derivat (Diphenyl-N,N-di-n-butyl CMPO) entwickelt, der allerdings einen Fluor-Ether basiertes Lösungsmittel (Fluoropol-732) verwendet. Der Prozess verhält sich wie der TRU-Ex-Prozess in Bezug auf Actinidenextraktion und geringer Neigung zur Dreiphasenbildung. Er wurde mit Hilfe von Zentrifugalextraktoren getestet und erzielte Actiniden-Wiederfindungsraten von über 99.5%. Allerdings ist das korrosive Verhalten der wässrigen Produktströme infolge einer Lösungsmittelzersetzung (über HF-Freisetzung) ein potentieller Nachteil dieses Verfahren [83].

Über verschiedene TRUEX-Demonstrationen im Labormaßstab als auch im halbtechnischen Maßstab ist in verschiedenen Laboratorien in den USA (z.B. im Idaho National Laboratory) ausführlich berichtet worden [84]-[86]. Dieser Prozess erlangte weltweit ein großes Interesse und wurde auch bei der ENEA, Italien (im Rahmen eines EU-Vorhabens [87]), beim JNC (Japan Nuclear Cycle Development Institute) in Japan [88][89] sowie im BARC (Bhabha Atomic Research Centre) in Indien [90][91][92] intensiv untersucht.

Die Vorteile des TRUEX-Prozesses sind folgende:

- Er kann Actiniden (aber auch Lanthaniden) aus stark sauren Lösungen extrahieren
- Die Effizienz ist mit verschiedensten (echten) Brennstofflösungen demonstriert worden
- Weltweit wurde viel Erfahrung gesammelt.

Die wichtigsten Nachteile dieses Prozesses sind allerdings:

- Relativ hohe Kosten für die CMPO-Herstellung.
- Die Benutzung hoher TBP-Konzentrationen zur Verhinderung der Dreiphasenbildung.
- Die Rückextraktion von Uran(VI) und Actiniden(IV) ist schwierig wegen der hohen Affinität zu CMPO.

Einige Zersetzungsprodukte von CMPO sind Kationenaustauscher und verhindern das Strippen der Actiniden(III)/Lanthaniden(III)-Fraktion. Daher ist auf eine sorgfältige Regenerierung des Lösungsmittels zu achten, die z.B. mit starken Komplexbildnern wie Flußsäure und Diphosphinsäuren gelingt. Dies führt allerdings wieder zu einem Anstieg der sekundären Abfälle. Das PNC in Japan [89] hat daher eine modifizierte salzfreie Verfahrensweise (Abb. 3.6) entwickelt, d.h. spezielle salzfreie Reagenzien; wie z.B. Hydroxylaminnitrat (HAN), Hydrazinoxalat und Hydrazincarbonat werden für die verschiedenen Reinigungsschritte im TRUEX-Prozess verwendet.

Es hat sich gezeigt, dass CMPO nicht direkt für eine Actiniden(III)/Lanthaniden(III)-Trennung geeignet ist. Deswegen muss der TRUEX-Prozess durch einen weiteren Prozess ergänzt werden. Das PNC in Japan hat hierfür ein TRUEX-kompatibles Verfahren, den sogenannten SETFICS-Prozess [96][97] vorgeschlagen, der das TRUEX-Extraktionsmittelgemisch und DTPA als selektives Rückextraktionsreagenz einsetzt. In einem Demonstrationsversuch mit Mixer-Settlern und einer echten TRUEX-An(III)/Ln(III)-Produktlösung konnten die dreiwertigen Actiniden Am(III) und Cm(III) vom Großteil der Lanthaniden (80%) abgetrennt werden. Durch weitere Optimierung des Prozesses sind bessere Abtrennraten zu erwarten.

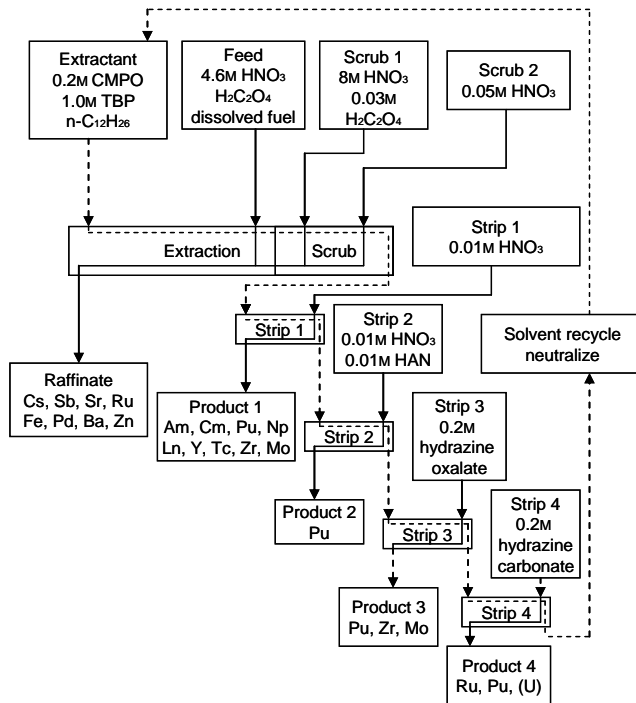


Abb. 3.6: TRUEX-Prozess zur Actinidenabtrennung, entwickelt im PNC, Japan [89].

3.4.2 TRPO-Prozess

Der TRPO-Prozess [98][99], der in China zur Abtrennung von Actiniden(III-VI) aus hochaktiven Prozesslösungen entwickelt wurde, verwendet ein Gemisch aus sieben Alkylphosphinoxiden gemäß der allgemeinen Formel in Abb. 3.7. Als Extraktionsmittel wird ein Gemisch aus 30% TRPO in n-Dodekan (oder Kerosin) verwendet. Bei relativ niedrigen Salpetersäurekonzentrationen von etwa 1 mol/L ist die Affinität zu den Actiniden (z.B. $D_{Am} = 10$) relativ hoch, umgekehrt bei höheren Aciditäten niedrig. Dies ist sehr vorteilhaft für die Gestaltung eines reversiblen-Prozesses (Abb. 3.8). Um akzeptable Am-Dekontaminationen zu erzielen, muss die Säurestärke der Brennstofflösung (typischerweise 3 - 6 mol/L HNO_3) auf etwa 1 mol/L eingestellt werden. Diese Feed-Einstellung, z.B. durch Denitrierung oder Verdünnung des HAWs ist ein Nachteil dieses Verfahrens. Nachteilig wirkt sich auch die hohe Säurestärke (ca. 5,5 mol/L HNO_3) für die gemeinsame Rück-Extraktion der An(III) und Ln(III) auf die nachfolgende An(III)/Ln(III)-Trennung aus. Allerdings stehen die niedrigen Herstellungskosten, sowie die hohe Strahlenbeständigkeit des Extraktionsmittels, dem gegenüber. Verschiedene erfolgreiche Testläufe wurden an der Tsinghua Universität in China sowie am Institut für Transurane in Karlsruhe durchgeführt [100][101]. Hohe Wiederfindungsraten für U, Np, Pu, Am und Cm mit Dekontaminationsfaktoren zwischen 10^3 und 10^5 wurden mit verdünnten simulierten und echten Brennstofflösungen erzielt [102].

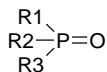


Abb. 3.7: Allgemeine Struktur von Trialkylphosphinoxiden (R1-R3 sind Alkylgruppen mit C₆ bis C₈).

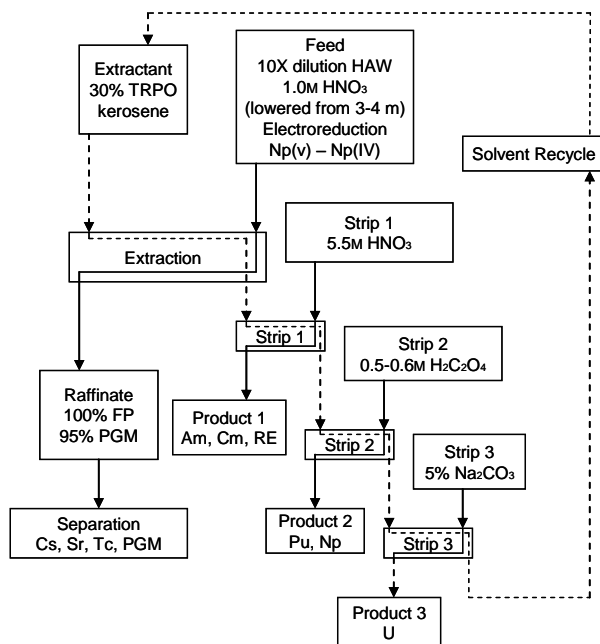


Abb. 3.8: TRPO-Prozessschema für das Partitioning von Transuranelemente aus HAW.

3.4.3 DIDPA-Prozess

Am Japan Atomic Energy Research Institute (JAERI, heute JAEA) ist in den achtziger Jahren eine Partitioning-Strategie entwickelt worden, um HAW Elemente in vier Gruppen zu trennen: TRU, Tc + Platingruppen-elemente, Sr + Cs und die restlichen Elemente [103]. Für die Trennung der Transuranelemente wurde eine Mischung aus 0,5 mol/L DIDPA + 0,1 mol/L TBP in n-Dodekan vorgeschlagen, jedoch wie im TRPO-Prozess ist die Säurestärke des HLLWs auf ca. 0,5 mol/L HNO₃ eingestellt worden, damit die Extraktion der Actiniden mit dem Kationenaustauscher DIDPA möglich ist. Bei dieser Säurestärke kommt es unweigerlich auch zur Ausfällung einiger Spaltprodukte (z.B. Mo, Fe, Zr) und möglicherweise auch zu Verlusten von Actiniden infolge der Mitfällung. Ein weiterer Nachteil ist die zu geringe Beladbarkeit des Extraktionsmittels und die große Neigung zur Dreiphasenbildung. Deswegen wurde TBP als sogenannter Modifier zugesetzt, um die Phasentrennung zu beschleunigen.

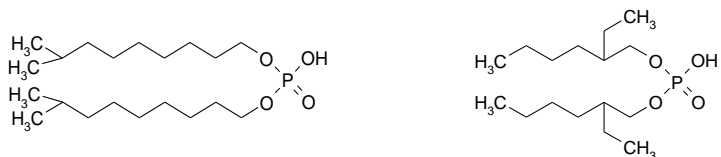


Abb. 3.9: Die Strukturen von Diisodecylphosphorsäure (DIDPA, links) und Bis(2-ethylhexyl)phosphorsäure (HDEHP, rechts).

Umfangreiche Studien und auch-Prozessdemonstrationen werden in der Literatur beschrieben [104] - [106]. In einem modifizierten DIDPA-Prozess wurde auch eine An(III)/Ln(III)-Trennung implementiert. Diese beruht auf dem so genannten TALSPEAK-Prozess, der in Kapitel 3.4.6 noch beschrieben wird.

Da DIDPA dem im TALSPEAK-Prozess eingesetztem Extraktionsmittel Di(2-ethylhexyl)-phosphorsäure (HDEHP) (Abb. 3.9, rechts) sehr ähnelt, konnte in Schüttelversuchen die Machbarkeit der zusätzlichen An(III)/Ln(III)-Trennung schon demonstriert werden. Die kleinsten Abtrennfaktoren zwischen Am und Sm betragen 10. Obwohl diese kleiner als die dem TALSPEAK-Prozess zugrundeliegenden von ca. 70-100 sind, wurde ein DIDPA-Fließbild (Abb. 3.10) mit zwei Zyklen vorgeschlagen der allerdings noch nicht mit echter Brennstofflösung getestet wurde.

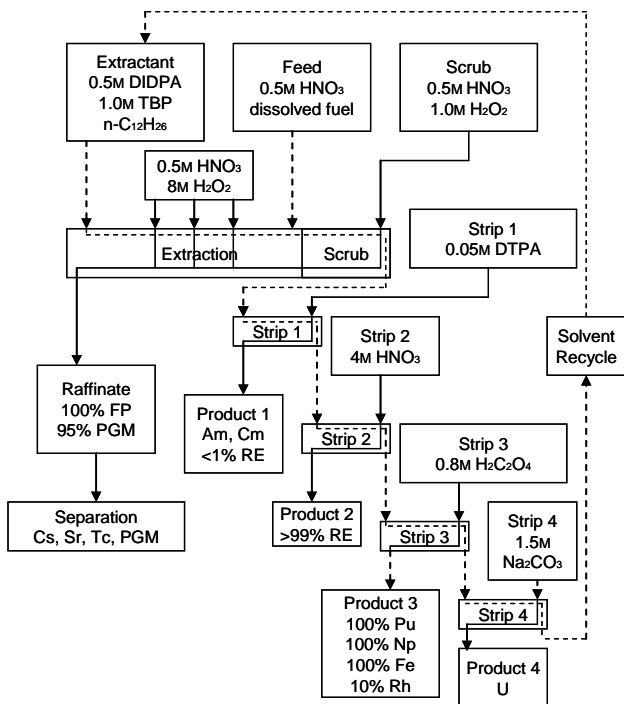


Abb. 3.10: DIDPA-Extraktionsprozess inklusive Actiniden(III)/Lanthaniden(III)-Trennung [105].

3.4.4 DIAMEX-Prozess

Ein Nachteil bei der Verwendung organophosphorhaltiger Extraktionsmittel ist, dass nach ihrem mehrmaligen Gebrauch durch die Strahlenbelastung eine teilweise Zersetzung der organischen Strukturen erfolgt. Die bei der Regeneration des Extraktionsmittels anfallenden Degradationsprodukte werden zur Entsorgung verbrannt, wobei radioaktive P_2O_5 -haltige Säure entsteht, die in den Verbrennungsanlagen sehr korrosiv wirkt. Französische Wissenschaftler vom Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA) haben daher das sogenannte CHON-Prinzip eingeführt (d.h. Verbindungen sollen nur die Elemente C, H, O und N enthalten), welches die vollständige und rückstandsfreie Verbrennung der gebrauchten Extraktionsmittel ermöglicht. In den achtziger Jahren wurde die Verbindungsklasse der Malonsäurediamide zur Extraktion von Actiniden aus flüssigen HAW Lösungen entwickelt [107]. Aus der Vielzahl der synthetisierten Verbindungen zeigte das Dimethyldibutyltetradecylmalonsäurediamid, abgekürzt DMDBDTMA (Abb. 3.11), die vielversprechendsten Eigenschaften zur-Prozessstauglichkeit [108].

Es wurde der DIAMEX-Prozess (DIAMide EXtraction) entwickelt, der als Extraktionsmittel zunächst 0,5 mol/L DMDBDTMA in TPH (verzweigt-aliphatisches Lösungsmittel) verwendet. Die Extraktionseigenschaften des DMDBDTMA sind vergleichbar mit denen des CMPO aus dem TRUEX-Prozess. Die wichtigsten Vorteile gegenüber dem TRUEX-Prozess sind:

- DIAMEX-Degradationsprodukte haben weniger problematische Auswirkungen auf die Rückextraktion.
- Die Regeneration des Extraktionsmittels ist einfacher.
- Es fallen weniger sekundäre Abfallströme (CHON-Prinzip) an.

Als Nachteile sind die teilweise Ko-Extraktion von Mo, Zr, Fe, Pd und Ru zu nennen.

Der DIAMEX-Prozess wurde 1993 erstmals erfolgreich im Forschungszentrum Fontenay-aux-Roses der CEA mit echter Abfalllösung getestet [109]. Im Rahmen von europäischen Kooperationsprojekten (Drittes bis fünftes Rahmenprogramm) fand eine kontinuierliche Weiterentwicklung des DIAMEX-Verfahrens statt [110][111]. Im vierten Rahmenprogramm der EU (NEWPART [112]) partizipierte auch das Forschungszentrum Jülich in Kooperation mit der ENEA Saluggia und der Politecnico di Milano (PoliMi) an der Entwicklung eines optimierten DIAMEX-Verfahrens, dem sogenannten DIAMEX-III-Prozess, der anstatt 0,5 Mol/L (DIAMEX-I [113][114]), bzw. 0,65 mol/L im DIAMEX-II [112], 1 mol/L DMDBDTMA in TPH als Extraktionsmittel verwendete. Durch Erhöhung der Diamidkonzentration von 0,5 auf 1,0 mol/L ließ sich die Extraktionsmittelkapazität deutlich erhöhen; dadurch konnte die Neigung zur Dreiphasenbildung erniedrigt und der Prozess auch bei höheren HNO_3 -Konzentrationen geführt werden. Zur Verhinderung der Ko-Extraktion von Zr und Mo wurde Oxalsäure verwendet, welches zuvor dem Feed (PUREX-Raffinat) und den Waschlösungen während des Prozesses zugegeben wurde.

Ein sogenannter gespikter Test (d.h. synthetisches PUREX-Raffinat mit ^{241}Am -, ^{152}Eu - und ^{137}Cs Tracer) wurde 1998 im Forschungszentrum Jülich in einer 16 stufigen Mixer-Settler-Apparatur erfolgreich getestet [MOD 14]. Das zugehörige Flussdiagramm wurde mit Hilfe eines Computermodells an der PoliMi, Italien, entwickelt (vergleiche Kapitel 4.2.1). In diesem Test wurden mehr als 99,99% von Am(III) und Lanthaniden abgetrennt, und es wurde eine hohe Dekontamination der Spaltprodukte inklusive Mo und Zr erzielt.

Im NEWPART-Vorhaben wurden 26 verschiedene Malonsäurediamide synthetisiert und auf ihre Eignung zur Actinidenextraktion getestet [112][115]. Begleitend dazu wurden auch intensive Studien zur Hydrolyse- und Radiolysestabilität durchgeführt [116]. Die Moleküloptimierungen führten schließlich zu einem neuen DIAMEX-Referenzmolekül (Abb. 3.11b), dem N, N'-dimethyl-N, N'-dioctyl-2-hexylethoxymalonamide (DMDOHEMA).

Die wichtigsten Verbesserungen sind:

- Vergrößerung des Molekulgewichtes, erhöht die Lipophilie und erniedrigt die Neigung zur Dreiphasenbildung.
- Degradationsprodukte lassen sich durch basische Waschstufen einfacher entfernen.
- Durch Einführung der Ethoxygruppe wird die Affinität zu An(III) und Ln(III) signifikant erhöht.

Die Prozesstauglichkeit konnte in verschiedenen heißen Tests mit echter Brennstofflösung, sowohl bei der CEA in Marcoule als auch im Institut für Transurane in Karlsruhe, demonstriert werden [117].

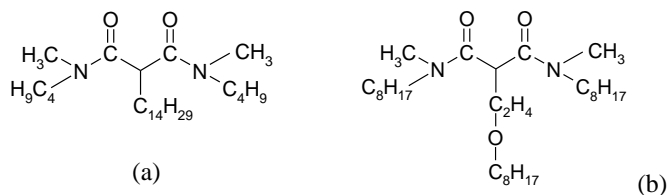


Abb. 3.11: Strukturen von a) DMDBTDMA und b) DMDOHEMA

Gegenwärtig wird in der Wiederaufarbeitung nach dem PUREX-Verfahren der flüssige, hoch aktive Abfall (HAR, engl. High Active Raffinate) für die anschließende Verglasung aufkonzentriert. Das Produkt, das sogenannte hoch aktive Konzentrat (HAC, engl. High Active Concentrate) erfährt hierbei eine Volumenreduktion um den Faktor 15 im Vergleich zum HAR. Demzufolge verringern sich auch die zu verarbeitenden hochaktiven Prozessströme und somit auch die Größe der Prozessanlage. Im PARTNEW-Vorhaben arbeiteten drei Partner (ITU, CEA und FZJ) an der Entwicklung eines DIAMEX-Verfahrens zur Abtrennung der Actiniden(III) aus dem HAC [MOD 15]. Aufgrund der sehr hohen Metallkonzentrationen im HAC stellte sich die Frage, wie die Mitextraktion einiger Übergangsmetalle (Zr, Mo, Pd etc.) zusammen mit den dreiwertigen Actiniden und Lanthaniden vermieden werden konnte. Die Mitextraktion führt unweigerlich zur Dreiphasenbildung und zum Erliegen des Abtrennprozesses [MOD 16].

Vor diesem Hintergrund wurden gemeinsam mit dem Institut für Transurane in Karlsruhe (ITU) zunächst kalte Konzentrierungs- und Denitrierungsversuche mit simulierten HAR-Lösungen durchgeführt. In diesen Optimierungsversuchen wurden die Parameter entwickelt, die schließlich zu einer erfolgreichen heißen Demonstration (Konzentrierung-Denitrierung) im ITU führten. In diesem heißen Test wurde ausgehend von einer echten Brennstofflösung ein HAC mit einem Konzentrierungsfaktor von 11 und einer Azidität von 4 mol/L hergestellt. Die Verluste der Actiniden im anfallenden Niederschlag waren mit unter 0,04% sehr gering [MOD 17].

In Schüttelexperimenten wurden dann die thermodynamischen Verteilungsdaten für den DIAMEX-Prozess ermittelt und mit Hilfe von Computer Code Simulationen ein 16 stufiges Flussdiagramm berechnet. Um die Risiken (dritte Phasenbildung, Niederschläge etc.) während einer heißen Erprobung zu minimieren, wurde zuerst in Jülich ein kalter DIAMEX-Test mit der in Jülich installierten Zentrifugalextraktorbatterie durchgeführt [MOD 18]. Hierbei wurde eine simulierte HAC-Lösung (identische Metallkonzentrationen wie im echten HAC) mit den Radionukliden ^{241}Am , ^{244}Cm , ^{134}Cs , ^{152}Eu (je 6,25 MBq/L) eingesetzt. Das Extraktionsmittel bestand aus 1 mol/L DMDOHEMA gelöst in einem aliphatischen Lösungsmittel (TPH). Das Ziel des DIAMEX-Tests war, die Actiniden(III) zusammen mit den Lanthaniden(III) zu über 99% abzutrennen und hohe Dekontaminationsfaktoren zu den HAC-Spaltprodukten zu erzielen. Wie aus den Ergebnissen in [MOD 18] zu entnehmen ist, wurden diese hochgesteckten Ziele bereits in einem 16 stufigen-Prozess erreicht. Auf Grundlage der im gespikten Test erzielten positiven Ergebnisse konnte schließlich ein heißer DIAMEX-Versuch in der Heißzellenanlage im ITU erfolgreich durchgeführt werden, deren Ergebnisse in [MOD 19, MOD 20] näher diskutiert werden.

3.4.5 TODGA basierter Prozess

Anfang der 1990er Jahre wurde aus dem Nichtnuklearen Bereich über die Extraktion verschiedener Metalle mit Hilfe mehrzähliger Liganden wie z.B. die Diglykolamide (DGA) berichtet [118]. Die Substanzklasse der DGA mit einer Ethergruppe zwischen beiden Amidfunktionen ähnelt den Malonsäurediamiden und genügt daher auch dem CHON-Prinzip. Japanische Wissenschaftler erkannten daraufhin Ende der 1990er Jahre, dass diese Liganden hervorragend zur Extraktion von Actiniden aus sauren Abfalllösungen geeignet sind [119]. Es wurden umfangreiche Extraktionsstudien mit dieser vielversprechenden Substanzklasse durchgeführt [120]-[122]. Der Wechsel von einem zweizähligen Liganden (z.B. Malonsäurediamid) zu einem dreizähligen Diglykolamid erhöht deutlich die Affinität zu den dreiwertigen Actiniden, aber auch zu den Lanthaniden. Verschiedene DGAs wurden synthetisiert und das N,N,N',N'-Tetraoctyldiglykolamid (TODGA) zeigte die besten Eigenschaften hinsichtlich Extraktion, Löslichkeit in aliphatischen Lösungsmitteln und Stabilität.

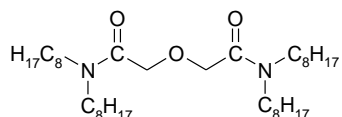


Abb. 3.12: Struktur von TODGA.

Allerdings neigt TODGA in aliphatischen Lösungsmitteln, wie z.B. n-Dodekan, zur Dreiphasenbildung, insbesondere bei hohen Metall- und HNO_3 -Konzentrationen [123]. Im Rahmen des PARTNEW-Vorhabens untersuchte Jülich zusammen mit der CEA-Saclay das Aggregationsverhalten von TODGA in n-Dodekan als Lösungsmittel. Mit Hilfe von Röntgen- und Neutronenstreuexperimenten konnte gezeigt werden, dass die Ursache der Dreiphasenbildung auf *van der Waals*- Wechselwirkungen bei niedrigen Temperaturen zurückzuführen ist [MOD 21].

In der Fachliteratur findet man weitere Grundlagenstudien mit TODGA und verwandten Verbindungen, jedoch keine Studien (Stand 2001) zur Prozessentwicklung inklusive Demonstration [124]-[132]. Dies motivierte die Wissenschaftler in Jülich, einen kontinuierlichen reversiblen Partitioning-Prozess zu entwickeln, den Modolo et al. erstmalig 2003 im Forschungszentrum Jülich in Zentrifugalextraktoren erfolgreich testeten [MOD 22]. Allerdings wurden dem PUREX-Raffinat hohe Oxalsäuremengen bis 0,4 mol/L zugegeben, um einerseits die Zr-, Mo-Extraktion und andererseits die Dreiphasenbildung zu unterdrücken. Bei diesen hohen Oxalsäurekonzentrationen wurde eine langsame Ausfällung der dreiwertigen Actiniden und Lanthaniden im PUREX-Raffinat beobachtet. Es kam auch zu geringen Oxalatausfällungen in den Waschstufen des kontinuierlichen Verfahrens. Dies führte unweigerlich zu geringen Actiniden-Verlusten [MOD 23].

Daraufhin wurde der Prozess optimiert und eine Mischung aus 0.2 mol/L TODGA und 0.5 mol/L TBP in TPH wurde als Extraktionsmittel von Modolo et al. vorgeschlagen [MOD 24]. Die Zugabe von TBP verbesserte nicht nur die hydrodynamischen Eigenschaften, sondern erhöhte die Beladungskapazität des Extraktionsmittels und erniedrigte somit auch die Neigung zur Dreiphasenbildung. In 2006 führte das Forschungszentrum Jülich in Kooperation mit dem Institut für Transurane (ITU) und der CEA Marcoule zwei Tests in Zentrifugalextraktoren durch [MOD 25, MOD 26]. Im zweiten Testlauf mit 28 Stufen (4 Extraktionsstufen, 12 Waschstufen und 12 Rückextraktionsstufen) konnten über 99,99% der Actiniden und Lanthaniden selektiv aus dem PUREX-Raffinat extrahiert und rückextrahiert werden. Probleme bereitete nur das Ru, das mit 10% der Eingangsmenge mitextrahiert wurde und im Extraktionsmittel verblieb. Basierend auf diesen positiven Ergebnissen konnte Ende 2006 auch ein heißer Prozesslauf mit identischen Ergebnissen in der Zentrifugalextraktoratterie des ITU demonstriert werden [MOD 27].

Die erzielten Ergebnisse sind mit den früher erzielten DIAMEX-Tests zu vergleichen. Allerdings ist die Säurestärke der gesammelten An(III) + Ln(III)-Produktphase deutlich niedriger (0.07 mol/L H^+) als im DIAMEX-Verfahren (über 0.3 mol/L H^+). Die Azidität der Lösung kann für eine nachfolgende An(III)/Ln(III)-Trennung (vergleiche nächstes Kapitel) in Abhängigkeit des Prozesses leicht angepasst werden.

3.4.6 Selektive Actiniden(III)/Lanthaniden(III)-Trennung

Die oben beschriebenen Extraktionssysteme trennen die dreiwertigen Actiniden gemeinsam mit den Lanthaniden vom Großteil der Spaltprodukte (z.B. Cs, Sr, Mo, Zr etc.) aus dem flüssigen radioaktiven PUREX-Raffinat ab. Für die Transmutation der Minoren Actiniden müssen die im Überschuss vorhandenen Lanthaniden (Neutronengifte) jedoch wieder abgetrennt werden. Aufgrund der chemischen und physikalischen Ähnlichkeit beider Elementgruppen gelingt die Gruppentrennung nur mit Extraktions- oder Komplexmitteln, die so genannte Soft Donor-Atome wie z.B. N, S, Cl [62][133] enthalten. Sie besitzen offensichtlich eine stärkere Wechselwirkung zu den dreiwertigen Actiniden.

In der Literatur sind zwar viele Extraktionssysteme mit jedoch relativ niedrigen An(III)/Ln(III)-Abtrennfaktoren beschrieben worden, die für eine technische Anwendung wenig interessant sind. Systeme mit hoher Selektivität die beschrieben werden, sind meist zu komplex (z.B. hohe Salzfracht, sekundäre Abfälle) und nicht kompatibel mit obigen Partitioning-Prozessen [134][135][136]. Im Folgenden werden daher nur die wichtigsten Entwicklungen vorgestellt.

Der TALSPEAK-Prozess (Triivalent Actinide Lanthanide Separation by Phosphorus reagent from Aqueous Komplexes) ist von Weaver und Kappelmann Anfang der 1960er Jahre in den USA (ORNL) entwickelt worden und kann nach wie vor als Referenzprozess zur An(III)/Ln(III) Trennung angesehen werden [137][138]. Als Extraktionsmittel für die Lanthaniden wird HDEHP (Abb. 3.9b) verwendet. Die Extraktion der Actiniden(III) aus karbonsäurehaltiger wässriger Lösung (z.B. 1 mol/L Milchsäure, $\text{pH}=3$) wird durch das wasserlösliche Komplexmittel DTPA (Abb. 3.13) unterdrückt. Mit diesem System konnten Lanthaniden(III)/Actiniden(III)-Abtrennfaktoren bis 100 erzielt werden. In einer Vielzahl von Artikeln ist über Anwendungen, Prozesserfahrungen und Modifikationen des TALSPEAK-Prozesses diskutiert worden [140]. So werden im oben beschriebenen DIDPA- [96] und SETFICS-Prozess [105] die dreiwertigen Actiniden selektiv in einem so genannten „reversed“ TALSPEAK-Prozess mit DTPA zurückextrahiert. Neuerdings wurden auch bei der CEA in Frankreich Varianten des „reversed“ TALSPEAK-Prozesses entwickelt [62].

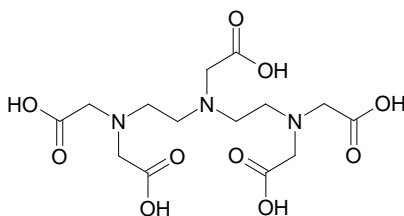


Abb. 3.13; Diethylentriamin-N,N',N'',N'''pentaessigsäure (DTPA).

Der sogenannte DIAMEX-SANEX/HDEHP-Prozess ermöglicht die selektive Abtrennung von Am(III)+Cm(III) aus einer PUREX-Raffinatlösung. Er verwendet zwei Liganden mit gegensätzlichen aber komplementären Extraktionseigenschaften. Das DMDOHEMA aus dem DIAMEX-Prozess, das die dreiwertigen Elemente (An + Ln) durch Solvatisierung aus der stark sauren HAW-Lösung extrahiert, und das im TALSPEAK verwendete HDEHP, das die dreiwertigen Metall-Ionen bei niedriger Säurestärke durch Protonenaustausch extrahiert [141]. Wie im SETFICS- und TALSPEAK-Prozess, werden im DIAMEX-SANEX/HDEHP-Prozess die dreiwertigen Actiniden mit einer Polyaminokarbonsäure (HEDTA), in einer mit Zitronensäure gepufferten Lösung (pH=3), selektiv zurückextrahiert. Allerdings werden durch Kombination von DMDOHEMA + HDEHP auch einige Übergangselemente (z.B. Pd(II), Fe(III), Zr(IV) und Mo(VI)) mitextrahiert, für die spezielle Rückextraktionsschritte im Prozess implementiert wurden. Das Konzept dieses Prozesses wurde zunächst in kalten Versuchen getestet und schließlich 2000 in Marcoule, Frankreich in der ATALANTE-Anlage der CEA mit echter Brennstofflösung demonstriert.

Das SANEX-Konzept (Selective ActiNide Extraction), das die selektive Extraktion der dreiwertigen Actiniden vorsieht, ist erstmals von Musikas et al. vorgeschlagen worden [143]. Anfang der 1980er Jahre entdeckten die Autoren zwei selektive An(III)/Ln(III)-Extraktionssysteme die N- bzw. S-haltige Soft-Donor-Atome enthielten, die in der Folgezeit die Grundlage für die Entwicklung noch effizienterer Extraktionsmittel waren:

- N-Donor: Tri-Pyridyl-Triazine (TPTZ) [144]
- S-Donor: Dithiophosphorsäuren (RO)₂PSSH [145]

3.4.6.1 N-Donorhaltige Chelatverbindungen

Im Rahmen des multinationalen EU-Projektes NEWPART (1995-1998) [112] führte die kontinuierliche Neuentwicklung der N-Donor-haltigen Extraktionsmittel zur Entdeckung der 2,6-bis(5,6-dialkyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridine (BTPs). Mit dem Ende des Programms von Kolarik et al. aus Karlsruhe, entdeckten BTPs wurden aus stark salpetersauren Lösung ($> 1\text{ mol/L}$) sehr hohe Am/Eu-Abtrennfaktoren von über 100 erzielt [146][147]. Das außergewöhnlich gute Extraktionsverhalten der BTPs wurde intensiv studiert, und in Grundlagenuntersuchungen wurden auch die Actiniden(III)- und Lanthaniden(III)-BTP-Komplexe charakterisiert, um Hinweise für diese hohe Selektivität zu erhalten [148]-[150]. Nachfolgend wurden im Institut für Transuranelemente in Karlsruhe und bei der CEA in Marcoule, Frankreich kontinuierliche Tests mit echten Brennstofflösungen (nach DIAMEX) durchgeführt [151][152]. Es wurden sehr gute Trennergebnisse erzielt, jedoch neigen die BTPs infolge ungenügender Stabilität (Hydrolyse und Radiolyse) zur Zersetzung [153].

Nachdem der Zersetzungsmechanismus aufgeklärt werden konnte, wurden an der Universität Reading, England, modifizierte BTPs (CyMe₄BTP, Abb. 3.14 rechts) mit schützenden Seitenringen synthetisiert [154] [MOD 12]. Diese BTPs besitzen sogar eine noch höhere Selektivität mit Am/Eu-Abtrennfaktoren über 1000 und sind extrem resistent gegen Hydrolyse. Im EU-Vorhaben Europart (2004-2007) gelang jedoch nicht die Entwicklung eines kontinuierlichen-Prozesses. Offensichtlich bildeten die dreiwertigen Actiniden äußerst stabile CyMe₄BTP-Komplexe, die die Rückextraktion unmöglich machen [155][156].

Schließlich wurde von Foreman et al. Innerhalb des Europart-Vorhabens eine neue Klasse von vierzähligen Liganden (Abb. 3.15) entwickelt, die 6,6'-bis(5,6-dialkyl)-[1,2,4]triazin-3-yl)-[2,2']bipyridine (BTBPs) [157]-[159], die ähnlich gute Extraktionseigenschaften wie die BTPs vorwiesen. Die Entwicklungen der BTPs und BTBPs ist in verschiedenen Übersichtsartikel ausführlich dokumentiert worden [160][161][162][163]. Mit einem Vertreter dieser BTBPs, dem sogenannten C5-BTBP, wurden auch Extraktionsstudien durchgeführt. Diese Untersuchungen wurden in Jülich in enger Kooperation mit der Chalmers Universität durchgeführt [MOD 30].

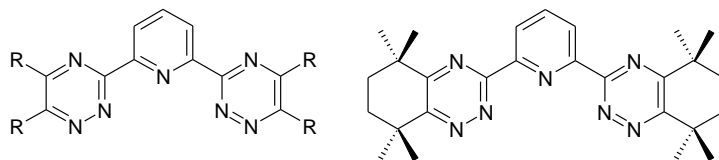


Abb. 3.14: 2,6-bis(5,6-dialkyl-1,2,4-triazin-3-yl) pyridine (BTPs, links) und 2,6-bis(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-benzol[1,2,4]-triazin-3-yl)pyridine (CyMe₄BTB, rechts).

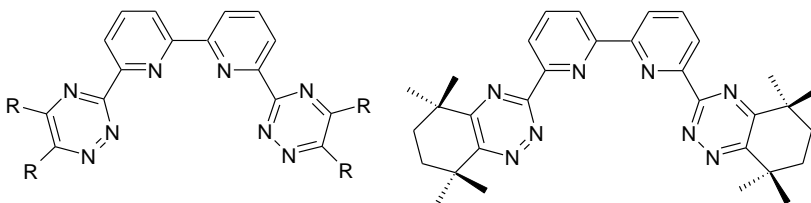


Abb. 3.15: 6,6'-bis(5,6-dialkyl-[1,2,4]-triazin-3-yl)-[2,2']pyridin (BTBPs, links) und 6,6'-bis(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-benzol[1,2,4]-triazin-3-yl)-[2,2']pyridin. (CyMe₄BTBP, rechts).

Das C5-BTBP besitzt allerdings in aliphatischen Lösungsmitteln eine zu geringe Löslichkeit und zu geringe Hydrolysestabilität, so dass die weitere Entwicklung im EUROPART-Vorhaben zum Ligand CyMe₄-BTBP führte.

Die Ergebnisse der Extraktionsuntersuchungen mit Am(III), Cm(III) und Lanthaniden(III) zeigen eine reversible Extraktionsthermodynamik, so dass Bedingungen für einen SANEX-Prozess entwickelt werden konnten [MOD 31]. Die langsamere Extraktionskinetik konnte mit einem Phasentransferkatalysator (0,25 mol/L DMDOHEMA) deutlich verbessert werden.

Allerdings zeigten eigene Untersuchungen zur Extraktion und Rückextraktion mit einer Einzelzentrifuge, dass selbst bei niedrigen Prozessflüssen die Gleichgewichtswerte nicht erreicht werden konnten [MOD 32]. Dennoch gelang Anfang 2008 im ITU, Karlsruhe die heiße Erprobung dieses SANEX-Verfahrens mit einem 16-stufigen Fließbild. Die Produktfraktion enthielt mehr als 99,9% Am(III) und Cm(III) und weniger als 0,1% der Ln(III) [MOD 33].

Im Forschungszentrum Jülich wurde von Modolo et al. [MOD 34] dazu ein alternativer-Prozess entwickelt. Das Extraktionsmittel bestand auch aus 0,015 mol/L CyMe₄BTBP in n-Oktanol, jedoch anstelle von 0,25 mol/L DMDOHEMA wurden nur 0,005 mol/L TODGA zur Verbesserung der Extraktionskinetik verwendet. Dieses System zeigte ähnlich gute Extraktionseigenschaften. Eine erfolgreiche Prozessdemonstration erfolgte im Forschungszentrum Jülich im Februar 2008. In diesem 20-stufigen Prozess mit 12 Extraktions-, 4 Wasch- und 4 Rückextraktionsstufen wurden über 99,9% Am(III), Cm(III) und Cf(III) abgetrennt und diese Produktfraktion enthielt weniger als 0,1% der ursprünglich eingesetzten Lanthaniden. Die heiße Erprobung dieses Verfahrens steht noch aus. Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Prozessvariante scheint sehr vielversprechend zu sein, weil zum Einen der Ersatz des DMDOHEMA durch TODGA die Löslichkeit des BTBPs erhöht, und zum anderen auch die Regenerierung des Extraktionsmittels erleichtert wird.

Neue SANEX-Prozesse mit N-Donorliganden

Im Rahmen des EU-Vorhabens ACSEPT (2008-2012) stand die Entwicklung von innovativen Partitioning-Prozessen im Vordergrund der mittelfristigen F&E-Planungen. Zu den Zielen gehörten eine Vereinfachung der bisher entwickelten Prozesse und insbesondere die Reduzierung der Zyklenzahl. Zwei Konzepte wurden auf Grundlage des PUREX-Verfahrens näher untersucht: Das „innovative-SANEX“- und das „1-cycle SANEX“-Konzept (vergleiche Abb. 3.16).

Das „innovative-SANEX“-Konzept ähnelt den bereits oben beschriebenen „reversed“-TALSPEAK-Konzepten (SETFICS, DIAMEX-SANEX/HDEHP).

Im „1-cycle SANEX“-Konzept ist die direkte selektive Abtrennung der dreiwertigen Actiniden aus der Spaltproduktlösung (HAR) mit einem hochselektiven Extraktionsmittel vorgesehen. Dies ist eine besonders große Herausforderung, da die Spaltproduktlösung ca. 40 Elemente in verschiedensten Konzentrationen aufweist. Der Trennschritt sollte auch aus stark salpetersaurer Lösung (über 2 mol/L HNO_3) erfolgen.

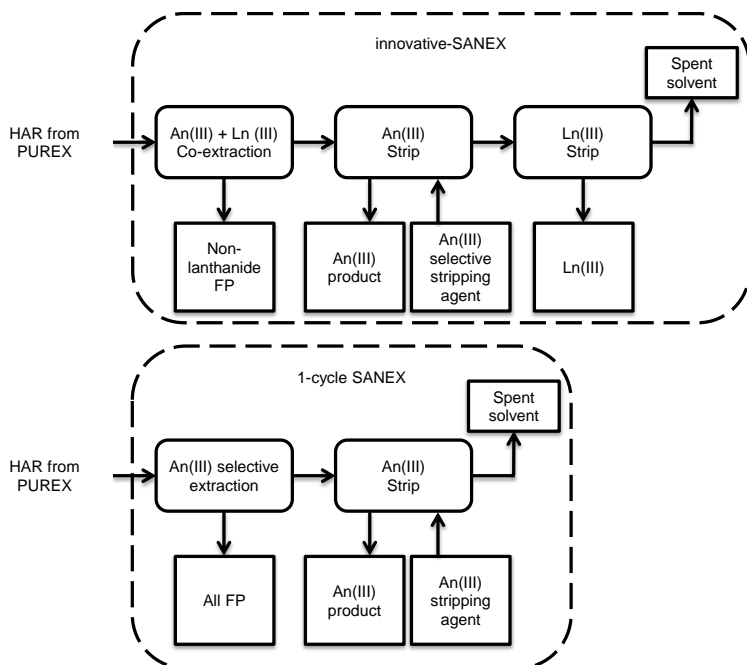


Abb. 3.16: Allgemeine Fließbilder des innovative- SANEX und des 1-cycle SANEX-Prozesses.

Innovative-SANEX

Dieses Konzept ist von der CEA im Rahmen des EU-Vorhabens ACSEPT [MOD 2] untersucht worden. In der CEA-Prozessvariante wurde zur Ko-Extraktion der Actiniden und Lanthaniden, das in Jülich entwickelte TODGA/TBP-Verfahren eingesetzt. Allerdings wurde der Prozess dahingehend modifiziert, dass danach zuerst die dreiwertigen Actiniden und anschließend die Lanthaniden gestrippt wurden (vergleiche Abb. 3.16 oben). Die erfolgreiche heiße Demonstration dieses Verfahren erfolgte im Jahr 2010 in Marcoule, Frankreich [142]. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist allerdings, dass die selektive Actiniden(III)-Abtrennung nur bei pH-Werten über 3 mit Hilfe von hydrophilen Polyaminocarbonsäuren in einem Puffersystem möglich ist. Um die Lanthaniden(III) mit TODGA als Extraktionsmittel zu komplexieren, ist auch Natriumnitrat als Aussalzmittel erforderlich. Dies ist ein weiterer Nachteil, weil dadurch das sekundäre Abfallaufkommen deutlich erhöht wird. Kürzlich haben Geist et al. ein neues hydrophiles BTP, 2,6-bis(5,6-di(sulphophenyl)-1,2,4-triazin-3-yl)pyridine (SO₃-Ph-BTP, Abb. 3.17), synthetisiert und auf die Fähigkeit geprüft, selektiv die dreiwertigen Actiniden aus stark sauren HNO₃-Lösungen abzutrennen [MOD 35].

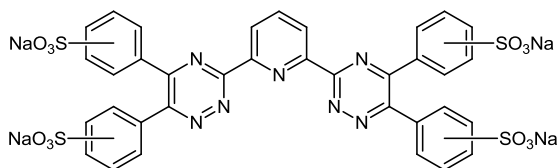


Abb. 3.17: Struktur von 2,6-bis(5,6-di(sulphophenyl)-1,2,4-triazin-3-yl)pyridine (SO₃-Ph-BTP).

Es konnte gezeigt werden, dass bei der Extraktion von Am(III), Cm(III) und Ln(III) aus Salpetersäure mit einem TODGA-basierten Extraktionsmittel, nach Zugabe von SO₃-Ph-BTP, die Extraktion der Actiniden(III) signifikant unterdrückt wird, während die Lanthaniden(III) extrahiert werden. Dabei wurden Ln(III)/An(III)-Abtrennfaktoren von ca. 1000 erzielt. Diese Eigenschaften zeichnen SO₃-Ph-BTP als hervorragendes hydrophiles Agenz für den „innovative-SANEX“-Prozess aus. Dies bedeutet, dass man auf eine aufwendige-Prozessführung (Puffer, pH-Kontrolle, Aussalzmittel) verzichten kann. Einzelzentrifugentests zeigten, dass sowohl die Kinetik der An(III)+Ln(III)-Ko-Extraktion als auch die des SO₃-Ph-BTB-Systems zur An(III)-Rückextraktion schnell sind. Daraufhin wurde vom KIT in Karlsruhe ein 32-stufiges Flussschema mit Hilfe von Computercode Berechnungen vorgeschlagen [MOD 36]. Im April 2013 erfolgte in Jülich die erfolgreiche Demonstration dieses Verfahren, dass im Wesentlichen aus vier Prozessschritten (vergleiche. Abb. 3.18) besteht:

Schritt 1: Ko-Extraktion von An(III) und Ln(III): 4 Stufen.

Schritt 2: Rückextraktion von mitextrahiertem Mo, Sr und HNO₃ mit Hilfe von 2 Waschlösungen: 8 Stufen mit Scrub 1 und 4 Stufen mit Scrub 2.

Schritt 3: Selektive Rück-Extraktion der An(III) mit dem hydrophilen Komplexbildner $\text{SO}_3\text{-Ph-BTP}$ bei hoher Säurestärke ($0,35 \text{ mol/L HNO}_3$).

Schritt 4: Strippen der Lanthaniden(III) und der restlichen Spaltprodukte mit Zitronensäure ($0,5 \text{ mol/L}$, $\text{pH}=3$): 4 Stufen

Ähnliche Versionen des ersten Teils dieses Flussschema (Extraction, Scrub 1, Scrub 2) wurden bereits in einer gespikten TODGA/TBP-Prozessvariante in Jülich [MOD 25] als auch in einer heißen Demonstration in Karlsruhe [MOD 37] erfolgreich getestet. Allerdings wurde in dem hier beschriebenen neuen Verfahren das TBP durch 1-Oktanol (5 Vol.-%) ersetzt, welches weniger HNO_3 extrahiert und dadurch die Dreiphasenbildung reduziert [MOD 38]. Schließlich wurde ein Extraktionsmittel aus $0,2 \text{ mol/L TODGA}$ in TPH/5 Vol.-% 1-Oktanol gewählt, das nun auch dem CHON Prinzip (Rückstandsfreie Entsorgung möglich) genügt. Oxalsäure und HEDTA, welche bisher in DIAMEX- und TODGA/TBP-Prozessläufen als Zr- bzw Pd- Maskierungsmittel eingesetzt wurden, wurden hier durch ein neues hydrophiles Komplexierungsmittel CDTA (Abb. 3.19) ersetzt. In Extraktionsstudien konnte unter GANEX-, DIAMEX-Bedingungen bereits die Effizienz von CDTA als Zr- und Pd-Maskierungsmittel gezeigt werden [MOD 8].

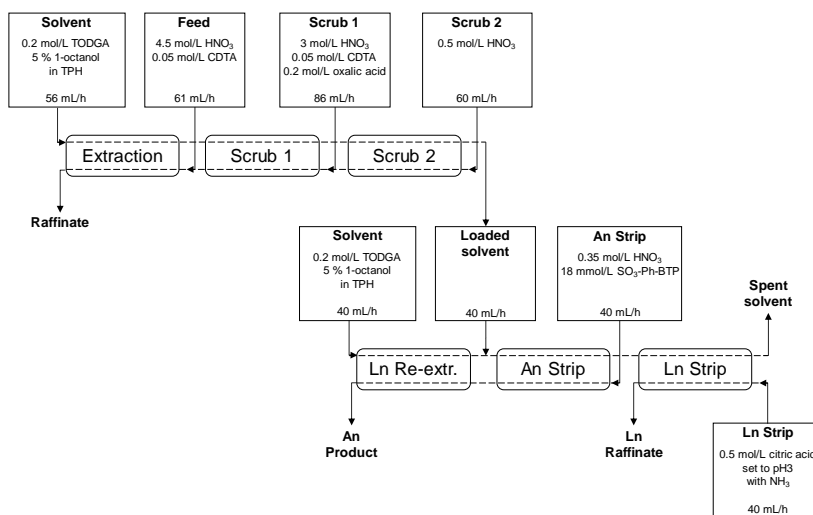


Abb. 3.18: Flussschema des „innovative SANEX“-Prozesslaufes (getestet in Jülich)

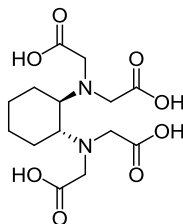


Abb. 3.19: Struktur von CDTA, Trans-1,2-diaminocyclohexan-N,N,N',N'-tetraessigsäure

Unter realistischen kontinuierlichen Prozessbedingungen ist CDTA bisher nicht getestet worden; dies war eine zusätzliche Herausforderung des gespikten „innovativen SANEX“-Tests. Die Ergebnisse des Tests zeigen, dass Am(III) und Cm(III) sowie die Ln(III) quantitativ (über 99,9%) aus der Spaltproduktlösung extrahiert werden. Dabei wurden sehr hohe Feed/Raffinat-Dekontaminationsfaktoren (DF) zwischen 10^3 und 10^5 erreicht. Eine Zugabe von 0,05 mol/L CDTA reichte aus, um die Ko-Extraktion von Zr und Pd weitgehend zu unterdrücken. Die Waschschriffe (Scrub 1 und Scrub 2) waren sehr effizient, da die beladene organische Phase (Stufe 16) nur 0,07% Mo, 0,07% Zr und 0,27% Sr enthielt. Das Verhalten von Ru entsprach dem früherer TODGA-Testläufe, da ca. 16% der initialen Ru-Menge mitextrahiert wurden. Die Ergebnisse der selektiven Actiniden(III)-Rückextraktion verdeutlichen eindrucksvoll, dass sechs Stufen mit einer Lösung von 18 mmol/L $\text{SO}_3\text{-Ph-BTB}$ in 0,35 mol/L HNO_3 ausreichend sind. Das Am(III) und Cm(III) Produkt war sehr rein und nur mit 0,34% Sr, 0,44% Ru und unter 0,1% Ln(III) kontaminiert. Es wurden auch sehr hohe Am- und Cm-Ausbeuten von über 99,8% erzielt. Die Lanthaniden konnten anschließend quantitativ mit Zitronensäure (vier Stufen) gestrippt werden. Weniger als 0,1% des Am(III), Cm(III), und Eu(III) verblieben in der rezyklierten organischen Phase. Wie erwartet, war diese auch mit 12,8% Ru verunreinigt. Hier sind weitere Optimierungsstudien zur Rückhaltung von Ru nötig. Alternativ müssen spezielle Waschschriffe angepasst werden, um das Extraktionsmittel für einen weiteren Einsatz zu regenerieren. Aufgrund dieser positiven Ergebnisse sind wir zuversichtlich, dass auch eine heiÙe Demonstration des „innovative SANEX“-Prozesses mit einer echten PUREX-Raffinatlösung gelingt.

1-cycle SANEX

Eine große Herausforderung ist die direkte Actiniden(III)-Abtrennung aus dem PUREX-Raffinat, der eine fortgeschrittene Partitionierung deutlich wirtschaftlicher und vereinfachen würde. Ein wichtiger Schritt in Richtung dieses Ziels ist in Jülich mit der Entwicklung eines Verfahrens zur direkten Abtrennung der dreiwertigen Minoren Actiniden aus einer simulierten Spaltprodukt-Lösung erreicht worden. Dazu wurde ein Extraktionsmittelsystem, das bereits erfolgreich in Jülich für eine Actiniden(III)/Lanthaniden(III)-Trennung getestet worden ist, weiterentwickelt. Durch geeignete Prozessführung und durch Verwendung neuer Komplexmierungsmittel [**MOD 3**] gelang die Abtrennung störender Spaltprodukte (z.B. Pd, Zr). Nach umfangreichen Tests in Einzelzentrifugen erfolgte die Entwicklung eines 32-stufigen Flussschemas in enger Kooperation mit dem KIT-INE [**MOD 4**] und ein kontinuierlicher Prozesstest konnte 2010 in der Zentrifugalextraktorbatterie des IEK-6 erfolgreich demonstriert werden [**MOD 5**]. Das Extraktionsmittel bestand aus 0,015 mol/L CyMe_4BTBP und 0,005 mol/L TODGA in einem aliphatischen Lösungsmittel (40% TPH + 60% 1-Oktanol). Das Flussschema (vergl. Abb. 3.20) bestand aus folgenden Schritten:

Schritt 1: Selektive Extraktion von Am(III) und Cm(III) aus dem PUREX-Raffinat: 12 Stufen.

Schritt 2: Rückextraktion mitextrahierter Ln(III) und Zr mit 4 Stufen.

Schritt 3: Selektive Rückextraktion von Pd(II) mit Hilfe des selektiven Komplexbildner L-Cysteine.

Schritt 4: Rückextraktion von Am(III) + Cm(III) mit Glycolsäure bei pH=4.

Die wichtigsten Ergebnisse dieses Testlaufs können wie folgt zusammengefasst werden: Hohe Wiederfindungsraten wurden für Am(III) (> 99,8%) und Cm(III) (> 99,4%) in der Produktfraktion erzielt. Das Raffinat enthielt jeweils nur 0,03% des Am- und 0,2% des Cm(III)-Inventars. Eine hervorragende Actiniden(III)/Lanthaniden(III)-Trennung wurde auch erzielt. Weniger als 1% des Ln(III) Inventars wurden in der Actinidenfraktion gefunden. Es wurden nur geringe Spaltproduktverunreinigungen in der Produktlösung gemessen: 0,1% Mo, 0,8% Pd, und 8,8% Y folgten den dreiwertigen Actiniden. Es sollte allerdings erwähnt werden, dass die Flussraten in der Prozessdemonstration aufgrund der schlechten Kinetik des Extraktionssystems sehr niedrig waren. Dies wäre ein Nachteil in einer industriellen Übertragung, in der große Abfallmengen zu bewältigen sind.

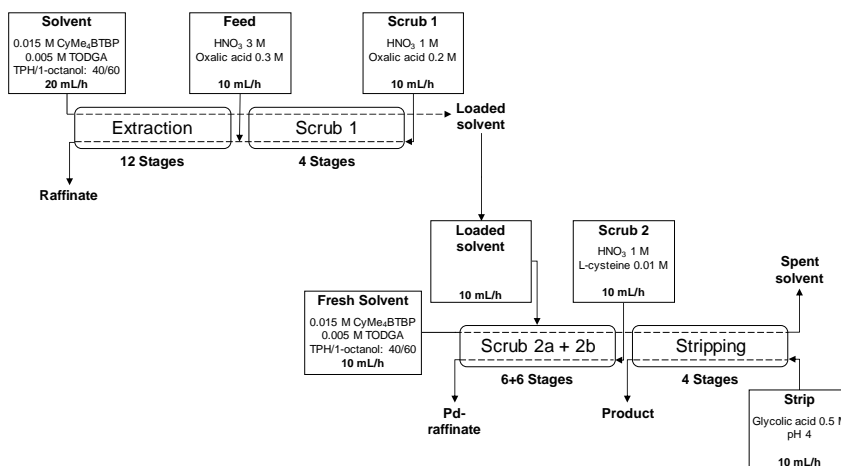


Abb. 3.20: Flussschema des „1-cycle“ SANEX-Prozesses (getestet in Jülich).

Die beschränkte Beladungskapazität des Extraktionsmittels ist ein weiterer Nachteil, wenn Abfälle mit hohem MA Gehalt behandelt würden. Ob diese Probleme ohne Modifizierung des Extraktionsmittels zu lösen sind, ist noch zu untersuchen. Kürzlich wurde von Trumm et al. [164] ein neues BTB entwickelt, das eine hohe Stabilität und im Vergleich zu CyMe₄BTBP eine deutlich höhere Löslichkeit besitzt. Das von der Universität in Reading, England neu entwickelte CyMe₄BTPPhen Molekül könnte eine alternative Option sein [MOD 39]. Allerdings wurden beide Liganden unter Prozessbedingungen noch nicht getestet. In naher Zukunft ist noch in Kooperation mit dem Institut für Transurane (ITU) der europäischen Kommission in Karlsruhe eine Demonstration des 1-cycle SANEX-Prozesses mit echter hochradioaktiver Brennstofflösung geplant.

3.4.6.2 S-Donorhaltige selektive Extraktionsmittel

Obwohl Musikas et al. [144] bereits 1985 das Potential zur selektiven Extraktion der dreiwertigen Actiniden mit Hilfe von Dithiophosphorsäuren ((RO)₂PSSH) erkannte, scheiterte der weitere Gebrauch dieser Substanzklasse an der zu geringen Hydrolysestabilität. Durch Hydrolyse bildeten sich infolge Oxidation die Sauerstoffanaloge ((RO)₂POOH), die bekannterweise starke Extraktionsmittel (vergleiche HDEHP) sowohl für Actiniden(III) als auch für Lanthaniden sind, so dass schon geringe Konzentrationen dieser Oxidationsprodukte die An(III)/Ln(III)-Trennung für eine Anwendung unbrauchbar machen.

An der Tsinghua Universität in China entdeckte Zhu et al. [165] 1995 die außergewöhnlich hohe Selektivität von Dithiophosphinsäuren (R₂PSSH), deren bekanntester Vertreter Bis-(2,4,4-trimethyl)pentylthiophosphinsäure ist (Abb. 3.21). Es wird kommerziell als Cyanex 301 mit einer Reinheit von etwa 78% vertrieben und ist deutlich hydrolysestabiler als die Thiophosphorsäuren. Mit gereinigtem Cyanex 301 erzielte Zhu et al. bei der Extraktion von Am(III) und Eu(III) aus nitrathaltigen Lösungen Am(III)/Eu(III)-Abtrennfaktoren über 5.000 [166].

In Kombination mit sauerstoffhaltigen Synergisten wurden sogar noch höhere Abtrennfaktoren erzielt [167]-[169]. Nachteilig an diesem Verfahren ist allerdings, dass die wässrige Lösung vor der An(III)/Ln(III)-Trennung auf einen pH-Wert zwischen 3-4 eingestellt werden muss und daher sehr empfindlich auf pH-Änderungen reagiert. Ein weiterer Nachteil ist, dass die Trennung nur mit hochreinem Cyanex 301 gelingt. Leider neigt gereinigtes Cyanex 301 an der Luft und in Lösung wieder zur Oxidation zu den entsprechenden Sauerstoffanaloge (R₂PSOH, R₂POOH), so dass die Langzeitstabilität nicht sehr hoch ist [MOD 40, MOD 41].

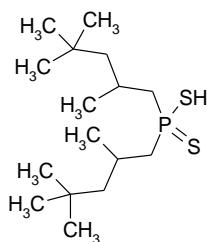


Abb. 3.21: Bis-(2,4,4-trimethyl)pentylthiophosphinsäure (Cyanex 301).

Durch die Erfolge mit Cyanex 301 motiviert, wurde das Partitioning-Vorhaben in Jülich initiiert. Modolo et al. konnten 1996 zeigen, dass durch Modifikation des Cyanex 301 beide Nachteile aufgehoben werden konnten [MOD 42, MOD 43]. Die Alkylgruppen wurden durch azidene, stabilere aromatische Substituenten ersetzt (Abb. 3.22), und die Gruppentrennung konnte mit Hilfe eines Synergisten (z.B. Trioctylphosphinoxid, TOPO) bei Säurestärken bis 1 mol/L HNO₃ durchgeführt werden.

Die aromatischen Dithiophosphinsäuren sind deutlich stabiler als das Cyanex 301 [MOD 44]. Die Verbindungen zeigen eine gute Radiolysestabilität mit bis zu 1 MGy adsorbierte Dosis. Durch Salpetersäure über 2 mol/L fand zwar eine Zersetzung statt, die jedoch mit Hilfe von sogenannten Nitritfängern (Amidosulfonsäure, Harnstoff) gestoppt werden konnte. Es konnte auch gezeigt werden, dass die Selektivität von den Substituenten an der Phenylgruppe, vom Synergisten und auch vom Lösungsmittel abhängt [MOD 43]. Die Entwicklung dieser Extraktionsmittel wird ausführlich in Kapitel 4.3.3 beschrieben.

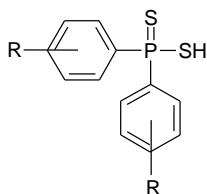


Abb. 3.22: Aromatische Dithiophosphinsäuren.

Nach der Entdeckung dieser Verbindungen wurde im Forschungszentrum Jülich ein kontinuierliches Verfahren zur An(III)/Ln(III)-Trennung aus salpetersaurer Lösung (0,5-1,0 mol/L HNO₃) entwickelt [MOD 45]. Der, unter dem Namen ALINA-Prozess (Actinide(III)-Lanthanide Intergroup separation in Acid medium) bekannte Prozess setzt als Extraktionsmittel ein Gemisch aus 0,5 mol/L Bis(chlorphenyl)dithiophosphinsäure und 0,15 mol/L TOPO in tert. Butylbenzol/Isooktan (80:20) ein [MOD 46].

Es wurden mehrere erfolgreiche kontinuierliche Tests zur Gruppentrennung in Zentrifugal-extraktoren durchgeführt. Im Rahmen des EU-Vorhabens PARTNEW [MOD 15] wurden im KIT in Karlsruhe auch Kinetikstudien in Rührzellenapparaten [170] und Trennversuche in Hohlfasermodule [171][172] [MOD 47, MOD 48] begleitend dazu durchgeführt.

Im KIT wurden auch intensive Studien zur Klärung des Extraktionsmechanismus mit Hilfe von EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) und TRLFS (Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy) durchgeführt [173], die im Kapitel 4.3.4.2 in Ergänzung zu den hier beschriebenen Grundlagenstudien noch näher diskutiert werden [MOD 49, MOD 50].

3.4.7 Americium/Curium-Trennung

Nach der An(III)/Ln(III)-Trennung fällt eine salpetersaure Actiniden(III)-Lösung an, die ca. 200 bis 450 mg/L Americium und Curium enthält (z.B. nach SANEX-Prozess). Die Fachwelt ist sich bisher nicht schlüssig, ob eine weitere Trennung der Elemente hinsichtlich der Transmutation noch erforderlich ist. Grundsätzlich können Americium und Curium im schnellen Neutronenspektrum (z.B. GenIV-Reaktorkonzept) oder in einem ADS-System leicht zusammen transmutiert werden [32]. Große Probleme bereitet allerdings die Fabrikation des Am und Cm enthaltenden Brennstoffes. Die Herstellung, dieser so genannten Targets, wird aufgrund der hohen Alpha-, Beta-, Gamma- und insbesondere hohen Neutronendosis von Cm-244 erschwert und erfordert eine fernbedienbare Fabrikation hinter schwerer Abschirmung. Weiterhin ist die hohe Zerfallswärme von Curium nicht zu vernachlässigen. Da vor der Fabrikation die Am und Cm enthaltende Lösung auf etwa 1,5 mol/L aufkonzentriert werden müsste (z.B. für einen Sol-Gel-Prozess), würde diese Lösung etwa 100 W/L Zerfallswärme freisetzen. Dies wäre 10-mal höher als das Spaltproduktkonzentrat in der Wiederaufarbeitungsanlage in La Hague. In allen Schritten des Fabrikationsprozesses müsste dadurch eine kontinuierliche Kühlung implementiert werden. Hier gibt es bisher keine industrielle Erfahrung [174]. Daher erscheint die Entwicklung eines einfachen, kompakten und robusten Fabrikationsprozesses eine große Herausforderung zu sein (vergleiche Kapitel 7). Eine andere Option könnte auch die Zwischenlagerung für ca. 100 bis 200 Jahre sein, in der die relativ kurzlebigen Cm Isotope (^{242}Cm , ^{243}Cm und ^{244}Cm) in Pu-Isotope zerfallen, die anschließend wie oben beschrieben leicht rezyklierbar sind.

Eine effektive Trennung von Americium und Curium ist allerdings eine wichtige Voraussetzung, um weitere Optionen zu diskutieren. Diese Inter-Actinidentrennung zwischen Americium und Curium ist noch schwieriger als die Actiniden(III)/Lanthaniden(III)-Trennung und stellt daher eine noch größere Herausforderung an die Prozesschemie dar. Die Ursache liegt an dem sehr geringen chemischen Unterschied der unter Normalbedingungen vorliegenden dreiwertigen Ionen mit nahezu identischen Ionenradien (0,990 bzw. 0,986 Angström), wodurch für quantitative Trennungen mehrfache Trennstufen erforderlich sind [175].

Seit den Anfängen der Kernchemie wurden Ionenaustauschverfahren zur Inter-Actinidentrennung entwickelt, aber nur mit geringen Abtrennfaktoren von 1,01 bis 1,05. Durch Verwendung von Komplexbildnern bei der Elution kann die Selektivität sehr stark erhöht werden. Dies beruht darauf, dass im Bereich bestimmter pH-Werte der Trennfaktor durch die Unterschiede in den Stabilitätskonstanten der Komplexe und nicht durch die verhältnismäßig geringen Unterschiede der Austauschgleichgewichte bestimmt wird. So konnten die Lanthaniden und Actiniden mit Hilfe von α -Hydroxyisobuttersäure (α -HIBA) als Elutionsmittel an dem Kationenaustauscher Dowex-50 effektiv getrennt werden. Die Abtrennfaktoren zwischen benachbarten Lanthaniden und Actiniden betragen zwischen 1,3 und 1,5 [176].

Verschiedene Techniken u.a. Hochdruckflüssigkeits- und Extraktionschromatographie sowie Flüssig-Flüssig-Extraktion wurden auch zur Am/Cm-Trennung eingesetzt. Allerdings waren die erzielten Am/Cm-Abtrennfaktoren niedrig und überschritten nicht den Wert drei, sodass eine große Anzahl von Trennstufen nötig war, um ein reines Produkt zu erhalten [177]-[180].

Chromatographische Verfahren werden in der Chemie sehr vielfältig angewendet. Auch Extraktionsmittel, wie z.B. Phosphorsäureester, können als stationäre Phase auf einer inerten Trägersubstanz (z.B. Teflonpulver oder Membrane) aufgebracht werden. So berichten Novikov et al. [181], dass mit HEDHP imprägnierte Membranen, unter TALSPEAK-ähnlichen Bedingungen, Am/Cm-Abtrennfaktoren von fünf erzielt werden können.

Die beste Trennung der Transplutonide erfolgt durch Methoden, die auf unterschiedlichen Oxidationsstufen der zu trennenden Elemente basieren. Im Gegensatz zu Curium kann dreiwertiges Americium in wässrigen Lösungen auch in höhere Oxidationsstufen (IV, V und VI) überführt werden. Obwohl die höheren Am-Oxidationsstufen unter sauren Bedingungen thermodynamisch instabil sind, wurden hiermit in der Vergangenheit verschiedene extractive Verfahren zur Americium/Curium Trennung untersucht [182]-[184].

Sehr weit fortgeschritten war der Am/Cm-Trennprozess im Rahmen des von der CEA entwickelten SESAME-Prozesses [185]. In Gegenwart von Heteropolyanionen, wie z.B. dem Phosphorwolframat $P_2W_{17}O_{61}^{10-}$ oder Wolframsilikat $SiW_{11}O_{39}^{8-}$, gelang die selektive Oxidation des Americiums aus einem salpetersauren Am(III)+Cm(III)-Gemisch mit Hilfe eines elektrochemischen Verfahrens. Die anschließende Extraktion des Am(VI) erfolgte mit Tributylphosphat. In Marcoule, Frankreich wurden verschiedene SESAME-Tests in Gegenstromapparaten durchgeführt. Obwohl die Ergebnisse sehr vielversprechend waren, scheiterte die weitere Entwicklung an der zu geringen Robustheit des Verfahrens:

- a) Instabilität von Am(VI)
- b) stabiles Mehrstufenverfahren
- c) sekundäre Abfälle.

Im gleichen Labor wurde kürzlich ein alternatives Verfahren für die Am/Cm-Trennung entwickelt. Es beruht auf der extractiven Trennung von Am(III) und Cm(III) mit Hilfe des im DIAMEX-Verfahren eingesetzten DMDOHEMA. Obwohl der Am/Cm-Trennfaktor mit 1,6 relativ niedrig ist, gelang der CEA in Marcoule eine Trennung mit einem 56-stufigen Flussdiagramm. Dieses bestand aus 24 Extraktions- und 24 Waschstufen sowie acht Am(III)-Rückextraktionsstufen. Die Ergebnisse waren sehr gut: 0,6% des Am-Inventars wurden im Cm-Produkt gefunden und nur 0,7% des Cm verblieben im Am(III)-Produkt.

Dieser sogenannte DIAMEX-II-Prozess soll zukünftig auch mit einer echten Produktlösung aus einem DIAMEX-SANEX-Test getestet werden [186].

Myasoedov et al. berichteten 2005 über Am/Cm-Trennversuchen mit Hilfe der Gegenstromchromatographie (engl. counter-current chromatography, CCC), in der verschiedene Malonsäureamide als stationäre Phase eingesetzt wurden [187]. Die besten Ergebnisse wurden bei diesem eher für analytische Zwecke geeigneten Verfahren, mit Systemen aus DMDBDDDEMA und DMDOHEMA in TPH, erzielt. Die CCC ermöglichte eine Am/Cm-Trennung, in der die Cm(III) Fraktion 99,5% Cm(III) und nur 0,6% Am(III) enthielt. Die Am(III)-Fraktion enthielt 99,4% Am(III) und nur 0,5% Cm(III).

Im Forschungszentrum Jülich wurde von Modolo et al. ein Verfahren entwickelt, das neben der An(III)/Ln(III)-Trennung (Am/Eu-Abtrennfaktoren größer 2000) auch eine Am/Cm-Trennung (Am/Cm-Abtrennfaktoren zwischen 6 und 10) erlaubt [MOD 51]. An dieser Stelle sei erwähnt, dass in der zugänglichen Fachliteratur (s. oben) bisher über kein höherer Am/Cm-Abtrennfaktor berichtet worden ist. Das im LUCA-Prozess (Lanthaniden Und Curium Americium Trennung) eingesetzte Extraktionsmittel besteht aus einer aromatischen Dithiophosphinsäure (vorzugsweise Bis(chlorphenyl)dithiophosphinsäure) unter Zusatz eines Synergisten (vorzugsweise Triethylhexylphosphat). Einzelheiten zum Extraktionssystem kann man aus der Europäischen Patenschrift von Modolo und Odoj entnehmen [MOD 52]. Der Prozess wurde im Juni 2008 mit einem 24-stufigem Flussdiagramm erfolgreich getestet. Hierbei wurden vielversprechende Ergebnisse erzielt, die in Kapitel 4.3.8 näher diskutiert werden.

3.5 Die Abtrennung von langlebigen Spaltprodukten

Wie oben bereits in Kapitel 2.2 erwähnt, ist aus der Sicht einer langfristigen Verringerung der Radiotoxizität, die Abtrennung und Transmutation der langlebigen Spaltprodukte wegen ihres niedrigen Beitrags eher von sekundärem Interesse. Im Rahmen der Langzeitsicherheitsanalyse eines Endlagers ist jedoch das Migrationsrisiko einiger radiologisch wichtiger Radionuklide nicht außer Acht zu lassen. Im Rahmen des EU-Projekt „Impact of Partitioning, Transmutation and Waste Reduction Technologies on the Final Waste Disposal“ (Red-Impact), stellte sich heraus, dass man auch den langlebigen, mobilen Spaltprodukten eine erhöhte Aufmerksamkeit zukommen lassen sollte, weil diese je nach Endlagerbedingungen und Störfallszenarien leichter als die Actiniden in die Biosphäre gelangen können [188].

Deshalb gibt es Überlegungen, auch für die langlebigen Spaltprodukte eine P&T- bzw. P&C-Strategie zu entwickeln [46]. Letztere beinhaltet die Abtrennung und langzeitstabile Konditionierung in eine maßgeschneiderte Immobilisierungsmatrix, um das Migrationsrisiko deutlich zu reduzieren [189]. Zu den wichtigsten langlebigen Spaltprodukten gehören die in Tab. 3.1 aufgelisteten Radionuklide sowie die Aktivierungsprodukte ^{14}C und ^{36}Cl .

Tab. 3.1: Langlebige Spaltprodukte im abgebrannten UO_2 -Brennstoff (4.2% ^{235}U Anreicherung, 50 GWd/t, 6 Jahre Abklingzeit, Masse in $\text{g}/\text{t}_{\text{SM}}$) [46].

Radionuklid	Halbwertszeit (Jahre)	$\text{g}/\text{t}_{\text{SM}}$
^{79}Se	$6,5 \cdot 10^5$	$3,20 \cdot 10^0$
^{93}Zr	$1,5 \cdot 10^6$	$1,05 \cdot 10^3$
^{99}Tc	$2,1 \cdot 10^5$	$1,18 \cdot 10^3$
^{126}Sn	$2,1 \cdot 10^5$	$3,58 \cdot 10^1$
^{129}I	$1,6 \cdot 10^7$	$2,37 \cdot 10^2$
^{135}Cs	$2,3 \cdot 10^6$	$5,75 \cdot 10^2$

3.5.1 Technetium-99

Während der Auflösung der Brennelemente geht ein Teil des metallischen bzw. in oxidischer Form vorliegenden Tc (ca. 10 - 20% des Tc-Inventars) nicht vollständig in Lösung. Die Auflöserrückstände des PUREX-Prozesses beinhalten daneben auch die Edelmetalle Ru, Rh und Pd, die gegenwärtig in verglasten und zementierten Abfällen der Wiederaufarbeitung eingebunden werden. Die Auflöserrückstände werden als die sog. Edelmetallphase bezeichnet. Das in HNO_3 lösliche Technetium liegt in der höchsten Oxidationsstufe (VII) in anionischer Form als Pertechnetat (TcO_4^-) vor. Diese Spezies ist mit TBP extrahierbar, weil es ähnlich wie das Nitrat-Ion neutrale Metallkomplexe mit z.B. Zr(IV), U(VI) und Pu(IV) bildet [190]. Zurzeit werden 95% des gelösten Tc im PUREX-Verfahren der Wiederaufarbeitung durch spezielle

Waschschritte abgetrennt und der Verglasung wieder zugeführt. Eine quantitative Verbesserung der Tc- Abtrennung gelänge nur, wenn man auch das ungelöste Tc abtrennen würde und dieses auch, z.B. durch einen pyrometallurgischen Prozess, in eine gelöste Form überführen könnte. Eine nahezu quantitative Abtrennung sollte dann auch in einem modifizierten PUREX-Verfahren möglich sein [191].

3.5.2 Iod-129

^{129}I gehört zu den mobilsten Spaltprodukten. Im abgebrannten Brennstoff liegt es als molekulares Iod, als lösliches CsI , als festes ZrI_{4-n} und als flüchtiges ZrI_4 vor. In der Wiederaufarbeitung kann es heutzutage aus dem Auflöserabgas mit Wiederfindungsraten $> 95\%$ abgetrennt werden. Da es zu den radiotoxischsten Spaltprodukten ($1.1 \cdot 10^{-7}$ Sv/Bq) gehört, ist es ratsam die Abtrennraten aus den verschiedenen Abfallströmen zu erhöhen, um das radiologische Umweltrisiko weiter zu minimieren. Dies erfordert allerdings weitere komplexe chemische Abtrennprozesse (vergleiche Kapitel 5), die allerdings auch eine höhere Abtrennausbeute erwarten lassen. Im Rahmen der beschriebenen Untersuchungen ist die Abtrennung von ^{129}I im Hinblick auf eine mögliche Transmutation untersucht worden [MOD 53]. Die Fachwelt ist sich jedoch einig, dass eine Konditionierung des abgetrennten Jods in Form schwerlöslicher Verbindungen (z.B. AgI , $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$, Pb Apatite etc.) und anschließende gesonderte Endlagerung einer Transmutation vorzuziehen ist. Details zur Transmutation ^{129}I werden noch in Kapitel 6 gesondert diskutiert.

3.5.3 Selen-79

^{79}Se ist ein Spaltprodukt (0.16 kg/GW(e)a) mit einer Halbwertszeit von 65000 Jahren, welches im flüssigen HAW zu finden ist. Chemisch verhält sich dieses Radionuklid wie das Sulfat-Ion und gelangt wie die meisten Spaltprodukte zurzeit in den verglasten hochradioaktiven Abfall. Die Abtrennung aus dem PUREX-Raffinat gestaltet sich sehr schwierig aufgrund der geringen Konzentrationen im Vergleich zu natürlich vorkommenden Schwefelverbindungen [32].

3.5.4 Zirkonium-93, Cäsium-135 und Zinn-126

^{93}Zr und ^{135}Cs sind zwei langlebige (vergleiche Tab. 3.1) Radionuklide, die im abgebrannten Brennstoff in für Spaltprodukte relativ hohen Konzentrationen (23 bzw. 12.5 kg/GW(e)a) vorkommen. Die Abtrennung dieser beiden Radionuklide von den anderen Spaltprodukten für eine eventuelle Transmutation kann ausgeschlossen werden, da diese Isotope zusammen mit hochradioaktivem ^{137}Cs -Isotop bzw. mit im Überschuss vorhandenem stabilem Zirkonium (3-5 kg pro t_{SM}) vorliegen. ^{126}Sn hat eine Halbwertszeit von 210000 Jahren und ist teilweise löslich im HLLW, und der Rest verbleibt im unlöslichen Rückstand. Das radioaktive ^{126}Sn wird auch von einer Reihe stabiler Isotope ($^{116,118,119,120,122,123,124}\text{Sn}$) begleitet.

Für die Transmutation von ^{93}Zr , ^{135}Cs und ^{126}Sn müsste nach der chemischen Abtrennung der Elemente eine aufwendige physikalische Isotopentrennung angeschlossen werden, die weder aus technischen noch aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten lohnenswert ist [46].

3.5.5 Die Aktivierungsprodukte Kohlenstoff-14 und Chlor-36

^{14}C mit einer Halbwertszeit von 5730 Jahren gehört zu den leicht löslichen Radionukliden. Daher kann es als Folge seiner hohen Mobilität in die Biosphäre gelangen und eine wichtige radiotoxikologische Rolle in biochemischen Lebenszyklen einnehmen. Die Konzentration im abgebrannten Brennstoff beträgt abhängig von der Stickstoffkontamination des Anfangsbrennstoffs ca. $3 \cdot 10^{10}$ Bq/t_{SM}. Das Langzeitgefährdungspotential von ^{14}C hängt natürlich von den physikalisch chemischen Milieubedingungen in der Endlagerstätte ab. Der Neutroneneinfangquerschnitt im thermischen Bereich ist sehr niedrig, sodass die P&T Option nicht diskutiert wird. Das Aktivierungsprodukt ^{36}Cl mit einer Halbwertszeit von 300000 Jahren hat seinen Ursprung durch eine natürliche Chlorkontamination (5-20 ppm ^{35}Cl) des Brennstoffs sowie der Zirkaloyhüllen. Bei einem Abbrand von 45 GWd/t werden ca. $2 \cdot 10^6$ Bq/t_{SM} gebildet, die in der Brennstofflösung sowie im Hüllmaterial verbleiben und später im hochaktiven sowie im schwachaktiven Abfall verteilt werden. Auf Grund seiner chemischen Eigenschaften kann dieses Radionuklid sehr leicht in Grundwässern gelöst werden und die nähere Umgebung des Endlagers kontaminieren. Aufgrund der hohen natürlichen Chlorkonzentration der radioaktiven Abfälle, ist ^{36}Cl auch nicht zur Transmutation geeignet, weil bei diesem Prozess wieder ^{36}Cl aus ^{35}Cl generiert wird.

3.5.6 Cäsium-137 und Strontium-90

^{137}Cs und ^{90}Sr sind die zwei wichtigsten Spaltprodukte, die in den ersten 300 Jahren eine hohe Radiotoxizität besitzen und für den hohen Wärmeeintrag im radioaktiven Abfall verantwortlich sind. Die Konzentrationen beider Elemente im HAW bestimmen auch die Beladung des Glases mit den anderen Spaltprodukten. Durch Abtrennung beider Elemente, könnte der restliche HAW deutlich einfacher und früher endgelagert werden. Das abgetrennte Cs und Sr müsste in eine geeignete endlagertaugliche stabile Matrix [192] konditioniert werden und anschließend gesondert in untertägigen Stollen vom restlichen hochaktiven Abfall gelagert werden. Die Abtrennung von Cäsium und Strontium aus dem HLLW wird schon lange diskutiert und verschiedene Prozesse wurden weltweit entwickelt: Adsorption an anorganischen Ionenaustauschern [193]-[196]. Extraktion mit Kronenethern und Calixarenen, wie z.B. der SREX und CSEX-Prozess (USA) [197]-[203]. Extraktion mit Kobaltdicarbolliden (CCD), die in der Tschechischen Republik, Russland (industriell), USA (Pilottests) und in Europa intensiv studiert wurden [204][205]. Die meisten dieser Prozesse wurden auch erfolgreich heiß mit echten radioaktiven Abfalllösungen getestet.

3.6 Die Wiederaufarbeitung im Thoriumbrennstoffkreislauf

In Kapitel 2.5 ist bereits darauf hingewiesen worden, dass der Einsatz von Thorium zur Minimierung und Vermeidung von langlebigen radioaktiven Abfällen beitragen kann. Die heutige Kernenergienutzung stützt sich praktisch ausschließlich auf dem U-Pu Kreislauf, wobei meist schwach angereichertes Uran in LWRs zum Einsatz gelangt. Thorium als Brutstoff ist vor allem für den Einsatz in gasgekühlten Hochtemperaturreaktoren vorgeschlagen worden, jedoch eignen sich auch LWRs der heutigen Bauart, sowie auch schnelle Brutreaktoren [207]. In Zukunft könnte allerdings auch die Nutzung von Thorium bei der Entwicklung der Generation (IV) Reaktoren wieder eine bedeutsame Rolle spielen [208]. Die technische Machbarkeit eines Brennstoffkreislaufs mit Thorium ist erwiesen. Hierzu sei auf die Arbeit von Lung [209] und einem Statusbericht der IAEA [210] verwiesen. Im vierten Rahmenprogramm der EU wurde im Vorhaben „Thorium as a waste management option“ der gesamte Brennstoffzyklus, von der Thoriumgewinnung bis zur Endlagerung, hinsichtlich des Abfallmanagements neu evaluiert [207]. Der aktuelle Stand zur Wiederaufarbeitung thoriumhaltiger Brennstoffe wurde im Kapitel „Reprocessing“ von Modolo zusammenfassend dargestellt [MOD 54].

Der PUREX-Prozess ist heute das Standardverfahren zur Wiederaufarbeitung uranhaltiger Brennstoffe. Der THOREX-Prozess andererseits ist ein ähnliches Verfahren zur Wiederaufarbeitung thoriumhaltiger Kernbrennstoffe. Wie im PUREX-Verfahren wird eine Lösung aus TBP in einem inerten Lösungsmittel verwendet. Wenn thoriumhaltige Kernbrennstoffe nennenswerte Mengen an ^{238}U enthalten, erfordert die Anwesenheit von erbrütetem Plutonium die Anwendung einer Prozesskombination aus PUREX- und THOREX-Fließbilder [212].

Obwohl die chemische Trennstufe sehr viel Ähnlichkeit aufweist, bedarf es trotzdem eigens ausgelegter Anlagen für die Wiederaufarbeitung Th-haltiger Kernbrennstoffe. In der Vergangenheit wurden schon größere Mengen Th-haltigen Materials in PUREX Anlagen in Sonderkampagnen aufgearbeitet, ein Lösungsansatz mit fragwürdigem Erfolg. Es treten schwierig zu beseitigende Kontaminationen der Anlagen mit ^{233}U und Th auf, entscheidender ist jedoch die ungünstige-Prozessführung. Beim PUREX-Prozess bildet Uran die Haupt- und Pu die Nebenkomponekte. Beim THOREX-Prozess ist Th die Hauptkomponente, fällt jedoch im Pu-Teil des PUREX-Verfahrens an. Für die Nebenkomponekte Uran im THOREX-Fließbild hingegen ist die PUREX-Anlage sehr stark überdimensioniert. Daher lässt sich ein THOREX-Fließschema in einer PUREX-Anlage nur unter einer Reihe Verfahrenstechnischer Kompromisse und Nachteile realisieren [213]. Für kommerzielle Zwecke benötigt man auf jeden Fall eigens konzipierte Anlagen, die es bisher weltweit nicht gibt.

Bei der Wiederaufbereitung Th-haltiger Brennelemente gibt es aus radiologischer Sicht keine signifikanten Unterschiede zum U/Pu Brennstoffkreislauf.

Eine Besonderheit im Th-Kreislauf ist, dass der Uranproduktstrom mit ^{232}U (> 200 ppm) kontaminiert ist. Da einige Glieder der ^{232}U Zerfallskette sehr energiereiche γ -Strahlen emittieren, lässt sich erbrütetes ^{233}U nur hinter schwerer Abschirmung handhaben. Dies gilt für die Zwischenlagerung, die einzelnen Transportschritte und insbesondere für die Refabrikation. Das abgetrennte Thorium besitzt aufgrund seines erhöhten ^{228}Th (1.9 y) Anteils ebenfalls eine hohe Aktivität und muss hinter γ -Abschirmung verarbeitet werden.

Ist eine Rezyklierung vorgesehen, empfiehlt sich erst eine Zwischenlagerung von 15-20 Jahren, um eine Heißzellentechnik für die Refabrikation zu umgehen. Die entscheidenden Entwicklungsarbeiten zum THOREX-Prozess wurden in den USA bei Knolls Atomic Power Laboratory (KAPL) und vor allem im Oak Ridge National Laboratory (ORNL) in den 50er und frühen 60er Jahren geleistet [213]-[218]. Um das im Vergleich zu Uran und Plutonium schlechter extrahierbare Th in die organische Phase zu treiben, wurde in dem KAPL-Fließschema Aluminiumnitrat als Aussalzmittel eingesetzt, was jedoch in großen Mengen in Form von salzartigen radioaktivem Abfall anfällt. Die Entwicklungen in England auf dem Gebiete der THOREX-Wiederaufarbeitung sind in [219] beschrieben, diejenigen in Indien in [220].

Im Labormaßstab wurden vor allem bei der KFA-Jülich mehrere Versuchsläufe verschiedener THOREX-Fließbilder zur Wieder-aufarbeitung hochabgebrannter Brennelemente aus HTR's durchgeführt. Hervorzuheben sind die heißen Versuchsläufe unter der Federführung der Farbwerke Höchst in den Jahren 1969/70 [223][224]. Die verschiedenen THOREX-Varianten sind ausführlich in [212] beschrieben worden. Weiterhin sei auf die zusammenfassende Dokumentation der im damaligen Institut für chemische Technologie der Nuklearen Entsorgung im Zeitraum 1966 bis 1983 durchgeführten Forschungsarbeiten hingewiesen, die in drei Spezialberichten zusammengefasst sind [214][225][226].

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sich zur Wiederaufbereitung Th-haltiger Brennelemente der THOREX-Prozess etabliert hat, der wie der PUREX-Prozess in naher Zukunft nicht durch eine alternative Methode ersetzt wird. Es kann jedoch keinesfalls die Rede davon sein, dass der THOREX-Prozess mit seinen verschiedenen Varianten ausentwickelt wäre. Insbesondere fehlt es an genügend Erfahrungen und Kenntnissen mit hochabgebrannten Materialien. Weiterhin hatte man sich früher nur für die Th/U Abtrennung interessiert und die Abtrennung der Transuranelemente vernachlässigt. Daher mangelt es auch an komplexen Fließbildern zur gemeinsamen Abtrennung von U, Th, Pu, Np (Pa) und der dreiwertigen Actiniden Am und Cm aus den abgebrannten Brennelementen. Beim THOREX-Prozess erwartet man ähnliche Verluste wie beim PUREX-Prozess, die in der Größenordnung 0,1% für U und Th sowie 1 - 2% für Pa sind. Diese Annahmen basieren jedoch im Wesentlichen auf Laborversuchen.

3.7 Pyrometallurgische Verfahren

Die Wiederaufarbeitung von abgebrannten Brennelementen mit Hilfe nicht-wässriger Verfahren wurde schon seit den Anfängen der Kerntechnik diskutiert. Es wurden über 50 Jahre lang intensive Forschungsarbeiten zur Entwicklung verschiedenster nichtwässriger Verfahren investiert [225]. Leitmotive für die kostspieligen Forschungs- und Entwicklungsarbeiten waren:

- größere Wirtschaftlichkeit infolge Prozessvereinfachung durch kompakte Bauweise und weniger Prozessschritte
- geringere Strahlenerosion der zur Anwendung gelangenden Chemikalien
- einfachere Kritikalitätskontrolle wegen der Abwesenheit des Moderators Wassers
- vereinfachte radioaktive Abfallbehandlung, indem die Abfallstoffe direkt in fester und konzentrierter Form anfallen.

Für alle nichtwässrigen Verfahren sind die Abwesenheit des Reaktionsmediums Wasser und die Anwendung hoher Temperaturen kennzeichnend. Bei den chemischen oder physikalischen Trennmethode verbleiben die Kernbrennstoffe entweder im metallischen Zustand oder es erfolgt eine „trockene“ Konversion in einem geeigneten chemischen Medium in die Oxide oder Halogenide. Reaktionsmedien sind folglich Metall- oder Salzschnmelzen. Die vorgeschlagenen Methoden lassen sich in zwei Hauptgruppen zusammenfassen:

1. Physikalische Verfahren mit fraktionierter Destillation bzw. Sublimation und Kristallisation sowie Flüssig-Flüssig-Extraktionsverfahren in nicht miteinander mischbaren Metall- und Salzschnmelzen.
2. Chemische Verfahren, wie zyklische Oxidations- und Reduktionsverfahren unter Anwendung chemischer und elektrochemischer Vorgänge.

Bei allen Varianten werden infolge der hohen Prozesstemperaturen die gasförmig vorliegenden Spaltprodukte gänzlich und die leicht flüchtigen festen Spaltprodukte teilweise in das Abgas freigesetzt. Die Folge ist eine sehr aufwendige Abgasbehandlung. Vorgesehen ist in fast allen Fällen eine Rezyklisierung der als Trennmedien eingesetzten Metall- und Salzschnmelzen durch fraktionierte Destillation bzw. Sublimation.

Ein weiteres Merkmal sind die meist erheblich niedrigeren Dekontaminationsfaktoren im Vergleich zu den hydrometallurgischen Prozessen. Daher stellte man sich von vornherein auf eine fernbediente und strahlenabgeschirmte Refabrikation neuer Brennelemente ein. Aus der Vielzahl der untersuchten Möglichkeiten wurden nur zwei Verfahren bis zu einer heißen Erprobung im Pilotmaßstab entwickelt: die Fluoridverflüchtigung und die pyrochemischen Prozesse [227]-[230].

Intensive Forschungsarbeiten laufen zurzeit auch in Russland zur trockenen Wiederaufarbeitung oxidischer schneller Brüterbrennelemente sowie die Herstellung von MOX aus militärischem Plutonium, wie z.B. im Rahmen des DOVITA-Programms (Dry reprocessing, Oxide fuel, Vibropac, Integral, Transmutation of Actinides) beim Research Institute of Atomic Reactors (RIAR) in Dimitrovgrad.

Erwähnenswert sind auch die pyrochemischen Arbeiten im Rahmen des japanischen OMEGA Programms, an denen zwei Institutionen beteiligt sind, die Japan Atomic Energy Agency (JAEA) und das Research Institute of Electric Power Industry (CRIEPI) [231]. Die europäische Kommission fördert seit Ende der 1990er Jahre die Arbeiten zur pyrochemischen Abtrennung von Actiniden aus bestrahlten metallischen oder oxidischen Brennstoffen und aus bestrahlten Transmutationstargets.

Das erste EU Programm im fünften Rahmenprogramm, das 2003 beendet wurde, hieß „Pyrochemical Processing Research Programme“ (PYROREP) [232], an dem Forschungseinrichtungen aus Frankreich (CEA), Italien (ENEA), Spanien (CIEMAT), England (BNFL), Tschechische Republik (NRI) und das ITU [233] in Kollaboration mit CRIEPI aus Japan beteiligt waren. Im EUROPART-Vorhaben (2004-2007) [234] wurden hydrometallurgische und pyrochemische Abtrennmethode parallel untersucht. Eine Fortführung dieser Arbeiten erfolgte im 7. Rahmenprogramm der EU im ACSEPT-Vorhaben (2008-2011) [234] sowie im SACSESS-Vorhaben (2013-2016) [236].

In einem erst kürzlich von der OECD/NEA veröffentlichten Statusbericht [227] mit dem Titel „Pyrochemical Separations in Nuclear Applications“ findet man detaillierte Informationen und weiterführende Literatur zu den:

- nationalen Programmen zur pyrochemischen Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen,
- vergangene und laufende internationale Kooperationen auf diesem Gebiet,
- zukünftige Forschungsschwerpunkte zur Weiterentwicklung, sowie
- mögliche zukünftige Anwendungen dieser Technology

Weiterhin sei auf die Konferenzbände zu den NEA/OECD initiierten Konferenzen zum internationalen Informationsaustausch auf dem Gebiet P&T verwiesen [33]-[44]. Das derzeitige Fazit ist, dass die pyrochemischen Prozesse bei weitem nicht das Entwicklungsstadium der wässrigen Prozesse erreicht haben, so dass hier noch erheblicher Forschungsbedarf bei den Grundlagen bis hin zu den Entwicklungen der Kernprozesse sowie der speziellen Abfallkonditionierung besteht.

4 Untersuchungen zur Abtrennung der Actiniden(III) aus hochaktiven flüssigen Abfällen

4.1 Experimenteller Teil

4.1.1 Extraktionsmittel

4.1.1.1 Cyanex 272, 302 und 301

Die kommerziellen Extraktionsmittel Cyanex 272, 302 und 301 wurden freundlicherweise von der Firma Cytec Industries Inc., Kanada zur Verfügung gestellt und wie bezogen eingesetzt. Cyanex 301 wurde zusätzlich mit zwei unterschiedlichen Methoden gereinigt. Die Reinigung des Cyanex 301 über das Zink-dithiophosphinat ist ausführlich in der Publikation von Jarvinen et al. [237] beschrieben. Nach zweiwöchiger Kristallisation erhaltene farblose Kristalle, wurden abfiltriert und 2-3 h an der Luft getrocknet. Die Ausbeute war sehr gering (< 5%). Die Reinheit an Bis(2, 2, 4-trimethylpentyl)dithiophosphinsäure war laut ^{31}P -NMR größer als 99,5%. Die Reinigung über das NH_4 -dithiophosphinat erfolgte in Anlehnung an Zhu et al. [165]. Weitere Details sind aus Modolo et al. [MOD 40] zu entnehmen. Die Reinheit des Produktes betrug laut ^{31}P -NMR ebenfalls > 99,5%. Eine Alternative zu Herstellung des NH_4 -Salz erfolgte durch Einleiten von gasförmigen NH_3 in einer benzolischen Lösung von Cyanex 301. Nachdem bei 10 °C ein NH_3 Überschuss eingeleitet worden war, fiel das Salz nach einigen Stunden in der Kälte aus. Die weitere Aufarbeitung des Rohproduktes erfolgte nach [165].

4.1.1.2 Synthese von aromatischen Dithiophosphinsäuren

Aromatische Dithiophosphinsäuren lassen sich in guten Ausbeuten durch Umsetzung von di-Phosphorpentasulfid mit aromatischen Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid als Katalysator in einer Friedel-Crafts ähnlichen Reaktion gemäß Abb. 4.1 herstellen. Der Aromat dient sowohl als Lösungsmittel als auch als Reaktand. Die Synthese von Bisphenyldithiophosphinsäure (C_6H_5) $_2$ PS(SH) ist von Higgins et al. [238] schon 1955 beschrieben worden.

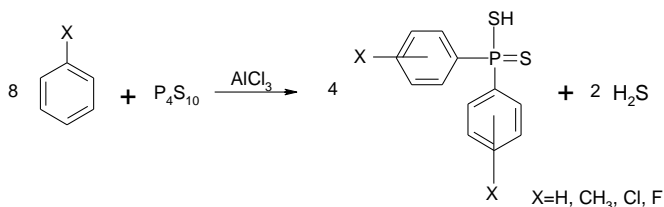


Abb. 4.1: Schematische Darstellung zur Synthese von aromatischen Dithiophosphinsäuren.

In Anlehnung an diese Vorschrift wurden neben $(C_6H_5)_2PS(SH)$ auch Bis(4-Methylphenyl)-, Bis(4-Chlorphenyl)-, Bis(4-Flurphenyl)-, und Bis(3,4-Dichlorphenyl)dithiophosphinsäure hergestellt [MOD 43]. Als Ausgangsmaterialien wurden hierbei Benzol, Toluol, Chlorbenzol, Fluorbenzol und 1,2-Dichlorbenzol eingesetzt. Die Ausbeuten lagen zwischen 50-70%. Mit Ausnahme von Bis(Methylphenyl)dithiophosphinsäure (Reinheit > 90%), welches vermutlich aus einem Gemisch von mehreren Isomeren bestand, fielen alle Produkte als Feststoff an und ließen sich aus Isopropanol umkristallisieren (Reinheit >99.5%)

4.1.1.3 Synthese von Dithiophosphinsäuren über Grignard-Verbindungen

Im Rahmen einer von Nabet [239] im Jülicher Institut angefertigten Dissertation wurden verschiedene Dithiophosphinsäuren durch nucleophile Spaltung von p-Methoxyphenylperthiophosphinsäureanhydrid (Lawesson-Reagenz) mit Alkyl- und Arylgrignardverbindungen hergestellt.

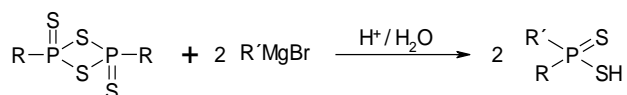


Abb. 4.2: Schematische Darstellung der Spaltung eines Dithiophosphinsäureanhydrids durch ein nucleophiles Grignard-Reagenz.

Kuchen et al. [240][241] konnten zeigen, dass Dithiophosphinsäuren und ihre Derivate auf diesem Wege in guten bis sehr guten Ausbeuten erhältlich sind. In Anlehnung an Vorschriften von Lukes et al. [242] bzw. Sander [243] sowie Kharasch et al. [244] wurde generell wie folgt Verfahren: Zu einer Suspension des Lawesson-Reagenz in Tetrahydrofuran wurde unter Kühlen die äquimolare Menge einer Grignard-Lösung eingetropft. Das Reaktionsgemisch wird kurze Zeit unter Rückfluss erhitzt und die entstandene grau-weiße Suspension in der Kälte mit etwas Diethylether und HCl-Gas versetzt. Anschließend wurde vorsichtig mit destilliertem Wasser hydrolysiert und die organische Phase abgetrennt. Nach erneutem Waschen der wässrigen Phase mit Diethylether wurden die organischen Phasen vereinigt und über Natriumsulfat getrocknet. Die Isolierung der Dithiophosphinsäuren erfolgte abschließend aus der organischen Phase.

Diese Synthesemethode hat zahlreiche Vorteile. Im Gegensatz zu der Methode nach Higgins [238] ermöglicht sie eine breite Variationsvielfalt zur Darstellung von Dithiophosphinsäuren. Dabei sind nicht nur symmetrische, sondern auch asymmetrische Säuren zugänglich. Bei der Wahl der Substituenten hat man eine nahezu unbegrenzte Auswahl an Edukten zur Verfügung, da sich mittels Grignard-Reaktion zahlreiche halogenierte Verbindungen umsetzen lassen. Somit können Dithiophosphinsäuren dargestellt werden, die nicht nur aromatische, sondern auch aliphatische Reste besitzen [vgl. Kapitel 4.1.1.8].

4.1.1.4 Reinigung und Charakterisierung der Dithiophosphinsäuren

Die Reinigung der Rohprodukte erfolgte über die Darstellung der Ammoniumsalze und der anschließenden Rückführung in die freien Säuren. Die Dithiophosphinsäuren können dabei entweder durch Einleiten von HCl-Gas mit anschließender Hydrolyse oder durch Versetzen mit verdünnter Salzsäure aus ihren Salzen gewonnen werden. Einige der Dithiophosphinsäuren lassen sich auch aus Isopropanol umkristallisieren, dabei insbesondere die Verbindungen, die nach der *Higgins*-Methode synthetisiert worden sind. Zur Kontrolle der Produktreinheit wurden neben ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -Kernresonanzspektren auch Elementaranalysen und Massenspektren aufgenommen. Die kompletten Daten können der Dissertationsschrift von Nabet [239] entnommen werden. Die Strukturen und verwendeten Abkürzungen der in dieser Arbeit untersuchten Dithiophosphinsäuren sind in Kapitel 4.1.1.8 dargestellt.

4.1.1.5 Malonsäurediamide

Das Malonsäurediamid $\text{N,N}'$ dimethyl- $\text{N,N}'$ Dibutyltetradecylmalonamid (DMDBTDMA) wurde von der Fa. Panchim, Lisses, Frankreich bezogen. Es wurde vor dem Einsatz säulenchromatographisch gereinigt. Dazu wurde eine 33 volumenprozentige Lösung in n-Pentan über eine Säule mit basischem Alumina-B gereinigt, um evtl. saure Verunreinigungen abzutrennen. Anschließend wurde die Lösung am Rotationsverdampfer eingengt und eine Reinheitsüberprüfung ($> 99\%$) durch Titration mit 0.1 mol/L HClO_4 in Eisessig durchgeführt. Das von der gleichen Firma bezogene $\text{N,N}'$ -Dimethyl- $\text{N,N}'$ Diocetyl-Hexylethoxy-Malonamid (DMDOHEMA) mit einer Reinheit von 97.3% wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt.

4.1.1.6 $\text{N,N,N}',\text{N}'$ -Tetraoctyldiglycolamid (TODGA)

TODGA wurde in Jülich gemäß einer bekannten Syntheseroute [119] aus Diglycolchlorid und Dioctylamin gemäß Abb. 4.3 synthetisiert. Das Rohprodukt wurde mehrfach säulenchromatographisch über Silicagel gereinigt. Die erzielte Reinheit betrug laut ^1H -NMR und ^{13}C -NMR $> 99\%$.

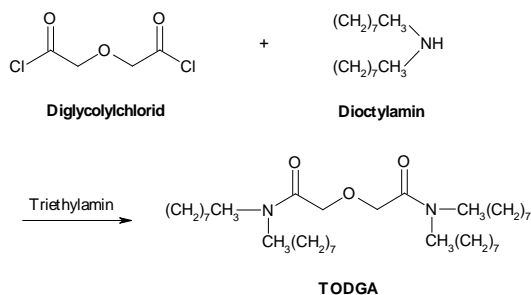
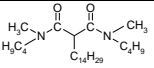
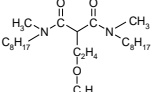
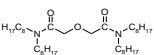
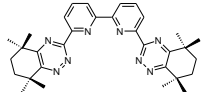
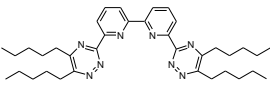
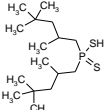
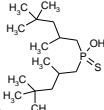
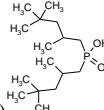
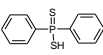
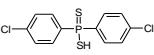
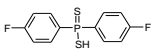
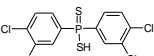


Abb. 4.3: Synthese von TODGA.

4.1.1.7 BTBPs

6,6'-bis(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-benzol[1,2,4]-triazin-3-yl) –[2,2'] pyridin (CyMe₄BTBP) und 6,6'-bis(5,6 dipentyl-[1,2,4]-triazin-3-yl) –[2,2'] pyridin (C5-BTBP) wurden an der Universität in Reading, England synthetisiert. Informationen zur Synthese sind in Geist et al. [MOD 31] und Foreman et al. [245] zu finden.

4.1.1.8 Strukturen, Namen und Abkürzungen der eingesetzten Extraktionsmittel

Struktur	Name	Abkürzung
	N,N'-dimethyl- N,N'-dibutyl-tetradecyl-malonamid	DMDBTDMA
	N,N'-dimethyl-N,N'-dioctyl-hexylethoxy-malonamid	DMDOHEMA
	N,N,N',N'-tetraoctyl diglycolamid	TODGA
	6,6'-bis(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-benzol[1,2,4]-triazin-3-yl) – [2,2'] bipyridin	CyMe ₄ BTBP
	6,6'-bis(5,6 dipentyl-[1,2,4]-triazin-3-yl) –[2,2'] pyridinyl	C5 BTBP
	a) Bis(2, 4, 4-trimethylpentyl)-dithiophosphinsäure	Cyanex 301
	b) Bis(2, 4, 4-trimethylpentyl)-thiophosphinsäure	Cyanex 302
	c) Bis(2, 4, 4-trimethylpentyl)-phosphinsäure	Cyanex 272
	Diphenyldithiophosphinsäure	Ph ₂ PSSH
	Bis(4-chlorophenyl)dithiophosphinsäure	(ClPh) ₂ PSSH
	Bis(4-fluorophenyl)dithiophosphinsäure	(FPh) ₂ PSSH
	Bis(3,4-dichlorophenyl)-dithiophosphinsäure	(Cl ₂ Ph) ₂ PSSH

Weitere Dithiophosphinsäuren siehe

Tab. 4.7

4.1.1.9 Verwendete Synergisten

Die für die selektive Actiniden(III)/Lanthaniden(III)-Trennung mit Hilfe von Dithiophosphinsäuren benötigten Synergisten aus der Familie der Phosphate und Phosphinoxide wurden in der Regel wie bezogen eingesetzt. Einige wurden auch durch chromatographische Reinigung über

Alumina-B aufgearbeitet: Tributylphosphat (Aldrich, 99%) , Triallylphosphat TAP (zur Synthese), Tri-n-Octylphosphinoxid TOPO (Merck, p.a.), Tri-n-Butylphosphinoxid TBPO (Aldrich, 95%), Trimethylphosphat TMP (Aldrich, 97%), Tri-Phenylphosphat TPP (Aldrich, 98%), Tri-n-Hexylphosphat THP (Aldrich, 97%), Tri-n-Octylphosphat TOP (Alfa), Tris(2-Ethylhexyl)phosphat TEHP (Aldrich, 97%), Cyanex 925 (Cytec Industries Inc.).

4.1.2 Herstellung der Simulatlösungen

Für die Extraktionsuntersuchungen wurden verschiedene wässrige Lösungen eingesetzt. HNO₃-Lösungen (0.01 bis 6 mol/L) wurden durch Verdünnung von HNO₃ konz. (Merck KGaA, Darmstadt) mit Reinstwasser hergestellt. Salpetersaure Lösungen mit Lanthanidenzusatz (z.B. SANEX Feed) oder anderen Spaltprodukten wurden durch Einwiegen der entsprechenden Metallsalznitrate und Auffüllen mit variabler Säurekonzentration hergestellt. Synthetische PUREX-Raffinate und -Konzentrate mit ca. 30 Elementen wurden mit Hilfe einer speziellen Löseregie, in der Regel aus deren Metallsalznitrat oder den reinen Metallen hergestellt. Je nach Extraktionsprozess wurden den wässrigen Lösungen auch Komplexbildner, wie z.B. Oxalsäure und HEDTA in definierten Konzentrationen zugesetzt. Hier wird an entsprechender Stelle nochmals darauf verwiesen. Die Säurestärke aller wässrigen Lösungen wurde mit Hilfe eines Titrationsautomaten (Metrohm 798 MPT Titrino) mit [NaOH] = 0.1 mol/L oder 0.01 mol/L genau bestimmt. Bei Extraktionen im pH Bereich (2-4) wurde der pH-Wert der wässrigen Phase durch Zugabe von NaOH oder HNO₃ eingestellt und nach Gleichgewichtseinstellung mit Hilfe einer kombinierten Ag/AgCl Mikroglaselektrode (Metrohm) in Kombination mit einem Digital pH-Meter, Typ 691 (Metrohm) gemessen. Zuvor wurde das pH-Meter mit kommerziell erhältlichen Pufferlösungen pH 3 und 5 kalibriert. Die von der Firma Blaseg, Isotopendienst bezogenen Tracer ²⁴¹Am (3.7 MBq in 1 ml 1 mol/L HCl) und Eu¹⁵²⁻¹⁵⁴ (3.7 MBq in 5 ml 0.5 mol/L HCl) wurden jeweils auf 100 mL mit dest. H₂O verdünnt. Ein 1:1 Gemisch beider Lösungen (pH 2) wurde als Stammlösung für die Extraktionsexperimente bei niedrigen Säurestärken (pH > 2) verwendet. Für die Extraktionsexperimente bei höheren Säurestärken wurde eine Stammlösung bestehend aus ²⁴¹Am, ²⁴⁴Cm, ²⁵²Cf und ¹⁵²Eu mit einer Aktivität von je ca. 700 KBq/mL in etwa 0.5 mol/L HNO₃ angefertigt. Der Tracer wurde den wässrigen Lösungen (HNO₃, SANEX-, PUREX-Raffinat) unmittelbar vor der Extraktion zugegeben.

4.1.3 Herstellung der organischen Lösungen

Die organischen Lösungen wurden durch entsprechende Einwaage des Extraktionsmittels und gegebenenfalls eines Synergisten hergestellt. Anschließend erfolgte das Lösen in einem organischen Lösungsmittel unter Zuhilfenahme eines Schüttlers bzw. eines Ultraschallbades.

4.1.4 Schüttelversuche im Reagenzglas

In einem Zentrifugenglas mit Teflonstopfen wurden 2 mL der wässrigen und 2 mL der organischen Phase nach Zugabe von 100 μL Tracerlösung mit Hilfe eines MiniShaker, Typ Ika oder Vortex REAX top, Fa. Heidolph Instruments GmbH & Co. KG, Schwalbach, Germany) mit variabler Zeit (10 bis 60 Minuten) bei Raumtemperatur 21 ± 2 °C intensiv geschüttelt.

Voruntersuchungen zeigten, dass sich durch die intensive Durchmischung beider Phasen der Gleichgewichtszustand bereits nach 5 Minuten einstellte. Bei sehr langsamer Extraktionskinetik dauerte allerdings die Gleichgewichtseinstellung bis zu einer Stunde (vgl. [MOD 31]). Nach Trennung der Phasen durch Zentrifugieren wurde jeweils ein Aliquot von 1 mL von beiden Phasen zur Analyse entnommen. Um Querkontaminationen in der wässrigen Phase zu vermeiden, wurde die organische Phase vorher vollständig entnommen. Alternativ wurde für kleinere Mengen an verfügbaren Extraktionsmittel 500 μL der organischen und wässrigen Phase in 2 mL Borosilikatgläschen mit Schraubkappe und Tefloneinlage wie oben beschrieben geschüttelt.

Anschließend erfolgte wieder die Probenahme (200 μL) und Analyse der γ - und α -Nuklide sowie der stabilen Elemente (vgl. Analytik). Der Verteilungskoeffizient eines Nuklids bzw. eines Elementes berechnet sich aus dem Quotienten der Aktivitäts- bzw. Elementkonzentration in der organischen und der wässrigen Phase. Verteilungskoeffizienten zwischen 0,01 - 100 sind mit einem Fehler von max. 5% behaftet. Bei kleineren und größeren Werten kann er bis zu 50% betragen.

4.1.5 Untersuchungen zur Festphasenextraktion

4.1.5.1 Herstellung der Harze

Amberchrom® CG-71C (Partikelgröße 120-160 μm , ~ 1.17 mL/g Porenvolumen, 250 Å mittlerer Porengröße, BET Oberfläche 500 m^2/g), bezogen von der Fa. Supelco, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, München wurde als inertes Trägerharz verwendet. Die Extraktionsharze wurden nach der so genannten trockenen Imprägnierungsmethode hergestellt. Dazu wird zunächst das Extraktionsmittel in einem Rundkolben eingewogen und in n-Hexan gelöst. Anschließend gibt man das Trägerharz zu der Lösung und unter langsamem Rühren (ca. 12 h) erfolgt am Rotationsverdampfer die Beladung. Danach wird das Lösungsmittel unter kontrolliertem Vakuum (bei RT) entfernt und das beladene Harz unter Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

4.1.5.2 Extraktionsversuche

Die Ermittlung der Verteilungskoeffizienten bei der Festphasenextraktion erfolgte in Schüttelversuchen bei Raumtemperatur (21 ± 2 °C). Wie bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion wurden 2 mL wässrige Phase bekannter HNO₃ Konzentration und Radionuklidaktivität mit 100 mg Extraktionsharz mit einem Vortex-Schüttler bis zum dynamischen Extraktionsgleichgewicht (max. 1 Stunde) geschüttelt. Anschließend wurde die wässrige Phase durch ein 0.45 µM PTFE Spritzenfilter, der Fa. Millipore filtriert, um eine Querkontamination mit dem Harz zu vermeiden. Ein 500 µL Aliquot wurde entnommen, und gemäß Kap.4.1.9 erfolgte die Analyse der γ- und α-Nuklide sowie der stabilen Elemente mittels ICP-MS.

Die auf die Trockenmasse des Harzes bezogenen Verteilungskoeffizienten (D_w) wurden durch folgende Gleichung berechnet:

$$D_w = \frac{C_0 - C_a}{C_a} \times \frac{V_a}{W_R} = \frac{A_0 - A_a}{A_a} \times \frac{V_a}{W_R} \quad [D_w] = \text{mL/g},$$

wobei C_0 and C_a die Konzentrationen der Elemente in der wässrigen Phase vor bzw. nach der Adsorption sind. V_a ist das Volumen der wässrigen Phase (mL), W_R ist das Trockengewicht des imprägnierten Harzes (g) und A_0 und A_a sind die Aktivitäten der Radioisotope vor bzw. nach der Gleichgewichtseinstellung.

4.1.6 Stabilitätsuntersuchungen

Zur Bestimmung der Hydrolysestabilität wurde das Extraktionsmittel in der Regel mit 1 - 3 mol/L HNO₃ über einen Zeitraum von bis zu 60 Tagen bei Raumtemperatur kontaktiert (täglich wurde 30 Minuten geschüttelt und absetzen lassen). In Abhängigkeit von der Zeit wurden Aliquote aus der organischen Phase entnommen und mit frischer HNO₃ oder Simulatlösungen wie oben beschrieben kontaktiert. Die radiolytische Stabilität der Extraktionsmittel wurde nach Gammabestahlung im Abklingbecken des Jülicher Reaktors FZR-02 (DIDO) untersucht. Die Bestrahlungen erfolgten in 2 mL Glasvials, die mit einer speziellen Halterung in einer Aluminiumdose fixiert wurden. Über ein Bestrahlungsrohr konnten dann die Proben in unmittelbarer Nähe der abgebrannten Brennelemente positioniert werden. Die Dosisleistung betrug zwischen 1- 4 kGy/h und in Abhängigkeit von der kumulierten Gammadosis (bis 2 MGy) wurden die bestrahlten Proben entnommen. Wie bei der Hydrolyse wurden nach der Radiolyse Extraktionsversuche durchgeführt und die Ergebnisse mit denen von unbestrahlten Proben verglichen.

4.1.7 Kontinuierliche Tests in Mixer-Settler und Zentrifugalextraktoren

Der 16 stufige Mischer-Abscheider (engl. Mixer-Settler), bestehend aus einem Plexiglasmonolithen mit Stellmotor und Getriebe, sowie 16 Rührern, wurde in der Zentralwerkstatt des Forschungszentrum Jülich nach eigenen Konstruktionsplänen angefertigt. Das Gesamtvolumen beträgt ca. 500 mL wobei die einzelnen Mischkammern 12.4 mL und die Absetzkammern 18.8 mL fassen. Alle-Prozessoperationen (Extraktion, Waschen und Rückextraktion) konnten mit dieser Batterie im Gegenstromverfahren durchgeführt werden.

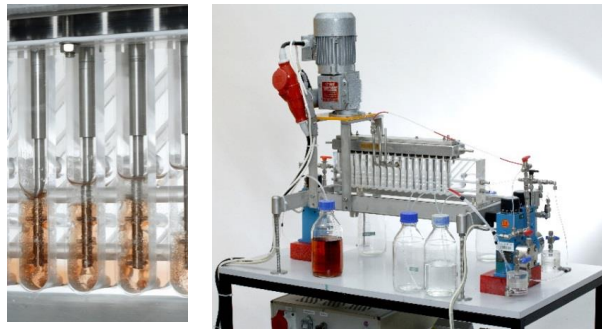


Abb. 4.4: Ausschnitt und Gesamtansicht der im Forschungszentrum Jülich verwendeten Mixer-Settler Apparatur.

Kontinuierliche Trennversuche wurden auch in Miniaturzentrifugalextraktoren durchgeführt, die von der Tsinghua Universität in Peking, China kommerziell bezogen wurden. Vier Batterien mit jeweils 4 Stufen wurden hintereinander geschaltet. Die aus Edelstahl angefertigten Zentrifugalextraktoren hatten ein Kammervolumen von nur 3 – 4 mL, so dass die zur Einstellung des Gleichgewichtes benötigten Versuchszeiten (ca. 3 Stunden) deutlich kürzer als bei den Mixer-Settler Tests (bis 24 Stunden) waren.



Abb. 4.5: Ausschnitt und Gesamtansicht der im Forschungszentrum Jülich zum Einsatz gekommenen Miniaturzentrifugalextraktor-Batterie.

Mit Hilfe von Kolbenmembranpumpen MAH 5 der Fa. LEWA oder HPLC Pumpen der Fa. Sykam wurden die benötigten Volumenströme (Extraktionsmittel, Feed- und Waschlösungen) eingestellt, die dem jeweiligen Prozessfließbild entnommen wurden. Nach Versuche wurden Proben (organisch und wässrig) aus jeder Kammer des Mixer-Settlers mit Hilfe von Glaspipetten entnommen und analysiert.

Die Zentrifugalextraktoren wurden nach Versuche zerlegt, und die organische und wässrige Phase wurde zunächst gemeinsam aus jeder Stufe entnommen. Anschließend wurden die Phasen durch Zentrifugieren getrennt und wie unten beschrieben analysiert. Das Säureprofil in den wässrigen und organischen Stufen wurde durch Titration mit NaOH-Standardlösungen ermittelt.

4.1.8 Chromatographische Säulentrennungen

Mit Hilfe der in Abb. 4.6 gezeigten Versuchsanordnung aus Vorratsgefäß, HPLC-Pumpe, Chromatographiesäule und Fraktionssammler wurden synthetische Spaltproduktlösungen aufgetrennt. Die Glassäule hatte bei einer Länge von ca. 29 cm und einem inneren Durchmesser von 1 cm ein Volumen von 22.8 cm^3 . Ca. 10 g Extraktionsharz, das zuvor mit Extraktionsmittel beladen wurde, wurden in Wasser suspendiert und blasenfrei in die Glassäule gefüllt. Die mit Radionukliden getracerte Simulatrlösung und die anschließenden Elutionslösungen wurden mit einer konstanten Fließgeschwindigkeit von 1 mL/Minute mit Hilfe einer HPLC-Pumpe durch die gefüllte Kolonne gegeben. Die Eluate wurden mit einem Fraktionssammler in 4 mL Aliquote gesammelt und wie unten beschrieben analysiert. In Abhängigkeit vom Elutionsvolumen bzw. von der Fraktionsnummer konnten somit die Elutionskurven der Elemente (Chromatogramme) aufgenommen werden.



Abb. 4.6: Fotografische Darstellung der Apparatur zur chromatographischen Trennung der Actiniden.

4.1.9 Analytik

Die Analyse der γ -aktiven Nuklide erfolgte mit Hilfe von Reinstgermaniumdetektoren (EG & Ortec, München, D) und der Gamma Vision Software der gleichnamigen Firma. Zur Auswertung des ^{241}Am und des ^{152}Eu wurden die Linien bei Energien von 59 bzw. 122 keV herangezogen. Bei Bedarf wurde auch andere γ -aktive Nuklide verwendet, z.B. ^{153}Gd (103 keV), ^{139}Ce (166 keV) und ^{134}Cs (605 keV). Bei den Messungen wurde darauf geachtet, dass die Impulszahlen in der Regel bei mindestens 10.000 lagen, damit der statistische Fehler der Einzelmessungen in der Größenordnung von 1% gehalten wurde. Die Messdauer variierte dabei zwischen 5 Minuten und 20 Stunden.

Nach der Gamma-Analyse erfolgte die Messung mit Alpha-Spektroskopie und ICP-MS. Zur Alpha-Spektroskopie wurden 10 μL wässrige oder organische Lösung mit 100 μL einer Klarlack/Aceton Lösung (1:100) vermischt und anschließend gleichmäßig auf einem Stahlprobenträger der Fa. Berthold, aufgetragen. Zur Fixierung wurden die Probenträger zunächst 5 Minuten unter einer IR-Lampe getrocknet und anschließend mit einem Gasbrenner eingebrannt. Die Nuklide ^{241}Am , ^{244}Cm und ^{252}Cf wurden mit Hilfe eines Alpha-Messplatzes der Fa. EG & Ortec, München mit acht ionenimplantierten Halbleiterdetektoren (PIPS) vermessen. Die Detektoreffizienz wurde durch Messung eines ^{241}Am -Standardpräparats bekannter Aktivität bestimmt.

Die Konzentrationsbestimmung der stabilen Elemente erfolgte mit Hilfe eines ICP-MS, Typ Elan 6100 DRC der Fa. Perkin Elmer Sciex, Roggau-Jügesheim, Deutschland. Die wässrigen Phasen konnten nach entsprechender Verdünnung direkt vermessen werden. Die organischen Proben wurden mit Hilfe eines sauren Mikrowellenaufschlusses gelöst. Die ICP-MS Kalibrationslösungen wurden von der Fa. CPI International, Amsterdam, Niederlande, bezogen. Das Gerät besitzt auch eine dynamische Reaktionszelle zur Unterdrückung von molekularen und atomaren Isobareninterferenzen. So konnte mit dem Reaktionsgas Ammoniak auch ^{66}Fe und ^{82}Se eindeutig gemessen werden. Die Nachweisgrenze der meisten Elemente liegt unterhalb 10 ng/L und im Falle der Lanthaniden sogar unter 1 ng/L.

4.2 Ko-Extraktion der Actiniden(III) und Lanthaniden(III)

4.2.1 DIAMEX-III-Prozess

Die Extraktion der dreiwertigen Actiniden(III) aus sauren Spaltproduktlösungen erfordert starke O-donorhaltige Extraktionsmittel, wie z.B. die zweizähligen Malonsäurediamide mit der allgemeinen Formel $(RR'NC(O))_2CHR''$, mit R, R' und R'' Substituenten bestehend aus Alkyl-, Aryl- oder Oxo-Alkylgruppen. Malonsäurediamide zeichnen sich im Besonderen dadurch aus, dass dreiwertige Actiniden bei hohen HNO_3 Konzentrationen extrahiert werden und bei niedrigen HNO_3 Konzentrationen aufgrund kleiner Verteilungskoeffizienten rückextrahierbar sind. Dies erleichtert die Entwicklung eines kontinuierlichen Gegenstromprozesses bestehend aus einem Extraktions – und einem Rück-Extraktionszyklus. Wie in Kapitel 3.4 berichtet liegen in der Spaltproduktlösung auch dreiwertige Lanthaniden mit ähnlichen Extraktionseigenschaften vor. Ein Problem bereiten auch einige gut extrahierbare Spaltprodukte wie Mo und Zr, deren Extraktion mit entsprechenden wässrigen Komplexmitteln jedoch unterdrückt werden kann. In Kapitel 3.4.4 ist die Entwicklung des DIAMEX-Prozesses bereits beschrieben worden. Mit dem Referenzmolekül DMTBTDMA wurden im Rahmen eines europäischen Vorhabens NEWPART [112] drei DIAMEX-Varianten untersucht, die sich in ihren unterschiedlichen DMTBTDMA Konzentrationen in TPH als Lösungsmittel unterscheiden:

- DIAMEX- I: 0.5 mol/L DMTBTDMA in TPH (CEA/ITU)
- DIAMEX- II: 0.65 mol/L DMTBTDMA in TPH (ENEA/Polimi/FZJ)
- DIAMEX- III: 1.0 mol/L DMTBTDMA in TPH (ENEA/Polimi/FZJ)

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zusammenfassend dargestellt, die bei einer Demonstration des DIAMEX-III-Prozesses mit Hilfe der in Jülich installierten Mixer-Settler-Apparatur erzielt wurden [MOD 14]. In Kooperation mit der ENEA Saluggia und der PoliMilano, Italien wurde mit Hilfe von experimentellen Verteilungsdaten ein optimiertes Verfahrensflussdiagramm mit Hilfe eines Computercodes entwickelt. Folgende Ziele sollten erreicht werden:

- Am und Cm Dekontaminationsfaktoren (Feed/Raffinat) größer als 1000
- Geringe Mo und Zr Konzentrationen im Produktstrom (< 1% der Am Konzentration)
- Keine Oxalatfällung im-Prozess.

Eine Randbedingung war, dass für den gesamten-Prozess nur 16 Stufen zur Verfügung standen. Das in Abb. 4.7 dargestellte Fließbild bestand aus 7 Extraktionsstufen, 5 Waschstufen (8-12), 1 Stufe (13) für die Säurerückextraktion ($HNO_3+H_2C_2O_4$) und 3 Stufen (14-16) für die gemeinsame Rückextraktion der Actiniden(III)+Lanthaniden(III) (Stripping). Die Zusammensetzung des synthetischen DIAMEX-Feeds entsprach einem PUREX-Raffinat nach Wiederaufarbeitung eines UO_2 basierten Brennstoffs mit einem Abbrand von 45 GWd/t_{SM}.

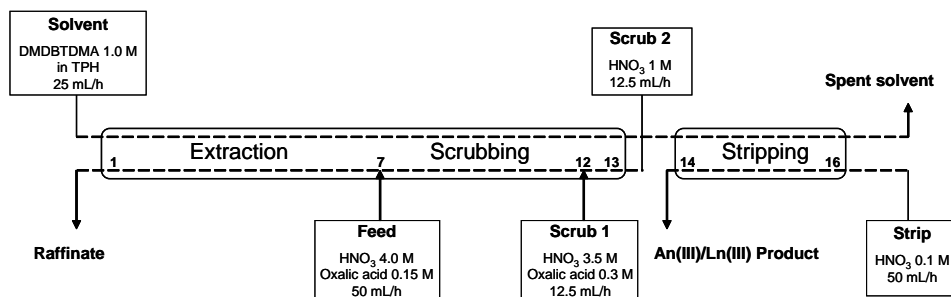


Abb. 4.7: DIAMEX III Fließschema für den 16 stufigen Mixer-Settler Test.

Der mit den Radionukliden ²⁴¹Am, ¹⁵²Eu und ¹³⁷Cs versetzte Feed besaß eine HNO₃ Konzentration von 4 mol/L und enthielt 0.15 mol/L Oxalsäure. Dieser Feed diente auch der Bestimmung aller Element-Verteilungskoeffizienten bei verschiedenen HNO₃ Konzentrationen, deren Ergebnisse auch in [MOD 14] dokumentiert worden sind. Mit Hilfe des Computercodes konnten die Übergangs- und die Gleichgewichts-Konzentrationsprofile der Elemente berechnet werden und mit den experimentell erzielten verglichen werden.

Es wurden 2 Tests durchgeführt. Der erste Test wurde mit den in Abb. 4.7 dargestellten Flussraten durchgeführt. Es zeigte sich, dass nach 10 Stunden die Gleichgewichtswerte für Am, La, Nd am Ausgang der Stufe 13 (beladene organische Phase) erreicht wurden, jedoch 15 Stunden für Mo und sogar 20 Stunden für Eu und Gd benötigt wurden. Der zweite Versuch wurde mit den doppelten Flussraten durchgeführt, sodass der quasi-stationäre Zustand nach insgesamt 10 Stunden erreicht werden konnte. Beide Versuche zeigten eine gute Übereinstimmung, sodass hier nur einige Ergebnisse des zweiten Versuchslaufes dargestellt werden. In Abb. 4.8 ist der zeitliche Verlauf der experimentellen und theoretischen Elementkonzentrationen bis hin zum Erreichen des Gleichgewichtes in der Produktphase (Stufe 14) und im Raffinatstrom (Stufe 1) dargestellt.

Der Vergleich mit den Vorhersagen des Computerprogramms sind gut für Am(III) und die Lanthaniden Nd, Sm und Eu, jedoch für Mo liegen die experimentellen um den Faktor 2 niedriger als die theoretischen Werte. Weiterhin erkennt man, dass Am(III) zu den schnell extrahierbaren Elementen und Eu und Sm zu den langsameren gehören. Die Gleichgewichts-Konzentrationsprofile einiger Elemente in den organischen und wässrigen Phasen sind in Abb. 4.9 dargestellt. Diese Ergebnisse wurden erzielt, nachdem der kontinuierliche Test nach 11 Stunden beendet wurde und Proben aus beiden Phasen entnommen wurden. Man erkennt auch hier eine gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Konzentrationsprofilen. Geringe Unterschiede sind in den Stripping Stufen 14-16 zu verzeichnen. Hier wurde eine bessere Stufeneffizienz in der Theorie angenommen.

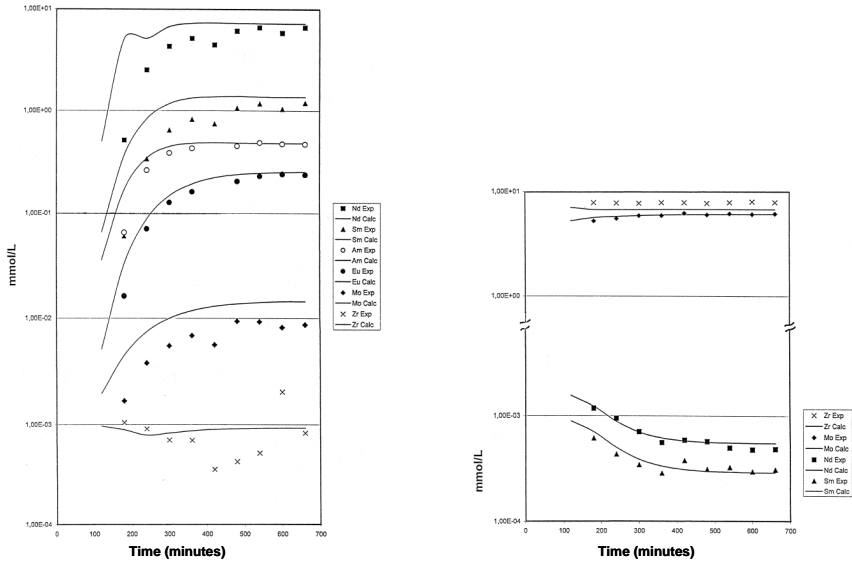


Abb. 4.8: Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen einiger Elemente in der Produktfraktion (Stufe 14, linkes Bild) und im Raffinat (Stufe 1, rechtes Bild). Modellierung (Linien), Experiment (Punkte).

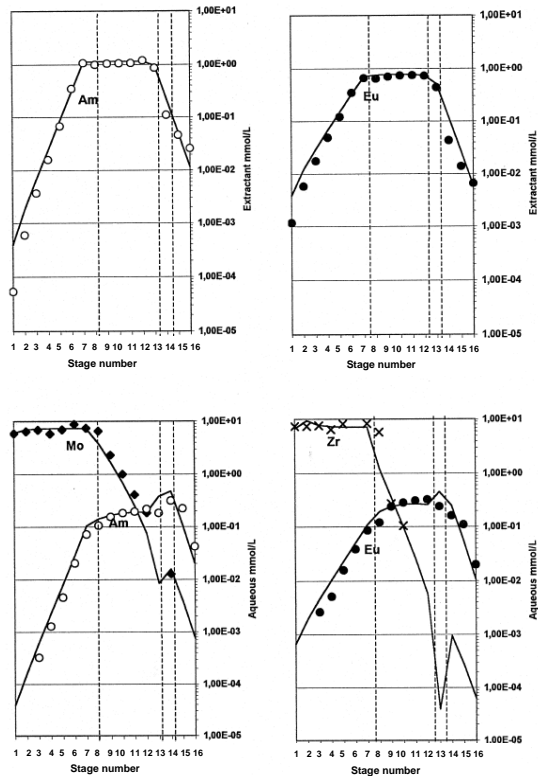


Abb. 4.9: Konzentrationsprofile von Am(III) und Eu(III) in den organischen Phasen (obere Bilder) und Am(III), Eu(III), Mo(VI) und Zr(IV) in den wässrigen Phasen (untere Bilder) nach Einstellung des Gleichgewichtes. Modellierung (Linien), Experiment (Punkte).

Wie man aus Tab. 4.1 entnehmen kann, ist eine bessere Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Werten generell bei hohen Elementkonzentrationen zu beobachten, wobei bei den kleineren, mit größerem Analysenfehler behafteten Messwerten, größere Unterschiede zu beobachten sind.

Tab. 4.1: Berechnete und experimentell ermittelte Produkt- und Raffinatkonzentrationen (in mmol/L) im zweiten DIAMEX III-Test nach 11 Stunden Betrieb. Die in Klammern angegebenen Werte entsprechen den vorhergesagten Gleichgewichtswerten.

Spezies	An(III)/Ln(III) Produkt (Stufe 14)		Raffinat (Stufe 1)	
	berechnet	gemessen	berechnet	gemessen
Zr	9,27E-4 (9,53E-4)	8,22E-4	6,71 (6,74)	7,88
Sm	1,36 (1,35)	1,19	3,01E-4 (2,36E-4)	3,21 E-4
Nd	7,20 (7,18)	6,65	5,64E-4 (4,54E-4)	4,98 E-4
Mo	1,44E-2 (1,57E-2)	8,72E-3	6,05 (6,07)	6,09
Ru	1,33E-3 (1,53E-3)	4,71 E-2	3,91 (3,93)	3,03
Cs	1,76E-7 (1,63E-7)	<2,35E-5	4,69 (4,71)	4,73
Eu	2,52E-1 (2,52E-1)	2,37E-1 ^b	8,49E-4 (6,63E-4)	1,87E-4
Gd	1,80E-1 (1,81E-1)	1,16E-1	7,06E-4 (5,57E-4)	1,26E-3
La	2,25 (2,25)	2,27	2,13E-4 (1,75E-4)	1,94E-4
Rh	2,65E-5 (2,65E-5)	7,29E-5	7,74E-1 (7,77E-1)	6,58E-1
Pr	2,03 (2,02)	1,91	6,25E-5 (5,02E-5)	6,92E-5
Am	4,77E-1 (4,77E-1)	4,67E-1	2,85E-5 (3,87E-5)	---
HNO ₃	239 (246)	202	3,31E3 (3,6E3)	3,41E3 ^c
H ₂ C ₂ O ₄	0,92 (0,92)	---	149 (149)	---

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass der neuentwickelte DIAMEX-III-Prozess erfolgreich mit einer synthetischen Spaltproduktlösung in zwei Mixer-Settler Versuchen getestet wurde. Die erzielten Ergebnisse können wie folgt zusammengefasst werden:

- Ein Dekontaminationsfaktor (Feed/Raffinat) größer 10.000 wurde für Americium und 7.000 für Europium erzielt.
- Keine Oxalatausfällung wurde in beiden Versuchen beobachtet.
- Eine gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Ergebnissen zeigt, dass das verwendete Computerprogramm vertrauenswürdig ist.

Da das Flussschema aufgrund der vorhandenen Apparatur auf insgesamt 16-Prozessstufen begrenzt wurde, ist eine bessere Spaltproduktdekontamination (insbesondere für Mo, Zr und Ru) durch einen zusätzlichen Waschschrift und einen weiteren Säurewaschschrift zu erwarten.

Im Vergleich zur ersten DIAMEX-Version, die 0,5 mol/L DMDBTDMA verwendet, reduziert das hier vorgeschlagene Flussdiagramm, infolge der höheren Diamidkonzentration von 1 mol/L deutlich die Neigung zur Dreiphasenbildung und minimiert den Volumenfluss und somit den Verbrauch an Extraktionsmittel.

4.2.2 DIAMEX-HAC-Prozess zur Actiniden(III) Abtrennung

4.2.2.1 Einleitung

Die Effizienz des DIAMEX-Verfahrens konnte in verschiedenen kalten und heißen Demonstrationsversuchen nachgewiesen werden [117]. Hierbei konnte gezeigt werden, dass mehr als 99.9% der dreiwertigen Actiniden Am und Cm aus dem PUREX-Raffinat im Labormaßstab und sogar in Pilotstudien abgetrennt werden können. Wie schon in Kapitel 3.4.4 beschrieben, war die nächste Herausforderung die Actiniden aus einem hochaktiven Konzentrat (HAC, flüssiges Produkt vor der Verglasung) abzutrennen. Die industrielle Umwandlung des PUREX-Raffinats (HAR, High Active Raffinate) zum HAC erfolgt durch Aufkonzentrierung und anschließender Denitrierung. Als Denitrieremittel wird in der Regel Ameisensäure verwendet. Das F&E Programm für die Entwicklung eines DIAMEX-Prozesses zur Behandlung von hochaktiven Konzentraten umfasste Arbeiten mit synthetischem und echtem HAC.

1: Arbeiten mit simuliertem HAC:

- Optimierung der Konzentrierung und Denitrierung von synthetischem HAR.
- Charakterisierung der Niederschläge nach Konzentrierung und Denitrierung.
- Bestimmung des max. Konzentrationsfaktors im Hinblick auf möglichst niedrige An(III) + Ln(III) Verluste.
- Optimierung der Extraktionsmittelzusammensetzung im Hinblick auf Spaltproduktdekontamination, Vermeidung der Dreiphasenbildung.
- Charakterisierung der Niederschläge nach Zugabe von Oxalsäure zum HAC.
- Bestimmung der Verteilungskoeffizienten aller relevanten Elemente in den verschiedenen-Prozessabschnitten des DIAMEX-Verfahrens (Extraktion, Waschschrte, Rückextraktion).
- Entwicklung eines DIAMEX-Flussdiagramms mit Hilfe eines Computercodes.
- Demonstrationsversuch mit Hilfe von Zentrifugalextraktoren.

2. Arbeiten mit echtem HAC:

- Herstellung des HAC und Charakterisierung der anfallenden Niederschläge.
- Heiße Demonstration eines DIAMEX-Prozesses und Validierung.

Wie in Kapitel 3.4.4 erwähnt, wurden diese Arbeiten in enger Kooperation mit dem Institut für Transurane (ITU) und der CEA-Marcoule (Computersimulationen) durchgeführt. Die Federführung dieses Projektes lag beim ITU, wo auch letztendlich die heißen Demonstrationen durchgeführt wurden. In Jülich wurden im Wesentlichen die Optimierungsstudien zur Aufkonzentrierung und Denitrierung, sowie der simulierte DIAMEX-Test durchgeführt.

4.2.2.2 Optimierung der Aufkonzentrierung und Denitrierung von HAR.

Für die Herstellung von echtem HAR wurden zunächst im Institut für Transurane in Karlsruhe (ITU) 1,4 kg MOX Brennstoff (30 GWd_{ISM} Abbrand) aufgelöst. In einem PUREX-Prozess wurden U und Pu abgetrennt und insgesamt 9 Liter hochaktives Raffinat (HAR-ITU) für die geplante heiße Aufkonzentrierung und Denitrierung produziert [MOD 17]. Da bekanntermaßen der Denitrierungsschritt mit konz. Ameisensäure sehr exotherm ist, wurden zunächst Versuche mit inaktiven Simulaten (ohne Actiniden) durchgeführt. Die experimentelle Durchführung setzte sich aus 2 Schritten zusammen: Zuerst wurde die inaktive Spaltproduktlösung durch Destillation aufkonzentriert. Der nach Konzentrierung anfallende Niederschlag wurde quantitativ abgetrennt, gewaschen und mit ICP-MS analysiert. Anschließend erfolgte die Denitrierung mit Ameisensäure.

Insgesamt wurden 11 Experimente durchgeführt mit dem Ziel, die Prozessparameter im Hinblick auf möglichst geringe Actinidenverluste zu optimieren. Weiterhin musste die Prozessführung bei der Denitrierung „trainiert“ werden. Sehr wichtig war die Ermittlung der Induktionszeit und die Menge an zugesetzter Ameisensäure, um den Prozess zu jedem Zeitpunkt sicher kontrollieren zu können. Die Ergebnisse eines exemplarischen inaktiven Versuchs sind in Tab. 4.2 zusammengestellt. In der Spalte 4 sind die auf die Eingangsmenge (Spalte 3) bezogenen prozentualen Mengen der ausgefallenen Elemente nach der Aufkonzentrierung dargestellt. Der in der letzten Spalte angegebene elementspezifische Konzentrationsfaktor CF_{Element} ist wie folgt definiert:

$$CF_{\text{Element}} = \frac{\text{Elementkonzentration nach Denitrierung}}{\text{Elementkonzentration in der Ausgangslösung}}$$

In den durchgeführten Experimenten wurde ein Niederschlag bei volumenbezogenen Konzentrationsfaktoren $CF_{\text{Volumen}} > 6$ beobachtet. Der Niederschlag nach der Konzentrierung (bis $CF_{\text{Volumen}} = 9 - 11$) enthielt hauptsächlich Ba, Sr und weniger als 0,02% Lanthaniden(III). Bei $CF_{\text{Volumen}} > 10$ fiel nach der Denitrierung auch ein Niederschlag an, der hauptsächlich Mo, Zr und ca. 0,3% Lanthaniden enthält. Basierend auf die inaktiven Optimierungsversuche erfolgte anschließend die heiße Erprobung mit echter Spaltproduktlösung [MOD 17]. Insgesamt wurden im Institut für Transurane (ITU) 4,06 Liter PUREX-Raffinat (HAR-ITU) auf 394 mL HAC aufkonzentriert (entspricht $CF_{\text{Volumen}} = 10.2$) mit einer Endsäurestärke nach der Denitrierung von etwa 4 mol/L. Wie in den kalten Versuchen enthielt der Niederschlag weniger als 0,04% Lanthaniden und sogar weniger als 0,001% Actiniden. Der Niederschlag setzte sich im Wesentlichen aus leichten Spaltprodukten wie Sr, Zr, Mo, Sn und Ba. Der hohe Anteil von ca. 85% Zr und 70% Mo der Ausgangsmenge war sogar sehr vorteilhaft für den geplanten anschließenden DIAMEX-Prozess.

Tab. 4.2: Ergebnisse der Aufkonzentrierung und Denitrierung eines synthetischen HAR.

Anfangsvolumen HAR :	1.950 mL	Anfangs [H ⁺] = 4,12 mol/L
Volumen nach Aufkonzentrierung:	249 mL	Niederschlag nach Aufkonzentrierung: 600 mg
Anfangsvolumen vor Denitrierung:	237 mL	Niederschlag nach Denitrierung: kein signifikanter
Volumen nach Denitrierung:	202 mL	CF _{Volumen} = 9,5 End [H ⁺] = 4,16 mol/L,

	HAR	HAR	% Niederschlag	HAC	CF _{Element}
	mg/L	mg Anfang	nach Aufkonzentrierung	mg/L	
Ag	8,9	17,4	8,4	51,1	5,7
Ba	173,7	338,7	50	91,2	0,5
Cd	10,9	21,2	0,027	92,9	8,6
Ce	222,2	433,2	0,025	1891,0	8,5
Cs	552,1	1077	0,036	4737,6	8,6
Dy	14,8	28,9	0,020	126,2	8,5
Eu	18,1	35,3	0,132	155,2	8,6
Gd	32,2	62,7	0,020	274,6	8,5
In	2,3	4,4	0,043	22,0	9,7
La	124,4	242,6	0,026	1058,3	8,5
Mo	87,6	170,8	0,627	1321,4	15,1
Nd	406,9	793,4	0,020	3470,4	8,5
Pd	156,5	305,2	0,013	1524,6	9,7
Pr	108,0	210,7	0,020	923,2	8,5
Rb	22,0	42,9	0,021	185,5	8,4
Rh	50,1	97,6	0,020	421,8	8,4
Ru	113,9	222,0	0,030	824,0	7,2
Sb	1,0	2,0	23	3,8	3,7
Sm	95,6	186,4	0,051	815,7	8,5
Sr	42,8	83,4	29	235,1	5,5
Te	390,1	760,6	0,727	2890,7	7,4
Y	25,4	49,6	0,022	216,3	8,5
Zr	389,3	759,2	0,154	3981,5	10,2

4.2.2.3 Feed-Einstellung und Optimierung des Extraktionsmittel

Es ist bekannt, dass insbesondere Zr und Mo gut im DIAMEX-Prozess extrahiert werden. Durch Komplexierung mit Oxalsäure kann jedoch eine Überladung des Extraktionsmittels und somit eine Dreiphasenbildung verhindert werden. Allerdings zeigten eigene Untersuchungen, dass bei hohen H₂C₂O₄ Konzentrationen (> 0,15 mol/L) aus dem hochaktiven Konzentrat (HAC, abhängig vom Konzentrationsfaktor CF) neben Zr und Mo als Hauptkomponenten auch beträchtliche Mengen an Lanthaniden (bis zu 20% der Ausgangsmenge) ausfallen können und dies unweigerlich zu Actinidenverlusten führen würde [**MOD 16**]. Für kalte HAC Lösungen mit einem Konzentrationsfaktor CF_{Volumen} = 10 wurde kein Oxalatniederschlag nach Zugabe von 0,2 mol/L H₂C₂O₄ beobachtet. In Schüttelversuchen mit 0,65 und 1,0 mol/L DMDOHEMA in TPH als Extraktionsmittel wurde auch keine Dreiphasenbildung beobachtet. Die Ergebnisse der Extraktionsversuche mit 1,0 mol/L DMDOHEMA zeigen gute Trennergebnisse für Am(III) und Ln(III) mit Verteilungskoeffizienten zwischen 4 und 9 bei einer Säurekonzentration von 4,2 mol/L HNO₃. Wie erwartet werden Zr und Mo durch Zugabe von 0,2 mol/L Oxalsäure kaum extrahiert, und die Extraktion von Pd kann mit Hilfe von HEDTA unterdrückt werden.

Tab. 4.3: Verteilungskoeffizienten für Am(III), Eu(III) und Spaltprodukte bei der Extraktion mit DMDOHEMA aus synthetischem HAC (CF=10, ähnliche Zusammensetzung wie in Tab. 4.4). Das Extraktionsmittel besteht aus 1,0 oder 0,65 mol/L DMDOHEMA in TPH.

Element	Verteilungskoeffizienten D	
	1 mol/L	0,65 mol/L
[DMDOHEMA]	1 mol/L	0,65 mol/L
[H ₂ C ₂ O ₄]	0,2 mol/L	0,2 mol/L
[HEDTA]	0,05 mol/L	0,05 mol/L
Rb	0,001	0,001
Sr	0,012	0,006
Y	1,74	0,90
Zr	0,03	0,03
Mo	0,26	0,22
Ru	0,40	0,35
Rh	0,014	0,010
Pd	0,02	0,01
Cd	0,013	0,008
Te	0,001	0,001
Cs	0,001	0,001
Ba	0,028	0,024
La	5,8	2,8
Ce	7,1	3,5
Pr	7,0	3,4
Nd	5,9	2,9
Sm	4,7	2,4
Eu	4,0	2,0
Gd	3,6	1,9
¹⁵² Eu	4,7	2,0
²⁴¹ Am	8,8	3,7

4.2.2.4 DIAMEX-HAC Tests

Aus den in Batchversuchen ermittelten Verteilungsdaten wurde mit Hilfe des CEA Computer-codes PAREX [246] ein optimiertes Flussdiagramm mit 16 Stufen vorgeschlagen, dass in Abb. 4.10 dargestellt ist und zunächst in der Zentrifugalextraktor-Batterie des FZJ getestet wurde. Der Prozess setzte sich aus 5 Extraktionsstufen, 7 Washstufen (davon 2 für die Säurerückextraktion) und vier Rückextraktionsstufen (13-16) zusammen. Das Extraktionsmittel bestand aus 1,0 mol/L DMDOHEMA in TPH als Lösungsmittel. Die Zusammensetzung des DIAMEX-Feeds ist in Tab. 4.4 dargestellt. Die Ergebnisse des DIAMEX-Tests sind ausführlich in Modolo et al. [MOD 18] beschrieben und diskutiert worden. In diesem Test sollten die dreiwertigen Actiniden nahezu quantitativ (> 99,9%) vom Großteil der Spaltprodukte (mit Ausnahme der Lanthaniden) abgetrennt werden. Die Dekontaminationsfaktoren $DF_{feed/raff}$ wurden entsprechend der folgenden Gleichung berechnet, wobei V die Flussrate in mL/h und C die Konzentration des Elements in mg/L ist:

$$\text{Gl. 4.1} \quad DF_{feed/raff} = \frac{V_{feed} \cdot C_{feed}}{V_{raff} \cdot C_{raff}}$$

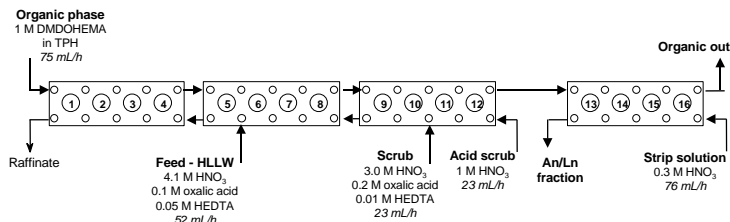


Abb. 4.10: Flussdiagramm zur Actinidenabtrennung aus HAC mit Hilfe eines modifizierten DIAMEX-Prozesses.

Tab. 4.4: Zusammensetzung des synthetischen HAC.

Element	mg/L	Element	mg/L	Nuklide	MBq/L
Rb	142	Te	1777	²⁴¹ Am	6,25
Sr	154	Cs	2947	¹⁵² Eu	6,25
Y	169	Ba	177	²⁴⁴ Cm	6,25
Zr	217	La	894	¹³⁴ Cs	6,25
Mo	552	Ce	1730		
Ru	903	Pr	702	Zusatz	mol/L
Rh	352	Nd	2684	[H ₂ C ₂ O ₄]	0,1
Ag	61	Sm	824	[HEDTA]	0,05
Cd	78	Eu	159	[H ⁺]	3,96
Sn	28	Gd	275		

Die wichtigsten Ergebnisse des Tests sind in Tab. 4.5 zusammengefasst. Für die Actiniden(III), Lanthaniden(III) und alle anderen Spaltprodukte wurden gute Bilanzen in den Stoffströmen erzielt. Wie man der Tab. 4.5 entnehmen kann, findet man im Raffinat (Stufe 1) kaum Lanthaniden(III) ($< 0,1\%$) und Actiniden(III) ($< 0,01\%$). Sehr hohe Dekontaminationsfaktoren von > 1000 wurden mit 7 Extraktionsstufen erzielt. Der An(III)/Ln(III)-Produktstrom enthielt nach der Rückextraktion über 99,8% der Actiniden(III) und Lanthaniden(III) und war nur mit 0,1% Pd (dank HEDTA) und 0,3% Zr (dank Oxalsäure) kontaminiert. Allerdings enthielt das Produkt auch 4,4% Mo, 1% Ru und 0,8% Sr.

Die Analyse des verbrauchten Lösungsmittels zeigte, dass nur vier Stufen mit 0,3 mol/L HNO₃ ausreichen, um die Actiniden und Lanthaniden fast vollständig zu strippen. Man findet nur noch 0,13% des Am(III) und weniger als 0,05% der Lanthaniden(III) im Extraktionsmittel. Bessere Ergebnisse ließen sich durch eine Flusserhöhung von 75 mL/h auf 90 mL/h bzw. durch weitere Stufen leicht erzielen. Ruthenium zeigt ein ungewöhnliches Verhalten.

Obwohl die Verteilungskoeffizienten unter Extraktionsbedingungen ($D_{Ru} = 0,4$, siehe Tab. 4.3) relativ niedrig sind, werden ca. 19% irreversibel mitextrahiert und verbleiben im verbrauchten Lösungsmittel. Die experimentellen Konzentrationsprofile der Lanthaniden, Actiniden(III) und der wichtigsten Spaltprodukte sowie das experimentelle und berechnete Säureprofil werden ausführlich in [MOD 18] diskutiert.

Tab. 4.5: Wiederfindungsraten und erzielte Prozess-Dekontaminationsfaktoren im gespikten DIAMEX-HAC Test. d.l. = kleiner Nachweisgrenze.

Element	% im Raffinat (Stufe1)	% im An/Ln Produkt (Stufe 13)	% im LM (Stufe16)	Bilanzierung raff/prod/LM	DF _{feed/raff}
Rb	104,8	0,08	0,1	105,0	0,95
Sr	119,7	0,83	1,35	121,9	0,84
Y	0,67	99,8	0,05	100,5	150
Zr	100,1	0,29	0,84	101,2	1
Mo	92,3	4,4	3,01	99,7	1,08
Ru	78,8	1,03	19,01	98,8	1,27
Rh	102,7	0,01	0,04	102,8	0,97
Pd	101,8	0,11	0,27	102,2	0,98
Cd	103,1	0,05	0,09	103,2	0,97
Te	101,1	0,03	0,15	101,2	0,99
Cs	109,4	d,l,	d,l,	109,4	0,91
¹³⁴ Cs	100,7	d,l,	d,l,	100,6	0,99
Ba	104,6	0,09	0,15	104,8	0,96
La	0,09	99,8	0,08	99,9	1109
Ce	0,07	99,5	0,17	99,7	1513
Pr	0,05	99,4	0,15	99,6	1972
Nd	0,02	100,2	0,09	100,3	4146
Sm	0,02	101,1	0,03	101,1	4389
Eu	0,06	101,7	0,03	101,8	1624
Gd	0,06	101,9	0,03	101,9	1732
¹⁵² Eu	0,04	98,8	0,03	98,9	2468
²⁴¹ Am	0,02	103,9	0,13	104,1	4770

Abb. 4.11 zeigt hier exemplarisch den Vergleich von experimentellen und simulierten Konzentrationsprofilen ausgewählter Repräsentanten (Am, Eu, Zr und Mo). Die experimentellen Daten für Am(III) und Eu(III) stimmen sehr gut mit den Vorhersagen überein. Im Gegensatz dazu wird das Verhalten von Zr und Mo in den Wasch- und Rückextraktionsstufen weniger gut simuliert. Verantwortlich für die Rückhaltung im Lösungsmittel ist die schlechtere Rückextraktionskinetik, so dass die thermodynamischen Gleichgewichtswerte im Test nicht erreicht wurden. Allerdings kann die schlechtere Transferkinetik bei der Simulation berücksichtigt werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die experimentelle Verifizierung des gespikten Tests sowie die anschließende analytische Auswertung des Experiments sehr positive Ergebnisse lieferte. Die anschließende heiße Erprobung des DIAMEX-Tests mit echter Brennstofflösung verlief ebenfalls sehr positiv. Nahezu identische Ergebnisse wurden mit dem gleichen Fließbild erzielt. Mit Ausnahme von Technetium (97,8% verblieben im Extraktionsmittel) wurden die meisten Spaltprodukte (mit Ausnahme der Ln) nicht extrahiert. Oxalsäure und HEDTA verhinderten auch hier sehr effektiv die Mitextraktion von Mo, Zr und Pd.

Wie erwartet wurden auch hohe Wiederfindungsraten für Am(III) und Cm(III) im gesamten Prozess erzielt [MOD 19]. Die hier beschriebenen Untersuchungen zur Entwicklung eines neuen Partitioningprozesses verdeutlichen sehr eindrucksvoll die Übertragbarkeit von simulierten auf reale-Prozessbedingungen. Dies konnte sowohl für die Herstellung des HACs sowie beim anschließenden DIAMEX-Test gezeigt werden. Dies erleichtert und erspart kostspielige Optimierungsversuche unter Heißzellenbedingungen.

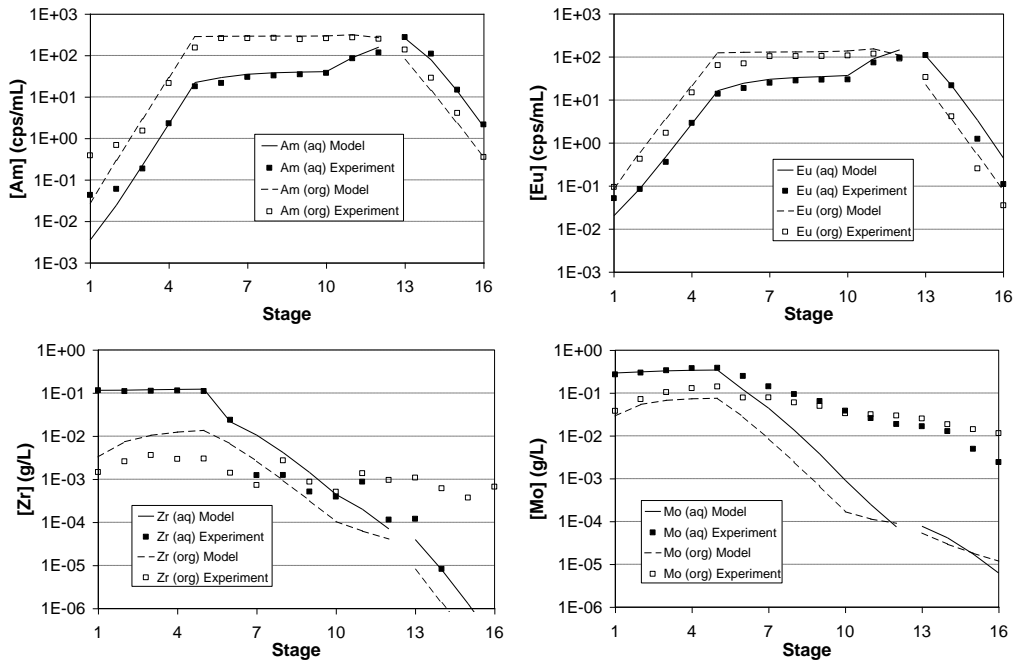
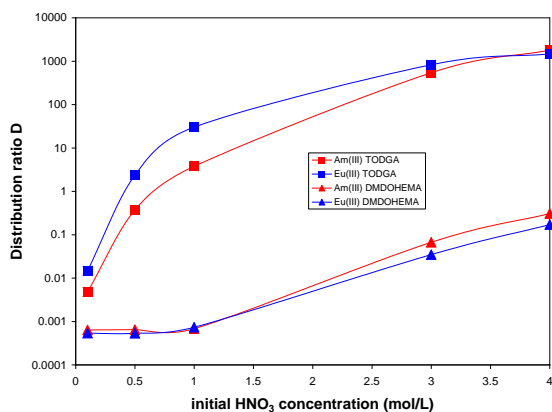


Abb. 4.11: Vergleich zwischen experimentellen und simulierten Konzentrationsprofilen für Am, Eu, Zr und Mo in der wässrigen (aq) und organischen Phase (org).

4.2.3 TODGA basierter Extraktionsprozess

4.2.3.1 Einleitung

Wie schon in Kapitel 3.4.5 beschrieben eignen sich die neutralen Diglykolamide mit der allgemeinen Strukturformel ($R_1R_2NCO-CH_2-O-CH_2-CONR_3R_4$) hervorragend zur Abtrennung von Actiniden aus sauren Spaltproduktlösungen. In Jülich wurden mit TODGA ($R_{1-4} = n$ -Oktyl) dem bekanntesten Vertreter dieser Substanzklasse weitere Grundlagen- und insbesondere prozessrelevante Untersuchungen durchgeführt. In Abb. 4.12 sind die Ergebnisse von Extraktionsexperimenten dargestellt, die eindrucksvoll den Unterschied zwischen TODGA und dem DIAMEX Referenzmolekül DMDOHEMA zeigen. Als Extraktionsmittel wurde jeweils eine 0,1 molare Lösung TODGA bzw. DMDOHEMA in *n*-Dodekan verwendet. Mit TODGA werden bereits sehr hohe Am und Eu Verteilungskoeffizienten bei Säurekonzentrationen von 1 mol/L HNO_3 erzielt, und dies bei einer vergleichbar niedrigen Extraktionsmittelkonzentration von 0,1 mol/L.



Organische Phase: 0,1 mol/L TODGA bzw. DMDOHEMA in *n*-Dodekan
 Wässrige Phase: ^{241}Am und ^{152}Eu Tracer in HNO_3

Abb. 4.12: Die Extraktion von Am(III) und Eu(III) mit TODGA und DMDOHEMA.

Anschließend wurden Extraktionsstudien mit simulierten PUREX-Raffinaten unterschiedlicher Säurestärke durchgeführt. Vor der Extraktion wurde den PUREX-Raffinaten, wie im DIAMEX-Prozess 0,1 mol/L Oxalsäure zugesetzt, um die Ko-Extraktion von Zr, Mo zu unterdrücken. In Abb. 4.13 sind die Verteilungskoeffizienten von Am(III) und der wichtigsten Spaltprodukte dargestellt. Man erkennt, dass im untersuchten Aziditätsbereich zwischen 0,5 und 4,0 mol/L HNO_3 die Verteilungskoeffizienten von Am(III) und der Lanthaniden zwischen 10 und 1.000 liegen. Zwischen 0,5 und 1,0 mol/L HNO_3 ist bei diesen Elementgruppen ein deutlicher Anstieg der Verteilungskoeffizienten zu verzeichnen. Betrachtet man den interessanten Säurebereich zwischen 3,0 – 4,0 mol/L HNO_3 , so wird von den Spaltprodukten Sr(II) am besten extrahiert, gefolgt von Pd, Zr, und Te.

Diese Extraktionsergebnisse zeigen, dass mit 0,5 mol/L TODGA in TPH bevorzugt die dreiwertigen Actiniden (hier Americium) und Lanthaniden extrahiert werden und auch hohe Abtrennfaktoren zwischen diesen und den meisten Spaltprodukten erzielt werden. Allerdings werden zwischen 3,0 und 4,0 mol/L HNO₃ auch unerwünschte Spaltprodukte wie Zr, Mo, Sr mitextrahiert, so dass für die Entwicklung eines kontinuierlichen Extraktionsprozesses die TODGA Konzentration auf 0,2 mol/L reduziert werden musste [MOD 22].

In weiteren Optimierungsversuchen konnten letztendlich die Parameter (Extraktion, Waschschrte und Rückextraktion) für einen kontinuierlichen Prozess definiert werden, die die Basis für die Berechnung von zwei Flussdiagrammen in Kooperation mit der CEA, Marcoule bildeten. In 2003 erfolgten schließlich die ersten Demonstrationen mit Hilfe von Zentrifugal-extraktoren [MOD 23]. In den Abb. 4.14 und Abb. 4.15 sind die Flussdiagramme sowie die wichtigsten Ergebnisse dargestellt. In beiden kontinuierlichen Versuchen konnten mehr als 99% der Actiniden abgetrennt werden. Allerdings wurden auch die Übergangsmetalle Mo und Ru geringfügig mitextrahiert, die sogar irreversibel im Extraktionsmittel verblieben. Probleme bereitete auch die relativ hohe Oxalsäurekonzentration von 0,4 mol/L im Feed und in den Waschschrten des Prozesses: Hier kam es insbesondere bei den leichten Lanthaniden (La, Ce, Pr, Nd) zu Verlusten infolge einer Oxalatausfällung (geringer Niederschlag an den Rotoren der Zentrifugen). Langzeitversuche über mehrere Tage zeigten auch geringe Oxalatausfällungen im PUREX-Raffinat. Weitere Einzelheiten zu den Prozessdemonstrationen kann man aus Modolo et al. entnehmen [MOD 23].

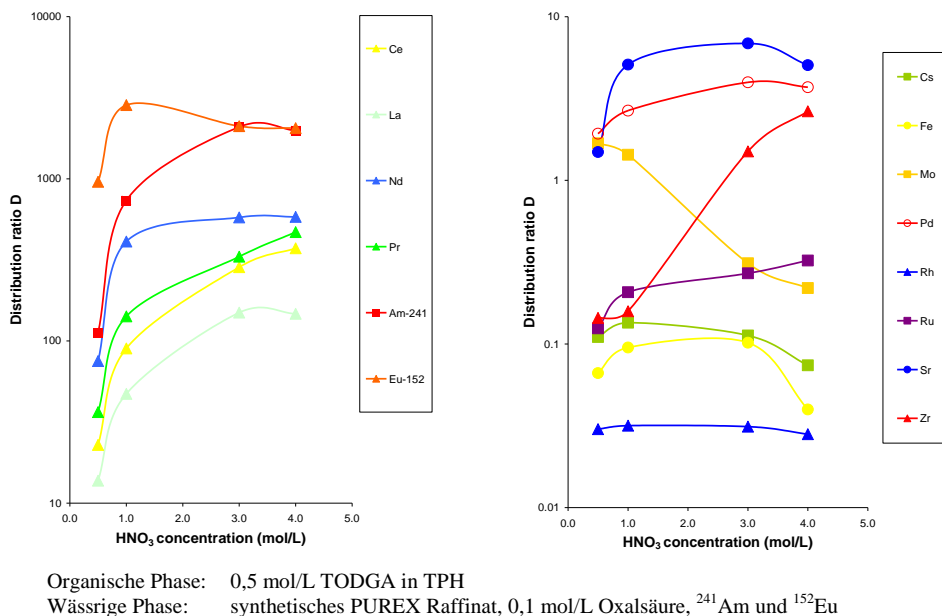


Abb. 4.13: Die Extraktion von Am(III), Lanthaniden(III) und wichtigen Spaltprodukten mit TODGA aus einem PUREX-Raffinat.

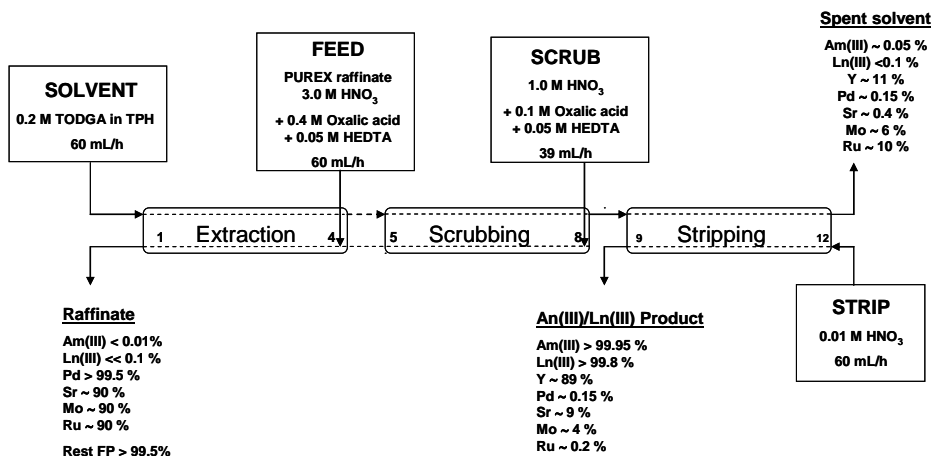


Abb. 4.14: Flussdiagramm eines 12-stufigen TODGA-Prozesses mit den wichtigsten Ergebnissen.

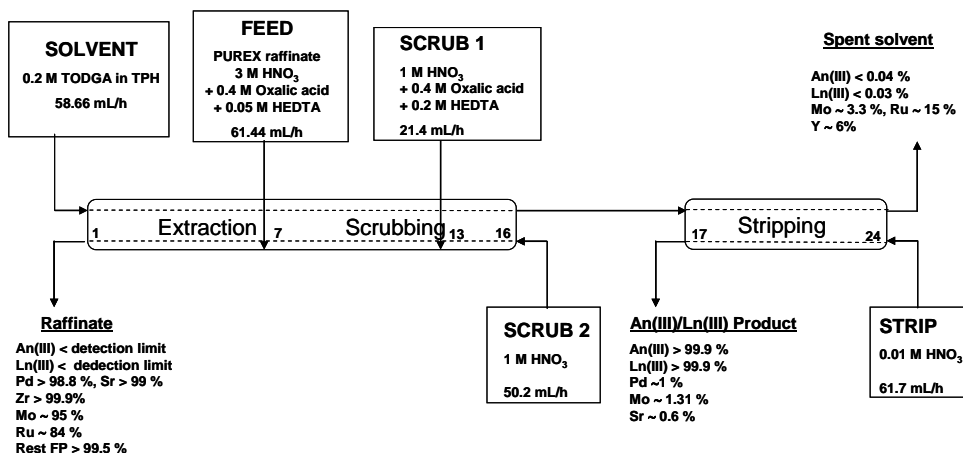
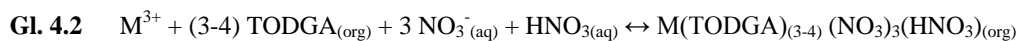


Abb. 4.15: Flussdiagramm eines 24-stufigen TODGA-Prozesses mit den wichtigsten Ergebnissen.

4.2.3.2 Grundlagenorientierte Untersuchungen mit TODGA

Vor diesem Hintergrund wurden weitere Grundlagenuntersuchungen durchgeführt, die zum einen zum besseren Verständnis der Extraktionschemie und zum anderen zur Optimierung des kontinuierlichen Prozesses beitragen sollten: Im Besonderen wurde das Phänomen der Dreiphasenbildung studiert, das ein für die Praxis der Flüssig-Flüssig-Extraktion von Metallen ebenso lästiges wie häufig anzutreffendes Problem ist.

Man versteht darunter die Erscheinung, dass bei Überschreiten einer gewissen Metallkonzentration in der organischen Phase eine Trennung in zwei organische Phasen eintritt, eine schwere, metallreiche Phase und eine leichte, metallarme Phase. Insgesamt liegen dann also drei flüssige Phasen (zwei organische und eine wässrige) im Gleichgewicht miteinander vor. Es ist leicht einzusehen, dass ein solcher Zustand in Extraktionsanlagen (Kolonnen, Mixer-Settler etc.) unter allen Umständen vermieden werden muss. In der Fachliteratur gibt es hierzu viele Untersuchungen, insbesondere mit prominenten Extraktionsmitteln wie z.B. das im PUREX-Verfahren eingesetzte TBP. Die Vermeidung der Dreiphasenbildung gehört zu den kritischen Aspekten einer jeden hydrometallurgischen-Prozessentwicklung, die ansonsten zum Erliegen des Prozesses führen kann. In der Arbeit von Nave et al. [MOD 21] wurde die Dreiphasenbildung bei der Extraktion von HNO_3 mit TODGA in n-Dodekan als Lösungsmittel näher untersucht. Neben der Metallextraktion wird gemäß Gl. 4.2 auch Salpetersäure durch Adduktbildung extrahiert.



Mit Hilfe tensiometrischer Untersuchungen und Kleinwinkelstreuexperimenten mit Röntgen- und Neutronenstrahlung konnten kleine Extraktionsmittelaggregate, die in der organischen Phase dispergiert sind, nachgewiesen werden. Wie in Abb. 4.16 gezeigt besteht die TODGA enthaltene organische Phase hierbei aus kleinen runden, so genannten „Reversen Mizellen“ mit einem polaren Kern, der nur Wasser oder auch HNO_3 enthält, umringt von vier TODGA Molekülen [MOD 21]. Die Untersuchungen zeigten, dass durch die Erhöhung der Säurekonzentration die runde Form der Aggregate zwar erhalten bleibt, deren Größe jedoch durch Einbau von Wasser und Säure zunimmt, so dass die abstoßenden Wechselwirkungen in der inneren Kugel ansteigen.

Überwiegen letztendlich die Abstoßungskräfte kommt es zur Dreiphasenbildung, indem die organische Phase in eine schwere extraktionsmittelhaltige Phase (TODGA, Wasser und Säure) und in eine leichte organische Phase aufgesplittet wird, die hauptsächlich Lösungsmittel enthält.

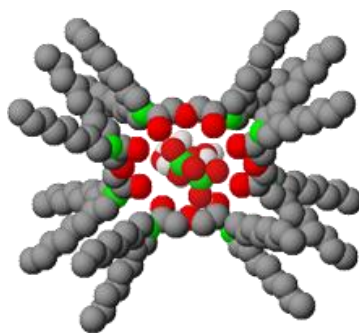
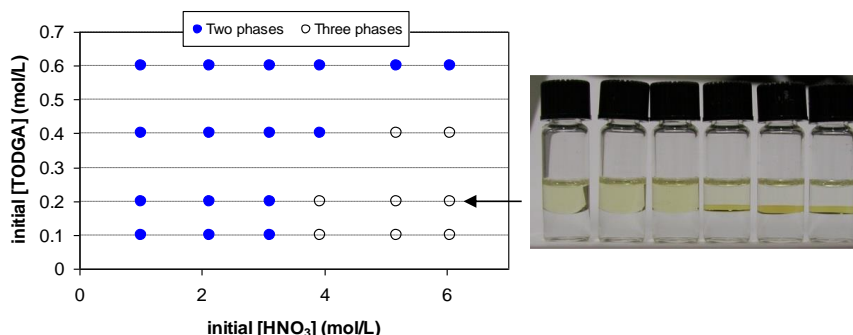


Abb. 4.16: Schematische Darstellung eines TODGA-Tetramers nach der HNO_3 Extraktion.

Da bei der TODGA-Prozessentwicklung das in der französischen Wiederaufarbeitung verwendete TPH (verzweigt aliphatisch) als Lösungsmittel eingesetzt wurde, stand die Frage im Raum ob das $\text{HNO}_3/\text{TODGA}/\text{TPH}$ System sich ähnlich verhält. In Extraktionsexperimenten wurden zunächst visuell die Grenzen der Dreiphasenbildung nach der Extraktion von HNO_3 bestimmt. Zum direkten Vergleich wurden auch Versuche mit n-Dodekan als Lösungsmittel durchgeführt.

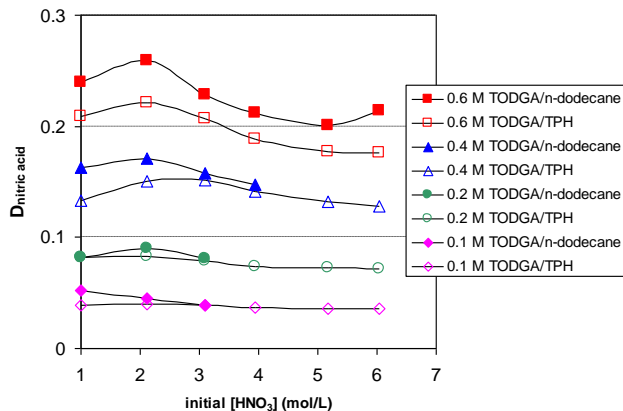
Abb. 4.17 zeigt die experimentellen Ergebnisse des Phasendiagramms in Abhängigkeit von der TODGA und der HNO_3 -Konzentration. Nur im $\text{HNO}_3/\text{TODGA}/\text{n-Dodekan}$ System wurde eine Dreiphasenbildung und zwar bei HNO_3 -Konzentrationen zwischen 3 - 6 mol/L beobachtet. Dagegen ist im $\text{HNO}_3/\text{TODGA}/\text{TPH}$ -System das Zweiphasensystem unter identischen Bedingungen erstaunlicher Weise bis 6 mol/L HNO_3 stabil. Offensichtlich unterdrückt TPH aufgrund der verzweigten aliphatischen Ketten im Lösungsmittel die Neigung zur Dreiphasenbildung. Um dieses Phänomen näher zu beschreiben, bestimmten wir nach den Extraktionsversuchen den HNO_3 Gehalt in der organischen Phase, um Aussagen zur $\text{HNO}_3/\text{TODGA}$ -Stöchiometrie machen zu können.

Abb. 4.18 zeigt zunächst die HNO_3 -Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit von der TODGA- und der HNO_3 -Konzentration. Man beobachtet, dass mit steigender TODGA-Konzentration ($[\text{HNO}_3]=\text{const}$) die Verteilungskoeffizienten wie erwartet ansteigen. Mit steigender HNO_3 -Konzentration ($[\text{TODGA}] = \text{const}$) beobachtet man dagegen keinen signifikanten Anstieg der HNO_3 -Verteilungskoeffizienten, der typisch für ein Malonsäureamid wäre [247]. Der Einfluss des Lösungsmittels ist nur für höhere TODGA-Konzentrationen ersichtlich. Mit n-Dodekan als Lösungsmittel (volle Symbole) werden etwas höhere HNO_3 -Verteilungskoeffizienten gemessen. Die höhere Beladung ist offensichtlich für die Dreiphasenbildung verantwortlich.



Organische Phase: 0,1 – 0,6 mol/L TODGA in n-Dodekan
 Wässrige Phase: 1- 6 mol/L HNO_3 T = (22 ± 1) °C.

Abb. 4.17: Experimentelles Phasendiagramm im TODGA/n-Dodekan/ HNO_3 System.



Organische Phase: 0,1 – 0,6 mol/L TODGA in TPH oder n-Dodekan
 Wässrige Phase: 1 - 6 mol/L HNO₃, T = (22 ± 1) °C.

Abb. 4.18: Die Extraktion von HNO₃ mit TODGA und der Einfluss des Lösungsmittels

Abb. 4.19 zeigt die $[\text{HNO}_3]_{\text{org}}/[\text{TODGA}]$ -Verhältnisse in Abhängigkeit von der wässrigen HNO₃-Konzentration. Man erkennt, dass die HNO₃ Beladungen in der organischen Phase auch von der TODGA-Konzentration abhängig sind und dass mit zunehmender TODGA-Konzentration die Steigungen von 0,32 (0,1 mol/L TODGA) auf 0,23 (0,6 mol/L TODGA) abnehmen. Bei 6 mol/L HNO₃ werden z.B. mit 0,1 mol/L TODGA in TPH zwei HNO₃ Moleküle pro TODGA Molekül in die organische Phase extrahiert und mit 0,6 mol/L TODGA beträgt das Verhältnis nur 1,5. Im HNO₃/TODGA/n-Dodekan System wurden ähnliche Ergebnisse erzielt. Bei den Malonsäure-diamiden ist allerdings festgestellt worden, dass die Anzahl der pro Diamid extrahierten HNO₃-Moleküle unabhängig von der Diamidkonzentration ist [247].

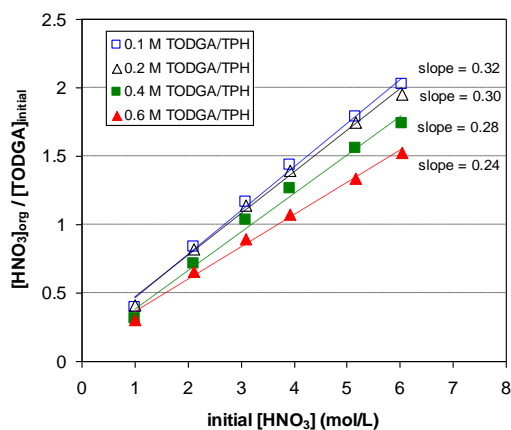


Abb. 4.19: Das $[\text{HNO}_3]_{\text{org}}/[\text{TODGA}]$ -Verhältnis in der organischen Phase als Funktion der wässrigen HNO₃-Konzentration. Extraktionsbedingungen vergl. Abb. 4.18.

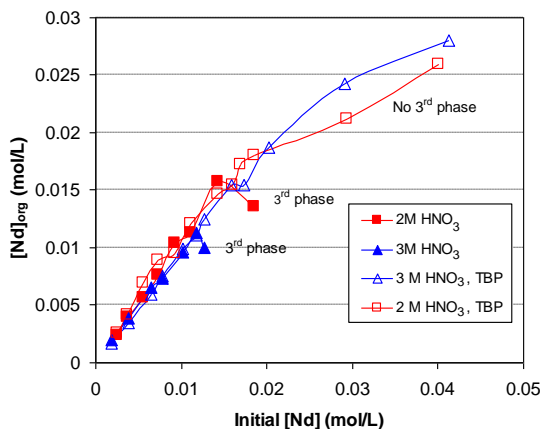
4.2.3.3 Der Einfluss von TBP auf die Metallbeladung des Extraktionsmittels

Zur Vermeidung einer Dreiphasenbildung muss man entweder die Metallbeladung der organischen Phase so weit begrenzen, dass eine Dreiphasenbildung nicht mehr eintritt, oder man muss die organische Phase durch löslichkeitserhöhende Zusätze modifizieren, z.B. durch:

- Erhöhung der Lipophilie des Liganden (hier z.B. durch längere Ketten im Diglykolamidgerüst, anstatt n-Oktyl z.B. n-Dodekyl).
- Modifikation des Lösungsmittels (siehe oben, TPH anstatt n-Dodekan) oder durch Zugabe eines Modifiers, um die Polarität des Lösungsmittels zu erhöhen (z.B. langkettige Alkohole oder TBP).

Vor dem Hintergrund dieser Überlegungen wurde der Einfluss von Tributylphosphat als Modifier untersucht, da es nicht nur die Lösungsmiteigenschaften verbessert, sondern auch zur Extraktion von 4- und 6-wertigen Actiniden genutzt werden kann [MOD 24]. Die Metallbeladung der organischen Phase wurde mit Neodym als Repräsentant der Lanthanide untersucht. Es wurde die Neodymbeladung von 0,1 mol/L TODGA in TPH und einer Mischung aus 0,1 mol/L TODGA + 0,5 mol/L TBP in TPH untersucht. Die Beladungskapazität des Extraktionsmittels wurde in Schüttelversuchen wie folgt bestimmt: Nach der Extraktion wurde ein Aliquot der oberen (wenn eine dritte Phase vorlag) organischen Phase entnommen und mittels ICP-MS die „organische“ Nd Konzentration bestimmt und gegen die Nd Eingangskonzentration in der wässrigen Phase aufgetragen (Abb. 4.20). Betrachtet man die Kurvenschar in Abhängigkeit von der HNO_3 -Konzentration, so fallen die Nd-Beladungen bei Überschreiten einer bestimmten Nd-Eingangskonzentration steil ab. Hier beobachteten wir auch die Bildung einer dritten Phase.

Die maximale organische Nd-Konzentration vor der Bildung einer dritten Phase wird auch in der Fachliteratur als „limiting organic concentration (LOC)“ definiert. Man erkennt, dass die LOC mit steigender HNO_3 Konzentration abfällt. Der Vergleich mit Literaturdaten [122] (z.B. 0,0081 mol/L Nd bei 3 mol/L HNO_3), in denen n-Dodekan als Lösungsmittel verwendet wird, zeigt auch deutlich, dass mit TPH als Lösungsmittel ungefähr 35% höhere Nd Beladungen (0,011 mol/L Nd) erzielt werden können. Die Zugabe von TBP zeigt, dass die Extraktion von Nd sogar quantitativ bis zu einer Nd Eingangskonzentration von 0,02 mol/L ist und anschließend leicht abfällt. Nimmt man eine Nd-TODGA Stöchiometrie des in der organischen Phase gebildeten Nd(III)-TODGA Komplexes von 1:3 an, so sollte die maximale Nd-Konzentration in der organischen Phase 0,033 mol/L (bei 0,1 mol/L TODGA) betragen. Die Ergebnisse zeigen, dass mit TBP die gemessenen Werte nicht weit von den postulierten entfernt sind. Wichtig ist hier, dass durch Zugabe von TBP deutlich höhere Beladungen erzielt werden können.



Organische Phase: 0,1 mol/L TODGA oder 0,1 mol/L TODGA + 0,5 mol/L TBP in TPH
 Wässrige Phase: 2 und 3 mol/L HNO₃, variable Nd Konzentration

Abb. 4.20: Die Beladung des Extraktionsmittel TODGA mit Neodym und der Einfluss von TBP.

4.2.3.4 Radiolyse- und Hydrolysestabilität von TODGA

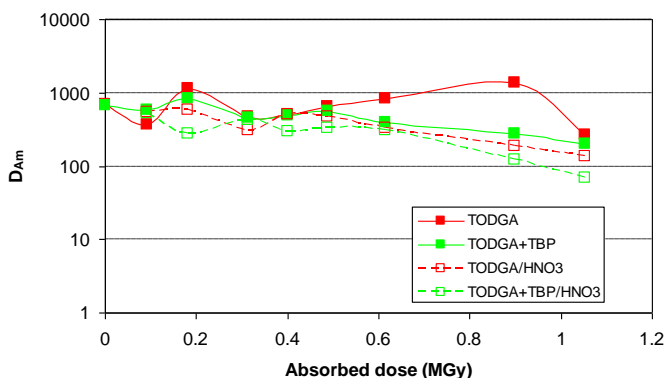
Die bisherigen Extraktionsuntersuchungen haben gezeigt, dass TODGA ein vielversprechendes Extraktionsmittel zur Actinidenabtrennung aus hochaktiven flüssigen Spaltproduktlösungen ist. Für die Prozessentwicklung, ist jedoch die notwendige hydrolytische und radiolytische Stabilität des Extraktionsmittels noch nachzuweisen. Wir führten daher Bestrahlungs- und Hydrolyseversuche durch, um den Einfluss auf die Extraktion der Actiniden und Spaltprodukte zu ermitteln. Nach der Bestrahlung wurden NMR und HPLC-MS Messungen durchgeführt, um einen qualitativen Hinweis auf einen möglichen Zersetzungsmechanismus zu erhalten. Die Bestrahlungsversuche wurden in Jülich im Abklingbecken des FRJ-2 Forschungsreaktors durchgeführt. Die maximal kumulierte Gammadosis während der ganzen Bestrahlungsdauer betrug etwa 1 MGy bei einer Dosis von anfänglich 1,9 kGy/h. Diese nahm während der Bestrahlungszeit von 25 Tagen auf etwa 0,8 kGy/h ab.

Es wurden folgende Proben bestrahlt:

- 0,2 mol/L TODGA in TPH,
- 0,2 mol/L TODGA in TPH in Kontakt mit 3 mol/L HNO₃
- 0,2 mol/L TODGA + 0,5 mol/L TBP in TPH
- 0,2 mol/L TODGA + 0,5 mol/L TBP in TPH in Kontakt mit 3 mol/L HNO₃.

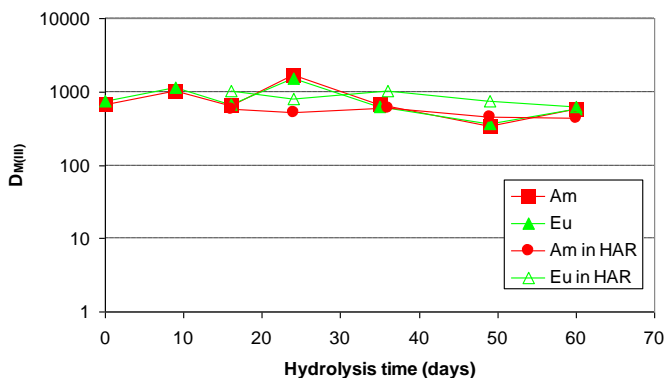
Nach der Bestrahlung wurde das bestrahlte Extraktionsmittel mit der entsprechenden Menge 3 mol/L HNO_3 oder einem synthetischem PUREX-Raffinat versetzt. Abb. 4.21 zeigt die Verteilungskoeffizienten des Am(III) in Abhängigkeit von der Gesamtdosis. Bis zu einer adsorbierten Dosis von 0,6 MGy verhalten sich alle Proben ähnlich. Die Verteilungskoeffizienten unterscheiden sich kaum von den unbestrahlten Proben. Da unter den Extraktionsbedingungen bei 3 mol/L HNO_3 sehr hohe Am-Verteilungskoeffizienten von > 200 gemessen werden, sind die Verteilungsdaten auch mit einem größeren Fehler behaftet. Dies erklärt auch die Streuung der Ergebnisse. Mit zunehmender Dosis ist ab 0,6 MGy ein schwacher Rückgang von D_{Am} zu verzeichnen. Man erkennt auch, dass sich die in Kontakt mit HNO_3 bestrahlten Proben offensichtlich stärker zersetzen. Für NMR- und MS-Messungen wurden auch reine TODGA Proben bestrahlt. Die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Messungen verdeutlichen, dass auch bei einer Gesamtdosis von 1 MGy keine nennenswerten Zersetzungsprodukte gebildet wurden [MOD 24].

Sugo et al. [129] führten auch quantitative und qualitative Studien zur radiolytischen Zersetzung von TODGA durch. Dabei stützten sich jedoch nicht auf Extraktionsversuche, sondern auf die Stabilitätsbestimmung von TODGA mit Hilfe der GC (quantitativ) und der GC-MS, NMR und FT-IR (qualitativ). In ihren Radiolyseuntersuchungen stellten sie fest, dass die Zersetzung von TODGA zum einen von der Ausgangskonzentration und zum anderen auch vom Lösungsmittel stark abhängig ist. Je konzentrierter das TODGA in Lösung vorliegt, desto höher ist die Radiolysebeständigkeit. Die Autoren beobachteten eine signifikante Zersetzung in n-Dodekan als Lösungsmittel, wohingegen eine höhere Stabilität in Benzol beobachtet wurde. Auch die Zugabe eines Monoamids (DOHA) unterdrückt die Zersetzung. In unseren Studien wurde TPH als Lösungsmittel und Tributylphosphat als Modifier eingesetzt, welche offensichtlich auch die TODGA Stabilität erhöhen.



Organische Phase: 0,2 mol/L TODGA oder 0,2 mol/L TODGA + 0,5 mol/L TBP in TPH
 Wässrige Phase: 3 mol/L HNO_3 , ^{241}Am Tracer, $T = (22 \pm 1) ^\circ\text{C}$.

Abb. 4.21: Die Extraktion von Am(III) mit bestrahltem Extraktionsmittel als Funktion der γ -Gesamtdosis.



Organische Phase: 0,2 mol/L TODGA + 0,5 mol/L TBP in TPH (hydrolysiert mit 3 mol/L HNO₃)
 Wässrige Phase: 3 mol/L HNO₃ oder PUREX Raffinat (HAR), ²⁴¹Am und ¹⁵²Eu Tracer,
 T = (22 ± 1) °C.

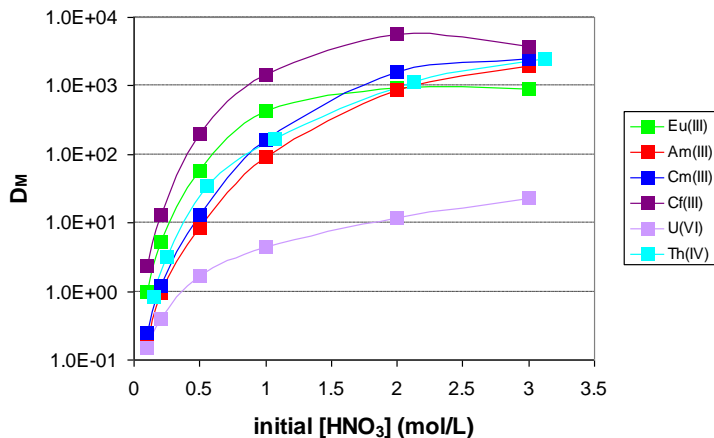
Abb. 4.22: Die Extraktion von Am(III) und Eu(III) als Funktion der Hydrolysedauer.

Sugo et al. untersuchten auch die Hydrolyseeigenschaften von 0,1 mol/L TODGA in n-Dodekan in Gegenwart von 3 mol/L HNO₃ bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von 4 Wochen. Deren quantitative Analyse ergab keine nennenswerte Zersetzung. Die Extraktionsexperimente (Abb. 4.22) nach einem Langzeitkontakt von 60 Tagen mit 3 molarer HNO₃ bestätigen die hohe Hydrolysebeständigkeit von TODGA.

4.2.3.5 Prozessrelevante Untersuchungen

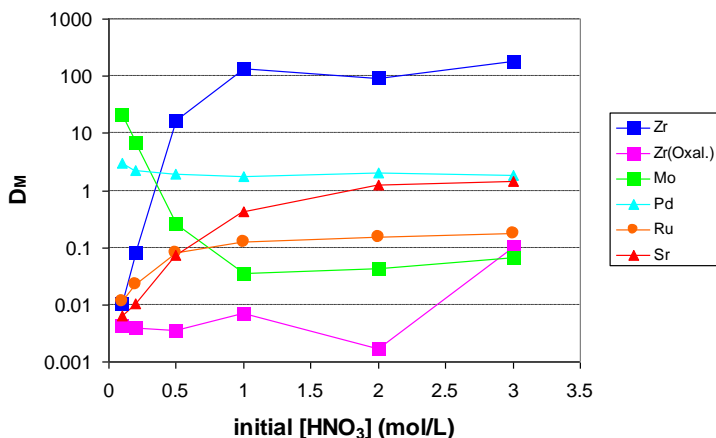
In Abb. 4.23 sind die Ergebnisse der Extraktion von Eu(III) und der Actiniden Am(III), Cm(III), Cf(III), Th(IV) und U(VI) aus HNO₃ mittels 0,2 mol/L TODGA+ 0,5 mol/L TBP in TPH dargestellt. Man erkennt, dass im HNO₃ Bereich von 0,1 bis 3 mol/L die dreiwertigen Actiniden und Th(IV) ähnlichen Extraktionsverlauf besitzen. Das sechswertige Uran wird dagegen um bis zu zwei Größenordnungen schlechter extrahiert.

Die Verteilungsdaten einiger wichtiger Spaltprodukte sind in Abb. 4.24 dargestellt. Man erkennt, dass die Zr-Verteilungskoeffizienten auch mit 0,2 mol/L TODGA + 0,5 mol/L TBP mit zunehmender HNO₃ Konzentration stark ansteigen. Die Zugabe von 0,2 mol/L Oxalsäure verringert allerdings signifikant die D-Werte des Zr.



Organische Phase: 0,2 mol/L TODGA + 0,5 mol/L TBP in TPH
 Wässrige Phase: HNO₃, ²⁴¹Am, ¹⁵²Eu, ²⁴⁴Cm und ²⁵²Cf Tracer, 0,01 mol/L Th_{nat} und U_{nat},
 T = (22 ± 1) °C

Abb. 4.23: Die Extraktion von Actiniden und Eu(III) mit TODGA/TBP als Extraktionsmittel.



Organische Phase: 0,2 mol/L TODGA + 0,5 mol/L TBP in TPH
 Wässrige Phase: HNO₃, 0,01 mol/L Element. Bei Zr wurde auch der Einfluss von 0,2 mol/L Oxalsäure getestet, T = (22 ± 1) °C

Abb. 4.24: Die Extraktion wichtiger Spaltprodukte mit TODGA/TBP als Extraktionsmittel.

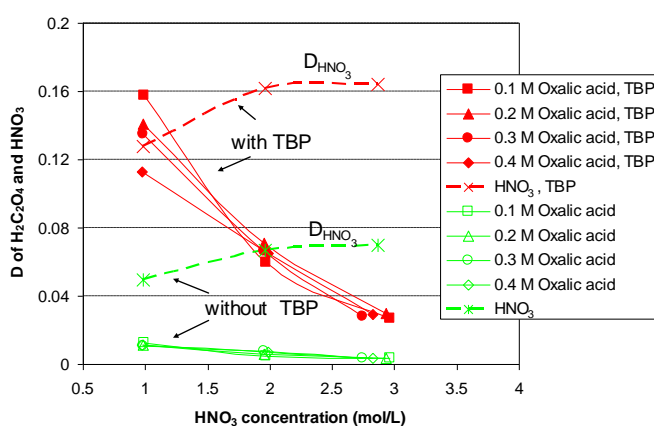
Es wurden auch Extraktionsversuche mit simulierten PUREX-Raffinaten durchgeführt, deren Ergebnisse in der Tab. 4.6 zusammengefasst sind. Die H₂C₂O₄-Konzentration im Feed, sowie die TBP Konzentration im Extraktionsmittel wurde variiert. Zur besseren Übersicht sind nur die wichtigsten Elemente bzw. Elementgruppen dargestellt. Man erkennt, dass mit zunehmender Oxalsäurekonzentration nur die Zr-Werte signifikant abnehmen.

Verringert man die TBP Konzentration im Extraktionsmittel auf 0,25 mol/L steigen die Zr-Werte und die Sr-Werte nur geringfügig an. Da TODGA auch Oxalsäure mitextrahieren kann, und dies wie oben beschrieben zu Problemen bei der Rück-Extraktion (Strippen) führen kann, wurden auch noch systematisch die $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit von der HNO_3 Konzentration bestimmt. Die Ergebnisse in Abb. 4.25 zeigen, dass mit Tributylphosphat deutlich höhere Oxalsäure- und HNO_3 -Verteilungskoeffizienten erhalten werden. Insbesondere bei niedrigen HNO_3 -Konzentrationen muss die Oxalsäurekonzentration im Extraktionsmittel bei der Prozessentwicklung mitberücksichtigt werden.

Tab. 4.6: Extraktion von Actiniden(III) und Spaltprodukten aus synthetischem PUREX-Raffinat

Organische Phase: 0,2 mol/L TODGA + (0,25/0,5 mol/L) TBP in TPH
 Wässrige Phase: PUREX-Raffinat, 0,05-0,2 mol/L $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 0,05 mol/L HEDTA, ^{241}Am , ^{152}Eu , ^{244}Cm und ^{252}Cf Tracer, $T = (22 \pm 1)^\circ\text{C}$

Konzentrationen in mol/L								
[$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$]	0,05	0,05	0,10	0,10	0,15	0,15	0,20	0,20
[TBP]	0,50	0,25	0,50	0,25	0,50	0,25	0,50	0,25
[HEDTA]	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Verteilungskoeffizienten D								
Am, Cm, Cf	> 200	> 200	> 200	> 200	> 200	> 200	> 200	> 200
Ln(III)	> 200	> 200	> 200	> 200	> 200	> 200	> 200	> 200
Mo	0,06	0,08	0,05	0,06	0,04	0,05	0,04	0,05
Pd	0,30	0,36	0,16	0,18	0,07	0,07	0,03	0,04
Ru	0,23	0,22	0,22	0,19	0,25	0,20	0,25	0,21
Sr	0,40	0,59	0,54	0,73	0,44	0,77	0,42	0,64
Zr	5,9	5,8	0,82	1,1	0,18	0,19	0,06	0,09
Rest FP	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03



Organische Phase: 0,2 mol/L TODGA oder 0,2 mol/L TODGA + 0,5 mol/L TBP in TPH
 Wässrige Phase: 1,2,3,4 mol/L HNO_3 + 0,1, 0,2, 0,3, und 0,4 mol/L $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $T = (22 \pm 1)^\circ\text{C}$

Abb. 4.25: Extraktion von Oxalsäure und HNO_3 und der Einfluss von TBP im Extraktionsmittel.

4.2.3.6 TODGA/TBP-Prozessdemonstrationen

Es wurden weitere Batchversuche durchgeführt, um die experimentellen Bedingungen bei der Extraktion, den Waschschrritten und der Rückextraktion zu optimieren [MOD 55]. Anschließend wurden mit Hilfe eines Computercodes (PAREX der CEA, Marcoule) die Verteilungsdaten der Metalle und der zwei Säuren (HNO_3 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) als Funktion der Gleichgewichtssäurekonzentration modelliert. Ein Vorhersagemodell zur Lanthanidenoxalat-Löslichkeit wurde auch in die Modellrechnung implementiert, um Löslichkeitsgrenzen im Feed und in den Waschstufen zu berechnen [MOD 25].

Einschränkend bei der Berechnung des Flussdiagramms war die vorhandene Anzahl von 16-Prozessstufen. Mit Hilfe eines optimierten Flussdiagramms sollte erreicht werden, dass mehr als 99,9% der Actiniden(III) abgetrennt und sehr hohe Dekontaminationsfaktoren zu den Spaltprodukten (mit Ausnahme der Lanthanide) erzielt wurden. Es wurde zunächst ein 16 stufiger-Prozess vorgeschlagen, der in Abb. 4.26 gezeigt ist. Dank der hohen Actiniden- und Lanthaniden-Verteilungskoeffizienten wurden nur vier Extraktionsstufen benötigt. Weiterhin bestand das Flussdiagramm aus acht Wasch- und vier Rückextraktionsstufen. Oxalsäure und HEDTA wurden dem Feed und den Waschlösungen zugegeben, wobei die Oxalsäurekonzentration im Feed auf 0,2 mol/L begrenzt wurde. Der Waschteil bestand aus zwei Sektionen: einem hochsauren, um effektiv Molybdän, und einen niedrigsauren Waschteil, um Strontium zurückzuwaschen. Die letzten zwei Stufen dienen auch zur Rückextraktion von HNO_3 und Oxalsäure aus der beladenen organischen Phase. Das Strippen erfolgte mit verdünnter Salpetersäure.

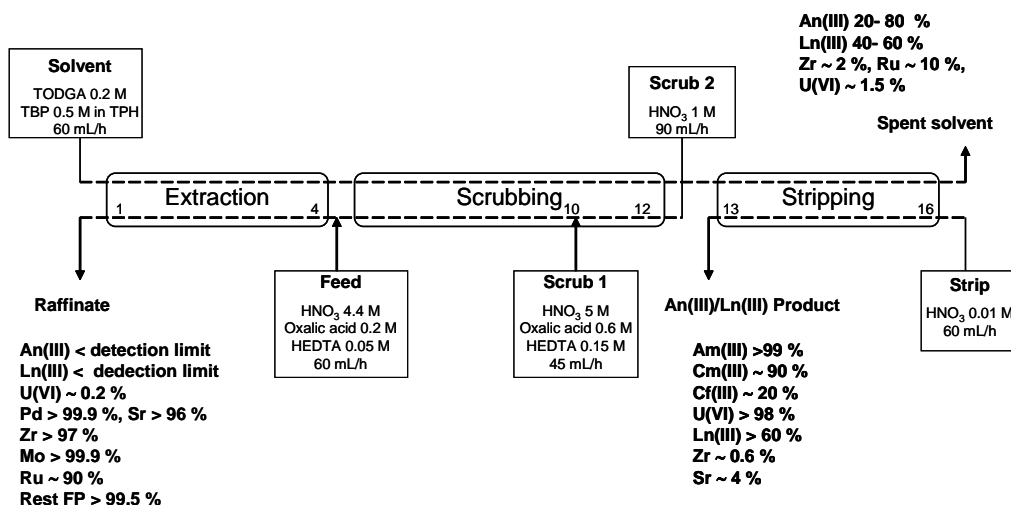


Abb. 4.26: Flussdiagramm eines 16-stufigen TODGA/TBP-Prozesses (getestet in Jülich) mit den wichtigsten Ergebnissen.

Die Ergebnisse des kontinuierlichen Testlaufs zeigten, dass die Actiniden Am(III), Cm(III), Cf(III) quantitativ extrahiert wurden. Die Rückextraktion verlief nicht wie gewünscht. Der Großteil der Lanthanide und ein Teil der Actiniden verblieben noch im beladenen Extraktionsmittel. Die experimentellen Konzentrationsprofile der An(III) und Ln(III) konnten gut für den Extraktions- und Waschteil (Stufen 1-12) simuliert werden. Die nachträgliche Modellierung der Rückextraktionsprofile ergab nur eine gute Übereinstimmung, wenn man deutlich kleinere Massentransferkoeffizienten annimmt. Obwohl hohe DFs zu den meisten Spaltprodukten erzielt wurden, wurden noch 4,2% Sr, 1,6% Zr und 10% Ru mitextrahiert. Auch hier konnte das Verhalten in den Waschstufen des Prozesses mit einer deutlich geringeren Transferkinetik simuliert und erklärt werden. Aus den Erkenntnissen des ersten Tests wurde ein zweites Flussdiagramm entwickelt, das in Abb. 4.27 gezeigt ist. Insbesondere wurde auf die langsame Rückextraktionskinetik der Actiniden(III), Lanthaniden(III) und der mitextrahierten Spaltprodukte Rücksicht genommen. Wie im ersten Test wurden wieder vier Extraktionsstufen verwendet. Um die Dekontamination der Spaltprodukte (Zr, Mo, Ru und Sr) gegenüber den Actiniden zu verbessern, wurde die Anzahl der Waschstufen erhöht. Weiterhin wurden die Flussraten erhöht und die Säurestärke im zweiten Waschteil erniedrigt. Letztere Maßnahme bewirkte auch einen niedrigeren Eintrag von HNO₃ in die Rückextraktionsbank, sodass die Prozessführung dort auch verbessert wurde. Der gespikete Test wurde im Juni 2006 in Jülich durchgeführt. Die wesentlichen Ergebnisse sind in Abb. 4.27 zusammengefasst [MOD 25].

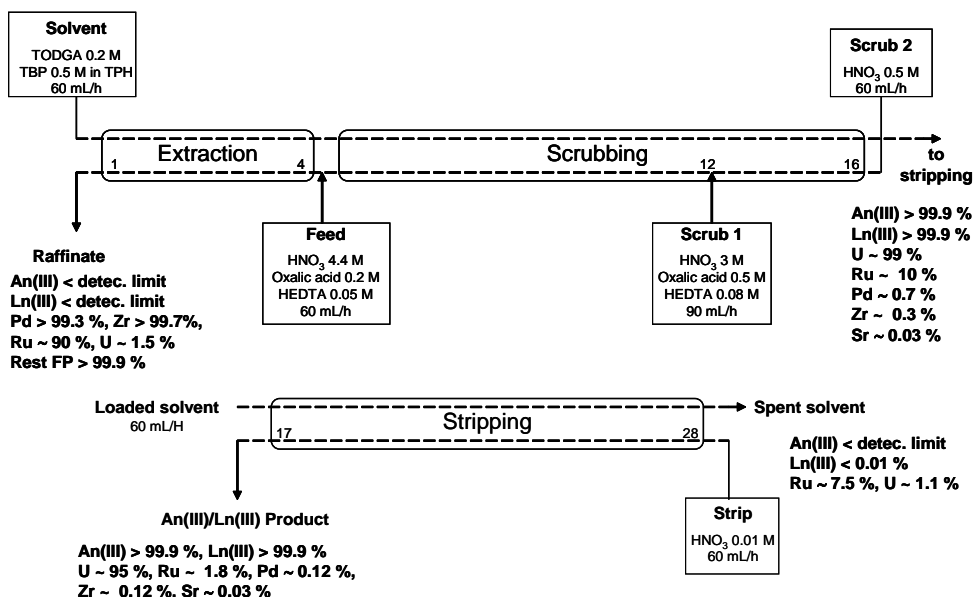


Abb. 4.27: Flussdiagramm des 28-stufigen TODGA/TBP-Prozesses (getestet in Jülich) mit den wichtigsten Ergebnissen.

Der heiße Testlauf erfolgte im November 2006 im ITU [MOD 27, MOD 37]. Die Ergebnisse beider Tests sind sehr ähnlich und können wie folgt zusammengefasst werden. Dank der hohen Affinität des Extraktionsmittels wurden Actiniden(III) und Lanthaniden(III) extrem gut extrahiert; im Raffinat befanden sich die Konzentrationen beider Elementgruppen nach den Tests unter der Nachweisgrenze. Die Ergebnisse der Rückextraktion ergaben im gespikten Test, dass 12 Stufen für das Strippen der An(III) und Ln(III) ausreichend sind (Abb. 4.28). Im Extraktionsmittel (spent solvent) konnten keine An(III) und nur 0,01% Ln(III) gefunden werden.

Die Rückextraktion im heißen Test war auch sehr erfolgreich und bereits nach 8 Stufen erreichten die Konzentrationen die Nachweisgrenze (Abb. 4.29). Die Extraktion der Problemnuklide Sr, Zr, Mo und Pd wurde effizient in beiden Testläufen verhindert, dank der Komplexierungsmittel Oxalsäure und HEDTA, sowie der Säurekonzentrationseinstellung in den Waschstufen. Ru zeigte ein eigenartiges Verhalten in beiden Prozessläufen. Im gespikten Test wurden 10% (18% im heißen Test) mitextrahiert und ca. 7,5% (17% im heißen Test) verblieben im Extraktionsmittel. Das An(III)/Ln(III)-produkt war in beiden kontinuierlichen Versuchen sehr rein und enthielt weniger als 0,1% Sr, Zr, Pd jedoch 1,8% (1%, heißer Test) Ru. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das Extraktionsmittel, bestehend aus TODGA und TBP in einem aliphatischen Lösungsmittel hervorragend zur Actinidenabtrennung aus einer Prozesslösung, die viele Spaltprodukte enthält, geeignet ist. Dies konnte mit einer synthetischen sowie einem echten PUREX-Raffinat mit einem optimierten Flussdiagramm demonstriert werden.

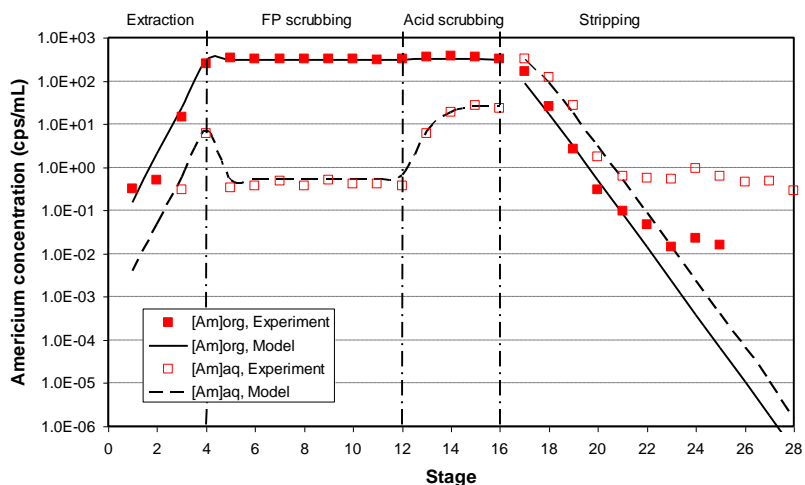


Abb. 4.28: Vergleich zwischen simulierten und experimentellen Am(III)-Konzentrationsprofilen im TODGA/TBP-Test.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das Extraktionsmittel, bestehend aus TODGA und TBP in einem aliphatischen Lösungsmittel hervorragend zur Actinidenabtrennung aus einer Prozesslösung, die viele Spaltprodukte enthält, geeignet ist. Dies konnte mit einer synthetischen sowie einem echten PUREX-Raffinat mit einem optimierten Flussdiagramm demonstriert werden.

Das wesentliche Ziel (> 99.9% Actinidenabtrennung) und eine hohe Spaltproduktdekontamination wurden erreicht. Die erzielten Ergebnisse sind mit dem in Frankreich und in der EU weiterentwickelten DIAMEX-Verfahren vergleichbar [MOD 55, MOD 37]. Da TODGA im Vergleich zum DMDOHEMA deutlich höhere An(III) + Ln(III)-Verteilungskoeffizienten besitzt, ist folglich die Extraktion deutlich effizienter. Allerdings geht dies zu Lasten eines komplizierten Waschteils und einer mehrstufigen Rückextraktion. Weiterhin ist zu erwähnen, dass im TODGA/TBP-Prozess mehr wässriger Abfall (Raffinat, 3.5-fache Verdünnung des Feeds) im Vergleich zum DIAMEX-Prozess (2-fache Verdünnung des Feeds) anfällt. Auch die Säurestärke des An(III)/Ln(III)-Produktes unterscheidet sich signifikant für eine nachfolgende An(III)/Ln(III)-Trennung. Abhängig vom verwendeten Extraktionsmittel kann die Säurestärke allerdings leicht eingestellt werden. Das Verhalten von Ruthenium sollte in beiden Prozessen (TODGA und DIAMEX) insbesondere bei der Regeneration des Extraktionsmittels noch weiter untersucht werden.

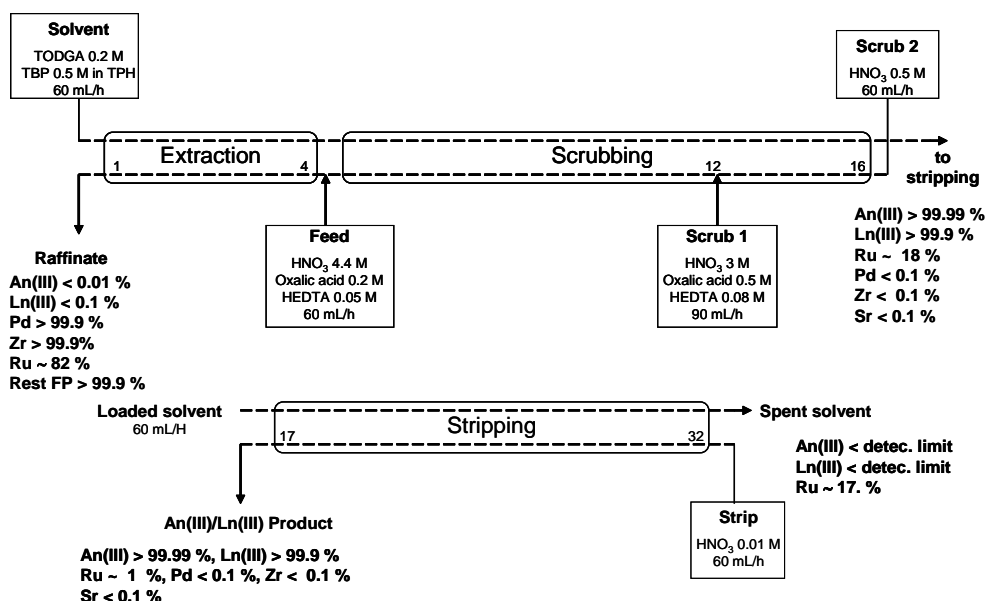


Abb. 4.29: Flussdiagramm des 32-stufigen TODGA/TBP-Prozesses (getestet in Karlsruhe, ITU) mit den wichtigsten Ergebnissen.

4.3 Selektive Actiniden(III)/Lanthaniden(III)-Trennung

4.3.1 Einleitung

Die größte wissenschaftliche Herausforderung beim Partitioning stellt die selektive Trennung der dreiwertigen Actiniden (Americium und Curium) von den chemisch sehr ähnlichen Lanthaniden (Spaltprodukte) mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion dar. Es sind zwar in den letzten Jahren Extraktionsmittel mit hoher Selektivität entwickelt worden, diese sind aber noch unzulänglich hinsichtlich ihrer-Prozesstauglichkeit (wie z.B. chemische und radiolytische Stabilität).

Neben den N-donorhaltigen selektiven Extraktionsmittel haben insbesondere in den letzten 20 Jahren die schwefelhaltigen Extraktionsmittel großes Interesse erfahren. Auf die Arbeiten zur Weiterentwicklung von N-donorhaltigen Extraktionsmitteln (z.B. CyMe₄BTBP) wird in diesem Kapitel nicht näher eingegangen. Hier sei auf die bereits in der Fachliteratur publizierten Arbeiten von Modolo et al. verwiesen, die im Wesentlichen gemeinsam mit Partnern im Rahmen von EU-Projekten erzielt wurden (vergleiche Kap.9.2). In diesem Kapitel werden die eigenen Untersuchungen zur Entwicklung von hochselektiven Extraktionsmittel auf Basis von Dithiophosphinsäuren dargestellt. Ausgehend von Untersuchungen mit kommerziell erhältlichen Dithiophosphinsäuren (Cyanex 301) wurden neue vielversprechende Verbindungen hergestellt und systematisch auf ihr Potential zur An(III)/Ln(III)-Trennung untersucht. Neben Grundlagenuntersuchungen, die zum besseren Verständnis des Extraktionsmechanismus dienen, wurden insbesondere-Prozessorientierte Studien durchgeführt.

4.3.2 Cyanex 301

Die Extraktion von Am(III) und Eu(III) aus 1 mol/L NaNO₃ mit 12,5 Gew.% kommerziellem Cyanex 272, 302 und 301 in n-Dodekan sind in Abb. 4.30 dargestellt. Man erkennt, dass mit zunehmendem pH-Wert die Verteilungskoeffizienten von Am und Eu zunehmen. Mit den Extraktionsmitteln Cyanex 301 und 302 wird Eu(III) im pH-Bereich zwischen 0,5 und 3 geringfügig besser als Am(III) extrahiert. Die Am(III)/Eu(III) Abtrennfaktoren liegen bei etwa 0,5. Cyanex 272 zeigt eine deutliche Selektivität gegenüber Eu mit einem Am(III)/Eu(III)-Abtrennfaktor von 0,14 bei pH = 2,89. Das Extraktionsverhalten von Cyanex 301 in Gegenwart von Makromengen Eu ist im Folgenden untersucht worden. Die Eu-Konzentrationen der wässrigen Lösungen wurden zwischen 0,0001 und 0,3 mol/L Eu(III) variiert. Die Ionenstärke wurde zur Vergleichbarkeit der Messergebnisse, durch Zugabe von Natriumnitrat konstant gehalten. Wie man Abb. 4.31 entnehmen kann, genügt bereits eine Eu-Konzentration von 0,01 mol/L, um mit Cyanex 301 oberhalb von pH = 3 eine deutliche höhere Selektivität gegenüber Am(III) zu erzielen. Bei höheren Eu-Konzentrationen erfolgt eine Trennung schon bei kleineren pH-Werten.

Wie aus Abb. 4.31 ersichtlich ist, nehmen die Am(III)/Eu(III)-Abtrennfaktoren mit zunehmenden pH-Werten signifikant zu und erreichen Werte von über 1.000 bei $\text{pH} > 4$. Mit Cyanex 302, der Monothiophosphinsäure konnten keine Trennungen, selbst bei Europium(III)-Konzentrationen von 0.1 mol/L erzielt werden.

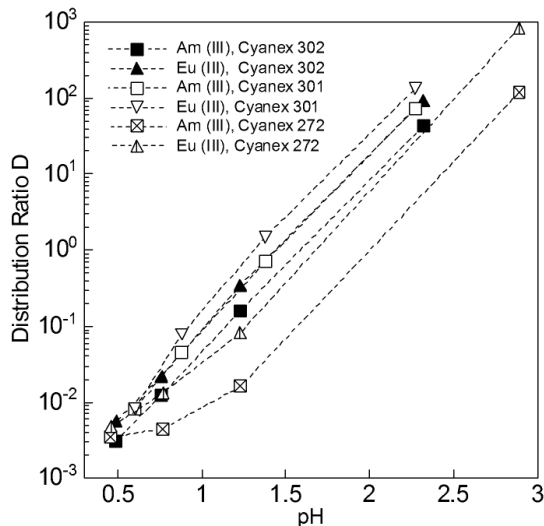


Abb. 4.30: Die Extraktion von Am(III) und Eu(III) mit kommerziellem Cyanex 272, 301 und 302 (12,5% in n-Dodekan) aus 1 mol/L NaNO_3 .

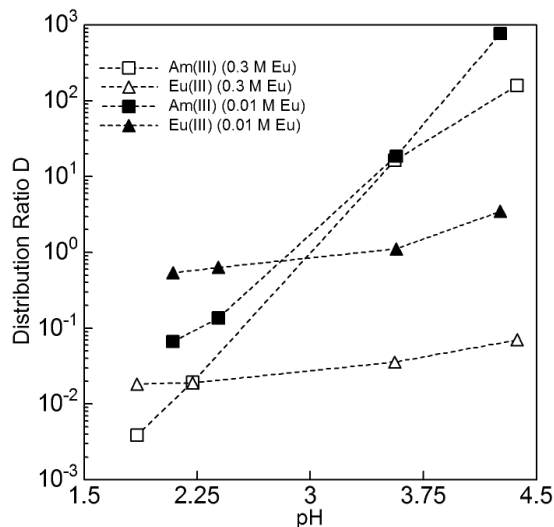


Abb. 4.31: Extraktion von Am(III) und Eu(III) mit 12,5 Gew.% Cyanex 301 in n-Dodekan. Effekt von Makromengen Eu(III). Die wässrige Phase bestand aus $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ (0,01 bzw. 0,3 mol/L), Gesamtnitrat 1 mol/L, ^{241}Am und ^{152}Eu Tracer.

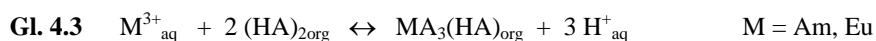
Diese Ergebnisse mit Cyanex 301 verdeutlichen, dass offensichtlich saure Verunreinigungen im kommerziellen Produkt vorliegen, die stark die Extraktion beeinflussen und nur durch hohe Konzentrationen an Eu(III) maskiert werden können. Musikas et al. [144] machte eine ähnliche Beobachtung in seinen Extraktionsstudien mit Bis(2-ethylhexyl)dithiophosphorsäure (HDEHDTP) als Extraktionsmittel, in denen eine signifikante Am/Eu Trennung nur mit Makromengen Eu (0,05 mol/L) erfolgte. Die durch Oxidation gebildete Bis(2-ethylhexyl)monothiophosphorsäure konnte ebenfalls mit Makromengen Eu(III) komplexiert werden.

Die ³¹P-NMR Analysen zeigen, dass Cyanex 301 aus 78,7% der Dithiophosphinsäure R₂PS(SH), 8,8% Trialkylphosphinsulfid R₃PS, 9,9% unbekannte Verbindungen und 2,6% der Monothiophosphinsäure R₂PS(OH) (R = 2,4,4-trimethylpentyl) zusammengesetzt ist. Wie die Extraktionsversuche mit Cyanex 302 zeigen, wird sogar Europium(III) besser als Americium(III) extrahiert (Abb. 4.31). Daher sind geringste Verunreinigungen der Monothiophosphinsäure im Cyanex 301 zu maskieren oder durch Aufreinigung zu entfernen.

Anschließend wurden Extraktionsstudien mit gereinigtem Cyanex 301 (>99,9%) durchgeführt. Das über das NH₄-Salz gereinigte Cyanex 301, ist im Gegensatz zum stark nach SO₂, H₂S riechendem viskosen Ausgangsprodukt bei Raumtemperatur fest und nahezu geruchlos. Die Extraktionsversuche wurden mit 0,5 mol/L Cyanex 301 in n-Dodekan durchgeführt. Als wässrige Phase wurde auch eine 1 molare NaNO₃-Lösung verwendet. Erste Extraktionsversuche ergaben einen sehr hohen Abtrennfaktor von über 5000. Bei einem pH-Wert von 3,3 betragen die Verteilungskoeffizienten D_{Am} und D_{Eu} 11,2 bzw. 0,0022. Somit konnten die von Zhu et al. [165] publizierten Ergebnisse erstmals von Modolo et al. [MOD 40] reproduziert werden. Durch Alterung des Extraktionsmittels wurde eine oxidative Zersetzung beobachtet und es zeigte sich, dass der Reinheitsgrad von Cyanex 301 einen erheblichen Einfluss auf die Actiniden(III)/Lanthaniden Trennung hat, insbesondere wenn man geringe Am(III)- und Eu(III)-Konzentrationen (< 10⁻⁵ mol/l) einsetzt. Unglücklicherweise können Prozesstaugliche Am-Verteilungskoeffizienten nur bei einem pH-Wert > 3 erzielt werden. Da die Verteilungskoeffizienten stark vom pH-Wert abhängen, muss dieser während der Trennung kontrolliert bzw. durch einen Puffer stabilisiert werden.

4.3.3 Entwicklung von aromatischen Dithiophosphinsäuren

Auf Grundlage der positiven Trennversuche mit Cyanex 301 beschäftigten wir uns in Jülich intensiver mit dieser Stoffklasse zur Actiniden(III)/Lanthaniden(III)-Trennung. Nach Zhu et al. [165] wird für die Extraktion von Am(III) und Eu(III) mit Cyanex 301 (HA) folgender Extraktionsmechanismus vorgeschlagen.



Aus Gl. 4.3 entnimmt man, dass das Extraktionsgleichgewicht auch von der Säurestärke der Dithiophosphinsäure (HA) abhängt. Modolo et al. [MOD 42, MOD 43] gelang es, die beiden Trimethylpentyl-Ketten des Cyanex 301 durch azidere aromatische Substituenten zu ersetzen. Wie im Experimentalteil (vgl. Kap. 4.1.1) beschrieben, konnten verschiedene aromatische Dithiophosphinsäuren in hoher Reinheit hergestellt werden. Im Gegensatz zu Cyanex 301 lösen sich die aromatischen Dithiophosphinsäuren nicht gut in unpolaren Lösungsmitteln wie z.B. n-Dodekan, gut jedoch in aromatischen Lösungsmitteln wie z.B. Toluol oder tert.- Butylbenzol.

Die ersten Extraktionsuntersuchungen mit 0,5 mol/L $(C_6H_5)_2PS(SH)$ in Toluol aus 1 mol/L $NaNO_3$ Lösung (Gleichgewichts pH = 1,6) zeigten keine Extraktion von Am(III) und Eu(III) ($D_{Am, Eu} < 10^{-4}$). Nach Zugabe von TBP als Synergist erfolgte allerdings eine selektive Am(III) Extraktion.

Die Extraktionsergebnisse von Bisphenyl-, Bis(4-Chlorphenyl)- und Bis(4-Fluorphenyl)dithiophosphinsäure und TBP als Synergist aus 0,01 bis 0,4 mol/L HNO_3 sind in Abb. 4.32 dargestellt. Man erkennt, dass die Extraktionskoeffizienten von Am(III) und auch von Eu(III) in der Reihenfolge $(C_6H_4)_2PS(SH) < (F-C_6H_5)_2PS(SH) < (Cl-C_6H_4)_2PS(SH)$ stark ansteigen. Jedoch nimmt die Selektivität im untersuchten Säurebereich in der gleichen Reihenfolge wieder ab mit Am/Eu Abtrennfaktoren von 230 -280, 41 -57 und 28 -31. Dies deutet darauf hin, dass durch den Einbau noch stärker elektronenziehender Gruppen (z.B. NO_2) die Affinität erhöht werden sollte, aber auf Kosten der Selektivität.

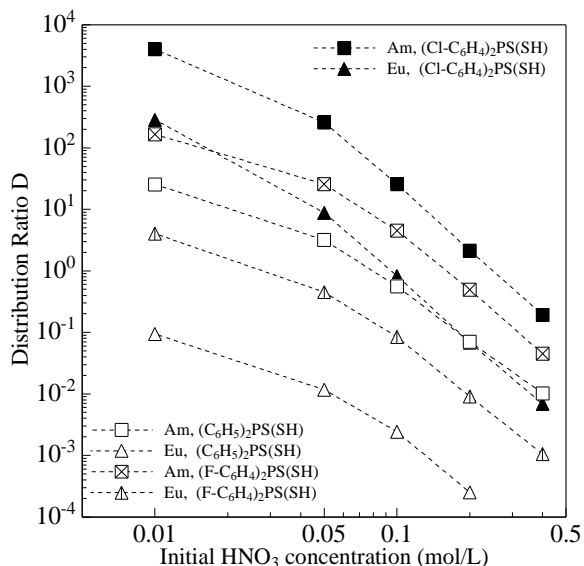


Abb. 4.32: Die Extraktion von Am(III) und Eu(III) mit verschiedenen Dithiophosphinsäuren (0,5 mol/L) + 0.25 mol/L TBP in Toluol aus HNO_3 .

Mit Hilfe der synergistischen Kombination aus $(\text{ClC}_6\text{H}_4)_2\text{PS}(\text{SH})$ und Trioctylphosphinoxid (TOPO) wurden noch bessere Extraktionsergebnisse erzielt. Ähnliche Ergebnisse lieferte Tributylphosphinoxid (TBPO). Wie man aus Abb. 4.33 entnehmen kann, nehmen die Am(III) Verteilungskoeffizienten im Vergleich zu TBP um ca. 2 Größenordnungen (z.B. D_{Am} , TOPO = 152 bzw. D_{Am} , TBP = 2 bei 0,2 M HNO_3) zu, bei vergleichbaren Am/Eu-Abtrennfaktoren von ca. 30. Vergleicht man die Extraktion von Am(III) und Eu(III) nur mit TOPO als alleiniges Extraktionsmittel, einem typischen „hard donor“ Liganden, der nicht zwischen den als „hard“ eingestuften Actiniden(III) und Lanthaniden(III) diskriminieren kann, so wird der synergistische Effekt noch deutlicher (Abb. 4.33). Bei Säurekonzentrationen $< 0,6$ mol/L HNO_3 nimmt D_{Am} (Gemisch) zu und D_{Eu} (Gemisch) ab, im Vergleich zu $D_{\text{Am,Eu}}$ (TOPO). Dagegen beobachtet man bei Säurekonzentrationen $> 0,6$ mol/L, dass der Am(III)-Verteilungskoeffizient vergleichbar ist und der des Eu(III) (Gemisch) deutlich abnimmt, so dass eine Trennung stattfindet. Der Einfluss der Liganden- und der Synergistenkonzentration auf die Selektivität ist in Abb. 4.34 dargestellt.

Man erkennt, dass mit zunehmender Extraktionsmittelkonzentration bei konst. [TOPO] die Abtrennfaktoren steigen. Eine Abnahme der TOPO Konzentration bei konst. $[(\text{Cl-C}_6\text{H}_4)_2\text{PS}(\text{SH})]$ bewirkt auch höhere Trennfaktoren, allerdings nehmen die Verteilungskoeffizienten von Am und Eu auch wieder ab. Die Erfahrungen zeigen, dass die besten Trennergebnisse mit Ligandenkonzentrationen zwischen 0,3 – 0,6 mol/L und Synergistenkonzentrationen zwischen 0,15 und 0,25 mol/L erzielt werden.

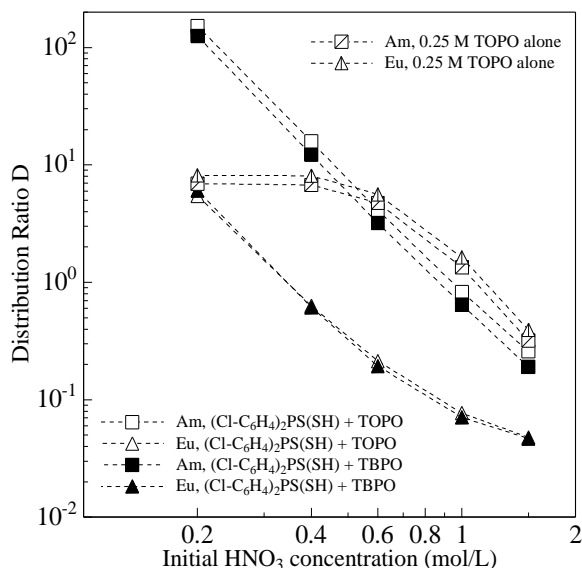


Abb. 4.33: Die Extraktion von Am(III) und Eu(III) mit 0,5 mol/L $(\text{ClC}_6\text{H}_4)_2\text{PS}(\text{SH})$ + 0,25 mol/L TOPO oder TBPO in Toluol aus HNO_3 . Der Vergleich mit 0,25 mol/L TOPO in Toluol.

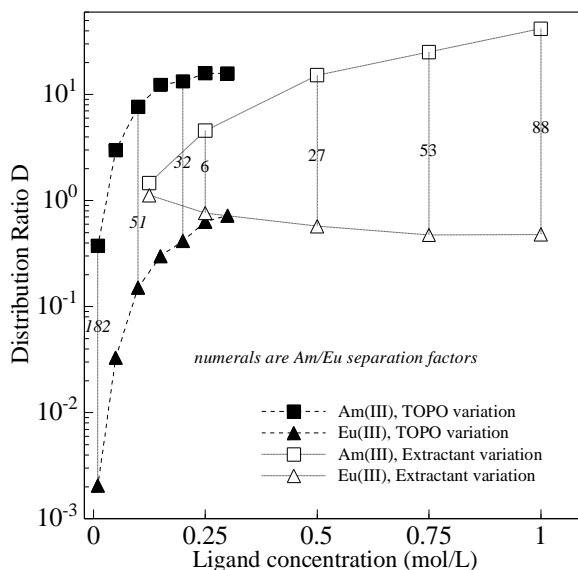
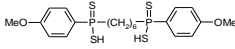
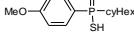
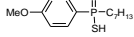
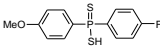
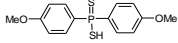
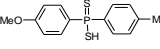
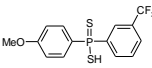
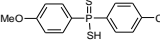
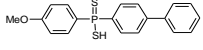
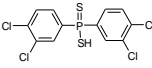
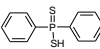
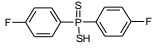
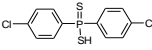


Abb. 4.34: Der Einfluss der Liganden- und TOPO Konzentration auf die Extraktion von Am(III) und Eu(III) aus 0,4 mol/L HNO₃. Bei der (ClC₆H₄)₂PS(SH) Variation betrug [TOPO] = 0,25 mol/L. Bei der TOPO Variation betrug [(ClC₆H₄)₂PS(SH)] = 0,5 mol/L.

4.3.3.1 Einfluss der Ligandenstruktur

Im Rahmen der Dissertation von Nabet [248] wurden im Jülicher Institut zahlreiche symmetrische und asymmetrische Dithiophosphinsäuren synthetisiert. Zur Evaluierung ihrer Extraktionseigenschaften erfolgten vergleichende Untersuchungen mit TOPO (Exp. A) und TBP (Exp. B) als Ko-Extraktionsmittel (Synergist). Die Ergebnisse in Tab. 4.7 zeigen, dass im TOPO System mit halogensubstituierten Dithiophosphinsäuren deutlich höhere Abtrennfaktoren als z.B. mit Methoxy(-OCH₃)-Gruppen erzielt werden. Bei einer HNO₃-Konzentration von 0,2 mol/L werden Abtrennfaktoren zwischen 5 und 33 erreicht. Die Verteilungskoeffizienten sind bei allen Verbindungen größer als 3 und liegen somit in einem Bereich, der sie für einen technischen Einsatz interessant macht. Wie man aus Tab. 4.7 entnehmen kann, zeigt (Cl₂Ph)₂PSSH die höchste Affinität gegenüber Am(III) ($D_{Am} = 350$). Im TBP System zeigt sich ein anderes Bild. Hier zeigen Liganden mit stark elektronenziehenden Gruppen eine geringere Selektivität. Wie bereits oben festgestellt worden ist, können im TBP System deutlich höhere Abtrennfaktoren im Vergleich zum TOPO System erzielt werden, allerdings nur bei niedrigen Säurekonzentration von etwa 0,01 mol/L HNO₃. Es wurden auch Dithiophosphinsäuren synthetisiert, die neben einem aromatischen auch einen aliphatischen Substituenten an der PSSH-Gruppe enthielten. Hier wurden durchweg kleine Verteilungskoeffizienten und eine geringe Selektivität gemessen. Chemische Analysen zeigten, dass diese Verbindungen (ähnlich wie das Cyanex 301) nicht besonders stabil sind und zur Oxidation neigen. Daher sind die Messwerte auch mit einer großen Unsicherheit behaftet [248].

Tab. 4.7: Die Extraktion von Am(III) und Eu(III) mit verschiedenen Dithiophosphinsäuren und TBP bzw. TOPO als Synergist.

No	Ligand	Exp. A			Exp. B		
		D_{Am}	D_{Eu}	$SF_{Am/Eu}$	D_{Am}	D_{Eu}	$SF_{Am/Eu}$
1		0,18	0,26	0,7	9,77	77,5	0,13
2		0,23	0,31	0,74	2,36	14,2	0,2
3		2,24	1,43	1,6	2,32	2,89	0,8
4		19,2	4,82	4	31,4	24,2	1,3
5		26,1	2,71	9,6	3,66	0,1	38,6
6		28,7	2,89	9,9	14,0	0,03	412,1
7		24,9	1,92	12,9	241	16,8	14,4
8		33,7	2,3	14,6	66,1	4,02	16,5
9		35,1	2,04	17,2	41,2	0,29	142,5
10		349	17,8	19,7	1885	1905	1
11		86,8	3,64	23,9	21,0	0,06	355,4
12		90,6	3,41	26,6	183	3,47	52,8
13		116	3,49	33,3	733	192	3,8
Exp. A	Organische Phase: 0,5 mol/L Ligand + 0,25 mol/L TOPO in Toluol Wässrige Phase: 0,2 mol/L HNO ₃ + 0,001 mol/L Eu + ²⁴¹ Am, ¹⁵² Eu tracer						
Exp. B	Organische Phase: 0,5 mol/L Ligand + 0,25 mol/L TBP in Toluol Wässrige Phase: 0,01 mol/L HNO ₃ + 0,001 mol/L Eu, + ²⁴¹ Am, ¹⁵² Eu tracer						

4.3.3.2 Einfluss des Synergisten

In diesem Kapitel wurde systematisch der Einfluss des Synergisten studiert. Es wurden Synergisten aus der Familie der Trialkylphosphate (RO)₃PO und der Trialkylphosphinoxide R₃PO untersucht. Die Ergebnisse in Tab. 4.8 zeigen, dass mit zunehmender Kettenlänge der Reste an den Phosphaten die Selektivität stark zunimmt, wobei die Verteilungskoeffizienten des Am(III) (D_{Am} zwischen 0,5 und 1,6) nahezu konstant bleiben. Mit Trisethylhexylphosphat (TEHP) werden sogar Am/Eu-Abtrennfaktoren von über 1.000 erzielt. Das aromatische Phosphat (TPhP) zeigt dagegen keine Extraktion und bei Trimethylphosphat (TMP) ist vermutlich die erhöhte Wasserlöslichkeit für die geringen Verteilungskoeffizienten verantwortlich.

Im Falle der Phosphate ist es also von Vorteil, den Alkylrest mit sterisch anspruchsvollen Gruppen zu modifizieren. Der Zusammenhang zwischen Selektivität und "sterischer Effekt" in Bezug auf den Mechanismus wird noch im Kapitel 4.3.4 diskutiert.

Tab. 4.8: Einfluss verschiedener Phosphate (A) und Phosphinoxide (B) als Synergist bei der Extraktion von Am(III) und Eu(III) mit $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$ aus 0,2 mol/L HNO_3 .

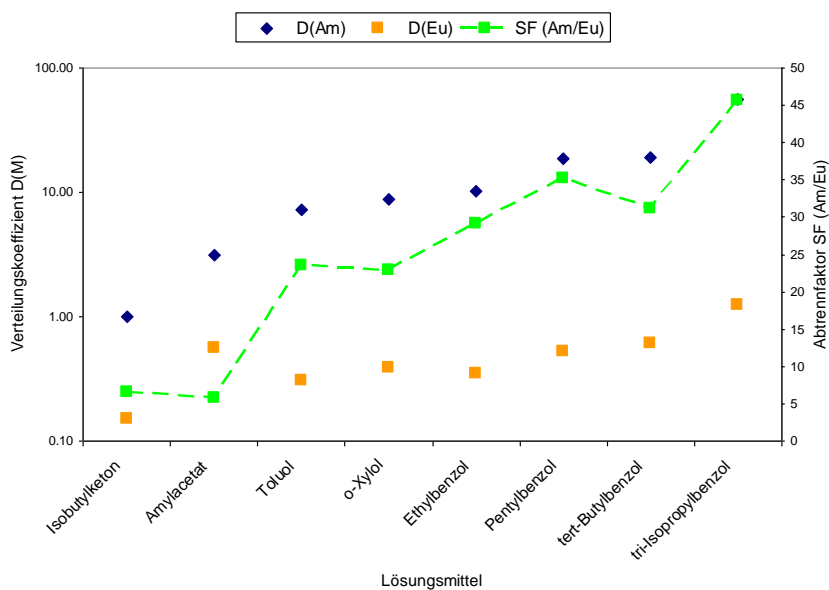
Organische Phase: 0.5 mol/L $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$ 1 + 0.25 mol/L Synergist in Toluol
 Wässrige Phase: 0.2 mol/L HNO_3 + 0.001 mol/L Eu, + ^{241}Am , ^{152}Eu Tracer

Synergist (A)	Struktur	$D_{\text{Am(III)}}$	$D_{\text{Eu(III)}}$	$SF_{\text{Am/Eu}}$
TPhP Triphenylphosphat		0,002	0,0002	10,0
TMP Trimethylphosphat		0,005	0,0004	13
TAP Triallylphosphat		0,477	0,015	32
TBP Tributylphosphat		1,21	0,031	39
THP Trihexylphosphat		1,59	0,033	48
TOP Trioctylphosphat		1,06	0,0015	707
TEHP Tris(2-ethyl)hexylphosphat		1,280	0,0012	1056

Synergist (B)	Struktur	$D_{\text{Am(III)}}$	$D_{\text{Eu(III)}}$	$SF_{\text{Am/Eu}}$
TPhPO Triphenylphosphinoxid		69,5	1,8	39
TMPO Trimethylphosphinoxid		0,008	0,0003	27
TBPO Tributylphosphinoxid		76,5	4,13	19
TCHPO Tricyclohexylphosphinoxid		4,7	0,47	10
TOPO Trioctylphosphinoxid		144	4,4	33
Cyanex925 1-[Bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinoyl]-oktan		1,73	0,069	25

Im Gegensatz zu den Phosphaten erzielt man bei den Phosphinoxiden bei weitem nicht so große Effekte in Bezug auf die Selektivität, wenn man die Größe der Reste variiert. Die Abtrennfaktoren bewegen sich alle im Bereich zwischen 10 und 40. Offensichtlich sind nicht nur sterische Effekte von Belang, sondern auch die elektronischen Eigenschaften des Synergisten und insbesondere die Ladungsverteilung am Sauerstoff-Donor. Der signifikanteste Unterschied zwischen Phosphaten und Phosphinoxiden liegt darin, dass letztere eine deutlich höhere Affinität in der synergistischen Mischung zeigen. Die Verteilungskoeffizienten sind um 2 Größenordnungen größer als mit Phosphaten bei gleicher Säurestärke.

Der Einfluss des Lösungsmittels ist auch untersucht worden (Abb. 4.35). Bei der Extraktion von 0,5 mol/L (ClPh)₂PSSH mit 0,25 mol/L TOPO aus HNO₃ erkennt man, dass mit zunehmender Größe des aromatischen Lösungsmittels die Selektivität erhöht wird. Nach der Interpretation von Ionova et al. [MOD 50] besteht hier ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Am/Eu Selektivität und der Polarisierbarkeit des Lösungsmittels. Daher erwartet man bei Lösungsmittel mit großem Volumen und verzweigten Strukturen eine hohe Selektivität.



Organische Phase: 0,5 mol/L (ClPh)₂PSSH + 0,25 mol/L TOPO in Toluol
 Wässrige Phase: 0,2 mol/L HNO₃ + 0,001 mol/L Eu, + ²⁴¹Am, ¹⁵²Eu Tracer

Abb. 4.35: Einfluss des Lösungsmittel auf die Extraktion von Am(III) und Eu(III) mit 0,5 mol/L (ClPh)₂PSSH und 0,25 mol/L TOPO aus 0,2 mol/L HNO₃.

4.3.4 Mechanismus der Actiniden(III)/Lanthaniden(III) Trennung mit Hilfe von Dithiophosphinsäuren

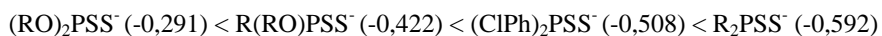
4.3.4.1 Quantenchemische ab-initio Berechnungen

In Kooperation mit der CEA Marcoule [MOD 15] wurde im Rahmen einer theoretischen Studie versucht einen Zusammenhang zwischen der Struktur des Liganden und dessen Extraktionseigenschaften zu finden. In der obigen Tab. 4.8 sind die experimentellen Extraktionsdaten von 13 Liganden mit TOPO und TBP als Synergist zusammengefasst, die für die Interpretation herangezogen wurden. Bei der CEA wurden quantenchemische ab-initio Berechnungen mit der Gaussian 98 Software an einer Silicon Graphics Workstation durchgeführt. Diese Arbeit ist eine Fortführung einer vorangegangenen theoretischen Studie, aus der weitere Einzelheiten zu entnehmen sind [MOD 50]. Für jede Ligandenstruktur wurde eine Geometrieoptimierung im Vakuum durchgeführt und anschließend wurden folgende elektronische Parameter berechnet:

- Mullikenladungen am Phosphor- und Schwefelatom und an der funktionellen PSS⁻Gruppe und
- die Energien der HOMO und LUMO Orbitale.

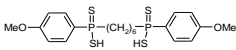
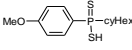
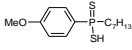
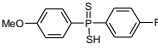
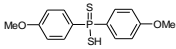
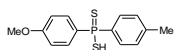
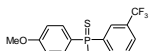
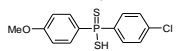
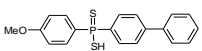
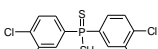
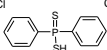
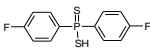
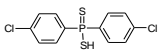
Die Ergebnisse sind in Tab. 4.9 zusammengefasst. Für jeden berechneten Parameter wurde versucht eine Korrelation zwischen den experimentellen Daten D_{Am} , D_{Eu} und $SF_{Am/Eu}$ zu finden. Es wurde kein Zusammenhang zwischen den Orbitalparametern und den experimentellen Ergebnissen gefunden. Es besteht jedoch eine relativ gute Korrelation zwischen den Am und Eu Verteilungskoeffizienten $D_{M(III)}$ (unter beiden Bedingungen A und B) und der PSS⁻ Ladung: je weniger negativ die Ladung an der PSS⁻Gruppe ist (Basizität nimmt ab), desto größer werden die Verteilungskoeffizienten für Am(III) und Eu(III).

Die Basizität (Weichheit) einer Base ist verbunden mit der Fähigkeit bindende Elektronen abzugeben. Der basische Charakter von sauren S-basierenden Extraktionsmitteln kann nach Ionova et al. [MOD 50] wie folgt eingestuft werden, wobei der in Klammern gezeigte Wert der effektiven Ladung an der PSS⁻-Gruppe entspricht:



Die Weichheit der PSS⁻- Gruppe hängt also im Wesentlichen von den Substituenten am Phosphor des Liganden ab. Die Sauerstoffatome in der RO Gruppe verringern die Elektronendichte am Schwefel Atom, welches sich in einer sinkenden Basizität (Weichheit oder engl. softness) am Schwefel äußert.

Tab. 4.9: Berechnete Parameter für verschiedene Liganden (vergleiche Tab. 4.8)

Ligand	Atomic Charges (a.u.)			Energy of MO (a.u.)		$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ (kcal/mol)
	P	S _{average}	PSS ⁻	HOMO	LUMO	
	0,756	-0,677	-0,599	-0,0897	0,2900	238,3
	0,738	-0,651	-0,564	-0,1468	0,2447	245,6
	0,743	-0,655	-0,567	-0,1481	0,2399	243,5
	0,734	-0,635	-0,535	-0,1554	0,2312	242,6
	0,738	-0,644	-0,549	-0,1515	0,2361	243,2
	0,736	-0,639	-0,542	-0,1497	0,2313	239,1
	0,731	-0,624	-0,518	-0,1620	0,2096	233,2
	0,732	-0,629	-0,526	-0,1585	0,2173	235,8
	0,734	-0,634	-0,535	-0,1536	0,1920	216,8
	0,726	-0,602	-0,477	-0,1796	0,1854	229,0
	0,736	-0,635	-0,534	-0,1514	0,2267	237,2
	0,734	-0,630	-0,526	-0,1617	0,2237	241,9
	0,730	-0,619	-0,507	-0,1677	0,2035	232,9

Nach dieser Klassifikation ist der Schwefel im Cyanex 301 (R₂PSSH) weicher als im (ClPh)₂PSSH und der des letzten Liganden weicher als im (Cl₂Ph)₂PSSH. Unter Berücksichtigung der experimentellen Befunde kann man der Dithiophosphinsäure eine andere Rolle als dem Synergist zuordnen. Um die Verteilungskoeffizienten zu erhöhen, sollte die Donor Fähigkeit (Basizität) des Liganden (z.B. (Cl₂Ph)₂PSSH besser als (ClPh)₂PSSH) so niedrig wie möglich und die des Synergisten (z.B. TOPO besser als TBP) so hoch wie möglich sein. Allerdings sollte ein Kompromiss gefunden werden zwischen hohen Verteilungskoeffizienten und hohen Abtrennfaktoren, also einem Synergisten, der intermediäre Donor-Eigenschaften besitzt, wie z.B. TBP, im Gegensatz zu TOPO mit einem hohen Donor-Vermögen. Wie bereits oben erwähnt, zeigen die meisten Liganden in der synergistischen Mischung mit den Phosphaten eine deutlich höhere Am(III)/Eu(III)-Selektivität als mit Phosphinoxiden.

Betrachtet man die innere Koordinationssphäre des extrahierten Metall-Ions, so könnte man annehmen, dass z.B. TOPO aufgrund der starken TOPO-Metall Wechselwirkung, den M-S Abstand zwischen Metall und den Schwefelatomen der Dithiophosphinsäure vergrößert und dadurch die M-S Bindung schwächt. Dagegen besitzt TBP schwächere Donor-Eigenschaften, so dass der M-S Bindungsabstand zum S-Donor des Liganden kürzer bzw. gestärkt wird. In der Fachliteratur wird verbreitet angenommen, dass die Selektivität mit dem kovalenten Charakter der M-S Bindung zusammenhängt und dass die größere räumliche Verteilung der 5f Actiniden(III)-Orbitale im Vergleich zu den 4f Ln(III)-Orbitalen eine größere Überlappung mit dem weicheren Schwefel der Dithiophosphinsäuren erlaubt.

Bei der Extraktion von Am(III) und Eu(III) mit $(CIPh)_2PSSH$ zeigen die verschiedenen Phosphate und Phosphinoxide (vergleiche Tab. 4.8) unterschiedliche Effekte:

- starker synergistischer Effekt: (TOPO, TBPO, Cyanex 925 und TPhPO)
- mittlerer synergistischer Effekt: (TBP, THP, TOP, TEHP und TAP)
- schwacher synergistischer Effekt: (TPhP und TMP)

Hierbei bedeutet ein starker synergistischer Effekt, dass mit Hilfe des Synergisten die Verteilungskoeffizienten von Am und Eu im Vergleich zum freien Extraktionsmittel stark vergrößert werden. An dieser Stelle wird noch keine Aussage über die Selektivität getroffen. Ein schwacher Synergist bewirkt keinen großen Effekt. In der Gruppe (mittlerer synergistischer Effekt) zeigen alle Phosphate unter den gleichen Extraktionsbedingungen nahezu identische Am-Verteilungskoeffizienten, jedoch ist für das TEHP ein besonders hoher Am/Eu-Abtrennfaktor zu beobachten. Offensichtlich bewirkt die sterisch anspruchsvolle Alkoxygruppe im TEHP sogar einen antagonistischen Effekt für Eu(III), weil die Eu(III)-Verteilungskoeffizienten sehr niedrig sind. Hier wird deutlich, dass mit Hilfe einer sterischen Hinderung eine große Wirkung bei der selektiven Extraktion möglich ist. Aufgrund dieser Eigenschaften wurde das System $(CIPh)_2PSSH$ + Trisethylhexylphosphat (TEHP) im nächsten Kapitel näher untersucht.

4.3.4.2 Das synergistische System $(CIPh)_2PSSH$ + Trisethylhexylphosphat (TEHP)

In diesem Kapitel wird das Extraktionsverhalten von Am(III), Cm(III) und aller Lanthaniden (Ausnahme Pm) aus HNO_3 mit Hilfe von $(CIPh)_2PSSH$ + Trisethylhexylphosphat (TEHP) studiert. Mit dem Verfahren der „Slope Analyse“ sollen Informationen über die Stöchiometrie der beteiligten Komponenten im untersuchten System ermittelt werden. Dadurch ist man in der Lage die Extraktionsgleichgewichte zu formulieren und die entsprechenden Extraktionskonstanten zu berechnen. Über die Gleichgewichtskonstante sind auch thermodynamische Größen wie G, H und S zugänglich.

Die Fragen, die sich hier stellen sind:

1. Welche Stöchiometrie haben die An(III) und Ln(III) Komplexe?
2. Ist der Synergist direkt am Komplex beteiligt?
3. Gibt es bestimmte Bedingungen wie etwa die Säurestärke, Temperatur, die für die selektive Extraktion besonders günstig sind?
4. Geben die strukturellen oder die thermodynamischen Daten einen Hinweis über die Herkunft der hohen An(III)/Ln(III)-Selektivität?

Das Prinzip der Slope-Analyse [248] beruht darauf, dass man die Verteilungskoeffizienten misst und dabei einen Parameter variiert (z.B. pH-Wert), während die anderen Parameter (z.B. [(CIPh)₂PSSH], [TEHP], Ionenstärke) konstant gehalten werden. Aus der log-log Darstellung (Abb. 4.36) der Verteilungskoeffizienten gegen z.B. den pH-Wert lässt sich aus der Steigung der Geraden die Anzahl der freigesetzten Protonen ermitteln. Die experimentellen Bedingungen und die Ergebnisse der Slope-Analyse sind in Tab. 4.10 zusammengefasst.

Tab. 4.10: Bedingungen der Extraktionsversuche und Übersicht der ermittelten Steigungen aus den Slope Analysen [248].

log $D_{(M^{3+})}$ gegen	pH _{equilibrium}		log [ligand] _{mono}		log [ligand] _{total}		log [TEHP]	
Konstante Bedingungen	[Ligand] = 0,5 mol/L [TEHP] = 0,25 mol/L $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$		[HNO ₃] = 0,1 mol/L [TEHP] = 0,25 mol/L $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$		[HNO ₃] = 0,1 mol/L [TEHP] = 0,25 mol/L $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$		[HNO ₃] = 0,1 mol/L [Ligand] = 0,5 mol/L $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$	
Bereich	0,22 – 1,36		0,05 – 0,8 mol/L		0,05 – 0,8 mol/L		0,05 – 1 mol/L	
M(III)	Slope	R^2	Slope	R^2	Slope	R^2	Slope	R^2
Y ³⁺	2,83	0,9916	2,61	0,9888	1,78	0,9888	2,79	0,9646
La ³⁺	3,05	0,9798	3,25	0,9855	2,22	0,9855	1,56	0,9774
Ce ³⁺	3,05	0,9829	3,18	0,9896	2,17	0,9735	1,52	0,9702
Pr ³⁺	2,99	0,9818	3,16	0,9891	2,16	0,9891	1,60	0,9829
Nd ³⁺	3,04	0,9902	2,97	0,9931	2,03	0,9931	1,92	0,9954
Sm ³⁺	2,77	0,9911	2,60	0,9937	1,77	0,9937	2,44	0,9830
Eu ³⁺	2,79	0,9909	2,57	0,9916	1,76	0,9916	2,68	0,9778
Gd ³⁺	2,88	0,9899	2,63	0,9910	1,80	0,9910	2,91	0,9809
Tb ³⁺	2,83	0,9885	2,61	0,9900	1,78	0,9900	2,84	0,9780
Dy ³⁺	2,88	0,9901	2,61	0,9913	1,78	0,9913	2,84	0,9740
Ho ³⁺	2,89	0,9904	2,59	0,9905	1,76	0,9905	2,84	0,9702
Er ³⁺	2,82	0,9911	2,57	0,9919	1,75	0,9919	2,73	0,9596
Yb ³⁺	2,65	0,9911	2,57	0,9918	1,71	0,9918	2,78	0,9716
Lu ³⁺	2,63	0,9911	2,55	0,9891	1,71	0,9891	3,13	0,9933
Am ³⁺	3,08	0,9782	3,18	0,9735	2,17	0,9735	1,53	0,9205
Cm ³⁺	3,10	0,9879	3,10	0,9754	2,11	0,9753	1,44	0,9566

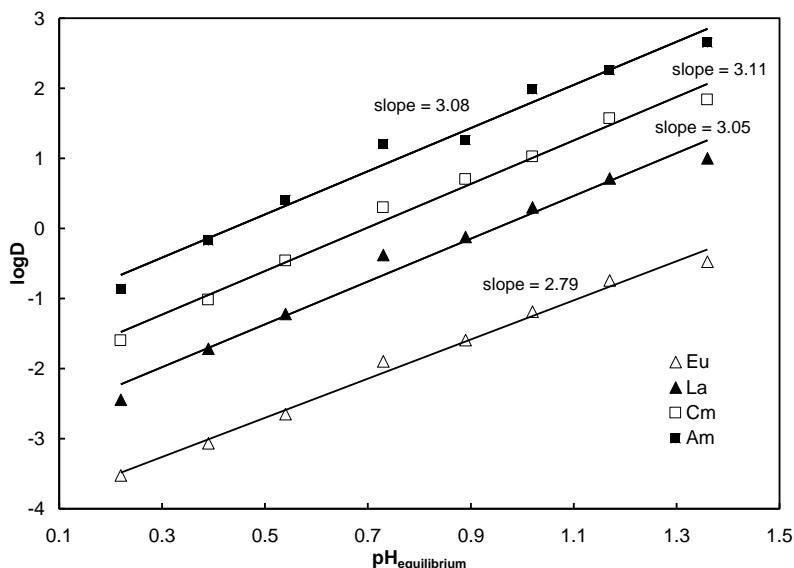


Abb. 4.36: Graphische Darstellung von $\log D_M$ in Abhängigkeit vom pH, mit $M = \text{Eu, La, Cm}$ und Am .

Bei konstanter Extraktionsmittel- und TEHP-Konzentration werden aus $\log D$ gegen pH für die Actiniden Am(III) und Cm(III) Steigungen von 3,1 und für die Lanthaniden Steigungen zwischen 2,65 und 3,05 ermittelt, sodass man annehmen kann, dass drei Protonen bei der Extraktion freigesetzt werden. In Abb. 4.36 ist beispielsweise die pH -Abhängigkeit der Extraktion von Am, Cm, La und Eu dargestellt.

Die Analyse von $\log D$ gegen $\log [\text{TEHP}]$ bei konstantem pH und konst. Ligandenkonzentration (Abb. 4.37) zeigt jedoch große Unterschiede bei den Actiniden(III) und Lanthaniden(III). Für Am(III) , Cm(III) , La(III) , Ce(III) und Pr(III) findet man eine Steigung von etwa 1,5, für Nd(III) 1,9, und für die anderen Ln(III) werden Steigungen von 2,4 – 3,1 ermittelt. Diese Beobachtung korreliert auch sehr schön mit den Am/Ln(III) Abtrennfaktoren, die in der letzten Spalte von Tab. 4.11 dargestellt sind. Die Lanthaniden $\text{Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu}$, und Y mit einer Steigung von 2,4 - 3,1 in der $\log D$ gegen $\log [\text{TEHP}]$ Darstellung besitzen sehr hohe Abtrennfaktoren bis zu 4.000. Dagegen besitzen die leichteren Lanthaniden mit Steigungen von 1,6 relativ geringe Abtrennfaktoren.

Diese Resultate zeigen, dass der Synergist aktiv an der Komplexbildung beteiligt ist. Ansonsten hätten wir Verteilungskoeffizienten gefunden, die nicht von der Konzentration des Synergisten abhängig sind. Offensichtlich ist die im Extraktionskomplex vorhandene Anzahl von Synergisten für diese hohe Selektivität verantwortlich und mit einer sterischen Hinderung zu erklären.

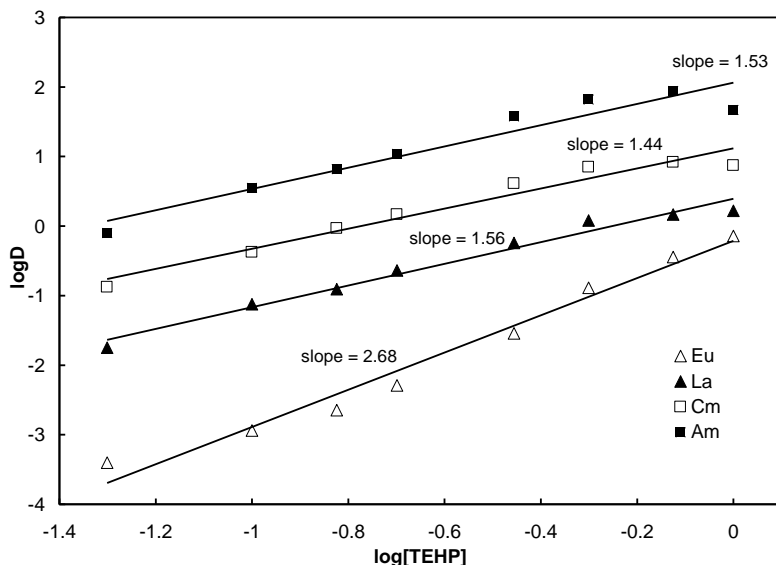
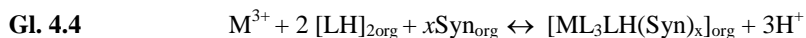
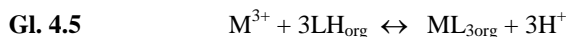


Abb. 4.37: Graphische Darstellung von $\log D_M$ in Abhängigkeit von $\log [\text{TEHP}]$, mit $M = \text{Eu}, \text{La}, \text{Cm}$ und Am .

Die Abhängigkeit von $\log D$ zu $\log [\text{ligand}]_{\text{total}}$ bei konstantem pH und konstanter TEHP-Konzentration (Abb. 4.38) ergibt für alle dreiwertigen Elemente Steigungen zwischen 1,7 und 2,2. Da diese nicht mit der pH Abhängigkeit von etwa 3 korreliert, kann aus den bisher vorliegenden Ergebnissen geschlossen werden, dass der Ligand vermutlich dimer vorliegt, sodass folgendes Extraktionsgleichgewicht angenommen werden kann.



Die 1:4 (M:L) Stöchiometrie steht auch im Einklang mit Studien anderer Autoren [165][168], die ähnliche Beobachtungen mit Cyanex 301 machten. Jensen et al. [249] findet auch in der Slope Analyse ($\log D$ gegen $\log [\text{ligand}]$) eine Steigung von 2 unter Berücksichtigung der gesamten Ligandenkonzentration. Nachdem die Autoren aber die monomere Ligandenkonzentration mit Hilfe von Aggregationskonstanten korrelierten, erhielten sie eine Steigung von 3 und folgerten daraus folgenden Mechanismus, der mit EXAFS-Strukturstudien noch untermauert wurde [250]:



Bisher sind wir also davon ausgegangen, dass die Dithiophosphinsäure $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$ im Lösungsmittel ausschließlich als Dimer vorliegt. Dies steht auch im Einklang mit den Ergebnissen anderer Autoren.

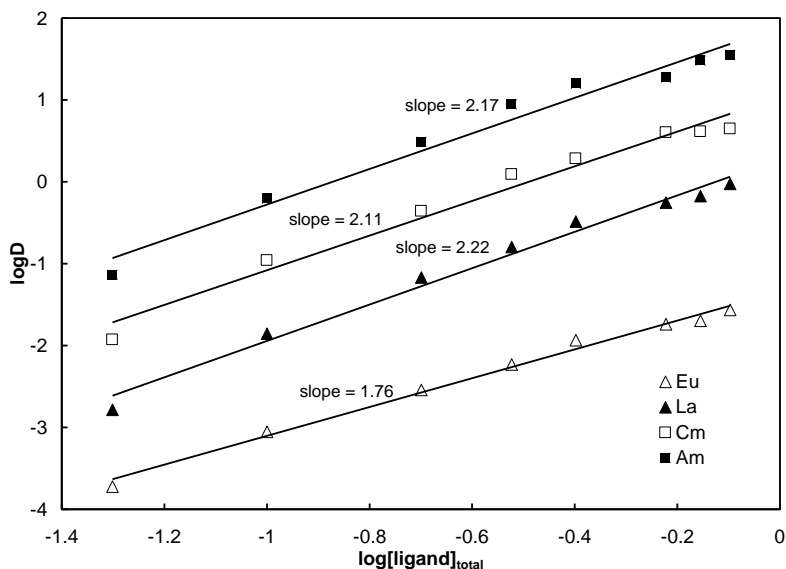


Abb. 4.38: Graphische Darstellung von $\log D_M$ in Abhängigkeit von $\log [\text{ligand}]_{\text{total}}$, mit $M = \text{Eu, La, Cm}$ und Am .

Daher sind wir in Jülich der Frage nachgegangen, ob $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$ im untersuchten Konzentrationsbereich auch Monomer bzw. aus einer Mischung verschiedener Aggregate, die sich konzentrations- und lösemittelabhängig bilden, vorlag. Daher wurde das Aggregationsverhalten von $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$ mittels $^1\text{H-NMR}$ genauer untersucht [248].

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum liefert der Wasserstoff der SH-Gruppe ein charakteristisches Signal, dessen Lage bzw. Struktur sich bei Aggregatbildungen ändern sollte. Variiert man die $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$ -Konzentration stellt man fest, dass mit steigender Konzentration der SH-Peak zum Tieffeld verschoben wird. In Anlehnung an Arbeiten von Jensen et al. [249] kann man über das Massenwirkungsgesetz die Gleichgewichtskonstante K_n für die Oligomerenbildung, folgendermaßen formulieren:

$$\text{Gl. 4.6} \quad K_n = \frac{[(\text{CIPh})_2\text{PSSH}]_n}{[(\text{CIPh})_2\text{PSSH}]^n}$$

Die Gesamtkonzentration an $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$ setzt sich aus den jeweiligen Einzelkonzentrationen des Monomers und Oligomers zusammen.

$$\text{Gl. 4.7} \quad [(\text{CIPh})_2\text{PSSH}]_{\text{total}} = [(\text{CIPh})_2\text{PSSH}] + n[(\text{CIPh})_2\text{PSSH}]_n$$

Definiert man die entsprechenden Molenbrüche für das Monomer bzw. Oligomer erhält man:

$$\text{Gl. 4.8} \quad x_{\text{mono}} = \frac{[(CIPh)_2PSSH]}{[(CIPh)_2PSSH]_{\text{total}}} \quad \text{und} \quad x_n = \frac{n[\{(CIPh)_2PSSH\}_n]}{[(CIPh)_2PSSH]_{\text{total}}}$$

Zwischen den Molenbrüchen und der chemischen Verschiebung gilt folgender Zusammenhang:

$$\text{Gl. 4.9} \quad \delta_{\text{beob}} = x_{\text{mono}}\delta_{\text{mono}} + nx_n\delta_n$$

mit δ_{mono} = chemische Verschiebung von SH des Monomers in ppm,

δ_n = chem. Verschiebung von SH des Oligomers in ppm und

δ_{beob} = gemessene chemische Verschiebung des SH in ppm.

Durch Kombination von Gl. 4.8 und Gl. 4.9 erhält man:

$$\text{Gl. 4.10} \quad \delta_{\text{beob}} = \frac{[(CIPh)_2PSSH]}{[(CIPh)_2PSSH]_{\text{total}}}\delta_{\text{mono}} + \frac{n[\{(CIPh)_2PSSH\}_n]}{[(CIPh)_2PSSH]_{\text{total}}}\delta_n$$

Durch Kombination mit Gl. 4.6 erhält man folgenden Zusammenhang:

$$\text{Gl. 4.11} \quad \log[(CIPh)_2PSSH]_{\text{total}}(\delta_{\text{beob}} - \delta_{\text{mono}}) = n \log[(CIPh)_2PSSH]_{\text{total}}(\delta_n - \delta_{\text{beob}}) + \log nK_n - (n-1) \log(\delta_n - \delta_{\text{mono}})$$

Die chemische Verschiebung des Monomers kann über eine Extrapolation von δ_{beob} mit der Annahme der unendlichen Verdünnung ermittelt werden: Man erhält ein δ_{mono} von ca. 0,71 ppm (Schnittpunkt mit der y-Achse; Abb. 4.39). Aus Gl. 4.11 geht hervor, dass es einen linearen Zusammenhang zwischen $\log[(CIPh)_2PSSH]_{\text{total}}(\delta_{\text{beob}} - \delta_{\text{mono}})$ und $n \log[(CIPh)_2PSSH]_{\text{total}}$ gibt. Über eine Steigungsanalyse kann n ermittelt werden und somit eine Aussage gemacht werden, ob neben der monomeren Spezies auch Dimere, Trimere oder Aggregate höhere Ordnungen vorliegen.

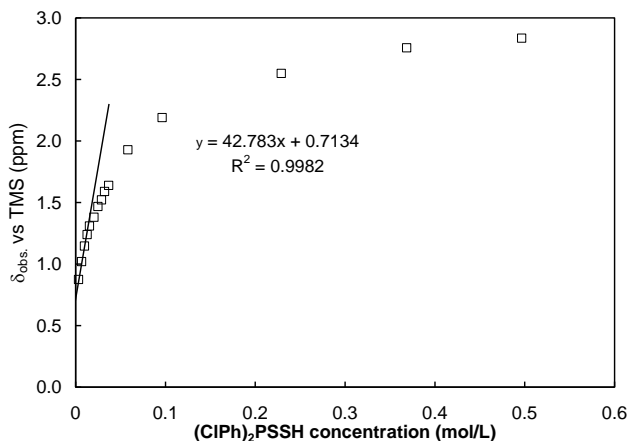
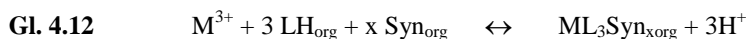


Abb. 4.39: Chemische Verschiebung des PS-H Protons in Abhängigkeit von der Ligandenkonzentration.

Zur Ermittlung der Aggregationszahl n wurde eine limitierte Steigungsanalyse durchgeführt, dabei ergibt sich für n ein Wert von zwei. Somit existiert in dem untersuchten Konzentrationsbereich, mit Toluol als Lösungsmittel, neben der monomeren Spezies, eine dimere Form von $(CIPh)_2PSSH$. Mit der Kenntnis von n und δ_{mono} kann die Dimerisierungskonstante K_2 und die chemische Verschiebung des Dimers δ_2 aus Gl. 4.11 berechnet werden: $\delta_2 = 3,644$ ppm und $K_2 = 9,37 \text{ mol}^{-1}\text{L}$

Somit sind alle Parameter der Gl. 4.11 bekannt und die entsprechende Konzentrationsverteilung der monomeren und dimeren Spezies kann berechnet werden. Führt man nun erneut eine Slope Analyse durch und setzt anstatt der Gesamtkonzentration an $(CIPh)_2PSSH$, die tatsächliche Konzentration der monomeren Spezies ein, so ergeben sich folgende Resultate, die exemplarisch in der Abb. 4.40 dargestellt sind. In der $\log D$ gegen $\log [\text{ligand}]_{\text{monomer}}$ Auftragung findet man durchweg Steigungen von drei. Die ursprüngliche Annahme der Ligand liege ausschließlich dimer vor und reagiere gemäß Zhu [165] nach Gl. 4.4 muss daher revidiert werden. Vielmehr kann unter Berücksichtigung der Komplexbildungsbeteiligung des Synergisten folgendes Reaktionsgleichgewicht formuliert werden [248]:



mit $x = 1$ für Am und Cm

und $x = 2$ für La, Ce, Pr, Nd und Sm

und $x = 3$ für Y, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb und Lu

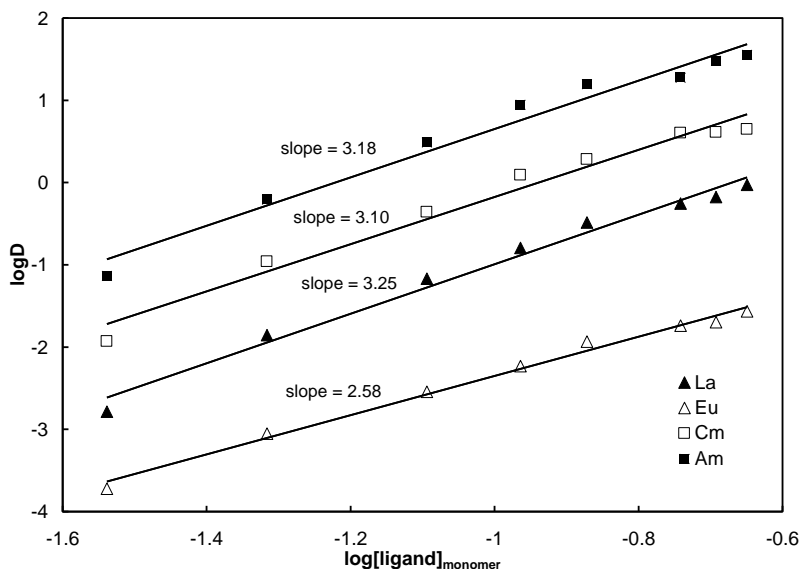


Abb. 4.40: Graphische Darstellung von $\log D_M$ in Abhängigkeit von $\log [\text{ligand}]_{\text{monomer}}$, mit $M = \text{Eu, La, Cm und Am}$.

Dieses Ergebnis steht auch im Einklang mit Studien von Jensen et al. [249], der ebenfalls das Aggregationsverhalten der Dithiophosphinsäure Cyanex 301 berücksichtigt hat. Eine tabellarische Zusammenfassung aller Ergebnisse aus der „Slope Analyse“ findet man in Tab. 4.10. Weiterhin wurden Extraktionen in Abhängigkeit von der Temperatur (10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 und 45 °C) durchgeführt, um mit Hilfe des van't Hoff'schen Gesetzes, sowie der Gibbs-Helmholtz Gleichung (Gl. 4.13 + Gl. 4.14) die thermodynamischen Größen ΔH^0 , ΔS^0 , ΔG^0 und $\log K_{\text{ex}}$ (vergleiche Tab. 4.11) nach folgenden Gleichungen zu bestimmen.

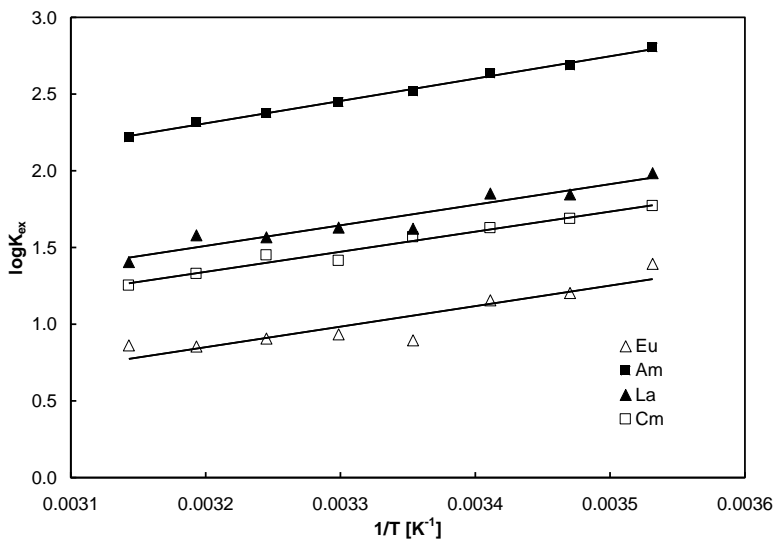
Gl. 4.13 van't Hoff:
$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

Gl. 4.14 Gibbs-Helmholtz Gleichung:
$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0$$

Kombination von Gl. 4.13 und Gl. 4.14 ergibt:

Gl. 4.15
$$\log K_{\text{ex}} = \frac{-\Delta H^0}{2,303R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{2,303R}$$

Trägt man $\log K$ gegen $1/T$ auf, erhält man aus der Steigung ΔH^0 und aus dem Schnittpunkt mit der y-Achse ΔS^0 (Abb. 4.41). Die Daten in Tab. 4.11 und Abb. 4.42 zeigen, dass die Extraktionen von Am(III), Cm(III) und der Lanthaniden(III) alle exotherm sind. Erstaunlich sind die im Vergleich zu Am(III) und Cm(III) noch negativeren ΔH^0 Werte bei den schweren Lanthaniden (Gd - Lu). Da diese aber auch sehr hohe $T\Delta S^0$ Werte (50 - 75 kJmol⁻¹) besitzen, scheint die Entropie die treibende Kraft bei der Extraktion zu sein, weil diese der Enthalpie entgegenwirkt.



Organische Phase: 0,4 mol/L (CIPh)₂PSSH + 0,15 mol/L TEHP in *tert.* Butylbenzol

Wässrige Phase: 0,1 mol/L HNO₃ + 0,9 mol/L NaNO₃ (*I* = 1 mol/L), ²⁴¹Am, ²⁴⁴Cm, and ¹⁵²Eu, und 0,001 mol/L Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, and Lu. *T* = 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 und 45 °C.

Abb. 4.41: Graphische Darstellung der Temperaturabhängigkeit (*1/T*) von $\log K_{\text{ex}}$, mit *M* = Am, Cm, Eu, und La.

Tab. 4.11: Aus der Slope-Analyse berechnete thermodynamische Größen und die entsprechend gemessenen Abtrennfaktoren. Berechnung gilt für *T* = 25 °C, [(CIPh)₂PSSH]_{monomer} = 0,134 mol/L, [TEHP] = 0,15 mol/L, [HNO₃] = 0,1 mol/L, *tert.* Butylbenzol als Lösungsmittel.

<i>M</i> (III)	ΔH^0 [kJ mol ⁻¹]	ΔS^0 [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	ΔG^0 [kJ mol ⁻¹]	$-T\Delta S^0$ [kJ mol ⁻¹]	$\Delta(\Delta G^0)_{\text{Am/M}}$ [kJ mol ⁻¹]	$SF_{\text{Am/M}}$ (<i>D</i> _{Am} = 5.8)
Y	-56,4	-177,5	-3,5	52,9	-10,9	3394
La	-25,7	-53,3	-9,8	15,9	-4,7	47
Ce	-35,6	-84,4	-10,5	25,1	-4,0	36
Pr	-24,9	-53,4	-9,0	15,9	-5,5	73
Nd	-22,3	-61,6	-3,9	18,4	-10,6	339
Sm	-22,5	-67,9	-2,2	20,2	-12,3	1370
Eu	-25,6	-65,8	-6,0	19,6	-8,4	2146
Gd	-67,0	-214,7	-3,1	64,0	-11,4	3975
Tb	-56,8	-176,5	-4,2	52,6	-10,2	2499
Dy	-56,4	-178,1	-3,4	53,1	-11,1	2684
Ho	-59,0	-187,4	-3,2	55,8	-11,3	3165
Er	-56,1	-178,6	-2,9	53,2	-11,6	3282
Yb	-47,6	-150,1	-2,9	44,7	-11,6	3565
Lu	-42,1	-130,9	-3,1	39,0	-11,4	3309
Am	-27,9	-45,1	-14,5	13,5	0,0	1
Cm	-25,1	-54,6	-8,8	16,3	-5,7	8

Die Differenzen der freien Energie ΔG^0 der Extraktion von Americium und der anderen dreiwertige Elemente $\Delta(\Delta G)_{\text{Am(III)/Me(III)}}$ korrelieren signifikant mit den Am(III)/Me(III)-Abtrennfaktoren (letzte Spalte in Tab. 4.11). Auch der im Extraktionssystem beobachtete hohe Am/Cm-Abtrennfaktor von 8 spiegelt sich wieder im $\Delta(\Delta G)_{\text{Am(III)/Cm(III)}}$ Wert von $-5,7 \text{ kJmol}^{-1}$. Bei den Lanthaniden beobachtet man mit zunehmendem Am/Ln-Abtrennfaktor eine Abnahme der $\Delta(\Delta G)$ -Werte. Folgende Erkenntnisse können aus den Ergebnissen gefolgert werden: Für alle M(III)-Ionen scheint die Triebkraft der Extraktion die Enthalpie zu sein, und die Entropie wirkt ihr entgegen. Eine sehr erstaunliche Entropie-Enthalpie Kompensation beobachtet man für die gesamte Lanthanidenserie (Abb. 4.42). Große Variationen in der Ln(III)-Extraktionsenthalpie werden durch einen entsprechend hohen Entropieterm ausgeglichen.

Die Am(III)/Ln(III)-Abtrennfaktoren sind sehr hoch (> 3000) für die meisten Ln(III), und erstaunlicherweise ist für die höhere Affinität zu Am(III) nicht die Enthalpie sondern die Entropie verantwortlich. Vergleicht man beispielsweise die Stöchiometrie eines Am(III)- und eines Eu(III)-Komplexes, so unterscheiden sich beide in der Anzahl der gebundenen Synergisten TEHP. Da Am(III) weniger TEHP als Eu(III) komplexiert, ist somit der durch die Entropieabnahme verursachte Energieanteil größer als bei Eu(III). Auch der hohe Am(III)/Cm(III)-Abtrennfaktor von 8 korreliert mit dem Entropieterm. Es scheint so, dass diese strukturellen Unterschiede, der Schlüssel für die Erklärung der hohen Selektivität des $(\text{ClPh})_2\text{PSSH/TEHP}$ -Systems ist.

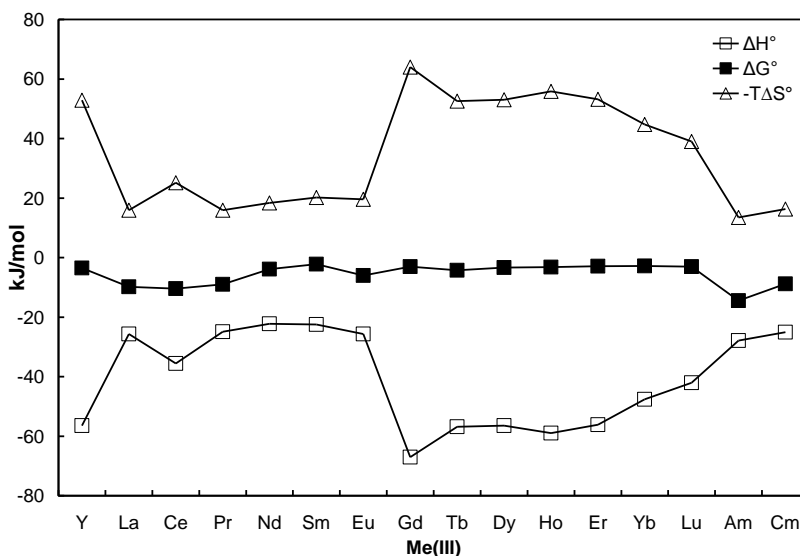


Abb. 4.42: Variation von ΔH^0 , $-T\Delta S^0$, ΔG^0 in der Lanthaniden(III)-Serie und der Vergleich mit Am(III), Cm(III). Die Extraktionsdaten können aus obiger Tabelle entnommen werden.

Mit Hilfe des Kraftfeldprogrammes MOMEK 97 wurden von Nabet [248] auch „Molecular Mechanics“ Rechnungen durchgeführt, um die Molekülstrukturen der mit Slope-Analyse ermittelten Am- und Eu-Komplexe zu berechnen. Als Synergisten wurden TEHP und zum Vergleich das sterisch weniger anspruchsvolle TMP (Trimethylphosphat) untersucht. Tab. 4.12 gibt einen Überblick über die berechneten Bindungsabstände und Spannungsenergien. Wie erwartet, sind die Spannungsenergien für die Eu-Komplexe größer als für die entsprechenden Am-Komplexe. Das sterisch besonders anspruchsvolle TEHP führt demgemäß zu einer stärkeren Verzerrung des Komplexes als das wesentlich kleinere TMP Molekül. Die Verzerrung des Komplexes erkennt man auch an den Bindungslängen, die bei den Eu-Komplexen stark variieren können. Des Weiteren bestätigt sich der im Vergleich zu Eu, kovalentere Bindungscharakter der M-S Bindung für das Am. Diese weisen in allen berechneten Komplexen einen kleineren Bindungsabstand als die entsprechenden Eu-Komplexe auf. Man erkennt auch, dass durch die Hinzunahme des Synergisten der Bindungsabstand M-S größer wird. Auch das war zu erwarten, da durch den elektronenziehenden Sauerstoff des Synergisten, die Elektronendichte am Metallatom verringert wird, und es dadurch zu einer Aufweitung der Metall-Schwefel-Bindung kommt. Diese Ergebnisse stehen somit in Einklang mit den Theorien von Ionova et al. [MOD 50]. In Abb. 4.43 sind die berechneten Molekülgeometrien dargestellt. Weitere Einzelheiten zu den Kraftfeldrechnungen und der Parametrisierung können der Doktorarbeit von Nabet [248] entnommen werden.

Tab. 4.12: Übersicht der berechneten Bindungsabstände mit $L = (\text{CIPh})_2\text{PSSH}$

Komplex	berechneter M-O Abstand [Å]	berechneter M-S Abstand [Å]	Spannungsenergie [kJ/mol]
AmL_3	-	2,73	5,15
EuL_3	-	2,78	4,67
$\text{AmL}_3(\text{TMP})_1$	2,26	2,76	151,68
$\text{EuL}_3(\text{TMP})_3$	2,53 - 2,80	2,81 - 2,84	428,19
$\text{AmL}_3(\text{TEHP})_1$	2,33	2,76	223,82
$\text{EuL}_3(\text{TEHP})_3$	2,55 - 2,96	2,85 - 2,89	586,77

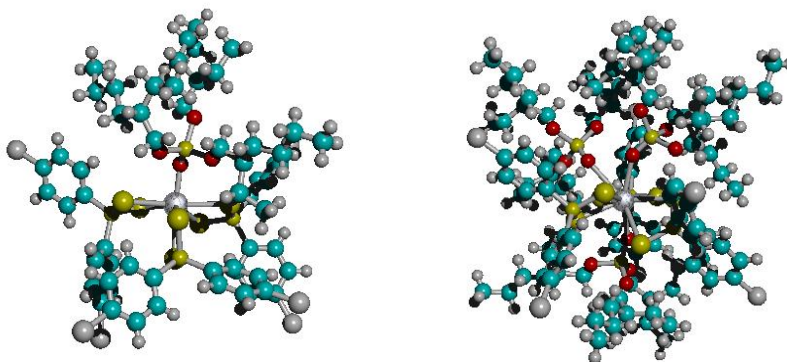


Abb. 4.43: Berechneter $\text{AmL}_3(\text{TEHP})_1$ (links) und berechneter $\text{EuL}_3(\text{TEHP})_3$ Komplex (rechts).[248]

Mit Hilfe der zeitaufgelösten Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS) sowie der Röntgenabsorptionsspektroskopie (EXAFS) wurden am Institut für nukleare Entsorgung des Forschungszentrums Karlsruhe weitere Informationen zur Struktur der Cm(III)- und Eu(III)-Komplexe von (ClPh)₂PSSH mit den Synergisten TBP, TOPO und TEHP erhalten [173].

Während die TRLFS-Informationen über die Art und Anzahl der vorliegenden Cm(III)- bzw. Eu(III)-Spezies sowie über deren Hydratationssphäre, d.h. die Anzahl der in der inneren Koordinationssphäre gebundenen Wassermoleküle liefert, lassen sich mit EXAFS interatomare Abstände bzw. die Art und Zahl der Nachbaratome bestimmen.

Die Strukturanalysen zeigen, dass sich die innere Koordinationssphären der Cm(III) und Eu(III) Komplexe signifikant unterscheiden. In allen Komplexen ist das (ClPh)₂PSSH als zweizähliger Ligand und das O-Donoratom des neutralen Synergisten an das Metall-Ion koordiniert. Der Vergleich der Cm(III) und Eu(III) Komplexe zeigt, dass Cm(III) bevorzugt am Schwefel des (ClPh)₂PSSH, wohingegen Eu(III) vorzugsweise am Sauerstoff des Synergisten gebunden ist.

Die TRLFS Studien unterstützen die These, dass kein Sauerstoff des Kristallwassers koordiniert ist. Die Untersuchungen zeigen, dass die hohe Cm/Eu-Selektivität der synergistischen (ClPh)₂PSSH-Systeme mit der stärkeren Wechselwirkung von Cm(III) mit (ClPh)₂PSSH korreliert und auf der anderen Seite eine schwächere Wechselwirkung des Synergisten für Cm(III) im Vergleich zu Eu(III) vorherrscht. Somit wird auch unsere These unterstützt, dass die Selektivität bei den synergistischen Systemen ihren Ursprung im strukturellen Unterschied der Komplexe hat. Dies unterscheidet sich allerdings mit kürzlich veröffentlichten EXAFS Ergebnissen von Jensen et al. [250], der keine strukturellen Unterschiede zwischen Cm(III)- und Eu(III)-Komplexe des Cyanex 301 (ohne Synergist) findet, obwohl eine sehr hohe Selektivität mit An(III)/Ln(III)-Abtrennfaktoren > 5.000 vorliegt.

4.3.5 Der ALINA-Prozess

Wie im Kapitel 3.4.6.2 bereits erwähnt ist mit Hilfe der synergistischen Mischung aus Bis(chlorphenyl)dithiophosphinsäure $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$ und TOPO ein Verfahren zur An(III)/Ln(III)-Trennung entwickelt worden.

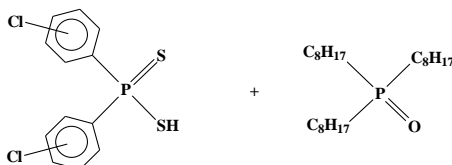


Abb. 4.44: Extraktionsmittelgemisch im ALINA-Prozess zur An(III)/Ln(III)-Trennung.

Das unter dem ALINA-Prozess bekannte Verfahren ermöglicht eine Trennung aus relativ stark salpetersaurer Lösung (0,5 – 1,0 M HNO_3), so dass z.B. eine aus dem DIAMEX-Verfahren erhaltene An(III) +Ln(III)-Produktlösung (0,3 - 0,5 mol/L HNO_3) ohne weitere Feed-Einstellung (z.B. durch Neutralisation oder Denitrierung) direkt eingesetzt werden kann. Die ersten ALINA-Tests zur An(III)/Ln(III)-Trennung wurden bereits 1998 von Modolo et al. [112] durchgeführt. Damals konnte erstmals eine An(III)/Ln(III)-Gruppentrennung bei einer Säurestärke von 0,5 mol/L HNO_3 demonstriert werden.

Im Folgenden werden die Ergebnisse eines ALINA-Prozesslaufes vorgestellt, welcher im Jahr 2000 mit Hilfe eines 24-stufigen Extraktionsschemas (Abb. 4.45) mit Zentrifugalextraktoren getestet wurde. Einzelheiten des Experiments sind in [MOD 46] beschrieben. Das Extraktionsmittel bestand aus einem Gemisch von 0,5 mol/L $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$ und 0,15 mol/L TOPO in tert. Butylbenzol/Isooktan (80:20) als Lösungsmittel. Das An(III)/Ln(III) Feed Simulat wurde durch Auflösen der entsprechenden Lanthanidennitrate in 0,5 mol/L HNO_3 hergestellt. Diese Lösung wurde anschließend mit den radioaktiven Nukliden ^{241}Am , ^{153}Gd , ^{152}Eu , ^{139}Ce und ^{244}Cm gespickt. Tab. 4.13 zeigt die Zusammensetzung des Feeds, welches einer An(III)/Ln(III) Produktlösung eines DIAMEX-Prozesses entspricht [114].

Das Ziel dieses Tests war die Trennung der dreiwertigen Elemente Am(III) und Cm(III) von den im Überschuss vorliegenden Lanthaniden. Es sollten hohe Dekontaminationsfaktoren (DF) zwischen den dreiwertigen Actiniden und Lanthaniden erzielt werden. Die Actinidenproduktlösung nach der Rückextraktion sollte weniger als 5 Massenprozent des Lanthanideninventars enthalten. Nach [32], entspricht dies der Obergrenze, die noch für die Transmutation von Actiniden z.B. in einem ADS-System tolerierbar ist.

Abb. 4.45 zeigt das Flusschema, das aus,

- 8 Stufen zur Extraktion von Am und Cm aus 0,5 mol/L HNO₃,
- 8 Waschstufen mit 1,0 mol/L HNO₃ zur Rück-Extraktion mitextrahierter Lanthaniden und
- 8 Stufen mit 1,5 mol/L HNO₃ für die Rück-Extraktion von Am und Cm aus der beladenen organischen Produktphase besteht.

Die-Prozessdekontaminationsfaktoren $DF_{Am/Ln}$ und $DF_{feed/raff}$ sind nach folgenden Gleichungen berechnet worden:

Gl. 4.16

$$DF_{Am/M(III)} = \frac{Q_{feed} \cdot C_{M(III) feed} \cdot C_{Am organic product(stag46)}}{Q_{organic phase} \cdot C_{Am feed} \cdot C_{M(III) organic product(stag46)}}$$

Gl. 4.17

$$DF_{feed/raff} = \frac{Q_{feed} \cdot C_{feed}}{Q_{raff} \cdot C_{raff}}$$

Q: Volumenstrom in mL/h

C: Konzentration des Elements in mg/L

Tab. 4.13: Zusammensetzung der synthetischen An(III)/Ln(III)-Lösung, die als Feed im kontinuierlichen ALINA-Prozess eingesetzt wurde. Die HNO₃-Konzentration wurde auf 0,5 mol/L eingestellt.

Element	Konzentration (mg/L)	Nuklid/Aktivität
Am	gespikt	²⁴¹ Am / 2750
Cm	gespikt	²⁴⁴ Cm / 2370
Y	229	
La	670	
Ce	1340	¹³⁹ Ce / 300
Pr	64	
Nd	2476	
Sm	469	
Eu	90	
Gd	117	¹⁵³ Gd / 400

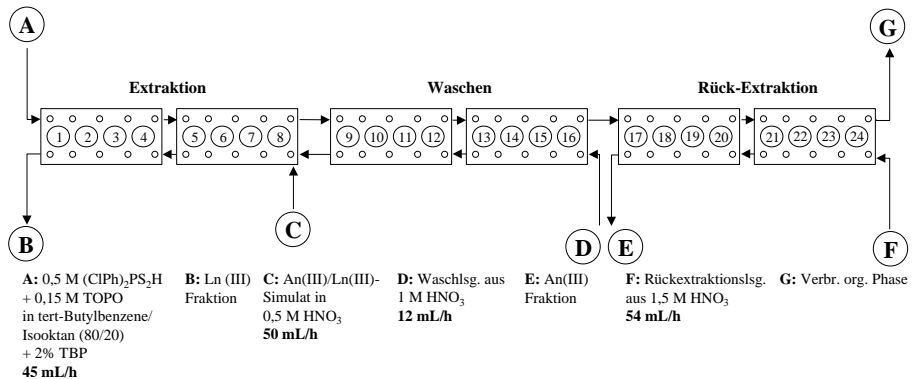


Abb. 4.45: Extraktionsflussbild zur An(III)/Ln(III)-Trennung in einer Zentrifugalextraktor-Batterie.

Die wichtigsten Ergebnisse des ALINA-Tests sind in Tab. 4.14 aufgeführt. Hier eine Zusammenfassung:

- Americium wurde quantitativ extrahiert (> 99,91%) und nach der Rück-Extraktion befanden sich nur ca. 0,02% im verbrauchten Extraktionsmittel.
- Hohe Dekontaminationsfaktoren zwischen Americium und den Lanthaniden wurden erzielt. Es wurden noch ca. 2 Massen% des Lanthanideninventars mitextrahiert. Durch das 8-stufige Waschen mit 1,0 mol/L HNO₃ hätte man den Berechnungen zur Folge eine deutlich bessere Dekontamination erwartet.
- Die Extraktion von Curium war nicht sehr befriedigend, da im Raffinat noch ca. 20% wiedergefunden wurden.

Die Ergebnisse zeigen, dass Am und Cm sich entgegen der Erwartung nicht identisch verhalten. Als Ursache hierfür könnte die im Vergleich zum Am langsamere Extraktionsgeschwindigkeit des Cm gesehen werden. Dies wurde aber bisher nicht experimentell bestätigt. Weiterhin ist der Verteilungskoeffizient des Cm ($D_{Cm} = 2,38$) im Gleichgewicht um den Faktor 4,5 kleiner als der des Am(III) (Tab. 4.15). Die Ergebnisse der ICP-MS Analysen zeigen auch, dass die organischen Phasen hohe Konzentrationen an Fe, Ni und Cr aufweisen, hervorgerufen durch Korrosion des Extraktionsmittels mit dem Zentrifugenmaterial VA-Stahl. Die Konzentrationen betragen in allen 24 Stufen jeweils 500 -600 mg/L Fe, 60 - 80 mg/L Ni und 50 mg/L Cr. In Schüttelversuchen wurde anschließend deren Einfluss auf die Extraktion der Actiniden Am und Cm sowie der Lanthaniden Gd, Eu und Ce untersucht. Dem An(III)/Ln(III)-Simulat wurden zu diesem Zweck 600 mg/L Fe, 100 mg/L Ni und 70mg/L Cr in Form von Nitraten zugegeben. Die Ergebnisse in Tab. 4.15 zeigen, dass durch die Ko-Extraktion von Fe, Ni und Cr die Verteilungskoeffizienten der Actiniden und der Lanthaniden geringfügig verkleinert werden.

Tab. 4.14: Im ALINA-Test erzielte Massenbilanzen und Dekontaminationsfaktoren.

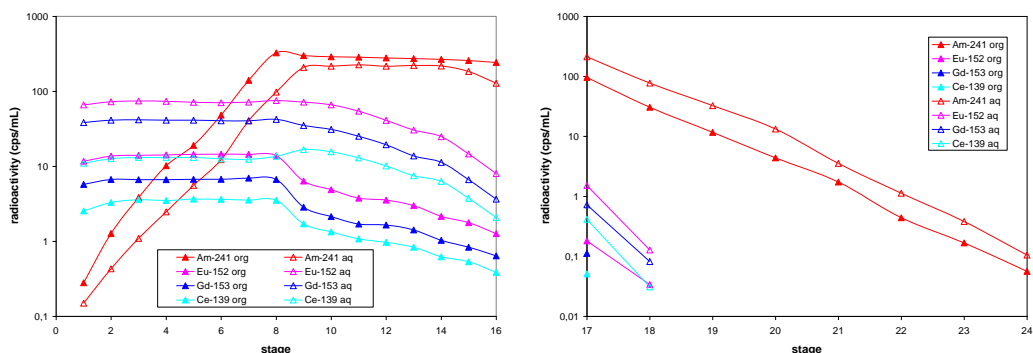
Element	% im LM (org) Stufe 24	% im LM (org) Stufe 16	% im Raffinat Stufe 1	Massen- Bilanz in% Stufen 1-16	DF _{Am/Ln}	DF _{feed/raff}
²⁴¹ Am	0,025	108,4	0,095	108,5		1058
²⁴⁴ Cm	0,025	74,2	22,5	96,7		4,4
¹³⁹ Ce	-	2,5	102,4	104,9	48,4	0,98
Ce	0,011	3,2	103,4	106,6	38,4	0,97
¹⁵² Eu	-	1,4	102,2	103,6	88,3	0,98
Eu	0,0194	1,8	105,5	107,4	65,9	0,95
¹⁵³ Gd	-	1,2	101,9	103,2	101,4	0,98
Gd	0,0226	1,5	104,8	106,3	82,1	0,95
Y	0,09	3,7	100,6	104,2	33,5	0,99
La	0,0039	0,7	105,5	106,2	178,4	0,95
Pr	0,055	2,9	105,6	108,6	41,5	0,95
Nd	0,006	0,9	96,9	97,9	126,1	1,03
Sm	0,011	1,7	106,0	107,8	71,2	0,94

Tab. 4.15: Verteilungskoeffizienten von Am(III), Cm(III), Eu(III), Ce(III) und Gd(III) bei verschiedenen HNO_3 -Konzentrationen.

Organische Phase: 0,5 mol/L $(\text{ClPh})_2\text{PSSH}$ + 0,15 mol/L TOPO in Tert. Butylbenzol/Isooktan (80/20)
 Wässrige Phase: An(III)/Ln(III) Feed, entsprechend Tab. 4.13, verschiedene HNO_3 -Konzentrationen.

$[\text{HNO}_3]$	$D_{\text{Am}(\gamma)}$	$D_{\text{Am}(\alpha)}$	$D_{\text{Cm}(\alpha)}$	D_{Gd}	D_{Eu}	D_{Ce}	$\text{SF}_{\text{Am}/\text{Eu}}$
0,5	7,54	10,9	2,38	0,193	0,24	0,32	32,9
1,0	1,15	0,93	0,25	0,046	0,055	0,061	20,9
1,5	0,22	0,32	0,096	0,023	0,022	0,019	10,2
Der Einfluss nach Zugabe von 600 mg/L Fe + 100 mg/L Ni und 70 mg/L Cr							
0,5	5,83	6,92	1,74	0,147	0,177	0,274	32,9
1,0	0,88	1,01	0,26	0,039	0,043	0,049	20,5
1,5	0,26	0,25	0,074	0,020	0,022	0,019	11,8

Die Abb. 4.46 zeigt die mit Hilfe der Gammastrahlenspektrometrie bestimmten Konzentrationsprofile von ^{241}Am , ^{152}Eu , ^{153}Gd und ^{139}Ce in den organischen und wässrigen Phasen der jeweiligen Stufen. Die im kontinuierlichen Test erzielten Verteilungskoeffizienten kann man aus diesen ermitteln, in dem man den Quotienten aus der Metallkonzentration in der organischen und wässrigen Phase bestimmt. So liegen z. B. die hieraus berechneten Am-Verteilungskoeffizienten in den Extraktionsstufen 1 bis 8 zwischen 2 und 4. Sie sind damit deutlich unter dem Gleichgewichtswert von ca. 8 (Tab. 4.15). Die experimentell ermittelten Verteilungskoeffizienten des Cm liegen in den ersten Extraktionsstufen (1 - 4) sogar unter 1 und erklären daher den relativ hohen Anteil von ca. 20% des Cm im Raffinat. Diese Ergebnisse deuten auf eine langsame Extraktionskinetik des Am und des Cm hin und verdeutlichen, dass im kontinuierlichen Test die Gleichgewichtswerte aufgrund zu niedriger Verweilzeiten (zu hohe Flüsse) nicht erreicht wurden. Zur weiteren Entwicklung des ALINA-Verfahrens sind daher noch Kinetikstudien unter prozessähnlichen Bedingungen z.B. in einer Einzelzentrifuge notwendig. Hiermit könnte die Effizienz der Zentrifugalextraktoren im ALINA-System bestimmt werden, so dass für zukünftige Tests ein verbessertes Flussdiagramm berechnet werden kann.


Abb. 4.46: Konzentrationsprofile von Am(III), Eu(III), Gd(III) und Ce(III) in den Extraktions- und Waschstufen (links) und in den Rückextraktionsstufen der Zentrifugalextraktor-Batterie (rechts). Organische Phase (org), wässrige Phase (aq).

4.3.6 Stabilität von aromatischen Dithiophosphinsäuren

Die radiolytische Stabilität von Cyanex 301 und der aromatischen Dithiophosphinsäuren wurde bisher nicht in Gegenwart von Salpetersäure während der Bestrahlung untersucht. Bis zu einer absorbierten Gammadosis von 1 MGy schienen die aromatischen Dithiophosphinsäuren eine außerordentlich hohe Resistenz zu besitzen [MOD 43]. Die hydrolytische Stabilität ist bisher nicht eingehend untersucht worden. Bei Extraktionsuntersuchungen mit HNO_3 Konzentration größer 1 mol/L ist lediglich eine langsame visuelle Zersetzung beobachtet worden. In Kontakt mit 3 mol/L HNO_3 bildet sich sogar in wenigen Stunden ein weißer Niederschlag und braune Dämpfe (NO_x) deuten auf eine oxidative Zersetzung des Extraktionsmittels hin [238]. Ziel der vorliegenden Untersuchungen war daher die hydrolytische und radiolytische Zersetzung der aromatischen Dithiophosphinsäuren qualitativ und quantitativ zu beschreiben. Weiterhin sollten auch Extraktionsversuche mit hydrolysierten und bestrahlten Proben durchgeführt werden. Die Ergebnisse dieser Studie sind in [MOD 44] publiziert worden.

4.3.6.1 Qualitative Beschreibung der Zersetzung von $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$

Abb. 4.47 zeigt ein Gaschromatogramm von $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$ nach eintägiger Hydrolyse mit 2 mol/L HNO_3 . Die Identifizierung der Produkte erfolgte mit Hilfe von GC/MS. Hierzu wurden die Dithiophosphinsäuren vor der Analyse mit N,N-Dimethylformamidmethylacetat verestert. Im Chromatogramm handelt es sich beim ersten Peak um die durch Oxidation entstandene schwefelfreie Verbindung $\text{R}_2\text{P}=\text{O}(\text{OCH}_3)$ (Peak 1, $M = 300$) und dem fünften Peak um die Ausgangsverbindung $\text{R}_2\text{P}=\text{S}(\text{SCH}_3)$ (Peak 5, $M = 332$). TOPO (Peak 6) wurde als interner Standard zugegeben. Das Massenspektrum des zweiten Peaks weist auf die Verbindung $\text{R}_2\text{P}=\text{S}(\text{OCH}_3)$ (Peak 2, $M = 316$) hin, da neben dem Molekül-Ion M^+ auch das Ion $[\text{M}-\text{OCH}_3]^+$ mit der Masse 286 vorhanden ist. Der dritte Peak ist vermutlich der isomeren Verbindung $\text{R}_2\text{P}=\text{O}(\text{SCH}_3)$ (Peak 3, $M = 316$) zuzuordnen, da im entsprechenden Massenspektrum auch das Fragment-Ion $[\text{M}-\text{SCH}_3]^+$ mit der Masse 269 ($316-47$) und hoher Intensität zu finden ist. Der vierte Peak im Chromatogramm ist nicht eindeutig zuzuordnen. Das Fragmentierungsmuster im MS ähnelt jedoch der der Ausgangsverbindung.

Als qualitatives Ergebnis lässt sich feststellen, dass die untersuchte Dithiophosphinsäure $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$ durch starke HNO_3 oxidiert wird. Die erwarteten Oxidationsprodukte konnten hierbei eindeutig durch GC-MS identifiziert werden. Es konnte kein Unterschied zwischen den durch Radiolyse (ohne Kontakt mit HNO_3) und den durch Hydrolyse gebildeten Zersetzungsprodukten festgestellt werden. Die Intensitäten der Peaks 3 und 4 sind jedoch deutlich stärker ausgeprägt als die der Peaks 1 und 2. Dies deutet darauf hin, dass bei der Zersetzung durch Radiolyse nicht der Oxidationspfad dominiert.

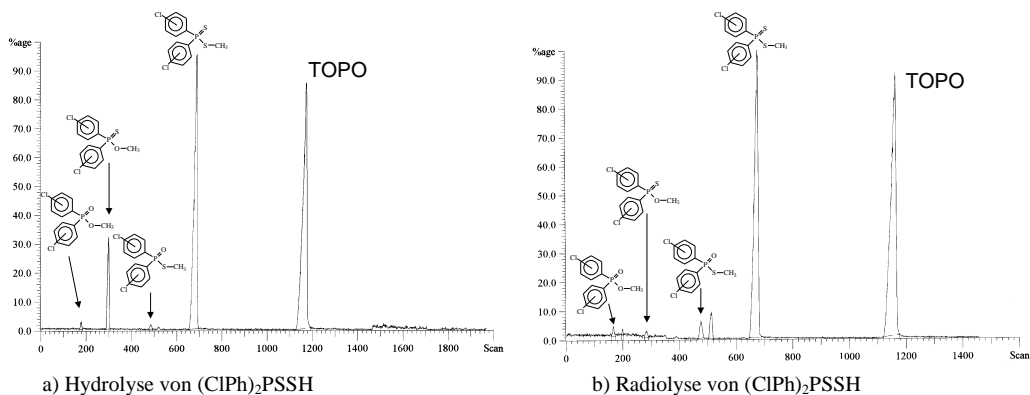


Abb. 4.47: Gaschromatogramme von (CIPh)₂PSSH nach (a) Hydrolyse von 0,5 mol/L (CIPh)₂PSSH in Toluol nach einem Kontakt mit 2 mol/L HNO₃, 1 Tag, RT (b) Radiolyse von 0,5 mol/L (CIPh)₂PSSH in Toluol, γ -Bestrahlung mit Gesamtdosis von 0,7 MGy.

4.3.6.2 Quantitative Beschreibung der Zersetzung von (CIPh)₂PSSH

Zersetzung durch Hydrolyse:

Bei den Hydrolyseversuchen wurde 0,5 mol/L (CIPh)₂PSSH in Toluol mit Salpetersäure in unterschiedlichen Säurestärken (0,5 – 3,0 mol/L) kontaktiert. Die zeitlichen Hydrolyseverläufe sind in Abb. 4.48 a) dargestellt. Man erkennt, dass selbst in Kontakt mit 0,5 mol/L HNO₃ eine langsame Zersetzung stattfindet. Nach 10 Tagen stellt sich dann ein Gleichgewichtswert von 90% der Ausgangskonzentration ein, der bis zu einer Hydrolysezeit von 70 Tagen unverändert bleibt. Bei Säurestärken von 1,0, 2,0 und 3,0 mol/L HNO₃ nimmt sowohl die Zersetzungsgeschwindigkeit als auch der Zersetzungsgrad in der gleichen Reihenfolge zu. Nach ca. 20 Tagen ist die Dithiophosphinsäure in Kontakt mit 3 mol/L HNO₃ vollständig zersetzt; dies stimmt auch mit Beobachtungen von Higgins [238] überein. Hydrolyseversuche mit HCl (Abb. 4.48b) und H₂SO₄ (c) zeigen deutlich, dass die oxidative Natur von HNO₃ hierfür verantwortlich ist. Bei den Versuchen mit HCl beobachtet man im untersuchten Zeitraum von bis zu 175 Tagen keine signifikante Zersetzung. Mit H₂SO₄ beobachtet man erst nach 30 Tagen bei höheren Säurestärken von größer 0.5 mol/L eine langsame Zersetzung.

Bis(dichlorphenyl)dithiophosphinsäure (Cl₂Ph)₂PSSH scheint dagegen deutlich oxidations-resistenter gegenüber Salpetersäure zu sein. Das zeigen die Hydrolyseversuche, deren Ergebnisse auch in Abb. 4.48d dargestellt sind. Man erkennt, dass diese Verbindung in Kontakt mit 0,5 und 1,0 mol/L HNO₃ deutlich stabiler ist. Auch nach 80 Tagen Hydrolyse sind noch 90 bzw. 80% der (Cl₂Ph)₂PSSH wiederzufinden. Dagegen wird mit 2 bzw. 3 mol/L HNO₃ (Cl₂Ph)₂PSSH wie die monochlorierte Verbindung ähnlich schnell zersetzt.

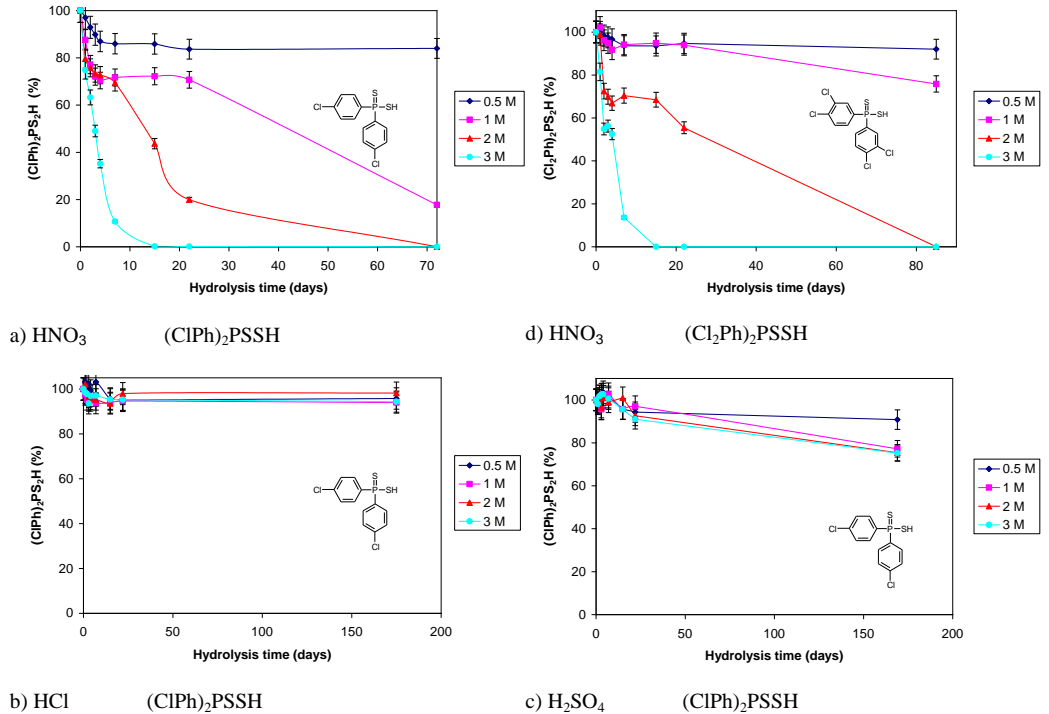


Abb. 4.48: GC Wiederfindungsraten in% nach der Hydrolyse von $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$ mit a) HNO_3 , b) HCl und c) H_2SO_4 . Die anfängliche Konzentration von $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$ betrug 0,5 mol/L in Toluol. d) Der Vergleich mit $(\text{Cl}_2\text{Ph})_2\text{PSSH}$.

Der Einfluss der integral absorbierten Dosis nach Bestrahlung von 0,5 mol/L $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$ ist in Abb. 4.49 dargestellt. Die obere Kurve zeigt den zeitlichen Zersetzungsverlauf von $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$ in Toluol, und die untere den in Kontakt mit 0,5 mol/L HNO_3 . Der Vergleich zeigt, dass bei diesen Versuchen mit einer sehr hohen Dosisleistung von 20 kGy/h (insgesamt 100h), die hydrolytische Zersetzung eine untergeordnete Bedeutung besitzt.

Bestrahlungsversuche des reinen Extraktionsmittels (nicht in Lösung, vgl. [MOD 43]) verdeutlichen aber auch die geringere radiolytische Stabilität von $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$ in Lösung. Bei einer integralen Dosis bis 1 MGy (jedoch 4,2 kGy/h) betrug die Zersetzung bei der reinen Substanz < 5%, wohingegen bei den aktuellen Bestrahlungsversuchen im gelösten Zustand eine ca. 30 - 40%ige Zersetzung von $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$ zu beobachten ist.

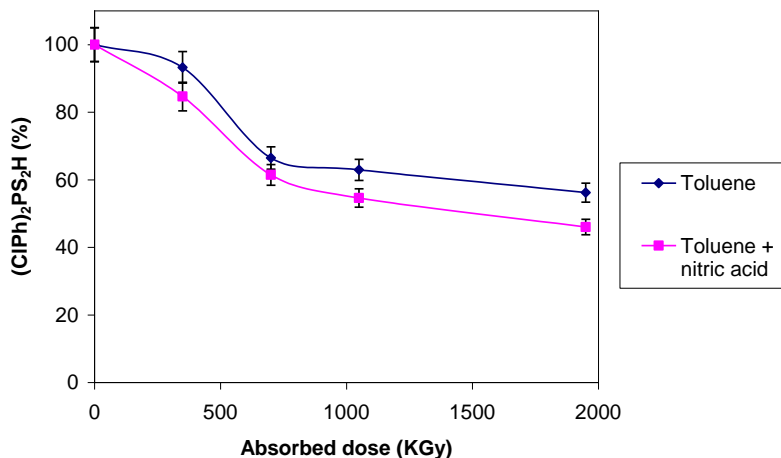


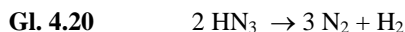
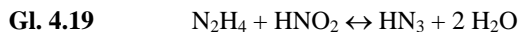
Abb. 4.49: GC Wiederfindungsraten in% von $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$ in Abhängigkeit von der Gesamt γ -Dosis. Die anfängliche $[(\text{CIPh})_2\text{PSSH}]$ betrug 0,5 mol/L in Toluol. Die $[\text{HNO}_3]$ während der Bestrahlung war 0,5 mol/L. Die Dosisrate betrug 20 kGy/h, RT.

Stabilisierung gegen Oxidation durch HNO_3 :

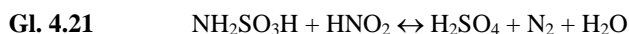
In Salpetersäure entsteht durch photochemische (UV-Licht) und durch strahlenchemische Zersetzung von HNO_3 auch salpetrige Säure (HNO_2), welche reduzierend wirkt, in geringen Konzentrationen allerdings auch katalytisch die Oxidation fördert [251]. In Studien zur Einstellung der Np-Oxidationsstufen während der Brennstoffauflösung, untersuchten die Autoren Wada et al. [252] und Feldhaus [54] verschiedene Agenzien, um HNO_2 abzufangen, welches intermediär für die Oxidation von Np(V) zu Np(VI) verantwortlich ist. Sie stellten fest, dass durch Zugabe von so genannten HNO_2 Fängern (Harnstoff, Hydrazin und Amidoschwefelsäure) die fünfwertige Np-Oxidationsstufe stabilisiert werden konnte. Danach zersetzt z.B. Harnstoff die HNO_2 nach folgendem Mechanismus:



Die Umsetzung von Hydrazin mit HNO_2 verläuft dagegen unter Azid-Bildung (Stickstoffwasserstoffsäure), welche anschließend direkt zu Stickstoff und Wasserstoff zerfällt.



Der Wirkungsweise von Amidoschwefelsäure gegenüber salpetriger Säure als HNO_2 Fänger ist seit längerem aus der Chemie der Wiederaufarbeitung bekannt Gl. 4.21:



Wir untersuchten in diesem Zusammenhang, ob man mit Hilfe dieser Agenzien auch die Hydrolyse der Dithiophosphinsäuren in HNO_3 beeinflussen und sogar unterdrücken kann. Neben den oben aufgeführten Substanzen testeten wir auch Hydroxylamin, das vornehmlich zur Reduktion im wässrigen Milieu eingesetzt wird. Die Ergebnisse in Abb. 4.50 zeigen einen deutlichen Effekt bezüglich der Langzeitstabilisierung von $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$ in Kontakt mit 2 mol/L HNO_3 unter Zusatz von 0,16 mol/L Hydrazin, Harnstoff oder Amidosulfonsäure. Die quantitativen Analysen zeigen, dass im untersuchten Zeitraum von 25 Tagen $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$ nicht zersetzt wird. Zum Vergleich ist auch der zeitliche Verlauf der Zersetzung ohne Stabilisierung dargestellt. Hydroxylamin beschleunigt offensichtlich die Zersetzung. Reduziert man aber die Konzentrationen der Agenzien unter 0,1 mol/L nimmt die stabilisierende Wirkung wieder ab.

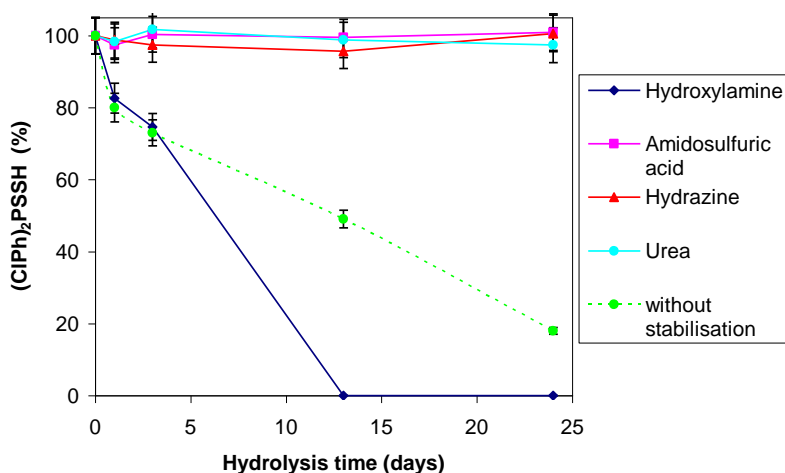


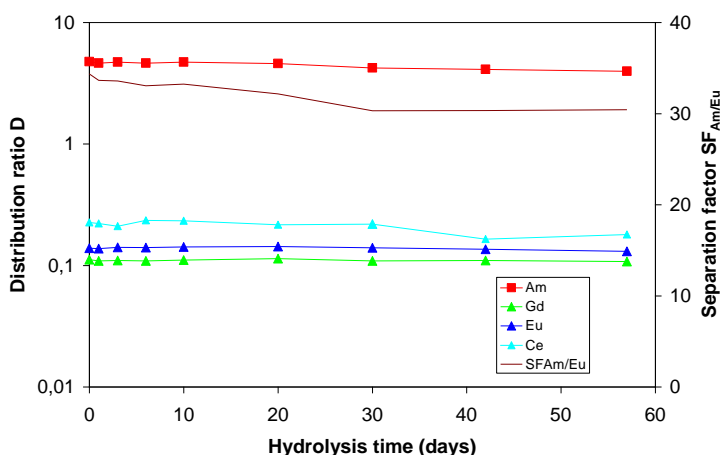
Abb. 4.50: GC Wiederfindungsraten von $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$ in% nach der Hydrolyse mit HNO_3 . Die anfängliche $[(\text{CIPh})_2\text{PSSH}]$ betrug 0,5 mol/L in Toluol. Die anfänglichen Konzentrationen von Hydrazin, Harnstoff, Amidoschwefelsäure und Hydroxylamin in 2 mol/L HNO_3 sind 0,16 mol/L.

Extraktionsverhalten nach Hydrolyse und Radiolyse:

Abb. 4.51 zeigt die Verteilungskoeffizienten von Am(III), Eu(III), Gd(III) und Ce(III) in Abhängigkeit von der Hydrolysezeit. Die Ergebnisse zeigen, dass die Extraktionseigenschaften sich nach der langen Kontaktzeit von ca. 60 Tagen mit 0,5 mol/L HNO_3 kaum ändern. Ähnliche Ergebnisse wurden auch mit einer An(III)/Ln(III)-Feedlösung als wässrige Phase erzielt. Die Ergebnisse der quantitativen Analyse zeigen jedoch, dass sich während dieser Zeit bis zu 10% zersetzen können (vgl. Abb. 4.48). Doch offensichtlich haben die Oxidationsprodukte $[\text{R}_2\text{P}=\text{O}(\text{SH})$ und $\text{R}_2\text{P}=\text{O}(\text{OH})]$ in der geringen Konzentration keinen negativen Einfluss auf die Verteilungskoeffizienten von Am, Eu, Gd und Ce, so dass die Am(III)/Ln(III)-Abtrennfaktoren konstant bleiben. Versuche mit einer höheren HNO_3 -Konzentration wurden bisher nicht durchgeführt.

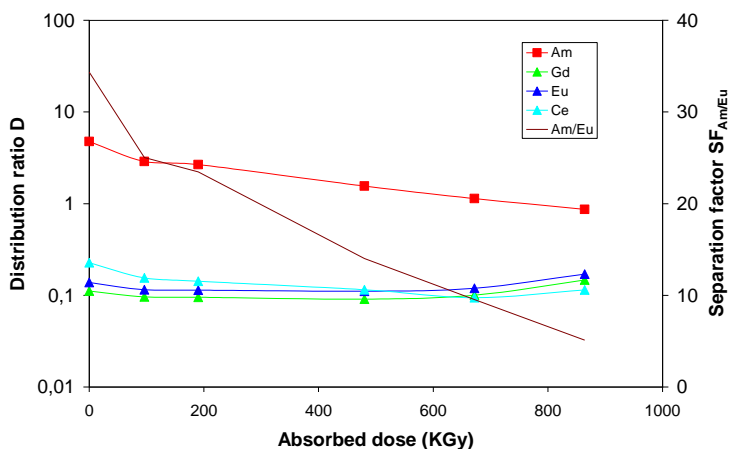
Hierbei erwartet man aufgrund der oxidativen Zersetzung eine Abnahme der Extraktionsmittelkonzentration und folglich eine Abnahme der Verteilungskoeffizienten, sowohl für die Actiniden(III) als auch für die Lanthaniden(III). Gegenteilige Ergebnisse beobachteten wir in einer vergleichbaren Studie bei der oxidativen Zersetzung von gereinigtem Cyanex 301 mit Luft [MOD 40]. Die hierbei in geringen Spuren (< 0.1%) gebildete Monothiophosphinsäure $R_2P=O(SH)$ und Phosphinsäure $R_2P=O(OH)$ mit $R= (2, 4, 4\text{-Trimethylpentyl})$ zeigten einen deutlichen Einfluss auf die Extraktionseigenschaften des Cyanex 301 zur selektiven An(III)/Ln(III)-Trennung bei pH-Werten der wässrigen Phase von 3 - 4. Mit sehr reinem Cyanex 301 konnten Am/Eu-Abtrennfaktoren größer 5.000 und mit 6 Monate gealtertem nur Abtrennfaktoren kleiner 30 erzielt werden. Bei einem Gehalt an Oxidationsprodukten größer 0.5% beobachtete man dagegen keine Am/Eu-Trennung. Hierbei ließen sich die Verunreinigungen, die stärker die dreiwertigen Lanthanide extrahieren, nur durch Makromengen von Ln(III) maskieren.

Im vorliegenden Extraktionssystem bestehend aus $(CIPh)_2PSSH + TOPO$ hat TOPO offensichtlich nur eine synergistische Wirkung zur An/Ln-Trennung mit der aromatischen Dithiophosphinsäure, nicht mit den oxidierten Spezies $(CIPh)_2P=O(SH)$ und $(CIPh)_2P=O(OH)$. An dieser Stelle sei nochmals darauf hingewiesen, dass die Verteilungskoeffizienten von Am(III) und Ln(III) mit 0,5 mol/L $(CIPh)_2PSSH$ in Toluol (ohne TOPO) bei 0.5 mol/L HNO_3 kleiner 10^{-4} sind, d.h. zur An(III)/Ln(III)-Trennung ist TOPO eine essentielle Komponente. Die durch Oxidation gebildeten Produkte verringern die effektive Konzentration der aktiven Spezies $(CIPh)_2PSSH$ im Extraktionsmittelgemisch und folglich nehmen daher die Verteilungskoeffizienten entsprechend der Liganden-Konzentrationsabnahme ab.



Organische Phase: 0,5 mol/L $(CIPh)_2PSSH + 0,15$ mol/L TOPO in Toluol
 Wässrige Phase: 0,5 mol/L $HNO_3 + {}^{241}Am, {}^{152}Eu, {}^{153}Gd$ und ${}^{139}Ce$.

Abb. 4.51: Extraktion von Am(III), Ce(III), Eu(III), und Gd(III) als Funktion der Hydrolysezeit.



Organische Phase: 0,5 mol/L (ClPh)₂PSSH + 0,15 mol/L TOPO in Toluol
 Wässrige Phase: 0,5 mol/L HNO₃ + ²⁴¹Am, ¹⁵²Eu, ¹⁵³Gd und ¹³⁹Ce.

Abb. 4.52: Extraktion von Am(III), Ce(III), Eu(III), und Gd(III) in Abhängigkeit von der absorbierten Gammadosis.

Dies ist auch deutlich in den Extraktionsexperimenten nach der Radiolyse zu erkennen, deren Ergebnisse in Abb. 4.52 dargestellt sind. Mit zunehmender absorbiert Dosis nimmt der Verteilungskoeffizient des Americiums und der Am/Eu-Abtrennfaktor ab, aufgrund der zunehmenden radiolytischen Zersetzung von (ClPh)₂PSSH. Aus den Ergebnissen der quantitativen Analyse (Abb. 4.49) entnimmt man nämlich, dass bei einer Gesamtdosis von ca. 0,7 MGy ca. 40% von (ClPh)₂PSSH in Kontakt mit 0,5 mol/L HNO₃ zersetzt werden. Die mögliche radiolytische Zersetzung von TOPO und die Auswirkung auf die Extraktion ist im Rahmen dieser Studie bisher nicht untersucht und berücksichtigt worden.

Das Extraktionsverhalten in Gegenwart der stabilisierenden Agenzien Amidosulfonsäure, Hydrazin und Harnstoff ist ebenfalls untersucht worden. Als wässrige Phase wurde ein synthetisches An/Ln-Gemisch verwendet, dessen Amidosulfonsäure-, Hydrazin- bzw. Harnstoffkonzentration auf 0,16 mol/L eingestellt wurde. Die Extraktionsversuche zeigen, dass diese Komponenten die Extraktion nicht beeinflussen. Eine langsame Zersetzung des Extraktionsmittel ist bisher unter den Bedingungen der Rückextraktion von Am(III) mit 1-2 mol/L HNO₃ beobachtet worden. An der Phasengrenze bildeten sich nach längerer Kontaktzeit gelartige Niederschläge, die sich durch Zugabe von 2% TBP vermeiden lassen. Mit Hilfe der getesteten Stabilisierungsagenzien ist nun keine TBP Zugabe mehr nötig. Da Hydrazin und Harnstoff nur aus CHON Elementen bestehen, sind diese Verbindungen vollständig zu chemotoxisch unbedenklichen Stoffen abbaubar, so dass kein zusätzlicher Abfall durch deren Verwendung produziert wird. Die Verwendung von Amidosulfonsäure ist unter diesem Gesichtspunkt kritischer zu betrachten, da hierbei Schwefelsäure gebildet wird.

4.3.7 Inter-Actiniden(III)-Gruppentrennung

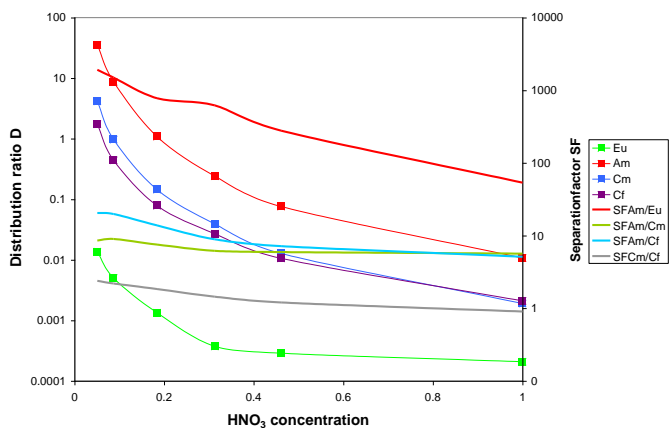
Bei der Actiniden(III)/Lanthaniden(III)-Trennung mit Dithiophosphinsäuren sind wir davon ausgegangen, dass die dreiwertigen Actiniden Americium und Curium ein sehr ähnliches Extraktionsverhalten aufweisen. Wie im Kapitel 3.4.7 diskutiert erwartet man aufgrund der fast identischen Ionenradien nahezu gleiche Verteilungskoeffizienten und somit Am/Cm-Trennfaktoren, die in der Größenordnung von ungefähr eins liegen. Die Ergebnisse des ALINA-Tests (vergl. Kap. 4.3.5, mit $(\text{CIPh})_2\text{PSSH} + \text{TOPO}$ als Extraktionsmittel) zeigten erstaunlicherweise ein unterschiedliches Verhalten beider Elemente. Das synergistische System bestehend aus $(\text{CIPh})_2\text{PSSH} + \text{Trisethylhexylphosphat (TEHP)}$ zeigte neben der hohen An(III)/Ln(III)-Selektivität ein noch höheres Potential zur Am(III)/Cm(III)-Trennung (vergl. Kapitel 4.3.4.2). Im Folgenden wurden die Phosphate: Trisethylhexylphosphat (TEHP), Tributylphosphat (TBP), Trihexylphosphat (THP), Triallylphosphat (TAP) sowie Triäthylphosphinoxid (TOPO) näher auf ihre Fähigkeit zur selektiven Am/Cm/Cf/Ln(III)-Trennung untersucht.

Die Eu(III)- und Am(III)-Verteilungskoeffizienten und zugehörigen Abtrennfaktoren wurden mit Gammaspektroskopie und die von Am, Cm und Cf mit Alphaspektroskopie ermittelt. Abb. 4.53a zeigt die Ergebnisse des $(\text{CIPh})_2\text{PSSH} + \text{TEHP}$ Systems. Im Säurebereich zwischen 0.05 und 0.2 mol/L HNO_3 werden insbesondere hohe Am/Eu-Abtrennfaktoren größer 1000 und Am/Cm-Abtrennfaktoren von 8 - 9 erzielt. Die Verteilungskoeffizienten des Californiums liegen in diesem Säurebereich sogar unter denen des Curiums, sodass hohe Am/Cf-Abtrennfaktoren zwischen 14 und 20 erzielt werden. Im System $(\text{CIPh})_2\text{PSSH} + \text{TBP}$ (Abb. 4.53b) werden Am/Eu-Abtrennfaktoren von max. 70 erzielt. Die Am/Cm-Abtrennfaktoren liegen zwischen 4,3 - 7,7 und die von Am/Cf zwischen 5 - 14. Auch THP und TAP folgen dem Phosphatmuster: $\text{Am} > \text{Cm} > \text{Cf} \gg \text{Eu}$. Das ALINA-System $(\text{CIPh})_2\text{PSSH} + \text{TOPO}$ zeigt dagegen ein anderes Muster (Abb. 4.53c). Hier ist die Reihenfolge in der Extrahierbarkeit $\text{Cf} > \text{Am} > \text{Cm} > \text{Eu}$. Der Am/Cm-Abtrennfaktor liegt zwischen 3,4 - 4,7 und der von Cf/Cm sogar zwischen 7 - 9. Diese Ergebnisse zeigen, dass der Synergist nicht nur einen starken Einfluss auf die An(III)/Ln(III)-Trennung hat, sondern auch stark die Am/Cm/Cf-Innergruppentrennung beeinflusst. In Tab. 4.16 sind die wichtigsten Werte nochmals zusammengefasst.

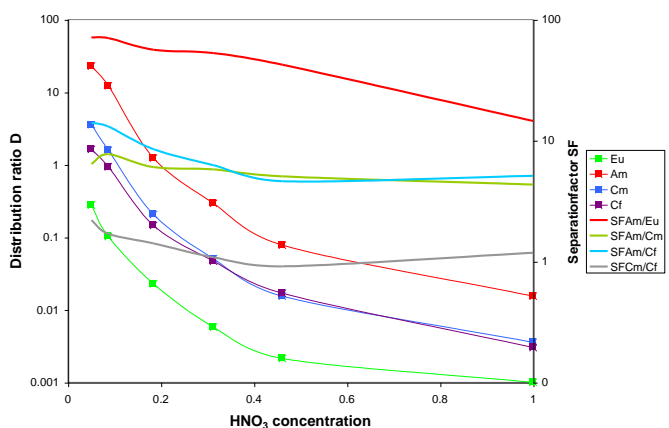
Tab. 4.16: Einfluss des Synergisten auf die Am/Cm/Cf/Eu-Abtrennung.

Organische Phase: 0.4 mol/L $(\text{CIPh})_2\text{PSSH} + 0.15$ mol/L Synergist in 20% Isooktan/tert. Butylbenzol
 Wässrige Phase: 0.05 mol/L HNO_3 , ^{241}Am , ^{244}Cm , ^{152}Eu , ^{252}Cf und je 0.001 mol/L Ln(III) außer Pm.

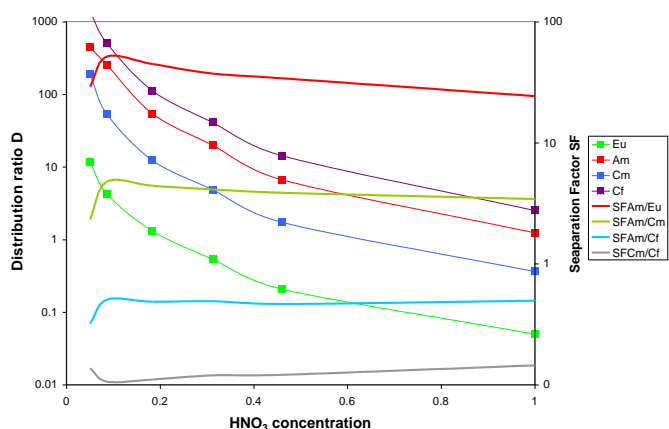
Synergist	D_{Eu}	D_{Am}	D_{Cm}	D_{Cf}	$SF_{\text{Am/Eu}}$	$SF_{\text{Am/Cm}}$	$SF_{\text{Am/Cf}}$
TEHP	0,01	35,6	4,2	1,7	1920	8,6	20,5
THP	0,31	35,7	4,2	2,2	96	8,5	16,5
TBP	0,28	22,8	3,6	1,6	71	6,4	14,0
TAP	0,02	3,2	0,4	0,2	128	7,8	17,5
TOPO	11,72	437,7	188,0	1376,3	29	2,3	0,3



a)



b)



c)

Organische Phase: 0,4 mol/L (CIPh)₂PSSH + 0,15 mol/L Synergist in 20% Isooktan/ tert. Butylbenzol
 Wässrige Phase: variable HNO₃, ²⁴¹Am, ²⁴⁴Cm, ¹⁵²Eu, ²⁵²Cf und je 0,001 mol/L Ln(III) Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, T = 298 K

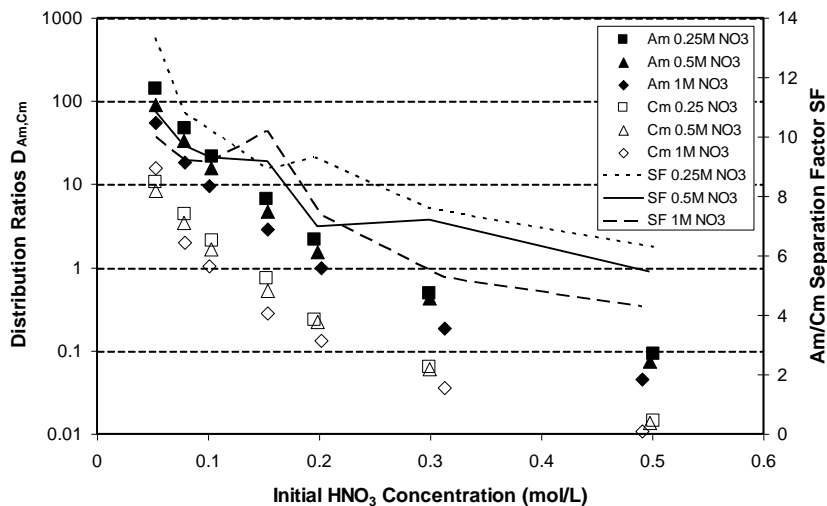
Abb. 4.53: Einfluss des Synergisten auf die Am/Cm/Cf/Eu-Abtrennung a) TEHP b) TBP c) TOPO.

4.3.8 Der LUCA-Prozess zur selektiven Am(III)-Trennung

Wie schon oben erwähnt eignet sich das Extraktionsmittelsystem (CIPh)₂PSSH + TEHP neben der An(III)/Ln(III)-Trennung auch zur Am/Cm-Trennung. Vorrangiges Ziel der vorliegenden Untersuchungen war, die Bedingungen für eine kontinuierliche Am/Cm-Trennung mit Hilfe von Zentrifugalextraktoren zu ermitteln. Schüttelversuche mit ²⁴¹Am und ²⁴⁴Cm gespickten HNO₃ Lösungen zeigten jedoch, dass bei HNO₃ Konzentrationen kleiner 0,2 mol/L die wässrige Phase nach der Extraktion trüb und emulsiv war. Mit synthetischen An(III)/Ln(III)-Feedlösungen ist dies nicht beobachtet worden. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wurde festgestellt, dass dieses Problem nicht auftrat, wenn die wässrige Phase eine Salzfracht enthielt (z. B. Lanthanidennitrate, Natriumnitrat und eine [HNO₃] > 0,2 mol/L).

Abb. 4.54 zeigt die Ergebnisse von Am(III)- und Cm(III)-Extraktionen aus 0.05 bis 0.5 mol/L HNO₃ in Abhängigkeit vom NaNO₃-Gehalt. Mit zunehmender NaNO₃-Konzentration wird eine schnellere Phasentrennung beobachtet, wobei sich D_{Am} und D_{Cm} bei gleicher HNO₃-Konzentration verkleinerten. Die mit verschiedenen Methoden ermittelten Am, Cm Verteilungskoeffizienten zeigten hierbei auch eine gute Übereinstimmung: γ -Spektroskopie (nur ²⁴¹Am), α -Spektroskopie (²⁴¹Am, ²⁴⁴Cm), LSC (nur ²⁴⁴Cm). Mit Hilfe der in Abb. 4.54 gezeigten Daten wurde zunächst ein 24-stufiges Flussdiagramm berechnet und mit Zentrifugalextraktoren getestet. Fasst man die Ergebnisse des ersten LUCA-Tests zur Am/Cm-Trennung zusammen, so wurden 99,8% Am(III) extrahiert und rück-extrahiert. Den Berechnungen zufolge hätten 99,9% Am(III) extrahiert werden müssen. Das Am(III)-Produkt enthielt nur 4,75% Cm(III) (6,4% berechnet). Das Raffinat enthielt wie erhofft das Cm(III), jedoch mit einer schlechten Wiederfindung von nur 35%, aber nur 0,05% des Am(III) (0,133% berechnet). Die Ergebnisse zeigten, dass es offensichtlich in den Extraktionsstufen des LUCA-Prozesses zu einer Akkumulation des Cm(III) gekommen ist, und infolge der schlechten Rückextraktionskinetik der stationäre Zustand auch nach einer Prozesslaufzeit von 6 Stunden nicht erreicht wurde [MOD 15].

Anschließend wurden Einzelzentrifugentests durchgeführt, um die Effizienz einer Zentrifuge unter den Extraktions-, Wasch- und Rückextraktionsbedingungen genauer zu ermitteln. Einzelheiten zur experimentellen Durchführung und Modellierung der Einzelzentrifugentests sind in [MOD 51] zu finden. Dort findet man auch Informationen zur Modellierung des LUCA-Flussdiagrammes, welches in Abb. 4.55 dargestellt ist. Die-Prozesslösung (Feed) bestand aus einer Am(III)-, Cm(III)- und Cf(III)-Tracerlösung in 0,084 mol/L HNO₃. Europium wurde auch als Lanthanidenvertreter zugegeben, um Informationen zu erhalten, ob der Prozess auch zur selektiven Am(III)-Extraktion aus einer SANEX-ähnlichen Prozesslösung (z.B. nach DIAMEX) tauglich ist. Der kontinuierliche Test wurde schließlich im Juni 2008 durchgeführt. Er verlief ohne hydrodynamische Probleme und mit einer guten Massenbilanz.



Organische Phase: 0,4 mol/L $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$ + 0,15 mol/L Synergist in 20% Isooktan/tert. Butylbenzol
 Wässrige Phase: variable HNO_3 + variable NaNO_3 (0,25, 0,5 und 1 mol/L), ^{241}Am , ^{244}Cm , $T = 298\text{ K}$

Abb. 4.54: Einfluss der NaNO_3 Konzentration auf die Extraktion von Am(III) und Cm(III) aus HNO_3 .

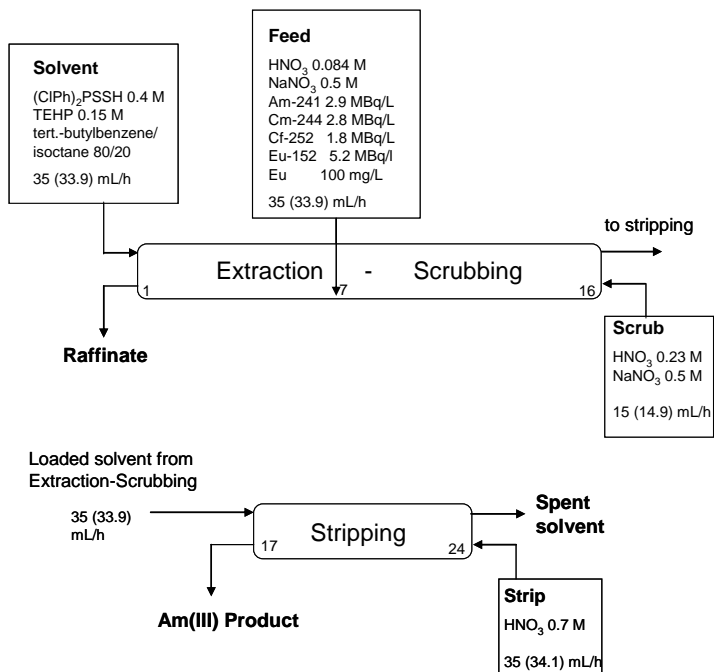


Abb. 4.55: Flussdiagramm des LUCA-Prozesses.

Die wichtigsten Ergebnisse sind in Tab. 4.17 aufgeführt. Wie erwartet wurde Am(III) quantitativ extrahiert und 99,8% konnten mit 0,7 mol/L HNO₃ zurückextrahiert werden. Ein geringer Anteil von 0,09% Am(III) verblieb allerdings im Lösungsmittel (24 org). Die Wiederfindung kann durch geringfügige Aziditätserhöhung (bis 1,0 mol/L HNO₃) oder durch weitere Stufen allerdings noch verbessert werden.

Tab. 4.17: Wichtigste Ergebnisse des LUCA-Prozesslaufes

Element	% im Raffinat (1 aq)	% im Produkt (17 aq)	% im LM (24 org)	DF feed/raff	DF Am/M(III)
¹⁵² Eu (γ)	106	d.l.	d.l.	0,9	7693
²⁴¹ Am (γ)	0,08	103	0,089	1306	–
²⁴¹ Am (α)	d.l.	98,9	d.l.	> 1000	–
²⁴⁴ Cm (α)	109	0,47	d.l.	0,92	214
²⁵² Cf (α)	112	0,057	d.l.	0,89	1744
<i>Am Kalz'd</i>	<i>0,17</i>	<i>99,8</i>	<i>0,03</i>	<i>573</i>	–
<i>Cm Kalz'd</i>	<i>98,7</i>	<i>1,3</i>	<i>0,0004</i>	–	77

d.l. = unter der Nachweisgrenze

Das wässrige Raffinat (1 aq) enthielt das komplette Cm(III) (> 99,5%), Cf(III) (> 99,9%) und Eu(III) (> 99,9%) Inventar und die Am(III)-Verunreinigung war kleiner als 0,08%. Auf der anderen Seite war das Am(III) Produkt nach der Rückextraktion nur mit 0,47% Cm(III) verunreinigt. Eine gute Trennung wurde zwischen Am(III) und Cf(III) gemessen ($DF_{Am/Cf} = 1.744$). Wie erwartet war die Am/Eu-Abtrennung noch besser ($DF_{Am/Eu} = 7.693$). Die berechneten Am(III)- und Cm(III)-Konzentrationsprofile im stationären Zustand stimmen sehr gut mit den experimentell ermittelten überein. Die Konzentrationsprofile von Cf(III) sind auch in Abb. 4.56 gezeigt. Das Verhalten von Cf(III) ähnelt dem von Cm(III). Cf(III) wird ebenfalls nicht extrahiert und nur 0,057% wird im Am(III)-Produkt wiedergefunden.

Abb. 4.57 zeigt die Konzentrationsprofile von Am(III) und Eu(III) in den wässrigen und organischen Prozessstufen. Die Extraktion von Eu(III) ist sehr schwach und bereits nach vier Waschschritten mit 0,23 mol/L HNO₃ sind die Konzentrationen des Eu(III) bereits unter der Nachweisgrenze. Das Verhalten der anderen Lanthaniden(III) wurde in diesem Testlauf nicht verfolgt. Aus den bekannten Extraktionsdaten [MOD 49] erwartet man, dass sich Pr, Nd, Sm und Gd wie Eu verhalten. Die leichteren Lanthaniden La und Ce allerdings, besitzen deutlich höhere Verteilungskoeffizienten, wobei die Am/La und Am/Ce Abtrennfaktoren immer noch hoch sind (> 40). Hier erwarten wir, dass mehr als 4 Stufen für die effektive Rückhaltung nötig sind.

Der LUCA-Testlauf hat gezeigt, dass die schwierige Americium-Abtrennung aus einer Actiniden(III)-Mischung (Am, Cm, Cf) auch ohne vorherige Oxidation des Am möglich ist. Diese Ergebnisse stellen einen wichtigen Durchbruch auf dem Gebiet der Actinidentrennung dar.

Die erzielten Ergebnisse zeigen, dass der LUCA-Prozess prinzipiell direkt nach einem DIAMEX- oder TODGA-Prozess eingesetzt werden kann. Alternativ kann der Prozess auch nach einem SANEX-Prozess (z.B. BTBP) nur zur Am/Cm-Trennung nachgeschaltet werden. Wir sind auch sehr zuversichtlich, dass die mit einer synthetischen Prozesslösung erzielten Ergebnisse auch mit einer echten Prozesslösung möglich sind. Eine heiße Erprobung des Verfahrens ist im Transuraninstitut (ITU) der europäischen Kommission in Karlsruhe vorgesehen.

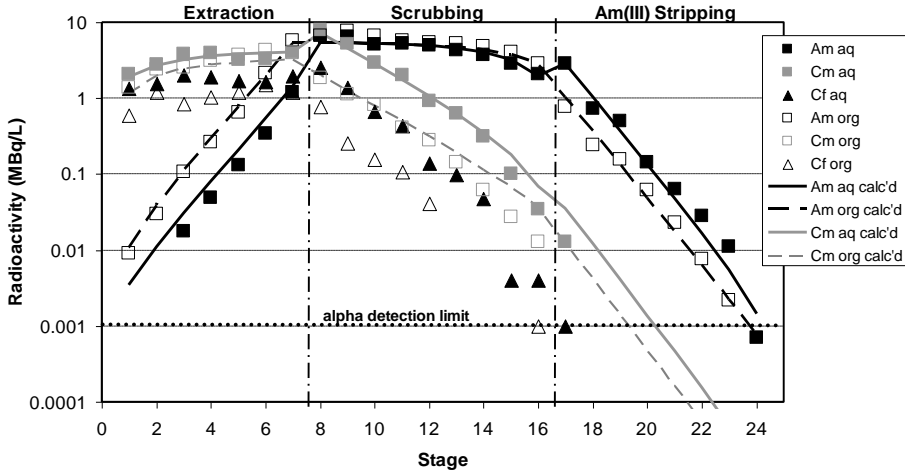


Abb. 4.56: Experimentelle und modellierte Konzentrationsprofile von Am(III), Cm(III) und Cf(III) im LUCA-Prozess.

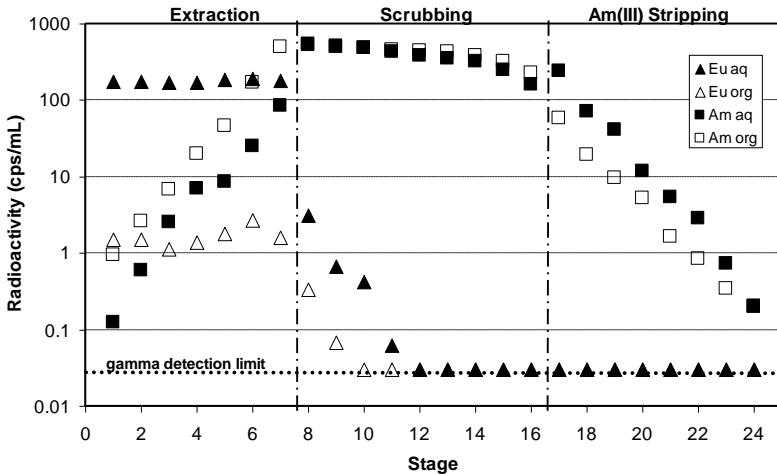


Abb. 4.57: Experimentelle Gleichgewichts-Konzentrationsprofile von Am(III) und Eu(III) in den wässrigen und organischen Prozessstufen.

4.4 Extraktionschromatographische Trennungen

4.4.1 Einleitung

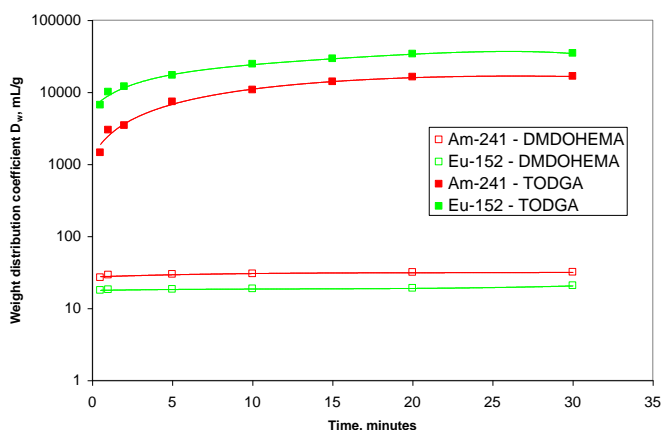
Die Flüssig-Flüssig-Extraktion ist nach wie vor die dominierende Technik zur Actinidenabtrennung. Alternativ ist den letzten Jahren über die Extraktionschromatographie oder Festphasenextraktion zur Actinidentrennung berichtet worden, die früher vornehmlich ihren Einsatz in der analytischen und radiochemischen Trennung fand. Die Trenntechnik ist eine Kombination eines chromatographischen Verfahrens und der Flüssig-Flüssig-Extraktion und vereinigt die Vorzüge der einfachen Chromatographie mit der Selektivität der Flüssig-Flüssig-Extraktion. Hierbei werden verschiedene organische Extraktionsmittel mit bekannten Trenneigenschaften auf einem inerten Träger z.B. Polymerharz oder SiO₂ basierendem Material aufgebracht.

Das Trägermaterial muss einige wichtige Eigenschaften besitzen, damit das Extraktionsmittel (stationäre Phase) gut adsorbiert wird. Zunächst sollte es ähnlich polar sein wie die stationäre Phase, damit eine große Anzahl an Liganden am Trägermaterial fixiert werden können. Außerdem sollte dieses Material chemisch und physikalisch resistent sein, da hohe Konzentrationen an Säure oder Oxidationsmittel in der Probenlösung vorliegen können. Nicht zu vernachlässigen ist auch die radiolytische Stabilität der Trägermaterialien. Eine weitere wichtige Eigenschaft ist eine besonders große Oberfläche, um eine möglichst große Kapazität zu erzielen. Die Copolymerisate von Divinylbenzol (DVB) und Styrol finden häufig Anwendung als Grundgerüst für Harze in der Ionenaustauschchromatographie. Die bekanntesten Vertreter dieser Gruppe sind Chromosorb Harze, XAD-Harze oder das hier verwendete Amberchrom® CG-71C. Die stationäre Phase ist der wichtigste Parameter in der Extraktionschromatographie. Sie muss die für ein spezifisches Trennsystem verschiedenen Anforderungen erfüllen. Dazu gehören Selektivität, Kapazität, Regenerierbarkeit und Reproduzierbarkeit der Trennungen. Die Selektivität ist der wohl entscheidendste Faktor bei der Wahl einer stationären Phase. Grundsätzlich kann man die Verteilungskoeffizienten, die für ein Extraktionsmittel durch Flüssig-Flüssig-Extraktion gelten, auch als Maß für die Güte desselben Extraktionsmittels als stationäre Phase in der Extraktionschromatographie heranziehen. Denn die Extraktionsvorgänge verlaufen in beiden Verfahren sehr ähnlich. Die Kapazität einer Säule hängt davon ab, wie viel Extraktionsmittel auf dem Trägermaterial adsorbiert werden kann und zusätzlich wie stark die stationäre Phase eine bestimmte Spezies komplexiert. Von Horwitz et al. [253] wurden verschiedene Extraktionsharze mit Extraktionsmitteln (TBP, CMPO etc.) entwickelt, die auch schon in der Flüssig-Flüssig-Extraktion erfolgreich zur Actinidentrennung eingesetzt wurden. Wie in den obigen Kapiteln gezeigt wurde, sind verschiedene vielversprechende Extraktionsmittel entwickelt worden, die ebenfalls ein großes Potential für eine Anwendung besitzen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei neu entwickelte Extraktionsmittel als stationäre Phase ausgewählt, nämlich TODGA und DMDOHEMA, die jeweils im TODGA- bzw. im DIAMEX-Verfahren zur Actiniden+Lanthaniden-Extraktion aus Spaltproduktlösungen Anwendung finden. Für die selektive Actiniden(III)/Lanthaniden(III)-Trennung wurde ein mit Cyanex 301 beladenes Extraktionsharz hergestellt und getestet. Die Harze wurden nach der so genannten trockenen Imprägnierungsmethode hergestellt. Hierbei wird das Harz in einer Extraktionsmittellösung suspendiert. Nach der Beladung wird das Lösungsmittel (z.B. n-Hexan oder Methanol) vollständig entfernt (vergleiche 4.1.5.1). Die Extraktionsmoleküle sind mehr oder weniger homogen über das dreidimensionale Netzwerk des Harzes verteilt und nur die Moleküle an der Oberfläche können ihre funktionelle Gruppe zur wässrigen Phase ausrichten.

4.4.2 TODGA und DMDOHEMA imprägnierte Harze

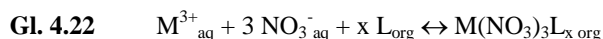
Über die Herstellung und den Vergleich TODGA- und DMDOHEMA-beladener Harze zur Abtrennung von Actiniden aus schwach radioaktiven Prozesslösungen ist ausführlich in [MOD 29] berichtet worden. Es wurde die Adsorption verschiedener Actiniden(III-VI) und Spaltprodukte aus salpetersauren Lösungen untersucht. Die Ergebnisse einer Kinetikstudie sind beispielsweise in Abb. 4.58 gezeigt. Mit dem DMDOHEMA-Harz verläuft die Adsorption von Am(III) und Eu(III) sehr schnell. Die Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten werden bereits nach 10 Minuten erreicht. Für das TODGA-Harz werden allerdings mehr als 20 Minuten zur Einstellung des stationären Zustands benötigt. Aufgrund der deutlich höheren Verteilungskoeffizienten des TODGA-Harzes (3 Größenordnungen), spielt die etwas langsamere Extraktionskinetik jedoch eine untergeordnete Rolle, weil bereits nach einer kurzen Kontaktzeit eine sehr hohe Adsorption stattfindet.



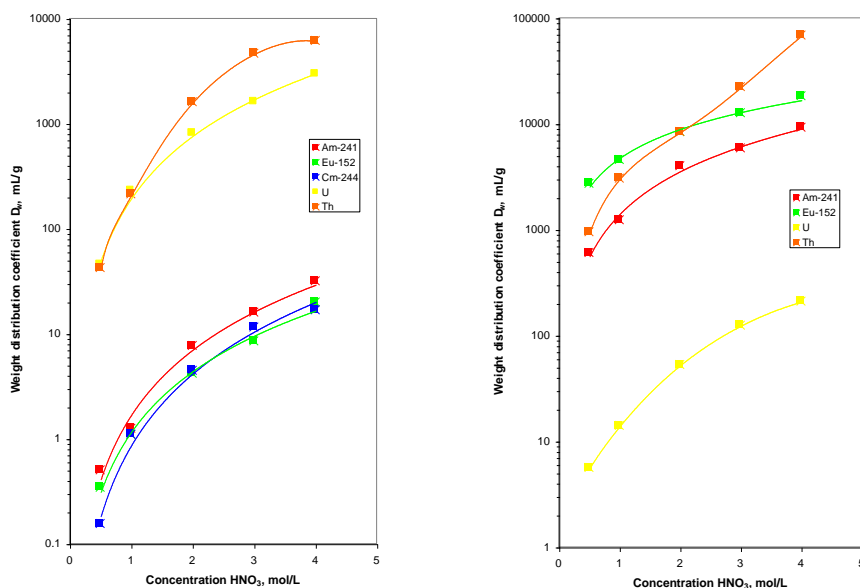
Wässrige Phase: 2 mL 4 mol/L HNO₃ ²⁴¹Am und ¹⁵²Eu, T = 298 K
 Festphase: 100 mg (33 Gew.-%) DMDOHEMA Harz oder 100 mg (13 Gew.-%) TODGA Harz

Abb. 4.58: Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit von der Adsorptionszeit.

Die Verteilungskoeffizienten für Am(III), Th(IV) und U(VI) sowie Eu(III) in Abhängigkeit von der HNO_3 -Konzentration sind in Abb. 4.59 dargestellt. Bei beiden Extraktionsharze nehmen die Verteilungskoeffizienten mit steigender $[\text{HNO}_3]$ zu, gemäß des in der Flüssig-Flüssig-Extraktion erwarteten Extraktionsmechanismus (Gl. 4.22) für neutrale solvatisierende Extraktionsmittel.



Auf dem DMDOHEMA-Harz werden die vier- und sechswertigen Actiniden deutlich besser als die dreiwertigen Actiniden und Lanthaniden adsorbiert. Umgekehrt werden mit dem TODGA-Harz die dreiwertigen Elemente deutlich besser aufgenommen.



Wässrige Phase: 2 mL 10^{-5} mol/L U, Th, ^{241}Am , ^{244}Cm and ^{152}Eu Tracer, variable $[\text{HNO}_3]$
 Festphase: 100 mg DMDOHEMA Harz (links), 100 mg TODGA Harz (rechts)

Abb. 4.59: Die Adsorption von Am(III), Cm(III), Eu(III), U(VI) und Th(IV) aus salpetersauren Lösungen mit DMDOHEMA- und TODGA- imprägnierten Harzen.

4.4.3 Abtrennung von Actiniden mit TODGA beladenen Harzen

Horwitz et al. berichteten kürzlich über die Herstellung und Charakterisierung von zwei mit Diglykolamid beladenen Harzen, wobei eines ebenfalls TODGA als stationäre Phase enthielt [253]. Die Autoren konnten unsere Ergebnisse bestätigen und zeigten weitere Anwendungsmöglichkeiten des TODGA Harzes, insbesondere zur radiochemischen Isotopentrennung (z.B. $^{90}\text{Y}/^{90}\text{Sr}$) für analytische Zwecke.

Da das TODGA-beladene Harz bei der Extraktion von Am(III), Eu(III) und Cm(III) dem DMDOHEMA-Harz deutlich überlegen ist, führten wir weitere prozessrelevante Studien mit TODGA-Harzen durch. Es wurde auch der Einfluss der TODGA-Konzentration auf die Extraktion der dreiwertigen Actiniden (Am, Cm, Cf) sowie Th(IV) und U(VI) untersucht. Wir stellten Harze mit 5, 10, 20, 25 und 30 Gewichts-% TODGA her und bestimmten anschließend systematisch die Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit von der HNO_3 -Konzentration. Wie erwartet steigen bei allen untersuchten Elementen die Verteilungskoeffizienten mit der TODGA-Beladung des Harzes an. Signifikant ist insbesondere der Anstieg der D-Werte zwischen 5% und 10% TODGA-Beladung.

Es wurde auch ein Harz mit einer Beladung von 30% TODGA und 10% TBP hergestellt [MOD 28]. Wie später in diesem Kapitel gezeigt wird, bewirkt die Zugabe von TBP eine deutlich bessere Adsorptions- und Desorptions-Charakteristik. Die Ergebnisse der Europium- und Actinidenadsorption aus salpetersaurer Lösung sind in Abb. 4.60 dargestellt. Diese sind vergleichbar mit denen des 13% TODGA-Harzes, sowie den Ergebnissen der Flüssig-Flüssig-Extraktion mit TODGA + TBP-Gemischen (vergleiche 4.2.3).

Die Adsorption wichtiger Spaltprodukte ist in Abb. 4.61 gezeigt. Zirkonium ist das einzige Element mit bemerkenswert hohen Verteilungskoeffizienten von ca. 1600 mL/g bei 1 mol/L HNO_3 , wo bereits eine Sättigung beobachtet wird. Die Adsorption von Sr und Pd ist niedrig (< 30 mL/g) und die Aufnahme von Rh, Fe, Mo und Ru ist kleiner als die Nachweisgrenze von 3 mL/g. Der bekannte Einfluss von Oxalsäure als Zr-Komplexierungsmittel und HEDTA zur Pd Maskierung ist ebenfalls dargestellt.

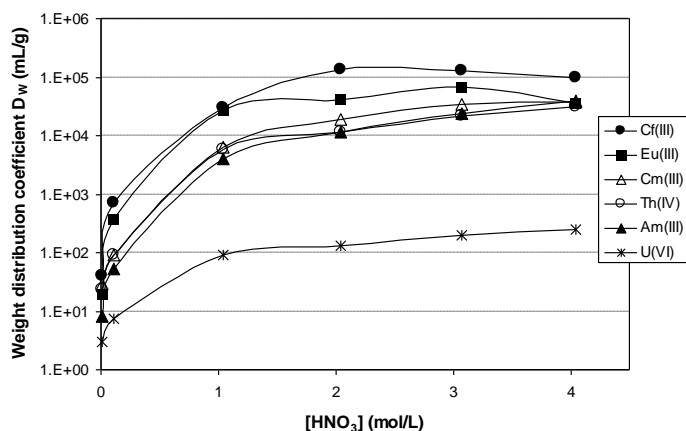


Abb. 4.60: Die Adsorption von Eu(III), Am(III), Cm(III), Cf(III), U(VI) und Th(IV) aus HNO_3 mit einem TODGA/TBP Harz, Trägermaterial Amberchrom 7CG-71C, $V/m = 20$ mL/g, 1 h Kontaktzeit, 22 °C.

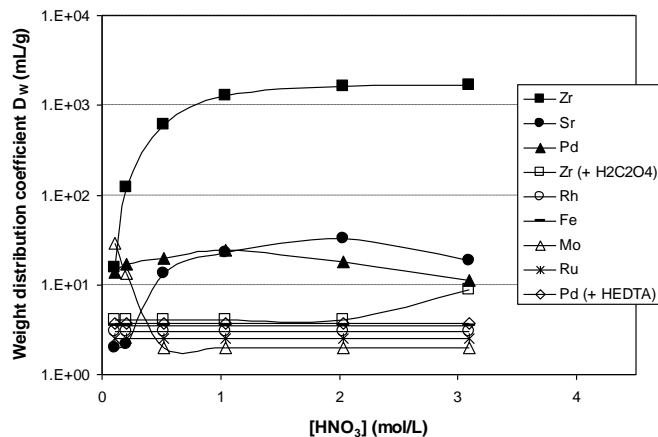


Abb. 4.61: Die Adsorption von relevanten Spaltprodukten aus HNO₃ mit dem TODGA/TBP-Harz, Trägermaterial Amberchrom 7CG-71C, V/m = 20 mL/g, 1 h Kontaktzeit, 22 °C.

Basierend auf den Ergebnissen der statischen Versuche wurde anschließend ein dynamischer Trennprozess zur Actinidenabtrennung aus einem PUREX-Raffinat entwickelt und getestet. Der schematische Aufbau der Trennapparatur, der im Wesentlichen aus Feed-Reservoir, HPLC-Pumpe, Glaskolonne und automatischen Fraktionssammler besteht, ist in Abb. 4.62 dargestellt. Die Zusammensetzung des PUREX-Raffinats ist in Tab. 4.18 dargestellt. Wie im TODGA/TBP-Prozess beschrieben worden ist, wurde die Simulatlösung mit ²⁴¹Am, ²⁴⁴Cm, ²⁵²Cf, ¹⁵²Eu und U_{nat} getracert, sowie mit 0.2 mol/L Oxalsäure (Zr-, Mo-Komplexierung) und HEDTA (Pd-Komplexierung) versetzt.

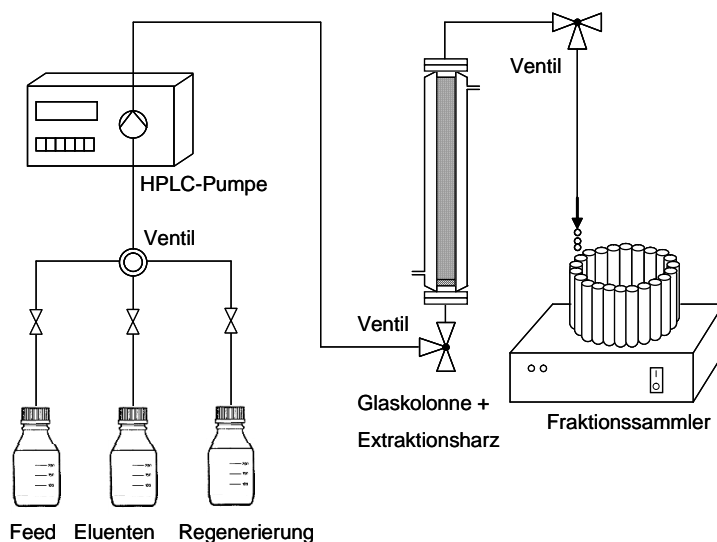


Abb. 4.62: Schematischer Aufbau der chromatographischen Trennanlage.

Tab. 4.18: Zusammensetzung des synthetischen PUREX-Raffinats.

Element	Konzentration mg/L	Element	Konzentration mg/L	Element	Konzentration mg/L
Ag	13	Na	1507	Y	80
Ba	242	Nd	677	Zr	945
Cd	17	Ni	54	U	339
Ce	516	Pd	155	Radionuklid	MBq/L
Cr	90	Pr	204	²⁴¹ Am	3,84
Cs	536	Rb	65	¹⁵² Eu	5,71
Cu	19	Rh	75	²⁴⁴ Cm	4,40
Eu	31	Ru	366	²⁵² Cf	2,73
Fe	1930	Sb	4	Additiv	mol/L
Gd	40	Se	8	[H ₂ C ₂ O ₄]	0,2
La	218	Sm	135	[HEDTA]	0,05
Mo	630	Sr	160	[H ⁺]	3,68

Vor dem Experiment wurde das Harz mit 3 mol/L HNO₃ konditioniert. Bei einer konstanten Flussrate von 1 mL/min betrug die Versuchsdauer ca. 7 Stunden. Nach der Zugabe der aktiven Lösung (50 mL) wurde anschließend mit verschiedenen Waschlösungen eluiert (siehe unten), und die Fraktionen wurden in Plastikvials zu je 4 mL gesammelt. Im gesamten Experiment wurden bis zu 100 Proben gesammelt. Nach Versuchsende wurden alle Proben mittels Gamma-spektroskopie (²⁴¹Am, ¹⁵²Eu), Alphaspektroskopie (²⁴¹Am, ²⁴⁴Cm, ²⁵²Cf) und ICP-MS (U_{nat} und alle Spaltprodukte) analysiert.

Die Elutionsfolge war wie folgt:

Schritt 1. Zugabe von 20 mL simuliertem PUREX-Feed (Tabelle 2)

Schritt 2. Zugabe von 20 mL 3 mol/L HNO₃ + 0,2 mol/L Oxalsäure + 0,05 mol/L HEDTA (Scrub 1)

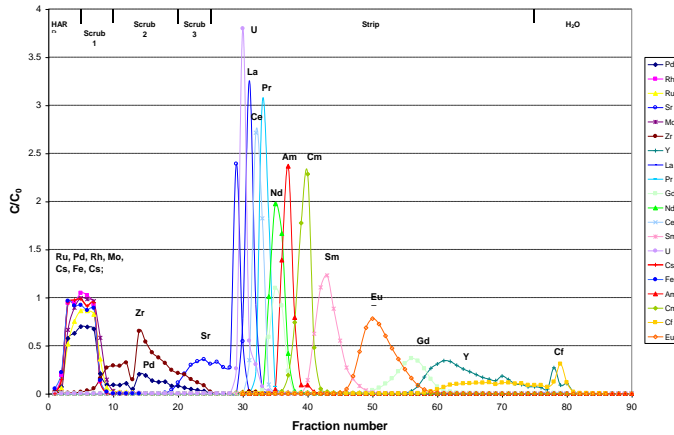
Schritt 3. Zugabe von 40 mL 1 mol/L HNO₃ + 0,1 mol/L Oxalsäure + 0,05 mol/L HEDTA (Scrub 2)

Schritt 4. Zugabe von 20 mL 1 mol/L HNO₃ (Scrub 3)

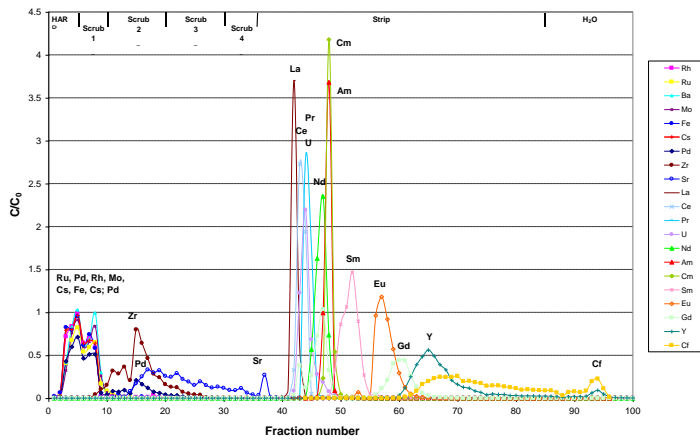
Schritt 5. Zugabe von 200 mL 0,01 mol/L HNO₃ (Strip)

Schritt 6. Zugabe von 100 mL H₂O (Regenerierung)

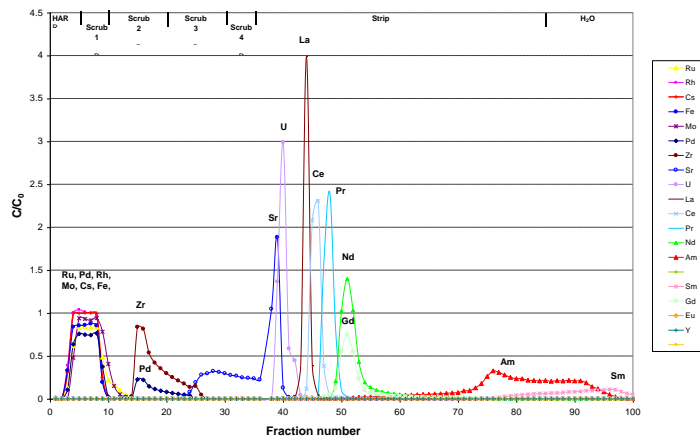
Der erste und zweite Schritt diente zur Adsorption der Actiniden und Lanthaniden auf dem Harz. Der Schritt 3 sollte die Desorption von Zr, Sr und Pd einleiten und im Schritt 4 sollte die vollständige Elution der Spaltprodukte (außer Lanthaniden) und der restlichen Oxalsäure erfolgen. Nach der Zugabe verdünnter HNO₃ sollten dann die Actiniden und die Lanthaniden gemeinsam eluiert werden. Der sechste Schritt diente zur Regenerierung der Säule. In einer weiteren Testserie (Versuche 2 und 3) war die Elutionsfolge identisch, nur das Volumen der vierten Elutionslösung (Scrub 3) wurde von 20 auf 40 mL erhöht. Weiterhin wurde ein vierter Waschschritt mit 0,1 mol/L HNO₃ angeschlossen, um Sr deutlich von den Actiniden und Lanthaniden zu trennen. Die Ergebnisse der chromatographischen Trennungen sind in der folgenden Abb. 4.63 dargestellt. Auf der Ordinate ist der Quotient c/c_0 aus der gemessenen Elementkonzentration und der Ausgangskonzentration aufgetragen und auf der X-Achse die Fraktionsnummer. Die Ergebnisse des ersten Tests sind Abb. 4.63a dargestellt.



a) Test 1



b) Test 2



c) Test 3

Abb. 4.63: Elutionsprofile nach der Trennung eines PUREX-Raffinats mit a) Test 1: 30% TODGA + 10% TBP-Harz, b) Test 2: 30% TODGA + 10% TBP-Harz, c) Test 3: 30% TODGA-Harz. Säulenlänge: 20 cm, Durchmesser: 1 cm, Fließgeschwindigkeit: 1 mL/min.

Wie aus den Ergebnissen der statischen Versuche erwartet, werden Rh, Ru, Fe und Cs nicht adsorbiert und bereits in den Stufen 1 und 2 vollständig eluiert. Die vollständige Elution von Zr und Mo (dank $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) und Pd (dank HEDTA) erfolgt in den Fraktionen 10 - 25 nach Zugabe der Waschlösungen (Stufe 3 und 4). Das Strontium, das einen deutlich kleineren K_D -Wert als die Lanthaniden besitzt, konnte leider nicht vollständig mit 1,0 mol/L HNO_3 desorbiert werden. Erst nach Zugabe von 0,01 mol/L HNO_3 (ab Fraktion 25) wird Sr mit einem Maximum in Fraktion 28, gemeinsam mit Uran, fast vollständig desorbiert. Die dreiwertigen Actiniden werden erst in Fraktion 35 beginnend mit Americium (Maximum bei 37) eluiert und somit vollständig von den Spaltprodukten (außer Ln) getrennt. Diese Ergebnisse stimmen gut mit den Adsorptionsdaten in Abb. 4.60 und Abb. 4.61 überein. Das Elutionsprofil der Lanthaniden ist wie folgt. Als erstes wird La, dann Ce, Pr, Gd, Nd, Sm, Eu und schließlich das Yttrium desorbiert. Es ist auch eine signifikante Trennung zwischen Am und Cm zu erkennen und sogar eine vollständige zwischen Am und Cm von Cf. Gemäß der hohen Verteilungsdaten für Cf und Y werden beide Elemente sehr stark adsorbiert. Die Desorption setzt erst mit der Zugabe von Wasser geling ab Fraktion 78.

Wie bereits oben erwähnt wurde das Elutionsschema im zweiten Test modifiziert, um Strontium deutlich von den Actiniden und Lanthaniden zu trennen. Dies ist in Abb. 4.63b deutlich zu erkennen. Die anderen Spaltprodukte werden in den ersten 30 Fraktionen eluiert. Im ersten Test beobachtete man ein signifikante Am/Cm Trennung, die im zweiten Test nicht wiederholt wird. Die Wiederfindungsraten der wichtigsten Elemente sind in Tab. 4.19 dargestellt. Die hohen Wiederfindungsraten von $100 \pm 6\%$ im ersten und zweiten Test verdeutlichen zum einen die exakte Versuchsdurchführung (konstanter Fluss, konstantes Fraktionsvolumen) und zum anderen auch die Genauigkeit der Messmethoden. Für Ru liegt die Wiederfindungsrate allerdings nur bei 80% und für Yttrium bei etwa 85%. Während Ru vermutlich wie im TODGA-Prozess irreversibel adsorbiert wird, sind zur vollständigen Elution von Y sind noch weitere Fraktionen zu sammeln.

Im dritten Test wurde die Trennung mit einem Säulenmaterial durchgeführt, das nur mit 30% TODGA beladen war, also ohne TBP. Die Elution der Elemente erfolgte wie im zweiten Testlauf. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.63c dargestellt. Wie im zweiten Testlauf werden die Spaltprodukte inklusive Sr von den dreiwertigen Actiniden und Lanthaniden getrennt. Im Gegensatz zum zweiten Test werden Sr und U gemeinsam in Fraktion 39 eluiert und die Elution der An(III) und Ln(III) folgt einem völlig anderen Muster. Die vollständige Desorption der leichten Lanthaniden (siehe Wiederfindungsraten in Tab. 2.1) beginnt mit Fraktion 44 beginnend mit La, gefolgt von Ce (Fraktion 47), Pr (Fraktion 49) und Nd (Fraktion 52). Die schweren Lanthaniden (Sm, Eu, Gd) werden stark vom Extraktionsharz zurückgehalten, sodass lediglich 54% des Gd und 46% des Sm desorbieren und Eu (0,004%) sowie Y (0,0014%) sogar nach weiteren 100 Fraktionen nur in Spuren eluiert werden.

Tab. 4.19: Wiederfindungsraten in% der drei chromatographischen Trennversuche.

	Test 1	Test 2	Test 3
¹⁵² Eu	99,0	101,0	-
²⁴¹ Am, γ	97,1	85,2	113
²⁴¹ Am, α	106,4	96,5	-
²⁴⁴ Cm, α	111,5	99,5	-
²⁵² Cf, α	46,6	95,4	-
U	98,0	94,4	105
Ce	97,2	97,7	97,4
Eu	166,7	93,0	-
Gd	99,0	97,6	55
La	97,7	85,4	97
Nd	99,3	102,4	98,8
Pr	100,6	91,2	98,1
Sm	99,3	97,3	45,6
Mo	102,0	85,9	108,2
Pd	99,3	85,5	101,5
Ru	90,9	78,6	98,4
Sr	105,8	81,8	123,1
Zr	98,2	87,9	83,6
Y	82,1	87,8	0,1
Ba	103,7	94,4	108,6
Cs	96,7	87,8	106,7
Rh	100,4	90,1	108,5
Fe	95,8	90,7	92,5

Die Actiniden verhielten sich im dritten Test wie die schweren Lanthaniden. Eine langsame Desorption von Am(III) beginnt in Fraktion 50 und man beobachtet einen breiten und flachen Elutionspeak zwischen den Fraktionen 70 und 100. Da Cf(III) sehr stark an das Harz adsorbiert wird, war auch hier keine Desorption möglich. Das TODGA/TBP-Harz besitzt im Vergleich zum TODGA-Harz deutlich bessere Trenneigenschaften. Die statischen Versuche zeigten jedoch, dass die Aufnahme der Actiniden(III) und Lanthaniden(III) als Funktion der Salpetersäure in beiden Harzen sehr ähnlich ist. Allerdings unterscheiden sich beide signifikant in der Desorptionskinetik und diese wird offensichtlich mit Hilfe von TBP, aufgrund der besseren Solvatisierung der Komplexe, verbessert. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die extraktionschromatographische An + Ln-Gruppentrennung mit dem TODGA/TBP-Harz möglich ist. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit stimmen gut mit einer kürzlich veröffentlichten Studie von Hoshi et al. [254] überein. Die Autoren verwendeten allerdings ein auf SiO₂-basiertes Polymer vernetztes, makroporöses Extraktionsharz, das nur mit TODGA beladen wurde. In deren Arbeit wurde auch eine simulierte hochaktive flüssige Abfalllösung aus der Wiederaufarbeitung aufgetrennt. Die Elutionssequenz unterschied sich allerdings signifikant von der vorliegenden Arbeit. Die Elution der Actiniden und Lanthaniden erfolgte mit Wasser, und Zirkonium wurde am Ende der Elutionssequenz mit 0,5 mol/L Oxalsäure von der Säule gewaschen. Der Trennversuch wurde auch bei einer höheren Temperatur von 50 °C durchgeführt, weil die Verteilungskoeffizienten der Actiniden und Lanthaniden mit steigender Temperatur niedriger sind und diese sich folglich einfacher eluieren lassen.

4.4.4 Actiniden(III)/Lanthaniden(III)-Trennung mit Hilfe eines Cyanex 301 beladenen Harzes

Im japanischen F&E Programm zu P&T besitzt die Festphasenextraktion als Alternative zur Flüssig-Flüssig-Extraktion eine deutlich höhere Bedeutung als z.B. im europäischen P&T-Programm. Als Argumente für die Festphasenextraktion werden die deutlich kompaktere Trennanlage, die damit verbundenen einfache Prozessführung sowie weniger anfallende organische und wässrige Abfälle aufgeführt [255]. Argumente die aus unserer Sicht dagegen sprechen sind die diskontinuierliche Prozessführung, die eventuell unzureichende chemische und radiolytische Stabilität der verwendeten Festphasen und die aufwendige Regenerierung der Festphasen.

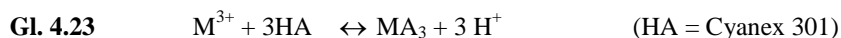
Dies wird besonders am nächsten Beispiel zur selektiven Actiniden(III)/Lanthaniden(III)-Trennung verdeutlicht, wo wir im Rahmen einer Kooperation mit dem Japanischen Institut für Wissenschaft und Innovation (IRI) aus Tokyo, als stationäre Phase Cyanex 301 verwendeten, das, wie im Kap. 4.3.2 gezeigt wurde, nicht besonders hydrolysestabil ist. Diese Arbeit wurde im Jahr 1998 in Jülich zusammen mit einem japanischen Gastwissenschaftler durchgeführt. Zum damaligen Zeitpunkt war Cyanex 301 das mit Abstand selektivste Extraktionsmittel zur Actiniden(III)/Lanthaniden(III)-Trennung. Das Ziel dieser Zusammenarbeit war die Entwicklung eines fortschrittlichen Partitioning-Prozesses mit Hilfe der Extraktionschromatographie, das im Wesentlichen aus zwei Prozessschritten bestand:

1. Abtrennung von An(III) + Ln(III) von den Spaltprodukten
2. Actiniden(III)/Lanthaniden(III)-Trennung

Ähnlich wie im oben beschriebenen TODGA/TBP-Prozess wurde als stationäre Phase das aus dem TRUEX-Verfahren bekannte CMPO im ersten Verfahrensschritt zur An(III)+Ln(III)-Abtrennung verwendet. Wie mit dem TODGA/TBP-Prozess gelingt auch mit CMPO eine keine An(III)/Ln(III)-Trennung, die für P&T-Zwecke notwendig ist. Über den Gesamtprozess ist von Wei et al. in [MOD 41] berichtet worden. Im Folgenden wird lediglich näher auf den letzten Prozessschritt zur selektiven Gruppentrennung eingegangen. Das hier verwendete inerte Trägermaterial (SiO₂ polymer vernetztes Material) wurde in Japan hergestellt und dessen Herstellung sowie Produkteigenschaften sind in [MOD 41] näher beschrieben. Das nach der trockenen Imprägnierungsmethode hergestellte Produkt war mit 40 - 50 Gew.% gereinigtem Cyanex 301 beladen.

Abb. 4.64 zeigt den Zusammenhang der Verteilungskoeffizienten von Am(III) und typischen Lanthaniden (Eu, Gd, Ce) gegen den Gleichgewichts-pH-Wert der wässrigen Phase. Man erkennt, dass die Am(III)-Adsorption signifikant mit dem pH-Wert zunimmt. Auf der anderen Seite werden die Lanthaniden(III) nur schwach adsorbiert und die Am(III)/Ln(III)-Trennfaktoren erreichen Werte über 1.000 bei pH-Werten zwischen 4 und 4.5.

Dies veranschaulicht, dass das Cyanex 301-Harz eine sehr hohe Selektivität besitzt und die Ergebnisse mit denen der Flüssig-Flüssig-Extraktion korrelieren (vergleiche 4.3.2). Aus den Ergebnissen einer Kinetikstudie, bei der sich bereits nach wenigen Minuten ein Gleichgewichtszustand einstellte, kann auf eine schnelle Adsorption von Am(III) geschlossen werden. Es ist davon auszugehen, dass aufgrund des kleinen Partikeldurchmessers des Cyanex/SiO₂-P-Harzes die Adsorptionsrate durch die Komplexbildung gemäß Gl. 4.23 kontrolliert wird.



Anschließend wurden Trennversuche mit einer Cyanex 301/SiO₂-P-Harz gefüllten Trennsäule (10 mm ϕ , 200 mm Länge) durchgeführt. Das Säulenmaterial wurde vor der Trennung mit destilliertem Wasser (50 mL) konditioniert. Anschließend erfolgte die Aufgabe (20 mL) der simulierten An(III)/Ln(III)-Lösung, die mit den Radionukliden ²⁴¹Am, ¹⁵³Gd, ¹⁵²Eu und ¹³⁹Ce getracert wurde. Der Einfluss von Makromengen Lanthaniden (10^{-3} bzw. 10^{-2} mol/L Eu) wurde auch untersucht. Nach der Aufgabe wurde mit dem gleichen pH-Wert = 4 der Feed-Lösung gewaschen (20 mL), und schließlich erfolgte die Desorption der Elemente mit 0,1 mol/L HNO₃. Da alle verwendeten Radionuklide gammaaktiv sind, konnten die Elutionskurven einfach durch Gammaskopie der gesammelten Fraktionen bestimmt werden. In Abb. 4.65 sind die Ergebnisse einer Trennung von Am(III), Gd(III), Eu(III) und Ce(III) dargestellt. Der Radionuklidlösung wurde 0.001 mol/L Europiumnitrat zugesetzt. Man erkennt, dass sowohl Am(III) und die Lanthaniden zwei Elutionspeaks besitzen. Erwartungsgemäß findet man in der ersten Fraktion die Hauptmenge der Lanthaniden, aber auch ein Teil des Am(III). Die Hauptfraktion des Am(III) (ca. 90%) wird adsorbiert und erst im zweiten Peak mit 0,1 mol/L HNO₃ eluiert. Allerdings wird auch der Rest der Lanthaniden (ca. 20 - 40%) von der Säule heruntergespült.

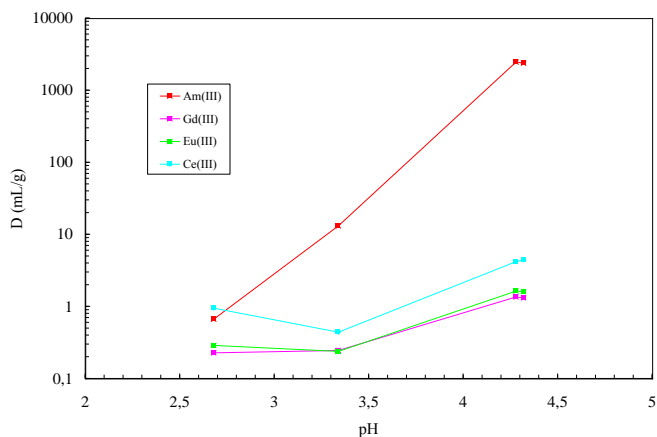


Abb. 4.64: Adsorption von Am(III) und Lanthaniden(III) aus HNO₃ mit Cyanex 301/SiO₂-P (22 °C, 0,001 mol/L Eu(III), 1 mol/L NaNO₃, Tracermengen: ²⁴¹Am, ¹⁵³Gd, ¹⁵²Eu und ¹³⁹Ce).

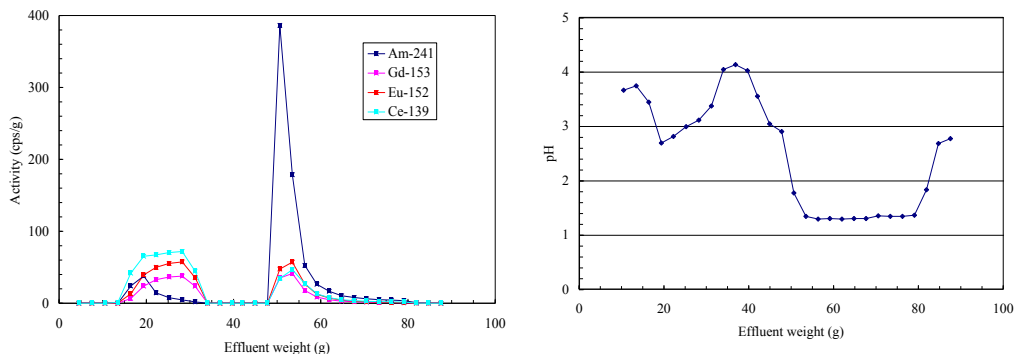


Abb. 4.65: Elutionskurve und pH-Profil zur säulenchromatographischen Am(III)/Ln(III) Trennung mit Cyanex 301/SiO₂-P Harz (0,001 mol/L Eu(III), 1 mol/L NaNO₃, Tracermengen: ²⁴¹Am, ¹⁵³Gd, ¹⁵²Eu und ¹³⁹Ce, pH 4,01, 22 °C).

Bei diesem Test wurde ein Cyanex 301/SiO₂-P-Harz eingesetzt, das ca. 1 Monat alt war. Daher kann angenommen werden, dass die Lanthaniden von gebildeten Zersetzungsprodukten, vor allem von der Monothiophosphinsäure, adsorbiert wurden [vergleiche 4.3.2]. Der Zusatz von 0,001 mol/L Eu(III) reichte nicht aus, um diese Verunreinigungen zu komplexieren. Wie beschrieben wurde auch ein Teil des Am(III) nicht adsorbiert. Dies ist vermutlich durch die pH-Erniedrigung aufgrund der Protonenfreisetzung bei der Komplexbildung des Eu(III) gemäß Gl. 4.23 verursacht worden.

Abb. 4.66 zeigt die Ergebnisse einer Trennung, bei der der Radionuklidlösung von ²⁴¹Am, ¹⁵³Gd, ¹⁵²Eu und ¹³⁹Ce kein Europiumträger zugegeben wurde. In diesem Versuch wurde ein frisch hergestelltes Extraktionsharz verwendet. Man sieht, dass Am(III) und die Lanthaniden adsorbiert und erst mit 0,1 mol/L HNO₃ gemeinsam eluiert werden. Auch hier werden die in Tracerkonzentrationen (< 10⁻⁶ mol/L) vorliegenden Lanthaniden durch geringste Verunreinigungen (< 0,1%) im Harz wie das Am(III) adsorbiert.

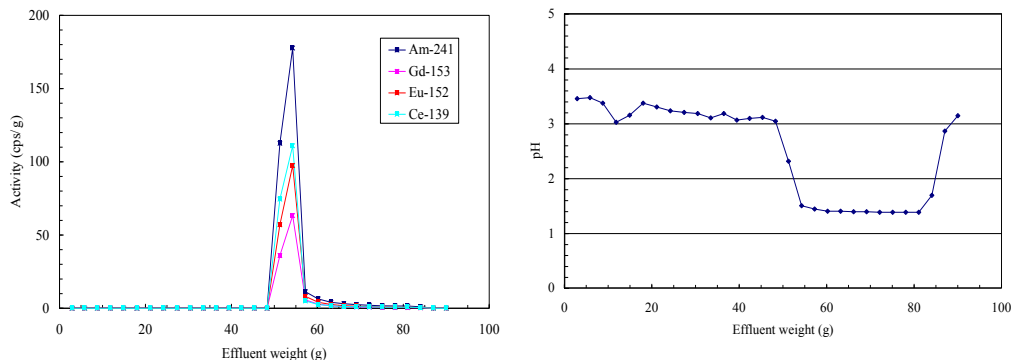


Abb. 4.66: Elutionskurve und pH-Profil zur säulenchromatographischen Am(III)/Ln(III)-Trennung mit Cyanex 301/SiO₂-P-Harz (1 mol/L NaNO₃, Tracermengen: ²⁴¹Am, ¹⁵³Gd, ¹⁵²Eu und ¹³⁹Ce, pH 4,02, 22 °C).

Abb. 4.67 zeigt die säulenchromatographische Trennung einer Simulatlösung, die 0,01 mol/L Eu enthielt. Man erkennt, dass Am(III) vollständig adsorbiert wird und wie erwartet erst mit 0,1 mol/l HNO_3 eluiert wird. Nur ein geringer Anteil (ca. 1 - 2%) der Lanthaniden wurde auch adsorbiert und findet sich in der Am(III)-Fraktion wieder. Zur vollständigen Trennung müssten höhere Trägerkonzentrationen von Eu zugesetzt werden. Dies ist allerdings nur für eine analytische Trennung sinnvoll.

Es wurden auch Untersuchungen durchgeführt, Extraktionsharze mit den deutlich stabileren aromatischen Dithiophosphinsäuren herzustellen. Da die An(III)/Ln(III)-Trennung in der Flüssig-Flüssig-Extraktion nur mit einem Synergisten z.B. mit Trialkylphosphat oder Trialkylphosphinoxid (vergleiche Kap.4.3.3) gelingt, wurden zunächst Harze mit unterschiedlichen Gemischkonzentrationen hergestellt und getestet. Es wurden allerdings keine befriedigenden Trennergebnisse mit diesen neuen Harzen erzielt.

Da die verwendete Dithiophosphinsäure und der Synergist in der Regel feste Substanzen sind, bestand die Schwierigkeit darin, einen tauglichen Lösungsvermittler zu finden, der zum einen bei der Herstellung der Harze (geringe Flüchtigkeit) aber auch bei der Trennung gute Eigenschaften besitzt. Hier besteht noch weiterer Forschungsbedarf.

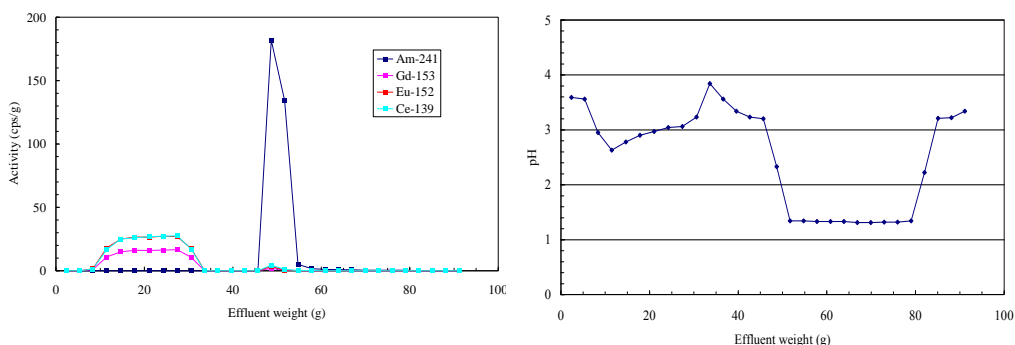


Abb. 4.67: Elutionskurve und pH-Profil zur säulenchromatographischen Am(III)/Ln(III)-Trennung mit Cyanex 301/SiO₂-P-Harz (0,01 mol/L Eu(III), 1 mol/L NaNO₃, Tracermengen: ²⁴¹Am, ¹⁵³Gd, ¹⁵²Eu und ¹³⁹Ce, pH 3,99, 22 °C)

4.5 Zusammenfassung und Ausblick

Eine grundlegende Voraussetzung für die Transmutation ist die selektive Abtrennung der dreiwertigen Actiniden, aus denen dann neue Brennstoffe oder Transmutationstargets hergestellt werden können. Wie bereits im Kapitel 3.2 erörtert werden heutzutage nur Uran und Plutonium in der großtechnischen Wiederaufarbeitung (WAA) nach dem PUREX-Prozess abgetrennt. Durch geringfügige Modifikation ließe sich auch Neptunium mit dem in der heutigen WAA verwendeten Extraktionsmittel Tributylphosphat abtrennen. Zurück bleibt eine salpetersaure hochradioaktive Lösung, die neben den Spaltprodukten das ganze Americium und Curium Inventar enthält. Neben Plutonium sind insbesondere Americium und Curium für die Langzeitradiotoxizität des abgebrannten Brennstoffs verantwortlich.

Die Abtrennung der dreiwertigen Actiniden (im Folgenden An(III)) ist allerdings mit der heutigen Wiederaufarbeitungstechnik nicht möglich. Dies erfordert zusätzlich komplexere Abtrennschritte und war Gegenstand der in diesem Kapitel beschriebenen Arbeiten, die in internationale Kooperationen eingebettet sind, um einen gemeinsamen Wissenstand und Konsens zu den Möglichkeiten der chemischen Abtrennung zu erarbeiten. Sie erfolgten im Rahmen der europäischen Projekte NEWPART, PARTNEW und EUROPART mit folgenden Zielen:

- Grundlagenuntersuchungen zur An(III) Abtrennung mittels Flüssig-Flüssig- oder Flüssig-Fest-Extraktion.
- Die Entwicklung von hochselektiven Extraktionsmitteln, und
- Die Entwicklung von kontinuierlichen Verfahren zur An(III)-Abtrennung mit Hilfe von Zentrifugalextraktoren oder Mixer-Settlern.

Die Arbeiten zum Partitioning sind in der EU so weit fortgeschritten, dass man ernsthaft an eine Industrialisierung einiger Abtrennprozesse denkt. Federführende Nation ist hierbei Frankreich mit einem ambitionierten F&E Programm zu P&T. Nach jahrzehntelanger Forschung auf diesem Gebiet stellt die Abtrennung der Minoren Actiniden (Americium und Curium) aus dem PUREX-Raffinat nach wie vor eine besondere Herausforderung dar. Die Machbarkeit ist mit Hilfe von Mehrzyklenprozesse (z.B. TODGA, SANEX, Am/Cm-Abtrennung) im Labormaßstab bereits mit echter Brennstofflösung demonstriert worden

Die in diesem Kapitel beschriebenen Arbeiten des Autors zur Grundlagenforschung und-Prozessentwicklung haben maßgeblich zum Erreichen des derzeitigen Entwicklungsstandes beigetragen. Hervorzuheben sind die Arbeiten in Kooperation mit der CEA, Marcoule, dem KIT-INE in Karlsruhe und dem Institut für Transurane (ITU) in Karlsruhe. Wie in Kapitel 4.2 zu entnehmen ist, werden im ersten Schritt die An(III) gemeinsam mit den Ln(III) ko-extrahiert und vom Großteil der Spaltprodukte (z.B. Mo, Zr, Cs, Fe, usw.) abgetrennt.

Zu den bekanntesten Verfahren gehört der in Frankreich entwickelte DIAMEX-Prozess, an dem Jülich im Rahmen des NEWPART-Vorhabens an der Weiterentwicklung partizipierte. In Kooperation mit der ENEA, Saluggia und der CEA, Marcoule wurde erfolgreich eine neue Version des DIAMEX-Verfahrens entwickelt und unter prozessnahen Bedingungen in einem kontinuierlichen Verfahren (Mixer-Settler) in Jülich getestet. In Kooperation mit dem ITU konnte sogar der DIAMEX-Prozess auf die Actiniden(III)-Abtrennung eines hochaktiven Konzentrates (HAW-C), das vor der Verglasung von radioaktiven Abfällen bei der Wiederaufarbeitung anfällt, angepasst und erfolgreich im Heißzellenbetrieb getestet werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde auch ein Alternativerfahren zur An(III) und Ln(III) Ko-Extraktion entwickelt. Hierbei kam das Diglykolamid (TODGA) als Extraktionsmittel zum Einsatz. Aufgrund seiner extrem hohen Affinität zu den dreiwertigen Actiniden und Lanthaniden sowie auch zu einigen Spaltprodukten (Zr, Mo, Pd, Sr), bestand hier die Herausforderung in der Entwicklung eines reversiblen kontinuierlichen-Prozesses. Nach Optimierungsversuchen in Schüttelexperimenten und mehreren kalten Prozessdemonstrationen (gespikt mit Radiotracern) erfolgte schließlich eine heiße Erprobung im ITU. Wie im DIAMEX-Prozess wurde das wesentliche Ziel (> 99,9% Actinidenabtrennung) und eine hohe Spaltproduktkontamination erreicht. Der in Jülich entwickelte TODGA/TBP-Prozess wird zurzeit in Europa in verschiedenen Labors als Referenzprozess für das GANEX-Konzept studiert. Da TODGA nicht nur dreiwertige sondern auch vier- und sechswertige Actiniden abtrennen kann, bestehen gute Erfolgsaussichten zur Gruppenactinidentrennung.

Die An(III)/Ln(III)-Trennung stellte die größte Herausforderung beim Partitioning mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion dar. Die dreiwertigen Actiniden (Am, Cm) besitzen eine sehr große chemische Ähnlichkeit mit den ebenfalls dreiwertigen Lanthaniden. Letztere stellen ca. 30% des gesamten Spaltproduktinventars sowohl massen- als auch aktivitätsmäßig dar. Des Weiteren sind die Lanthaniden im Transmutationstarget oder Brennstoff unerwünscht, da einige einen sehr hohen Einfangquerschnitt für thermische Neutronen aufweisen und somit als Neutronengift im Reaktor wirken. Für eine effektive Umwandlung der Actiniden ist daher eine Actiniden/Lanthaniden-Trennung unabdingbar.

Ein internationaler Durchbruch auf dem Gebiet der Abtrennung der dreiwertigen Actiniden (Am, Cm) wurde erstmalig mit der in dieser Arbeit beschriebenen Synthese von schwefelhaltigen aromatischen Dithiophosphinsäuren als Extraktionsmittel erzielt. Auf diese Weise konnten Trennfaktoren von größer 100 gegenüber den dreiwertigen Lanthaniden erreicht werden. Für diese chemisch sehr anspruchsvolle Fragestellung wurde ein kontinuierliches Verfahren zur Actiniden/Lanthaniden-Trennung (ALINA-Prozess) aus salpetersaurer Lösung mit Hilfe von Zentrifugalextraktoren entwickelt und erfolgreich getestet.

Die Modifikation eines Extraktionsmittelgemisches ermöglichte sogar erstmalig die noch schwierigere Am(III)/Cm(III)-Trennung mit Hilfe des in Kapitel 4.3.8 beschriebenen LUCA-Verfahrens. Hierbei wurde nicht wie im ALINA-Verfahren Trioktylphosphinoxid (TOPO) als Synergist sondern Triethylhexylphosphat (TEHP) eingesetzt.

Die nächste Herausforderung bestand nun in der Optimierung der entwickelten Prozesse im Hinblick auf die Übertragbarkeit hin zur industriellen-Prozessreife. Dies war Gegenstand eines EU-Nachfolgeprojekts ACSEPT (2008-2012). Im Rahmen dieses internationalen Vorhabens stand auch die Entwicklung von innovativen Prozessen im Vordergrund der experimentellen Studien. Zu den Zielen gehörten eine Vereinfachung der bisher entwickelten Prozesse und insbesondere die Reduzierung der Zyklen. Nach wie vor ist die direkte Abtrennung der dreiwertigen Actiniden aus der Spaltprodukt-Lösung noch nicht realisiert worden, da die notwendigen hochselektiven und stabilen Extraktionsmittel zur Zeit noch nicht zur Verfügung stehen, an deren Entwicklung jedoch intensiv geforscht wird. Während des EU-Vorhabens „ACSEPT“ sind in Jülich die Prozessparameter entwickelt worden, die es erstmals erlauben, die Radionuklide Americium und Curium in einem einzelnen Prozess direkt aus hochaktiver Abfalllösung abzutrennen (1-cycle-SANEX). Der Prozess wurde in 2011 in der in Jülich installierten Zentrifugalextraktorbatterie mit einem 32-stufigem Flussdiagramm erfolgreich getestet.

Weiterhin sollte geprüft werden, ob die bis dato entwickelten-Prozesse auch für zukünftige Reaktorkonzepte der dritten und vierten Generation (GEN IV) tauglich sind. Denkbar sind nicht nur oxid-, carbid- und nitridhaltige sondern auch metallische Brennstoffe mit deutlich höheren Plutoniumgehalten. So wird in einigen GEN IV-Konzepten beabsichtigt, alle Transuranelemente (Np, Pu, Am, Cm) gemeinsam zu rezyklieren. Dies erfordert eine an diesen Konzepten angepasste Abtrenntechnik. Im Rahmen des EU-Vorhabens „ACSEPT“ wurde auch unter Beteiligung von Jülich ein neuer-Prozess zur Gruppenactinidentrennung (GANEX-Konzept, grouped actinides extraction) entwickelt und sogar mit echter Brennstofflösung im Institut für Transurane in Karlsruhe demonstriert. Dieser Prozess bietet erhebliche Vorteile im Hinblick auf die Proliferationsresistenz innovativer Abtrennprozesse.

Neben der Prozessentwicklung war ein Schwerpunkt der Arbeit auch die Mechanismen dieser schwierigen Trennungen mit Hilfe von Grundlagenuntersuchungen zu verstehen. Hierbei führten die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten extraktionschemischen (Slope Analyse) und quantenchemischen Untersuchungen zu maßgeblichen Ergebnissen zur mechanistischen Aufklärung der beobachteten Phänomene. Sie weisen darauf hin, dass strukturelle Unterschiede der Schlüssel für die Erklärung der hohen Selektivitäten im System Dithiophosphinsäure-Synergist sind. Strukturanalysen, die im Forschungszentrum Karlsruhe mit Hilfe von TRLFS und EXAFS begleitend dazu durchgeführt wurden, untermauern diese These, da signifikante Unterschiede der Cm(III)- und Eu(III)- Extraktionskomplexe nachgewiesen werden konnten.

Im Hinblick auf die Optimierung von technisch realisierbaren Extraktionsverfahren ist deshalb die systematische Weiter- und Neuentwicklung von Extraktionsmitteln erforderlich. Um die bislang verfolgten rein empirischen Optimierungsstrategien zu umgehen, wird in einem nationalen BMBF Vorhabens „F-Kom“ ein fundiertes Verständnis des Extraktionsmechanismus auf molekularer Basis angestrebt, d.h. die elektronischen und molekularen Strukturen der extrahierten Komplexe sowie die Bestimmung thermodynamischer und kinetischer Reaktionsparameter soll erfolgen.

Als Hauptuntersuchungsmethoden kommen spektroskopische Speziationsmethoden zum Einsatz, wie EXAFS, EPR, XANES, TRLS und Raman. Als im Bereich der 5f-Elemente neue, komplementäre Methode mit sehr hohem Potential soll die NMR-Spektroskopie eingesetzt werden. In diesem Verbundprojekt sollen Forschungsaktivitäten der Universitäten, Heidelberg und Erlangen sowie der HGF Zentren KIT und Jülich gebündelt werden, um alle zur Entwicklung von auf Flüssig-Flüssig-Extraktion basierten Abtrennprozessen für die An(III)/Ln(III)-Trennung erforderlichen Aspekte zu untersuchen und weiterzuentwickeln.

Diese Arbeiten dienen auch der Optimierung der Molekülstruktur mit dem Ziel, die Löslichkeit der Extraktionsmittel im organischen Lösungsmittel zu erhöhen und ihre chemische Stabilität zu verbessern. Begleitend dazu sollen theoretische Modellansätze zur Beschreibung der Extraktionsmechanismen erarbeitet werden. Diese auf der Basis von Molecular-Modelling durchzuführenden Untersuchungen dienen der Interpretation der Wechselwirkung zwischen Extraktionsmittel und den abzutrennenden Metall-Ionen in Lösung. Mit Hilfe von quantenchemischen (QM) und molekulardynamischen (MD) Simulationen sollte heutzutage eine gute Vorhersage der Vorgänge in Lösung und in der Gasphase möglich sein.

5 Untersuchungen zur Abtrennung von langlebigen Iod im Hinblick auf die Transmutation

5.1 Einleitung und Problemstellung

In der Umwelt findet man neben stabilem Iod (^{127}I) auch radioaktive Iod-Isotope. Seit 1950 ist es zu einer signifikanten Erhöhung des in der Umwelt freigesetzten langlebigen ^{129}I infolge von Kernwaffentests und der zivilen Nutzung der Kernenergie gekommen. Diese anthropogenen Aktivitäten haben zu einer globalen Vergrößerung des $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnisses um zwei Größenordnungen von $1,5 \times 10^{-12}$ zu 10^{-10} geführt, wobei nach Magill et al. [256] die radiologischen Effekte noch zu vernachlässigen sind. Obwohl ^{129}I auch natürlich in der oberen Atmosphäre durch kosmische Strahlung aus Xenon gebildet wird, sind Kernreaktoren heutzutage die Hauptquelle des anthropogenen ^{129}I . Im abgebrannten Brennstoff beträgt die Bildungsrate etwa 7 kg/GWe pro Jahr, davon sind 80% des Inventars ^{129}I und 20% stabiles ^{127}I . Bei der zurzeit weltweit installierten Leistung von 370 GWe bedeutet dies einen jährlichen Zuwachs von ca. 2.000 kg [256].

^{129}I mit einer Halbwertszeit von 15,7 Millionen Jahren ist eines der Problemnuklide, das zwar im Vergleich zu den Transuranen eine relativ geringe Radiotoxizität besitzt, aber in einer langfristigen Betrachtung aufgrund seiner großen chemischen Mobilität im Endlager dennoch zu berücksichtigen ist [20]. Die Mobilität des in einem Endlager eingebrachten Iods und des daraus resultierenden Gefährdungspotentials kann signifikant durch entsprechende Konditionierung (Barrieren) verringert werden. Idealerweise sollte das aus der Wiederaufarbeitung abgetrennte Iod zu stabilen Produkten transmutiert werden.

Im ersten Teil dieses Kapitel 5 wird das Verhalten von ^{129}I und dessen Verteilung im Brennstoffkreislauf zusammenfassend dargestellt. Die sich daraus ergebenden Möglichkeiten einer Targetgewinnung für die Transmutation werden diskutiert. Das in den abgebrannten Brennelementen enthaltene Iod kann während der Wiederaufarbeitung vollständig in das Auflöserabgas überführt und effizient an silbernitrat-imprägnierte Kieselsäure (z.B. AC 6120) adsorbiert werden. Da für eine zukünftige Transmutation das Iod möglichst vollständig und selektiv wieder von der Matrix abgetrennt werden muss, wurde im experimentellen Teil der Arbeit untersucht, ob dies mit einfachen chemischen oder physikalischen Methoden möglich ist. Diese Studien wurden vom Verfasser dieser Arbeit in der Zeit von 1993 bis 1994 am damaligen Institut für chemische Technologie der nuklearen Entsorgung durchgeführt. Ergebnisse dieser Arbeit wurden in [MOD 53] publiziert. Eine neu angefertigte Literaturrecherche ergab, dass in der Folgezeit nur wenig wissenschaftliches Interesse an der Iod-Abtrennung aus kerntechnischen Anlagen bestand.

Dies liegt insbesondere daran, dass das weltweite Interesse an der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen stetig zurückging und zurzeit nur eine Handvoll Anlagen noch in Betrieb sind. Erst kürzlich veröffentlichte Arbeiten von Payot et al. [257][258] zeigen, dass die Abtrennung von gasförmigem Iod an Silbernitrat imprägnierten Filtern nach wie vor den gegenwärtigen Forschungs- und Entwicklungsstand widerspiegeln, so dass die im Folgenden beschriebenen Arbeiten noch von aktuellem wissenschaftlichem Interesse sind.

5.1.1 Targetauswahl

Die Frage nach der Auswahl eines geeigneten Targetmaterials für die Transmutation von ^{129}I ist bereits Gegenstand verschiedener Untersuchungen gewesen [260]-[262]. Aufgrund seines niedrigen Schmelzpunktes von $113,5\text{ }^\circ\text{C}$ (extrem leichtflüchtig) und seiner korrosiven Natur gegenüber technischen Behältermaterialien scheint elementares Iod für diesen Zweck ungeeignet zu sein. Daher sollte eine Iodverbindung (Metalliodid) folgende wesentliche Kriterien erfüllen:

- Die Verbindung sollte einfach synthetisierbar sein,
- das Metall sollte einen niedrigen Neutroneneinfangquerschnitt besitzen,
- die Verbindung sollte bei üblichen Reaktortemperaturen zwischen $400 - 800\text{ }^\circ\text{C}$ thermodynamisch stabil sein,
- und es dürfen sich keine langlebigen Nuklide durch die Bestrahlung des Metalls bilden.

In Tab. 5.1 sind einige Verbindungen mit ihren wichtigsten Eigenschaften aufgeführt, die diesen Anforderungen genügen. In einem Experiment zur Transmutation von ^{127}I im Hochflussreaktor (HFR) in Petten, Niederlande wurden zu diesem Zweck CeI_3 , PbI_2 und NaI -Targets ausgewählt [263][264]. Die in 15-15 Ti-Edelstahl eingekapselten Targets wurden 1994 ca. 200 Tage mit einem Gesamtfluss von $2,5 \times 10^{25}\text{ m}^{-2}$ bestrahlt und entnommen. Die im Anschluss durchgeführten zerstörungsfreien Röntgen-Untersuchungen zeigten, dass die PbI_2 -Targets infolge einer Wechselwirkung mit dem Hüllmaterial beträchtlich angeschwollen waren und sich sogar Risse gebildet hatten. Bei CeI_3 und NaI konnten keine Schädigungen festgestellt werden. Da die Herstellung von Ceriodid im großtechnischen Maßstab Schwierigkeiten bereitet, scheint NaI , auch aus der Sicht der Wiederaufarbeitungstechnik, das für die Transmutation bevorzugte Material zu sein. Jedoch besitzt PbI_2 den Vorteil, dass es unter Reaktorbedingungen flüssig ist, und somit das gebildete gasförmige Xenon leicht entweichen kann.

Tab. 5.1: Eigenschaften ausgewählter Metalliodide

Metalliodid	CeI_3	MgI_2	YI_3	NaI	PbI_2	ZnI_2	SnI_2
σ Metall (barn)	0,73	0,064	1,3	0,543	0,18	1,1	0,63
Schmelzpkt. (K)	1033	906	1238	934	683	719	418

Im Rahmen des japanischen OMEGA Programms zu P&T wurde 2003 eine Studie zur Auswahl einer geeigneten chemischen Form des Iods vorgestellt [265]. In dieser Arbeit wurden die Iodverbindungen NaI, MgI₂, CaI₂, CuI und Ca(IO₃)₂ als Targetmaterialien für die Transmutation des ¹²⁹I verglichen. Kriterien, die bei der Bewertung eingingen, waren die Bildung langlebiger Radionuklide (im Wesentlichen aus dem Metall) und die chemische Stabilität der Verbindungen. In Laborversuchen wurden auch Heizexperimente zur Wechselwirkung dieser Verbindungen mit Hüllrohrmaterialien durchgeführt. Obwohl bei den Verbindungen NaI und MgI₂ keine langlebigen Radionuklide gebildet werden, ist deren starke Hygroskopie von Nachteil. Bei CaI₂ und Ca(IO₃)₂ wird das langlebige ⁴¹Ca (1,03·10⁵ Jahre) durch einmaligen Neutroneneinfang aus ⁴⁰Ca gebildet. CuI und Ca(IO₃)₂ sind nicht hygroskopisch und an der Luft stabil. Dies ist von Vorteil, weil keine entsprechenden Maßnahmen zur Einstellung einer speziellen Gasatmosphäre bei der Fabrikation und im Reaktorbetrieb nötig sind. Auf Basis von thermodynamischen Daten wurden auch die Dampfdrücke der Verbindungen in Abhängigkeit von der Temperatur berechnet. Diese bestimmen maßgeblich den Transport der Materialien. So besitzt MgI₂ den höchsten Dampfdruck, während CaI₂ den geringsten Dampfdruck aufwies. Wie erwartet findet man in der Gasphase die Ausgangsiodide NaI, MgI₂ und CaI₂, während CuI auch gasförmiges I(g) und I₂(g) freisetzt. Dieser Unterschied beeinflusst auch maßgeblich die Wechselwirkung mit dem Hüllrohrmaterial. Als Fazit ergab die Studie, dass bisher keine eindeutige Empfehlung für ein Targetmaterial getroffen werden konnte. Das Verhalten von CuI, CaI₂, MgI₂ und NaI unter Bestrahlungsbedingungen wurde in einem weiteren HFR Experiment, namens Project I untersucht [266] [267]. Hier wurden die Verbindungen nicht in Pulverform sondern als Pellets bestrahlt. Diese sind einfacher zu handhaben und ein weiterer Vorteil ist die höhere Dichte, die sich positiv auf die Transmutationsrate auswirkt. Die Nachbestrahlungsuntersuchungen ergaben, dass die untersuchten Metalliodide auch keine disqualifizierenden Eigenschaften aufwiesen.

Ein weiterer Test (namens I-PSF) ist zur Xenonfreisetzung (Produkt der ¹²⁹I/¹²⁷I Transmutation) im HFR durchgeführt worden. Dazu wurden zwei NaI-enthaltende Kapsel, eine mit Pulver und die andere mit einem Pellet gefüllt, über einen Zeitraum von 241,64 Tagen bei einer Temperatur zwischen 360 - 400 °C bestrahlt. Die Ergebnisse dieser Studie ergaben Transmutationsraten kleiner als 3%. Die Xe-Bildungsraten waren in beiden Proben nahezu identisch [267]. Die Xenonproduktion ist ein wichtiger Aspekt, der bei der Iodtransmutation zu berücksichtigen ist. Hier stellt sich die Frage, ob das gebildete Xenon im Target zurückgehalten oder während der Transmutation freigesetzt werden soll. Wenn das Gas z.B. in einem Pellet zurückgehalten wird, bleibt der Druck niedrig und die Transmutationsrate ließe sich dadurch erhöhen. Allerdings könnten kurzfristige Temperaturerhöhungen zum Schmelzen der Targets und zur vollständigen Gasfreisetzung führen, die mit Problemen verbunden wären. Bei Pulvern dagegen wäre die vollständige Freisetzung bereits unter Normalbedingungen der Fall und somit ließe sich das Targetverhalten besser kontrollieren.

5.1.2 Bildung und Freisetzung von Iod in Kernreaktoren

Beim Betrieb von Kernreaktoren entstehen innerhalb der Brennelemente verschiedene Iod-Isotope im Wesentlichen durch Kernspaltung und durch Zerfall von instabilen Vorgängern. Nach Seelmann-Eggebert [268] existieren ca. 40 Iodisotope, von denen bei der Kernspaltung die Isotope ^{100}I bis ^{126}I kaum zu erwarten sind. Tab. 5.2 zeigt die nach ORIGEN [269] berechneten Produktionsraten der wichtigsten Iod-Isotope. Die Iod-Produktion im Kernbrennstoff ist im Wesentlichen vom Neutronenfluss, der Anfangsanreicherung und dem Abbrand abhängig. Demnach enthält eine Tonne Uran im LWR-Brennstoff bei einem Abbrand von 33 GWd/t ca. 300 g Spaltiod. Auf die Produktionsraten in schnellen Reaktoren wird in [279] näher eingegangen. Bereits nach einer kurzen Standzeit von einigen Wochen werden die Massenkonzentrationen des Spaltiods durch das stabile ^{127}I sowie durch langlebiges ^{129}I bestimmt. Die anderen Isotope sind demgegenüber mengenmäßig ohne Bedeutung. Beim bestimmungsgemäßen Betrieb von Kernkraftwerken, wie auch im Störfall, muss dem ^{131}I aufgrund seiner hohen Radiotoxizität und seiner relativ langen Halbwertszeit von 8,05 Tagen eine besondere Beachtung gewidmet werden.

Über das Freisetzungsverhalten von ^{131}I in Leichtwasserreaktoren ist von Neeb [270] ausführlich berichtet worden. Untersuchungen an LWR-Brennstäben zeigen, dass Spaltiod als Iodid homogen im Brennstoff verteilt ist und unter normalen Betriebsbedingungen praktisch nicht beweglich ist. Trotz der extrem geringen Mobilität des Spaltiods im Brennstoff, baut sich während des Betriebes im Zwischenraum zwischen Brennstofftabletten und Hüllrohr (dem sog. Gap) ein Iodinventar von 0,3 - 0,5% des Gesamtinventars auf [271].

Tab. 5.2: Bildung verschiedener Iod-Isotope im Kernbrennstoff eines Druckwasserreaktors, berechnet mit ORIGEN [269]. Anfangsanreicherung: 3,1% ^{235}U , Abbrand: 33 GWd/t.

Nuklid	Halbwertszeit	Aktivität Ci/t U	Masse g/t U
^{127}I	stabil	-	$3,9 \times 10^1$
^{128}I	25,0 min	$1,3 \times 10^4$	$2,2 \times 10^{-4}$
^{129}I	$1,6 \cdot 10^7$ a	$3,8 \times 10^{-2}$	$2,3 \times 10^2$
$^{130\text{m}}\text{I}$	9,2 min	$2,8 \times 10^4$	$1,8 \times 10^{-4}$
^{130}I	12,4 h	$4,1 \times 10^4$	$2,1 \times 10^{-2}$
^{131}I	8,05 d	$1,0 \times 10^6$	$8,0 \times 10^0$
^{132}I	2,3 h	$1,4 \times 10^6$	$1,4 \times 10^{-1}$
^{133}I	21,0 h	$1,8 \times 10^6$	$1,6 \times 10^0$
^{134}I	52,8 min	$2,1 \times 10^6$	$7,9 \times 10^{-2}$
^{135}I	6,7 h	$1,6 \times 10^6$	$4,7 \times 10^{-1}$
^{136}I	83,0 s	$6,4 \times 10^5$	$6,4 \times 10^{-4}$
^{137}I	23,0 s	$1,7 \times 10^6$	$4,7 \times 10^{-4}$
^{138}I	5,9 s	$1,6 \times 10^6$	$1,2 \times 10^{-4}$
^{139}I	2,0 s	$1,3 \times 10^6$	$3,3 \times 10^{-5}$

Das Auftreten von Spaltiod und anderen Spaltprodukten im Primärkreislauf eines Leichtwasserreaktors wird hauptsächlich durch das Vorliegen von Brennstoffdefekten im Reaktorkern verursacht. Die Folge ist eine zeitlich etwa konstante Freisetzungsrates, deren Größe im Wesentlichen von der Brennstofftemperatur abhängt. Nach [269] ist die Freisetzung sehr niedrig und liegt in der Größenordnung von 0,01 - 1%, wobei das Maximum von 1% im Allgemeinen bei konservativen Sicherheitsberechnungen herangezogen wird. Das freigesetzte Iod wird mit Hilfe von Ionenaustauschern aus dem Primärkreislauf entfernt und akkumuliert. Nach Berechnungen [272] beträgt die jährliche Beladung von Ionenaustauschern ca. 10^7 Bq/a (2,2 g Iod/a) für einen Druckwasserreaktor von 2,5 GW_t Leistung und ca. 10^6 Bq/a (0,22 g Iod/a) für einen Siedewasserreaktor von 2,5 GW_t Leistung; dies entspricht 0,05% bzw. 0,005% des Gesamtiodinventars. Abschätzungen über die Freisetzungsrates verschiedener Radionuklide aus den Brennelementen ins Kühlmittel sowie Emissionsraten über den Abluftkamin findet man in einer Studie von Holtschmidt und Bonka [272].

Bei Messungen an deutschen Druckwasserreaktoren lagen die ¹³¹I Eingangskonzentrationen von Abluftfiltern des Reaktorcontainments unter 40 Bq/m³. Die jährlichen Freisetzungsrates von europäischen Anlagen liegen in der Größenordnung von 10^7 - 10^9 Bq/a [302]. Die durchschnittliche ¹³¹I-Abgabe von LWRs in den USA liegt bei $5,6 \times 10^9$ Bq/a [303]. In einem Übersichtsartikel von Wilhelm et al. werden die verschiedenen Methoden zur Rückhaltung von kurzlebigen Iod-Spezies in kerntechnischen Anlagen erläutert [304]. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass über 99,9% des Iods in den abgebrannten LWR-Brennstäben verbleiben und dass weniger als 0,1% an Ionenaustauschern akkumuliert werden [270]. Die abgebrannten Brennelemente enthalten nach einer Kühlzeit von einem Jahr die Iod-Isotope ¹²⁹I und ¹²⁷I im Mengenverhältnis von etwa 80:20. Das ¹³¹I ist in dieser Zeit praktisch vollständig zerfallen, so dass in der Wiederaufarbeitung nur das ¹²⁹I eine radiologische Bedeutung besitzt [273]. Nach einer Empfehlung der Reaktorsicherheitskommission und der Strahlenschutzkommission [274] beträgt der jährliche ¹²⁹I-Emissionsgrenzwert $7,4 \times 10^9$ Bq/a (0,2 Ci/a). Dies entspricht einem Dekontaminationsfaktor von 300 für eine Wiederaufarbeitungsanlage mit einem mittleren Durchsatz von 1.500 t pro Jahr.

5.1.3 Verhalten von Iod in der Wiederaufarbeitung

Die Wiederaufarbeitung beinhaltet folgende Verfahrensprozesse (vergleiche Kapitel 2.3.2):

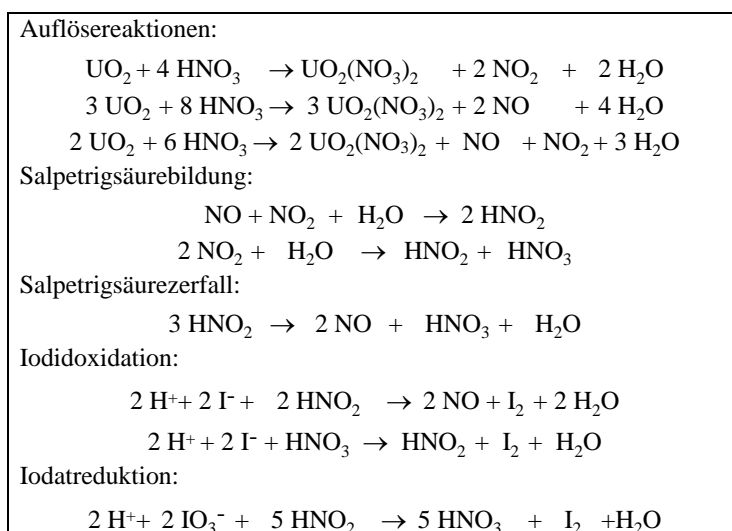
1. Zerkleinern der Brennelemente,
2. Auflösung des Brennstoffs in Salpetersäure,
3. Abtrennung von Uran und Plutonium von den übrigen Spaltprodukten durch Flüssig-Flüssig-Extraktion nach dem PUREX-Verfahren.

Beim Zerkleinern der Brennelemente kann ein verschwindend geringer Anteil des im Gap enthaltenen Iods ins Scherenabgas freigesetzt werden.

In der Tab. 5.3 sind die chemischen Reaktionen in der Brennstofflösung zusammengefasst, die für das Verhalten des Iods während und nach der Auflösung relevant sind [275]. Während des Auflösens in halbkonzentrierter Salpetersäure wird das als Iodid im Brennstoff vorliegende Iod sowohl durch Salpetersäure als auch durch vorhandene salpetrige Säure zu elementarem flüchtigen Iod oxidiert. Die salpetrige Säure entsteht bei der Reduktion der Salpetersäure durch das vierwertige Uran im Brennstoff. Diese erfüllt weiterhin die wichtige Aufgabe, durch Weiteroxidation von Iod gebildetes Iodat wieder zu elementarem Iod zu reduzieren. Auf diese Weise wird Iod in der Auflöserlösung in der flüchtigen Elementform stabilisiert. Das weitere Verhalten des Iods in der Auflöserlösung ist nun abhängig von der Prozessführung der jeweiligen Wiederaufarbeitungsanlage. Je nach Verfahrensvariante kann das Iod aus der Lösung in das Auflöserabgas überführt oder aber in der Flüssigphase angereichert werden.

Abb. 5.1 zeigt eine schematische Darstellung von Verfahrensalternativen zur Rückhaltung von Iod bei der Wiederaufarbeitung [276]. Die erste Variante scheint nach dem heutigen Stand der Kenntnis die attraktivste zu sein, da mit zusätzlichen Methoden wie z.B. Rückflusskochen, Stickoxid-Begasung und Trägeriodatzusatz eine nahezu vollständige Austreibung (> 99%) des Iods in das Auflöserabgas möglich ist. Daran schließt sich eine Abscheidung aus der Gasphase an. Erfahrungen an der WAK in Karlsruhe haben gezeigt, dass selbst ohne zusätzliche chemische Behandlung häufig, allerdings nicht routinemäßig, Restiodgehalte unter 10^{-6} mol/L in der Brennstofflösung erreicht werden [277]. Demgegenüber erscheint z.B. die Abtrennung des Iods aus der salpetersauren Auflöserlösung durch Fällung als schwerlösliches PdI_2 [278] nicht besonders zweckmäßig, da in den nachfolgenden Aufarbeitungsschritten eine Verflüchtigung und Verteilung des Iods auf verschiedene Prozessströme unvermeidbar ist.

Tab. 5.3: Chemische Reaktionen in der Auflöserlösung



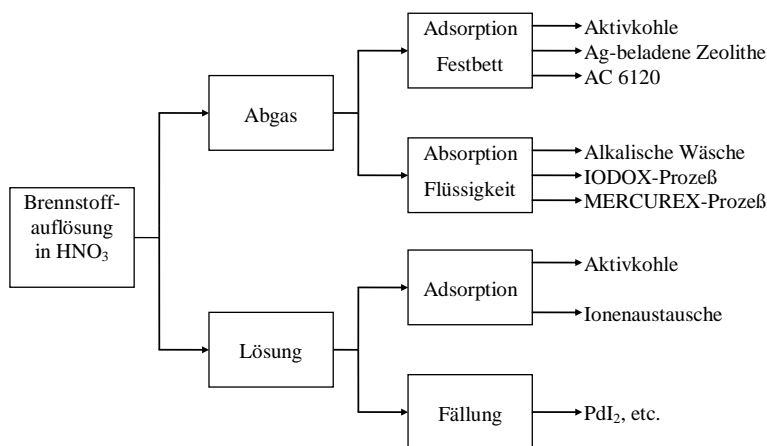


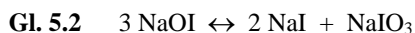
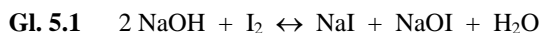
Abb. 5.1: Verfahrensalternativen zur Rückhaltung von Iod bei der Wiederaufarbeitung.

5.1.4 Entfernung von Iod aus dem Auflöserabgas

Zur Abtrennung von Iod aus dem Auflöserabgas von Wiederaufarbeitungsanlagen sind in den vergangenen Jahrzehnten verschiedene Verfahren entwickelt worden [279][280]. Im Wesentlichen unterscheidet man zwischen den Waschverfahren (alkalische Wäsche, IODOX-Prozess, MERCUREX-Verfahren) und den Adsorptionsverfahren an silberhaltigen Materialien. Weiterhin sind einige weniger bedeutende Verfahren beschrieben worden (UV/Ozon [281], Elektrolytische Abscheidung [282]), auf die hier nicht näher eingegangen wird. Bevor die wichtigsten Methoden zur Iod-Abtrennung mit Hinblick auf eine zukünftige Transmutation diskutiert werden, sollte darauf hingewiesen werden, dass neben dem elementaren Iod weitere anorganische und organische Iod-Spezies im Auflöserabgas und insbesondere in den Behälterabgasen auftreten können. Bisher sind folgende Verbindungen identifiziert worden: I, I₂, HI, HOI, ICN, CH₃I, längerkettige Alkyljodide und aromatische Iodide [279].

5.1.4.1 Die alkalische Wäsche

Bei der alkalischen Wäsche wird das Auflöserabgas in Bodenkolonnen mit 1 mol/L NaOH behandelt. Das elementare Iod wird hierbei in NaI, NaOI und NaIO₃ überführt:



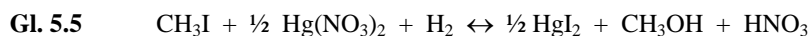
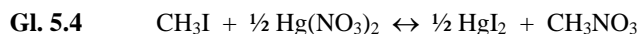
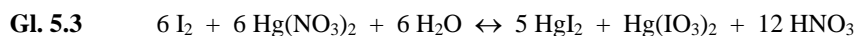
Das zusätzlich im Abgas enthaltene NO_x sowie CO_2 führen zur Bildung von NaNO_2 , NaNO_3 und Na_2CO_3 ; diese Stoffe bilden die Hauptkomponenten, und die Löslichkeit von Na_2CO_3 limitiert hierbei den Gesamtprozess. Nachteilig sind die niedrigen Dekontaminationsfaktoren (< 100), weil organische Iodverbindungen nicht ausreichend zurückgehalten werden. Vorteilhaft ist jedoch die Einfachheit des-Prozesses, so dass durch eine nachgeschaltete Feinreinigung (z.B. Adsorption) hohe Dekontaminationsfaktoren $> 10^3$ erzielt werden können.

Partitioning:

Beabsichtigt man das ^{129}I abzutrennen, so ist der große Überschuss von Na_2CO_3 , NaNO_2 , NaNO_3 sowie die Anwesenheit von ^{14}C und ^3H zu berücksichtigen. Da Iod in der Waschlauge in verschiedenen Oxidationsstufen vorliegt, ist weiterhin eine Verflüchtigung von elementarem Iod möglich (z. B. durch Ansäuern). Dies ließe sich durch eine vorherige Reduktion sämtlicher Iod-Spezies zu Iodid vermeiden. In Frankreich sind bereits Mitte der 70er Jahre Verfahren entwickelt worden, um das in der alkalischen Waschlösung absorbierte Iod in CuI oder PbI_2 als mögliche Immobilisierungsformen zu konvertieren [283][284]. Da PbI_2 ein mögliches Targetmaterial für die Transmutation wäre, wird hier kurz auf das Verfahren zur PbI_2 -Herstellung eingegangen: Zunächst wird durch Oxidation mit HNO_3 in Gegenwart von Amidosulfonsäure (Zersetzung von Nitrit) elementares Iod freigesetzt, welches anschließend in einer Gegenstromkolonne mit Bleinitrat/Hydrazin-Lösung bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt wird. Das bei dieser Temperatur lösliche Bleiodid kann durch Abkühlen ausgefällt und abfiltriert werden.

5.1.4.2 Mercurex-Prozess

Im Mercurex-Prozess wird als Waschlösung Quecksilbernitrat (bis $0,4\text{ mol/L}$) in $12\text{-}14\text{ mol/L}$ Salpetersäure verwendet [285]. Aufgrund der hohen HNO_3 -Konzentration werden auch organische Iodverbindungen zurückgehalten und in Alkylnitraten bzw. in Alkohole überführt. Die für die Iodentfernung relevanten Reaktionen sind nachfolgend aufgeführt [286]:



Die Kapazität der Waschlösung wird durch die Löslichkeit von HgI_2 bestimmt; dabei sollte das Hg/I -Verhältnis bei $4:1$ gehalten werden. Pro kg abgetrenntes Iod fallen in der Abfalllösung etwa 8 mol/L HNO_3 , $0,4\text{ mol/L}$ $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ und $0,05\text{ mol/L}$ $\text{Hg}(\text{IO}_3)_2$ an. In Labortests wurden Dekontaminationsfaktoren von $> 10^5$ sowohl für I_2 als auch für CH_3I gemessen [287]. In der belgischen Kernforschungsanlage CEN/SCK in Mol konnten DFs von 500 erzielt werden [288].

Partitioning:

Während des Eindampfens der Prozesslösungen wird das Quecksilberiodid zu Quecksilberiodat oxidiert und kann abfiltriert werden. Ein von Burger und Scheele patentiertes Verfahren [289] sieht eine elektrolytische Abscheidung von $\text{Hg}(\text{IO}_3)_2$ vor. Die anschließende Reaktion mit NaOH führt zur Bildung von löslichem NaIO_3 und unlöslichem HgO , welches abgetrennt und rezykliert werden kann. Aus der NaIO_3 -Lösung kann das Iod schließlich als $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ oder $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ ausgefällt werden. Im Mercurex-Verfahren, das in der CEN/SCK entwickelte wurde, fällt als Endprodukt CuI an, welches im letzten Verfahrensschritt nach Neutralisation mit Hydrazin und elektrolytischer Hg -Abscheidung ausgefällt wird [305]. Hier ließe sich auch eine PbI_2 -Ausfällung implementieren. In einer Publikation von Nakhutin et al. [290] wird eine Variante des Mercurex-Prozesses beschrieben, in der HgI_2 mit Hydrazinhydrat behandelt wird. Das ausgeschiedene metallische Hg wird wieder in den Prozess zur $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ Herstellung zurückgeführt und das Iod mit Bleinitrat als PbI_2 ausgefällt.

5.1.4.3 IODOX-Prozess

Im IODOX-Prozess wird das Auflöserabgas im Gegenstrom mit hyperazeotroper Salpetersäure (20 - 22 mol/L) gewaschen. Dabei werden alle anorganischen und organischen Iod-Spezies zu nichtflüchtigem HI_3O_8 oxidiert, welches beim Aufkonzentrieren der Prozesslösung ausfällt und abfiltriert werden kann. Sowohl im Labormaßstab als auch in Pilotanlagen wurden sehr hohe Dekontaminationsfaktoren größer 10^5 ermittelt. Ein Vorteil des Verfahrens ist, dass keine zusätzlichen Chemikalien in die Wiederaufarbeitung eingebracht werden. Nachteilig sind die hohen Anforderungen an die Anlagenkonstruktion, die man bezüglich der noch korrosiven Betriebsbedingungen stellen muss. Ein weiterer Nachteil ist, dass sich während des Prozesses explosive Alkylnitrate akkumulieren können.

Partitioning:

Wie oben erwähnt, fällt beim Prozess Iodsäure an, die man leicht in eine Immobilisierungsform bzw. in ein geeignetes Transmutationstarget umwandeln kann. So kann man beispielsweise durch Zugabe von $\text{Ba}(\text{OH})_2$ oder PbO unlösliches $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ bzw. $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ herstellen [279]. Weiterhin besteht die Möglichkeit zuerst elementares Iod freizusetzen, das man dann z.B. mit Hydrazin/Bleinitrat zu PbI_2 umsetzt.

5.1.4.4 Adsorption an festen Sorptionsmaterialien

Zur Entfernung von Iod aus den Abgasen von kerntechnischen Anlagen eignen sich viele Sorptionsmaterialien. Wegen des niedrigen Zündpunktes und der stark exothermen Reaktion mit Stickoxiden sind die Aktivkohlen in Wiederaufarbeitungsanlagen weniger geeignet; diese mit

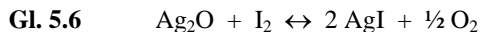
Iodid oder Triethylendiamin (TEDA) imprägnierten Kohlen werden ausschließlich zur Radioiod-Entfernung in Kernkraftwerken eingesetzt [304]. Heutzutage gewinnen dagegen die silberhaltigen Adsorbentien zunehmend an Bedeutung. Dazu gehören die mit Silber ausgetauschten Zeolithe und die mit Silbernitrat imprägnierten Kieselsäuren und Aluminiumoxide [280]. Silberausgetauschte Molekularsiebe des Linde Typ-13X werden in der Literatur als AgX und Typen auf Mordenitbasis als AgZ bezeichnet [291][293]. AC 6120 ist eine mit Silbernitrat imprägnierte amorphe Kieselsäure, die sowohl mit 7% Ag, als auch in einer hoch imprägnierten Version mit 12% Silber kommerziell von der Fa. Südchemie hergestellt wird [296]. Alle oben genannten Materialien zeichnen sich durch folgende Vorteile aus:

- hohe Effizienz sowohl für elementares Iod und organische Iodverbindungen,
- das gebundene Iod ist chemisorbiert und damit fest gebunden,
- die Beladungskapazität ist hoch,
- sie sind unbrennbar (im Gegensatz zu Aktivkohle),
- die Verfahrenstechnische Anwendung ist sehr einfach.

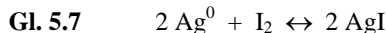
Als Nachteile sind anzusehen: Silber ist teuer und die Reaktionstemperatur muss zur Vermeidung von HNO₃-Kondensation hoch genug sein (150 °C). AC 6120 wurde mehrere Jahre erfolgreich in der WAK (Karlsruhe) eingesetzt. Unter Einsatz von zwei Kartuschen, gefüllt mit AC 6120, wurden Dekontaminationsfaktoren größer 10⁴ bei einer Silberausnutzung von 96% erreicht [295]. Dagegen zeigen die beiden eingangs erwähnten Materialien AgZ und AgX bisher nur im Labormaßstab ähnlich hohe DFs. Seit 1979 sind AgX-Filter in der japanischen Wiederaufarbeitungsanlage in Tokai Mura zusätzlich nach einer alkalischen Wäsche installiert [301]. Zwar wurde der Großteil des Iods mit den Wäschern zurückgehalten, doch betrug der DF für die Gesamtanlage nur 100 und der DF der Filter lag zwischen 10 und 70 [280]. Als Erklärung für die niedrigen DFs werden der hohe NO_x-Anteil sowie die niedrige Adsorptionstemperatur von unter 500 °C angeführt. In der Resistenz gegenüber Stickoxiden und im Grad der Silberausnutzung (< 50%) zeigen sich weitere Nachteile, so dass AC 6120 als das den beiden anderen Produkten überlegene Sorptionsmaterial anzusehen ist [286].

Partitioning:

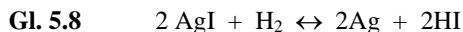
Bevor die Iod-Abtrennung aus den unterschiedlichen silberhaltigen Materialien diskutiert wird, sollte zum besseren Verständnis auch kurz auf die Reaktionsmechanismen der Abscheidereaktionen von Iod an AgX, AgZ und AC 6120 eingegangen werden. Die Grundstruktur der zeolithischen Materialien besteht grob aus Na₂O/SiO₂/Al₂O₃ wobei in AgX und AgZ das Natrium gegen Silber ausgetauscht ist. AgX und AgZ unterscheiden sich wiederum in ihrem SiO₂/Al₂O₃-Verhältnis. Experimentelle Untersuchungen zeigen, dass Iod an AgX sowohl physisorbiert als auch chemisorbiert ist. Nach einem Vorschlag von Thomas et al. [292] ist für die Chemisorption folgender Reaktionsmechanismus verantwortlich:



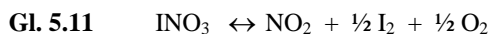
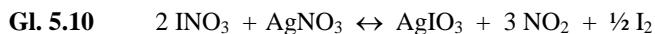
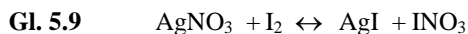
Die Reaktion von Iod an AgZ ist ebenfalls nicht genau geklärt. Es wird aber darauf hingewiesen, das Silber in ionischer und metallischer Form auf AgZ vorliegt:



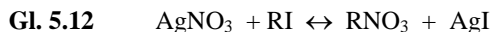
Mit beiden Materialien sind erfolgreich Regenerierungsversuche mit Wasserstoff bei 500 °C durchgeführt worden [293][294]. Zwar wird die Adsorptionskapazität mit jedem Regenerierungszyklus geringer, jedoch scheinen in der Praxis mit AgX 5 - 10 und mit AgZ sogar 20 - 30 Zyklen möglich. Das Iod wird hierbei nach Gl. 5.8 als HI wieder freigesetzt und kann durch Adsorption oder Absorption aufgefangen werden:



Burger und Scheele zeigten, dass durch Absorption hohe Dekontaminationsfaktoren mit 1 mol/L NaOH (5×10^4), gefolgt von H_2O (2×10^4) und 0.5 mol/L $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (2×10^3) erzielt werden [297][298]. In der Literatur findet man zum Abscheidemechanismus von Iod an AC 6120 verschiedene Vorschläge, die in [299] vergleichend dargestellt werden. Von Patil et al. wurde die bisher eingehendste Untersuchung über die Reaktion zwischen gasförmigen Iod und festem Silbernitrat durchgeführt [300]. Die Autoren schlagen folgenden Reaktionsverlauf vor:



Danach wird Iod an AC 6120 in Form von Silberiodid und Silberiodat chemisorptiv gebunden. Alkyliodide reagieren ebenfalls mit Silbernitrat nach folgender Gleichung:



Da sich die Abscheidung von Iod aus dem Auflöserabgas von Wiederaufarbeitungsanlagen an das Adsorptionsmittel AC 6120 als besonders wirksam erwiesen hat, wurden im Rahmen dieser Arbeit Untersuchungen angestrebt, das Iod im Hinblick auf die Targetherstellung für die Transmutation von beladenem AC 6120 wieder abzutrennen.

Das Literaturstudium zeigt, dass sich bisher niemand mit dieser Thematik beschäftigt hat. Es wird lediglich darauf hingewiesen, dass eine den zeolithischen Materialien entsprechende Regenerierung mit Wasserstoff nicht möglich ist, weil sich AC 6120 angeblich bei 150 - 160 °C zersetzen würde [279].

5.1.5 Bilanzierung von ^{129}I in der Wiederaufarbeitung

In den weltweit in Betrieb befindlichen Wiederaufarbeitungsanlagen werden für die Iod-Rückhaltung hauptsächlich alkalische Wäscher mit oder ohne AgX-Filter eingesetzt (Tab. 5.4). Über die Verteilung von ^{129}I in der Wiederaufbereitung gibt es jedoch nur wenige Informationen. Die umfangreichsten Untersuchungen hierzu wurden zwischen 1975 und 1977 in der WAK Karlsruhe durchgeführt. In Abb. 5.2 ist die gemessene ^{129}I -Verteilung auf die einzelnen Prozessströme in der WAK schematisch dargestellt. Man erkennt, dass $\geq 99\%$ des ^{129}I während der Auflösung in das Abgas freigesetzt werden. Der in der Speiselösung verbliebene Anteil von weniger als 1% verteilt sich auf das Konzentrat der hochaktiven Abfalllösung, sowie die mittel- und niedrigaktiven organischen und wässrigen Lösungen.

Tab. 5.4: ^{129}I -Rückhaltung in verschiedenen Wiederaufarbeitungsanlagen [279].

Anlage	Kapazität (T/d)	% des I ins DOG	I-Rückhaltung	DF I-Falle	DF Abgas ¹⁾
PUREX, Hanford	10	80	(1) Alkalische Wäsche (2) Silber Reaktor	k.A. 200	k.A.
TBP, Windscale	5	5	Alkalische Wäsche	50	1000
UP2, la Hague	4	99	Alkalische Wäsche	k.A.	20
DFR, Dounreay	gering	95	MERCUREX	150	k.A.
NFS, West Valley	1	25	ohne	-	4
WAK, Karlsruhe	0,2	99	AC 6120	10.000	200
HAO, la Hague	2	k.A.	Alkalische Wäsche	k.A.	50
PNC, Tokai Mura	1	99	(1) Alkalische Wäsche (2) AgX	k.A. k.A.	100
Eurex, Saluggia	gering	hoch	(1) Salpetersäure (2) AgX	k.A. k.A.	200
Die folgenden Werte beruhen auf Abschätzungen					
NFS, West Valley (nur vorgeschlagen)	2,5	90	(1) MERCUREX (2) Alkalische Wäsche (3) AgZ	32 1 100	3500
AGNS, Barnwell (nie gelaufen)	5	98,8	(1) MERCUREX (2) AgX	10 100	1000
THORP, Windscale (geplant)	5	hoch	(1) Alkalische Wäsche (2) vermutlich AC 6120	k.A. k.A.	k.A.

¹⁾Zum Abgas werden auch alle Behälterabgase geleitet, die unter Umständen auch höhere ^{129}I -Konzentrationen aufweisen als das Auflöserabgas (z. B. WAK, Karlsruhe).

k.A. = keine Angabe DF = Dekontaminationsfaktor DOG = Auflöserabgas

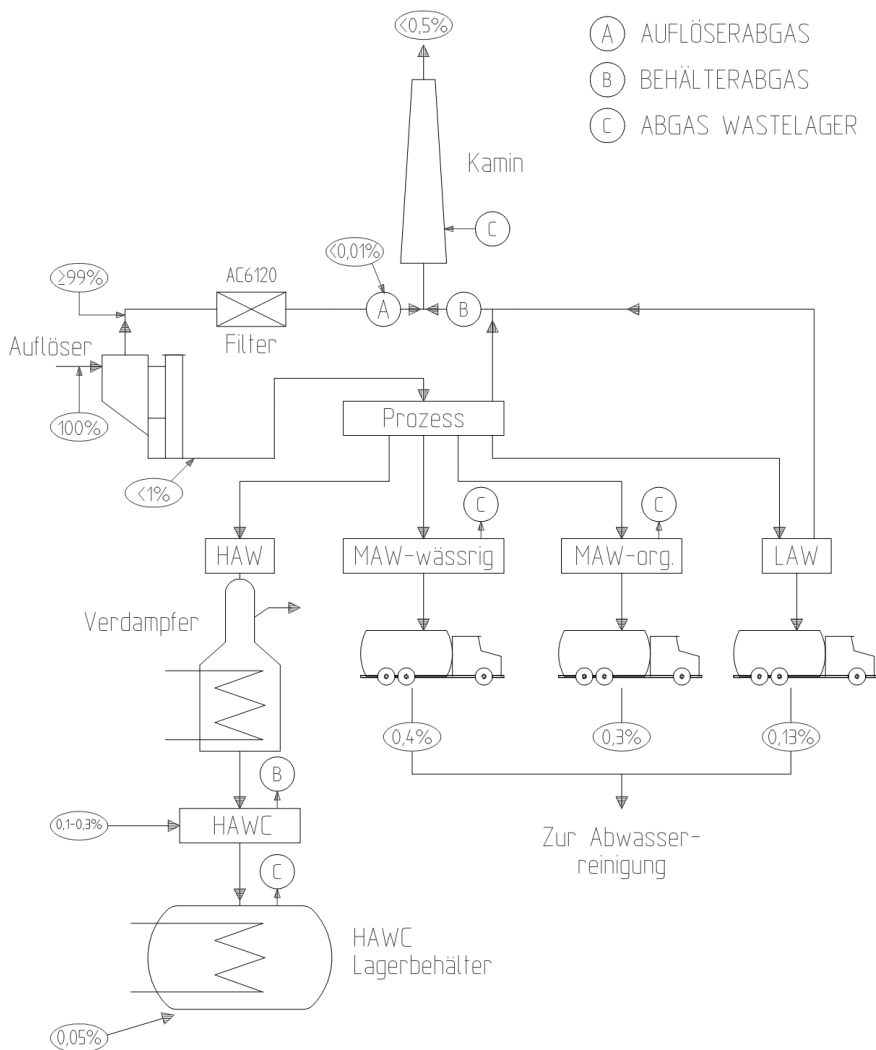


Abb. 5.2: Bilanzierung des ^{129}I -Durchsatzes der WAK Karlsruhe. Ein- und Ausgänge von ^{129}I in % des ^{129}I -Durchsatzes der WAK [277].

5.2 Experimenteller Teil

5.2.1 Iodisorptionsmittel AC 6120

AC 6120 ist eine mit Silbernitrat imprägnierte amorphe Kieselsäure, die sowohl mit 7%, als auch in einer hoch imprägnierten Version mit 12% Silber kommerziell von der Firma Südchemie, München hergestellt wird. In dieser Studie wurde das mit 12% Ag enthaltene Material verwendet, das wie folgt (Tab. 5.5 und Tab. 5.6) spezifiziert ist [306]:

Tab. 5.5: Chemische Analyse des reinen Trägermaterials.

SiO ₂	97,40% w/w
Fe ₂ O ₃	0,05% w/w
Al ₂ O ₃	0,36% w/w
CaO	0,18% w/w
Na ₂ O	0,06% w/w
K ₂ O	0,12% w/w
Glühverlust (1000 °C)	1,02% w/w

Tab. 5.6: Physikalische Daten.

Physikalische Daten	AC 6120/7	AC 6120/12
Silbergehalt	7% w/w	12% w/w
Form	Kugeln	Kugeln
Korngröße	1 - 2 mm	1 - 2 mm
Schüttgewicht	620 ± 30 g/L	660 ± 30 g/L
Rüttelgewicht	630 ± 20 g/L	680 ± 20 g/L
Oberfläche (BET; N ₂ -Asorption)	80 m ² /g	65 m ² /g
Porenvolumen (Xylol-Aufnahme)	0,68 cm ³ /g	0,62 cm ³ /g
Druckabfall (T = 30 °C, p = 1 bar, Luftgeschw. = 25 cm/s , Bettiefe = 5 cm)	45 mm WS	45 mm WS

5.2.2 Apparaturen

Die dynamische Beladung von AC 6120 mit stabilem Iod erfolgte in einer Adsorptionsapparatur aus Glas, die schematisch in Abb. 5.3 dargestellt ist. Diese besteht im Wesentlichen aus einer Gasversorgungsstation, einem Iodgenerator und einem Adsorberrohr (Ø 30 mm) mit Glasfritten-einsatz. Das Einstellen einer definierten Iodkonzentration erfolgte durch Vermischung zweier Gasströme. Ein Teilgasstrom wurde durch Verdampfen von Iod bei einer Temperatur von ca. 40 °C beladen und dann dem aufgeheizten Hauptstrom wieder zugeführt. 50 g AC 6120 wurden im Reaktor vorgelegt und nach Erreichen der Adsorptionstemperatur von 150 °C wurde das simulierte Auflösergas über die Schüttung geleitet.

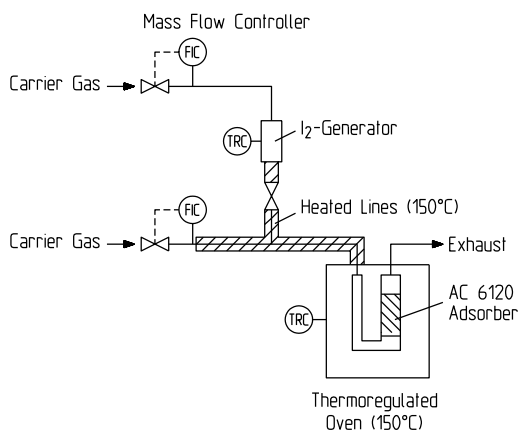


Abb. 5.3: Adsorptionsapparatur zur dynamischen Beladung von AC 6120 mit Iod.

Um eine vollständige Beladung des AC 6120 sicherzustellen, wurde ein Überschuss an Iod verdampft. Zur Entfernung von physisorbiertem Iod wurde anschließend einige Stunden mit iodfreiem Trägergas bei 150 °C gespült. Der Volumenstrom betrug 250 L/h und die Iodkonzentration 1000 mg/m³. Die Reduktionsexperimente erfolgten in der in Abb. 5.4 skizzierten Apparatur. Iodbeladenes AC 6120 (5 g) wurde mit reinem H₂ oder H₂/N₂-Gemischen (Volumenstrom: 8 - 80 L_N/h) in einem aus Quarzglas bestehendem Rohrreaktor (Ø 15 mm, Länge 45 cm) bei Temperaturen zwischen 300 - 500 °C umgesetzt. Das freigesetzte HI wurde in zwei hintereinander geschalteten Waschflaschen (200 mL 0,5 mol/L NaOH) aufgefangen und mit Hilfe der Ionenchromatographie (IC) analysiert. Nach der Reduktion wurden die Proben unter N₂-Durchfluß abgekühlt, feingemahlen und mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) auf Restiodgehalte analysiert.

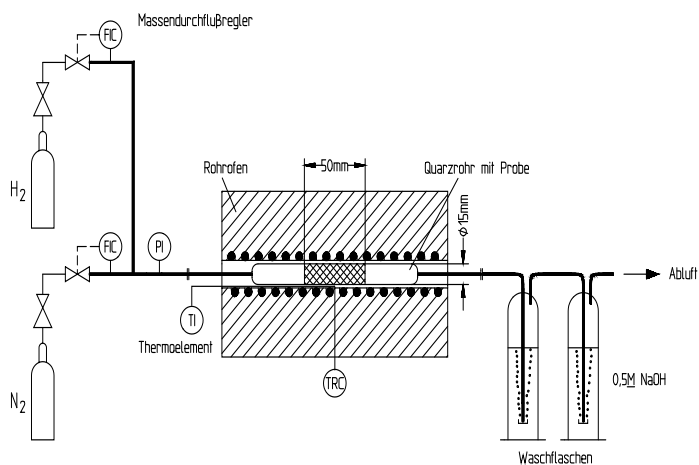


Abb. 5.4: Apparatur zur Reduktion von iodbeladenem AC 6120.

5.2.3 Extraktion von iodbeladenem AC 6120 mit Na₂S- bzw. N₂H₄-Lösung

5 g des beladenen Adsorbens werden in einem 100 mL Becherglas mit 40 mL H₂O und portionsweise mit 20 - 60 mL 0,26 mol/L Na₂S (0,3 - 18 mL 5 mol/L N₂H₄ H₂O) Lösung versetzt und unter Rühren 20 Minuten bis zur Siedehitze erhitzt. Anschließend wird die Lösung abdekantiert und filtriert. Dieser Vorgang wird mehrmals wiederholt. Die vereinigten Extrakte werden gesammelt und ein Aliquot wird nach Verdünnung direkt mit der Ionenchromatographie (IC) auf Iodid, Iodat und Nitrat analysiert. Der bei 105 °C getrocknete Rückstand wird feingemahlen und mit der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) auf Restiodgehalt untersucht.

5.2.4 Analytik

Iodatbestimmung: 0.5 g feingemahlene Adsorbens werden mit 40 mL H₂O und 15 mL gesättigter NaCl-Lösung versetzt und 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration wird die nach der Austauschfällungsreaktion ($\text{AgIO}_3 + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} + \text{IO}_3^-$) freigesetzte Iodatmenge mit der IC bestimmt.

Thermoanalyse: Die thermischen Untersuchungen wurden mit einem Thermoanalysengerät STA 429 der Fa. Netzsch, Selb durchgeführt. 1.000 mg des Sorptionsmaterials bzw. 100 mg AgI, AgIO₃ und AgNO₃ wurden mit einer Aufheizrate von 10 °C/min auf 1300 °C unter einem N₂-Fluss von 75 mL/min aufgeheizt.

Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA): 20 mg Probenmaterial wurde mit Lack auf ein Filterkreuz präpariert und mit der RFA, Typ SMAX der Fa. Rigaku analysiert. Die Quantifizierung erfolgte über lineare Regression anhand von AgI/SiO₂ Standards mit definiertem Iodgehalt. Für die Durchführung der Analysen sei an dieser Stelle Herrn Krumpfen von der Zentralabteilung für Chemische Analysen (ZCH) gedankt.

Ionenchromatographie (IC): In der vorliegenden Arbeit wurde ein ionenchromatographisches Verfahren eingesetzt, dass in Jülich zur Iodid- und Iodatgehaltsbestimmung in chloridhaltigen Lösungen entwickelt wurde [299]. Mit dieser Methode konnten Iodid, Iodat und Nitrat auch aus konzentrierten Sulfid-, Hydrazin- und Natriumhydroxidlösungen bestimmt werden. Das verwendete ionenchromatographische System bestand aus einer HPLC-Pumpe Sykam S 1000 und einem Rheodyne Typ 9125 Injektionsventil mit 50 µL Probenschleife. Die Trennsäule (125 x 4,6 mm I.D.) war mit dem auf Silicagel basierenden Anionenaustauschermaterial Spherisorb S5 SAX gefüllt. Die Säulentemperatur betrug 30 °C. Die Detektion erfolgte mit einem UV-Detektor Sykam S 3310 bei einer Wellenlänge von 231 nm. Als Eluenten wurden Acetonitril/Wasser/NaCl-Gemische verwendet.

Die für die Iodid- (Abb. 5.5) bzw. Iodatanalyse (Abb. 5.6) optimale Eluentzusammensetzung bestand aus 75% bzw. 50% Acetonitril und 25% bzw. 50% 70 mmol NaCl-Lösung bei einer Flussrate von 1 mL/min. Mit einer reinen wässrigen NaCl-Lösung ohne Acetonitrilzusatz ist die Reihenfolge umkehrbar, so dass Iodat vor Nitrat und Iodid eluiert (Abb. 5.7).

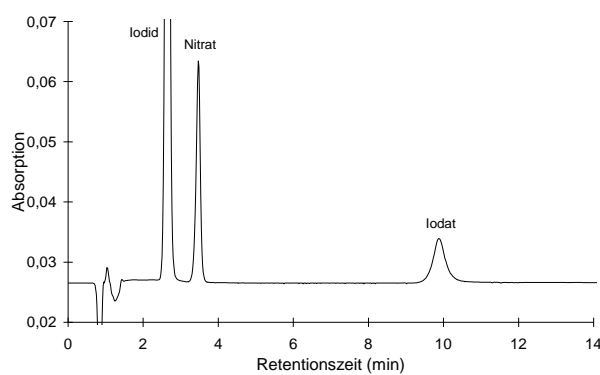


Abb. 5.5: Ionenchromatographische Trennung von 6,4 ppm I⁻, 8,8 ppm IO₃⁻ und 6,2 ppm NO₃⁻; Eluent: 75% CH₃CN, 25% 70 mmol/L NaCl-Lösung.

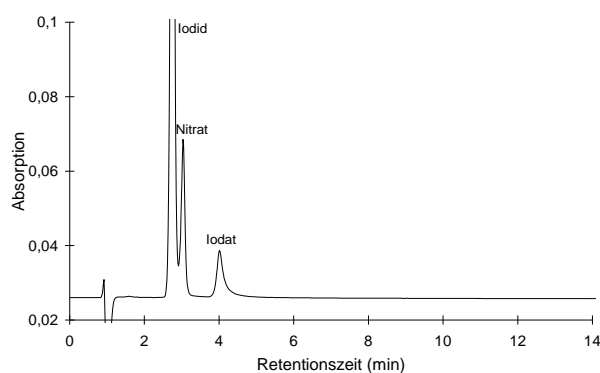


Abb. 5.6: Ionenchromatographische Trennung von 6,4 ppm I⁻, 8,8 ppm IO₃⁻ und 6,2 ppm NO₃⁻; Eluent: 50% CH₃CN, 50% 70 mmol/L NaCl-Lösung.

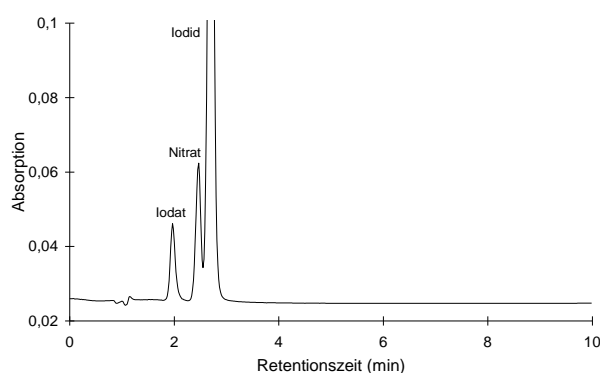
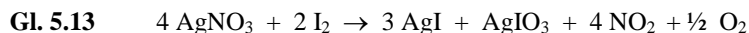


Abb. 5.7: Ionenchromatographische Trennung von 6,4 ppm I⁻, 8,8 ppm IO₃⁻ und 6,2 ppm NO₃⁻; Eluent: 100% 70 mmol/L NaCl-Lösung.

5.3 Ergebnisse und Diskussion

5.3.1 Adsorption von Iod an AC 6120

Die Iodabscheidung an AC 6120 erfolgt durch eine Gas-Feststoffreaktion zwischen elementarem Iod und der Silbernitrat-Imprägnierung des AC 6120:



Das Spaltiod wird somit in Form von schwerlöslichem Silberiodid und Silberiodat chemisorptiv auf dem Sorptionsmaterial abgeschieden. Über das molare Verhältnis der Reaktionsprodukte AgI/AgIO_3 liegen in der Literatur unterschiedliche Angaben vor. Es werden Werte zwischen 2 und 5 in Abhängigkeit von der Adsorptionstemperatur angegeben [299][300]. Da für die Abtrennchemie dieses Verhältnis eine Rolle spielt, wurden eigene Untersuchungen durchgeführt, deren Ergebnisse in Abb. 5.8 dargestellt sind. Man erkennt, dass mit zunehmender Adsorptionstemperatur das AgI/AgIO_3 -Verhältnis von etwa 3,5 (70 °C) auf 2,5 (150 °C) abnimmt und ab 150 °C erhalten bleibt. Das Trägergas hatte hierbei nur einen geringen Einfluss. In den folgenden Untersuchungen wurde das bei einer Temperatur von 150 °C unter Luft beladene AC 6120 eingesetzt. Um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse bei der Abtrennung des Iods aus beladenen Filtern mit unterschiedlichen Methoden zu gewährleisten, wurden mehrere beladene Chargen vereinigt und auf einem Rollenstand homogenisiert. Der Umsatz der Reaktion, der durch ionenchromatographische Bestimmung des nicht umgesetzten Nitrats bestimmt wurde, lag bei $98 \pm 1\%$ (bezogen auf 12% Silber). Dies entspricht einer Beladung von 128 mg Iod pro g beladenes AC 6120. In den folgenden Abbildungen entspricht dieser Wert einer Wiederfindung von 100%.

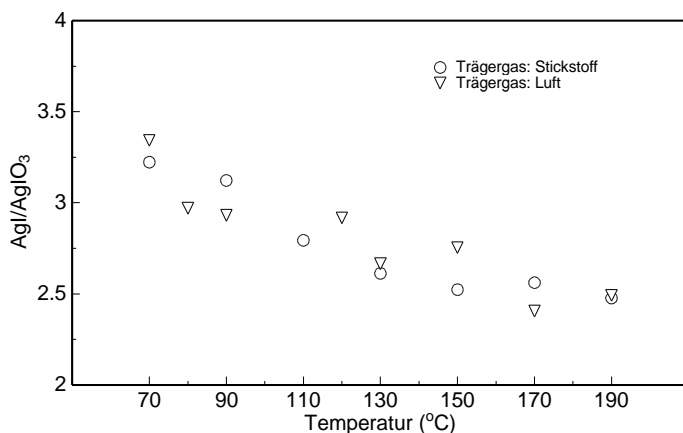
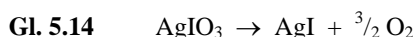


Abb. 5.8: Abhängigkeit des AgI/AgIO_3 -Verhältnisses von der Adsorptionstemperatur.

5.3.2 Thermogravimetrische Untersuchungen

Da das in Kapitel 5.3.5 beschriebene Abtrennverfahren bei erhöhten Temperaturen arbeitet, wurde zur Voruntersuchung das thermische Verhalten von iodbeladenem und unbeladenem AC 6120 mit Hilfe der Thermographie bestimmt. Zum Vergleich wurden zusätzlich die Reinsubstanzen AgI, AgIO₃ und AgNO₃ untersucht. Die zugehörigen Thermogramme sind in den Abb. 5.9 und Abb. 5.10 dargestellt. Bei iodbeladenem AC 6120 ist bei ca. 300 °C ein erster Gewichtsverlust zu verzeichnen, der auf AgIO₃-Zersetzung zurückzuführen ist:



Aus dem Differentialthermogramm (DTG) erkennt man, dass die maximale Zersetzungsrate bei 470 °C liegt. Das AgI mit einem Schmelzpunkt von 552 °C beginnt ab 800 °C merklich zu verdampfen. Unbeladenes AC 6120 ist bis ca. 300 °C stabil. Bei höheren Temperaturen zersetzt sich das bei 211 °C schmelzende AgNO₃ zwischen 400 °C und 500 °C. Das DTG Maximum liegt bei 430 °C. Zu höheren Temperaturen (> 500 °C) hin ist kein signifikanter Gewichtsverlust zu verzeichnen.

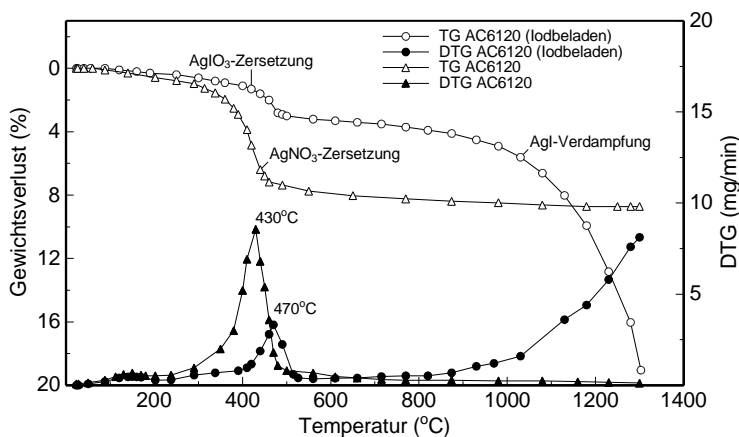


Abb. 5.9: Thermogramme von AC 6120 und iodbeladenem AC 6120.

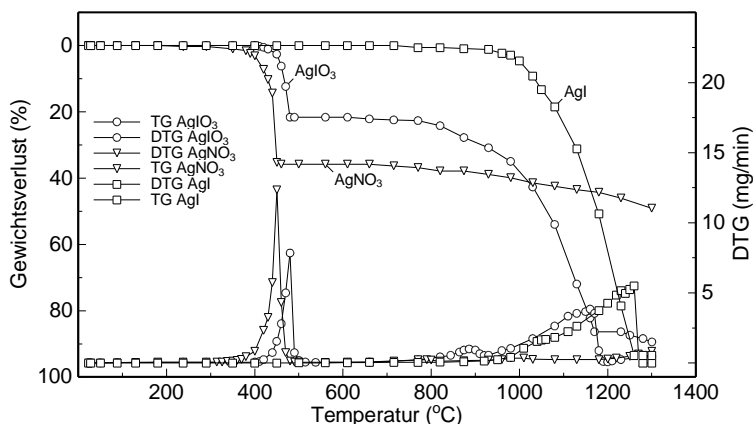


Abb. 5.10: Thermogramme von AgI, AgIO₃ und AgNO₃.

5.3.3 Abtrennung von Iod aus beladenem AC 6120 durch Na₂S-Extraktion

Das auf dem Kieselsäureträger fixierte schwerlösliche AgI kann in einer Austauschreaktion mit Na₂S in schwererlösliches Ag₂S überführt werden, wobei lösliches NaI freigesetzt wird:

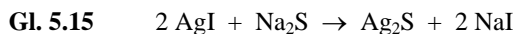


Abb. 5.11 zeigt die Ergebnisse der Batch-Extraktionsversuche. Zusätzlich sind die mit der RFA bestimmten Restiodgehalte der extrahierten Proben aufgeführt. 10 mL des Extraktionsmittels entsprechen hierbei dem für eine 100%ige Umsetzung mit AgI benötigten Anteil. Bereits bei einem 5-fachem Überschuss (50 mL 0,26 mol/L Na₂S) werden > 99% des Gesamtiods als Iodid wiedergefunden. Dieses Ergebnis konnte in Wiederholungsversuchen (n = 5) bestätigt werden.

Mit Hilfe der Ionenchromatographie konnte kein Iodat nachgewiesen werden. Daraus ist zu schließen, dass Iodat durch Sulfid reduziert wurde; dies war auch an der Niederschlagsbildung und der gelben Farbe der überstehenden Lösung infolge von Polysulfidbildung zu erkennen. Das überschüssige Sulfid konnte als H₂S durch Kochen mit Salpetersäure ausgetrieben werden, so dass es die vorgesehene Ausfällung des Iods als PbI₂ nicht beeinträchtigt. Die anschließende Analyse der sulfidfreien Lösung ergab die gleichen Iod-Wiederfindungsraten.

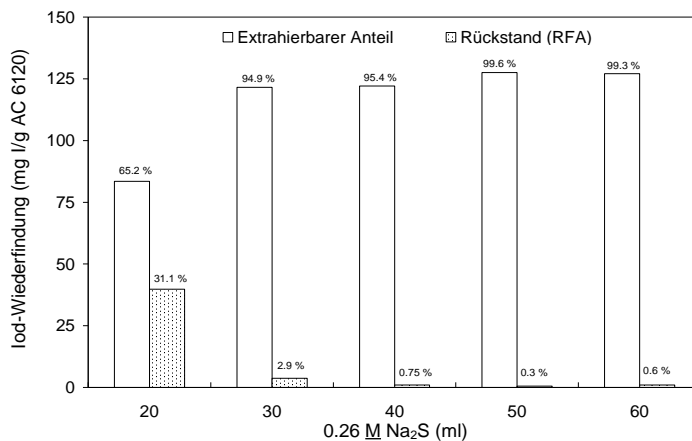
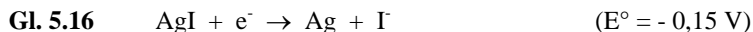


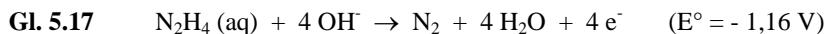
Abb. 5.11: Extraktion von 5 g iodbeladenem AC 6120 mit 0,26 mol/L Na₂S-Lösung.

5.3.4 Abtrennung von Iod aus beladenem AC 6120 durch N₂H₄-Extraktion

Alternativ zur obigen Austauschfällungsreaktion besteht auch die Möglichkeit das Iod durch Reduktion des Silbers freizusetzen (Gl. 5.16):



Damit die Reduktion vollständig abläuft, sollte das Normalredoxpotential des Reduktionsmittels deutlich negativer als das der Reaktion in Gl. 5.16 sein. Wässriges Hydrazin ist in basischer Lösung ein ausgezeichnetes Reduktionsmittel. Die Reaktion verläuft vermutlich nach folgender Gleichung [307]:



Jedoch können unter anderen Bedingungen auch N₂ + NH₃ oder HN₃ erhalten werden. Die in Abb. 5.12 dargestellten Ergebnisse wurden mit Hydrazin als Reduktionsmittel erzielt. Man erkennt, dass die Ausbeuten auch bei einem 60-fachen Überschuss (18 mL 5 mol/L N₂H₄) nicht über 90% steigen. Der Rückstand enthält dagegen nur noch 1.5% des gesamten Iods. Vermutlich hat sich aufgrund der heftig einsetzenden Stickstoffbildung molekulares Iod verflüchtigt, das als Zwischenprodukt durch Reduktion des ebenfalls vorhandenen Iodats gebildet worden ist. Die Iodfreisetzung (violette Dämpfe) konnte in einigen Versuchen auch beobachtet werden.

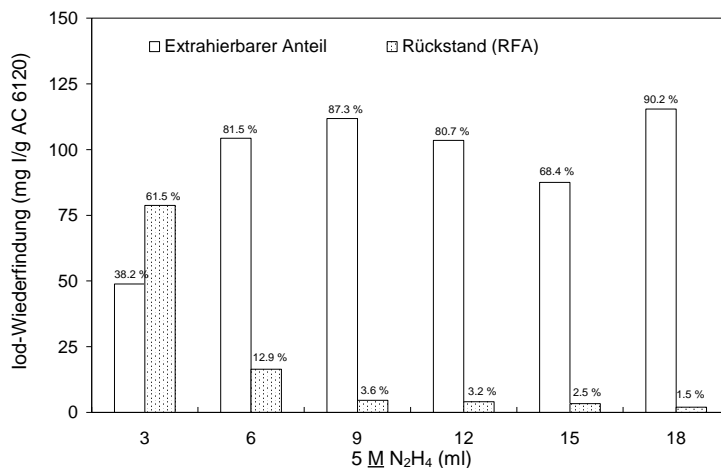


Abb. 5.12: Extraktion von 5 g iodbeladenem AC 6120 mit 5 mol/L N₂H₄-Lösung.

5.3.5 Abtrennung von Iod aus beladenem AC 6120 durch H₂-Reduktion

Neben der nasschemischen Abtrennung von Iod aus beladenem AC 6120 wurde auch die als Gas-Feststoff Reaktion ablaufende Reduktion mit Wasserstoff untersucht (Gl. 5.18). Für iodbeladene silberausgetauschte Zeolithe (AgX) ist diese Methode zur Regenerierung der Adsorbentien beschrieben worden [308]. In unseren Untersuchungen wurde das freigesetzte gasförmige HI durch Absorption in 0.5 mol/L NaOH Lösung quantitativ aufgefangen.

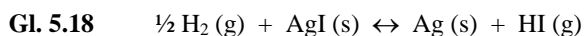


Abb. 5.13 zeigt die Ergebnisse einer Versuchsreihe, in der iodbeladene AC 6120 Proben bei verschiedenen Temperaturen zwischen 300 - 500 °C im Wasserstoffstrom reduziert wurden. Man erkennt, dass erst bei 300 °C unter den angegebenen Bedingungen eine Umsetzung stattfindet, die dann mit steigender Temperatur signifikant zunimmt. Temperaturen > 500 °C sind jedoch aufgrund der beginnenden AgI-Verflüchtigung zu vermeiden (vergl. Abb. 5.9). Während dieser Versuche (T > 500 °C) schied sich gelbes AgI am kalten Rohrende des Reaktors ab und entzog sich somit einer Reduktion. Abb. 5.14 zeigt den Einfluss der Reduktionszeit auf die Iodfreisetzung. Eine Wiederfindungsrate von 99.7% erhält man bereits nach 6 h.

Abb. 5.15 zeigt die Ioddesorption in Abhängigkeit vom H₂-Fluss. Zusätzlich sind die Ergebnisse von Versuchen dargestellt, in denen der Gesamtfluss durch N₂-Verdünnung auf insgesamt 80 L/h erhöht wurde. Man erkennt, dass bei einem H₂-Fluß von 8 L/h nur 21.9% des Iods in der angegebenen Reaktionszeit von 5 h freigesetzt werden; Langzeitversuche ergaben eine quantitative Umsetzung erst nach 72 h.

Durch N_2 -Zugabe (rechter Balken) kann jedoch die Desorptionsrate auf 51.4% erhöht werden. Bei einem höheren Fluss wird offensichtlich das Reaktionsprodukt HI (Gl. 5.18) aufgrund der kleineren Verweilzeit schneller abgeführt und kann sich einer Rückreaktion entziehen. Bei höheren H_2 -Flüssen bewirkt dagegen eine N_2 -Zugabe nur geringfügig höhere Desorptionsraten. Bei der Gesamtbetrachtung der Ergebnisse wird deutlich, dass zur vollständigen Ioddesorption eine Temperatur von 500 °C und ausreichend große H_2 -Flüsse mit Leerrohrgeschwindigkeiten > 10 cm/s nötig sind.

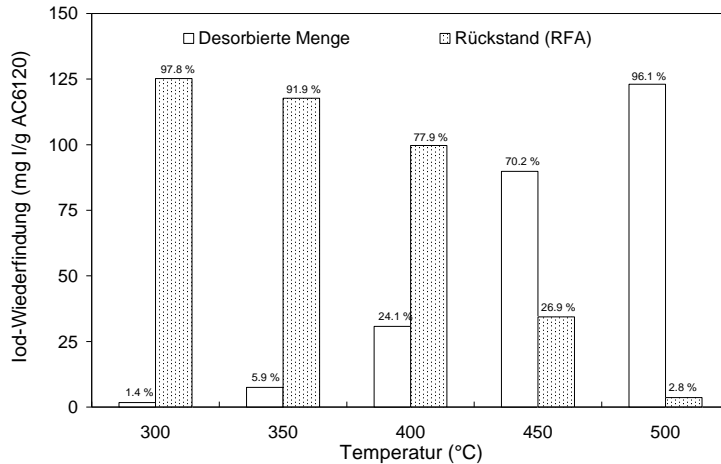


Abb. 5.13: Einfluss der Reduktionstemperatur auf die Iodfreisetzung.
Volumenstrom = 80 L/h, Reduktionszeit = 5 h.

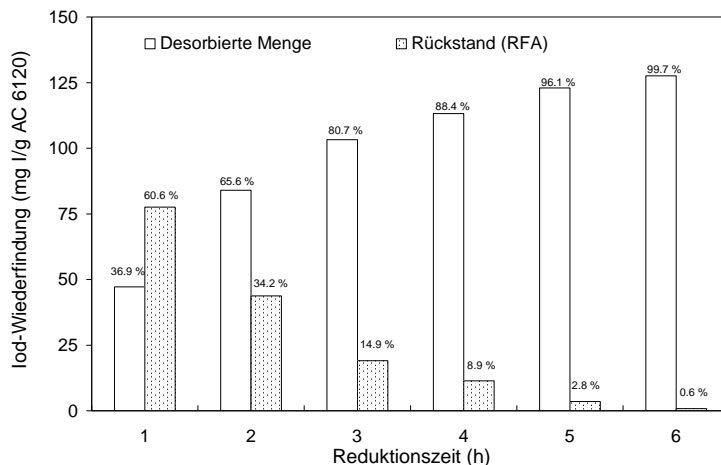


Abb. 5.14: Einfluss der Reduktionszeit auf die Iodfreisetzung.
Volumenstrom = 80 L/h, Temperatur = 500 °C.

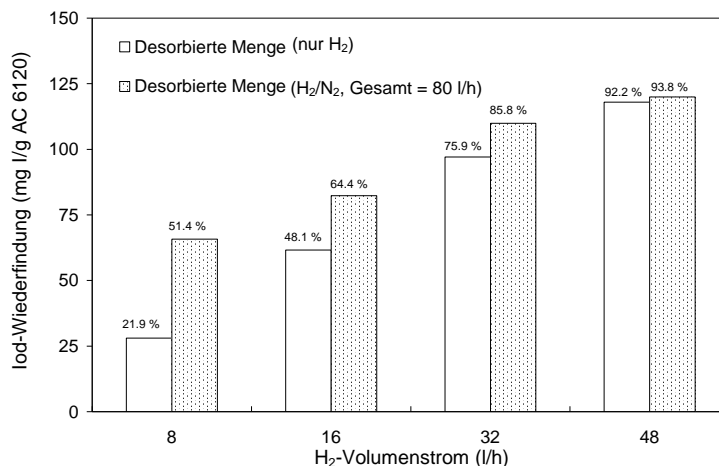


Abb. 5.15: Einfluss des Volumenstromes auf die Iodfreisetzung.
Temperatur = 500 °C, Reduktionszeit = 5 h.

5.3.6 Regenerierung von AC 6120

Weiterhin wurde untersucht, ob das nach Abtrennung von Iod durch Reduktion mit Wasserstoff zurückgebliebene AC 6120 erneut zur Iod-Adsorption eingesetzt werden konnte. Nach der Reduktion liegt das Silber auf dem Trägermaterial feinverteilt in elementarer Form vor. Eine erneute Adsorption kann nur durch Reaktion von molekularem Iod mit elementarem Silber zu Silberiodid erfolgen (Gl. 5.19):



In einer Versuchsreihe wurde dazu 5 g AC 6120 mit Iod bei 150 °C dynamisch beladen und nach erfolgter Wasserstoff-Reduktion wurde dieser Zyklus insgesamt sechs Mal wiederholt. Die Ergebnisse und die Versuchsbedingungen sind in Abb. 5.16 dargestellt. Die gravimetrisch bestimmten Adsorptionskapazitäten beziehen sich auf die eingesetzte unbeladene Menge AC 6120. Zusätzlich sind die auf dem Silbergehalt bezogenen Umsetzungsgrade in Prozent dargestellt. In Voruntersuchungen zur Bestimmung des Iodatgehaltes zeigte sich, dass Iod nur in Form von AgI, gemäß Gl. 5.19 vorliegt. In Abb. 5.16 erkennt man, dass die nach Reduktion erhaltenen Beladungen mit jedem Regenerierungszyklus leicht abnehmen. Dennoch kann nach 6-maliger Reduktion immer noch über 90% des Silbers umgesetzt werden. Die mit jedem zusätzlichen Regenerierungszyklus abnehmende Kapazitätsminderung kann folgende Gründe haben. Zum einen kann bei der Reduktion ein wenig AgI durch Verdampfung ausgetragen werden. Weiterhin besteht die Möglichkeit, dass das ursprünglich feinst verteilte Ag zu größeren Partikeln agglomeriert, die bedingt durch ihre kleinere Oberfläche unreaktiver sind.

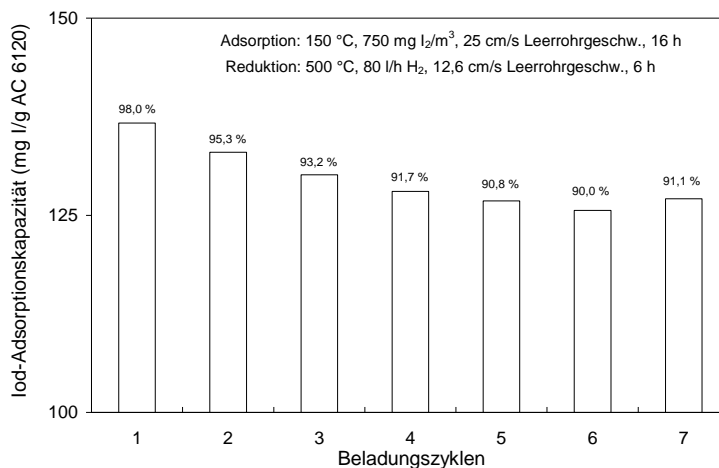


Abb. 5.16: Einfluss der Adsorptionskapazität nach Regenerierung von AC 6120.

5.3.7 Schlussfolgerung

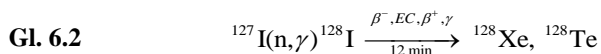
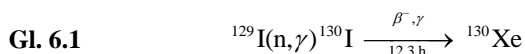
In dieser Studie konnte gezeigt werden, dass an AC 6120 adsorbiertes Iod mit Hilfe Verfahrenstechnisch einfacher Methoden quantitativ für eine zukünftige Transmutation abgetrennt werden kann. Bei den nasschemischen Verfahren erwies sich die Sulfid-Extraktion der Hydrazin Reduktion als überlegen. Am erfolgversprechendsten scheint jedoch die Reduktion mit Wasserstoff bei 500 °C zu sein. Hierbei entstehen weniger sekundäre Abfälle. In weitergehenden Untersuchungen konnte bereits gezeigt werden, dass regeneriertes AC 6120 erneut als Adsorbens für molekulares ¹²⁹I, dass in der Abgasstrecke in der Wiederaufarbeitung anfällt, eingesetzt werden kann. Die Untersuchungen zeigen weiterhin, dass das abgetrennte Iod in einer Form anfällt, das chemisch leicht in eine Targetverbindung (z.B. NaI) umgewandelt werden kann.

Wie bereits im Kapitel 5.1.1 zur Targetauswahl geschildert, beschäftigten sich die meisten Studien zur Iodtransmutation bisher nur auf die Herstellung der Targets und ihr Bestrahlungsverhalten im Reaktor. Aufgrund der langen Transmutationshalbwertszeiten, scheint jedoch eine Rezyklierung der Targets nach ihrem Reaktoreinsatz unumgänglich zu sein. In einem realistischen Transmutationsszenario sollte daher, neben der Notwendigkeit der leichten Fabrikation und dem guten Bestrahlungsverhalten auch die Rezyklierbarkeit und Re-Fabrikation noch berücksichtigt werden. Diese ist bisher nicht untersucht worden. Obwohl die Iodtransmutation vom chemischen und physikalischen Standpunkt aus möglich ist, bedarf es hier weiterer intensiver Untersuchungen auf diesem Gebiet. Insbesondere wegen der langen Transmutationszeiten und der nötigen Überschussneutronen scheint eine Abtrennung und anschließende Konditionierung von ¹²⁹I in eine stabile Wirtsphase zur gesonderten Endlagerung, der von der Fachwelt favorisierte Entsorgungsweg zu sein. Dies gilt auch für die Abtrennung und Entsorgung anderer langlebiger Spaltprodukte (vergleiche Kapitel 3.5).

6 Untersuchungen zur Transmutation von Iod mit hochenergetischen Protonen

6.1 Einleitung und Problemstellung

Für die Transmutation von ^{129}I wird in der Fachwelt ernsthaft nur die neutronen-induzierte Umwandlung zu stabilen Xe-Isotopen diskutiert. Da in der Wiederaufarbeitung neben ^{129}I auch ^{127}I anfällt, müssen die in Gl. 6.1 und Gl. 6.2 gezeigten Primärreaktionen mit Wirkungsquerschnitten von 34 bzw. 6,2 barn berücksichtigt werden [309][310].



Daneben können durch (n, γ)- und (n,2n)-Reaktionen des Startmaterials sowie der Zwischenprodukte weitere Produktnuclide gebildet werden. Die Laser Transmutation von ^{129}I ist kürzlich von Magill et al. [255] untersucht worden. Hierbei ist das ^{129}I über eine (γ , n)-Reaktion mit Hilfe einer laserinduzierten Bremsstrahlung in ^{128}I umgewandelt worden. Die Autoren ermittelten experimentell die dazugehörige Anregungsfunktion für die Reaktion $^{129}\text{I}(\gamma, n){}^{128}\text{I}$ im Energiebereich zwischen 8 bis 22 MeV. Durch die zukünftige Bereitstellung von sehr kompakten und effizienten Lasern ($> 10^{22}\text{W/cm}^2$) versprechen sich die Autoren ein großes Potential dieser Technologie.

Das Ziel dieser vorliegenden Arbeit war, alternativ zur neutronen-induzierten Transmutation die Wechselwirkung mit hochenergetischen Protonen experimentell zu untersuchen. Es kann angenommen werden, dass bei hohen Protonenenergien ($> 200\text{ MeV}$) durch Spallations- und Fragmentierungsreaktionen eine Vielzahl von stabilen, kurzlebigen und evtl. auch langlebigen Produktnucliden gebildet wird. Bisher haben sich nur wenige Studien mit der Wechselwirkung von Protonen mit dem Targetmaterial Iod beschäftigt. Dabei beschränkten sich die Untersuchungen meistens auf die Bestimmung der Ausbeuten einiger Xenon- und Iod-Isotope bei Energien $< 100\text{ MeV}$. Für Energien $> 100\text{ MeV}$ existieren nur Anregungsfunktionen für die Produktion ausgewählter Nuclide wie z.B. ^{123}I , ^{124}I und ^{126}I [311]. Aufgrund der zu erwartenden niedrigen Wirkungsquerschnitte ($< 100\text{ mb}$) wird die Spallation heute eher als Sonderweg der direkten Transmutation gesehen. Das primäre Ziel dieser Studien war daher, den unvollständigen Datensatz mit den neuen experimentellen Wirkungsquerschnitten zu erweitern. Hierzu sind in Kooperation mit der Universität Köln (Arbeitsgruppe Dr. U. Herpers) und der Universität Hannover (Arbeitsgruppe Prof. R. Michel) Bestrahlungsversuche an NaI-Targets mit Hilfe der

stacked-foil Technik am Synchrotron des Laboratoire National Saturne in Saclay, Frankreich durchgeführt worden.

In dieser Studie werden die bei 145, 330, 400, 600, 800 und 2.600 MeV ermittelten experimentellen Wirkungsquerschnitte für über 50 protonen-induzierte Reaktionen am Targetelement Iod vorge-stellt und mit den vorhandenen unvollständigen Datensätzen verglichen [MOD 58, MOD 59]. Weiterhin sollten die gemessenen Wirkungsquerschnitte mit der Vorhersagefähigkeit eines semiempirischen Ansatzes von Silberberg und Tsao [333] überprüft werden.

6.2 Das Prinzip der Spallation

Bei Kernreaktionen mit Protonen können (p,n)-, (p, γ)- und (p, α)-Prozesse ausgelöst werden. Bei (p,n)-Reaktionen erhöht sich die Kernladungszahl um eine Einheit, so dass im Fall stabiler Targetkerne radioaktive Restkerne entstehen (Mattauchsche Isobarenregel). Vorwiegend werden Positronenstrahler gebildet. Solche Kernreaktionen sind endotherm. Von wenigen Ausnahmen abgesehen führen auch (p, γ)-Reaktionen an stabilen Ausgangskernen zu β^+ -Strahlern. Sie finden bereits bei kleinen Protonenenergien statt und sind stark exotherm.

Sehr energiereiche Protonen von einigen hundert MeV bis zu einigen GeV führen zu einer Zersplitterung der Targetkerne in mehrere Bruchstücke (Spallation). Für den Ablauf einer Kernreaktion und für die Isobaren-Verteilung der Produktnuklide ist neben der Target-Projektil-Kombination die angesprochene Energie des einfallenden Teilchens von entscheidender Bedeutung. Bislang existiert noch keine einheitliche Theorie der Kernreaktionen. Vielmehr beschränken sich die Modellvorstellungen über den Reaktionsmechanismus immer auf begrenzte Energieintervalle [315]. So dominieren unterhalb von 50 MeV die direkten und die Compoundkern-Reaktionen.

Im Bereich von 50 bis etwa 200 MeV treten die Präequilibriumsreaktionen auf, die für höhere Energien von den Spallationsreaktionen abgelöst werden. Schließlich wird für Energien oberhalb 1-2 GeV die Fragmentation als dominierender Mechanismus angesehen. Die angegebenen Energiegrenzen sind als grobe Richtwerte zu verstehen. Die Übergänge zwischen Bereichen verschiedener Reaktionsmechanismen sind fließend und in der Regel theoretisch nur unbefriedigend zu beschreiben.

Der Ablauf einer Spallationsreaktion, welche in dieser Arbeit von übergeordneter Bedeutung ist, wird entsprechend eines Vorschlages von Serber [335] als zweistufiger Prozess angesehen (Abb. 6.1). Für Energien in der Größenordnung von einigen 10^2 MeV wird die de Broglie-Wellenlänge des einfallenden Teilchens klein gegenüber dem mittleren Nukleonabstand im Kern. Das

einfallende Teilchen wechselwirkt also zunächst nicht mit dem gesamten Kern sondern nur mit einem einzelnen Nukleon, auf das im Mittel die Hälfte der Projektilenergie übertragen wird. Während der folgenden intranuklearen Stoßkaskade, auch als „knock-on“-Phase der Spallationsreaktion bezeichnet, können einzelne Nukleonen den Kern als hochangeregte Sekundärteilchen in Vorwärtsrichtung verlassen. In der anschließenden Evaporationsphase gibt der verbleibende Restkern seine Anregungsenergie durch isotrope Verdampfung einzelner Nukleonen sowie ganzer Nukleonencluster ab. Bei schweren Kernen ($A > 180$) kann auch Kernspaltung auftreten.

Wenn die Energie des einfallenden Teilchens größer als 1,5 - 2 GeV ist, wird die Multifragmentation als dominierender Reaktionsmechanismus angenommen. Hier kommt es während der intranuklearen Kaskade neben der prompten Emission einzelner Nukleonen auch zu einer starken Erhitzung der Kernmaterie. Nach der „knock-on“-Phase hat also der verbleibende Restkern nicht nur eine geringere Dichte aufgrund der schnellen Teilchenemission, sondern befindet sich auch in einem thermisch hochangeregten Zustand. Wegen der kurzen Reichweite der starken Kernkraft findet man in diesem System eine ganze Reihe von Nukleonen, die nicht mehr mit allen Nachbarn verbunden sind, so dass man diesen Kern eher als Nukleonengas denn als Flüssigkeitströpfchen betrachten muss. Wenn einige dieser Nukleonen nahe genug beisammen sind, können sie kleinere Cluster bilden, die aber ihrerseits keine Bindung an das restliche Kernsystem besitzen. Ein derartiges Gebilde ist aufgrund der abstoßenden Coulomb- und Zentrifugalkräfte bei gleichzeitigem Fehlen der starken Kernkraft äußerst instabil. Es zerfällt schnell in einzelne Nukleonen und Cluster, die ihrerseits in einem ausgedehnten Target weitere Kernreaktionen induzieren können (extranukleare Kaskade). Neben sekundären Protonen und Neutronen werden leichte Cluster (z.B. d, t, ^3He , ^4He), Pionen und schwere Rückstoßkerne gebildet. Weitere theoretische Grundlagen können den Arbeiten von Bodemann [313] und Lüpke [314] entnommen werden.

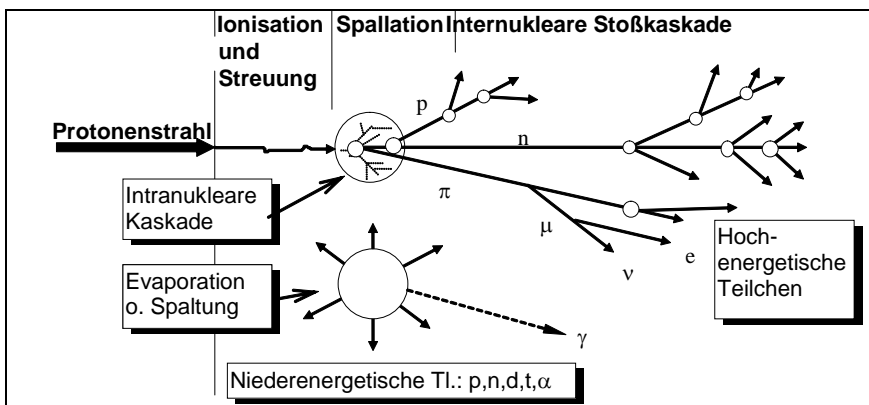


Abb. 6.1: Schematische Darstellung des Ablaufs einer Spallationsreaktion.

6.3 Auswertung der Bestrahlungsversuche

6.3.1 Bestrahlungsexperimente

Die Bestrahlungsversuche wurden am Synchrotron des Laboratoire National Saturne in Saclay, Frankreich durchgeführt. In jedem Experiment, an dem verschiedene Arbeitsgruppen beteiligt waren, wurden mehrere Elemente in Form von Folien mit Hilfe der stacked-foil Technik bestrahlt. Nach Ende der Bestrahlungen wurden die Stacks in speziellen Behältern getrennt nach Jülich bzw. Hannover transportiert. Einzelheiten zum Aufbau des Stacks und zur Durchführung der Bestrahlungsexperimente können der Dissertation von Bodemann [313] entnommen werden. Die für unsere Auswertungen wichtigen Bestrahlungsdaten sind in Tab. 6.1 aufgelistet.

Die Korrektur der Protonenenergie ist von der Universität Hannover am Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie (ZRS) durchgeführt worden. Die Wartezeit ist die Zeit, die zwischen dem Ende der Bestrahlung und der ersten γ -spektrometrischen Messung vergeht. Sie ist entscheidend für die Auswertung möglichst vieler kurzlebiger Produktnuclide. Daher konnten in dieser Arbeit Nuclide mit Halbwertszeiten um fünf Stunden nur in den Proben des 330, 600 und 2600 MeV-Experimentes nachgewiesen werden. Die Strahlungsdauer, die in Abb. 6.8 schematisch als t_i dargestellt ist, wurde zur Berechnung des Zerfalls während der Aktivierung bzw. Bestrahlung herangezogen.

Tab. 6.1: Daten der Bestrahlungsexperimente am Synchrotron in SACLAY.

Protonen- energie [MeV]	Korrigierte E_p [MeV]	Flächen- belegung [g/cm ²]	Beginn der Bestrahlung t_{BoB}	Ende der Bestrahlung t_{EoB}	Strahl- dauer t_i [h]	Warte- zeit t_w [h]
250	145	0,90	09.07.1995 12:30	10.07.1995 08:00	19,50	40,47
330	321	0,90	06.10.1994 10:41	07.10.1994 08:21	21,67	15,05
400	392	0,90	04.10.1994 22:09	06.10.1994 08:04	33,92	41,17
600	595	0,98	19.05.1994 09:39	20.05.1994 11:00	25,35	19,88
800	795	0,98	17.05.1994 21:56	19.05.1994 08:00	34,07	42,58
2600	2540	0,90	10.07.1995 09:54	11.07.1995 07:17	21,36	42,58

6.3.2 Target

Als Targetmaterial wurde natürliches ^{127}I in Form von Natriumiodid (Suprapur NaI) der Fa. Merck verwendet. In einer Presse wurden Pellets mit einem Durchmesser von 13 mm und einer Masse von 1200 bzw. 1300 mg bei einem Druck von 10 bar hergestellt. Bei der zuvor durchgeführten Reinheitsuntersuchung durch Atomemissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasmas (ICP-AES) konnte neben Iod nur das Element Strontium mit 0,2 ppm nachgewiesen werden. Alle anderen Elemente lagen unter der in Tab. 6.2 gezeigten Nachweisgrenze.

Die NaI-Pellets wurden in speziell angefertigten Targetdosen aus VA-Stahl luftdicht eingeschlossen und zusammen mit drei Aluminiumfolien und drei Eisenfolien zu einem Stack kombiniert. Diese Maßnahme diente dem Ausgleich von Rückstoßverlusten und zur Vermeidung von Cross-Kontaminationen. Die mittlere der Aluminium-Folien wurde zur Bestimmung der Flussdichte (siehe Kapitel 2.3.2) herangezogen. Zur Kontrolle der gemessenen Flussdichten wurden die mittleren Eisenfolien mit ausgewertet und stichpunktartig die Wirkungsquerschnitte für protonen-induzierte Reaktionen des Eisens mit wohlbekanntem Daten verglichen. Der gesamte Stack wurde in dem auf Abb. 6.2 gezeigten Halter eingebracht und fixiert. Der zylindrische Stackhalter aus Aluminium wurde direkt in den Strahlengang montiert.

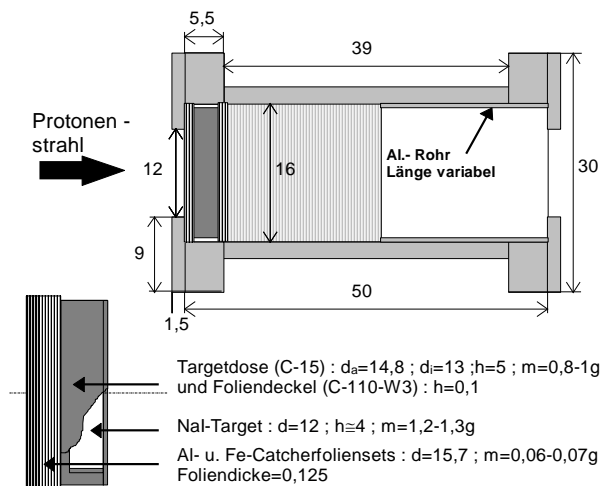


Abb. 6.2: Schematische Darstellung des Targethalters und der Targets (alle Maße in mm).

Tab. 6.2: Nachweisgrenzen in [mg/kg] der Spurenverunreinigungen im verwendeten NaI.

Al	Ba	Pb	Cd	Ca	Co	Fe	K	Cu	Li	Mg	Mn	Ni	Rb	Tl	Zn
0,34	0,03	0,5	0,1	0,05	0,1	0,05	2	0,08	0,2	0,05	0,08	0,2	2	1	0,1

6.3.3 γ -Spektroskopie

Insgesamt standen bei den durchgeführten Messungen drei Detektoren zur Verfügung. Da die Detektoren mit einer Abschirmung versehen waren, fiel die Untergrundkorrektur gering aus. Die in unserem Institut verwendeten High Purity Germanium Detektoren (HPGe) wiesen einen höheren Einfluss der umgebenen Radionuklide auf, als der Ge(Li)-Detektor mit kompakter Bleiburg der Universität Köln (dieser wurde nur für die ersten Messungen bei den Bestrahlungsversuchen von 600 und 800 MeV eingesetzt). Die mit dem Messwerterfassungssystem Maestro 2 aufgenommenen Spektren wurden mit einem aktuelleren Programm, Gamma-Vision, der Firma EG&G Ortec ausgewertet. Dieses Programm erlaubte auch eine Peakentfaltung, so dass eng beieinander liegende Peaks und Doppelpeaks auswertbar waren.

Die Energiekalibrierung und die Bestimmung des Ansprechvermögens (Efficiency) der Detektoren erfolgten mit Hilfe von punktförmigen Standardpräparaten (^{241}Am , ^{133}Ba , ^{137}Cs , ^{152}Eu und ^{60}Co) der Fa. Amersham-Buchler Ltd. bzw. PTB/Braunschweig. Bei den Messungen des Ansprechvermögens wurde darauf geachtet, dass die meisten Nettoflächen der ausgewerteten Peaks mindestens 10000 Ereignisse umfassten, damit die statistischen Fehler der Einzelmessungen unter 1% gehalten wurden. Bei den starken Linien der Standardpräparate wurden in der Regel Peakflächen zwischen 50.000 und 150.000 erzielt. Das Ansprechvermögen bzw. die Efficiency der einzelnen γ -Linien wurde gemäß Gl. 6.3 berechnet. Die so ermittelten experimentellen Efficiencywerte bei verschiedenen Abständen zwischen Detektor und Probe wurden, wie in der Abb. 6.3 dargestellt, doppelt-logarithmisch aufgetragen. Wird der Abstand vergrößert, so sinkt das Ansprechvermögen näherungsweise nach einem $1/r^2$ -Gesetz. Die Funktionen zeigen aber für alle Fälle einen parallelen Verlauf, so dass eine Umnormierung auf eine andere Messgeometrie in der Regel mit einem einzigen energieunabhängigen Faktor vorgenommen werden kann.

Gl. 6.3

$$\varepsilon_{\gamma} = \frac{\text{NP}}{I_{\gamma} \cdot A_{\text{ref}} \cdot e^{-\lambda \cdot t_w} \cdot t_M}$$

- ε_{γ} : Ansprechvermögen der γ -Linie
- NP : Nettopeakfläche der γ -Linie
- A_{ref} : Aktivität des Standardpräparats [Bq]
im Referenzzeitpunkt
- λ : Zerfallskonstante [h^{-1}]
- I_{γ} : Verzweigungsverhältnis der γ -Linie
- t_w : Zeit zwischen Referenzzeitpunkt [h]
und Beginn der Messung
- t_M : Dauer γ -spektrometrischen Messung [s]

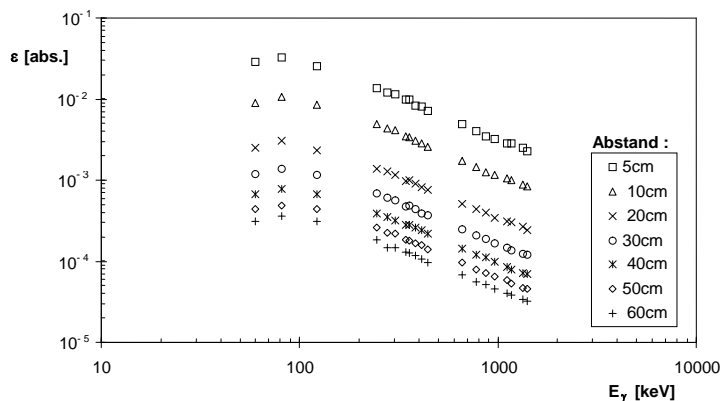


Abb. 6.3: Ansprechvermögen eines HPGe-Detektors (GMX-15200) bei verschiedenen Abständen zwischen Detektorkappe und Präparat.

Für γ -Energien oberhalb von 245 keV wurde eine lineare Regression bei doppelt-logarithmischer Darstellung durchgeführt. Um Efficiencywerte für γ -Energien kleiner als 245 keV ebenfalls rechnerisch bestimmen zu können, wurden für diesen Energiebereich Polynome dritten und vierten Grades eingeführt. Um dieses zu realisieren, wurden die Energie- und Efficiencywerte logarithmiert und linear aufgetragen. In Abb. 6.4 wird dieses anhand eines Beispiels dargestellt. In der computerunterstützten Bearbeitung (MS-Excel) wurde mittels einer Funktion die nötige Trennung der Energiebereiche vorgenommen. Die verwendeten Polynome lieferten für Nuklide, bei denen eine Auswertung von γ -Linien zwischen 80 und 245 keV benötigt wurde, konsistente Ergebnisse. Die Korrelationskoeffizienten lagen in allen Fällen bei 1, die Abweichungen davon betragen weniger als 10^{-3} .

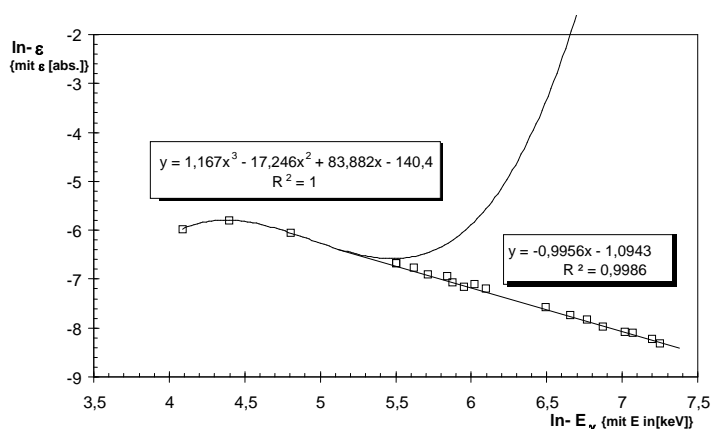


Abb. 6.4: Bestimmung der Efficiency für Energien unter und über 245 keV. 1. Regression mittels eines Polynoms für $E_\gamma < 245$ keV. 2. Regressionsgerade für γ -Energien > 245 keV. HPGe-Detektor; Abstand Präparat-Detektorkappe: 20 cm.

6.3.4 Durchführung der Messungen

Bei der Organisation und Durchführung der Messungen wurde darauf geachtet, dass die ausgesuchten Peaks Impulszahlen von mindestens 10.000 aufwiesen. Die Messdauer variierte dabei zwischen 5 Minuten und 3 Tagen. Damit sollte der statistische Fehler der Einzelmessung in der Größenordnung von 1% gehalten werden. Leider konnte dies nicht in allen Fällen erreicht werden, da die Nuklide in einigen Proben zu geringe Aktivitäten aufwiesen bzw. die Messdauer zu kurz gewählt wurde. Nuklide mit Impulszahlen um 5.000 und darunter sind nach Kapitel 6.3.8 mit entsprechenden Fehlern betrachtet worden. Die Planung der Messungen wurde nach dem im Natriumiodid-Target zu erwartenden Produktnuklid-Repertoire ausgerichtet. Wegen der Vielzahl spektroskopischer Interferenzen wurden die Proben während eines Zeitraums von 8 Monaten bis zu 50-mal gemessen. Die Halbwertzeiten der nachgewiesenen Produkte erstrecken sich von 4,2 Stunden des ^{109}In bis zu 2,9 Jahre des ^{102}Rh .

6.3.5 Flussbestimmung mit Monitorreaktionen

In dieser Arbeit wurden die Flussdichten über Messungen von Monitorreaktionen an Aluminium bestimmt. Dazu wurden die Produktnuklide ^7Be , ^{22}Na und ^{24}Na ausgewertet, deren Anregungsfunktionen gut bekannt sind und der Arbeit von Tobaillem et al. [330] entnommen wurden. Nach genauer Massebestimmung der Aluminiumfolie (99,999% Al) konnte die Protonenflussdichte mittels folgender Gl. 6.4 berechnet werden.

$$\text{Gl. 6.4} \quad \Phi = \frac{NP \cdot M_T \cdot e^{\lambda \cdot t_w} \cdot \lambda}{\sigma \cdot A_v \cdot m \cdot I_\gamma \cdot \varepsilon_\gamma \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t_i}) \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t_M})} \quad (4)$$

λ : Zerfallskonstante des Produktes
 NP : Zahl der Ereignisse im Nettopeak
 I_γ : Verzweigungsverhältnis der γ -Linie
 ε_γ : Efficiency des Detektors bei der Energie der γ -Linie
 A_v : Avogadro-Konstante (= $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
 M_T : Atomgewicht des Targets (= $26,98 \text{ g/mol}^{-1}$)
 m : Masse der Probe (= $0,064 \text{ g}$)
 σ : Wirkungsquerschnitt
 t_M : Dauer der Messung
 t_w : Wartezeit zwischen Ende der Bestrahlung und Beginn der Messung
 t_i : Bestrahlungsdauer

Tab. 6.3: Primäre Protonen-Flussdichte der Bestrahlungsexperimente in SACLAY.

Energie [MeV]	korrigierte Energie [MeV]	Strahldauer [h]	Flussdichte [$10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$]
250	$144 \pm 2,14$	19,50	$0,00779 \pm 0,000339$
330	$321 \pm 0,841$	21,67	$2,0707 \pm 0,0334$
400	$392 \pm 0,827$	33,92	$2,0912 \pm 0,0627$
600	$595 \pm 1,29$	25,35	$1,027 \pm 0,00689$
800	$795 \pm 1,24$	34,07	$3,887 \pm 0,036$
2600	$2540 \pm 2,23$	21,38	$0,1167 \pm 0,00952$

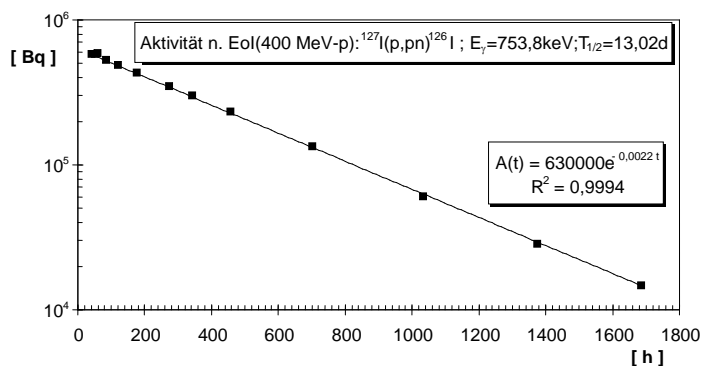
Im Rahmen dieser Arbeit wurden insgesamt sechs Bestrahlungsexperimente (Tab. 6.3) ausgewertet, wobei die Flussdichten bei Energien von 600 MeV und 800 MeV im Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie (ZRS) der Universität Hannover bestimmt wurden. Die aufgeführten Fehler sind rein statistische Fehler der Einzelmessungen. Der Gesamtfehler der ermittelten Protonenflussdichten wurde, wie im Kapitel 6.3.8 näher erläutert, pauschal mit 4% angesetzt.

6.3.6 Auswertung der γ -Spektren

Die Ermittlung der Halbwertszeit ist eine sichere Methode zur Identifizierung von Radionukliden. Halbwertszeiten, die zwischen einigen Minuten und etwa einem Jahr liegen, können direkt durch die Aufnahme von Umwandlungskurven bestimmt werden. Es ist dazu erforderlich, die Strahlung ein und derselben Probe in geeigneten Zeitabständen unter einheitlichen Messbedingungen mit einem Strahlendetektor zu registrieren. Wenn sich die Messung über einen längeren Zeitraum erstreckt, sollte die Konstanz der Messanordnung in jeder Hinsicht gewährleistet sein. Die Zeitdauer der Einzelmessung richtet sich nach der vorhandenen Aktivität. Je größer diese ist, umso kürzer kann bei gleichem Fehler die Messzeit gewählt werden. Es lassen sich drei Fälle der Halbwertszeitanalyse unterscheiden:

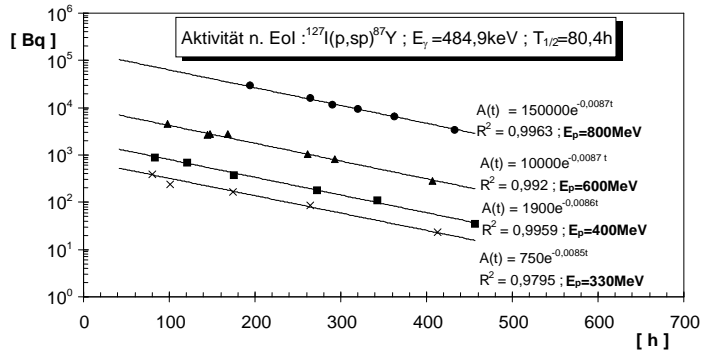
a) Halbwertszeit eines isolierten Nuklids

Der zeitliche Abfall der Aktivität wird mit einem oder mehreren Detektoren verfolgt. Nach Berücksichtigung aller detektor- und strahlungsimanenten Größen trägt man die Aktivität halblogarithmisch als Funktion der Zeit auf. In Abb. 6.5 und Abb. 6.6 ist die weitere Vorgehensweise ersichtlich, indem ein eingefügter exponentieller Trend die Aktivität zum Ende der Bestrahlung und die zur Identifikation wichtige Zerfallskonstante liefert. Die für die Nuklididentifikation benötigten Kerndaten wurden aus [328] und [331] entnommen.



Ermittelte Werte : $A_{Eol} = 630 \text{ kBq}$; $\lambda = 0,0022 \text{ h}^{-1} \Rightarrow T_{1/2} = 13,13 \text{ d}$

Abb. 6.5: Aktivitätsverlauf von ^{126}I nach Bestrahlung mit 400 MeV-Protonen.



Ermittelte Werte :	(800MeV) $A_{EoI} = 150 \text{ kBq}$	$\lambda = 0,0087 \text{ h}^{-1}$	$\Rightarrow T_{1/2} = 79,7 \text{ h}$
	(600MeV) $A_{EoI} = 10 \text{ kBq}$	$\lambda = 0,0087 \text{ h}^{-1}$	$\Rightarrow T_{1/2} = 79,7 \text{ h}$
	(400MeV) $A_{EoI} = 1900 \text{ Bq}$	$\lambda = 0,0086 \text{ h}^{-1}$	$\Rightarrow T_{1/2} = 80,6 \text{ h}$
	(330MeV) $A_{EoI} = 750 \text{ Bq}$	$\lambda = 0,0085 \text{ h}^{-1}$	$\Rightarrow T_{1/2} = 81,5 \text{ h}$

Abb. 6.6: Aktivitätsverlauf von ^{87}Y nach Bestrahlung von ^{127}I .

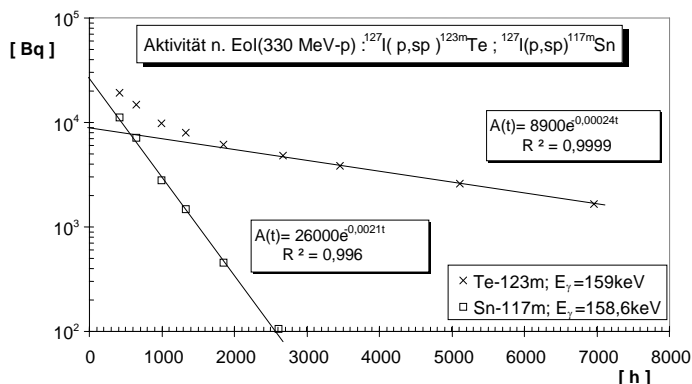
b) Halbwertzeiten mehrerer genetisch unabhängiger Nuklide

Wenn die Quelle mehrere Radionuklide mit identischen bzw. nahe beieinander liegenden γ -Linien besitzt, so ergibt sich eine komplexe Umwandlungskurve. Sie setzt sich additiv aus den Exponentialfunktionen der sich überlagernden Nuklide zusammen. Die Abb. 6.7 zeigt Umwandlungskurven zweier sich überlagernder Produkt nuklide des ^{127}I mit unterschiedlichen Halbwertzeiten. Die Messung der überlagerten γ -Linie wird solange fortgeführt, bis nur noch die langlebigere Komponente vorhanden ist. Über den dann wieder linear verlaufenden Aktivitätsabfall lässt sich durch Extrapolation und Differenzbildung zunächst nur die Halbwertzeit des kurzlebigeren Nuklids bestimmen. Um eine quantitative Aussage über die A_{EoI} des abgetrennten Nuklids machen zu können, müssen die im folgenden aufgeführten Gleichungen angewandt werden, da bei der beschriebenen graphischen Trennung von den Werten (I_γ und $T_{1/2}$) des langlebigeren Produkts ausgegangen wurde.

Prinzipiell ist die Zerlegung einer komplexen Umwandlungskurve interferierender γ -Linien nur dann möglich, wenn die Halbwertzeiten sich genügend voneinander unterscheiden. Die beiden interferierenden Nuklide werden durch die Indizes 1 und 2 gekennzeichnet. Die nachfolgenden Betrachtungen basieren auf der Annahme, dass die Dauer der Messung t_M klein im Vergleich zu den Halbwertzeiten der Nuklide ist, also $\lambda \cdot t_M \ll 1$.

Unter der Annahme, dass die Aktivität des Nuklids 2 bekannt ist: Die Zahl der Ereignisse NP im Nettopeak einer überlagerten γ -Linie ergibt sich gemäß Gl. 6.5.

$$\text{Gl. 6.5} \quad NP = \varepsilon \cdot I_{\gamma_1} \cdot A_1 \cdot e^{-\lambda_1 \cdot t_M} \cdot t_M + \varepsilon \cdot I_{\gamma_2} \cdot A_2 \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t_M} \cdot t_M$$



Ermittelte Werte für ^{117m}Sn nach Trennung von ^{123m}Te : $A_{\text{EoI}} = 26 \text{ kBq}$; $\lambda = 0,0021 \text{ h}^{-1}$, $\Rightarrow T_{1/2} = 13,8 \text{ d}$
 Ermittelte Werte für ^{123m}Te nach vollständigen Zerfall von ^{117m}Sn : $A_{\text{EoI}} = 8,9 \text{ kBq}$; $\lambda = 0,00024 \text{ h}^{-1}$, $\Rightarrow T_{1/2} = 120,8 \text{ d}$

Abb. 6.7: Aktivitätsverlauf von ^{117m}Sn ($T_{1/2} = 13,6\text{d}$) und ^{123m}Te ($T_{1/2} = 119,7\text{d}$).

Dabei ist ε das Ansprechvermögen des Detektors bei der betrachteten γ -Energie und t_M die Dauer der Messung. λ_j stellt die Zerfallskonstante, A_j die Aktivität des Nuklids j zum Bestrahlungsende und $I_{\gamma j}$ das Verzweigungsverhältnis des betrachteten γ -Übergangs dar ($j=1,2$). t_w ist die Zeit zwischen dem Ende der Bestrahlung und dem Beginn der γ -spektrometrischen Messung. Wird die Überlagerung durch das Nuklid 2 nicht berücksichtigt, wird eine falsche Aktivität A_1^* nach Gl. 6.6 berechnet.

$$\text{Gl. 6.6} \quad NP = \varepsilon \cdot I_{\gamma 1} \cdot A_1^* \cdot e^{-\lambda_1 \cdot t_w} \cdot t_M$$

Ist A_2 bekannt, so erhält man durch Gleichsetzen von Gl. 6.5 und Gl. 6.6 und Freistellen von A_1 Gl. 6.7. Diese Formel erlaubt es, bei Kenntnis von A_2 aus dem falschen Wert A_1^* die richtige Aktivität A_1 zu ermitteln.

$$\text{Gl. 6.7} \quad A_1 = A_1^* - \chi \cdot A_2 \cdot e^{(\lambda_1 - \lambda_2) t_w} \quad \text{mit} \quad \chi = \frac{I_{\gamma 2}}{I_{\gamma 1}}$$

c) Halbwertzeiten genetisch abhängiger Nuklide

Auch bei genetisch voneinander abhängigen Nukliden können die Halbwertzeiten graphisch aus den Umwandlungskurven bestimmt werden. Es wird die Strahlung der Tochtersubstanz allein gemessen und der Messeffekt logarithmisch gegen die Zeit aufgetragen. Für Zeiten, die groß gegenüber der kürzeren Halbwertzeit sind, nähert sich der Kurvenverlauf einer Geraden, aus deren Steigung sich die größere Halbwertzeit ergibt. Durch Extrapolation dieser Geraden und Subtraktion der gemessenen Kurve erhält man eine weitere Gerade, der die Halbwertzeit des kurzlebigeren Nuklids entnommen werden kann.

Diese Methode allein gestattet jedoch keine Entscheidung, welchem Nuklid die größere und welchem die kleinere Halbwertszeit zuzuschreiben ist. Erst die chemische Trennung der beiden Nuklide oder die gesonderte Messung der Muttersubstanz ermöglicht eine Zuordnung. Alle in dieser Arbeit gemessenen γ -Linien der Produkt nuklide befanden sich im transienten Equilibrium, so dass sie direkt zur Bestimmung von Halbwertszeit und A_{EoI} der Muttersubstanz herangezogen werden konnten.

6.3.7 Berechnung von Wirkungsquerschnitten aus γ -spektrometrischen Messungen

Die zeitliche Entwicklung der Aktivität eines Produkt nuklids in einer bestrahlten Probe (Target) ist in Abb. 6.8 schematisch dargestellt. Während der Bestrahlung erfolgt ein Aufbau der Aktivität, die nach dem Ende des Experiments gemäß dem radioaktiven Zerfall des Nuklids abnimmt. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, sich bei der Auswertung von γ -Spektren zunächst auf die Aktivität zum Ende der Bestrahlung (A_{EoI}) zu beziehen. Ein Vergleich der A_{EoI} -Werte verschiedener Messungen der gleichen Probe gibt Aufschluss über die Konsistenz der Messungen, da die A_{EoI} im Idealfall reproduzierbar sein müsste.

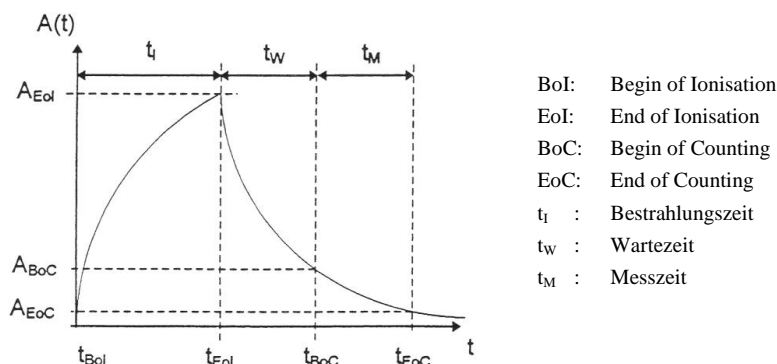


Abb. 6.8: Entwicklung der Aktivität eines Radionuklids in einem Target während und nach der Bestrahlung.

Der Aktivitätsaufbau während einer Bestrahlung wird beschrieben durch die Differentialgleichung Gl. 6.8.

$$\text{Gl. 6.8} \quad \frac{dN_P}{dt} = \sigma \cdot \Phi \cdot N_T - \lambda \cdot N_P$$

- N_P : Zahl der Nuklide des Produktes P
 N_T : Zahl der Atome des Targets T
 σ : Wirkungsquerschnitt
 Φ : Teilchenflussdichte
 λ : Zerfallskonstante des Produktes P

Die Gl. 6.8 kann unter der Anfangsbedingung $N_P(t=0) = 0$ integriert werden und liefert als Lösung die Aktivierungsgleichung Gl. 6.9.

$$\text{Gl. 6.9} \quad N_P(t) = \frac{\sigma \cdot \Phi}{\lambda} \cdot N_T \cdot (1 - e^{-\lambda t})$$

Die Zahl der Targetatome kann durch die Flächenbelegung bzw. die Probenmasse ausgedrückt werden (Gl. 6.10).

$$\text{Gl. 6.10} \quad N_T = \frac{A_V}{M_T} \cdot F \cdot \xi = \frac{A_V}{M_T} \cdot m$$

A_V : Avogadro-Konstante (= $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
 M_T : Atomgewicht des Targets [g/mol^{-1}]
 m : Masse der Probe [g]
 F : Fläche der Probe [cm^2]
 ξ : Flächenbelegung [g/cm^2]

Die Aktivität zum Ende der Bestrahlung berechnet sich somit gemäß folgender Gl. 6.11:

$$\text{Gl. 6.11} \quad A_{EoI} = \lambda \cdot N_P(t_I) = \sigma \cdot \Phi \cdot \frac{A_V}{M_T} \cdot m \cdot f(t_I)$$

$$f(t_I) = 1 - e^{-\lambda t_I}$$

t_I : Bestrahlungsdauer
 $f(t_I)$: beschreibt Aufbau und Zerfall des Nuklids während der Bestrahlung

Während einer γ -spektrometrischen Messung werden von einem Detektor γ -Quanten der gleichen Energie als Peak registriert. Die Zahl der untergrundkorrigierten Ereignisse im Nettopeak ist proportional zur über die Messdauer integrierten Aktivität des Produktnuklids in einer Probe (Gl. 6.12).

$$\text{Gl. 6.12} \quad NP = I_\gamma \cdot \varepsilon_\gamma \cdot \int_{t_{BoC}}^{t_{EoC}} A(t) \cdot dt = I_\gamma \cdot \varepsilon_\gamma \cdot A_{BoC} \cdot h(t_M)$$

$$= I_\gamma \cdot \varepsilon_\gamma \cdot A_{EoI} \cdot g(t_W) \cdot h(t_M)$$

$$h(t_M) = \frac{1}{\lambda} \cdot (1 - e^{-\lambda t_M})$$

$$g(t_W) = e^{-\lambda t_W}$$

NP : Zahl der Ereignisse im Nettopeak
 I_γ : Verzweungsverhältnis der γ -Linie
 ε_γ : Efficiency des Detektors bei der Energie der γ -Linie
 t_{BoC} : Beginn der Messung
 t_{EoC} : Ende der Messung
 A_{BoC} : Aktivität zum Beginn der Messung
 A_{EoC} : Aktivität zum Ende der Messung
 t_M : Dauer der Messung
 t_W : Wartezeit zwischen Ende der Bestrahlung und Beginn der Messung
 $h(t_M)$: berücksichtigt den Zerfall des Nuklids während der Messung
 $g(t_W)$: berücksichtigt den Zerfall des Nuklids zwischen Ende der Bestrahlung und Beginn der Messung

Nach A_{Eol} aufgelöst ergibt sich Gl. 6.10:

Gl. 6.13
$$A_{Eol} = \frac{NP}{I_\gamma \cdot \varepsilon_\gamma \cdot g(t_w) \cdot h(t_M)}$$

Durch Gleichsetzen von Gl. 6.11 und Gl. 6.13 erhält man Gl. 6.14 zur Berechnung von Wirkungsquerschnitten aus dem Ergebnis einer γ -spektrometrischen Messung.

Gl. 6.14
$$\sigma = \frac{NP \cdot M_T}{\Phi \cdot Av \cdot m \cdot I_\gamma \cdot \varepsilon_\gamma \cdot f(t_I) \cdot g(t_w) \cdot h(t_M)}$$

6.3.8 Allgemeine Fehlerbetrachtung

In dieser Arbeit sind für die berechneten Wirkungsquerschnitte die absoluten Fehler angegeben, die sich aus dem Beitrag verschiedener Fehlerquellen zusammensetzen und im Folgenden diskutiert werden. Als Grundlage der Fehlerbetrachtung dienten die folgenden Punkte, deren Zusammenstellung der Arbeit von Bodemann [313] und Lüpke [314] entnommen wurde. Dabei wird die quantitative Abschätzung des Beitrags einzelner Fehlerquellen zur Gesamtunsicherheit nur für den allgemeinen Fall gegeben. Im Einzelfall können die tatsächlichen Fehlergrößen erheblich davon abweichen, worauf an den relevanten Stellen explizit hingewiesen wird.

a) Unbestimmtheit der Zahl der Targetatome im Strahl:

In diesen Fehler geht die Unsicherheit von Targetdicke bzw. -masse ein. Ein Fehler in dieser Größe kann sowohl zu falschen Energieberechnungen als auch zu fehlerhaften Wirkungsquerschnitten führen. Mehrmaliges Wiegen der NaI-Pellets ergab eine Abweichung der Einzelmessungen $< 2\%$. Allgemein wurden die Fehler der Massenbestimmung eher konservativ angenommen, um etwaig unterschlagene Fehlerquellen zu kompensieren. Für die 145, 330, 400 und 2600 MeV-Targets wurde demnach ein Fehler von 3% und für die 600 und 800 MeV-Targets ein Fehler von 5% angenommen.

b) Konkurrenzreaktionen an Verunreinigungen im Targetmaterial:

Das verwendete Targetmaterial wurde mit dem höchst verfügbaren Reinheitsgrad benutzt. Wie in Kapitel 6.3.2 beschrieben konnte nur Sr mit 0,2 ppm als Spurenverunreinigung festgestellt werden. Aufgrund der geringen Konzentration war der Beitrag dieser Verunreinigung zu den Kernreaktionen der Haupttargetelemente (Na, I) zu vernachlässigen.

c) Schwankung der Strahlenintensität während der Bestrahlung:

Die Auswirkung dieser Schwankungen auf die am Ende der Bestrahlung produzierten Aktivitäten wurde, in Übereinstimmung mit anderen Arbeiten [313][314], pauschal mit 1% geschätzt.

d) Fehler des Ansprechvermögens der benutzten Detektoren:

Der Fehler der Efficiency-Funktionen setzt sich aus den Unsicherheiten der Standardpräparate und dem statistischen Fehler der Efficiency-Messung zusammen. Der Beitrag dieser Fehlerquelle wurde mit 5% geschätzt.

e) Detektorgeometrie:

Für die drei verwendeten Detektoren (HPGe, Ge(Li)) wurden Efficiency-Kurven für verschiedene Abstände zwischen Fenster und Probe aufgenommen. Eine Abweichung von diesen Maßen bei den Messungen der Targets oder ein sonst wie gearteter Einfluss auf die Messanordnung wird mit einem Fehler von 1% angenommen.

f) Spektrometrische Interferenzen:

Bei den in dieser Arbeit vorgenommenen Trennungen (Entfaltung von Überlagerungen) von einem bis maximal drei Nukliden wurde dem stat. Fehler der Einzelmessung ein Fehler von 5-15% aufsummiert.

g) Beitrag von Sekundärteilchen:

Die Korrektur des Sekundärteilchenanteils an der Nuklidproduktion in den Hochenergie-Experimenten wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt. Vorab lässt sich jedoch folgendes sagen: der Beitrag steigt mit zunehmender Protonenenergie; der Beitrag ist für große Abstände zwischen Target- und Produktmassenzahl relativ gering (um 5%). Für Produkte in der Nähe der Targetmasse ist eine deutliche Korrektur möglich.

h) Fehler der Flussdichtebestimmung:

Die Unsicherheit der Flussbestimmung setzt sich aus dem Fehler der gemessenen Produktaktivität (2%), der Massenbestimmung des Al-Targets (2%), der verwendeten Monitorwirkungsquerschnitte [330] (2%) zur Interpolation und der Protonenenergie (1%) zusammen. Dazu addierte sich noch der statistische Fehler, welches einen Gesamtfehler von 4% ergab.

i) Fehler der benutzten Kerndaten:

Da in den Quellen [328][331] keine Unsicherheiten angegeben wurden, konnte diese Fehlerquelle nicht quantitativ berücksichtigt werden. Wurden für ein Nuklid mehrere γ -Linien ausgewertet, so fließt der Fehler der Verzweungsverhältnisse in den Fehler der Reproduzierbarkeit ein.

j) Selbstabsorption niederenergetischer γ -Quanten im Target:

Die Selbstabsorption der γ -Quanten wurde in den NaI-Targets berücksichtigt. Der absorbierte Anteil r_{abs} der γ -Quanten wurde nach Gl. 6.15 ermittelt:

Gl. 6.15

$$r_{\text{abs}} = 1 - \frac{1}{\xi} \int d\xi' e^{-\mu\xi'} = 1 - \frac{1 - e^{-\mu\xi}}{\mu \cdot \xi}$$

r_{abs} : in der Probe absorbiertes Anteil der γ -Quanten
 μ : Absorptionskoeffizient
 ξ : Flächenbelegung der Probe

Die Absorptionskoeffizienten wurden der Arbeit von Storm und Israel entnommen [33]. In den NaI-Targets ($\xi \approx 0,98 \text{ g/cm}^2$) wurde bis zu 33% der niederenergetischen γ -Strahlung (^{57}Co , $E_\gamma = 122 \text{ keV}$) absorbiert.

k) Statistische Fehler der Einzelmessungen:

Der statistische Fehler der Ereignisse im Nettopeak bei den γ -spektrometrischen Auswertungen wurde der verwendeten Software (Gamma-Vision) entnommen. Dieser betrug, bei den hier gemessenen Vollenergie-Peaks mit untergrundkorrigierten Impulszahlen > 10.000 , ca. 1%. Bei Werten um 5.000 Ereignisse konnte er konservativ mit 5% angenommen werden. Wurden Impulszahlen < 1.000 registriert, stieg der Fehler auf 10 - 20%. Die genannten Fehler manifestieren sich in den ermittelten Halbwertszeiten (Nuklididentifikation) und übertragen sich auf die rechnerisch bestimmte Aktivität zum Ende der Bestrahlung. Die danach berechneten Wirkungsquerschnitte wiesen somit eine Standardabweichung vom Mittelwert in Höhe von 1 bis max. 16% auf. Der **Gesamtfehler** ergab sich aus den Einzelfehlerquellen nach dem Gesetz der Fehlerfortpflanzung.

6.4 Wirkungsquerschnitte protonen-induzierter Kernreaktion an ^{127}I und Vergleich mit Literaturwerten

In dieser Arbeit konnten mit Hilfe der Gammaskopie über 260 Wirkungsquerschnitte bestimmt werden, die in Tab. 6.4, aufgeführt sind. Durch protonen-induzierte Reaktionen des Typus (p,pxn) bis (p,41p87n) betrug der Massenunterschied zwischen Target und Produkt bis zu 99 Einheiten. Insbesondere bei dem Hochenergieexperiment von 2.600 MeV wurden die Wirkungsquerschnitte für 70 protonen-induzierte Reaktionen ermittelt. Dagegen konnten zum Vergleich nur 17 Wirkungsquerschnitte für Produktnuklide bei einer Energie von 145 MeV bestimmt werden.

Tab. 6.4: Experimentell bestimmte Wirkungsquerschnitte für die protonen-induzierte Radionuklidproduktion aus ^{127}I mit Energien zwischen 145 und 2.600 MeV.

Energie Produkt	145 MeV	330 MeV	400 MeV	600 MeV	800 MeV	2.600 MeV
	Wirkungsquerschnitt [mb]					
^{28}Mg						0,30 ± 0,05
$^{44\text{m}}\text{Sc}$						0,35 ± 0,06
^{46}Sc					0,041 ± 0,005	1,00 ± 0,12
^{48}V					0,032 ± 0,007	0,66 ± 0,06
^{52}Mn						0,43 ± 0,05
^{54}Mn					0,055 ± 0,007	1,90 ± 0,20
^{57}Co					0,063 ± 0,009	3,09 ± 0,31
^{58}Co				0,011 ± 0,005	0,024 ± 0,003	1,84 ± 0,17
^{65}Zn					0,022 ± 0,003	2,90 ± 0,37
^{67}Cu					0,021 ± 0,004	0,38 ± 0,06
^{67}Ga						3,02 ± 0,31
^{74}As					0,058 ± 0,009	1,73 ± 0,17
^{75}Se				0,091 ± 0,013	0,26 ± 0,02	6,46 ± 0,58
^{76}Kr					0,19 ± 0,04	0,70 ± 0,08
^{77}Br						5,21 ± 0,46
^{79}Kr					0,19 ± 0,06	5,00 ± 0,46
^{82}Sr					0,34 ± 0,05	3,76 ± 0,41
$^{82\text{m}}\text{Rb}$					0,94 ± 0,23	4,00 ± 0,43
^{83}Rb				0,27 ± 0,03	1,06 ± 0,11	10,02 ± 0,90
^{83}Sr						4,56 ± 0,52
^{84}Rb						1,49 ± 0,22
^{86}Y				0,44 ± 0,05	2,23 ± 0,20	8,68 ± 1,06
$^{87\text{m}}\text{Y}$		0,073 ± 0,014	0,15 ± 0,15	0,77 ± 0,07	2,24 ± 0,24	12,44 ± 1,35
^{87}Y		0,037 ± 0,008	0,062 ± 0,007	0,81 ± 0,10	2,45 ± 0,25	12,41 ± 1,18
^{88}Y		0,018 ± 0,003	0,064 ± 0,005	1,60 ± 0,18	3,42 ± 0,39	4,66 ± 0,91
^{89}Zr				1,06 ± 0,25	2,51 ± 0,45	9,83 ± 0,90
^{90}Nb		0,085 ± 0,015	0,26 ± 0,05	1,39 ± 0,13	3,01 ± 0,28	10,87 ± 0,99
$^{93\text{m}}\text{Mo}$		0,26 ± 0,05		0,82 ± 0,14	1,36 ± 0,29	
^{94}Tc		0,27 ± 0,05		1,90 ± 0,33		5,74 ± 0,60
^{95}Tc			0,43 ± 0,08	6,61 ± 0,77	2,41 ± 0,46	9,07 ± 1,64

Tab. 6.4: Experimentell bestimmte Wirkungsquerschnitte für die protonen-induzierte Radionuklidproduktion aus ^{127}I mit Energien zwischen 145 und 2.600 MeV. (Fortsetzung)

Energie	145 MeV	330 MeV	400 MeV	600 MeV	800 MeV	2.600 MeV
Produkt	Wirkungsquerschnitt [mb]					
$^{95\text{m}}\text{Tc}$			$0,039 \pm 0,007$	$0,26 \pm 0,03$	$0,35 \pm 0,04$	$0,31 \pm 0,04$
^{95}Nb		$0,019 \pm 0,004$	$0,15 \pm 0,02$	$0,11 \pm 0,01$	$0,19 \pm 0,02$	$0,29 \pm 0,06$
^{96}Tc		$0,088 \pm 0,015$	$0,35 \pm 0,05$	$2,33 \pm 0,46$	$3,06 \pm 0,31$	$4,17 \pm 0,49$
^{97}Ru		$0,34 \pm 0,09$	$0,88 \pm 0,12$	$4,60 \pm 0,50$	$6,00 \pm 0,94$	$8,39 \pm 0,75$
^{99}Rh		$0,25 \pm 0,06$	$0,23 \pm 0,02$	$0,89 \pm 0,08$	$1,06 \pm 0,10$	$1,53 \pm 0,25$
$^{99\text{m}}\text{Rh}$		$0,66 \pm 0,11$		$3,11 \pm 0,28$		$6,79 \pm 1,01$
^{100}Rh		$0,43 \pm 0,05$	$0,97 \pm 0,10$	$4,76 \pm 0,68$	$4,91 \pm 0,50$	$4,94 \pm 0,53$
^{100}Pd		$0,31 \pm 0,03$	$1,05 \pm 0,11$	$3,91 \pm 0,37$	$4,55 \pm 0,44$	$4,17 \pm 0,38$
^{101}Pd		$0,91 \pm 0,16$	$4,44 \pm 0,77$	$3,71 \pm 0,35$	$13,26 \pm 1,21$	$7,21 \pm 0,86$
$^{101\text{m}}\text{Rh}$		$1,18 \pm 0,10$	$3,57 \pm 0,29$	$12,54 \pm 1,16$	$5,55 \pm 0,68$	$11,74 \pm 1,06$
^{102}Rh		$0,29 \pm 0,03$	$0,74 \pm 0,06$	$2,26 \pm 0,20$	$2,49 \pm 0,22$	
^{103}Ru		$0,042 \pm 0,004$	$0,094 \pm 0,010$	$0,29 \pm 0,03$	$0,32 \pm 0,03$	$0,43 \pm 0,07$
^{105}Ag		$4,38 \pm 0,40$	$9,36 \pm 0,81$	$19,31 \pm 2,01$	$16,38 \pm 1,79$	$11,84 \pm 1,06$
$^{106\text{m}}\text{Ag}$		$2,13 \pm 0,19$	$4,24 \pm 0,37$	$7,29 \pm 1,01$	$6,05 \pm 0,61$	$4,44 \pm 0,40$
^{109}In		$11,21 \pm 0,94$		$10,85 \pm 1,12$		$7,51 \pm 1,02$
$^{110\text{b}}\text{In}$		$9,70 \pm 1,07$		$20,09 \pm 2,08$		$5,00 \pm 0,60$
$^{110\text{m}}\text{Ag}$		$0,36 \pm 0,03$	$0,57 \pm 0,05$	$0,93 \pm 0,08$	$0,81 \pm 0,07$	$0,66 \pm 0,08$
^{111}In	$13,93 \pm 1,92$	$24,01 \pm 1,98$	$32,40 \pm 3,56$	$36,96 \pm 4,30$	$23,07 \pm 2,84$	$16,39 \pm 1,71$
^{113}Sn	$17,88 \pm 2,32$	$27,70 \pm 2,62$	$33,73 \pm 2,86$	$34,43 \pm 3,43$	$23,20 \pm 2,47$	$18,43 \pm 2,61$
$^{114\text{m}}\text{In}$	$2,62 \pm 1,01$	$3,80 \pm 0,32$	$4,83 \pm 0,43$	$5,32 \pm 0,53$	$3,73 \pm 0,38$	$3,33 \pm 0,36$
$^{117\text{m}}\text{Sn}$	$3,42 \pm 0,56$	$6,02 \pm 0,68$	$7,00 \pm 0,78$	$5,14 \pm 0,68$	$3,21 \pm 0,45$	$2,72 \pm 0,47$
$^{118\text{m}}\text{Sb}$		$13,96 \pm 2,37$		$8,90 \pm 1,18$		$4,62 \pm 0,45$
$^{119\text{m}}\text{Te}$	$19,76 \pm 2,62$	$21,82 \pm 1,99$	$22,81 \pm 3,17$	$18,08 \pm 2,08$	$10,47 \pm 1,04$	$7,85 \pm 0,70$
^{119}Te	$32,99 \pm 6,51$	$32,83 \pm 4,69$	$31,87 \pm 3,36$	$18,15 \pm 1,84$	$10,95 \pm 1,91$	$13,38 \pm 2,41$
$^{120\text{m}}\text{Sb}$	$4,50 \pm 0,60$	$6,06 \pm 0,49$	$7,03 \pm 0,56$	$6,38 \pm 0,71$	$4,17 \pm 0,42$	$3,78 \pm 0,36$
$^{121\text{m}}\text{Te}$	$18,41 \pm 2,38$	$20,21 \pm 1,67$	$21,75 \pm 1,78$	$19,13 \pm 1,75$	$12,43 \pm 1,30$	$9,87 \pm 0,89$
^{121}Te	$49,72 \pm 6,84$	$45,59 \pm 4,48$	$40,05 \pm 4,74$	$27,81 \pm 2,87$	$16,24 \pm 1,71$	$14,12 \pm 1,93$
^{122}Sb	$2,83 \pm 0,40$	$3,93 \pm 0,38$	$6,17 \pm 0,85$	$4,84 \pm 0,44$	$3,31 \pm 0,35$	$3,72 \pm 0,33$
^{122}Xe	$6,05 \pm 0,83$	$7,83 \pm 1,38$	$7,57 \pm 0,77$	$3,51 \pm 0,51$	$0,94 \pm 0,15$	$1,54 \pm 0,29$
$^{123\text{m}}\text{Te}$	$16,22 \pm 2,15$	$17,34 \pm 1,37$	$18,48 \pm 1,46$	$17,71 \pm 1,78$	$12,11 \pm 1,50$	$12,10 \pm 1,43$
^{123}I	$71,67 \pm 11,74$	$61,83 \pm 5,87$	$48,18 \pm 4,51$	$34,27 \pm 4,75$	$9,73 \pm 1,02$	$24,58 \pm 5,61$
^{124}I	$40,85 \pm 6,69$	$45,52 \pm 5,87$	$43,83 \pm 4,14$	$37,09 \pm 3,70$	$22,86 \pm 3,25$	$21,83 \pm 2,94$
^{124}Sb		$2,09 \pm 0,17$	$1,18 \pm 0,14$	$1,34 \pm 0,14$	$1,09 \pm 0,12$	$1,24 \pm 0,12$
^{125}Xe	$14,01 \pm 1,83$	$11,68 \pm 1,09$	$9,37 \pm 0,88$	$7,43 \pm 0,79$	$3,66 \pm 0,38$	$4,87 \pm 0,51$
^{126}I	$60,76 \pm 7,90$	$66,92 \pm 5,86$	$73,53 \pm 6,11$	$74,61 \pm 8,25$	$48,90 \pm 4,78$	$62,34 \pm 6,60$
^{127}Xe	$2,98 \pm 0,82$	$1,97 \pm 0,17$	$1,91 \pm 0,17$	$1,58 \pm 0,22$	$1,11 \pm 0,11$	$2,16 \pm 0,24$

Das Literaturstudium zeigt, dass sich nur wenige Autoren mit der Wechselwirkung von Protonen mit dem Targetmaterial Iod beschäftigt haben. Dabei beschränkten sich die Untersuchungen meistens auf die Ausbeuten einiger Xenon- und Iod-Isotope bei Energien < 100 MeV [311]. Für Energien > 100 MeV existieren nur wenige Anregungsfunktionen für die Produktion von Radionukliden aus Iod. Es werden lediglich einige Wirkungsquerschnitte für die Produktion von ^{127}Xe , ^{125}Xe , ^{123}Xe , ^{121}Xe , ^{126}I , ^{124}I , ^{123}I , ^{121}I , ^{120}I und ^{118}Te angegeben [311].

Für die Energie von 600 MeV bietet sich zum Vergleich die Arbeit von Hegedüs et al. [323] aus dem Jahr 1977 an, in der insgesamt 72 Wirkungsquerschnitte angegeben sind. Da dort die Quantifizierung 10 Minuten nach Bestrahlungsende erfolgte, wurden im Vergleich zur vorliegenden Arbeit auch viele Produktnuclide mit kürzeren Halbwertszeiten bestimmt. Der direkte Vergleich bietet sich für insgesamt 30 Wirkungsquerschnitte an. In Abb. 6.9 sind die Verhältnisse unserer experimentell bestimmten Wirkungsquerschnitte, zu den aus der Arbeit von Hegedüs et al. [323] ermittelten, für die Protonenenergie von 600 MeV dargestellt. Die Verhältnisse der Wirkungsquerschnitte sind in Abhängigkeit von der relativen Target-Produkt-Massendifferenz $(A_T - A_P)/A_T$ aufgetragen. Bei der Interpretation der Daten ist zu berücksichtigen, dass die Fehler beider experimenteller Daten in die Berechnung mit eingegangen sind, die in Abb. 6.9 in Form von Fehlerbalken dargestellt sind.

Man erkennt, dass für die meisten Produktnuclide eine mehr oder weniger gute Übereinstimmung der gemessenen Wirkungsquerschnitte zu beobachten ist, wobei die meisten Werte zwischen 0.6 und 1.2 liegen. Nimmt man den untersten Wert für das Produktnuclid ^{118m}Sb mit 0.08 ± 0.02 und den höchsten Wert für das Produktnuclid ^{101m}Rh mit 4.48 ± 1.69 aus der vergleichenden Betrachtung heraus - die deutlich von den anderen Daten abweichen - so beträgt der arithmetische Mittelwert für die restlichen Produktnuclide 1.04 ± 0.116 (= 11,1%, vgl. Abb. 6.9). Als Fehler wurde hier die (n-1)-gewichtete Standardabweichung verwendet. In den folgenden graphischen Darstellungen einiger ausgewählter Anregungsfunktionen werden die Ergebnisse dieser Arbeit mit [THIS] gekennzeichnet. Vergleichend herangezogene Werte anderer Arbeiten sollen die Konsistenz der ermittelten Wirkungsquerschnitte belegen. Die mit Hilfe eines semiempirischen Ansatzes von Silberberg und Tsao [333] berechneten Anregungsfunktionen [TS93] werden in Kap. 6.4.6 diskutiert.

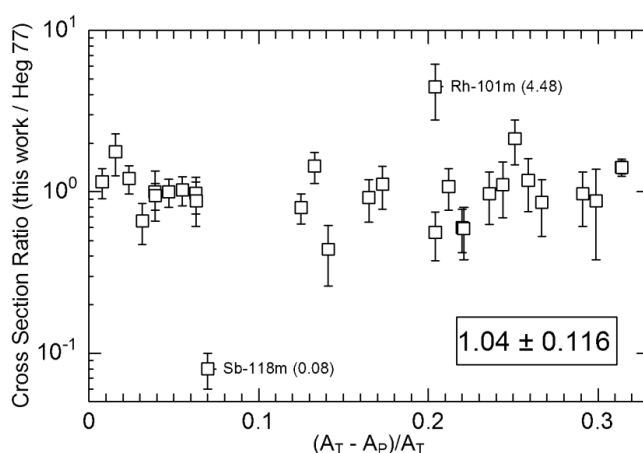


Abb. 6.9: Verhältnisse der experimentellen Wirkungsquerschnitte bei 600 MeV aus dieser Arbeit und von Heg 77 [323] in Abhängigkeit zur relativen Target-Produkt-Massendifferenz.

Mit Ausnahme des Experimentes bei 145 MeV, das aufgrund der niedrigen Flussdichte zu größeren Fehlern bei der Bestimmung der Wirkungsquerschnitte geführt hatte, besitzen die Daten bei den höheren Energien einen Fehler von etwa 15%. Da es sich beim NaI-Target mit einer Massenbelegung von 0.9 g/cm^2 um ein dünnes Target handelt, kann der Einfluss von Sekundärteilchen, wie z.B. Protonen und Neutronen, in dieser Arbeit bis Energien von 800 MeV vernachlässigt werden. Beim 2.600 MeV Experiment sollte der Einfluss deutlich zunehmen. Da in dieser Arbeit keine Korrektur durchgeführt wurde, wie sie in der Arbeit von Lüpke [314] beschrieben worden ist, kann man davon ausgehen, dass die Wirkungsquerschnitte bei 2600 MeV aufgrund zu hoch angenommener Protonenflüsse (bestimmt durch Monitorreaktionen an Al) zu klein sind. Umgekehrt werden die Wirkungsquerschnitte der Produktnuclide durch Sekundärteilcheneffekte mit zunehmender Energie ansteigen, so dass im günstigsten Fall eine Kompensation beider Effekte auftritt. Die Korrektur hängt insbesondere von der relativen Target-Produkt-Massendifferenz $(A_{\text{Target}} - A_{\text{Produkt}})/A_{\text{Target}}$ ab. Die Sekundärteilchenkorrektur liegt unter 10% für alle Hochenergieprodukte mit relativen Massendifferenzen größer als 0,3 (d.h. alle Produktnuclide des ^{127}I mit Massenzahlen $A \leq 90$) und für kleinere Massendifferenzen entsprechend höher. Speziell für Produktnuclide die über (p,n), (p,pn) und (p, α) Reaktionen gebildet werden, kann eine Korrektur von über 90% im Hochenergiebereich angenommen werden [315].

6.4.1 Produktnuclide ^{127}Xe , ^{125}Xe , und ^{122}Xe aus ^{127}I

Die Reaktionen $^{127}\text{I}(p,n)^{127}\text{Xe}$, $^{127}\text{I}(p,3n)^{125}\text{Xe}$ und $^{127}\text{I}(p,6n)^{122}\text{Xe}$ wurden im Energiebereich unter 100 MeV von mehreren Autoren untersucht. Den meisten Arbeiten ist gemeinsam, dass nach der Bestrahlung die gasförmigen Produktnuclide des Xenons chemisch abgetrennt und γ -spektrometrisch untersucht wurden. In der vorliegenden Arbeit wurde keine Abtrennung durchgeführt. Aufgrund der Konstanz der gemessenen Halbwertszeit von 36.08 Tagen des relativ langlebigen ^{127}Xe (36,41 Tage [328]) kann geschlossen werden, dass keine Verluste während eines Zeitraumes von mehreren Monaten auftraten.

Die Anregungsfunktion $^{127}\text{I}(p,n)^{127}\text{Xe}$ in Abb. 6.10 zeigt nach dem steilen Anstieg oberhalb der Schwellenenergie ein deutliches Maximum bei 10 MeV. Für Energien größer 10 MeV (bis 300 MeV) ist ein steiler Abfall des Wirkungsquerschnitte um mehr als zwei Größenordnungen zu beobachten. Die neuen Ergebnisse dieser Arbeit zeigen zu höheren Energien einen stetigen Anschluss. Im Hochenergiebereich ($> 300 \text{ MeV}$) zeigt die Anregungsfunktion einen annähernd konstanten Verlauf. Die Werte der Arbeit von Narang [316] unter 100 MeV sind wenig konsistent mit denen anderer Autoren. Für höhere Energien war der Literatur nur ein Wirkungsquerschnitt bei 500 MeV zu entnehmen, der recht gut mit unseren gemessenen Werten übereinstimmt. Dieser Datenpunkt von Ohkubo [322] liegt grob geschätzt um etwa 50% niedriger als die Daten dieser Arbeit.

Wie man aus der Anregungsfunktion in Abb. 6.10 entnehmen kann, ist ^{127}Xe ein typisches Niederenergieprodukt, dessen Maximum bei 10 MeV durch eine Direkt- oder Compoundkernreaktion des Typ (p, n) erklärt werden kann. In dem Energiebereich, in dem die Präequilibriumsreaktionen dominieren, nehmen die Wirkungsquerschnitte mit zunehmender Energie stark ab, während die Abnahme für höhere Energien, wo Spallations- und Fragmentierungsreaktionen ablaufen, etwas flacher wird. In diesem Energiebereich (> 200 MeV) fällt der Einfluss von Sekundärteilchen besonders bei Target-Produkt-Kombinationen mit einer geringen Massendifferenz stark ins Gewicht. Ohkubo et al. [322] gehen davon aus, dass ihr gemessener Datenpunkt bei 500 MeV (1.05 mb) mit einer Sekundärteilchenkorrektur von max. 10% versehen werden muss. Da unser gemessener Wert von 2,2 mb bei 2.600 MeV im Vergleich zu dem Wert bei 800 MeV mit 1,1 mb wieder ansteigt und dies ein signifikantes Zeichen für den Einfluss von Sekundärteilchen ist, kann hier ein Fehler von bis zu 100% angenommen werden. Selbst mit dieser Korrektur ist unsere gemessene Anregungsfunktion über den gesamten Energiebereich bis 2.600 MeV konsistent.

Die Anregungsfunktion der Kernreaktion $^{127}\text{I}(p,3n)^{125}\text{Xe}$ ist in Abb. 6.11 dargestellt. Für den Energiebereich unter 100 MeV wurden nur ausgewählte Quellen zum Vergleich herangezogen. Ausführlicher wird die Anregungsfunktion in [311] beschrieben. Man erkennt wieder, dass nach einem ausgeprägten Maximum von ca. 800 mb bei 30 MeV die Anregungsfunktion exponentiell abfällt. Die Ergebnisse dieser Arbeit (THIS) liegen unter Berücksichtigung der anzunehmenden Fehler (um 15%) in guter Übereinstimmung mit denen von Ohkubo [322], Hegedüs [323] und Adilbish et. al [325] bestimmten Werte für 500, 590 und 550 MeV und zeigen zusammen mit den Werten unter 100 MeV einen exponentiell fallenden Trend der Anregungsfunktion.

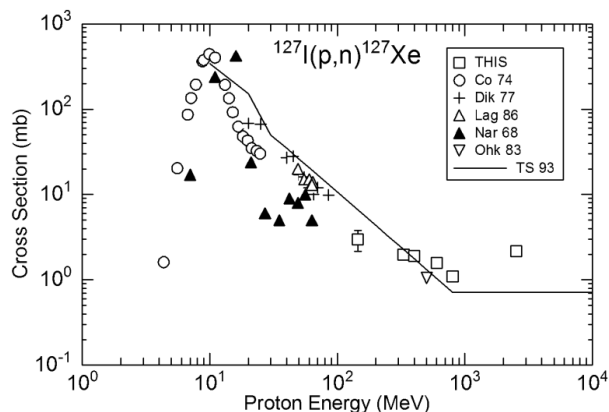


Abb. 6.10: Experimentelle Anregungsfunktion der Reaktion $^{127}\text{I}(p,n)^{127}\text{Xe}$ und Vergleich mit semiempirischem Ansatz TS 93 [333]. Co 74 [321], Dik 77 [320], Lag 86[317], Nar 68 [316], Ohk 83 [322], THIS diese Arbeit.

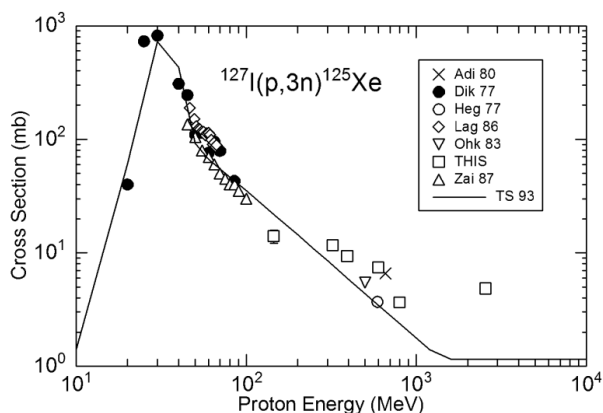


Abb. 6.11: Experimentelle Anregungsfunktion der Reaktion $^{127}\text{I}(p,3n)^{125}\text{Xe}$ und Vergleich mit semiempirischem Ansatz TS 93 [333]. Adi 80 [325], Dik 77 [320], Heg 77 [323], Lag 86 [317], Zai 87 [319], Ohk 83 [322], THIS diese Arbeit.

Die Reaktion $^{127}\text{I}(p,6n)^{122}\text{Xe}$ wurde im Energiebereich unter 100 MeV von drei Autoren untersucht, wobei in Abb. 6.12 die von Lundqvist et. al [327] ermittelten Daten nicht eingetragen sind. Diese, in der Arbeit von Schopper et al. [311] in graphischer Form dargestellten Daten sind vergleichbar mit denen von Diksic [320] und besitzen bei etwa 70 MeV ein Maximum von ca. 100 mb. Die Daten von Lagunas-Solar [317] besitzen dagegen ein um den Faktor 2 höheres Maximum bei 67 MeV. Zwischen 100 und 550 MeV existieren keine Messwerte, so dass der Verlauf der Anregungsfunktion nur mit den Daten dieser Arbeit beschrieben werden kann. Unsere Werte zeigen im Energiebereich zwischen 400 und 600 MeV eine gute Übereinstimmung mit denen von Ohkubo [322], Adilbish [325] und Hegedüs [323]. Der Datenpunkt von Hegedüs bei 590 MeV mit 3.5 mb ist mit unserem identisch.

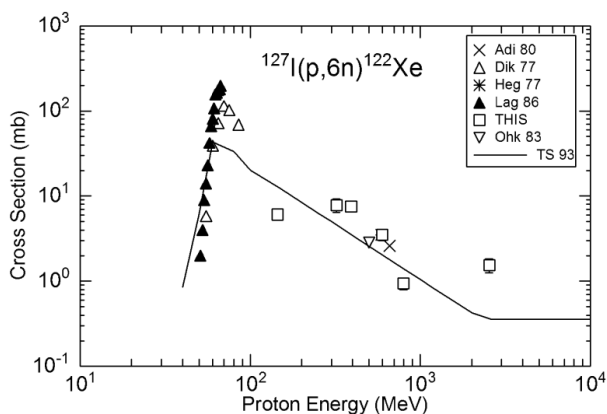


Abb. 6.12: Experimentelle Anregungsfunktion der Reaktion $^{127}\text{I}(p,6n)^{122}\text{Xe}$ und Vergleich mit semiempirischem Ansatz TS 93 [333]. Adi 80 [325], Dik 77 [320], Heg 77 [323], Lag 86 [317], Ohk 83 [322], THIS diese Arbeit.

6.4.2 Produktnuklide ^{126}I , ^{124}I und ^{123}I aus ^{127}I

Nach der Bestrahlung wurden die über (p,pn) Reaktionen gebildeten Produktnuklide ^{126}I (13.02 d), ^{124}I (4.18 d) und das im Vergleich dazu kurzlebige ^{123}I mit einer Halbwertszeit von 13.2 h nachgewiesen. Die zugehörigen Anregungsfunktionen sind in den Abb. 6.13 - Abb. 6.15 dargestellt. Die Anregungsfunktion $^{127}\text{I}(p,pn)^{126}\text{I}$ in Abb. 6.13 zeigt im Energiebereich unter 100 MeV große Diskrepanzen zwischen den Angaben von Diksic [320], Narrang [316] und den in Abb. 13 nicht dargestellten Daten von Sakamoto [329]. Wie schon in der Diskussion der Anregungsfunktion in Abb. 6.10 bemerkt wurde, scheinen die Daten von Narang [316] deutlich von denen der anderen Autoren abzuweichen; dies gilt auch für die Daten der Reaktion $^{127}\text{I}(p,p3n)^{124}\text{I}$ in Abb. 6.14. Die neuen Daten für Energien größer als 100 MeV sind konsistent mit denen von Hegedüs [323], Kuznetsova [326], Ladenbauer [318], Ohkubo [322] und Strohal [324]. Die Anregungsfunktion steigt oberhalb der Schwellenenergie von ca. 5 -10 MeV [311] steil an, um nach einem Durchgangmaximum zwischen 25 - 70 MeV einen Plateauwert von ca. 65 mb anzunehmen.

Vergleicht man dazu die Anregungsfunktionen $^{127}\text{I}(p,p3n)^{124}\text{I}$ und $^{127}\text{I}(p,p4n)^{123}\text{I}$ in Abb. 6.14 und Abb. 6.15, so erkennt man, dass mit zunehmender Massendifferenz des Produktnuklids die Schwellenenergie zu höheren Energien verschoben wird. Nach Erreichen des Maximums fallen dann die Wirkungsquerschnitte mit zunehmender Energie langsam ab. Auch die in dieser Arbeit gemessenen Wirkungsquerschnitte decken sich gut mit denen anderer Autoren. Eine größere Diskrepanz liegt nur in dem Messwert der Reaktion $^{127}\text{I}(p,p3n)^{123}\text{I}$ bei 800 MeV vor, der deutlich zu niedrig ist, weil zu höheren Energien unser Messwert bei 2.600 MeV sich wieder mit dem von Ladenbauer [318] deckt.

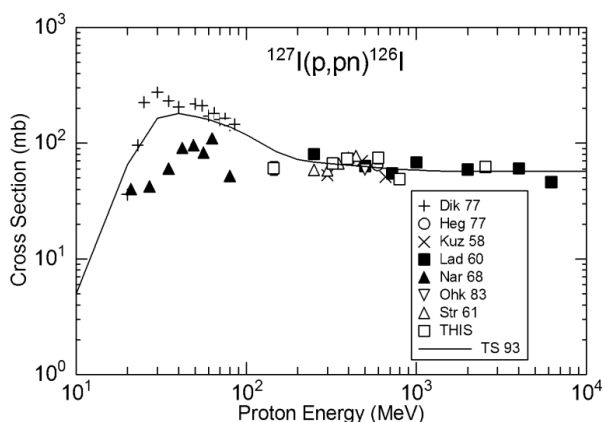


Abb. 6.13: Experimentelle Anregungsfunktion der Reaktion $^{127}\text{I}(p,pn)^{126}\text{I}$ und Vergleich mit semiempirischem Ansatz TS 93 [333]. Dik 77 [320], Heg 77 [323], Kuz 58 [326], Lad 60 [318], Nar 68 [316], Ohk 83 [322], Str 61 [324], THIS diese Arbeit.

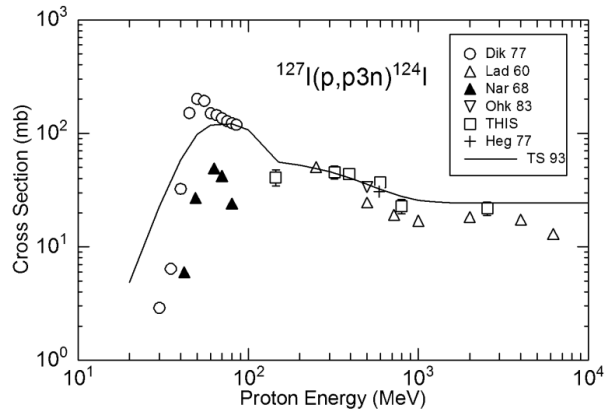


Abb. 6.14: Experimentelle Anregungsfunktion der Reaktion $^{127}\text{I}(p,p3n)^{124}\text{I}$ und Vergleich mit semiempirischem Ansatz TS 93 [333]. Adi 80 [325], Dik 77 [320], Heg 77 [323], Lag 86 [317], Ohk 83 [322], Zai 87 [319], THIS diese Arbeit.

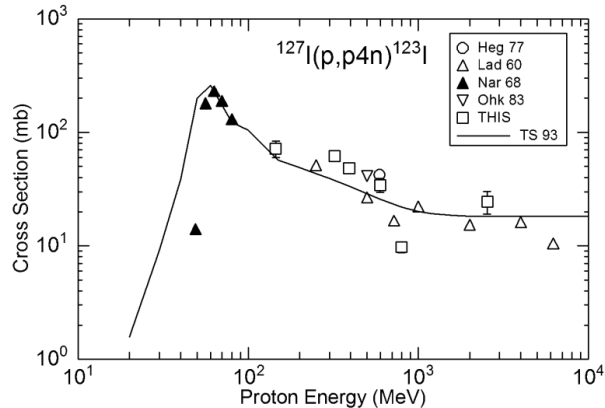


Abb. 6.15: Experimentelle Anregungsfunktion der Reaktion $^{127}\text{I}(p,p4n)^{123}\text{I}$ und Vergleich mit semiempirischem Ansatz TS 93 [333]. Adi 80 [325], Dik 77 [320], Heg 77 [323], Lag 86 [317], THIS diese Arbeit.

6.4.3 Anregungsfunktionen ausgewählter Mittelenergieprodukte

Im vorherigen Kapitel wurden einige Anregungsfunktionen von typischen Niederenergieprodukten mit Massendifferenzen kleiner als fünf Nukleonen diskutiert. Dagegen weisen die Anregungsfunktionen von Produkten, die mehr als zehn Masseneinheiten vom Targetnuklid ^{127}I entfernt sind, aber noch nicht zu den Hochenergieprodukten zählen, ein Maximum in diesem Energiebereich auf. Zur Veranschaulichung sind die Produkte ^{111}In , $^{117\text{m}}\text{Sn}$, $^{120\text{m}}\text{Sb}$, $^{121\text{m}}\text{Te}$ und $^{123\text{m}}\text{Te}$, deren Anregungsfunktionen in Abb. 6.16 dargestellt sind, exemplarisch ausgewählt worden.

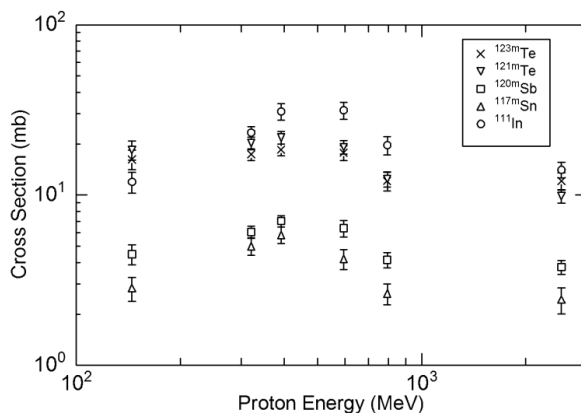


Abb. 6.16: Anregungsfunktionen für die Produktion von ^{111}In , $^{117\text{m}}\text{Sn}$, $^{120\text{m}}\text{Sb}$, $^{121\text{m}}\text{Te}$ und $^{123\text{m}}\text{Te}$.

Zum Vergleich konnten nur die Datenpunkte für die Reaktionen $^{127}\text{I}(p,5\text{pxn})^{111}\text{In}$ und $^{127}\text{I}(p,3\text{pxn})^{120\text{m}}\text{Sb}$ bei 600 MeV aus der Arbeit von Hegedüs [323] herangezogen werden. Für ^{111}In war mit $39,1 \pm 4,0$ mb eine Abweichung von 5,5% gegenüber unserem Messwert von $36,96 \pm 4,3$ mb zu verzeichnen, und für das Produktnuclid $^{120\text{m}}\text{Sb}$ war der Wirkungsquerschnitt von $6,20 \pm 0,6$ mb mit unserem ($6,38 \pm 0,7$ mb) nahezu identisch. Aus Abb. 6.16 erkennt man, dass die Anregungsfunktionen nach einem flachen Anstieg oberhalb der Schwellenenergie, die vermutlich unter 100 MeV liegt, ein Maximum bei 500 MeV durchlaufen und anschließend wieder langsam abfallen. Aufgrund von Sekundärteilcheneffekten sollten die Messwerte bei 2.600 MeV im Vergleich zu denen der Niederenergieprodukte nur wenig überhöht sein. Die Tendenz der Anregungsfunktionen, die aus Tab. 6.4 entnommen werden kann, für Produktnuclide im Massenbereich $110 \leq A \leq 100$ zeigt, dass das Maximum und die Schwellenenergie sich mit zunehmender Massenabnahme zu höheren Energien verschieben.

6.4.4 Anregungsfunktionen ausgewählter Hochenergieprodukte

Die Anregungsfunktionen einiger Hochenergieprodukte mit Massenzahlen unter 100 sind in Abb. 6.17 dargestellt. Am Beispiel der Anregungsfunktion von $^{127}\text{I}(p,15\text{pxn})^{88}\text{Y}$ erkennt man, dass nach Überschreiten der Schwellenenergie von etwa 300 MeV die Wirkungsquerschnitte bis 800 MeV um mehr als zwei Größenordnungen stark ansteigen. Anschließend verflacht die Anregungsfunktion bis 2.600 MeV und geht in einem Plateau über. Bei den Produktnucliden ^{90}Nb und ^{97}Ru , deren Schwellenenergien unter 300 bzw. unter 200 MeV liegen, ist der Anstieg der Anregungsfunktionen nicht so steil. Bei diesen Reaktionen überlagern sich noch Präequilibriums- und Spallationsreaktionen. Für Produktnuclide mit Massenzahlen unter 90 nehmen die Wirkungsquerschnitte (vgl. Tab. 6.4) im Energiebereich zwischen 800 und 2.600 MeV zu.

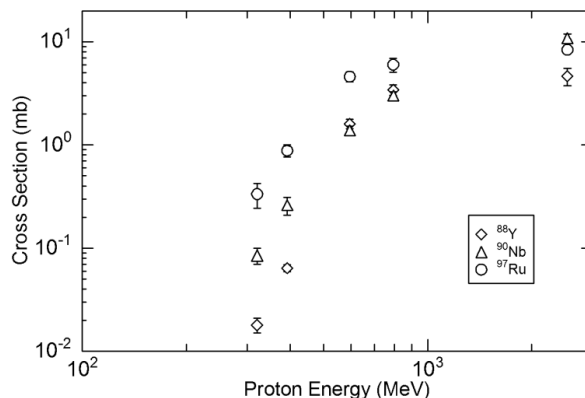


Abb. 6.17: Anregungsfunktionen für die Produktion von ^{88}Y , ^{90}Nb und ^{97}Ru .

Die Entstehung dieser Produktnuklide ist nur über Spallations- und Fragmentierungsreaktionen zu erklären. Die Schwellenenergien sind bereits so hoch, dass die durch Sekundärteilchen erzeugten Produktnuklide zu vernachlässigen sind. Daher ist anzunehmen, dass die Wirkungsquerschnitte aufgrund von Sekundärteilcheneinflüssen in den Fluss-Monitorreaktionen an Al, vermutlich zu niedrig bestimmt worden sind.

6.4.5 Massenausbeute-Kurven und Vergleich mit dem Targetelement Barium

In den Massenausbeute-Kurven in Abb. 6.18 sind die Wirkungsquerschnitte als Funktion der Produktmassenzahl für die Energien 800 und 2.600 MeV dargestellt. Zum direkten Vergleich sind auch die aus der Arbeit von Bodemann [313] entnommenen Wirkungsquerschnitte für das Targetnuklid Barium aufgeführt. Der Vergleich bot sich an, weil natürliches Barium ($^{137.33}\text{Ba}_{56}$) eine zum Iod ($^{127}\text{I}_{53}$) um drei Einheiten höhere Kernladungszahl und eine um 10 höhere Massenzahl besitzt und daher nahezu das gleiche Produktnuklidrepertoire erwartet wurde. Die Isobarenverteilung der Produktnuklide bei einer vorgegebenen Energie erlaubt Rückschlüsse auf die beteiligten Reaktionsmechanismen. Diese Größe ist definiert als Summe aller unabhängigen Wirkungsquerschnitte für Produkte mit gleicher Massenzahl. Da in dieser Arbeit nicht alle Wirkungsquerschnitte, sondern nur die der γ -aktiven Produktnuklide bestimmt worden sind, handelt es sich lediglich um Anteile an der Isobarenausbeute. Weil die Ladungsdispersion auf einer Isobaren durch eine gaussähnliche Verteilung mit einer Breite von 1-2 Ordnungszahlen beschrieben wird, tragen in der Regel auch nur 1-2 unabhängige Wirkungsquerschnitte nennenswert zur Isobarenausbeute bei [332]. Deshalb darf nach Bodemann [313] die obere Einhüllende der Wirkungsquerschnitte in guter Näherung als Isobarenausbeute betrachtet werden. Betrachtet man zunächst die Massenausbeutekurven für Iod und Barium bei der Energie von 800 MeV, so erkennt man, dass im targetnahen Bereich die maximalen Wirkungsquerschnitte bei ca. 50 mb und die minimalen Wirkungsquerschnitte bei etwa 1 mb liegen.

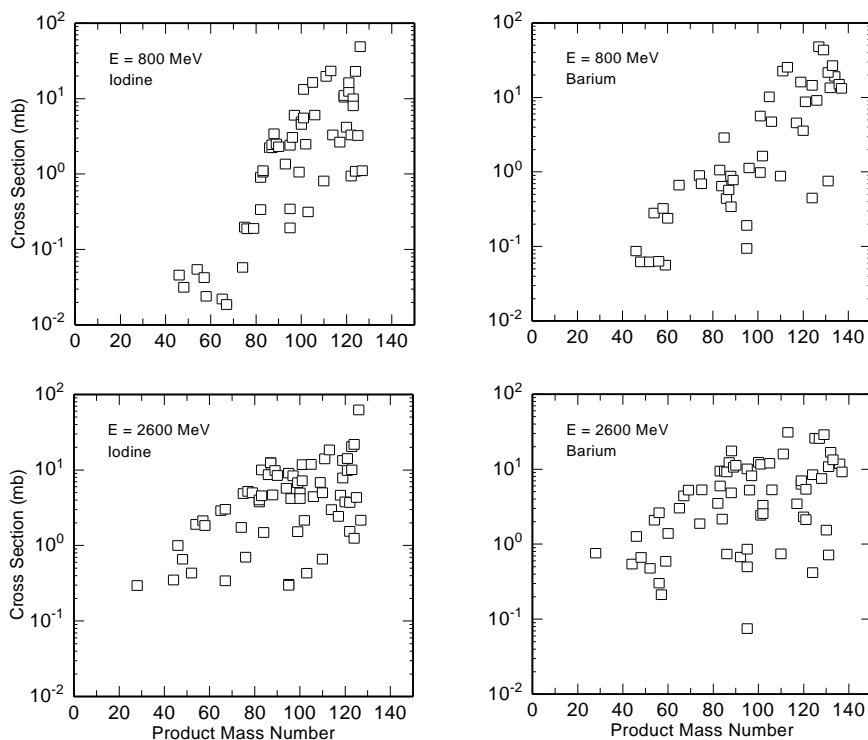


Abb. 6.18: Wirkungsquerschnitte für protonen-induzierte Kernreaktionen an Iod und Barium bei 800 und 2600 MeV als Funktion der Produktmassenzahl. Wirkungsquerschnitte für Ba wurden der Arbeit von Bodemann [313] entnommen.

Der Verlauf der oberen Einhüllenden zu kleineren Massenzahlen ist für beide Targetnuklide nahezu identisch und typisch für Spallationsreaktionen. Hierbei nimmt der Wirkungsquerschnitt exponentiell mit abnehmender Produktmasse ab. So werden beim Iod für Produktnuklide mit Massen $A < 80$ nur noch Wirkungsquerschnitte kleiner 1 mb gemessen, die ab einer Produktmasse $A = 74$ sogar unter 0.1 mb sinken. Bei niedrigeren Massenzahlen ($A < 60$) steigen die Wirkungsquerschnitte wieder leicht an. Diese Produkte werden hauptsächlich durch Cluster-Evaporation während der Verdampfungsphase einer Spallationsreaktion gebildet [335]. Dagegen zeigt Barium für Massenzahlen unter $A = 80$ ein etwas differenzierteres Bild. Dort ist der Abfall der Wirkungsquerschnitte nicht so steil. Die Massenausbeutekurven für Iod und Barium bei 2.600 MeV sind sehr ähnlich und besitzen keine signifikanten Unterschiede. Im Vergleich zu 800 MeV fallen die Wirkungsquerschnitte erst bei einer Massenzahl von 80 kontinuierlich ab. Im Massenzahlbereich $80 \leq A \leq 100$ liegen die Wirkungsquerschnitte der oberen Einhüllenden bei etwa 10 mb und im targetnahen Bereich ist wieder ein Anstieg zu verzeichnen. Der Übergang von Spallation zu Multifragmentation macht sich bei Energie von 2.600 MeV dadurch bemerkbar, dass im Vergleich zu 800 MeV die Wirkungsquerschnitte für die targetfernen Produktnuklide wieder ansteigen.

6.4.6 Vergleich der experimentell bestimmten Wirkungsquerschnitte mit Vorhersagen eines semiempirischen Modells

Zur theoretischen Berechnung der Wirkungsquerschnitte stehen verschiedene Modelle mit zum Teil völlig unterschiedlichen physikalischen Ansätzen zur Verfügung. Zurzeit existiert kein Modell, das alle Kernreaktionen im Energiebereich zwischen wenigen MeV bis zu einigen GeV beschreibt. Eine zusammenfassende Darstellung existierender Modelle kann der Arbeit von Michel et al. [315] entnommen werden.

Für Protonenenergien über 200 MeV, also im Energiebereich, in dem die Spallations- und Fragmentationsreaktionen dominieren, kann man die Wirkungsquerschnitte mit Hilfe von Monte-Carlo-Methoden berechnen. Da diese Rechnungen äußerst zeitaufwendig sind, wurde in dieser Arbeit zur theoretischen Berechnung der Wirkungsquerschnitte ein semiempirisches Modell von Silberberg und Tsao [333] verwendet, in Form der Fortran-Subroutine YIELD. Die Rechnungen wurden an der Universität Hannover durchgeführt. Eine Beschreibung des Programms und der dazu benötigten Parametersätze findet man in den Arbeiten von Bodemann [313], Lüpke [314] und darin zitierten Veröffentlichungen. Die geometrischen Mittelwerte der Verhältnisse aus berechneten und experimentellen Wirkungsquerschnitten sind in Tab. 6.5 aufgelistet. Da das Programm nicht die Berechnung metastabiler Produktnuklide erlaubt, konnte der Vergleich nicht mit allen experimentellen Daten erfolgen.

Der Vergleich der semiempirisch bestimmten Anregungsfunktionen der Niederenergie-Produktnuklide ^{127}Xe , ^{125}Xe , ^{122}Xe , ^{126}I , ^{124}I und ^{123}I in den Abb. 6.10 - Abb. 6.15 zeigt über den gesamten Energiebereich eine relativ gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Diese ist vermutlich auf die in der Literatur vorhandene experimentelle Datenbasis zurückzuführen, auf denen die Parameter der semiempirischen Formel beruhen. Bei den Mittelenergie- und insbesondere bei den Hochenergieprodukten treten dagegen größere Diskrepanzen auf, weil umgekehrt für diese Produktnuklide bisher keine experimentellen Daten vorlagen.

Tab. 6.5: Geometrische Mittelwerte der Wirkungsquerschnitts-Verhältnisse ($\sigma_{\text{Kalz}}/\sigma_{\text{exp}}$) bei verschiedenen Energien.

Energie [MeV]	Anzahl experimenteller Wirkungsquerschnitte	($\sigma_{\text{Kalz}}/\sigma_{\text{exp}}$) geometrisches Mittel
150	11	1,079 */: 2,176
400	26	1,304 */: 1,988
600	33	1,509 */: 1,750
800	41	2,395 */: 1,685
2600	47	1,140 */: 3,871

Man müsste nun dahingehen und die Parameter der Formeln an die hier vorgestellten experimentellen Wirkungsquerschnitte anpassen und einen erneuten Vergleich durchführen.

In den Abb. 6.19 und Abb. 6.20 sind der Übersicht halber die Verhältnisse der theoretisch berechneten zu den experimentell bestimmten Wirkungsquerschnitten aus dieser Arbeit für die Protonenenergien von 150, 400, 600, 800 und 2600 MeV in Abhängigkeit von der Produktmassenzahl dargestellt. Man erkennt, dass bei allen Energien im targetnahen Bereich für Massenzahlen > 120 die Verhältnisse zwischen 0,5 und 1,5 liegen. Eine Ausnahme ist bei der Energie von 2600 MeV zu beobachten. Hier liegen die Wirkungsquerschnitt-Verhältnisse über den ganzen Massenzahlenbereich zwischen 0.5 und 2. Größere Abweichungen treten nur für die Produktnuklide ^{119}Te (4,5) und ^{99}Rh (7,8) auf. Der geometrische Mittelwert (1,14) liegt daher nahe bei eins, wobei die Daten allerdings innerhalb eines Faktors von 3,8 streuen.

Dagegen beobachtet man bei 600 und insbesondere bei 800 MeV eine größere Streuung der Werte. Die geometrischen Mittelwerte liegen hier bei 1.5 und 2.4. Mit wenigen Ausnahmen werden die Ausbeuten aller Produktnuklide überschätzt. Besonders deutlich werden die Ausbeuten für leichte Spalt- und Fragmentationsprodukte bis zu einem Faktor 66 (800 MeV) bzw. 40 (600 MeV) überschätzt. Da die anhand der semiempirischen Formel berechneten Wirkungsquerschnitte gegenüber den experimentell ermittelten teilweise starke Abweichungen zeigen, eignen sie sich nur beschränkt zur Vorhersage von unbekanntem Reaktionen bei verschiedenen Energien.

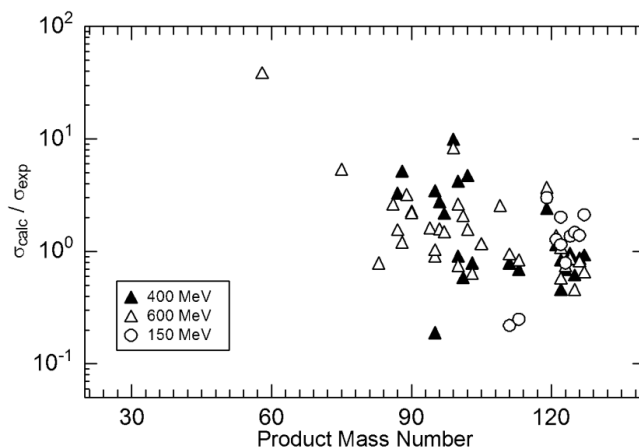


Abb. 6.19: Verhältnisse der theoretisch berechneten (Silberberg und Tsao [333]) zu den experimentell bestimmten Wirkungsquerschnitten aus dieser Arbeit für die Protonenenergien von 150, 400 und 600 MeV.

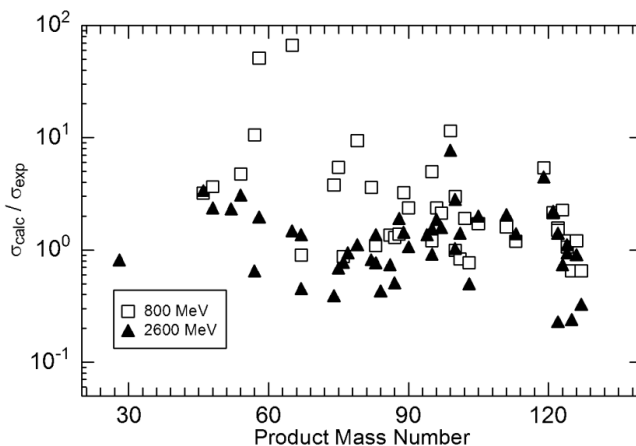


Abb. 6.20: Verhältnisse der theoretisch berechneten (Silberberg und Tsao [333]) zu den experimentell bestimmten Wirkungsquerschnitten aus dieser Arbeit für die Protonenenergien von 800 und 2600 MeV.

6.5 Bestrahlungsversuche am Vereinigten Kernforschungsinstitut (VIK) in Dubna

In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Brandt (Universität Marburg) wurden im Rahmen einer internationalen Kollaboration Bestrahlungsversuche am Vereinigten Kernforschungsinstitut (VIK) in Dubna, Russland durchgeführt. Es wurden massive Blei-, Kupfer- und Urantargets, die mit einem Paraffinmantel umgeben sind, mit hochenergetischen Teilchen (^1H , ^2H , ^4He und ^{12}C) bestrahlt. Es wurden auch Direktbestrahlungen an radioaktiven Abfallprodukten (z.B. ^{129}I) durchgeführt. Diese Bestrahlungen erfolgten in Fortsetzung der in Jülich und Saclay durchgeführten Voruntersuchungen zur Umwandlung von anthropogenen ^{127}I . In Dubna wurde neben stabilem ^{127}I und auch langlebiges ^{129}I bestrahlt.

6.5.1 Experimenteller Aufbau der Dubna-Experimente

In Abb. 6.21 ist der Versuchsaufbau schematisch dargestellt. Eine detaillierte Beschreibung der Experimente ist verschiedenen gemeinsamen Publikationen der am Experiment beteiligten Partner in [MOD 60- MOD 69] zu finden. Der Aufbau dieser Targets gleicht in Größe und Anordnung der Aufbauten, die Hahn und Strassmann [336] für ihre Experimente zum Nachweis der Kernspaltung verwendeten. Lediglich die Radium-Beryllium-Neutronen Quelle wurde in diesem Aufbau durch eine Spallations-Neutronen Quelle ersetzt, die von einem hochenergetischen Teilchenstrahl gespeist wird.

Der experimentelle Versuchsaufbau besteht aus 20 Scheiben von 1cm Dicke und 8 cm Durchmesser. Dieses massive Target wird von einem 6 cm dicken, zylindrischen Paraffinmantel, der als Reflektor und Moderator dient, umgeben. An der Oberfläche des Moderators waren kleine U-, bzw. La-Sensoren angebracht, ebenso auch einige Kernspurdetektoren, mit denen die Neutronenflüsse über kernchemische Reaktionen gemessen wurden. Einzelheiten findet man in [MOD 63]. Wie man der Abb. 6.21a entnehmen kann, wurden auch ^{129}I (0,425 g ^{129}I in Form von NaI) und ^{237}Np Targets (0,742 g ^{237}Np als NpO_2) auf dem Paraffinmantel platziert um die neutronen-induzierten Reaktionen zu studieren.

Diese in Aluminiumkapseln dicht eingebetteten Proben wurden in Obninsk (Russland) im Institut of Physics and Power Engineering angefertigt (Abb. 6.21b). Wie bereits oben erwähnt wurden diese Proben auch direkt mit hochenergetischen Teilchen (u.a. 3,6 GeV Protonen) bestrahlt, sodass ein Vergleich mit den in Kapitel 6.4 beschriebenen Bestrahlungsversuchen möglich ist.

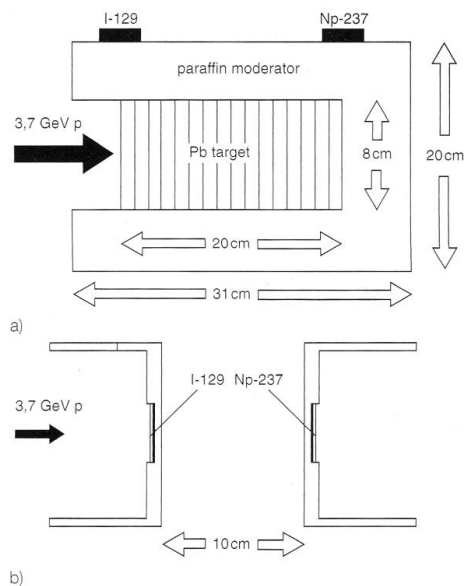


Abb. 6.21: Aufbau des Targetsystems a) für neutronen-induzierte Transmutationsexperimente und b) für Direktbestrahlungen an ^{129}I und ^{237}Np .

6.5.2 Beschreibung der Dubna Experimente

Die im Rahmen der internationalen Kollaboration in Dubna, Russland durchgeführten Experimente lieferte eine Vielzahl von neuen experimentellen Bestrahlungsdaten, die ausführlich in der zugänglichen Fachliteratur [MOD 60- MOD 69] beschrieben worden sind. Das Kernstück der in Abb. 6.21 skizzierten Apparatur ist die Spallations-Neutronenquelle. Insbesondere konnte die Zahl der durch Spallation mit verschiedenen hochenergetischen Teilchen freigesetzten Neutronen in den massiven Targets abgeschätzt werden. So konnten z.B. etwa 28 niederenergetische Neutronen pro 3,67 GeV Protonen am Bleitarget beobachtet werden [MOD 62]. Die Neutronenfreisetzung im Target wurde über die in den kernchemischen Proben produzierten aktiven Nuklide (Neutroneneinfang, (2,2n)-Reaktion von ^{238}U und ^{139}La und Spaltung von ^{235}U gammaspektrometrisch bestimmt.

Bei den auf der Moderatoroberfläche platzierten ^{129}I und ^{237}Np Proben wurden auch die erwarteten Transmutationsreaktionen mit Neutronen gemessen. Wie in den Gammaspektren des bestrahlten ^{129}I bzw. ^{237}Np zu erkennen ist, konnten die über n, γ - Reaktionen gebildeten Nuklide ^{130}I bzw. ^{238}Np eindeutig identifiziert werden [MOD 68]. Darüber hinaus konnten auch die in den direktbestrahlten Proben entstehenden gammastrahlenden Nuklide gemessen werden. Hier sei insbesondere auf die Dissertationen von Ochs [337] und Wan [338] zu verweisen, in denen die Ergebnisse detailliert zusammengefasst worden sind. Im Folgenden werden daher nur die Ergebnisse der direkten Bestrahlungsversuche an ^{127}I und ^{129}I Targets vergleichend diskutiert.

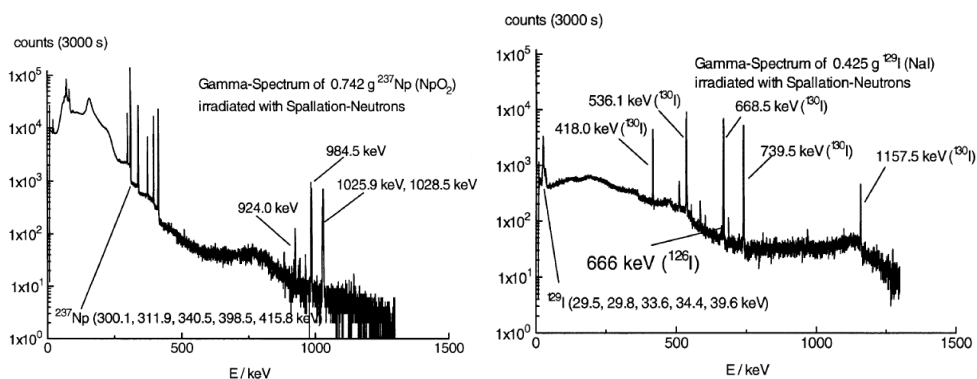


Abb. 6.22: Gammaspektren von ^{237}Np (links) und ^{129}I (rechts) nach der Bestrahlung mit Spallations-Neutronen aus einem Urantarget (7.4 GeV Protonen) [MOD 68].

6.5.3 Vergleich der experimentell bestimmten Wirkungsquerschnitte von ^{127}I und ^{129}I mit den HETC Rechnungen

Die Auswertung der Messergebnisse für die Dubna Experimente erfolgte analog den Versuchen in Saclay mittels gammaspektrometrischer Messung der gebildeten Produktnuklide. Im Rahmen einer am Institut für Kernphysik (IKP) des Forschungszentrums Jülich angefertigten Diplomarbeit [339] erfolgte auch eine theoretische Analyse eines Dubna-Bestrahlungsexperiments bei einer Protonenenergie von 3,6 GeV. Die experimentellen Daten wurden aus der Dissertation von Wan [338] entnommen. Die im Folgenden diskutierten Dünntarget-Rechnungen wurden im Wesentlichen mit dem Monte-Carlo-Transport Programm HETC (High Energy Transport Code) des HERMES-Systems durchgeführt [340].

Das Programmpaket HERMES bildet durch die Zusammenfassung mehrerer Monte-Carlo-Transport-Programme ein Rechenmodell für den Durchgang von Strahlung durch Materie [341]. In den Dünntarget-Rechnungen wurden die Spallationsproduktverteilungen für die Isotope ^{127}I , ^{129}I und dem Iodisotopengemisch ^{127}I (15%) und ^{129}I berechnet. Aus diesen Produktionsverteilungen wurden anschließend die Wirkungsquerschnitte für die Produktion dieser Spallationsprodukte entwickelt und mit den experimentellen Datensatz verglichen [339].

Beim Beschuss von Hochenergeteilchen auf Materie können Restkerne und Radionuklide vom Targetkern (hier z.B. ^{129}I) bis zur Masse von $A=1$ produziert werden [341]. Die Isobarenausbeute, die in der Abb. 6.23 gezeigt wird, wird durch die schnelle "Knock-on" Phase (vergleiche Kap.6.2) einer Spallationsreaktion bestimmt. Diese Annahme führt zu einem exponentiellen Abfall der Isobarenausbeute mit steigender Massendifferenz zwischen Target und Produkt. Abb. 6.23 zeigt die Restmassenausbeuten von ^{127}I und ^{129}I . Man erkennt, dass die Massenverteilung bei der Protoneneinschussenergie von 3,7 GeV bei den Iodisotopen ^{127}I und ^{129}I einen nahezu identischen Verlauf hat.

Die Wirkungsquerschnitte fallen im targetnahen Bereich exponentiell bis zu der Massenzahl von $A=120$ von einem Wert von ca. 70 mb auf 15 mb. Dies liegt in Übereinstimmung mit den Vorhersagen der Spallationstheorie. Darunter verlaufen die Kurven nahezu konstant, um bei einer Massenzahl $A=50$ linear abzusinken. Ein Spaltpeak ist bei Iod nicht zu erkennen, da sich die sequentielle Spaltung erst bei schweren Kernen mit einer Ordnungszahl > 70 bemerkbar macht. Die Multifragmentation ist daher im unteren Massenzahlbereich der dominante Mechanismus. Die maximalen Werte für die berechneten Wirkungsquerschnitte liegen für ^{127}I bei 72,6 mb, für ^{129}I bei 72,4 und für das Iodisotopengemisch (85% ^{129}I /15% ^{127}I) bei 62,2 mb. Diese stimmen recht gut mit den experimentell bestimmten überein.

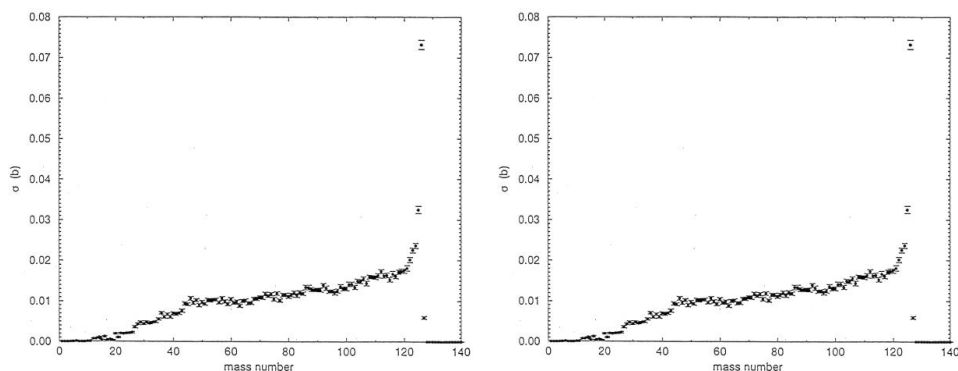


Abb. 6.23: Berechnete Wirkungsquerschnitte für protonen-induzierte Kernreaktion an ^{127}I (links) und ^{129}I (rechts) bei 3.6 GeV als Funktion der Produktmassenzahl.

In Abb. 6.24 ist der direkte Vergleich und in Abb. 6.25 die Verhältnisse der experimentell ermittelten und mit der Monte Carlo Simulation berechneten Wirkungsquerschnitte für ^{129}I bei einem Beschuss von 3,5 GeV Protonen als Funktion der Massenzahl dargestellt. Der Vergleich bei ^{127}I und dem Iodisotopengemisch lieferte ähnlich Ergebnisse [339]. Man erkennt, dass bei ^{129}I die Abweichungen zwischen 0,5 und 2 liegen, symmetrisch zur Linie Messwert/Simulation = 1. Die festgestellten Abweichungen lassen sich aus den relativ einfachen Rechenmodellen begründen, die es vom Prinzip aus nicht erlauben individuelle Anregungsfunktionen für Restkernprodukte zu bestimmen.

Die in Kapitel 6.4.6 beschriebenen Resultate mit Hilfe der semiempirischen Rechnungen lieferten keine schlechteren Vorhersagen. Auch dieser Ansatz kann die Wirkungsquerschnitte nur innerhalb eines Faktors zwischen 0,5 und 2 bei einer Energie von 2,6 GeV beschreiben. Nach Bodemann [313] kann die Genauigkeit semiempirischer Formeln zwar durch Hinzunahme weiterer Parameter verbessert werden. Dadurch verlieren diese Ansätze jedoch jegliche Extrapolationsfähigkeit. Für zukünftige Bemühungen erscheint es deshalb lohnender, die auf physikalischen Grundlagen beruhenden Monte-Carlo Rechnungen auszubauen.

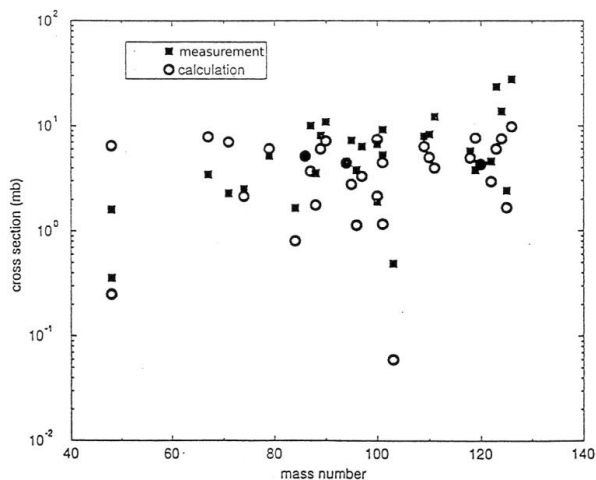


Abb. 6.24: Experimentelle Wirkungsquerschnitte (aus [338]) für protonen-induzierte Kernreaktion an ^{129}I bei 3,6 GeV als Funktion der Produktmassenzahl und Vergleich mit HETC Simulationsrechnung.

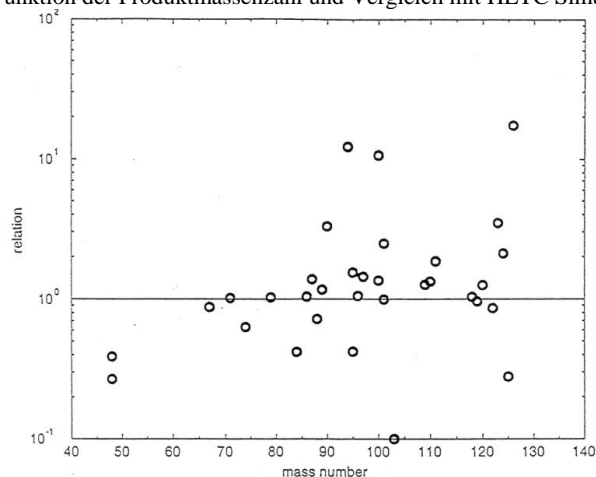


Abb. 6.25: Verhältnis der experimentell ermittelten zu den mit Monte Carlo berechneten Wirkungsquerschnitten von ^{129}I .

6.6 Zusammenfassung der Transmutationsexperimente an $^{127/129}\text{I}$

Die Transmutation der langlebigen Radionuklide in kurzlebige bzw. stabile Nuklide kann durch eine Kernreaktion mit Hilfe von Elementarteilchen (Neutronen, Protonen, Photonen etc.) erfolgen. ^{129}I mit einer Halbwertszeit von 15,7 Millionen Jahren ist eines der Problemnuklide, das sich durch Neutroneneinfang in stabiles ^{130}Xe transmutieren ließe. In der vorliegenden Arbeit wurde alternativ zur neutronen-induzierten Transmutation von ^{129}I die Wechselwirkung mit hochenergetischen Protonen experimentell untersucht.

Mit Hilfe der stacked-foil-Technik wurden im Zeitraum 1994 bis 1995 sechs Bestrahlungsexperimente am Synchrotron des Laboratoire National Saturne in Saclay, Frankreich bei Protonenenergien von 145 bis 2.600 MeV durchgeführt. Da bei der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen neben ^{129}I auch inaktives ^{127}I anfällt, das sich physikalisch ähnlich verhält, wurde letzteres in Form von NaI zur Simulation in den Bestrahlungsexperimenten eingesetzt.

Ende 1996 wurde schließlich neben ^{127}I auch radioaktives ^{129}I im Synchrotron des Vereinigten Kernforschungsinstituts (VIK) in Dubna, Russland bei Protonenenergien von 1.500, 3.700 und 7.400 MeV bestrahlt. Die in Dubna experimentell gemessenen Wirkungsquerschnitte für protonen-induzierte Kernreaktionen an ^{129}I sind mit denen in Jülich gemessenen vergleichbar. Es wurde das gleiche Repertoire an Spallationsprodukten gefunden. Die Auswertung der Dubna Experimente erfolgte im Rahmen einer an der Universität Marburg angefertigten Dissertation. Der experimentelle Datensatz wurde in Jülich im Rahmen einer Diplomarbeit für einen Vergleich mit Monte Carlo Berechnungen herangezogen. Hierbei wurde eine gute Übereinstimmung gefunden.

Durch γ -spektrometrische Untersuchungen der in Saclay bestrahlten Proben wurden die Wirkungsquerschnitte von 261 Produktnukliden bestimmt. Durch protonen-induzierte Reaktionen des Typus (p,pxn) bis (p,41p87n) betrug der Massenunterschied zwischen Target und Produkt bis zu 99 Einheiten. Insbesondere bei dem Hochenergieexperiment von 2.600 MeV in Saclay wurden die Wirkungsquerschnitte für 70 protonen-induzierte Reaktionen ermittelt. Die neuen experimentellen Daten zeigen eine gute Übereinstimmung mit den wenigen Werten anderer vergleichbarer Arbeiten. Insbesondere konnten dabei die Lücken in den Datensätzen von existierenden Anregungsfunktionen einiger Niederenergieprodukte wie z.B. ^{127}Xe , ^{125}Xe , ^{123}Xe , ^{126}I , ^{124}I , ^{123}I gefüllt werden. Erstmals werden in dieser Arbeit die Anregungsfunktionen von Mittel- und Hochenergieprodukten nach Bestrahlung von Iod mit Protonen vorgestellt.

Der Vergleich mit dem semiempirischen Ansatz von Silberberg und Tsao [333] zeigt eine relativ gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Die Werte streuen dabei um den Faktor 2-3, ähnlich wie bei den in Kapitel 6.5.3 beschriebenen deutlich aufwendigeren Monte-Carlo Berechnungen. In Einzelfällen erreichten die Abweichungen einen Faktor von bis zu 66. Die Halbwertszeiten der nachgewiesenen Produkte erstreckten sich von 4,2 Stunden des ^{109}In bis zu 2,9 Jahre des ^{102}Rh . Da in dieser Arbeit nicht alle Wirkungsquerschnitte, sondern nur die der γ -aktiven Produktnuklide bestimmt worden sind, konnten langlebige β -Strahler wie z.B. das ^{99}Tc nicht erfasst werden. Hierzu müssen die Proben noch chemisch aufgearbeitet und mit weiteren radioanalytischen Verfahren untersucht werden.

7 Konversion von Actiniden in keramische Materialien

7.1 Einleitung

Nachdem die langlebigen Actiniden (Plutonium, Americium, Curium und Neptunium) abgetrennt worden sind, sollen diese in eine für die Transmutation geeignete Form überführt werden. In Abhängigkeit der im Brennstoffkreislauf, zum Einsatz kommenden Strategie zur Transmutation der langlebigen Actiniden, sind in den vergangenen Jahren verschiedene Brennstofftypen oder Targets vorgeschlagen worden. Für die Transmutation in Beschleuniger getriebenen Anlagen favorisiert man die Herstellung spezieller Brennstoffe/Targets mit einem hohen Gehalt an Pu und Minoren Actiniden [342]. Um die Netto-Abbrandraten von Transuranen (TRU) zu erhöhen und die Neubildung von Transuranen zu reduzieren, werden bevorzugt keramische Trägermaterialien favorisiert, die frei von ^{238}U sind und zudem kleine Wirkungsquerschnitte für Reaktionen mit Neutronen besitzen. Thorium vermeidet auch ein erneutes Erbrüten von TRU und ist daher als quasi-inertes Material ebenfalls von Interesse. In diesem Zusammenhang spricht man von einem Brennstoff, wenn das Material signifikant zur Kritikalität eines Reaktorkerns beiträgt und im umgekehrten Fall von einem Target (z.B. ^{129}I oder ^{99}Tc Target).

Als Alternative zur Transmutation wird auch die Konditionierung von langlebigen Actiniden und langlebigen Spaltprodukten in Betracht gezogen [**MOD 70**, **MOD 71**]. Zurzeit wird der hochradioaktive Abfall nach der Wiederaufarbeitung von abgebrannten Kernbrennstoffen beispielsweise verglast. Eine Alternative zur Verglasung ist die Einbindung der radioaktiven Elemente nach ihrer selektiven Abtrennung in keramische Wirtsphasen. sog. Tailor made ceramics (maßgeschneiderte Keramiken). Sie zeichnen sich durch hohe thermische und chemische Stabilität aus und bilden daher endlagerungsfähige Matrices, welche auch für extrem lange Zeiträume einen Austritt der Radionuklide in die Geo- und Biosphäre wirksam verhindern [343]-[346]. In kristallinen keramischen Phasen können die Radionuklide auf atomarer Ebene auf spezifischen Gitterplätzen in die Struktur des Kristallgitters eingebaut werden. Dadurch wird eine hohe Beladung der Wirtsphase ermöglicht, wobei die Größe, Ladung und Bindungsverhältnisse des Radionuklides mit denen im Kristallgitter möglichst ähnlich sein sollen. An die spezifischen Eigenschaften der Keramiken sowohl für die Transmutation (T) als auch für die Konditionierung (C) werden folgende Anforderungen gestellt:

- kleine Neutronenwirkungsquerschnitte (T)
- thermische Stabilität (T, C)
- hohe thermische Leitfähigkeit (T, C)
- hohe Resistenz gegenüber Auslaugmedien (C)
- hohe Radiolysebeständigkeit (T, C)
- hohe Löslichkeit an Actiniden (T, C)

Weiterhin sind für die effektive Transmutation hohe Abbrände nötig, die höhere Anforderungen im Brennstoff-Verhalten erfordern. Es kommt zu einer hohen Spaltgasfreisetzung und somit zu einer Brennstoffausdehnung. Weiterhin ist mit einer hohen chemischen und mechanischen Wechselwirkung mit dem Hüllmaterial des Brennstoffs (z.B. Zirkaloy) zu rechnen [342].

Seit den Anfängen der Kerntechnik liegt ein großer Erfahrungsschatz im Design und der Fabrikation oxidischer Kernbrennstoffe vor. In der Regel werden Pulverprozesse verwendet, d.h. ausgehend von oxidischen Pulvern werden nach dem Mahlen Grünlinge gepresst und anschließend zu Brennstoff-Pellets gesintert. So wird heutzutage das in der Wiederaufarbeitung abgetrennte PuO_2 mit natürlichem Urandioxidpulver (oder abgereichertem UO_2 aus der Anreicherung) gemischt und zu Mischoxid (MOX) Brennstoff mit Pu Gehalten von 3 bis 12.5% verarbeitet.

Aufgrund der möglichst hohen TRU-Konzentrationen ist die Radioaktivität des zum Einsatz kommenden Brennstoffs für die Transmutation deutlich höher als konventioneller UO_2 - bzw. MOX-Brennstoff. Folglich ist der Fabrikationsprozess mit speziellen Schutzvorrichtungen wie z.B. Abschirmungen gegen hohe Gamma- und Neutronendosen zu versehen. Ein großer Nachteil der Pulvertechnologie ist die Freisetzung von hochradioaktiven Stäuben und deren Akkumulation in Gloveboxen, die unweigerlich zu höheren Körperdosen des Bedienpersonals führen würden. Deswegen werden Fabrikationsprozesse favorisiert, die wenig Staub freisetzen und wegen der hohen Strahlendosis hinter starker Abschirmung automatisiert werden können. Hier besteht im Bereich der Fabrikation der Actinidenbrennstoffe bis hin zur Füllung der Brennstoffhüllrohre ein großer F&E Bedarf [174].

Das Mischen und Mahlen der Actinidenoxide kann durch Fällungsprozesse aus wässriger-Prozesslösung vermieden werden. Das bekannteste Verfahren ist die Mischfällung (Kopräzipitation). Das Prinzip der Kopräzipitation beruht auf der Konversion der in Lösung als Nitrate vorliegenden Actiniden in ein homogenes Actinidenhydroxid. In der Regel wird bei diesem Verfahren Ammoniak als Fällungsreagenz unter intensivem Rühren zugeführt. Anschließend wird der Niederschlag filtriert, gewaschen und nach Kalzinierung zu Pellets verpresst und gesintert. Im günstigsten Fall sind die Fällungseigenschaften der Actiniden oder des Trägermaterials sehr ähnlich, sodass die Metallhydroxide direkt als homogene Mischkristalle ohne jegliche Phasentrennung ausfallen.

Ein weiterer Syntheseweg ist die Sol-Gel-Route [347]. Bei dieser Syntheseroute wird der wässrigen Metallsalz-Lösung ebenfalls NH_3 als Fällungsreagenz zugeführt. Man unterscheidet hierbei das Verfahren der Internen- und Externen-Gelierung. In beiden Prozessen werden sphärische Partikel hergestellt, die ebenfalls zu Pellets verarbeitet werden können. Ohne staubförmige Zwischenprodukte gelangt man so zu einem aufgrund der kleinen Teilchengröße im Sol außerordentlich sinterfähigen und extrem homogenen Produkt.

Der Vorteil gegenüber der konventionellen Pulvertechnologie (MOX-Herstellung) ist, die kontinuierliche Prozessbarkeit der Fabrikationsprozesse. Dies ist besonders für die Herstellung von americium- und curiumhaltigen Brennstoffen wichtig. Jedoch ist das Sol-Gel-Verfahren bisher nur zur Herstellung von U-, Th- und Pu-haltigen Brennstoffen untersucht worden. Zu erwähnen sind hier die Jülicher Arbeiten zur Herstellung von Hochtemperaturreaktor (HTR) Brennstoffpartikeln [348]. Im ehemaligen ICT wurde im Rahmen einer Doktorarbeit auch die Fixierung von Spaltprodukten über den Sol-Gel-Weg untersucht. Als Matrix wurde hierbei Al_2O_3 verwendet [349].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sind vor diesem Hintergrund mit Hilfe der Kopräzipitationsmethode und der Sol-Gel-Methode oxidische Zirkonium- und Thoriumbasierte-Keramiken hergestellt worden. Cer diente hierbei als Actinidensimulat für Plutonium.

Die Untersuchungen sollten folgende Fragestellungen näher beleuchten:

- Erfolgt der Konversionsschritt zum festen Zwischenprodukt ausgehend von der nitrathaltigen Lösung quantitativ?
- Werden Actinidenverluste beobachtet?
- Sind die Zwischen- und Endprodukte homogen?
- Kommt es zu einer Mischkristallbildung oder Segregation von Phasen?
- Lassen sich Pellets oder Brennstoffkügelchen mit guten mechanischen Eigenschaften herstellen?

Ein Schwerpunkt der Arbeiten war die mineralogische und morphologische Charakterisierung der Zwischen- und Endprodukte mittels Thermogravimetrie und gekoppelter dynamischer Differenzkalorimetrie (TG-DSC), Röntgendiffraktometrie (XRD) und Rasterelektronenmikroskopie (REM). Diese Arbeiten wurden im Rahmen eines europäischen Verbundprojektes (EUROPART) im Working Package WP 5 (Co-conversion of Actinides) durchgeführt, wobei der Autor der vorliegenden Arbeit der WP-Leader war [155].

Weitere Einzelheiten sowie eine detaillierte Beschreibung der Versuchsdurchführungen und Charakterisierungsmethoden findet man in den Dissertationen von Barrier [350] und Benay [351]. Weiterhin wurden die Ergebnisse in verschiedenen Fachzeitschriften und als Konferenzbeiträge veröffentlicht [MOD 72 - MOD 78]. In den folgenden Kapiteln werden die wesentlichen Inhalte und Ergebnisse zusammenfassend dargestellt.

7.2 Zirkonium basierte Materialien (Kopräzipitation)

Ein Material, das im Rahmen dieser Arbeit untersucht worden ist und beiden Konzepten (Transmutation und Endlagerung) genügt, sind ZrO_2 -basierte Keramiken. ZrO_2 hat hervorragende Eigenschaften als inertes Trägermaterial für die Transmutation und ist eine potentielle Wirtsphase zur Immobilisierung von Actiniden. ZrO_2 tritt allerdings in drei Strukturmodifikationen auf. Reines ZrO_2 liegt bei Raumtemperatur monoklin (m) vor und wandelt sich bei $T \sim 1170$ °C in die tetragonale (t) und bei $T \sim 2340$ °C in die kubische (c) Modifikation (kubisch flächenzentriert, Fluorit Struktur (CaF_2) um. Für die mechanischen Eigenschaften ist die $t \rightarrow m$ -Umwandlung von besonderer Bedeutung, weil sie mit einer Volumenexpansion von 5-8% einhergeht, die zu Mikrorissen führen kann [352].

Bei einer Dotierung mit Oxiden aliovalenter Kationen wie Ca^{2+} , Mg^{2+} , Y^{3+} kann die kubische Modifikation auch bei Raumtemperatur stabilisiert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde Yttrium stabilisiertes Zirkonoxid (YSZ) mit einer Dotierung von 8 mol% Yttriumoxid als Trägermaterial für die Actiniden untersucht, das im Folgenden mit 8YSZ bezeichnet wird. Sowohl die Wirtsphase (8YSZ) als auch die Actinidoxide (z.B. PuO_2) kristallisieren in der gleichen Kristallstruktur wodurch eine hohe Löslichkeit der Actinidoxide vorliegt. Man geht davon aus, dass Mischkristallbildungen über einen weiten Konzentrationsbereich mit z.B. PuO_2 , ThO_2 und AmO_2 möglich sind. In vielen experimentellen Studien wird Cer traditionell als Simulat für vierwertige Actiniden z.B. Pu eingesetzt. Ce^{4+} (0,097 nm) und Pu^{4+} (0,096 nm) weisen sowohl nahezu identische Ionenradien als auch Gitterkonstanten in ihren Oxiden (PuO_2 : 0,5395 nm, CeO_2 : 0,5411 nm) auf. Nd^{3+} (0,110 nm) ähnelt eher dem Kationenradius von Am^{3+} (0,109 nm) und wird daher als Simulat für dreiwertige minore Actiniden eingesetzt [353][354].

7.2.1 Herstellung von Pulvern und Pellets

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die ternären Systeme ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2 und ZrO_2 - Y_2O_3 - Nd_2O_3 näher studiert. Obwohl bereits viele Autoren [354]-[357] diese Systeme untersucht haben, gab es noch viele offene Fragen bezüglich des thermischen- und des Kristallisationsverhaltens sowie des Press- und Sinterverhaltens der synthetisierten Pulver. Die Phasendiagramme der ternären Systeme sind in Abb. 7.1 dargestellt. Unsere Untersuchungen wurden mit variablen CeO_2 bzw. Nd_2O_3 Anteilen und einem konstanten Y_2O_3 Anteil von 8% durchgeführt. Die exakten Zusammensetzungen sind punktförmig in die Phasendiagramme entlang der rot markierten Linie eingezeichnet. Im Dreistoffsystem ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2 wird hierbei ein Mischkristallgebiet mit Fluoritstruktur (F) durchlaufen. Bei geringen CeO_2 Konzentrationen wird eine Mischungslücke der Fluoritstruktur und einer tetragonalen Struktur durchlaufen. Wie aus Abb. 7.1 (rechts) ersichtlich wird, ist das ternäre System ZrO_2 - Y_2O_3 - Nd_2O_3 deutlich komplizierter.

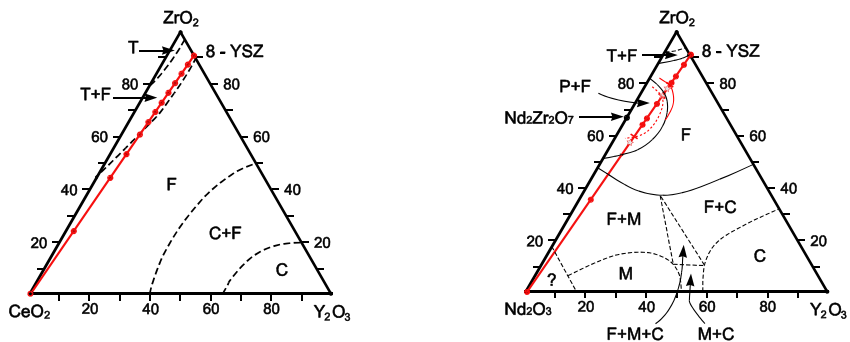


Abb. 7.1: Die ternären Systeme $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ (links) und $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ (rechts).

Dieses Kapitel konzentriert sich auf die mit Hilfe der Kopräzipitation hergestellten Pulver und Pellets des Systems 8YSZ-CeO₂ mit Ceriumoxid-Gehalten zwischen 0 - 100%. Das Fließschema der Fabrikation ist in Abb. 7.2 dargestellt. Es besteht aus der Kopräzipitation der Elementhydroxide, dem Waschen der Niederschläge und anschließendem Trocknen bei 110 °C. Anschließend wurden die Pulver kalziniert und unter Aceton nassgemahlen. In einigen Versuchen erfolgte auch eine zusätzliche Sedimentation, um den Grobanteil des Pulvers abzutrennen. Die Pulver wurden zu Grünlingen verpresst und an Luft bei 1.600 °C gesintert.

Tab. 7.1 zeigt eine Zusammenstellung der hergestellten Pulver mit einigen charakteristischen Messgrößen.

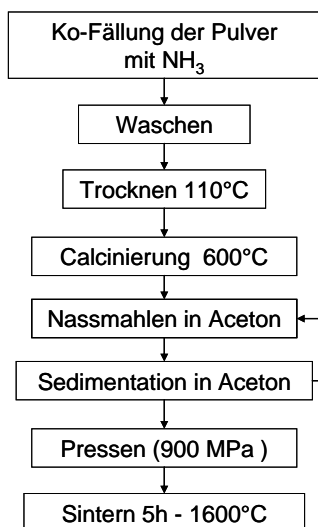


Abb. 7.2: Fließbild zur Herstellung der Pulver und Pellets mit Hilfe der Kopräzipitation.

Tab. 7.1: Zusammensetzung der untersuchten $x\text{CeO}_2\text{-8YSZ}$ -Pulver sowie charakteristische Größen, (T_S) Temperatur zur Mischkristallbildung, (a) Gitterkonstanten nach Kalzinierung bei 600 bzw. 1400 °C.

Name	CeO ₂ , mol.%	T_S , °C	$T = 1400$ °C	$T = 600$ °C
			a, Å	a, Å
8YSZ	0	1235	5,144	5,152
4-CeO ₂ -8YSZ	4	1240	5,153	5,163
8-CeO ₂ -8YSZ	8	1240	5,165	5,178
12-CeO ₂ -8YSZ	12	1222	5,182	5,183
16-CeO ₂ -8YSZ	16	1225	5,193	5,198
20-CeO ₂ -8YSZ	20	1220	5,207	5,210
23-CeO ₂ -8YSZ	23	820	5,218	5,215
28-CeO ₂ -8YSZ	28	792	5,224	5,231
33-CeO ₂ -8YSZ	33	773	5,240	5,241
42-CeO ₂ -8YSZ	42	782	5,265	5,265
51-CeO ₂ -8YSZ	51	778	5,294	5,289
74-CeO ₂ -8YSZ	74	781	5,354	5,352
CeO ₂	100	772	5,412	5,417

Zur Synthese der Pulver wurden zunächst die Ausgangskomponenten Zirkonylchlorid, Yttriumnitrat und Ceriumnitrat in dest. Wasser gelöst (Gesamtkonzentration von 10^{-2} mol/L). Die Kopräzipitation erfolgte mit gasförmigem Ammoniak, der langsam in einem Reaktionsgefäß über die Lösung geleitet wurde, sodass bei stetigem Rühren eine schlagartige Ausfällung der Hydroxide unterbunden werden konnte. Mit dieser Methode konnten sehr feinkörnige Mischoxidpulver erhalten werden, die beim Trocknen jedoch wieder zur Agglomeration neigten.

7.2.2 Kinetik der Kopräzipitation

Die Kinetik der Kopräzipitation wurde während der Herstellung eines 15 CeO₂-8YSZ Pulvers untersucht. Abb. 7.3 zeigt den zeitlichen Verlauf der Änderung der Elementkonzentrationen und der zugehörigen pH-Entwicklung. Es ist zu erkennen, dass die Hydroxide der Metalle bei unterschiedlichen pH-Werten ausfallen. Das Zirkoniumhydroxid fällt in einem relativ engen pH-Bereich von ca. 3 - 4,5 aus, während sowohl das Yttrium- als auch das Ceriumhydroxid in einem deutlich breiteren pH-Bereich ausfallen (3 - 6,5 bzw. 3 - 8). Der pH-Wert steigt bei der NH₃ Zugabe von einem Anfangswert von 1,7 auf den Endwert von 9 an. Die quantitative Ausfällung der Elemente (> 99,99%) wurde mittels ICP-MS-Analyse bestätigt. Abb. 7.3 zeigt, dass die gemeinsame Hydroxidfällung sich über ein Zeitintervall von sechs Minuten erstreckt. Die zeitliche Änderung der Elementkonzentration $d(C/C_0)/dt$ des Zirkoniums verläuft wie erwartet sehr schnell (Maximum bei 6,5 min). Die Ausfällung des Yttriums (Maximum bei 8 min) verläuft langsamer und die des Cers zeigt darüber hinaus einen komplexen Verlauf.

Durch Entfaltung des $d(C/C_0)/dt$ Kurvenverlaufs können dem Cer zwei Maxima zugeordnet werden. Das erste Maximum wird durch die Ausfällung des Cer(IV)-Hydroxides und das zweite durch die Ausfällung des Cer(III)-Hydroxides hervorgerufen. Obwohl in Lösung das Cer in der stabilsten Form als dreiwertiges Ion vorliegt, kann bereits durch partielle Oxidation zusätzlich vierwertiges Ce(IV) entstehen. Wegen der Hydrolyseeigenschaften ($pK_s \text{ Ce(IV)} > \text{Ce(III)}$) fällt daher das vierwertige Cer bei einem niedrigeren pH Wert als das dreiwertige aus [358][359]. Nach der vollständigen Fällung der Hydroxide wurde das Kopräzipitat gründlich mit dest. Wasser gewaschen und anschließend bei 110 °C in einem Trockenschrank getrocknet. Die Pulver wiesen eine für vierwertiges Cer charakteristische gelbe Farbe auf. Diese wurden bei verschiedenen Temperaturen kalziniert und anschließend charakterisiert.

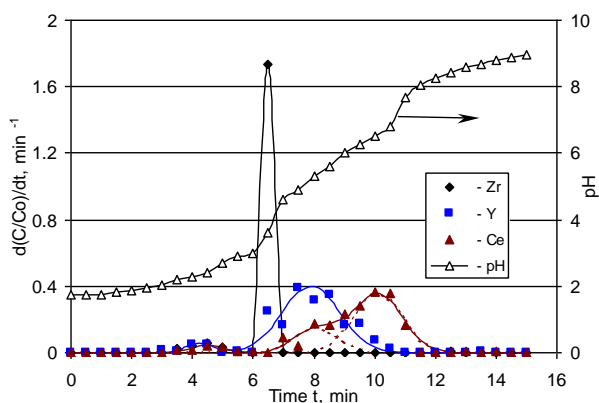


Abb. 7.3: Die Kinetik der Mischfällung eines 15-CeO₂-8YSZ Pulvers.

7.2.3 Das thermische- und Kristallisationsverhalten

Das thermische Verhalten der Pulver wurde mittels TG-DSC untersucht. Für die Messungen wurde ein Gerät STA 449C der Firma Netzsch verwendet. Die TG erfasst Masseänderung in Abhängigkeit von der Temperatur bzw. Zeit, während die DSC direkt die Enthalpieänderung einer Probe (kalorimetrisch) im Vergleich zu einer Referenzprobe registriert.

In Abb. 7.4 sind die Thermogramme von verschiedenen Pulvern dargestellt. Das getrocknete Trägermaterial 8YSZ (a) erleidet zwischen 25 bis 600 °C einen signifikanten Gewichtsverlust von etwa 12,6%, der von einem endothermen Peak der Entwässerung zwischen 25 und 380 °C begleitet wird. Bei 455 °C beobachtet man einen scharfen exothermen Peak mit einer Enthalpie von 111,3 J/g. Nach [360]-[362] entspricht dies der Kristallisationstemperatur von 8YSZ. Bei höheren Temperaturen werden keine weiteren exothermen Effekte beobachtet.

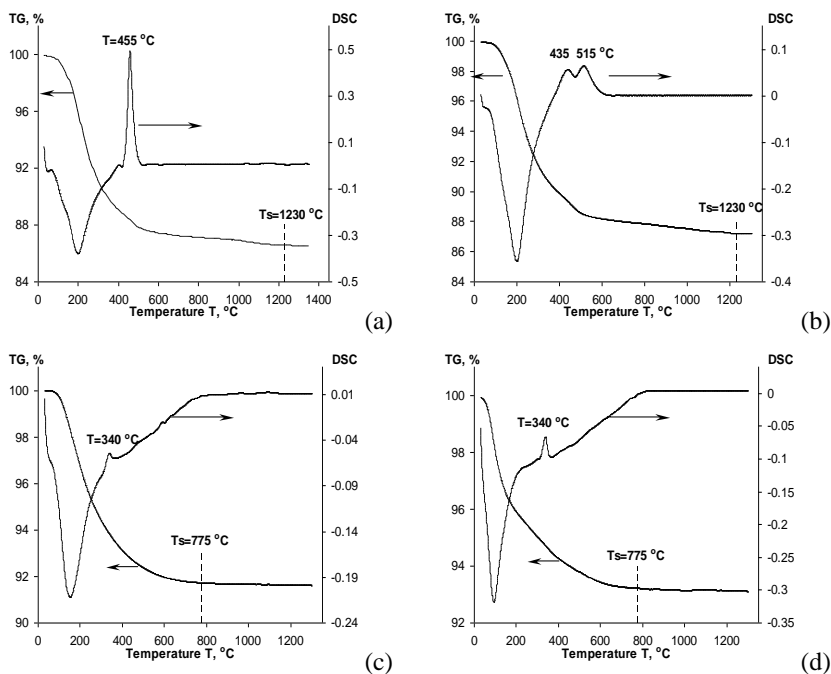


Abb. 7.4: TG-DSC Kurven von (a) 8 YSZ, (b) 12-CeO₂-8YSZ, (c) 51-CeO₂-8YSZ und (d) CeO₂ Pulvern.

Zwischen 600 und 1.232 °C beobachtet man einen weiteren geringen Gewichtsverlust (0,86%), der durch weitere Abspaltung der OH-Gruppen aus der Kristallstruktur bedingt ist. Nach Erreichen der Temperatur $T_S = 1.230$ °C bleibt das Gewicht konstant. Im Folgenden wird wie in [362] beschrieben die Temperatur T_S als die Bildungstemperatur stabiler Mischkristalle (engl., solid solution) definiert.

Das TG-DSC von reinem Ceriumdioxid ist in Abb. 7.4 d dargestellt. Der bei 340 °C zu beobachtende exotherme Peak mit einer Enthalpie von 4.6 J/g, der unter Inertgasatmosphäre nicht auftritt ist eindeutig einer geringfügigen Oxidation von Ce(III) zu Ce(IV) zuzuordnen. Das thermische Verhalten der CeO₂-8YSZ Pulver hängt stark vom CeO₂ Gehalt ab. Bis zu einem CeO₂ Gehalt von 20% (vergleiche Abb. 7.4 c) ähnelt es dem Trägermaterial 8YSZ (Abb. 7.4 a). Anstelle eines exothermen Peaks, treten zwei exotherme Signale auf, deren Herkunft weiter unten im Text diskutiert wird.

Die Temperatur der stabilen Mischkristallbildung T_S ist zwischen 0 – 20% CeO₂-Beladung unabhängig vom CeO₂ Gehalt konstant bei $T_S = 1232 \pm 10$ °C, vergleiche Tab. 7.2. Die TG-DSC-Kurven für CeO₂-Gehalte > 20% ähneln dem reinen CeO₂ (vergleiche Abb. 7.4c und d). Die Temperaturen T_S fallen bei einem CeO₂-Gehalt > 20% abrupt auf 792 °C ab. Für CeO₂-Gehalte zwischen 33 bis 100% bleibt T_S konstant bei 777 ± 5 °C (Tab. 7.2).

Auf Basis der thermischen Analyse wurden die Pulver im DSC-Ofen bei 350, 600 und 1400 °C unter Luftatmosphäre kalziniert und anschließend mit der Röntgenbeugungsanalyse (XRD) charakterisiert. Für die Messungen wurde ein Gerät der Firma STOE, STADI (Co K α , $\lambda = 0.178897$ nm) verwendet. Pulver mit einem Gehalt von 20% Ceriumoxid, sind nach dem Trocknen und Kalzinieren bis 350 °C röntgenamorph. Bei Temperaturen von 600 °C und höher kristallisiert das Material in ein kubisch flächenzentriertes Gitter mit Fluorit-Struktur (siehe Abb. 7.5a). Die getesteten Pulver mit einem CeO₂-Anteil >20% weisen bereits kristalline Strukturen nach einer Trocknung bei 110 °C auf (siehe Abb. 7.5b). Für das 8-CeO₂-8YSZ beobachtet man im DSC zwei exotherme Peaks zwischen 350 und 600 °C, die der Kristallisation des Materials zuzuordnen sind. Abb. 7.6 zeigt einen Ausschnitt der DSC-Kurven von drei untersuchten Materialien. In Tab. 7.2 sind die dazugehörigen charakteristischen Temperaturen und Enthalpien (Q₁ und Q₂) der Peaks zusammengefasst.

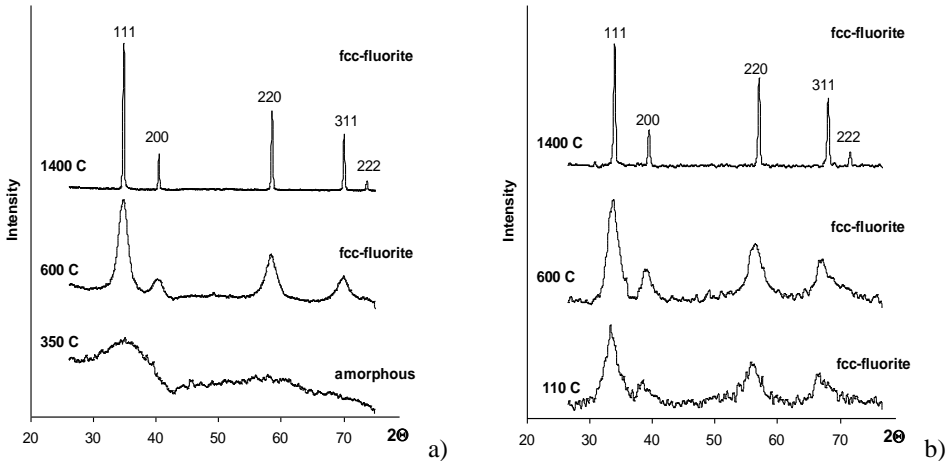


Abb. 7.5: Diffraktogramme der Pulver a) 8-CeO₂-8YSZ und b) 51-CeO₂-8YSZ nach verschiedenen Kalzinierungstemperaturen.

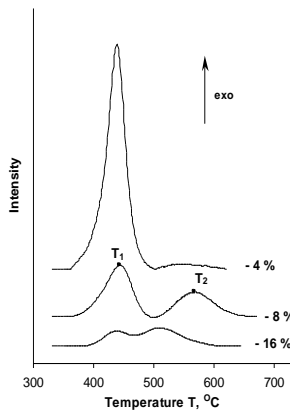


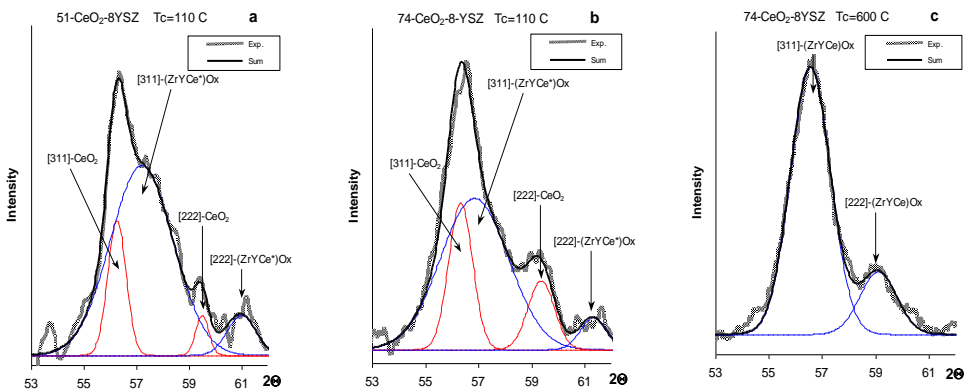
Abb. 7.6: Vergrößerter Ausschnitt der DSC-Kurven von 4-CeO₂-8YSZ, 8-CeO₂-8YSZ und 16-CeO₂-8YSZ-Pulvern, im Temperaturbereich von 300-650 °C.

Tab. 7.2: Charakteristische Daten der exothermen Effekte für verschiedene X-CeO₂-8YSZ Pulver.

CeO ₂ mol. %	T ₁ °C	T ₂ °C	Q ₁ /Q, %	Q ₂ /Q, %	Q J/g
4	440	562	94.5	5.5	120.2
8	444	568	62.1	37.9	54.7
12	434	514	44.6	55.4	18.0
16	438	510	31.1	68.9	10.1

Die Kristallisation von 8-CeO₂-8YSZ wurde in der Arbeit von Bukaemskiy et al. [MOD 73] zwischen 110 und 1400 °C detailliert untersucht. Aus der Abhängigkeit der Gitterkonstanten von der Kalzinationstemperatur folgerten die Autoren, dass für die zwei exothermen Signale eine Kristallisation in zwei Schritten verantwortlich ist. Zunächst kristallisiert die 8YSZ-Matrix und anschließend erfolgt der Einbau von CeO₂ in die Gitterstruktur. Dies impliziert allerdings, dass nach der Kopräzipitation neben einer Mischkristallphase (Zr, Y, Ce)O_x auch eine reine CeO₂-Phase vorliegen muss, die erst bei höheren Temperaturen in das Mischkristallgitter eingebaut wird. Ein Indiz hierfür findet man in der Kinetikstudie zur Kopräzipitation (vergleiche Abb. 7.3). Um diese Hypothese zu bestätigen und den zugrundeliegenden physikalischen Mechanismus zu verstehen, wurde eine detaillierte Auswertung der Röntgendiffraktogramme von Pulvern verschiedener CeO₂-Gehalte (0 - 100%) durchgeführt. Die Diffraktogramme wurden im Winkelbereich 2 θ von 20° bis 85° mittels Gaußfunktionen gefittet. Die wichtigsten Fit-Parameter sind die genaue Lage der Reflexe zur Berechnung der Gitterkonstanten, sowie die Halbwertsbreite der Reflexe zur Bestimmung der Kristallitgröße L und der Gitterverzerrung (ϵ^2)^{0.5}. Weitere Details und Ergebnisse dieser komplexen Studie findet man in [MOD 73].

Abb. 7.7 zeigt beispielsweise Ausschnitte von Diffraktogrammen mit den entsprechenden Gaußschen Fit-Funktionen. Daraus konnten die für verschiedene Kalzinationstemperaturen ermittelten Gitterkonstanten in Abhängigkeit vom Ceriumgehalt bestimmt werden (Abb. 7.8).


Abb. 7.7: Ausschnitte der Diffraktogramme und Gaußsche Fitfunktionen der Pulver a) 51-CeO₂-8YSZ, b) 74-CeO₂-8YSZ nach Trocknen bei T = 110 °C und c) nach Kalzination bei T= 600 °C.

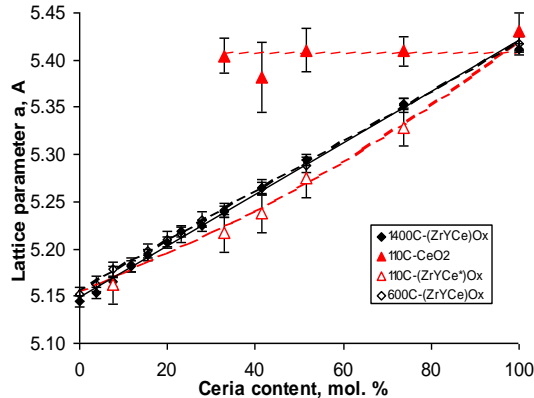


Abb. 7.8: Gitterkonstante a , der untersuchten Pulver in Abhängigkeit vom Ceriumgehalt bei verschiedenen Kalzinationstemperaturen (T_c).

Die Untersuchungen zum thermischen Verhalten können wie folgt zusammengefasst werden.

1. Pulver mit 20% CeO_2 bestehen nach dem Trocknen aus einer Mischkristallphase $(\text{Zr},\text{Y},\text{Ce})\text{O}_x$ und einer segregierten CeO_2 -Phase. Erst nach der Kalzination bei $T > 600^\circ\text{C}$ beobachtet man keine Reflexe, die dem CeO_2 zuzuordnen sind.
2. Die Pulver mit Ceriumoxidgehalten $> 20\%$ kristallisieren direkt nach dem Trocknen als einphasiges Mischkristall aus.
3. Bei einer Kalzinierungstemperatur $> 600^\circ\text{C}$ zeigen alle Pulver eine homogene Mischkristallbildung. In Abhängigkeit vom Cerium-Gehalt bewirkt der Einbau von Cer in den Mischkristall eine Gitterverzerrung gemäß der Vegard'schen Regel.
4. Die genaue Temperatur T_s der Mischkristallbildung konnte in Abhängigkeit vom Ce-Gehalt bestimmt werden.

7.2.4 Das Press- und Sinterverhalten der Pulver

Nach der Kopräzipitation und Trocknung besteht das Pulver aus unregelmäßig geformten Teilchen mit teils dicht bzw. hart und auch feinkörnigen sog. weich gepackten Agglomeraten (Abb. 7.9). Es ist bekannt, dass die Korngrößenverteilung einen wesentlichen Einfluss auf das Sintergefüge ausübt. Ein enges, feinkörniges Kornband führt gleichermaßen zu feinkörnigen, homogenen Gefügen. Bimodale Korngrößenverteilungen führen zu einem selektiven Wachstum der Grobfraction. Darüber hinaus erhöht ein Mahlprozess die spez. Oberfläche der Pulver und somit die Triebkraft für den Sinterprozess [363].

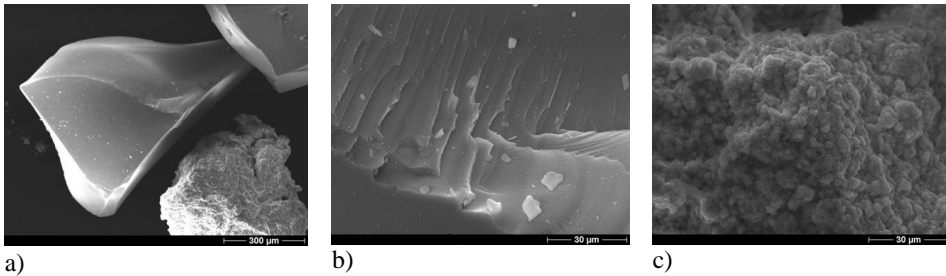


Abb. 7.9: REM Aufnahme von (a) 8-CeO₂-8YSZ - Pulver nach dem Trocknen, mit (b) "härten" und (c) "weichen" Agglomeraten.

Nach der Kalzination bei 110, 350, 600 und 800 °C wurden die Pulver in einer Mörsermühle mit Aceton als Suspensionsflüssigkeit gemahlen, um eine Staubbefreiung zu vermeiden. Dies ist im Hinblick auf die Fabrikation von Actinidenhaltigen keramischen Brennstoffen sehr wichtig. Die Korngrößenverteilung eines nach 600 °C kalzinierten und anschließend gemahlene 8-CeO₂-8YSZ-Pulvers ist exemplarisch in Abb. 7.10 dargestellt. Man erkennt eine bimodale Korngrößenverteilung mit Maxima bei 12 und 48 µm. Mit Hilfe eines Sedimentationsverfahrens, das in der Dissertation von Barrier [350] beschrieben ist, wurde die Feinfraktion abgetrennt aus welcher anschließend Pellets gepresst wurden. Die mit Hilfe der Lasergranulometrie ermittelte Korngrößenverteilung ist zum Vergleich in Abb. 7.10b dargestellt. Nach der Sedimentation besitzen 95% der Agglomerate Korngrößen kleiner als 4µm mit einem Maximum bei 2.7 µm.

Durch uniaxiales Pressen mit Pressdrücken zwischen 25 und 1.020 MPa wurden Grünlinge hergestellt. Der Einfluss der Kalzinationstemperatur auf die Pressdichte ist in Abb. 7.11 dargestellt. Wie erwartet steigen bei einem konstanten Pressdruck die Gründichten linear von 45% TD auf 69% TD mit zunehmender Kalzinationstemperatur an. Dieser Vorgang ist mit der Eliminierung von Kristallwasser, der fortschreitenden Kristallisation und dem stetigen Kornwachstum, welches mit einer Schwindung der kleinen Körner einhergeht, zu erklären.

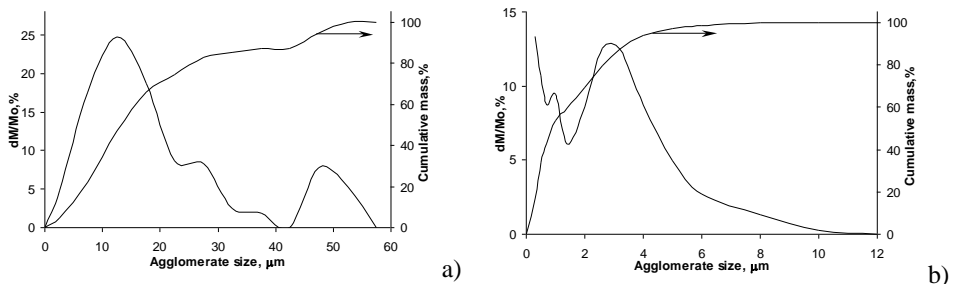


Abb. 7.10: Korngrößenverteilung und kumulierte Masse des Pulvers 8-CeO₂-8YSZ (a) nach dem Mahlen und (b) nach dem sedimentieren.

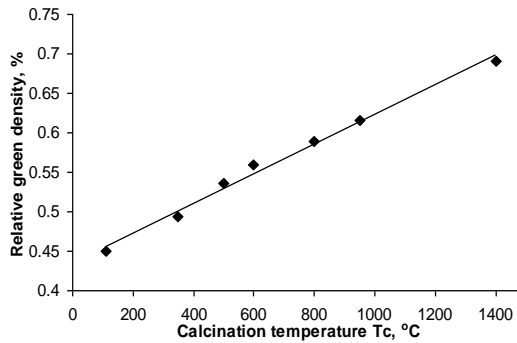


Abb. 7.11: Relative Dichte der Grünlinge in Abhängigkeit von der Kalzinationstemperatur. 8-CeO₂-8YSZ Pulver für einen Pressdruck 1.020 MPa.

Das Press- und Sinterverhalten von CeO₂-8YSZ Pulvern ist in der Publikation von Bukaemskiy et al. [MOD 74] detailliert diskutiert worden. In Abb. 7.12 ist beispielsweise die relative Gründichte in Abhängigkeit vom Pressdruck dargestellt. Wie von anderen Autoren vorgeschlagen, wurde die Gründichte ρ_G als Funktion von $\log P$ dargestellt.

Hierbei kann zwischen den Bereichen unterschieden werden, die mit einer empirischen Formel beschrieben werden können. A_i und B_i sind empirische Konstanten im tiefen ($i=1$), mittleren ($i=2$) und hohen ($i=3$) Druckbereich. Insbesondere der mittlere (2) und der hohe Druckbereich (3) wurden detailliert in [MOD 74] analysiert sowie mit Syntheserouten anderer Arbeiten verglichen (Abb. 7.13).

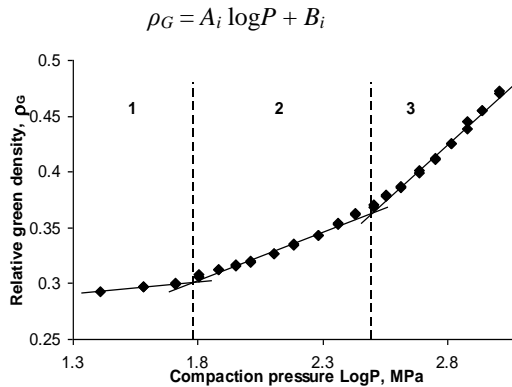


Abb. 7.12: Relative Gründichten (ρ_G) von 12-CeO₂ – 8YSZ Pulvern nach Trocknen.

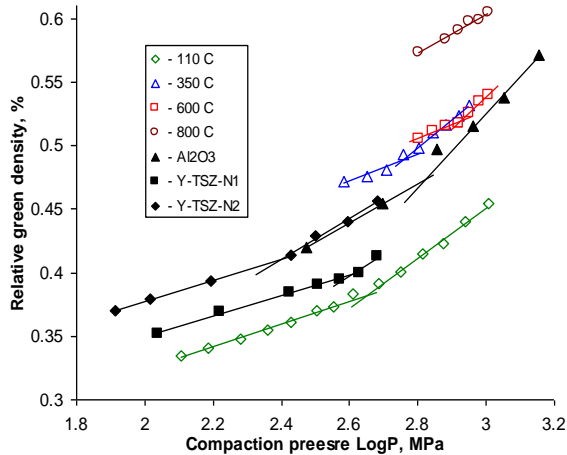


Abb. 7.13: Relative Gründichten (ρ_G) von 8-CeO₂ – 8YSZ Pulvern, die bei verschiedenen Temperaturen kalziniert wurden (offene Symbole) und der Vergleich mit Referenzwerten. ([364][365], volle Symbole).

Die Morphologie der Grünlinge ist mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie untersucht worden. In Abb. 7.14 sind REM-Aufnahmen von Grünlingen dargestellt, die aus getrocknetem Pulver hergestellt und bei 190 MPa und 570 MPa gepresst worden sind (vergleiche a und b). In Abb. 7.14a ist neben dichten groben Körnern (hart) auch feinkörniges Pulver (weich) zu erkennen. Durch Druckerhöhung wird der Abstand der harten Agglomerate untereinander kleiner und die Dichteerhöhung erfolgt durch Verdichtung des feinen Agglomeratanteils (Abb. 7.14b).

In Abb. 7.14c ist ein Gefüge dargestellt, das aus einer sedimentierten feinen Fraktion hergestellt worden ist und mit 500 MPa verpresst wurde. Deutlich erkennt man die homogene Feinstruktur, die eine hohe Sinterfähigkeit besitzt und folglich zu einer hohen Sinterdichte führen wird. Die Grünlinge wurden anschließend in Luft bis zu einer Endtemperatur von 1.600 °C mit einer Haltezeit von fünf Stunden gesintert. Das Sinterverhalten von getrockneten (110 °C) und kalzinierten (350 °C, 600 °C) Pulvern wurde in Abhängigkeit vom Pressdruck untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 7.15 dargestellt.

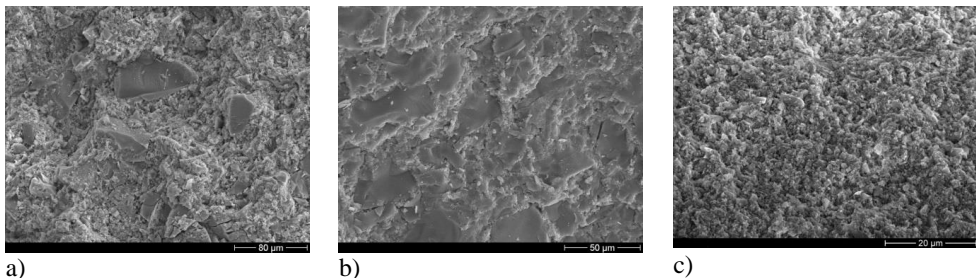


Abb. 7.14: REM Aufnahmen von Grünlingen (Bruchflächen) aus 8-CeO₂ – 8YSZ Pulver nach Pressen (a) bei 190 MPa, (b) bei 570 MPa und (c) nach Sedimentation und Pressen bei 500 MPa.

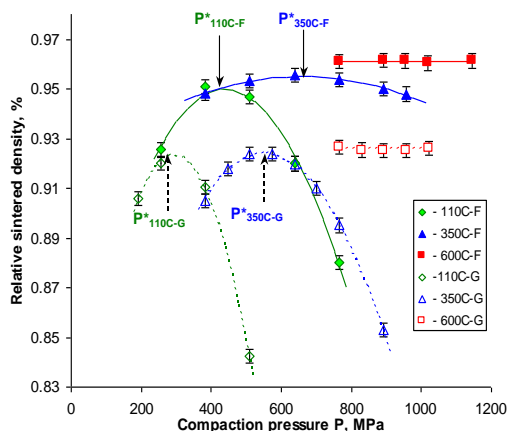


Abb. 7.15: Relative Sinterdichte von 8-CeO₂-8YSZ Pellets, hergestellt aus gemahlene (offene Symbole) und fraktionierten Pulvern (volle Symbole), als Funktion des Pressdrucks und der Kalzinationstemperatur.

Aus Abb. 7.15 geht hervor, dass die Pulver nach dem Trocknen ein ausgeprägtes Maximum (*) der relativen Sinterdichte ρ_S bei etwa $P^* = 300$ MPa aufweisen. Die Pellets können Dichten bis zu $\rho^* = 0.924$ TD erreichen. Man erkennt aber, dass die hergestellten Pellets sehr empfindlich auf Unter- bzw. Überschreiten des optimalen Drucks reagieren. Die relativ niedrigen Gründichten, der Kristallisationsvorgang und die Entwässerung sind hierfür verantwortlich. Auch die Pulver, die bei 350 °C kalziniert und gemahlen wurden, zeigen ein ähnliches Verhalten, jedoch verschiebt sich der optimale Pressdruck (P^* 350-G) zu höheren Drücken. Es werden ebenfalls auch relative Sinterdichten zwischen 0.92 und 0.93 der theoretischen Dichte erhalten. Pulver, die bei 600 °C kalziniert wurden (600C-G), zeigen offensichtlich keine Druckabhängigkeit (rote Symbole). Bei der Verwendung von fraktioniertem Pulver, konnte eine signifikante Erhöhung der rel. Sinterdichte erzielt werden. Die Pellets, die aus 110 bzw. 350 °C kalziniertem Pulver hergestellt wurden, reagierten weniger empfindlich auf Unter- bzw. Überpressen. So konnten aus nur getrocknetem Material Pellets mit einer Sinterdichte von 95% TD hergestellt werden. Die max. Dichten für bei 350 °C kalzinierte Pulver erreichten Werte bis 95.5% TD und die bei 600 °C kalzinierten sogar Dichten bis 96% der theoretischen Dichte (Tab. 7.3).

Tab. 7.3: Optimale Pressdrücke (P^*) und zugehörige Sinterdichten (ρ_S^*) bei verschiedenen Kalzinationstemperaturen (T_c), G – gemahlen, F – fraktioniert.

T_c , °C	Behandlung	P^* , MPa	ρ_S^*
110 °C	G	300	0,924
350 °C	G	530	0,924
600 °C	G	750	0,926
110 °C	F	430	0,950
350 °C	F	650	0,955
600 °C	F	760	0,961

Abb. 7.16a zeigt ein typisches Gefügebild eines gesinterten Pellets, das nach Kalzination, mahlen und unter Verwendung eines optimalen Pressdrucks hergestellt worden ist. Man erkennt einen homogenen Gefügebau mit gleich geformten Körnern und Korngrenzen, sowie gleichmäßig verteilte Poren, die sich hauptsächlich in Tripelpunkten oder im Korninneren befinden. Die runden Poren haben eine Durchschnittsgröße von $2\ \mu\text{m}$, wohingegen Poren an den Korngrenzen einen Durchmesser bis zu $20\ \mu\text{m}$ aufweisen. Mit diesem einfachen Verfahren, bestehend aus Kopräzipitation, Trocknung oder Kalzinierung bei niedrigen Temperaturen (ca. $350\ \text{°C}$), Nassmahlen und Sintern, konnten relative Sinterdichten im Bereich von 92 bis 93% TD erzielt werden. Ein typisches Gefügebild eines nach erfolgreicher Fraktionierung hergestellten Pellets zeigt Abb. 7.16b. Man erkennt hier, dass die Körner deutlich größer sind und die Porosität stark abgenommen hat. Die Poren sind hauptsächlich im Korninneren angesiedelt und besitzen eine mittlere Größe von $0,5 - 0,8\ \mu\text{m}$. Eine gewisse Porosität ist für Wirtsphasen für Actiniden unerlässlich, da aufgrund des Alphazerfalls Helium in der Keramik entsteht. Das Gas kann somit in die Kavitäten der porösen Keramik entweichen. Dadurch werden unerwünschte Effekte wie Anschwellen, Druckaufbau und Rissbildungen verhindert, welche die Stabilität der Keramik signifikant herabsetzen würden.

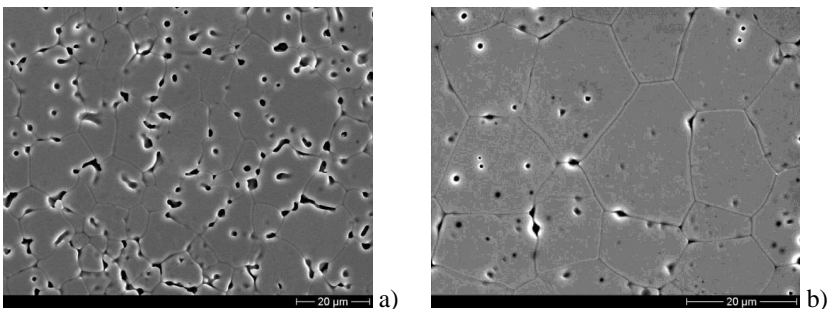


Abb. 7.16: REM Aufnahmen von gesinterten Pellets die aus zuvor a) gemahlten und b) fraktionierten Pulvern gepresst wurden.

7.2.5 Mechanische Eigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften der gesinterten Pulver hängen sehr stark von der Syntheseroute ab. Faktoren, die einen großen Einfluss haben, sind die Gefügestruktur und das Umwandlungsverhalten der synthetisierten Keramiken. Wie bereits oben beschrieben, führen Phasenumwandlungen (z.B. $t \rightarrow m$) zu Mikrorissen, die wiederum die Bruchzähigkeit und Festigkeit einer Keramik herabsetzen. In diesem Zusammenhang stellte sich die Frage, ob eine CeO_2 -Dotierung ebenfalls einen Einfluss auf das mechanische Verhalten der 8-YSZ Keramiken hat. Für jeden CeO_2 Gehalt wurden Grünlinge mit Pressdrücken von 510 bis 1.020 MPa hergestellt, die anschließend gesintert wurden und die Pellets mit der höchsten Dichte ausgewählt.

Es stand eine Auswahl von Pellets mit Sinterdichten zwischen 95 und 97% der theoretischen Dichte zur Verfügung. Eine Ausnahme bildeten die 74-CeO₂ - 8YSZ Pellets, die sogar Dichten über 99% TD besaßen (Abb. 7.17).

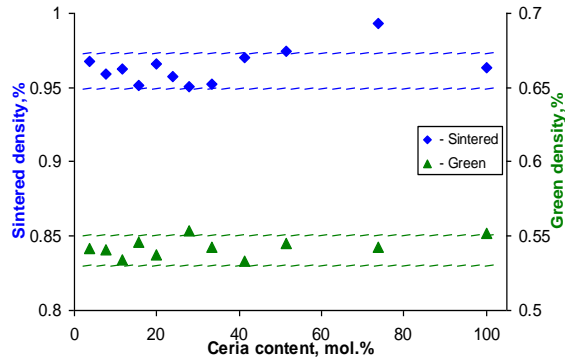


Abb. 7.17: Relative Gründichten und Sinterdichten von x%-CeO₂ - 8YSZ Pellets.

Zur Messung der Mikrohärtigkeit nach Vickers H_v wurde ein Diamantprüfkörper (Anton Paar MHT 10) auf eine Pelletoberfläche eingetragen. Über die Diagonalen der erzeugten Verformung des Pellets wurde H_v ermittelt (Abb. 7.18 aus 2a). Nach Nihara et al. [366] konnte aus der Länge der Medianrisse auch die Bruchzähigkeit K_{IC} bestimmt werden (Abb. 7.18, aus 2c). Die Abhängigkeit von H_v und K_{IC} von der Prüfkraft ist in Abb. 7.19 exemplarisch für ein gesintertes Pellet der Zusammensetzung 41-CeO₂ - 8YSZ dargestellt. Es ist zu erkennen, dass mit zunehmender Prüfkraft zunächst die Vickershärtigkeit abnimmt und sich bei 300 g auf einen Gleichgewichtswert von 14.35 ± 0.05 GPa einstellt. Umgekehrt nimmt die Bruchzähigkeit zu und geht ebenfalls bei 300 g in ein Plateau über. Für die vergleichenden Untersuchungen wurde daher eine Prüfkraft von 300 g gewählt.

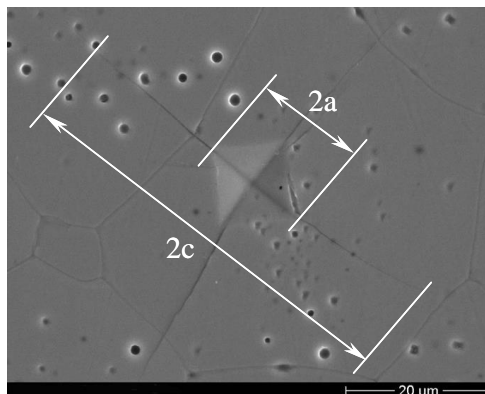


Abb. 7.18: REM-Aufnahme nach Härteprüfung zur Ermittlung der Vickershärtigkeit H_v und der Bruchzähigkeit K_{IC} .

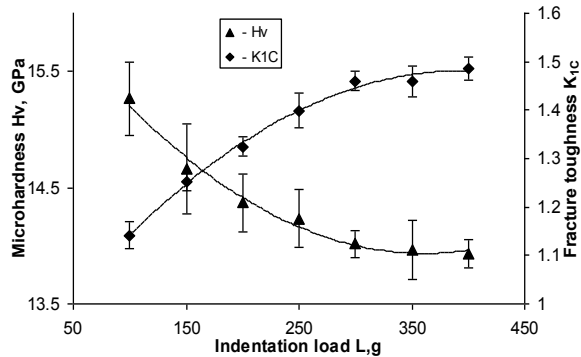


Abb. 7.19: Abhängigkeit der Vickershärte (Primärachse) und der Bruchzähigkeit (Sekundärachse) von der Prüfkraft.

Abb. 7.20 zeigt den Einfluss der CeO₂ Konzentration auf die Vickershärte und der Bruchzähigkeit. Von 0 bis 28 mol% CeO₂ ändert sich Hv kaum, jedoch nimmt die Bruchzähigkeit deutlich von 2,11 MPa·m^{0,5} auf 1,44 MPa·m^{0,5} ab. Eine Ursache könnten die bei niedrigen CeO₂ Gehalten gebildeten tetragonalen ZrO₂ Phasen sein. Mittels Röntgenbeugung konnten aufgrund der Nachweisgrenze (3–5%) jedoch keine tetragonalen Kristallstrukturen nachgewiesen werden.

Für die Materialien (Pulver) mit einem CeO₂ Gehalt ab 28 mol% nimmt auch Hv signifikant von 15,4 auf 7,3 GPa ab, während bei K_{1C} eine moderate Abnahme auf einen Endwert von 0,96 MPa·m^{0,5} zu beobachten ist. Dieses Verhalten ist typisch für ein einphasiges Material.

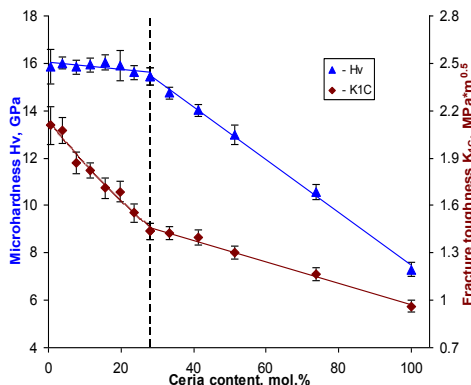


Abb. 7.20: Der Einfluss der CeO₂ Konzentration auf die Vickershärte und Bruchzähigkeit der CeO₂ - 8YSZ Keramiken.

7.3 Herstellung CeO₂-YSZ Keramiken mit Hilfe der Sol-Gel Methode

7.3.1 Grundlagen

Mit Hilfe eines einfachen technischen Verfahrensschritts nach der Kopräzipitation, bestehend aus Nassmahlen und anschließender Sedimentation der Pulver (vergleiche Kapitel 7.2) konnten homogene und dichte Zirkonium basierte Keramiken hergestellt werden. Es konnte gezeigt werden, dass insbesondere die Partikelgröße das Sinterverhalten der Pulver stark beeinflusst. Es kommt jedoch die Frage auf, ob diese Methode auch zur Refabrikation actinidenhaltiger (z.B. Am, Cm) Keramiken geeignet ist, insbesondere hinsichtlich der Verwendung brennbarer Mahlflüssigkeiten wie z.B. Aceton. Daher sollte geprüft werden, ob die Herstellung actiniden-beladener Zirkonium basierter Keramiken auch über den Sol-Gel Weg möglich ist. Bevor auf die spezifischen Syntheseschritte dieses Verfahrens eingegangen wird, werden im Folgenden einige Begriffe erläutert.

Als Sol wird eine feindisperse (kolloidale) Lösung bezeichnet, in der die Partikel oder Kolloide in der Größenordnung von 1 bis 100 nm in einer Flüssigkeit dispergiert sind und ihre Wechselwirkung untereinander sehr klein ist. Diese Stabilisierung ist erforderlich, da sonst bedingt durch die große Oberfläche der kleinen Kolloide eine Aggregation zu größeren Partikeln mit insgesamt kleinerer Oberfläche stattfindet, die wiederum zur Präzipitation führt [349]. Als Ausgangsstoffe für das Sol-Gel Verfahren werden lösliche Salze wie Nitrate, Halogenide, Alkoxide oder metallorganische Verbindungen eingesetzt, sog. Vorstufen (engl. Precursor), deren anionische Gruppen durch die Hydrolyse mit Wasser durch OH-Gruppen substituiert werden.

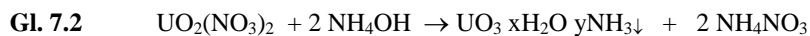
Bei der Herstellung eines Sols aus einer Lösung muss der Prozess der Teilchenvergrößerung in dem Augenblick gestoppt werden, bei dem es zur Ausbildung grobdisperser Partikel kommen kann. Durch Koagulation, d.h. weitere Vernetzung und Zusammenlagerung der Kolloide tritt unter weiterer Wasser- bzw. Restgruppenabspaltung eine Gelierung ein und es entstehen Gele und schließlich nach Entwässerung Xerogele. Auf diese Weise werden feste, hochporöse, amorphe oder teilkristalline Hydroxide erhalten, die durch Kalzination in die entsprechenden Oxide überführt werden müssen. Ohne staubförmige Zwischenprodukte gelangt man so zu einem außerordentlich sinterfähigen und extrem homogenen Endprodukt. Eine bekannte Sol-Gel Route zur Herstellung von Zirkonoxiden verwendet eine Alkoxidvor-stufenverbindung des Zirkoniums wie z.B. Zirkoniumtetrakispropylester $Zr(OC_3H_7)_4$. Die in Lösung ablaufenden Reaktionen sind dabei sehr komplex. Durch Hydrolyse entstehen zunächst Metallhydroxide, die über Homo- oder Heterokondensation unter Wasserabspaltung zu Metalloxidverbindung vernetzen.

Das Endprodukt dieses Prozesses ist ein homogenes Metalloxid, das infolge der nanokristallinen Zwischenprodukte deutlich niedrigere Kristallisationstemperaturen besitzt [367]. Der nach der Alkoxidmethode beschriebene Sol-Gel Weg findet allerdings unter einem hohen Strahlenfeld keine Anwendung, weil die organischen Restgruppen nicht sehr strahlenbeständig sind.

Hier eignen sich rein anorganische Sol-Gel Verfahren, die bereits in den 1960-er Jahren zur Herstellung kugelförmiger Brennstoffpartikel für den gasgekühlten Hochtemperaturreaktor entwickelt worden sind [358][368]-[370]. Die Brennstoffe (^{235}U , ^{233}U) wurden in oxidischer (UO_2), karbidischer (UC_2) oder oxikarbidischer (UC_xO_y) Form eingesetzt und der Brutstoff Th-232 üblicherweise als Oxid (ThO_2). Aufgrund der Mischkristallbildung zwischen ThO_2 und UO_2 besteht die Möglichkeit, Brenn- und Brutstoff homogen zu verwenden [371]: $(\text{Th,U})\text{O}_2$.

In verschiedenen Ländern wurden unterschiedliche Methoden der Brennstoffherstellung entwickelt. Alle Sol-Gel-Verfahren haben gemeinsam, dass das kolloidale Sol der Schwermetalle (U, Pu, Th) in eine mit Wasser nicht oder nur begrenzt mischbare Flüssigkeit eingetropf wird, wobei durch Gelierung eine Verfestigung der kugelförmigen Tropfen erfolgt. Die erhaltenen Gel-Teilchen werden getrocknet und schließlich zu sphärischen Brennstoffkernen gesintert.

Im Allgemeinen erfolgt die Gelierung der Tropfen durch Neutralisation der Schwermetallnitratlösung mit Ammoniak. Für Th und U kann diese Fällungsreaktion wie folgt beschrieben werden:



Um gute sphärische Kügelchen mit hoher Dichte zu erhalten, sollte die Fällung gelartig und nicht kristallin verlaufen, weil nur eine Gelstruktur die sphärische Partikelform während der Verfestigung und Trocknung gewährleistet, während ein kristalliner Niederschlag zu polymorphen Partikeln führt. Solche gelartigen Fällungen sind bei der Verwendung von Thoriumsalzen sowie von Thorium-Uranylalmsalzmischungen, bei denen Th der Hauptbestandteil ist, leicht zu erzielen, weil vierwertiges Th gelartig als Hydroxid fällbar ist, während Uranylionen (VI-wertig) durch Ammoniak in einer mehr kristallinen Form ausfällt. Nur durch Zusatz erheblicher Mengen von Hilfsstoffen (z.B. Polyvinylalkohol) lässt sich hier die gewünschte Gelform erzielen [372].

Bei der Gelierung unterscheidet man Verfahrenstechnisch zwischen externer und interner Gelierung, und zwar in Abhängigkeit von der Richtung, von der die Verfestigung der Soltropfen ausgeht. Bei der externen Gelierung wird das Fällungsreagenz z.B. NH_3 von außen zugeführt, und die Gelierung setzt sich ausgehend von der Peripherie der Soltropfen nach innen fort. Dieses Verfahren ist intensiv in den 60iger und 70iger Jahre im Forschungszentrum Jülich zur Herstellung von HTR-Brennstoffen untersucht worden [373].

Umgekehrt wird bei der internen Gelierung dem Sol ein Ammoniakprecursor (Hexamethylen-tetramin, HMTA, siehe Abb. 7.21) zugegeben, der unter thermischer Zersetzung Ammoniak in den Geltropfen freisetzt.

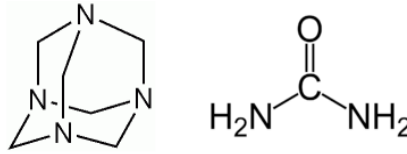
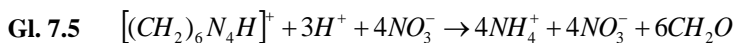
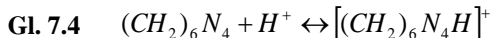


Abb. 7.21: Strukturen von HMTA (links) und Harnstoff (rechts).

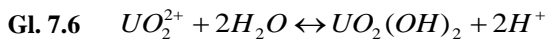
Infolge der damit verbundenen pH-Erhöhung erfolgt die Gelierung somit von innen nach außen. Dieses Verfahren erlaubte erstmals die Verarbeitung sechswertigen Urans für die Produktion sphärischer UO_2 -Partikel [374]-[378]. Der Gelierungsprozess von Uran erfolgt nach den unten aufgeführten Gleichungen Gl. 7.3 - Gl. 7.6. Um eine vorzeitige Gelierung der Uranylionen zu verhindern, wird Harnstoff zugegeben, der bei tiefen Temperaturen einen Urankomplex gemäß Gl. 7.3 bildet:



Die Reaktion mit HMTA findet in zwei Schritten statt. Zuerst erfolgt eine Protonierung und anschließend die Zersetzung von HMTA unter Freisetzung von Ammoniak.



Gleichzeitig erfolgt eine Dekomplexierung des Urans mit anschließender Hydrolyse gemäß:



Da dieser-Prozess sehr einfach zu handhaben ist und danach sowohl oxidische als auch karbidische Kerne jeder beliebigen Größe hergestellt werden können, dürfte dieses Verfahren für zukünftige Reaktorkonzepte mit Uran als Brennstoffhauptkomponente sehr interessant sein. Die wesentlichen Vorteile dieses Sol-Gel Verfahrens sind, dass es ohne staubförmige Zwischenprodukte durchführbar ist und für eine Anwendung in einem Heisszellenbetrieb vollständig automatisiert werden kann.

Weiterhin können die nach der Wiederaufarbeitung bzw. nach einem Partitioning-Prozess in sauren Nitratlösungen anfallenden Actiniden, leicht nach einem einfachen Einstellungsschritt zu Gießlösungen verarbeitet werden. Ein Nachteil der internen Gelierung ist jedoch die Notwendigkeit der organischen Zusatzstoffe HMTA und Harnstoff, sowie der Verwendung von Geliemedien (z.B. Silikonöl), die notwendigerweise zu einem zusätzlichen sekundären radioaktiven Abfall führen werden.

7.3.2 Herstellung der Kerne und Pellets

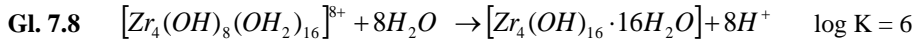
Da die interne Gelierung bisher nur zur Herstellung von uranhaltigen Brennstoffen eingesetzt wurde, sollten vor diesem Hintergrund Yttrium stabilisierte Zirkonoxid Partikel hergestellt werden, die mit Cer als Actinidensimulat beladen werden sollten. In der Literatur gibt es dazu nur wenig vergleichbare Studien [379][380]. Im Rahmen dieser Arbeit sollten insbesondere grundlegende Untersuchungen durchgeführt werden, um die bei der internen Gelierung auftretenden Phänomene und insbesondere die Rolle der organischen Additive besser zu verstehen. Nach Optimierungsversuchen sollten anschließend Kerne hergestellt und charakterisiert werden. Alternativ sollten diese Kerne ohne einen Mahlprozess direkt zu Pellets verpresst werden. Eine Zusammenfassung und eine detaillierte Darstellung dieser Arbeiten findet man jeweils in [MOD 75] sowie der Doktorarbeit von Benay [351].

Abb. 7.22 zeigt das verwendete Blockfließbild für die Herstellung der Kerne und Pellets. Die verschiedenen Schritte werden im Folgenden diskutiert. Für die Herstellung der Metallsalzlösung wurden die entsprechenden Mengen Zirkonylchlorid, Yttriumnitrat und Cernitrat in dest. Wasser gelöst. Die Gesamtmetallkonzentration betrug 1,6 mol/L und das Verhältnis der Metalle 76 Mol% Zr, 14 Mol% Y und 10 Mol% Ce. Eine zweite Stammlösung wurde durch Auflösen von HMTA und Harnstoff in Wasser zubereitet. Anschließend wurden gleiche Volumina beider Lösungen unter Eiskühlung gemischt, um eine vorzeitige Gelierung zu unterdrücken. Die Gesamtmetallkonzentration betrug schließlich 0,8 mol/L. Um den Anteil von Harnstoff und HMTA in der Gemischlösung zu beschreiben, wurden zwei Größen eingeführt: R_U und R_H mit:

$$\text{Gl. 7.7} \quad R_U = \frac{[\text{Harnstoff}]}{[\text{Metall}]} \quad \text{und} \quad R_H = \frac{[\text{HMTA}]}{[\text{Metall}]}$$

wobei R_U als das molare Verhältnis von Harnstoff zu Metall und R_H als das molare Verhältnis von HMTA zu Metall definiert werden. Mit Hilfe einer Spritzenpumpe wurde die Lösung durch eine Düse in einzelne Tropfen zerteilt und in ca. 90 °C heißes Silikonöl eingeleitet. Während des Absinkens verfestigten sich die Tropfen zu Gelkugeln.

Gemäß Gl. 7.5 wird HMTA in der Hitze zu Formaldehyd und Ammoniak zersetzt. Infolge der auftretenden Gelierungsreaktionen fallen die entsprechenden Metallhydroxide aus, z.B. Bildung des Zirkoniumhydroxids [381] gemäß Gl. 7.8:



Im Anschluss an den Gießvorgang folgten Waschschritte, in denen vor allem Spuren von Silikonöl und Nitrate bzw. Chloride entfernt wurden. Nach der Trocknung der Gelpartikel bei Raumtemperatur erfolgte die thermische Behandlung (Kalzination und Sinterung). Alternativ wurden die Kerne nach der Kalzination zu Pellets (900 MPa) verpresst und schließlich bei 1600 °C gesintert.

Wie bei der Kopräzipitation von Zr, Y, Ce Oxiden wurde die Hydrolyse der Metalle auch mit Hilfe potentiometrischer Titrations studiert. Es sollte insbesondere der Einfluss von Harnstoff untersucht werden. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass Harnstoff keine Komplexe mit Zirkonium, Yttrium bzw. mit Cer bildet. Dies steht im Gegensatz zu der von Collins [374] beschriebenen Komplexierung von Uran gemäß Gl. 7.3.

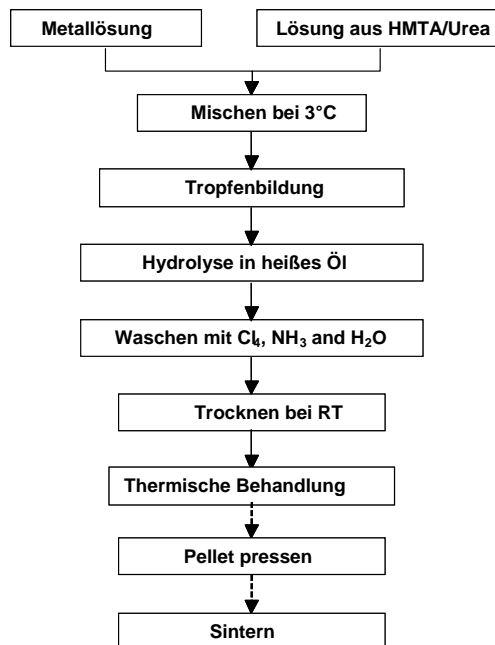


Abb. 7.22: Fließbild für die Herstellung von $\text{Zr}_{0.76}\text{Y}_{0.14}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_{2-x}$ Kerne durch interne Gelierung.

7.3.3 Ermittlung von Gelierungstemperaturen

Abb. 7.23 zeigt zusammenfassend die Ergebnisse von Viskositätsmessungen, mit denen die Gelierungstemperaturen von verschiedenen Gießlösungen mit unterschiedlichen R_U (0 - 2,0) bzw. R_H (0,3 - 0,6) Verhältnissen ermittelt wurden. Dazu wurde kontinuierlich die Viskosität gemessen, während die Lösungen stetig auf 90 °C erhitzt wurden. Die Temperatur, die zu einer abrupten Viskositätssteigerung führte, wurde als Gelierungstemperatur definiert. Es wurden Gelierungstemperaturen zwischen 55 und 87 °C gemessen. Man erkennt, dass mit zunehmender HMTA-Konzentration ($R_U = \text{const}$) die Gelierungstemperatur sinkt. Auf der anderen Seite sinkt auch mit zunehmender Harnstoff Konzentration die Gelierungstemperatur. Dies kann durch die katalytische Rolle von Harnstoff und der damit verbundenen Reaktivitätssteigerung bei der HMTA-Zersetzung erklärt werden [374]. Die Resultate verdeutlichen, dass Optimierungen nötig sind, um intakte Kerne zu erhalten. Es muss vermieden werden, dass einerseits die Gelierungstemperaturen nicht zu hoch sind; dies würde zu Defekten und Agglomeration der Kerne führen. Andererseits bewirkt eine zu niedrige Gelierungstemperatur eine vorzeitige Gelierung bereits vor dem Vergießen der Lösung. Dies wurde z.B. bei zu hohen HMTA-Konzentrationen ($R_H > 0.8$) beobachtet, wo eine sofortige Gelierung bereits bei 3 °C eintrat. Die REM Bilder der getrockneten Gele zeigen ebenfalls einen deutlichen Einfluss der Zusammensetzung auf die Struktur der Gele. Ohne Harnstoff bilden sich dicht gepackte Agglomerate, die keine Oberflächenporosität besitzen (Abb. 7.23, Bild unten). Bei höheren Harnstoffgehalten ($R_U > 1.5$) ändert sich die Struktur der Gele, und eine gewisse Porosität ist zu erkennen (Abb. 7.23 Bild oben). Neben dem katalytischen Effekt scheint Harnstoff auch für die Struktureigenschaften der Gele verantwortlich zu sein.

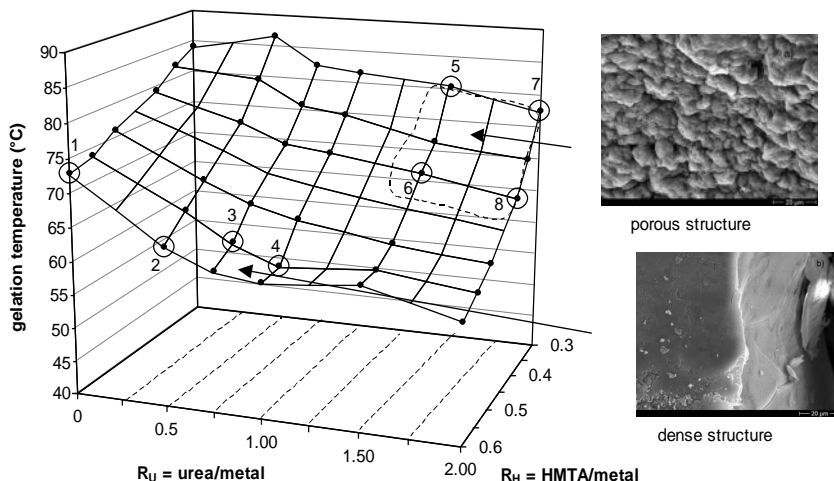


Abb. 7.23: Gelierungstemperaturen für verschiedene Lösungsgemische und resultierende Strukturen der Gele. Die Nummerierung bezieht sich auf die Zusammensetzungen zur Herstellung von Kernen: 1-4 dichte Strukturen, 5-8 poröse Strukturen (vergleiche Tab. 7.4).

7.3.4 Das thermische- und Kristallisationsverhalten der Kerne

Anschließend wurden Kerne aus Gießlösungen gemäß den in Abb. 7.23 gezeigten Zusammensetzungen hergestellt (Proben 1-8) und mit TG-DSC analysiert. Die mechanische Stabilität der Kerne war signifikant von der Harnstoffkonzentration abhängig. Kerne, die ohne Harnstoff hergestellt wurden, zerbrachen bereits nach dem Trocknen bei 110 °C. Abb. 7.24 zeigt die thermische Analyse der Kerne ohne Harnstoffzusatz. Zwischen 25 bis 350 °C findet eine endotherme Massenabnahme mit einem Gewichtsverlust von 24,7% statt. Zwei exotherme Peaks werden bei 405 und 452 °C mit Enthalpien von 24 J/g bzw. 22 J/g beobachtet. Das thermische Verhalten in Gegenwart von Harnstoff ist exemplarisch in Abb. 7.25 dargestellt, und die Tab. 7.4 fasst detailliert die TG-DSC Analysen der Proben 2-8 zusammen. Auch bei diesen Proben beobachtet man eine signifikante Massenabnahme zwischen 25 °C und der Temperatur T_1 sowie einen starken exothermen Peak mit einem Maximum in T_2 assoziiert. Einen kleineren exothermen Peak beobachtet man noch zusätzlich bei der Temperatur T_3 .

Tab. 7.4: Ergebnisse der thermischen Analyse von Kernen, die aus Lösungen mit 76 mol% Zr, 14 mol% Y, 10 mol% Ce unter Berücksichtigung des Einflusses von R_U und R_H hergestellt wurden.

Probe	R_U	R_H	Massenverlust Gesamt (%)	T_1 (°C)	T_2 (°C)	T_3 (°C)	Q_1^b (J/g)	Q_2^c (J/g)	Massenverlust RT bis T_1 (%)
2	0,5	0,6	33,7	248	276	434	346	59	23,4
3	0,75	0,56	43,0	251	279	453	988	33	26,9
4	1,0	0,56	45,3	257	311	473	1408	11	25,8
5	1,5	0,3	33,7	247	268	449	511	47	20,9
6	1,5	0,4	37,0	249	288	466	986	46	21,7
7	2,0	0,3	30,7	236	281	458	502	62	18,7
8	2,0	0,4	37,8	247	286	460	921	54	21,3

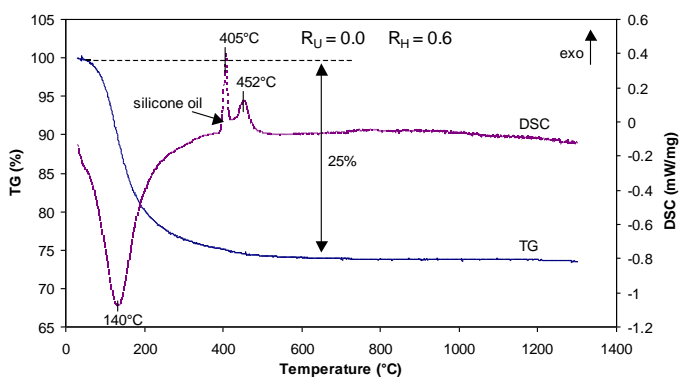


Abb. 7.24: TG-DSC Analyse von Kernen, die aus Lösungen mit 76 mol% Zr, 14 mol% Y, 10 mol% Ce hergestellt wurden. $R_U = 0,0$ (kein Harnstoff) und $R_H = 0,6$ (Probe 1).

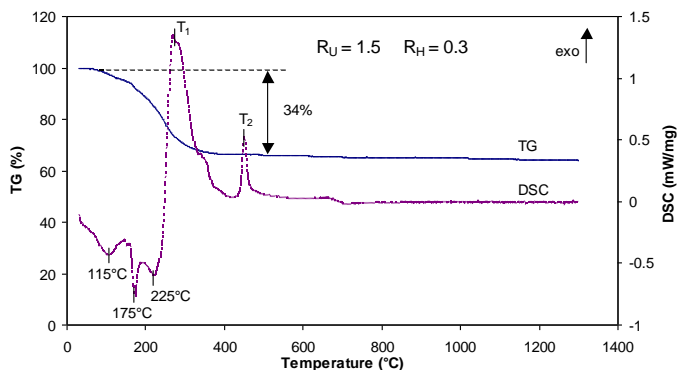


Abb. 7.25: TG-DSC Analyse von Kernen, die aus Lösungen mit 76 mol% Zr, 14 mol% Y, 10 mol% Ce hergestellt wurden. $R_U = 1,5$ und $R_H = 0,3$ (Probe 5, vgl. Tab. 7.4).

Um diese Effekte bei der thermischen Behandlung zu erklären, wurden ebenfalls TG-DSC Studien der Reinkomponenten HMTA (Abb. 7.26) und Harnstoff (Abb. 7.27) sowie eines Gemisches der beiden Additive (Abb. 7.28) durchgeführt. Dazu wurden die Substanzen (10 Gewichtsprozent) in inertem Aluminiumoxid als Matrix verdünnt. HMTA zeigt infolge der Sublimation und Zersetzung nur einen endothermen Peak bei 205 °C. Gemäß Beobachtungen von Gusev et al. werden dabei im wesentlichen Ammoniak und Methan und in geringeren Mengen auch Wasserstoff und Stickstoff freigesetzt [382].

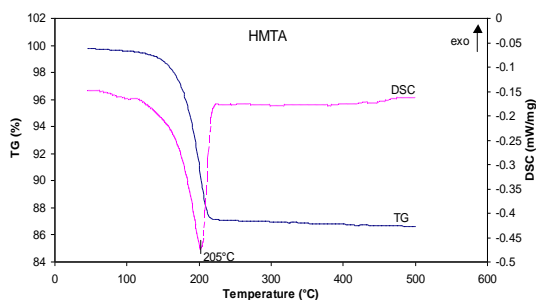


Abb. 7.26: Thermische Analyse von HMTA in Luft (~12 Gewichts% in Al_2O_3).

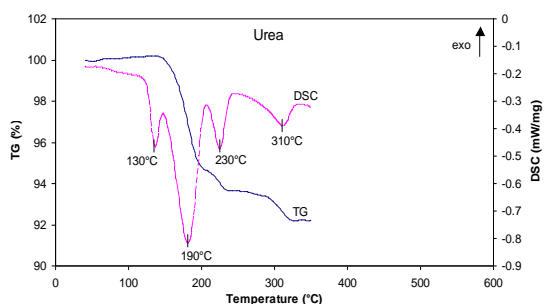


Abb. 7.27: Thermische Analyse von Harnstoff in Luft (~8 Gewichts% in Al_2O_3).

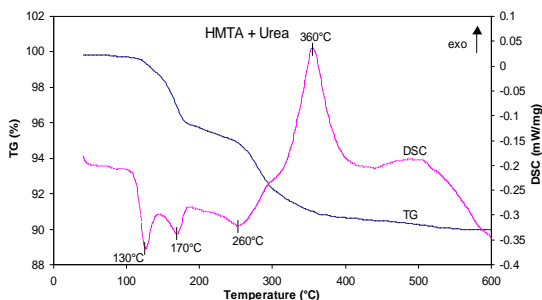
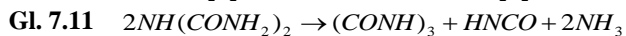
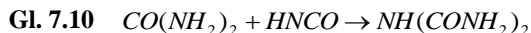
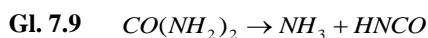


Abb. 7.28: Thermische Analyse einer 1:1 Mischung aus HMTA und Harnstoff in Luft (~5 Gewichts% Harnstoff bzw. HMTA in Al_2O_3).

Bei der thermischen Zersetzung von Harnstoff beobachtet man dagegen 4 endotherme Peaks, Nach dem Schmelzen bei 130 °C erfolgt eine Zersetzung in Cyansäure (HCNO) und NH_3 und bei 190 °C die Bildung von Biuret $\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$. Anschließend erfolgt eine Zersetzung des Biurets unter Bildung von Cyanursäure $(\text{CONH})_3$, Cyansäure und Ammoniak bei 230 °. Bei 310 °C erfolgt dann die Zersetzung von Cyanursäure, wie auch Studien in [383] zeigten; siehe Gl. 7.9 - Gl. 7.12:



Die Mischung aus HMTA und Harnstoff zeigt dagegen endotherme Peaks bei 130, 170, 260 °C, welche dem Schmelzen von Harnstoff und dessen Zersetzung zuzuordnen sind. Ein signifikanter exothermer Peak wird jedoch bei 360 °C beobachtet, der auf eine Reaktion zwischen den Zersetzungsprodukten des HMTA und Harnstoffs zurückzuführen ist. Es kann gefolgert werden, dass der erste endotherme Effekt auf die Entwässerung des Materials und die kleineren exothermen Effekte bei 452 °C (ohne Harnstoff) sowie bei Temperaturen T_3 (mit Harnstoff) auf die Kristallisation der Keramik zurückzuführen sind.

Die mit Hilfe der Kopräzipitation hergestellten Zr, Y, Ce-Keramiken (vergleiche Kapitel 7.2.) kristallisierten ebenfalls im Temperaturbereich zwischen 300 und 600 °C in eine kubisch flächenzentrierten Fluorit Struktur. Die starken exothermen Effekte die zwischen 250 und 400 °C in Anwesenheit von Harnstoff beobachtet werden, sind der Elimination der restlichen Zersetzungsprodukte aus HMTA und Harnstoff zuzuordnen. Nach Gl. 7.9 und Gl. 7.11 könnten auch noch Ammoniakreste freigesetzt werden. Der exotherme Effekt, der ohne Harnstoff bei 405 °C beobachtet wird, könnte noch auf die Zersetzung des in Spuren anhaftenden Silikonöls zurückzuführen sein.

Auf Basis der thermischen Analyse wurden die Kerne im DSC Ofen bei 200, 400, 600 und 1300 °C unter Luftatmosphäre kalziniert und anschließend mit der Röntgenbeugungsanalyse (XRD) charakterisiert. Wie man Abb. 7.29 entnehmen kann, sind die Kerne mit einer Zusammen-setzung von 76 mol% Zr, 14 mol% Y und 10 mol% Ce bis 200 °C röntgenamorph. Das Material beginnt bei 400 °C in eine Fluoritstruktur (FCC) zu kristallisieren. Dieses Verhalten wurde bei allen untersuchten Metall/Harnstoff/HMTA Zusammensetzungen beobachtet und ist der Mischkristallbildung ($\text{Zr}_{0.76}\text{Y}_{0.14}\text{Ce}_{0.10}\text{O}_{2-x}$) zuzuschreiben. Der Kristallisationsgrad beträgt bei 400 °C bereits 17% und bei 600 °C schon 34%. Im Vergleich dazu betrug er nur 20% (bei 600 °C) bei der Herstellung des gleichen Materials durch Kopräzipitation [353]. Diese Ergebnisse zeigen, dass eine vorzeitige Kristallisation aufgrund der freigesetzten Wärme aus der Zersetzung von HMTA und Harnstoff beobachtet wird. Daher ist der zweite exotherme Peak in Abb. 7.25 eher einem Phasenübergang vor der Rekristallisation zuzuordnen.

Abb. 7.30 zeigt, dass mit steigender Temperatur der Kristallisationsgrad zunimmt und sich die Gitterkonstante bei 1300 °C auf einen Wert von $5.1567 \pm 0.0032 \text{ \AA}$ stabilisiert, obwohl man nach dem Vegard'schen Gesetz einen Wert von 5.1685 \AA erwartet hätte. Die Abweichung lässt sich durch geringe Verluste während der Fabrikation erklären. In der Tat ergab die Analyse der Waschwässer mittels ICP-MS Verluste an Cer und Yttrium in der Größenordnung von jeweils 2.5%. Der Zirkoniumverlust hingegen betrug nur 0.3%.

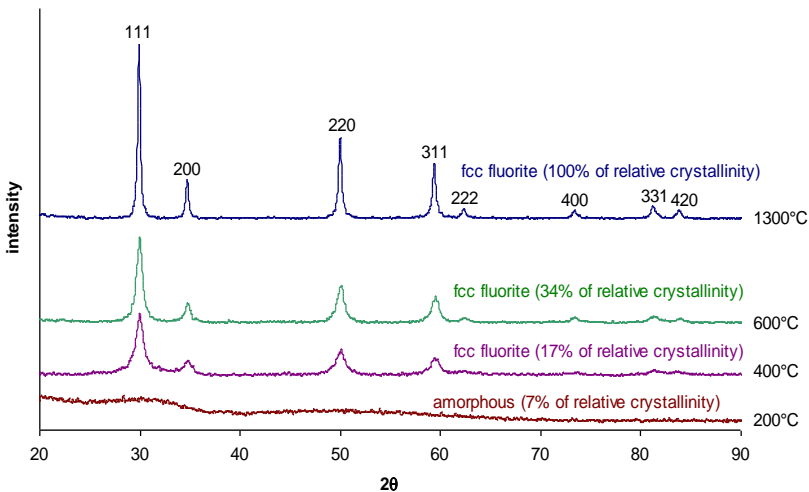


Abb. 7.29: Röntgenbeugungsanalyse von $\text{Zr}_{0.76}\text{Y}_{0.14}\text{Ce}_{0.10}\text{O}_{2-x}$ Kernen ($R_U = 2,0$ und $R_H = 0,3$) nach Kalzination bei verschiedenen Temperaturen (Messungen bei RT).

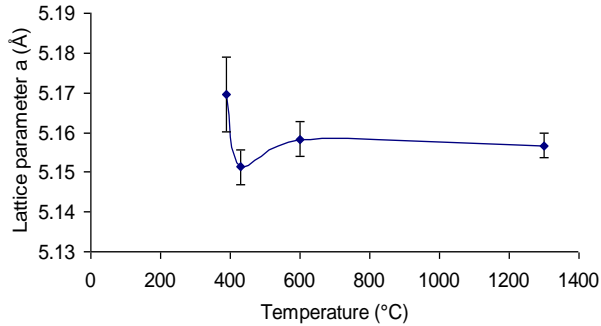


Abb. 7.30: Entwicklung der Gitterkonstanten von $Zr_{0.76}Y_{0.14}Ce_{0.10}O_{2-x}$ Kernen ($R_U = 2.0$ und $R_H = 0.3$) in Abhängigkeit von der Kalzinationstemperatur.

Die Struktur der Kerne ähnelt der der Gele (vergleiche Abb. 7.23). Glatte Oberflächenstrukturen wurden für $R_U < 1.0$ oder $R_H > 0.5$ beobachtet, während grobe Strukturen für $R_U > 1.5$ und $R_H < 0.4$ auftraten. Bei Kernen mit einer groben Struktur wurden keine Risse nach dem Trocknen bei 110 °C beobachtet (Abb. 7.31 links). Dies ist verständlich, weil die beim Trocknen freigesetzten Gase (im wesentlichen Wasser) besser aus einer groben Struktur entweichen können. Allerdings kam es auch bei diesen Kernen zu einer Rissbildung während der Kalzination bei 600 °C, obwohl zum Teil mit niedrigen Heizraten von 0.5 °C/min aufgeheizt wurde.

Die durch exotherme Reaktionen freigesetzten Gase aus Resten von Harnstoff und HMTA konnten offensichtlich nicht schnell genug aus der relativ porösen Struktur abgeführt werden. Daher sind weitere Optimierungen durchzuführen, um rissfreie Kerne zu synthetisieren. An dieser Stelle sei erwähnt, dass ohne Zugabe von Harnstoff die Kerne während der thermischen Behandlung zerbrachen. Offensichtlich ist Harnstoff auch für die mechanischen Eigenschaften verantwortlich.

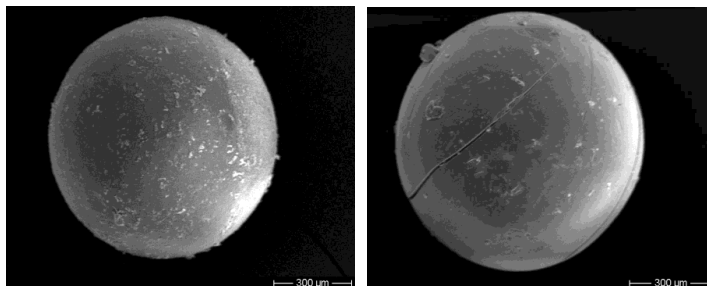


Abb. 7.31: REM Bilder von $Zr_{0.76}Y_{0.14}Ce_{0.10}O_{2-x}$ Kernen nach der Trocknung bis 110 °C.

7.3.5 Herstellung von Pellets

Mit Hilfe der Sol-Gel Technik können Kerne hergestellt werden, die direkt in Hüllrohre von heutigen Leistungreaktoren (z.B. LWR) eingesetzt werden können. Hierbei sollten allerdings intakte Kerne mit einer Schmierdichte von über 80% der theoretischen Dichte (TD) verwendet werden. Zwei Wege sind möglich, um dies zu realisieren: Zum einen können die Kerne direkt in Hüllrohre eingebracht werden, um eine dichte Kugelpackung zu erzielen. Zum anderen können die Kerne zu Pellets verpresst werden [384]. Der direkte Einsatz von Kernen als Brennstoff ist eine sehr innovative Methode und wird zurzeit im SPHEREPAC-Prozess untersucht [385].

Das Pellet Verfahren bietet gegenüber herkömmlichen pulvermetallurgischen Verfahren den Vorteil, dass weniger Staub gebildet wird, weil auf den erforderlichen Mahlschritt verzichtet werden kann. Pai et al. berichteten kürzlich über die Herstellung von (Th,U)O₂ Pellets mit Sinterdichten bis zu 97% TD, die mit Kernen aus einem internen Gelierungsprozess hergestellt wurden [386][387]. Diese Methode bietet weiterhin den Vorteil, dass auch Kerne mit Defekten eingesetzt werden können.

Dies wurde im Rahmen der Dissertation von Nabet untersucht [351]. Dazu wurden Zr_{0.76}Y_{0.14}Ce_{0.10}O_{2-x} Kerne aus einer Metallsalzlösung (0,8 mol/L Gesamt Zr+Y+Ce, R_U= 1,05, R_H= 1,20) hergestellt, die bei 600 °C Kalziniert und anschließend bei verschiedenen Drücken zu Pellets verpresst wurden. In Abb. 7.32 (links) ist ein Schlibbild eines Pellets dargestellt. Trotz eines Pressdrucks von 900 MPa ist die ursprüngliche Kernstruktur („Brombeerstruktur“) noch zu erkennen, die auf eine unvollständige Zerstörung der Kerne während des-Prozessvorganges hindeutet. Daher wurden einige Pellets gebrochen und anschließend erneut verpresst. Anschließend wurde bei 1600 °C gesintert. Man erkennt, dass nach dieser Kern- und Pelletbehandlung wesentlich dichtere Strukturen erzielt werden (Abb. 7.32 rechts).

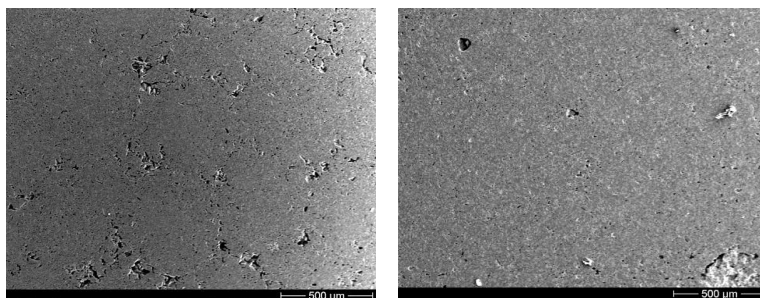


Abb. 7.32: REM Bilder von Pellets, die aus Zr_{0.76}Y_{0.14}Ce_{0.10}O_{2-x} Kernen nach einmaligem Pressen bei 900 MPa (links) und nach Brechen/Wiederpressen (rechts) hergestellt wurden.

In Abb. 7.33 sind die Ergebnisse der Dichtemessungen von Pellets dargestellt, die aus Kernen unterschiedlicher Herstellung stammen. Man erkennt, dass bei allen Proben die Dichten mit zunehmender Anzahl der Verdichtungen steigen. Es werden Dichten bis zu 86% der TD erzielt. Bei weiterer Optimierung der Kalzinierungs- und Sinterbedingungen sind auch hier noch höhere Dichten zu erwarten. Zu erwähnen ist auch, dass man mit Pellets, die ohne Harnstoff in der Ausgangslösung hergestellt wurden ($R_U=0$, $R_H=0,6$), nicht so hohe Dichten erzielt werden konnten.

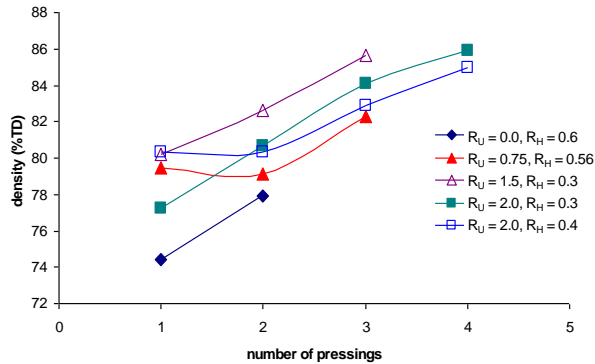


Abb. 7.33: Sinterdichten einiger ausgewählter $Zr_{0.76}Y_{0.14}Ce_{0.10}O_{2-x}$ Pellets, die aus Kernen verschiedener Lösungen hergestellt wurden, in Abhängigkeit von der Anzahl der Presszyklen.

7.4 Thoriumbasierte Keramiken

Aufgrund seiner einzigartigen thermischen, chemischen und nuklearen Eigenschaften scheint auch eine ThO₂-basierte Keramik besonders vielversprechend zur Actinidentransmutation und als Endlagermatrix zu sein. Aus der Waffenproduktion und der Kernenergienutzung sind weltweit große Mengen Plutonium angefallen (ca. 2.000 t). Bei einem Einsatz dieses Plutoniums als Uran-Plutonium-Mischoxid in Leichtwasserreaktoren wird wieder neues Plutonium (Plutonium der zweiten Generation) erzeugt. Um dies zu vermeiden, kann, wie entsprechende Untersuchungen im Institut gezeigt haben, das Plutonium in Kombination mit dem Brennstoff Thorium eingesetzt und effizient verbrannt werden, ohne das neues Pu entsteht.

Neben dem thermisch gut nutzbaren Plutonium sollen möglichst auch die Minoren Actiniden (MA) umgewandelt werden, um schließlich das Langzeitgefährdungspotential eines Endlagers deutlich zu reduzieren. Die Verwendung von Th/Pu-Mischoxid anstelle von U/Pu-Mischoxid in existierenden Leichtwasserreaktoren eröffnet die schnell realisierbare Möglichkeit, große Mengen vorhandenen Pu umzuwandeln, ohne dass neues Pu erbrütet wird. Hierzu ist im Wesentlichen eine Umstellung der Brennstoffbeschickung erforderlich, jedoch kein Neubau von Kernreaktoren. Die Forschungsarbeiten [23][24] haben verdeutlicht, dass der spezifische Pu-Umsatz eines Th/Pu-MOX beschickten LWR etwa doppelt so hoch ist, wie der eines U/Pu-MOX beschickten.

Darüber hinaus bieten die Th/Pu-Mischoxide wegen ihrer Auslaugbeständigkeit Vorzüge bei der direkten Endlagerung. Thorium kann im Gegensatz zu Uran nicht zu leichter löslichen Spezies oxidiert werden. Die kürzlich im Rahmen einer Dissertation durchgeführten Untersuchungen zum Endlagerverhalten von unbestrahlten ThO₂, (Th_{0,906},U_{0,094})O₂, Th_{0,834},U_{0,166})O₂ sowie UO₂-Brennstoffen zeigten, dass die auf Thoriumdioxid basierten Brennstoffkerne eine hohe Stabilität aufweisen. Die Auflösungsraten waren mehrere Größenordnungen geringer als die der UO₂-Brennstoffkerne [388].

Von den für den Reaktoreinsatz in Frage kommenden Verbindungen ist das ThO₂ am genauesten untersucht. Es besitzt die gleiche Struktur (kubisch flächenzentriert FCC, CaF₂-Gitter,) wie die anderen Actinidenoxide. Es ist das stabilste bekannte Oxid mit dem höchsten jemals für ein Oxid gemessenen Schmelzpunkt von 3.390 °C. Es verhält sich sehr ähnlich wie das UO₂ (vergleiche Tab. 7.5).

Zudem ist bereits belegt, dass der (Th, Pu)O₂ Brennstoff deutlich weniger Spaltstoff in ein Endlager verbringt als uranbasierter Mischoxidbrennstoff und somit die Proliferationssicherheit erhöht [23][24].

Tab. 7.5: Vergleich der Materialkennwerte von ThO₂ mit UO₂ [23].

Parameter	Einheit	UO ₂	ThO ₂
Schmelzpunkt	K	3.134	3.663
Dichte bei 298 K	g/cm ³	10,96	10,00
Wärmeleitfähigkeit bei 1000K	W/(cm·K)	0,02	0,03
Thermische Dehnung	10 ⁻⁵ /K	10,1	9,32
Spezifische Wärmekapazität	J/(kg·K)	272	293

7.4.1 Herstellung von thoriumbasierten Pulver und Pellets

Die Herstellung von thoriumbasierten Pellets, Kernen oder „coated particles“ ist hinreichend untersucht worden. Neben dem Sol-Gel Verfahren und der Kopräzipitation ist auch das konventionelle Pulver-Pellet-Verfahren für die Refabrikation geeignet [342]. Beim Pulver-Pellet-Verfahren werden die Schwermetalloxide in Pulverform gemischt und nach dem Kaltpressen gesintert. Das Sol-Gel Verfahren ist wie bereits oben beschrieben insbesondere für die Herstellung von HTR-Brennstoffen geeignet.

Für die Herstellung von ThO₂-PuO₂ Brennstoff ist im Rahmen der Doktorarbeit von Barrier die Kopräzipitation näher untersucht worden, wobei das PuO₂ durch das materialtechnisch sehr verwandte Ce ersetzt wurde [350] [MOD 76-MOD 78]. Das ThO₂-PuO₂ System ist in der Literatur ausführlich beschrieben worden. Es liegt jedoch noch ein Mangel an quantitativen Daten zum thermischen und Kristallisationsverhalten der Pulver in Abhängigkeit von der Zusammensetzung (Gehalt an Ce) sowie der Kalzinierungstemperatur vor. Obwohl die Kopräzipitation zu den simpelsten Syntheserouten gehört, neigen die Pulver nach der Trocknung zur Aggregatbildung. Deshalb sind in der Regel weitere Mahlschritte notwendig, um die Sinterfähigkeit der Pulver zu erhöhen.

Das Ziel der im Folgenden beschriebenen Untersuchungen war:

1. Den Einfluss des Cergehalts als Pu-Simulat auf die Matrixeigenschaften zu studieren,
2. Die Herstellung von homogenen Th basierten Keramiken mittels Kopräzipitation und anschließender Kalzination, ohne zusätzlichen Mahlschritt.

Das Fließschema der Fabrikation der (Th, Ce)O₂ Keramiken ist in Abb. 7.34 dargestellt. Es besteht aus der Kopräzipitation der Elementhydroxide, dem Waschen der Niederschläge und anschließendem Trocknen bei 110 °C. Danach wurden die Pulver kalziniert und zu Grünlingen gepresst. Nach dem Brechen der Grünlinge wurde zweimal nachgepresst. Anschließend wurde an der Luft bei 1600 °C gesintert. ThO₂, CeO₂ und (Th, Ce)O₂ Pulver mit 5, 10, 15, 20, 25, 50 und 75% CeO₂ wurden hergestellt, wobei Th(NO₃)₄·5H₂O und Ce(NO₃)₃·6H₂O als Ausgangssubstanzen dienten.

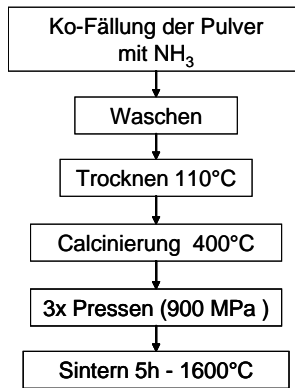


Abb. 7.34: Fließbild zur Herstellung der $(\text{Th,Ce})\text{O}_2$ Pulver und Pellets mit Hilfe der Kopräzipitation.

7.4.2 Kinetik der Kopräzipitation

Die Kopräzipitationskinetik eines $(\text{Th}_{0,5}\text{Ce}_{0,5})\text{O}_2$ Pulver ist ebenfalls studiert worden (vgl. Kapitel 7.2.2). Abb. 7.35 zeigt den zeitlichen Verlauf der Th- und Ce-Konzentrationen und der zugehörigen pH Entwicklung. Es ist zu erkennen, dass die Ausfällung beider Metalle gleichzeitig bei einem pH-Wert von 4 beginnt. Allerdings fällt das Thoriumhydroxid in einem relativ engen pH-Bereich von ca. 4 - 5,5 aus, während das Ceriumhydroxid in einem deutlich breiteren pH-Bereich ausfällt (4-9). Offensichtlich ist dies auf die zwei vorliegenden Oxidationsstufen des Cers (+III, +IV) zurückzuführen [389]. Nach dem Waschen und Trocknen der Pulver ist davon auszugehen, dass diese aus einem Gemisch von reinem CeO_2 , ThO_2 sowie $(\text{Th,Ce})\text{O}_2$ Pulvern bestehen.

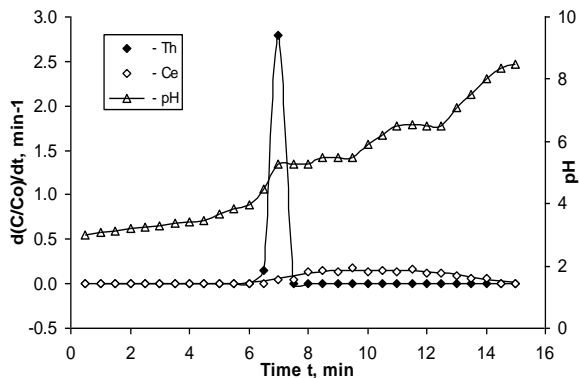


Abb. 7.35: Kopräzipitationskinetik von $(\text{Th}_{0,5}\text{Ce}_{0,5})\text{O}_2$.

7.4.3 Das thermische- und Kristallisationsverhalten der (Th, Ce)O₂ Pulver

Das thermische Verhalten der Pulver ist mit Hilfe der TG-DSC unter Luftatmosphäre bis 1300 °C untersucht worden. Details dieser Untersuchungen sind in [MOD 76] veröffentlicht worden. Alle Pulver (ThO₂ bzw. (Th,Ce)O₂) zeigten ein qualitativ ähnliches thermisches Verhalten. Exemplarisch sind die Ergebnisse in Abb. 7.36 für reines ThO₂ Pulver dargestellt.

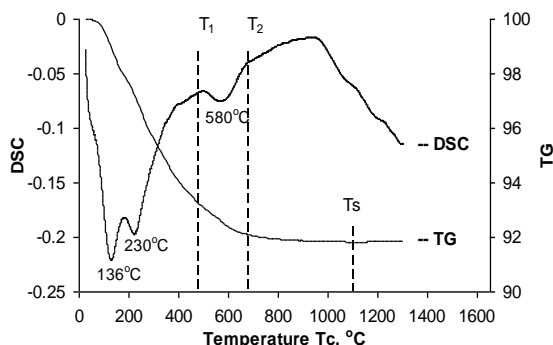


Abb. 7.36: Thermische Analyse von getrocknetem ThO₂.

Das getrocknete Thoriumhydroxid Pulver erleidet zwischen 25 bis 700 °C einen signifikanten Gewichtsverlust von etwa 8%, der von einer Wärmeaufnahme für die Freisetzung von Hydratwasser und Verunreinigungen begleitet wird. Die endothermen Peaks bei 136 und 580 °C sind der Hydroxidzerersetzung [390] und der Peak bei 230 °C der thermischen Zersetzung des NH₄NO₃ zuzuordnen. Die Temperaturen T₁ und T₂ repräsentieren den Beginn und das Ende des letzten endothermen Peaks (Abb. 7.36). Bei höheren Temperaturen werden keine weiteren thermischen Effekte beobachtet. Zwischen 700 und 1.100 °C beobachtet man einen weiteren geringen Gewichtsverlust (0.24%), der durch weitere Abspaltung der OH-Gruppen aus der Kristallstruktur bedingt ist. Nach Erreichen der Temperatur T_S = 1100 °C bleibt das Gewicht konstant.

Im Folgenden wird die nach der Methode von Aronne et al. [391] ermittelte Temperatur T_S, als die Bildungstemperatur stabiler Mischkristalle (engl., solid solution) definiert. Der Einfluss der Ceriumoxidzugabe ist auch studiert worden. Die Ergebnisse zeigten keine signifikante Änderung der charakteristischen Temperaturen T₁, T₂ und T_S mit zunehmender CeO₂ Konzentration. Details dieser Studien sind in [MOD 78] aufgeführt. Auf Basis der thermischen Analyse wurden die Pulver im DSC-Ofen zwischen 110 und 1.600 °C unter Luftatmosphäre kalziniert und anschließend mit der Röntgenbeugungsanalyse analysiert. Nach dem Trocknen kristallisieren alle Pulver in ein kubisch flächenzentriertes Gitter mit Fluorit Struktur, wobei der Kristallisationsgrad signifikant von der Kalzinierungstemperatur T_C abhängt (Abb. 7.37).

Wie bereits im Kapitel 7.2.3 beschrieben, wurde auch hier eine detaillierte Auswertung der Röntgendiffraktogramme durchgeführt. Weitere Details und eine ausführliche Diskussion der Ergebnisse dieser komplexen Studie findet man in Bukaemskiy et al. [MOD 78].

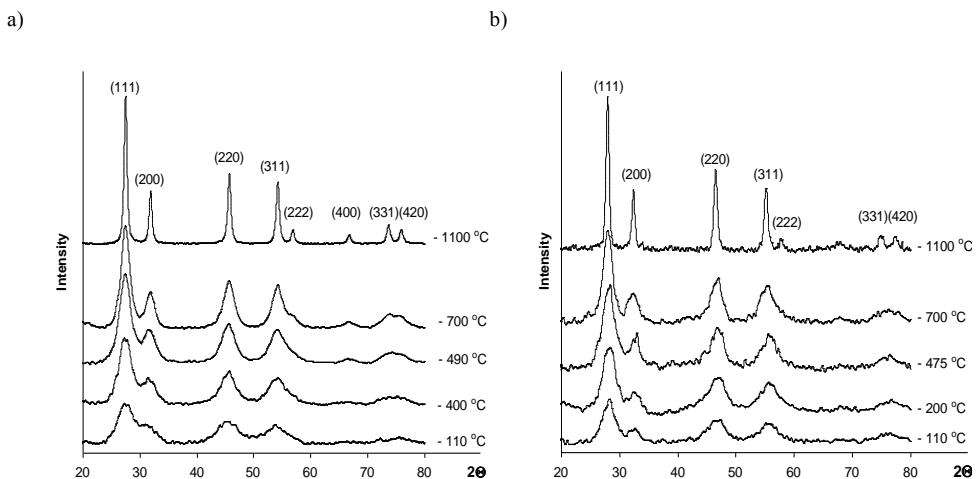


Abb. 7.37: Röntgendiffraktogramme von a) ThO₂ und b) (Th_{0.5}Ce_{0.5})O₂ nach verschiedenen Kalzinierungstemperaturen.

Die Gitterkonstanten der reinen Komponenten ThO₂ und CeO₂ wurde zum Vergleich für verschiedene Temperaturen bestimmt. Die Ergebnisse für ThO₂ (gefüllte schwarze Quadrate ■) und CeO₂ (gefüllte schwarze Rhomben, ◆) sind in den Abb. 7.38 c, f und i gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die Gitterkonstanten langsam mit zunehmender Temperatur abnehmen. Bei Temperaturen > 1110 °C korrelieren die Werte mit den Referenzwerten der wohlbekannten Oxide, ThO₂ – $a = 5.594 \text{ \AA}$ ($a = 5.597 \text{ \AA}$ [392]) und für CeO₂ – $a = 5.410 \text{ \AA}$ ($a = 5.411 \text{ \AA}$ [393]).

Die (Th,Ce)O₂ Pulver kristallisieren direkt nach dem Trocknen in eine kubische FCC-Struktur. Für Kalzinierungstemperaturen zwischen 110 und 700 °C zeigen die einzelnen Reflexe eine komplexe Struktur, die mit Hilfe einer Summe von drei Gaußkurven angepasst werden können. Dies ist veranschaulicht in Abb. 7.38a für das System (Th_{0.75}Ce_{0.25})O₂, in Abb. 7.38d für (Th_{0.5}Ce_{0.5})O₂ und in Abb. 7.38g, h für das System (Th_{0.25}Ce_{0.75})O₂. Die drei Gaußfunktionen unterscheiden sich in ihrer Intensität, Position und Breite. Bei einer konstanten Temperatur T_C sinkt die Intensität des ersten Peaks mit zunehmender CeO₂ Konzentration, wohingegen die des dritten zunimmt. Für alle Pulver wurden die Gitterkonstanten aus der Serie der drei Gaußfunktionen bei verschiedenen Kalzinierungstemperaturen berechnet. Die Ergebnisse sind auch in Abb. 7.38 dargestellt und zeigen, dass die verschiedenen Pulver, hier (Th_{0.75}Ce_{0.25})O₂ in c, (Th_{0.5}Ce_{0.5})O₂ in f und (Th_{0.25}Ce_{0.75})O₂ in i nach der Synthese, Trocknung und anschließenden Kalzinierung bis 700 °C aus einer Mischung von reinem ThO₂, CeO₂ und einem Mischkristall (Th,Ce)O₂* zusammengesetzt sind.

Erst nach der Sinterung der Pulver bei 1100 °C (Ts) und höheren Temperaturen zeigen alle Pulver eine homogene Mischkristallbildung mit einer molaren Zusammensetzung, die jener der Ausgangsstoffe entspricht. In Abhängigkeit vom Cer-Gehalt bewirkt der Einbau von Cer in das Mischkristall eine Gitterverzerrung gemäß der Vegard'schen Regel und die Werte stimmen gut mit Referenzdaten in [394][395] überein: $a, \text{\AA} = -1.84 \cdot 10^{-3} \cdot C_{Ce} + 5.594$

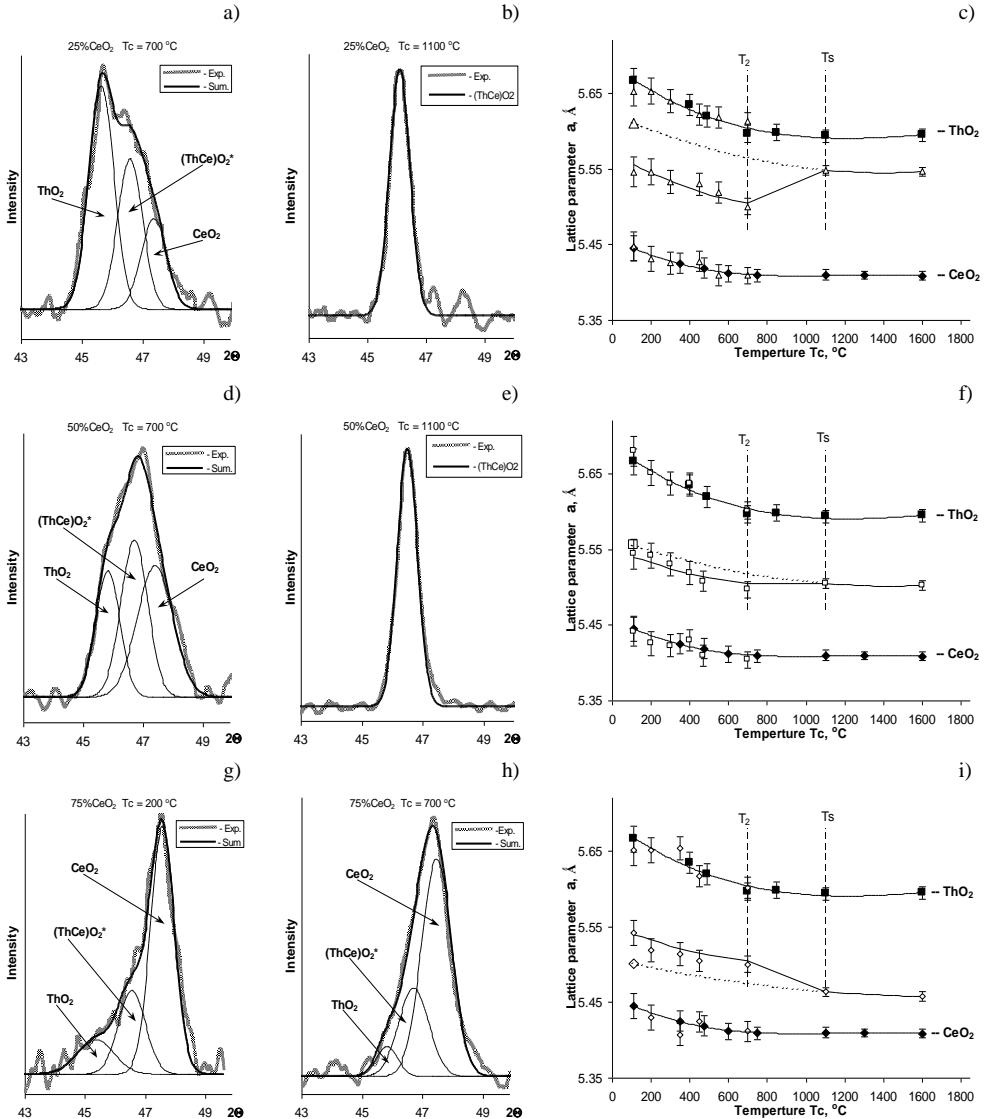


Abb. 7.38: Ausschnitte der Diffraktogramme und Gaußsche Fitfunktionen der Pulver (a, b, c) $(\text{Th}_{0.75}\text{Ce}_{0.25})\text{O}_2$, (d, e, f) $(\text{Th}_{0.5}\text{Ce}_{0.5})\text{O}_2$ und (g, h, i) $(\text{Th}_{0.25}\text{Ce}_{0.75})\text{O}_2$ und Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur. (■ – ThO_2 ; ◆ – CeO_2 ; Δ – $(\text{Th}_{0.75}\text{Ce}_{0.25})\text{O}_2$, □ – $(\text{Th}_{0.5}\text{Ce}_{0.5})\text{O}_2$, ◇ – $(\text{Th}_{0.25}\text{Ce}_{0.75})\text{O}_2$).

7.4.4 Das Sinterverhalten der Pulver

Es wurden $(\text{Th,Ce})\text{O}_2$ Pellets mit CeO_2 -Konzentrationen bis 25% hergestellt. Nach der Kalzinierung bei $400\text{ }^\circ\text{C}$ (5h) wurden die Pulver dreimal bei 890 MPa gepresst, um die Agglomerate zu brechen. Anschließend wurden die Pellets bei $1600\text{ }^\circ\text{C}$ (5h) gesintert. Abb. 7.39 zeigt die relativen Sinterdichten in Abhängigkeit von den CeO_2 -Konzentrationen. Für reines ThO_2 und das mit 5% CeO_2 beladene werden Dichten von 94% TD und bei höheren Beladungen (10 – 25%) sogar Dichten von 98% TD erzielt. Offensichtlich erhöht die Zugabe von CeO_2 die Sinterfähigkeit der Pulver. Dies steht auch im Einklang mit Beobachtungen von Pinheiro et al. [396]. Ähnliche Ergebnisse wurden auch beim Einbau von Plutonium erzielt [397][398].

Im Rahmen des EU Thorium Cycle Projekts wurden ThO_2 und $(\text{Th,Pu})\text{O}_2$ Pellets über den Sol-Gel Weg für Bestrahlungsversuche im Hochflussreaktor in Petten hergestellt. Wie in der Studie mit CeO_2 hatten die Pellets mit 11% Pu eine höhere Dichte (96,5% TD) im Vergleich zu reinem ThO_2 (95,3% TD) [399].

Alternativ wurden in der vorliegenden Arbeit die Pulver nach der Kalzination in Aceton gemahlen und anschließend vor dem Sintern bei $1600\text{ }^\circ\text{C}$ noch dreimal gepresst. Für reines ThO_2 beobachtet wird eine deutliche Zunahme der relativen Dichte auf 96% TD beobachtet. Signifikant ist wiederum der Dichtezuwachs mit zunehmender CeO_2 Konzentration. Bereits bei Dotierung mit 10% CeO_2 werden Dichten von über 99% der theoretischen Dichte erzielt (siehe Abb. 7.39, \diamond ground). Abb. 7.40 zeigt ein typisches Gefügebild eines gesinterten $(\text{Th}_{0,90}\text{Ce}_{0,10})\text{O}_2$ Pellets. Es ist ein homogener Gefügebau mit ungleich geformten Körnern mit einem Durchmesser von bis zu $8\mu\text{m}$ erkennbar. Die Durchschnittskorngröße beträgt etwa $2,4\mu\text{m}$.

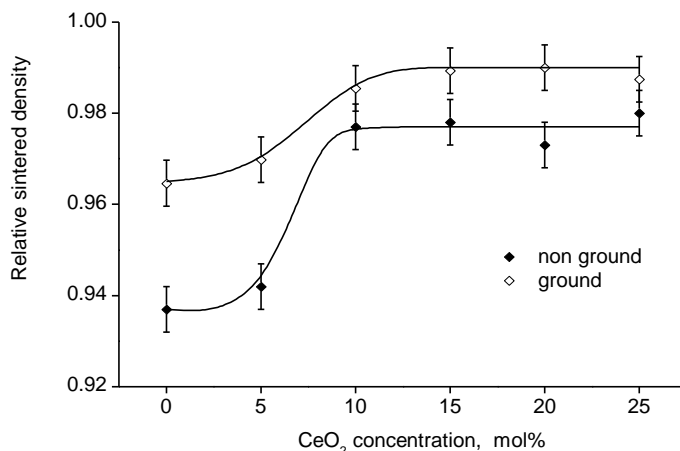


Abb. 7.39: Relative Sinterdichten von $(\text{Th,Ce})\text{O}_2$ Pellets.

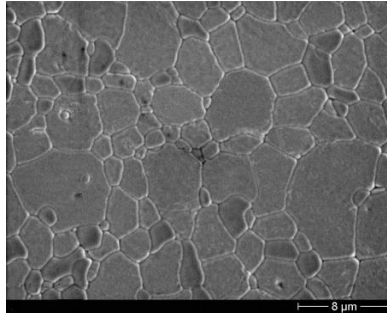


Abb. 7.40: REM Aufnahme eines bei 1600 °C gesinterten $(\text{Th}_{0,90}\text{Ce}_{0,10})\text{O}_2$ Pellets.

Abb. 7.41 zeigt den Einfluss der CeO_2 Konzentration auf die Vickershärte H_V und der Bruchzähigkeit K_{IC} . Wie in [395] beschrieben weisen ThO_2 Pellets mit einer Dichte von 95% eine Vickershärte von 7 GPa auf. Eine Keramik aus CeO_2 mit einer Dichte von 94% TD verfügt hingegen nur über eine Härte von 3.9 GPa [400]. Da beide Systeme eine ähnliche Kristallstruktur besitzen, kann eine Abnahme der mechanischen Stabilität mit zunehmender CeO_2 Zugabe erwartet werden. Auch der Einbau von Pu bewirkt nach [401] eine Abnahme der Mikrohärtigkeit. Die Vickershärte der Pellets steigt hier jedoch mit zunehmender CeO_2 Konzentration von 8.6 auf 9.3 GPa und korreliert mit der Dichtezunahme.

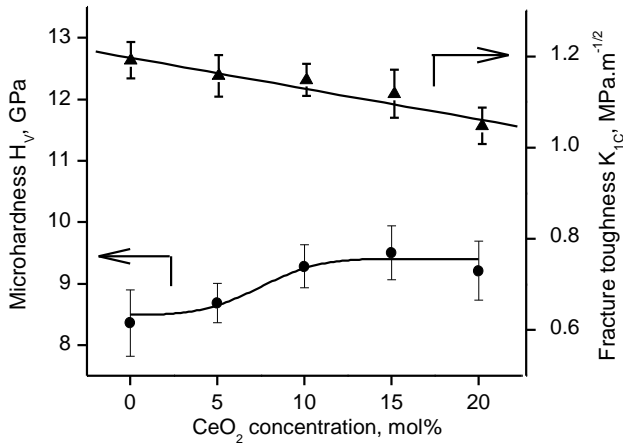


Abb. 7.41: Der Einfluss der CeO_2 -Konzentration auf die Vickershärte und Bruchzähigkeit der $(\text{Th,Ce})\text{O}_2$ Keramiken.

7.5 Zusammenfassung und Ausblick

Die Konversion der Actiniden aus einer wässrigen Actinidenlösung (Produkt nach Partitioning) in z.B. eine oxidische feste Form (Pulver oder Kerne), aus der anschließend je nach Strategie (GenIV, ADS) ein innovativer Brennstoff wieder hergestellt werden soll, stellt eine große Herausforderung dar, um den Brennstoffkreislauf wieder zu schließen [402][403]. Wie bereits mehrfach in dieser Arbeit geschildert, wird das Langzeitgefährdungspotential der hochradioaktiven Abfälle durch die enthaltenen Transuranelemente (Np, Pu, Am, Cm) bestimmt, wobei Plutonium mit einem Massenanteil von 90% das dominierende Nuklid darstellt. Durch Transmutation sollen diese Elemente möglichst effizient umgesetzt werden. Dies erfordert einen Brennstoff der das Erbrüten zusätzlichen Plutoniums und Minorer Actiniden vermeidet bzw. stark reduziert. Außerdem sollte der Brennstoff auch für die direkte Endlagerung geeignet sein (z.B. nach einem sehr hohen Abbrand), falls eine Multi-Rezyklierungsstrategie in Zukunft nicht favorisiert wird. Inert-Matrix-Fuels (IMF) spielen dabei eine besondere Rolle, um einen höheren Abbrand der Transuranelemente zu erzielen, als dies mit herkömmlichen Uran- bzw. Plutonium/Uran-Mischoxiden (MOX) der Fall ist. Vor diesem Hintergrund war die Motivation dieser Arbeit nach einer stabilen Wirtsmatrix zu suchen, die eine beträchtliche Menge an Actiniden einbinden kann. Hierbei ergab das Literaturstudium, dass Yttrium-Stabilisiertes Zirkonoxid (YSZ) und Thoriumoxid sehr vielversprechende Matrices sowohl für die Transmutation (P&T) als auch für die Endlagerung (P&C) sind.

In diesem Kapitel sind die Kopräzipitation und das Sol-Gel-Verfahren als Konversionsmethoden näher auf ihre Eignung zur Herstellung actinidenhaltiger Brennstoffe untersucht worden. Beide Methoden haben den Vorteil, dass von wässrigen Lösungen ausgegangen wird, die typischerweise nach einem Separationsverfahren anfallen. Hinzu kommt, dass mit Hilfe der nasschemischen Verfahren definierte Actinidenprodukte mit nahezu jeder Zusammensetzung erzeugt werden können. Diese Verfahren sind besonders attraktiv, weil bei den wesentlichen Verfahrensabläufen die Bildung von Stäuben ausgeschlossen werden kann. Zudem erlauben die Sol-Gel-Verfahren eine einfache, kontinuierliche und weitgehend automatisierte Prozessführung und sind deshalb für die Verarbeitung von hochradioaktiven Prozesslösungen von großem Vorteil. Um die-*Prozessparameter* zu studieren, wurde Cer als inaktives Simulat für Plutonium gewählt, weil dieses Element ähnliche chemische und physikalische Eigenschaften besitzt. Es wurden YSZ- und ThO₂-CeO₂-Pulver sowie YSZ-CeO₂-Kerne mit variablem Ceroxidgehalt synthetisiert. Die Systeme wurden zunächst charakterisiert, indem das thermische und das Kristallisationsverhalten der Pulver und Kerne in Abhängigkeit vom Ceroxidgehalt untersucht wurden. Beide Systeme (Zr- und Th-basiert) kristallisieren bei hohen Temperaturen ($T > 1.300\text{ °C}$) in einer stabilen Mischkristall-Fluoritstruktur ohne offensichtliche Entmischung von Ceroxid. Hierbei erfolgte der Einbau von Ceroxid gemäß der Vegardschen Regel.

Anschließend wurde das Press- und Sinterverhalten der Pulver und Kerne detailliert untersucht und in Optimierungsversuchen konnten die Parameter (Kalzination, Pressdruck, Sinterbedingungen) definiert werden, sodass Keramiken mit hohen Dichten bis zu 98% der theoretischen Dichten erzielt wurden. Die Charakterisierung der Grünlinge und Endprodukte erfolgte im Wesentlichen durch optische Mikroskopie, Dilatometrie, Röntgenbeugung und REM-EDX. Die hier untersuchten Systeme zeigten eine homogene Porenverteilung, ein gut ausgebildetes Gefüge, sowie gute mechanische Eigenschaften. Die Untersuchungen zeigten auch, dass die Materialeigenschaften signifikant von der Ceroxidbeladung abhängig sind. Bei Konzentrationen unter 25% werden die Eigenschaften des Materials im Wesentlichen von der Wirtsmatrix bestimmt.

Zusammenfassend soll nun, noch kurz auf zukünftige F&E-Arbeiten eingegangen werden, die im Rahmen von internationalen Vorhaben noch auf dem Gebiet der Konversion und Refabrikation erforderlich sind. Zurzeit werden international verschiedene P&T-Brennstoffkreislaufkonzepte studiert, die zusammenfassend in Abb. 7.42 dargestellt sind. Die Abtrennung von Uran und Pu und die Refabrikation von MOX-Brennstoff ist Stand der heutigen Technik. Bei den fortschrittlichen Brennstoffkreisläufen und nuklearen Systemen unterscheidet man die homogene und die heterogene Rezyklierung [342]. Bei der so genannten homogenen Rezyklierung, die vornehmlich in schnellen Reaktoren der vierten Generation (GEN IV) geplant ist, werden dem uranbasierten Brennstoff auch geringe Anteile von Minoren Actiniden (2 bis 5%) beigemischt, sodass sich das Verhalten des Brennstoffes unter Berücksichtigung der Sicherheitsaspekte nicht wesentlich vom Standardbrennstoff unterscheidet.

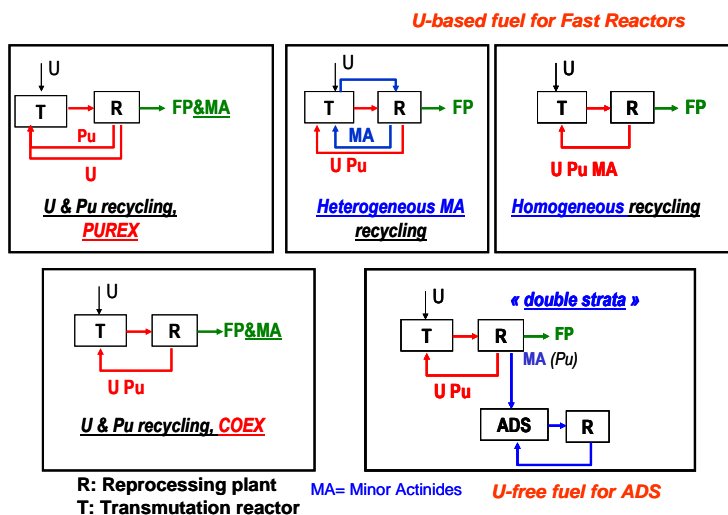


Abb. 7.42: Brennstoffkreislaufkonzepte zur Rezyklierung von Actiniden.

Die Anwesenheit der MA (z.B. ^{241}Am und ^{244}Cm) wird wegen der dann weit erhöhten Gamma- und Neutronendosis, sowie der damit verbundenen Wärmeleistung, zu enormen Problemen bei der Herstellung des frischen Brennstoffes führen [174]. Diese sind noch nicht gelöst und es bedarf intensiver F&E-Arbeiten zur Herstellung und Handhabung dieser Brennstoffe. Die heterogene Rezyklierung der MA ist der homogenen mit ihren Vorteilen und Nachteilen gegenüberzustellen. Hierbei soll konventioneller Brennstoff (z.B. MOX) der Hauptbrennstoff sein und die Transmutation der MA soll in den Randzonen eines schnellen Reaktorkerns erfolgen.

Die Transmutationstargets mit deutlich höherem MA Anteil (bis zu 30%) könnten in kleineren technischen Einrichtungen hinter schwerer Abschirmung hergestellt werden. Wie bereits oben erwähnt eignen sich hier Verfahren (z.B. Sol-Gel) die automatisiert betrieben werden können. Die Sol-Gel-Verfahren sind jedoch bisher nur zur Verarbeitung von vier - und sechswertigen Actiniden (Th, Pu, U) sowie deren Gemischen intensiv erforscht worden. Aufgrund der besonderen Chemie der dreiwertigen Actiniden und der damit verbundenen Hydrolyseeigenschaften ist die Herstellung von stabilen Solen, die für die anschließende Vergießung zu stabilen Partikeln nötig sind, sehr anspruchsvoll und bedarf weiterer Untersuchungen.

Weiterhin sind auch andere innovative Verfahren (z.B. Imprägnierung, Denitrierung, Harzverfahren, Vipac, Spherepac etc.) vorgeschlagen worden, die noch intensiv auf ihre Einsatzfähigkeit zu erforschen sind [404]-[407]. Beim Double-Strata-Konzept wird eine ähnliche Strategie verfolgt [408]. Diese besteht aus einem kommerziellen Reaktorpark zur Energieerzeugung und Pu-Verbrennung (vergleiche Abb. 7.42). Der in den thermischen Reaktoren anfallende, abgebrannte Brennstoff wird anschließend wiederaufgearbeitet und die abgetrennten Minoren Actiniden werden einem Beschleuniger getriebenen System zur Transmutation zugeführt. Aufgrund höherer Abbrandraten als in kritischen schnellen Reaktoren können auch höhere MA-Konzentrationen in bevorzugt inerten Materialien eingesetzt werden [342]. In den verschiedenen EU-Projekten des 4. und 5. Rahmenprogramms wie z.B. FUTURE [409] und CONFIRM [410][411] sind eine Vielzahl von Mischkristall- und Kompositbrennstoffe (CERCER und CERMET) auf ihre Tauglichkeit zum Einsatz in ADS-Anlagen bewertet worden. Er wurde eine Rangliste vorgeschlagen, die nach folgenden Kriterien aufgestellt wurde:

1. Möglichkeit zur Fabrikation.
2. Möglichkeit zur Wiederaufarbeitung
3. Anfall an sekundärem Abfall.
4. Thermische Stabilität und Transmutationsverhalten.
5. Thermomechanisches Verhalten sowie neutronisches Verhalten unter Normal- und Störfallbedingungen.

Im abgelaufenen EUROTRANS-Vorhaben des sechsten Rahmenprogramms der EU [412] wurde vorzugsweise ein Kompositbrennstoff $(\text{Pu,Am})\text{O}_{2-x} - {}^{92}\text{Mo}$ (93% Anreicherung) für einen Einsatz in einer geplanten europäischen ADS-Demonstrationsanlage favorisiert. Dieser CERMET-Brennstoff erfüllt viele Kriterien, insbesondere sind die gute Fabrikation, eine einfache Wiederaufarbeitung sowie exzellente Sicherheitsreserven während des Einsatzes im Reaktor zu erwähnen [413]. Nachteilig sind die hohen Kosten der Anreicherung, sowie die spezifisch kleineren Transmutationsraten wegen der höheren Neutronenabsorptionsquerschnitte. Als alternatives Konzept wurde ein Keramik-Metall-Komposit der Zusammensetzung $(\text{Pu,Am})\text{O}_{2-x} - \text{MgO}$ (CERMET) vorgeschlagen [414][415].

Der Mischkristallbrennstoff $(\text{Pu,Am,Zr})\text{O}_{2-x}$, der auch als Referenz in dieser Arbeit untersucht wurde, wird gegenwärtig nicht mehr als Transmutationsbrennstoff favorisiert. Ein großer Nachteil ist, dass diese Brennstoffe nach ihrem Reaktoreinsatz nicht wiederaufgearbeitet werden können. Zr-basierte Materialien lassen sich mit den üblichen Reagenzien wie z.B. HNO_3 selbst in Gegenwart von HF nicht auflösen. Aufgrund der hervorragenden Materialeigenschaften wird allerdings empfohlen, weitere Methoden wie beispielsweise die pyrochemische Aufarbeitung (z.B. in der Salzschnmelze) auf ihre Eignung zu untersuchen. Insbesondere der Einfluss größerer Mengen an MA, der das Auflöseverhalten auch positiv beeinflussen könnte, ist noch zu untersuchen. Zusammenfassend sollte gesagt werden, dass die Herstellung der hier kurz vorgestellten innovativen Brennstoffe im industriellen Maßstab bislang nicht möglich ist.

Die hier beschriebenen europäischen Entwicklungen zur Fabrikation von Brennstoffen erfolgten im Wesentlichen im Institut für Transurane (Karlsruhe), sowie bei der CEA in Frankreich. In Europa gehören diese beiden Laboratorien zu den wenigen, die über entsprechende Einrichtungen (Heiße Zellen) zur Fabrikation MA haltiger Brennstoffe verfügen. Zu erwähnen sind auch die heißen Labore der ECN in Petten, Niederlande und im Paul Scherer Institut (PSI) in der Schweiz, die im Besonderen auch für Nachbestrahlungsuntersuchungen ausgestattet sind [342]. Bis zur Lizenzierung eines solchen Brennstoffs sind noch viele Erkenntnisse nötig, die nur nach intensiven Bestrahlungstests sowie anschließenden Nachbestrahlungsuntersuchungen erworben werden können.

Legt man die etwa 30 Jahre Entwicklungsarbeit für den in heutigen Leichtwasserreaktoren eingesetzten Oxidbrennstoff zugrunde, wird eine ähnliche Zeitspanne für die Entwicklung eines GenIV- bzw. ADS-Brennstoffes notwendig sein. Es sollte auch darauf hingewiesen werden, dass in den heutigen Reaktoren vornehmlich oxidische Brennstoffe eingesetzt werden. Für die zukünftigen Reaktorkonzepte sind auch Nitride, Carbide und sogar rein metallische Brennstoffe vorgeschlagen worden [416].

8 Fazit und Ausblick

Die künftige Rolle und Akzeptanz der Kernenergie wird einerseits durch den sicheren und wirtschaftlichen Betrieb existierender Anlagen und durch überzeugende Lösungen zur Entsorgung nuklearer Abfälle bestimmt. Der heute etablierte nukleare Brennstoffkreislauf basiert auf der Nutzung von uranbasierten Brennstoffen in Leichtwasserreaktoren. Hierbei entsteht infolge von Neutroneneinfangs- und Spaltreaktionen eine Vielzahl von radioaktiven Isotopen mit Halbwertszeiten zwischen Sekundenbruchteilen bis zu mehreren hunderttausend Jahren. Das Gefährdungspotential dieser Produkte basiert einerseits auf der großen Radiotoxizität, andererseits auf der guten Spaltbarkeit einiger Reststoffe (z.B. Plutonium), was den Missbrauch als Waffenmaterial ermöglicht (Proliferation).

Die Aufgabe der Entsorgung besteht nun im langfristig sicheren Abschluss dieser „Reststoffe“ von der Biosphäre über mehrere hunderttausend Jahre hinaus, ohne dass die radioaktiven Stoffe in unzulässigem Maße in den Biozyklus gelangen. In der Bundesrepublik Deutschland sollen dazu die schwach- und mittelradioaktiven Abfälle mit vernachlässigbarer Wärmeentwicklung in das ehemalige Eisenerzbergwerk Schacht Konrad eingebracht werden.

Für die Entsorgung von abgebrannten Brennelementen und von hochradioaktiven Abfällen aus der Wiederaufarbeitung wird ebenfalls die Endlagerung in tiefen geologischen Formationen angestrebt, wobei die Sicherheit für sehr lange Zeiträume (bis zu 1 Million Jahre) gewährleistet werden muss. Für die Langzeitsicherheit eines Endlagers stellen einige langlebige Spaltprodukte (z.B. ^{129}I) und die Actiniden (Plutonium, Americium, Curium, Neptunium) aufgrund ihrer langen Halbwertszeiten und hohen Radiotoxizität eine große Herausforderung dar.

Ein Erfolg versprechender Ansatz zur Entschärfung dieses teilweise stark kritisierten Entsorgungskonzeptes wäre eine Umwandlung dieser langlebigen Radionuklide in weniger problematische. Die Actiniden und langlebigen Spaltprodukte könnten durch Neutronenbeschuss in kurzlebige Radionuklide oder stabile Isotope umgewandelt werden. Durch diese sogenannte Transmutation verbleiben kurzlebige und sogar stabile Reaktionsprodukte, die nur für wenige tausend Jahre endgelagert werden müssten. Die Transmutation stellt zwar keine Alternative zur geologischen Endlagerung dar, aber eine vielversprechende Ergänzung, die das Freisetzungsrisko von langlebigen Radionukliden aus einem Endlager deutlich reduzieren würde. So soll zum einen das endzulagernde Abfallvolumen stark reduziert werden und zum anderen die langfristige Gefährdung über geologische Zeiträumen von bis zu mehreren 100.000 Jahren auf historische Zeitspannen von wenigen Jahrhunderten herabgesetzt werden, indem die Radiotoxizität reduziert wird. Der sichere Einschluss ließe sich vermutlich allein mit Hilfe technischer Barrieren absichern.

Wie im Kapitel 2.2 zum Gefährdungspotential radioaktiver Abfälle dargestellt, erfordert diese ambitionierte Entsorgungsstrategie neben einer vollständigen Abtrennung des Plutoniums, die bereits heutzutage Stand der Wiederaufarbeitungstechnologie ist, auch eine zusätzliche Abtrennung (Partitioning) der Minoren Actiniden und einiger langlebiger Spaltprodukte. Zum Partitioning sind in der vorliegenden Arbeit umfassende Untersuchungen durchgeführt worden, um die Minoren Actiniden mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion aus der hochradioaktiven Abfalllösung der Wiederaufarbeitung (PUREX-Raffinat) abzutrennen. Dabei standen die Entwicklung von hochselektiven Extraktionsmitteln, sowie die anschließende Prozessdemonstration im Vordergrund der experimentellen Untersuchungen.

Die Actiniden(III)/Lanthaniden(III)-Trennung stellt die größte Herausforderung beim Partitioning dar. Die Durchführbarkeit dieser schwierigen Trennung durch die Entwicklung eines neuen Extraktionsmittels stellte einen Meilenstein dar, der zu einem internationalen Durchbruch auf diesem Gebiet führte. Für ein besseres Prozessverständnis wurden auch Grundlagenuntersuchungen durchgeführt, um die Mechanismen dieser schwierigen Trennungen zu verstehen. Die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse haben dazu beigetragen, wichtige Impulse zur Trennchemie zu liefern, die bereits in die weltweit zunehmenden Aktivitäten des Partitioning eingeflossen sind. Eine zusammenfassende Darstellung dieser Ergebnisse sowie ein Ausblick auf die zukünftigen Entwicklungen erfolgten bereits in Kapitel 4.5.

Wie die Langzeitsicherheitsberechnungen für die verschiedensten Endlagerformationen zeigen [188], liefern die langlebigen mobilen Spaltprodukte einen wesentlichen Betrag zur Dosis als Folge einer Radionuklidfreisetzung aus dem Endlager. Neben der hohen Mobilität bzw. Löslichkeit dieser Radionuklide beruht dies ebenfalls auf dem Effekt, dass sie als stabile Isotope vorkommen und zum Teil eine wesentliche Rolle in biologischen Prozessen spielen. Zu den wichtigsten langlebigen Spaltprodukten gehört das ^{129}I , dem im Rahmen dieser Arbeit eine erhöhte Aufmerksamkeit gewidmet wurde.

Im Kapitel 5 erfolgte zunächst im theoretischen Teil der Arbeit eine zusammenfassende Darstellung der Bildung und Freisetzung von Iod in Kernreaktoren sowie zum Verhalten von Iod in der Wiederaufarbeitung. Es wurden die verschiedenen chemischen Möglichkeiten erörtert, um das Iod vollständig für eine Transmutation oder für eine gesonderte Konditionierung abzutrennen. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgten auch experimentelle Untersuchungen zur Abtrennung von ^{129}I aus silberhaltigen Adsorbentmaterialien (AC 6120), die in heutigen Wiederaufarbeitungsanlagen zur Iod-Rückhaltung eingesetzt werden. Die Untersuchungen zeigten, dass an AC 6120 adsorbiertes Iod mit Hilfe einfacher Verfahrenstechnischer Methoden quantitativ abgetrennt werden kann und leicht in eine Targetverbindung zur Transmutation (z.B. NaI) umgewandelt werden kann.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch Transmutationsexperimente an ^{129}Iod mit Hilfe von hochenergetischen Protonen (bis 2.6 GeV) durchgeführt. Obwohl signifikante Umsetzungsraten nur durch neutronen-induzierte Reaktionen zu erwarten sind, wurde dieser Sonderweg detailliert studiert. Das Ziel dieser Arbeit war, den unvollständigen Datensatz mit neuen experimentellen Wirkungsquerschnitten im Hochenergiebereich zu erweitern. Die Ergebnisse dieser Studie sind in Kapitel 6.6 zusammengefasst worden.

Die Bestimmung von Wirkungsquerschnitten nukleonen-induzierter Kernreaktionen für mittlere bis höhere Energien (< 10 GeV) hat in jüngster Zeit großes Interesse erfahren. Für Studien zur Machbarkeit der auf Beschleuniger oder schnellen Reaktoren basierenden Transmutation langlebiger Abfälle werden Wirkungsquerschnitte protonen- und neutronen-induzierter Reaktionen für eine große Anzahl von Elementen von den Schwellenenergien bis zu 3 GeV benötigt. In diesem Zusammenhang hat sich gezeigt, dass noch beträchtliche Grundlagenforschung erforderlich ist, um ein Verständnis der Spallation, Fragmentation und Hochenergiespaltung insbesondere schwerer Elemente (z.B. für Targetmaterial in einer ADS-Anlage) in nukleonen-induzierten Reaktionen zu erlangen, das als Grundlage für die technische Anwendung benötigt wird.

Der letzte Teil der Arbeit beschäftigte sich mit der Herstellung von keramischen Materialien für die Transmutation der Minoren Actiniden. Für die verschiedenen zukünftigen nuklearen Konzepte sind in der Fachliteratur verschiedene innovative Brennstoffe vorgeschlagen worden, die auch erhebliche Anteile an Minoren Actiniden enthalten. Insbesondere würden einige Isotope des Americiums und Curiums, aufgrund der weit erhöhten Gamma- und Neutronenstrahlung, zusätzliche Probleme verursachen. Daher ist die Re-Fabrikation neuer Brennstoffe nicht mit der bewährten Pulvermetallurgie zur Herstellung heutiger UO_2 - oder MOX -Brennstoffe, sondern nur mit Hilfe staubfreier Fabrikationsrouten möglich. Im Rahmen dieser Arbeit sind Zirkon- und Thoriumoxid basierte Keramiken mit Hilfe der Kopräzitation und dem Sol-Gel-Verfahren hergestellt worden. Die Untersuchungen dienten zum einen dazu, ein besseres Prozessverständnis der zunächst in Lösung ablaufenden Vorgänge zur Konversion der Actiniden in eine feste Zwischenstufe zu erhalten. Zum anderen ist der Fragestellung nachgegangen worden, ob sich die Zwischenprodukte (Pulver oder Kerne) in homogene Endprodukte mit guten mechanischen Eigenschaften überführen lassen. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse und einen Ausblick auf zukünftige F&E-Arbeiten erfolgte in Kapitel 7.

Trotz der Erfolge im letzten Jahrzehnt auf dem Gebiet des Partitioning, der Entwicklung neuer Brennstoffe für innovative Reaktoren und der Entwicklung von Konzepten für unterkritische Transmutationsanlagen, sind noch eine Reihe von Herausforderungen zu meistern, bevor eine solche Technologie zur Umwandlung von langlebigen radioaktiven Abfällen zum Einsatz kommt.

Diese radiochemischen und reaktorphysikalischen Forschungsarbeiten, die international stark an Bedeutung gewinnen, können nur langfristig und mit ausreichendem Vorlauf vor den technologischen Entwicklungen betrieben werden. Sie dienen vor allem der verbesserten Brennstoffausnutzung, der Vermeidung bzw. der Vernichtung von Plutonium, Minoren Actiniden und langlebigen Spaltprodukten und somit der Verminderung der Radiotoxizität sowie der Abfallmengen. Die P&T-Technologie wird aus technischen und wirtschaftlichen Gründen keine vollständige Umwandlung aller Abfälle erlauben. Insofern sind Endlager auch künftig unverzichtbar, wenngleich die hohen geologischen Anforderungen an ein solches Endlager deutlich zurückgenommen werden können. Die Thematik des Langzeitsicherheitsnachweises der Endlagerung über geologische Zeiträume könnte entscheidend entschärft werden.

Obwohl noch erheblicher Forschungsaufwand zu betreiben ist, geht man davon aus, dass diese auf Nachhaltigkeit ausgerichteten fortschrittlichen Brennstoffkreisläufe und nuklearen Systeme in den nächsten Jahrzehnten eine zunehmende Bedeutung gewinnen werden. Dazu tragen auch die fortgeschrittenen F&E-Arbeiten zur Entwicklung von Reaktoren der vierten Generation bei, die sehr ähnliche Leitmotive besitzen. In der ersten Hälfte dieses Jahrhunderts wird noch ein Zubau von Leichtwasserreaktoren der zweiten und dritten Generation erwartet. Für die zweite Hälfte des 21. Jahrhunderts wird eine Inbetriebnahme von nuklearen Systemen der vierten Generation prognostiziert. Dies setzt jedoch voraus, dass längerfristige, umfangreiche Programme zur Forschung, Entwicklung und Demonstration initiiert werden. Hier sei auf die kürzlich erschienene „Strategic Research Agenda“ der EU hingewiesen, die einen ausführlichen Überblick über die F&E Erfordernisse wiedergibt, um die ambitionierten Ziele der „Sustainable Nuclear Energy Platform, (SNETP)“ zu erreichen [417].

Nach wie vor genügt die in Deutschland durchgeführte nukleare Sicherheitsforschung den höchsten Ansprüchen und ist international führend [418]. Darüber hinaus müssen sich deutsche Forschungseinrichtungen stärker als bisher an den internationalen Arbeiten zum Partitioning, der Transmutation und der Entwicklung von Reaktoren der vierten Generation, sowie am Austausch wissenschaftlicher Erfahrungen beteiligen, um nicht den Anschluss zu verlieren. Unabhängig von der Entscheidung über den Ausstiegsbeschluss in Deutschland werden weiterhin nicht nur sehr hohe Ansprüche an die Sicherheit der hierzulande noch betriebenen kerntechnischen Einrichtungen gestellt, sondern auch an die Behandlung und Entsorgung der radioaktiven Abfälle. Diese Arbeiten werden im öffentlichen Interesse durchgeführt, damit der hohe Sicherheitsstandard auch in Zukunft gewährleistet ist und höchsten internationalen Ansprüchen genügt.

9 Literaturverzeichnis

9.1 Allgemeines Literaturverzeichnis

- [1] World Energy Outlook 2012, International Energy Agency (IEA/OECD)
- [2] DERA, Deutsche Rohstoffinformationen, Energiestudie 2012, Reserven, Ressourcen und Verfügbarkeit von Energierohstoffen, ISSN 2193-5319, download unter <http://www.bgr.bund.de>.
- [3] World Nuclear association, Plans for new reactors worldwide (updated august 2012), www.world-nuclear.org
- [4] Kernenergie Weltreport 2011, atw 57 Jg (2012) Heft 4 April, S.271
- [5] L. Mohrbach, Fukushima two years after the tsunami – the consequences worldwide, tw Vol. 58 (2013) Heft 3, S. 152
- [6] D. Gallego Carrera, J. Hampel, Die Situation der Kernenergie nach Fukushima –Wahrnehmung der Öffentlichkeit und Politische Entscheide, atw Vol. 58 (2013) Heft, S. 175.
- [7] Gen IV International Forum, <http://www.gen-4.org/>.
- [8] The Sustainable Nuclear Energy Technology Platform, A Vision Report , 2007, Luxembourg, EUR 22842
- [9] K.-J- Röhlig, H. Geckeis, K. Mengel, Fakten und Konzepte-Endlagerung radioaktiver Abfälle, Teil 1, Chem. Unserer Zeit, 46, 2012.
- [10] K. Mengel , K.-J- Röhlig, H. Geckeis, Die Wirtsgesteine: Tonstein, Granit, Steinsalz-Endlagerung radioaktiver Abfälle, Teil 2, Chem. Unserer Zeit, 46, 2012.
- [11] H. Geckeis, K.-J- Röhlig, K. Mengel, Chemie im Endlagersystem,Endlagerung radioaktiver Abfälle, Teil 3, Chem. Unserer Zeit, 46, 2012,
- [12] J. Knebel, C. Fazio, W. Maschek, W. Tromm, Was tun mit dem nuklearen Abfall?, Spektrum der Wissenschaft, Februar 2013, S. 34
- [13] Kölzer, W., Lexikon zur Kernenergie, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, April 2001.
- [14] IAEA (1994), Classification of radioactive Waste, IAEA Safety Series No.111-G-1.1., Vienna.
- [15] Entsorgung von Kernkraftwerken, Arbeitskreis Abfallmanagement des VGB Power Tech e.V., Stand 2004, www.vgb.org.
- [16] Bollingerfehr, W.; Bracke, G.; Burgwinkel, P.; Charlier, F.;Dörr, S.; Filbert, W.; He-rold, P.; Lerch, C.; Kilger, R.; Thomauske, B.: Endlagerauslegung und -optimierung, Bericht zum Arbeitspaket 6, Vorläufige Sicherheitsanalyse für den Standort Gorle-ben. GRS-281, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, Köln, 2012.
- [17] Bundesamt für Strahlenschutz (BFS), <http://www.bfs.de/bfs>
- [18] Niedersächsisches Umweltministerium: Planfeststellungsbeschluss für die Errichtung und den Betrieb des Bergwerkes Konrad in Salzgitter als Anlage zur Endlagerung fester oder verfestigter radioaktiver Abfälle mit vernachlässigbarer Wärmeentwicklung, Hannover 22. Mai 2002.
- [19] K. Kugel, P. Brennecke, Anfall radioaktiver Abfälle in Deutschland-Abfallerhebung für das Jahr 2004 und Prognose des zukünftigen Abfallanfalls bis zum Jahr 2080, atw 52 jg (2007) Heft 11-November, 749-753. Kernenergie-aktuell 2007, Deutsches Atomforum e.V, September 2007
- [20] ICRP: Dose Coefficients for Intakes of Radionuclides by Workers: Replacement of ICRP Publication 61, Annals of the ICRP 24, No.4, 1994.
- [21] P. Phlippen, F. Lypsch, P. Lizana, Gefährdungspotential radioaktiver Abfälle, ATW 40 (1995), Heft 6-Juni, S. 384-389
- [22] S. Tittelbach, Konzept eines unterkritischen Transmutationssystems mit schnellen Neutronenspektrum und flüssigem Brennstoff, Jül-4011, Dissertation RWTH Aachen, 2002
- [23] T. Bodewig, Optimierte Umwandlung von Plutonium und Americium in Druckwasserreaktoren, Jül-4131, Dissertation RWTH Aachen, 2004
- [24] I. Neuhaus, Plutoniumverbrennung mittels Thorium Einsatz im Druckwasserreaktor, Jül-3740, Dissertation RWTH Aachen, 1999
- [25] Die Endlagerung radioaktiver Abfälle in Deutschland, Informationskreis KernEnergie, Berlin 2006, www.kernenergie.de.
- [26] Brassler, T., Drosste, J., Müller-Lyda, I., Neles, J.,Sailer, M., Schmidt, G., Steinhoff, M., Endlagerung wärmeentwickelnder radioaktiver Abfälle in Deutschland, GRS-247. Braunschweig/Darmstadt, September 2008
- [27] Potential Benefits and Impacts of Advanced Nuclear Fuel Cycles with Actinide Partitioning and Transmutation, OECD-NEA Publication No. 6894, 2011
- [28] K. Nishihara et al., „Impact of Partitioning and Transmutation on LWR High-Level Waste Disposal“, J. Nucl. Sci. Technol., 45 (1) (2008) 84
- [29] M. Salvatores, “Nuclear fuel cycle strategies including Partitioning and Transmutation”, Nuc. Eng. Des. 235 (2005) 805

- [30] ILK-Stellungnahme zur Wiederaufbereitung abgebrannter Brennelemente, ILK-07 D, November 2001
- [31] J. Magill, G. Pfennig, J. Galy, Karlsruher Nuklidkarte, 7. Auflage 2006
- [32] Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation - Status and Assessment Report, OECD-NEA, Paris, France, 1999.
- [33] First Information Exchange Meeting on Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation, Mito, Japan 1990, OECD-NEA, Paris, France, 1991
- [34] Second Information Exchange Meeting on Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation, ANL, USA 1992, OECD-NEA, Paris, France, 1993
- [35] Third Information Exchange Meeting on Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation, Cadarache, France 1994, OECD-NEA, Paris, France, 1995
- [36] Fourth Information Exchange Meeting on Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation, Mito, Japan 1996, OECD-NEA, Paris, France, 1997
- [37] Fifth Information Exchange Meeting on Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation, Mol, Belgium 1998, OECD-NEA, Paris, France, 1999
- [38] Six Information Exchange Meeting on Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation, Madrid, Spain 2000, OECD-NEA, Paris, France, 2001
- [39] Seventh Information Exchange Meeting on Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation, Jeju, Korea 2002, OECD-NEA, Paris, France, 2003
- [40] Eight Information Exchange Meeting on Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation, Las Vegas, USA 2004, OECD-NEA, Paris, France, 2005
- [41] Ninth Information Exchange Meeting on Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation, Nimes, France 2006, OECD-NEA, Paris, France, 2007
- [42] Tenth Information Exchange Meeting on Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation, Mito, Japan 2008, OECD-NEA, Paris, France, 2009
- [43] Eleventh Information Exchange Meeting on Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation, San Francisco, USA 2010, OECD-NEA, Paris, France, 2011
- [44] Twelfth Information Exchange Meeting on Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation, Prag, Czeq republic 2012, OECD-NEA, Paris, France, 2013
- [45] J. Magill, V. Berthou, D. Haas, J. Galy, R. Schenkel, H.-W. Wiese, G. Heusener, J. Tommasi, G. Youinou, Impact limits of partitioning and transmutation scenarios on the radiotoxicity of actinides in radioactive waste, *Nuclear Energy*, 42, No. 5, (2003), 263-277
- [46] Implications of partitioning and transmutation in radioactive waste management, International Atomic Energy Agency, Technical Reports Series, ISSN 0074-1914 no. 435, Vienna, Austria, 2004.
- [47] G. Baumgärtel, K.-L. Huppert, E. Merz, Brennstoff aus der Asche, Verlag W. Giradet, Essen 1984
- [48] C. Keller, H. Möllinger, Entsorgung der Kernkraftwerke-Umweltaspekte und wirtschaftliche Bedeutung, Kernbrennstoffkreislauf Band II, Hüthig Verlag Heidelberg 1978
- [49] G. Koch, Chapter 5.4 Chemical reprocessing of Nuclear Fuels, in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol A 17, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1991
- [50] K.-H. Lieser, Einführung in die Kernchemie, 3. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1991
- [51] E. Merz, Wiederaufarbeitung von Kernbrenn- und Brutstoffen, KFA Jülich, Interner Bericht 418 (1977)
- [52] J.C. Warf, USAEC-Reports CC-2402 (1945) und ISC-8 (1947), J. A. Chem. Soc. 71 (1949) 3257
- [53] E. Merz, Waste Partitioning and Transmutation as a means towards long-term risk reduction, Jül-Bericht 2818, September 1993
- [54] P. Feldhaus, Valenzstabilisierung von Neptunium in salpetersauren Medien bei der Wiederaufbereitung abgebrannter Brennelemente, Dissertation RWTH Aachen, Jül-Bericht 3303, Dezember 1996
- [55] V.S. Koltunov, K.M. Frolov, M.Y. Sinev, Y.V. Isaev, Kinetics of redox reactions of U, Np and Pu in TBP solutions: 2. Oxidation of Np(V) by HNO₂ in HClO₄ solution, *Soviet Radiochemistry*, 34, (1993) pp.359-365,
- [56] S. Nemoto et al, Np and Pu recovery in PUREX process for FBR spent fuel, *PNC Technical Review*, 99 (1996) 87- 92
- [57] P. Baron, M. Masson, C. Rostaing, B. Boullis, Advanced separation processes for sustainable nuclear systems, Proceedings of GLOBAL 2007, Boise, Idaho, USA, September 9-13, 2007, pp-537-540
- [58] G. Uchiyama et al., *Solvent Extr. Ion Exch.*, 16 (1998) 1191
- [59] Taylor, R.J., May, I., Wallwork, A.L., Denniss, I.S., Hill, N.J., Galkin, B.Ya., Zilberman, B.Ya., Fedorov, Yu.S. The applications of formo- and acetohydroxamic acids in nuclear fuel reprocessing. *J. Alloys Cmps.* 1998, 271-273, 534-537
- [60] R. J. Taylor, S. I. Sinkov, G. R. Choppin, I. May, Solvent Extraction Behavior of Neptunium (IV) Ions between Nitric Acid and Diluted 30% Tri-butyl Phosphate in the Presence of Simple Hydroxamic Acids, *Solvent Extr. Ion Exch.* 26, (2008) 41-61
- [61] O.D. Fox, M.J. Carrott, E. Gaubert, C.J. Maher, C. Mason, R.J. Taylor, D.A. Woodhead, Development and validation of process models for minor actinide separations processes using centrifugal contactors, Proceedings of GLOBAL 2007, Boise, Idaho, USA, September 9-13, 2007, pp-182-188.

- [62] Hill, C.: "Overview of Recent Advances in An(III), Ln(III) Separation by Solvent Extraction". In: Moyer, B.A. (Hrsg.): "Ion Exchange and Solvent Extraction". CRC Press: Boca Raton, London, New York, 2010; Vol. 19, pp 119–193.
- [63] Rostaing, C., Poinssot, C., Warin, D., Baron, P., Lorrain, B.: "Development and Validation of the EXAm Separation Process for Single Am Recycling". *Procedia Chem.* 2012, 7, 367–373.
- [64] G. Senentz, F. Drain, C. Baganz, COEXTM Recycling Plant: A New Standard For An Integrated Plant, Proceedings of Global 2009 Paris, France, September 6-11, 2009.
- [65] Adnet, J.-M.; Miguiditchian, M.; Hill, C.; Heres, X.; Lecomte, M.; Masson, M.; Brossard, P.; Baron, P. Development of New Hydrometallurgical Processes for Actinide Recovery: GANEX concept., Proceedings of GLOBAL 2005, Tsukuba, Japan, 9.-13.10.2005.
- [66] Miguiditchian, M., Sorel, C., Camès, B., Bisel, I., Baron, P., Espinoux, D., Calor, J.-N., Viallesoubranne, C., Lorrain, B., Masson, M.: "HA Demonstration in the Atalante Facility of the GANEX 1st Cycle for the Selective Extraction of Uranium From HLW". (Proc. Internat. Conf. GLOBAL 2009 (The Nuclear Fuel Cycle: Sustainable Options & Industrial Perspectives), Paris, 6.–11. September 2009)
- [67] Miguiditchian, M., Roussel, H., Chareyre, L., P. Baron, P., Espinoux, D., Calor, J.-N., Viallesoubranne, C., Lorrain, B., Masson, M.: "HA Demonstration in the Atalante Facility of the GANEX 2nd Cycle for the Grouped TRU Extraction". (Proc. Internat. Conf. GLOBAL 2009 (The Nuclear Fuel Cycle: Sustainable Options & Industrial Perspectives), Paris, 6.–11. September 2009).
- [68] Aneheim, E.; Ekberg, C.; Fermvik, A.; Foreman, M.R.S.J.; Retegan, T.; Skarnemark, G. A TBP, BTBP-based GANEX Separation Process. Part 1: Feasibility. *Solvent Extr. Ion Exch.* 2010, 28 (4), 437 - 458.
- [69] Aneheim, E.; Ekberg, C.; Fermvik, A.; Foreman, M.R.S. Development of a Novel GANEX Process. in *Nuclear Energy and the Environment*, Vol. 1046, Wai, C. M.; Mincher, B. J., American Chemical Society: Washington, pp 119-130, 2010.
- [70] Aneheim, E.; Ekberg, C.; Fermvik, A.; Foreman, M.R.S.J.; Grüner, B.; Hájková, Z.; Kvičalová, M. A TBP, BTBP-based GANEX Separation Process - Part 2: Ageing, Hydrolytic, and Radiolytic Stability. *Solvent Extr. Ion Exch.* 2011, 29 (2), 157-175
- [71] Aneheim, E., Ekberg, C., Foreman, M. R. S., Löfström-Engdahl, E., Mabile, N.: "Studies of a Solvent for GANEX Applications Containing CyMe4-BTBP and DEHBA in Cyclohexanone". *Sep. Sci. Technol.* 2012, 47 (5), 663–669.
- [72] Vandegrift, G.F., Regalbutto, M.C., Aase, S., Bakel, A., Battisti, A.T., Bowers, D., Byrnes, J.P., Clark, M.A., Cummings, D.G., Emery, J.W., Falkenberg, J.R., Gelis, A.V., Pereira, C., Hafenrichter, L., Tsai, Y., Quigley, K.J., Vander Pol, M.H. 2004. Designing and demonstration of the UREX+ process using spent nuclear fuel. *ATALANTE 2004: Advances for Future Nuclear Cycles*, June, Nîmes, France.
- [73] Warin, D.; Poinssot, C.; Bourg, S. Future Nuclear Fuel Cycles: Meeting Sustainability through Actinide Recycling, Proceedings of GLOBAL 2011, Makuhari, Japan, 11.-16.12.2011
- [74] J. N. Mathur, M. S. Murali, K. L. Nash, ACTINIDE PARTITIONING, A REVIEW, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 19(3), (2001) 357- 390
- [75] Nash, K.L.; Madic, C.; Mathur, J.N.; Lacquement, J. Actinide Separation Science and Technology. Chap. 24 in *The Chemistry of Actinide and Transactinide Elements*, 3rd ed.; Morss, L. R.; Edelstein, N. M.; Fuger, J.; Katz, J. J., Springer: Dordrecht, The Netherlands, pp 2622-2798, 2006.
- [76] T. H. Siddall, Bidentate organophosphorus compounds as extractants-II, extraction of cerium, promethium and americium nitrates. *J. Inorg. Nucl. Chem.* (1963) 25, 883
- [77] T. H. Siddall, Bidentate organophosphorus compounds as extractants-II, Extraction mechanism for curium(III) nitrate. *J. Inorg. Nucl. Chem.* (1964), 26, 1991
- [78] Kalina, D. G., Horwitz, E. P., Kaplan, L., Muscatello, A. C. The extraction of Am(III) and Fe(III) by selected dihexyl-N,N-dialkylcarbamoylmethylphosphonates, phosphinates and phosphine oxides from nitrate media, *Sep. Sci. Technol.* 1981, 16, 1127
- [79] Gatrone, R. C., Kaplan, L., Horwitz, E. P. The synthesis and purification of carbamoylmethylphosphine oxides, *Solvent Extr. Ion Exch.* 1987, 5, 1075
- [80] Horwitz, E. P., Muscatello, A. C., Kalina, D. G., Kaplan, L. The extraction of selected transplutonium(III) and lanthanide(III) ions by dihexyl-N, N diethylcarbamoylmethyl-phosphonate from aqueous nitrate media. *Sep. Sci. Technol.* 1981, 16, 417
- [81] Horwitz, E. P., Kalina, D. G., Diamond, H., Vandegrift, G. F., Schulz, W. W. The TRUEX process- A process for the extraction of the transuranic elements from nitric acid wastes utilizing modified PUREX solvent, *Solvent Extr. Ion Exch.* 1985, 3, 75
- [82] Schulz, W. W., Horwitz, E. P. The TRUEX process and the management of liquid TRU waste, *Sep. Sci. Technol.* 1988, 23, 1191
- [83] Myasoedov, B. F., Chmutova, M. K., Smirnov, I. V., Shadrin, A. U. in *Global '93: Future Nuclear Systems: Emerging Fuel Cycles and Waste Disposal Options*, American Nuclear Society, LaGrange Park, IL 1993, 581
- [84] Chamberlain, D. B., Conner, C., Hutter, J. C., Leonard, R. A., Wygmans, D. G., Vandegrift, G. F. TRUEX processing of plutonium analytical solutions at Argonne National Laboratory, *Sep. Sci. Technol.* 1997, 32, 303

- [85] Lumetta, G. J., Swanson, J. L. Evaluation of 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid and sodium carbonate as stripping agents for the removal of Am(III) and Pu(IV) from TRUEx process solvent, *Sep. Sci. Technol.* 1993, 28, 43
- [86] Law, J. D., Brewer, K. N., Herbst, R. S., Todd, T. A., Olsen, L. G. Demonstration of optimized TRUEx flowsheet for partitioning of actinides from actual ICPP sodium-bearing waste using centrifugal contactors in the shielded cell facility, INEL/EXT-98-00004, Idaho National Engineering Laboratory, 1998
- [87] Casarci, M., Gaspirini, G. M., Grossi, G. Actinide recovery from radioactive liquid wastes produced by ENEA experimental fabrication and reprocessing plants by CMPO, in *Proceedings of Actinides-89*, Tashkent, USSR, Sept. 24-29, 1989
- [88] Ozawa, M., Nemoto, S., Togashi, A., Kawata, T., Onishi, K. Partitioning of actinides and fission products in highly-active raffinate from PUREX process by mixer-settlers, *Solvent Extr. Ion Exch.* 1992, 10, 829
- [89] Ozawa, M., Koma, Y., Nomura, K., Tanaka, Y. Separation of actinides and fission products in high-level liquid wastes by the improved TRUEx process, *J. Alloys and Compds.* 1998, 271-273, 538
- [90] Mathur, J. N., Murali, M. S., Natarajan, P. R., Badheka, L. P., Banerji A. Extraction actinides and fission products by octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylmethylphosphine oxide from nitric acid media, *Talanta* 1992, 39, 493
- [91] Chitnis, R. R., Wattal, P. K., Ramanujam, A., Dhama, P. S., Gopalakrishnan, V., Bauri, A. K., Bannerji, A. Recovery of actinides extracted by TRUEx solvent from high-level waste using complexing agents I. Batch studies, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1999, 240, 721
- [92] Chitnis, R. R., Wattal, P. K., Ramanujam, A., Dhama, P. S., Gopalakrishnan, V., Bauri, A. K., Bannerji, A. Recovery of actinides by TRUEx solvent from high level waste using complexing agents II. countercurrent studies. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1999, 240, 727
- [93] Chiarizia, R., Horwitz, E. P. Hydrolytic and radiolytic degradation of octyl(phenyl)-N, N-diisobutylcarbamoylmethylphosphine oxide and related compounds, *Solvent Extr. Ion Exch.* 1986, 4, 677
- [94] Nash, K. L., Gatrone, R. C., Clark, G. A., Rickert, P. G., Horwitz, E. P. Hydrolytic and radiolytic degradation of D(iB)CMPO: continuing studies, *Sep. Sci. Technol.* 1988, 23, 1355
- [95] Nash, K. L., Gatrone, R. C., Clark, G. A., Rickert, P. G., Horwitz, E. P., Degradation of TRUEx-dodecane process solvent, *Solvent Extr. Ion Exch.* 1989, 7, 644
- [96] Koma, Y., Watanabe, M., Nemoto, S., Tanaka, Y. A counter-current experiment for the separation of trivalent actinides and lanthanides by the SETFICS process, *Solv. Extr. Ion Exch.* 1998, 16, 1357
- [97] Koma, Y., Koyama, T., Tanaka, Y. Enhancement of the mutual separation of lanthanide elements in the solvent extraction based on the CMPO-TBP mixed solvent by using a DTPA-nitrate solution, *J. Nucl. Sci. Tech.* 1999, 36, 934.
- [98] Zhu, Y., Jiao, R. Chinese experience in the removal of actinides from highly active waste by trialkylphosphine oxide extraction, *Nucl. Technol.* 1994, 108, 361
- [99] Zhu Y., Song, C. Recovery of neptunium, plutonium and americium from high active waste, in *Transuranium Elements: A Half Century*. Morss, L. R., Fuger, J. (Eds.) American Chemical Society, Washington D.C. 1992., p. 318
- [100] Glatz, J. P., Song, C., He, X., Boklund, H., Koch, L. Partitioning of actinides from HAW in a continuous process by means of centrifugal extractors. American Chemical Society conference, Emerging Techniques 386 MATHUR, MURALI, AND NASH in Hazardous waste Management V, Atlanta, Georgia, USA, Sept. 27-29. 1993
- [101] Song, C., Glatz, J. P., He, X., Bokelund, H., Koch, L. Actinide partitioning by means of the TRPO process. The Fourth International Conference on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management, RECOD '94, London, UK, April 24-28. 1994
- [102] Glatz, J. P., Song, C., Koch, L., Bokelund, H., M. He, X. Hot tests of the TRPO process for the removal of TRU elements from HLLW, Global '95, International Conference on Evaluation of Emerging Nuclear Fuel Cycle Systems, Versailles, France, Sept 10-14. 1995.
- [103] Morita, Y., Kubota, M. Research and development on the partitioning process at JAERI, *J. Nucl. Sci. Technol.* 1987, 24, 227.
- [104] Morita, Y., Kubota, M. Extraction of neptunium with di-isodecylphosphoric acid from nitric acid solution containing hydrogen peroxide, *Solvent Extr. Ion Exch.* 1988, 6 (2), 233-246.
- [105] Morita, Y., Yamaguchi, I., Kondo, Y., Shirahashi, K., Yamagishi, I., Fujiwara, T., Kubota, M. Safety and environmental aspects of partitioning and transmutation of actinides and fission products, IAEA-TECDOC-783, IAEA Vienna, 1995. p. 93
- [106] Y. Morita, J.-P. Glatz, M. Kubota, Actinide Partitioning from HLW in a continuous DIDPA extraction process by means of centrifugal extractors, *Solvent Extr. Ion Exch.* 1988, 14 (3), 385-400 (1996)
- [107] Cuillerdier, C., Musikas, C., Hoel, P., Nigond L., Vitart, X. Malonamides as new extractants for nuclear waste solutions, *Sep. Sci. Technol.* 1991, 26, 1229.
- [108] Cuillerdier, C., Musikas, C., Nigond, L. Diamides as actinide extractants for various waste treatment. *Sep. Sci. Technol.* 1993 28, 155.

- [109] Madic, C., Blanc, P., Condamines, N., Baron, P., Berthon, L., Nicol, C., Pozo, C., Lecomte, M., Philippe, M., Masson, M., Hequet, C., Hudson, M. J. : Actinide Partitioning from HLLW Using the DIAMEX Process. The Fourth International Conference on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management, RECOD '94 London (1994).
- [110] P. Baron, M.C. Charbonnel, C. Nicol, L. Berthon, State of advancement of DIAMEX process, International Conference on Future Nuclear Systems, GLOBAL'97, Yokohama, Japan, 5-10 October 1997.
- [111] Madic, C., Hudson, M.J., High-level liquid waste partitioning by means of completely incinerable extracts, European report . EUR 18038, 1998
- [112] Madic, C., Hudson, M.J., Liljenzin, J.O., Glatz, J.P., Nannicini, R., Facchini, A., Kolarik, Z., Odoj, R. New partitioning techniques for minor actinides, European report, EUR 19149, 2000.
- [113] Courson, O., Malmbeck, R., Lebrun, M., Pagliosa, G., Römer, K., Sätmark, B., Glatz, J.-P. : Partitioning of minor actinides from HLLW using the DIAMEX process. Part 1 Demonstration of extraction performances and hydraulic behaviour of the solvent in a continuous process. *Radiochim. Acta* **88**, 857-863 (2000).
- [114] R. Malmbeck, O. Courson, G. Pagliosa, K. Römer, B. Sätmark, J.-P. Glatz P. Baron, Partitioning of minor actinides from HLLW using the DIAMEX process. Part 2 - "Hot" continuous counter-current experiment, *Radiochim. Acta* **88**, 865-871 (2000).
- [115] Spjuth, L., Liljenzin, J. O., Hudson, M. J., Drew, M. G. B., Iveson P. B., Madic, C. Comparison of extraction behaviour and basicity of some substituted malonamides, *Solv. Extr. Ion Exch.* 2000, **18**, 1.
- [116] Berthon, L., Morel, J.M., Zorc, N., Nicol, C., Virelizier, H., Madic C. DIAMEX process for Minor Actinide Partitioning: Hydrolytic and Radiolytic Degradations of Malonamide Extractants. *Sep. Sci. Technol.* 2001, **36** (5&6), 709.
- [117] Serrano-Purroy, D., Baron, P., Christiansen, B., Malmbeck, R., Sorel, C., Glatz J-P. Recovery of minor actinides from HLLW using the DIAMEX process. *Radiochimica Acta* 2005, **93**(3), 351-355.
- [118] H. Stephan, K. Gloe, J. Beger, P. Mühl, Liquid-liquid extraction of metal ions with amido podands, *Solv. Extr. Ion Exch.* 1991, **9**(3), 459-469.
- [119] Y. Sasaki, G.R. Choppin, Solvent Extraction of Eu, Th, U, Np and Am with N,N'-Dimethyl-N,N'-dihexyl-3-oxapentanediamide and its analogous compounds, *Anal. Sci.* 1996, **12**, 225-230.
- [120] Sasaki, Y., Choppin, G.R. Extraction of Np(V) by N, N'-dimethyl-N, N'-dihexyl-3-oxapentanediamide. *Radiochim. Acta.* 1998, **80**, 85-88.
- [121] Sasaki, Y., Sugo, Y., Suzuki, S., Tachimori, S. The novel extractants, diglycolamides, for the extraction of lanthanides and actinides in HNO₃-n-dodecane system. *Solv. Extr. Ion Exch.* 2001, **19**, 91-103.
- [122] S. Tachimori, Y. Sasaki, S. Suzuki, Modification of TODGA-n-dodecane solvent with a monoamide for high loading of lanthanides(III) and actinides(III), *Solv. Extr. Ion Ex.* 2002, **20**(6), 687-699.
- [123] Yaita, T., Herlinger, A.W., Thiyagarajan, P., Jensen, M.P. Influence of extractant aggregation on the extraction of trivalent f-element cations by a tetraalkyldiglycolamide. *Solv. Extr. Ion Exch.* 2004, **22**, 553-571.
- [124] Narita, H., Yaita, T., Tachimori, S. Extraction of lanthanides with N, N'-dimethyl-N, N'-diphenylmalonamide and 3,6-dioxaoctamediamide. *Solv. Extr. Ion Exch.* 2004, **22**, 135-145.
- [125] Suzuki, H., Sasaki, Y., Sugo, Y., Apichaibuol, A., Kimura, T. Extraction and separation of Am(III) and Sr(II) by N,N, N',N'-tetraoctyl-3-oxapentanediamide (TODGA). *Radiochim. Acta* 2004, **92**, 463-466.
- [126] Zhu, Z.X., Sasaki, Y., Suzuki, H., Suzuki, S., Kimura, T. Cumulative study on solvent extraction of elements by N,N, N',N'-tetraoctyl-3-oxapentanediamide (TODGA) from nitric acid into n-dodecane. *Anal. Chim. Acta* 2004, **527**, 163-168.
- [127] Sasaki, Y., Zhu, Z.X., Sugo, Y., Suzuki, H., Kimura, T. Extraction capacity of Ca(II), Nd(III) and Zr(IV) from nitric acid to n-dodecane using diglycolamide compounds. *Anal. Sci.* 2005, **21**, 1171-1175.
- [128] Sasaki, Y., Rapold, P., Arisaka, M., Hirata, M., Kimura, T., Hill, C., Cote, G., An Additional Insight into the Correlation between the Distribution Ratios and the Aqueous Acidity of the TODGA System, *Solv. Extr. Ion Exch.* 2007, **25**:2, 187-204.
- [129] Sugo, Y., Sasaki, Y., Tachimori, S. Studies on hydrolysis and radiolysis of N,N, N',N'-tetraoctyl-3-oxapentane-1,5-diamide. *Radiochim. Acta* 2002, **90**, 161-165.
- [130] Morita, Y., Sasaki, Y., Tachimori, S. Development of TODGA extraction process for high-level liquid waste-preliminary evaluation of actinide separation by Kalzulation.-Proceedings of Global 2001, Paris, France, 2001.
- [131] Ansari, S.A., Pathak, P.N., Manchanda, V.K., Husain, M., Prasad, A.K., Parmar, V.S. N,N,N',N'-tetraoctyl-3-oxapentanediamide (TODGA): A promising extractant for actinide-partitioning from high-level waste (HLW). *Solv. Extr. Ion Exch.* 2005, **23**, 463-479.
- [132] Tian, G., Wang, J., Shen, Y., Rao, L. Extraction of strontium from HLLW using N,N, N',N'-tetraisobutyl-3-oxa-glutaramide. *Solv. Extr. Ion Exch.* 2005, **23**, 519-528.
- [133] Nash, K. L. Separation chemistry for lanthanides and trivalent actinides. Chapter 121, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Gschneidner, K. A., Jr., Eyring, L., Choppin, G. R., Lander, G. H. Eds. 1994. pp. 197±235.
- [134] Baybarz, R. D., Weaver, B. S., and Kuiser, H. B. (1963) *Nucl. Sci. Eng.*, **17**, 457-62.

- [135] King, L. J., Bigelow, J. E., and Collins, E. D. (1981) in *Transplutonium Elements – Production and Recovery* (eds. J. D. Navratil and W. W. Schulz) (ACS Symp. Ser. vol. 161), American Chemical Society, Washington, DC, pp. 133–45.
- [136] Ensor, D. D., Jarvinen, G. D., Smith, B. F. The use of soft donor ligands, 4-benzoyl-2,4-dihydro-5-methyl-2-phenylpyrazol-3-thione and 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline, for improved separation of trivalent americium and europium, *Solvent Extr. Ion Exch.* 1988, 6, 439.
- [137] Weaver, B. and Kappelmann, F. A. (1964) A New Method of Separating Americium and Curium from Lanthanides by Extraction from an Aqueous Solution of Amino Polyacetic Acid Complex with a Monoacidic Phosphate, Report ORNL- 3559, Oak Ridge National Laboratory.
- [138] Weaver, B. and Kappelmann, F. A. (1968) *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30, 263–72.
- [139] Persson, G. E., Svantesson, S., Wingefors, S., Liljenzin, J. O. Hot test of a TALSPEAK procedure for separation of actinides and lanthanides using recirculating DTPA-lactic acid solution, *Solvent. Extr. Ion Exch.* 1984, 2, 89.
- [140] Nilsson, M.; Nash, K.L. Review Article: A Review of the Development and Operational Characteristics of the TALSPEAK Process. *Solvent Extr. Ion Exch.* 2007, 25 (6), 665–701.
- [141] Herès, X., Nicol, C., Bisel, I., Baron, P., Romain, L.: PALADIN: A One Step Process for Actinides(III)/Fission Products Separation., Proc. Global'99, Jackson Hole, WY, USA, 29 Aug.–3 Sept. (1999).
- [142] Hèrès, X., Sorel, C., Miguiditchian, M., Camès, B., Hill, C., Bisel, I., Espinoux, D., Eysseric, C., Baron, P., Lorrain, B.: “Results of Recent Counter-current Tests on An(III), Ln(III) Separation Using TODGA Extractant”. (Proc. Internat. Conf. GLOBAL 2009 (The Nuclear Fuel Cycle: Sustainable Options & Industrial Perspectives), Paris, 6.–11. September 2009).
- [143] Musikas, C., Vitorge, P., Pattee, D. Progress in trivalent actinide lanthanide group separation. *Proc. Internat. Solvent Extr. Conf (ISEC' 83).* 1983, 6–8.
- [144] Musikas, C. Actinide-lanthanide group separation using sulfur and nitrogen donor extractants, in *Actinide/Lanthanide Separations*, Proc.Int. Symp., Honolulu, HI, 16±22 December 1984, Choppin, G. R., Navratil, J. D., Schulz, W. W. Eds. World Scientific, Singapore, 1985. pp. 19–30.
- [145] Vitorge, P. (1985) Report 1984, Commissariat à l’Energie Atomique (CEA), Report CEA- R 5270.
- [146] Kolarik, Z., Müllich, U., Gassner, F. Selective extraction of Am(III) over Eu(III) by 2,6-ditriazolyl- and 2,6-ditriazinylpyridines. *Solvent Extr. Ion Exch.* 1999, 17 (1), 23–32.
- [147] Kolarik, Z., Müllich, U., Gassner, F. Extraction of Am(III) and Eu(III) nitrates by 2,6-di(5,6-dipropyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridine. *Solvent Extr. Ion Exch.* 1999, 17 (5), 1155–1170.
- [148] Drew, M.G.B., Guillauneux, D., Hudson, M.J., Iveson, P.B., Russell, M.L., Madic, C. Lanthanide(III) complexes of a highly efficient actinide(III) extracting agent–2,6-bis(5,6-dipropyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridine. *Inorg. Chem. Commun.* 2001, 4, 12–15.
- [149] Iveson, P.B., Rivie're, C., Guillauneux, D., Nierlich, M., Thue'ry, P., Ephritikhine, M., Madic, C. Selective complexation of uranium(III) over cerium(III) by 2,6-bis(5,6-dialkyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridines: 1H NMR and X-ray crystallography studies. *Chem. Commun.* 2001, 1512–1513.
- [150] Denecke, M.A., Rossberg, A., Panak, P.J., Weigl, M., Schimmelpfennig, B., Geist, A. Characterization and comparison of Cm(III) and Eu(III) complexed with 2,6-di(5,6-dipropyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridine using EXAFS, TRFLS, and quantum-chemical methods. *Inorg. Chem.* 2005, 44 (23), 8418–8425.
- [151] Hill, C., Heres, X., Calor, J.-N., Guillauneux, D., Mauborgne, B., Rat, B., Rivalier, P., Baron, P. Trivalent actinides/lanthanides separation using bis-triazinyl-pyridines. *Proc. Internat. Conf. Future Nuclear Fuel Cycles (GLOBAL' 99).* Jackson Hole: Wyoming, USA, 1999.
- [152] Hill, C., Guillauneux, D., Berthon, L., Madic, C. SANEX-BTP process development studies. *J. Nucl. Sci. Technol.* 2002 (Supplement 3), 309–312.
- [153] Hill, C., Berthon, L., Madic, C. Study of the stability of BTP extractants under radiolysis. *Proc. Internat. Conf. Nuclear Energy Systems for Future Generation and Global Sustainability (GLOBAL 2005)*, Tsukuba, Japan, October 9–13, 2005.
- [154] Hudson, M.J., Boucher, C.E., Drew, M.G.B., Foreman, M.R.St.J., Harwood, L.M., Hill, C., Madic, C., Marken, F., Youngs, T.G.A. New stable bis-triazinyl pyridines for americium extraction. *New J. Chem.* (accepted for publication).
- [155] Madic, C.; Ouvrier, N., EUROPART: EUROpean Research Programme for the PARTitioning of Minor Actinides from High Active Wastes Arising from the Reprocessing of Spent Nuclear Fuels”. *Radiochim. Acta* 2008, 96 (4–5), 183–185.
- [156] Modolo, nicht veröffentlichte Daten
- [157] Drew, M.G.B., Foreman, M.R.St.J., Hudson, M.J., Madic, C. 6,6'-bis(5,6-diethyl-[1,2,4]triazin-3-yl)-2,2'-bipyridyl the first example of a new class of quadridentate heterocyclic extraction reagents for the separation of americium(III) and europium(III). *Inorg. Chem. Commun.* 2005, 8, 239–241.
- [158] Foreman, M.R.St.J., Hudson, M.J., Geist, A., Madic, C., Weigl, M. An investigation into the extraction of americium(III), lanthanides and d-block metals by 6,6'-bis(5,6-dipentyl-[1,2,4]triazin-3-yl)-[2,2']bipyridinyl (C5-BTBP). *Solvent Extr. Ion Exch.* 2005, 23 (5), 645–662.

- [159] Foreman, M.R.St.J., Hudson, M.J., Drew, M.G.B., Hill, C., Madic, C. Complexes formed between the quadridentate, heterocyclic molecules 6,6'-Bis-(5,6-dialkyl-1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-bipyridine (BTBP) and lanthanides(III): implications for the partitioning of actinides(III) and lanthanides(III). *Dalton Trans.* 2006, 1645–1653.
- [160] Lewis, F.W.; Hudson, M.J.; Harwood, L.M. Development of Highly Selective Ligands for Separations of Actinides from Lanthanides in the Nuclear Fuel Cycle. *Synlett* 2011,(18), 2609-2632.
- [161] Ekberg, C.; Aneheim, E.; Fermvik, A.; Foreman, M.; Lofstrom-Engdahl, E.; Retegan, T.; Spendlikova, I. Thermodynamics of Dissolution for Bis(triazine)-Bipyridine-Class Ligands in Different Diluents and Its Reflection on Extraction. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, 55 (11), 5133-5137.
- [162] Hudson, M.J./Harwood, L.M./Laventine, D.M./Lewis, F.W.: "Use of Soft Heterocyclic N-donor Ligands to Separate Actinides and Lanthanides". *Inorg. Chem.* 2012, DOI: 10.1021/ic3008848
- [163] Panak, P.J ; Geist, A.. Fundamental And Applied Chemistry Of Actinide Separation Using Triazinylpyridine N-Donor Ligands. *Chem. Rev.* 2013, DOI: 10.1021/cr3003399.
- [164] Trumm, S.; Geist, A.; Panak, P.J.; Fanghänel, T. An Improved Hydrolytically-Stable Bis-Triazinyl-Pyridine (BTP) for Selective Actinide Extraction. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2011**, 29 (2), 213-229.
- [165] Zhu, Y., Chen, J., Jiao, R. Extraction of Am(III) and Eu(III) from nitrate solution with purified Cyanex 301, *Solvent Extr. Ion Exch.* 1996, 14, 61.
- [166] Zhu, Y., Chen, J., Jiao, R. The separation of Am from lanthanides by purified Cyanex 301 extraction, *Sep. Sci. Technol.* 1996, 31, 2723.
- [167] G. Ionova, S. Ionov, C. Rabbe,, C. Hill, C. Madic, R. Guillaumont, and J. C. Krupa, Mechanism of trivalent actinide/lanthanide separation using bis(2,4,4-trimethylpentyl) dithiophosphinic acid (CYANEX 301) and neutral O-bearing co-extractant synergistic mixtures, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 19(3), 391±414 (2001)
- [168] Hill, C., Madic, C., Baron, P., Ozawa M., Tanaka, X. Trivalent minor actinides/lanthanides separation, using organophosphinic acids, *J. Alloys and Compds.* 1998, 271±273, 159.
- [169] Bhattacharyya, A., Mohapatra, P.K., Manchanda, V.K. Separation of americium(III) and europium(III) from nitrate medium using a binary mixture of Cyanex-301 with N-donor ligands. *Solvent Extr. Ion Exch.* 2006, 24 (1), 1–17.
- [170] A. Geist, M. Weigl, U. Müllich, K.Gompper, Separation of actinides(III) from fission lanthanides by non-dispersive liquid-liquid extraction, *Journal of nuclear science and technology*
- [171] Geist, M. Weigl, K.Gompper, "Minor actinide partitioning by liquid-liquid extraction: using a synergistic mixture of bis(chlorophenyl)dithiophosphinic acid and TOPO in a hollow fiber module for americium(III)-lanthanides(III) separation". *Sep. Sci. Technol.* 2002, 37 (15), 3369-3390.
- [172] A. Geist, M. Weigl, K. Gompper, "Small-scale actinide(III) partitioning processes in miniature hollow fibre modules". *Radiochim. Acta* 2005, 93, 197-202.
- [173] M. Weigl, M.A. Denecke, P.J. Panak, A. Geist, K. Gompper, "EXAFS and time-resolved laser fluorescence spectroscopy (TRLFS) investigations of the structure of Cm(III)/Eu(III) complexed with di(chlorophenyl)dithiophosphinic acid and different synergistic agents". *Dalton Trans.* 2005, 1281-1286.
- [174] Pillon, S., Somers, J., Grandjean, S., Lacquement, J.: Aspects of fabrication of curium-based fuels and targets. *J. Nucl. Mater.* 320, 36–43 (2003).
- [175] Nash, K. L., Madic, Ch., Mathur, J. N., Lacquement, J.: Chapter 12, Actinide separation science and technology. In: *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, 3rd ed. (Morss, L.R., Edelstein, N.M., Fuger, J., Katz, J.J., Eds.). Springer 2006.
- [176] Choppin, G.R., Silva, R.J.: Separation of the lanthanides by ion exchange with α -hydroxyisobutyric acid. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 3, 153–154 (1956).
- [177] Billon, A.: Analytical separation of americium and curium using high performance liquid chromatography. *J. Radioanal. Chem.* 51, 297–305 (1997).
- [178] Myasoedov, B.F., Guseva, L.I., Lebedev, I.A., Milyukova, M.S., Chmutova, M.K.: *Analytical Chemistry of Transplutonium Elements.* John Wiley, New York 1974.
- [179] Ikeda, A., Susuki, T., Aida, M., Otake, K., Fujii, Y., Itoh, K., Mitsugashira, T., Hara, M., Ozawa, M.: Chromatographic separation of trivalent actinides by using tertiary pyridine resin with methanolic nitric acid solutions. *J. Nucl. Sci. Technol.* 41 (9), 915–918 (2004).
- [180] Koyama, S., Ozawa, M., Suzuki T., Fujii, Y.: Development of a multi-functional reprocessing process based on ion-exchange method by using tertiary pyridine-type resin. *J. Nucl. Sci. Technol.* 43 (6), 681–689 (2006).
- [181] Novikov, A. P., Myasoedov, B. F.: Separation of trivalent europium, terbium, americium and curium by supported liquid membrane impregnated with di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid. *Solvent Extr. Ion Exch.* 5, 117–127 (1987).
- [182] Myasoedov, B.F.: New methods of transplutonium element separation and determination. *J. Alloys Compounds* 231/214, 290–299 (1994).
- [183] Mason, G. W., Bollmeier, A.F., Peppard, D.F.: Partition of oxidized americium from actinides(III) and lanthanides(III). *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32, 1011–1022 (1970).

- [184] Musikas, C., Germain, M., Bathellier, A.: Americium-curium separation by means of selective extraction of hexavalent americium using centrifugal contactor. In: Actinide Separations (Navratil, J.D., Schulz, W.W., eds.). ACS Symp. Ser. vol. 117, American Chemical Society, Washington, DC 1980, pp. 157–174.
- [185] Donnet, L., Adnet, J.M., Faure, N., Bros, P., Brossard, Ph., Josso, F.: Development of the SESAME process. 5th Information Exchange Meeting on Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation, Mol, Belgium 1998. OECD-NEA, Paris, France 1999, pp. 161–168.
- [186] Baron, P., Lecomte, M., Boullis, B., Simon, N., Warin, D.: Separation of the long lived radionuclides: current status and future R&D program in France. Proc. Internat. Conf. GLOBAL 2003 (Atoms for Prosperity: Updating Eisenhower's Global Vision for Nuclear Energy), November 16–20, 2003, New Orleans, U.S.A., pp. 508–511.
- [187] Myasoedov, B.F., Maryutina, T.A., Litvina, M.N., Malikov, D.A., Kulyako, Yu.M., Spivakov, B.Ya., Hill, C., Adnet, J.-M., Lecomte, M., Madic, C.: Americium(III)/curium(III) separation by countercurrent chromatography using malonamide extractants. *Radiochim. Acta* **93**, 9–15 (2005).
- [188] D. Westlén, S. Norris, E. M. Gonzalez-Romero, D. Greneche, L. Boucher, J. Marivoet, C. Zimmerman, W. von Lensa, IMPACT OF P&T ON GEOLOGICAL REPOSITORIES AN OVERVIEW OF THE EURATOM RED IMPACT PROJECT, Global 2007, Boise, Idaho, September 9–13, 2007
- [189] A. E. Ringwood, S. E. Kesson, N. G. Ware, W. Hibberson, A. Major, "Immobilization of high level nuclear reactor wastes in SYNROC," *Nature*, **278**, 219 (1979)
- [190] D.J. Pruett, The solvent extraction of heptavalent technetium by tributyl phosphate, *Sep. Science and Technology* **16**(19)1157-79 (1981)
- [191] G. Uchiyama, T. Asakura, S. Hotoko, S. Fujine, The separation of neptunium and technetium in an advanced PUREX process, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **16** (5) 1998 , p. 1191 – 1213
- [192] K. P. Hart, E. R. Vance, R. A. Day, B. D. Begg, P. J. Angel, "Immobilization of Separated Tc and Cs/Sr in Synroc," *Matsl. Res. Soc. Symp. Proc.* **412**, 281 (1996).
- [193] Prout, W. E., Russell, E. R. and Groh, H. J. Ion exchange absorption of cesium by potassium hexacyanocobalt(II) ferrate(II). *J. Inorg. Nucl. Chem* **27** , p. 473 (1965).
- [194] Miller, C. J., Olson, A. L. and Johnson, C. K. Cesium absorption from acidic solutions using ammonium molybdophosphate on a polyacrolnitrile support (AMP-Pan). *Sep. Sci. Tech.* **32** , p. 37 (1997).
- [195] Brown, N. E. and Klavetter, E. A. Removal of cesium from defense radwastes with crystalline silicotitanates. *Sep. Sci. Technol.* **30** , p. 1203 (1995).
- [196] Bortun, A. I., Bortun, L. N. and Clearfield, A. Ion exchange properties of a cesium ion selective titanosilicate. *Solvent Extr. Ion Exch.* **14** , p. 341 (1996)
- [197] Leonard, R.A., Conner, C., Liberatore, M.W., Sedlet, J., Aase, S.B., Vandergrift, G.F., Delmau, L.H., Bonnesen, P.V., Moyer, B.A. Development of a solvent extraction process for cesium removal from SRS tank waste. *Sep. Sci. Technol.* 2001, **36** (5&6), 743–66.
- [198] Horwitz, E.P., Dietz, M.L., Fisher, D.E. SREX: a new process for the extraction and recovery of strontium from acidic nuclear waste streams. *Solvent Extr. Ion Exch.* 1991, **9** (1), 1–25.
- [199] Wood, D.J., Tranter, T.J., Todd, T.A. Effect of the interference of alkali and earth metal ions on the extraction of ⁹⁰Sr from acidic nuclear waste solutions by 18-crown-6 derivative. *Solvent Extr. Ion Exch.* 1995, **13** (5), 829–44.
- [200] Dozol, J.F., Simon, N., Lamare, V., Roquette, H., Eymard, S., Tournois, B., De Marc, D., Macias, R.M. Solution for Cs removal from high-salinity acidic or alkaline liquid waste: the crown calix[4]arenes. *Sep. Sci. and Technol.* 1999,**34** (6&7), 877–909.
- [201] Bonnesen, P.V., Delmau, L.H., Haverlock, T.J., Moyer, B.A. Alkaline-Side Extraction of Cesium from Savannah River Tank Waste Using a Calixarene Crown Ether Extractant, Oak Ridge National Laboratory: Oak Ridge, TN December 1998, Report ORNL/TM-13704.
- [202] Dozol, J.F., Asfari, Z., Hill, C., Vicens, J. Bis-crown calix[4]arenes, their preparation process and their use for the selective extraction of cesium and actinides. French Patent n892 14245 B11385.3/MDT, Nov. 26, 1992.
- [203] Horwitz, E.P., Dietz, M.L., Jensen, M.P. A Combined Cesium/Strontium Extraction/Recovery Process, Proc. ISEC: Melbourne, Australia, 1996, 1285–90.
- [204] Law, J.D., Herbst, R.S., Peterman, D.R. et al. Development of a cobalt dicarbollide/polyethylene glycol solvent extraction process for separation of cesium and strontium to support advanced aqueous reprocessing. *Nucl. Technol.* 2004,**147** (2), 284–290.
- [205] Romanovskiy, V.N., Smirnov, I.V., Babain, V.A. et al., The universal solvent extraction (UNEX) process. I. The universal solvent extraction (UNEX) process. I. Development of the UNEX process solvent for the separation of cesium, strontium, and the actinides from acidic radioactive waste. *Solvent Extr. Ion Exch.* 2001, **19** (1), 1–21.
- [206] K. P. Hart, E. R. Vance, R. A. Day, B. D. Begg, P. J. Angel, "Immobilization of Separated Tc and Cs/Sr in Synroc," *Matsl. Res. Soc. Symp. Proc.* **412**, 281 (1996).
- [207] H. Gruppelaar, J.P. Schapira, Thorium as a waste management option, European report, EUR 19142, (2000)
- [208] <http://www.gen-4.org/>

- [209] A. Lung, a present review of the thorium nuclear fuel cycles, Nuclear science and Technology series, EUR 17771 EN (1997)
- [210] The status of thorium-based options, new aspects and incentives for the application, IAEA, Vienna, 1996
- [211] Modolo, G., Reprocessing, in Thorium as a waste management option, European report, EUR 19142, Edited by H. Gruppelaar and J.P. Schapira, (2000) 91-103
- [212] E. Merz, E. Zimmer, Aqueous chemical reprocessing of HTR fuel, Jül Report 1899, February 1984, ISSN 0366-0885
- [213] A.T. Gresky, D.E. Ferguson, P.E. Smith, Aqueous separation processes, thorium-uranium processes, in S.M.Stoller, R.B. Richards, Reactor Handbook, Vol.II Interscience Publ., New York (1961) 208-225
- [214] Merz E., Wiederaufarbeitung im Thoriumbrennstoffkreislauf, ein Problemerkatalog, Jül-Spez-239, Januar 1984, ISSN 0343-7639
- [215] W. O. Haas, D. J. Smith, THOREX development at KAPL, Report KAPL-1306 (1956)
- [216] R.H. Rainey, A. B. Meservey, R.G. Mansfield, Laboratory development of the THOREX process, Report ORNL-2591 (1959)
- [217] R.E. Blanco, L.M. Ferris, D.E. Ferguson, Aqueous processing of thorium fuels, PartI. Report ORNL-3219 (1962)
- [218] R.E. Blanco, L.M. Ferris, D.E. Ferguson, C.D. Watson, R.H. Raney, Aqueous processing of thorium fuels, Part II. Report ORNL-33418 (1962)
- [219] Wells, C.M. Nicholls, Plant experience in the extraction of uranium-233, Prog. Nucl. Energy, Ser. III, Process Chemistry 1 (1956) 223-241
- [220] N. Srinivasan, G.R. Balasubramanian, R.T. Chitnis, S. Venkateswaran, R. T. Kulkarni, Laboratory studies on the acid THOREX process, BARC-681 (1973)
- [221] J.R. Flanary, J.H.Goode, A.H.Kibbey, J.T. Roberts, R.G. Wymer, Chemical development of the 25-TBP-Process, Report ,ORNL-1993 (1964)
- [222] R.H. Rainey, J.G. Moore, Acid Interim-23 process, Report ORNL-CF-59-10-113 (1959)
- [223] L. Küchler, L. Schäfer, B. Wojtech, Labor-und Heißzellenversuche über die Anwendbarkeit des „sauren“ THOREX-Prozesses zur Wiederaufarbeitung hochabgebrannter thoriumhaltiger Kernbrennstoffe, Kerntechnik 12 (1970) 327-333
- [224] L. Küchler, L. Schäfer, B. Wojtech, der THOREX-Zweistufenprozess zur Wiederaufarbeitung thoriumhaltiger Kernbrennstoffe mit hohem Abbrand, Kerntechnik 13 (1971) 319-322
- [225] E. Merz, Wiederaufarbeitung im Thoriumbrennstoffkreislauf. – Eine bewertende Literaturstudie zum Stande der Technik, Jül-Spez-85, August 1980, ISSN 0343-7639
- [226] H. Ticher, Chemie und Verfahrenstechnik des HEAD-ENDS bei der Wiederaufarbeitung von HTR-Brennelementen, Jül-Spez-130, Oktober 1981, ISSN 0343-7639
- [227] Pyrochemical Separations in Nuclear Applications, A Status Report , OECD 2004 NEA No 5427
- [228] A roadmap for developing Accelerator Transmutation of Waste (ATW) Technology, a report to congress, DOE/RW-0519, October 1999
- [229] J. J. Laidler, J. E. Battles, W. E. Miller, J. P., Ackerman, and E. L. Carls, “*Development of Pyroprocessing Technology*,” Progress in Nuclear Energy, Vol. 31, No 1/2, pp. 131-140, (1997).
- [230] R. Benedict, M. Goff, G. Teske and T.Johnson, “*Progress in Electrometallurgical Treatment of Spent Nuclear Fuel*,” Nuclear Science and Technology, Supplement 3, p. 749-752, (2002).
- [231] T. Inoue, T. Koyama, M. Myochin, Y. Arai, Pyroprocessing Technology Development in Japan, Proceedings of GLOBAL 2007, Boise, Idaho, USA, September 9-13, 2007, pp. 1111-1116
- [232] PYROREP, Pyrometallurgical processing research programme, FP5-EAECTP C, FIKW-CT-2000-00049.
- [233] R. Malmbeck, L. Cassayre, E. Mendes, J. Serp, P. Soucek, J.-P.Glatz, RECOVERY OF THE ACTINIDES BY ELECTROCHEMICAL METHODS IN MOLTEN CHLORIDES USING SOLID ALUMINIUM CATHODE, Proceedings of GLOBAL 2007, Boise, Idaho, USA, September 9-13, 2007, pp. 1076-82
- [234] C. Madic, M.J. Hudson, P. Baron, N. Ouvrier, C. Hill, F. Arnaud, A. G. Espartero, J.-F. Desreux, G. Modolo, R. Malmbeck, S. Bourg, G. De Angelis, J.Uhlir, “EUROPART. European Research Programme for Partitioning of Minor Actinides within High Active Wastes Issuing from the Reprocessing of Spent Nuclear Fuels “Proceedings of the FISA 2006, Conference on EU Research and Training in Reactor Systems, Luxembourg, 13-16 March, 2006
- [235] S. Bourg, C. Caravaca, C. Ekberg, C. Hill, C. Rhodes, ACSEPT, Toward the Future Demonstration of Advanced FuelTreatments, Paper 9185, Proceedings of Global 2009, Paris, France, September 6-11, 2009
- [236] SACSESS, Safety of ACtinide Separation processes, FP7-Fission-2012-323 282)
- [237] G. D. Jarvinen, R. E. Barrans, N. C. Schroeder, K. L. Wade, M. M. Jones, B. F. Schmith, J. L. Mills, G. Howard, H. Freiser, S. Muralidharan, Separation of f Elements, Edited by K.L. Nash and G.R. Choppin, Plenum Press, New York, 1995, p. 43-62.
- [238] W. A. Higgins, P. W. Vogel, W.G. Craig, Journal of the American Chemical Society 77, 1864-1866 (1955).
- [239] S. Nabet, Hochselektive Extraktionssysteme auf Basis der Dithiophosphinsäuren, Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energietechnik, Band 29 (2004)
- [240] W. Kuchen, K. Diemert, *Angew. Chemie*, 1971, 83, 544.

- [241] W. Kuchen, J. Metten, A. Judat, *Chem. Ber.*, 1964, 97, 2306.
- [242] R. Lukes, K. Blaha, *Chem. Listy.*, 1952, 46, 684.
- [243] M. Sander, *Chem. Ber.*, 1962, 95, 473-482.
- [244] M.S. Kharasch, O. Reimuth, *Grignard Reactions of Nonmetallic Substances*, Prentice Hall Inc., New York, 1954.
- [245] Foreman, M.R.S., Hudson, M.J., Geist, A., Madic, C., Weigl, M. An investigation into the extraction of americium(III), lanthanides and D-block metals by 6,60-bis-(5,6-dipentyl-[1,2,4]triazin-3-yl)-[2,20]bipyridinyl (C5-BTBP). *Solvent Extr. Ion Exch.* 2005, 23 (5), 645-662.
- [246] Dinh, B., Mauborgne, B., Baron, P., Dynamic simulation of extraction operations. Applications in nuclear fuel reprocessing, European Symposium on Computer Aided Process Engineering-2, ESCAPE2, Toulouse, France, October 5-7, 1992.
- [247] Lena Spjuth, PhD thesis, Solvent extraction studies with substituted malonamides and oligopyridines, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden 1999.
- [248] Nabet, S., Hochselektive Extraktionssysteme auf Basis der Dithiophosphinsäuren, Schriften des Forschungszentrum Jülich, Reihe Energietechnik, Band 29, 2004
- [249] Jensen, M.P., Bond, A.H. Influence of aggregation on the extraction of trivalent lanthanide and actinide cations by purified Cyanex 272, Cyanex 301, and Cyanex 302. *Radiochimica Acta* **2002**, 90, 205-209.
- [250] Jensen, M.P., Bond, A.H. Comparison of Covalency in the Complexes of Trivalent Actinide and Lanthanide Cations. *J. Am. Chem. Soc* 2002, 124(33), 9870-9877
- [251] Sidall, T.H., Dukes, E.K. Kinetics of HNO₂ catalyzed Oxidation of Neptunium(V) by aqueous Solutions of Nitric Acid. *Journal Am. Chem. Soc.* 1959, 81, 790-794.
- [252] Wada, Y., Morimoto, K., Goibuchi, T., Tomiyasu, H. Photochemical Mutual Separation Technology between Plutonium and Neptunium in Nitric Acid Solution. *Radiochim. Acta* 1995, 68, 233-243.
- [253] E.P. Horwitz, D.R. McAlister, A.H. Bond, R.E. Barrans, Novel Extraction of Chromatographic Resins Based on Tetraalkyldiglycolamides: Characterisation and Potential Applications, *Solvent Extr. Ion Exch.* , **23**, 345-357 (2005)
- [254] H. Hoshi, Y.-Z. Wei, M. Kumagai, T. Asakura, Y. Morita, Group separation of trivalent minor actinides and lanthanides by TODGA extraction chromatography for radioactive waste management, *Journal of Alloys and Compounds*, **374**, 451-455 (2004).
- [255] Zhang, A. Wei, Y.-Z., Hoshi H., Kumagai, M., Synthesis of a Novel Silica-Based Macroporous Polymer Containing TODGA Chelating Agent and its Application in the Chromatographic Separation of Mo(VI) and Zr(IV) from Diethylenetriaminepentaacetic Acid, *Separation Science and Technology*, **40**, 811-827 (2005).
- [256] Magill, J., Schwoerer, H., Ewald, F., Galy, J., Schenkel, R., Sauerbrey, Laser transmutation of iodine-129, *Appl. Phys. B* 77, 387-390 (2003).
- [257] Payot, F., Devisme, Gaseous iodine trapping on mineral solid filters, I: Isotherms and kinetics, International conference Atalante 2004, Advances for future nuclear fuel cycles, Nimes, France, June 21-24, 2004, P1-40
- [258] Payot, F., Gaseous iodine trapping on mineral solid filters, II, International conference Atalante 2004, Advances for future nuclear fuel cycles, Nimes, France, June 21-24, 2004, P1-41
- [259] Shirasu, Y., Minato, K., Selection of chemical forms of iodine for transmutation of ¹²⁹I, *Journal of Nuclear Material* 320 (2003) 25-30
- [260] Dincklage, R.-D., Apparatus for transmutation of ¹²⁹I, *Atomenergie-Kerntechnik* 38 (1981) Nr. 3, 225-228.
- [261] Moses Attrep, Jr., Accelerator Transmutation of ¹²⁹I⁻, Rep. LA-UR 920064, Los Alamos National Laboratory, Jan. 1992.
- [262] Konings, R.J.M., et al, Technological Aspects of Transmutation of Technetium and Iodine, in Proc. of the Intern. Conf. and Technology Exposition on Future Nuclear Systems, GLOBAL 93, Seattle, Washington, Sept. 12-17, (1993) 1260.
- [263] Konings, R.J.M., et al, Irradiation tests of transmutation of the fission products technetium and iodine, in Proceedings of the International Conference on Evaluation of Emerging Nuclear Fuel Cycle Systems, GLOBAL 95, Versailles, France, 11-14 September 1995, 1631-1637.
- [264] Konings, R.J.M.J., Transmutation of Iodine: Results of the EFTTRA-T1 irradiation test, *J. Nucl. Mater.* 2441 (1997) 6-21
- [265] Shirasu, Y., Minato, K., Selection of chemical forms of iodine for transmutation of ¹²⁹I, *Journal of Nuclear Material* 320 (2003) 25-30
- [266] Schram, R.P.C, Bakker, K., Ichimura, E., Iodine transmutation experiments in the High Flux Reactor, K in Proc. of the Intern. Conf. and Technology Exposition on Future Nuclear Systems, GLOBAL 93, Seattle, Washington, Sept. 12-17, (1993) 812
- [267] Fuels and Materials for transmutation, A Status report, OECD/NEA No. 5419, Paris, France 2005
- [268] Seelmann-Eggebert, W. et al., *Karlsruher Nuklidkarte*, 5. Auflage, (1981).
- [269] IAEA, Radioiodine removal in nuclear facilities: methods and techniques for normal and emergency Situations, Technical Reports Series No. 201, Vienna, (1980).
- [270] Neeb, K. H., Chemie und Verhalten des Spaltiods im Leichtwasserreaktor, in *Nukleare Entsorgung*, Band 3, Baumgärtner, F. et al, Weinheim VCH (1986).

- [271] Neeb, K. H., in Baumgärtner, F., Chemie der Nuklearen Entsorgung, Thiemig-Taschenbücher 65, (1978), 56.
- [272] Holtsschmidt, H., Bonka, H., Abschätzung der Emission bisher nicht identifizierter Radionuklide in der Fortluft bei Kernkraftwerken mit Druck- und Siedewasserreaktor im Fraser, G., Unyqx, F., Gaseous effluent treatment in nuclear installations, Proceedings of a European conference, Luxembourg, 14. - 18. October 1985, ISBN 0 86010 816 3.
- [273] Schüttelkopf, H., Die Radioökologie von ^{129}I , KfK Nachr. 7, (1975), 14 – 20.
- [274] Empfehlung der Strahlenschutzkommission zur Rückhaltung radioaktiver Stoffe bei einer Wiederaufarbeitungsanlage, vom 24.02.1983.
- [275] Henrich, E., Hüfner, R., Sahn, A., Untersuchung von Verfahrensvarianten zur Ioddesorption aus simulierter Brennstofflösung in Nukleare Entsorgung, Band 1, Baumgärtner, F. et al, Weinheim VCH, (1981).
- [276] Brücher, H., Merz, E., Entsorgungsstrategien für radioaktive Sonderabfälle, Berichte der Kernforschungsanlage Jülich 2099 (1986).
- [277] Berg, R., Schüttelkopf, H., Die Messung der Verteilung in und der Abgabe von ^{129}I aus der Wiederaufbereitungsanlage Karlsruhe in Proc. CEC Sem. Radioactive Effluents from nuclear fuel reprocessing plants, Karlsruhe, (1977), 81 – 94.
- [278] Mailen, J. C., Horner, D. F., Removal of iodine from reactor fuel solutions as insoluble PdI_2 , Nucl. Technol. 33 (1977), 260.
- [279] Hebel, W., Cottone, G., Management modes for iodine- ^{129}I , Proc. CEC Mtg. Brussels, 1981, EUR 7953, Harwood Academic Publishers, Chur, Switzerland, (1982).
- [280] Jubin, R. T., Counce, R. M., „Retention of iodine and nitrogen oxides in reprocessing plants“, Radioact. Waste Manage. Handb., Volume 2, Treatment of Gaseous Effluents at Nuclear Facilities (1991), 103 – 178
- [281] Vikis, A. C., Furst, D. A., Photochemical abatement of radioactive iodines, Proc. 2nd annual Conf. Canadian Nuclear Soc. Ottawa, (1981), 386 – 391
- [282] Mailen, J. C., Horner, D. E., Removal of radioiodine from gas streams by electrolytic scrubbing, Nucl. Technol. 30 (1976), 317 – 324
- [283] Chesne, A., Goumondy, J. P., Miquel, P., Leseur, A., CEC Seminar on Radioactive Effluents from Nuclear Fuel Reprocessing Plants, Karlsruhe (1977), 447.
- [284] Anav, A. et al, Französisches Patent Nr. 74, 23139, (1974)
- [285] Burger, L. L., Burns, R. E., „Technical Requirements for the Control of ^{129}I in a Nuclear Fuels Reprocessing Plant, Rep. PNL-3186, Battelle Pacific Northwest Labs, Richland, WA (1979)
- [286] IAEA, Treatment, Conditioning and Disposal of Iodine-129, Vienna, 1987
- [287] Finney, B. C. et al, Correlation of Radioactive Waste Treatment Costs and the Environmental Impact of Waste Effluents in the Nuclear Fuel Cycle Reprocessing Light-Water Reactor Fuel, ORNL/NUREG/TM-6, Oak Ridge, TN, (1977).
- [288] Broothaerts, J., Collard, G., Bruggeman, A., Goosens, W. R., Baetsle, L. H., „Treatment and Control of Gaseous Effluents from Light-Water Reactors and Reprocessing plants, In Proc. Symp. on the Manage. of Radioactive Wastes from the Nuclear Fuel Cycle, IAEA-SM-207/8, Vienna, 1976
- [289] Burger, L. L., Scheele, R. F., Separation of Iodine from Mercurex-Containing Scrubbing Solutions, US Patent 416220 6, (1979)
- [290] Nakhutin, I. E., Smirnova, N. M., Rastunov, I. N., Problem of decontamination from radioactive iodine in the USSR“, In Radioiodine Removal in Nuclear Facilities, Technical Reports Series No. 201, IAEA, Vienna, (1980)
- [291] Pence, D. T., Duce, F. H., Maeck, W. J., Developments in the Removal of Airborne Iodine Species with Metal Substituted Zeolites“, In Proc. 12th AEC Air Cleaning Conf. (1972), 417
- [292] Thomas, T. R., Staples, B. H., Murphy, L. P., Nichols, J. T., Airborne Elemental Iodine Loading Capacities of Metal Exchanged Zeolites and a Method for Recycling Silver Zeolite, ICP-1119, Idaho Falls, ID (1977)
- [293] Thomas, T. R. et al, The development of AgZ for bulk ^{129}I removal from nuclear fuel reprocessing plants and PbX for ^{129}I storage“, Proc. 15th DOE Nuclear Air Cleaning Conf. Boston, 1978, Vol. 1, CONF-780819 (1978), 394
- [294] Jubin, R. T., Organic iodine removal from simulated dissolver off-gas systems using partially exchanged silver mordenite“, Proc. 17th DOE Nuclear Air Cleaing Conf. Denver, 1982, CONF-820851, (1982)
- [295] Wilhelm, J. G., Furrer, J., Schultes, E., Head-end iodine removal from a reprocessing plant with a solid sorbent“, Proc. 14th ERDA Nuclear Air Cleaning Conf. Sun Valley, Idaho, 1976, CONF-760822, (1976), 458
- [296] Wilhelm, J. G., Schüttelkopf, H., Inorganic adsorber materials for trapping of fission product iodine“, Proc. 11th AEC Nuclear Air Cleaning Conf., 1972, CONF-720823, (1972), 540
- [297] Burger, L. L., Scheele, R. D., Wiemers, K. D., Selection of a Form for Fixation of Iodine- ^{129}I , Rep. PNL-4045, Battelle Pacific Northwest Labs., Richland, WA (1981)
- [298] Scheele, R. D., Trapping of Hydrogen Iodine“, Rep. PNL-2378-4, Battelle Pacific Northwest Labs., Richland WA, (1979), 52
- [299] Schon, Th., Chemisches Verhalten Jod-129 bei der Abfallkonditionierung, Dissertation RWTH Aachen, Jül-Bericht 2834, November (1993)

- [300] Patil, K. C., Rao, C.N. R, Lacksonen, J. W., Dryden, C. E., „The Silver Nitrate – Iodine Reaction“, J. Inorg. Nucl. Chem. 29 (1967), 407
- [301] Kikuchi, K., Komori, Y., Takeda, K., Experience of iodine removal in Tokai Reprocessing Plant, Proc. 18th DOE Nuclear Airborne Waste Management and Air Cleaning Conf. Baltimore, 1984, Vol. 1, CONF-840806, (1985), 451-460
- [302] Luykx, F., Fraser, G., Radioactive Effluents from Nuclear Power Stations and Nuclear Fuel Reprocessing Plants in the European Community, V/326783 EN, CEC, Luxembourg (1983)
- [303] Bernero, M., Iodine Filtration - Do We Have a Problem?, CONF-860820, U.S. Department of Energy and Nuclear Regulatory Commission, (1987), 15
- [304] Wilhelm, J.G., Deuber, H., The Removal of Short-Lived Iodine Isotopes, in Radioact. Waste Manage. Handb., Volume 2, Treatment of Gaseous Effluents at Nuclear Facilities (1991), 67-101
- [305] Kovach, J.L., Off-gas Treatment for Fuel Reprocessing Plants, in Radioact. Waste Manage. Handb., Volume 2, Treatment of Gaseous Effluents at Nuclear Facilities, (1991), 419-490
- [306] Technische Informationen zum Sorptionsmaterial AC 6120, Süd-Chemie AG, München
- [307] Cotton, F.A., Wilkinson, G., Anorganische Chemie, 4. Auflage, Weinheim, VCH, 1985
- [308] Staples, B.A., et al., Airborne elemental iodine loading capacities of metal zeolites and a dry method for recycling silver zeolite“, Proc. 14th ERDA Nuclear Air Cleaning Conf. Sun Valley, Idaho, 1976, Vol. 1, CONF-760822 (1976) 363.
- [309] Konings, R.J.M., et al.,“Technological Aspects of Transmutation of Technetium and Iodine“, in Proc. of the Intern. Conf. and Technology Exposition on Future Nuclear Systems, GLOBAL 93, Seattle, Washington, Sept. 12-17, (1993), S. 1260.
- [310] Konings, R.J.M., et al.,“Irradiation tests of transmutation of the fission products technetium and iodine“, in Proceedings of the International Conference on Evaluation of Emerging Nuclear Fuel Cycle Systems, GLOBAL 95, Versailles, France, 11-14 September 1995, S.1631-1637.
- [311] Schopper, H., Landolt-Börnstein,“Production of Radionuclides at Intermediate Energies“, Group I, Volume 13, Subvolume C Berlin, New York, Springer-Verlag, 1994.
- [312] Serber, R., Phys. Rev. 72 (1947), S. 1114.
- [313] Bodemann, R.,“Zur Wechselwirkung der solaren kosmischen Strahlung mit extraterrestrischer Materie-Messung von Wirkungsquerschnitten und Modellrechnungen“, Dissertation Universität Hannover, 1993.
- [314] Lüpke, M.,“Untersuchung zur Wechselwirkung galaktischer Protonen mit Meteoroiden-Dicktarget-Simulationsexperimente und Messung von Dünntarget-Wirkungsquerschnitten“, Dissertation, Universität Hannover, 1993.
- [315] Michel, R., Gloris, M., Lange, H.J. et al., Nucl. Instr. and Meth. B 103 (1995), S. 183.
- [316] Narang, V.P., Yaffe, L., Can. J. Chem. 46 (1968), S. 3171-3176.
- [317] Lagunas-Solar, M.C., Carvacho, O.F., Harris, L.J., Mathis, C.A., Appl. Radiat. Isot. 37 (1986), S. 835-842.
- [318] Ladenbauer, I.M., Winsberg, L., Phys. Rev. 119 (1960), S. 1368-1375.
- [319] Zaitseva, N.G., Knotek, O. et al., Radiokhimiya 29 (1987), S. 376-380.
- [320] Diksic, M., Yaffe, L., J. Inorg. Nucl. Chem. 39 (1977), S. 1299-1302.
- [321] Colle, R., Kishore, R., Phys. Rev. C 9 (1974), S. 2166-2170.
- [322] Ohkubo, Y., Porile, N.T., Orth, C.J., Liu, L.C., Phys. Rev. C 27 (1983), S. 1146-1161
- [323] Hegedüs, F., Peek, N.F.,“Radioisotope yields and cross sections in Lanthanum, Cesium and Iodine targets bombarded with 590 MeV protons“, EIR-Report 358, Wuerenlingen, Switzerland, January 1979.
- [324] Strohal, P.P. Caretto, A.A., Phys. Rev. 121 (1961), S. 1815-1822.
- [325] Adilbish, M., Chumin, V.G., Khalkin, V.A. et al., Int. J. Appl. Radiat. Isot. 31 (1980)S. 163-167.
- [326] Kuznetsova, V.N., Mekhedov, V.N., Khalkin, V.A., Soviet Phys.-JETP 34 (1958),S. 759.
- [327] Lundqvist, H., Malmberg, P., Langstrom, B., Chiengmai, S.N, Int. J. Appl. Radiat. Isot. 30 (1979), S. 39-43
- [328] Reus U., Westmeier W.,“Catalog of Gamma Rays from Radioactive Decay“, Data Nucl. Data Tabl. 29 (1983), S. 1-406.
- [329] Sakamoto, K., Dohniwa, M., Okada, K., Int. J. Appl. Radiat. Isot. 36 (1985), S. 481.
- [330] Tobaillem, J., de Lassus St. Genies, C.H., CEA-N-1466 (1) (1971)
- [331] Seelmann-Eggebert, W. et al.,“Karlsruher Nuklidkarte“, 5. Auflage, (1981), Gersbach & Sohn Verlag, München.
- [332] Sümmerer, K. et al., Phys. Rev. C42 (1990), S. 2546.
- [333] Tsao, C.H., Silberberg, R. et al., Phys. Rev. C47 (1993), S. 1257.
- [334] Storm, E., Israel, H.I., Nucl. Data Tabl. A7 (1970), S. 565.
- [335] Serber, R., Phys. Rev. 72 (1947), S. 1114.
- [336] Hahn, O., Strassmann, F., Die Naturwissenschaften, 27, 1, 06.01.1938
- [337] Ochs, M. Dissertation, Fachbereich Chemie, Philips-Universität, Marburg, 1999: ISBN 3-89703-050-0 (1997), Verlag Görlich & Weiershäuser GmbH, Marburg
- [338] Wan, J.S., Dissertation, Fachbereich Chemie, Philips-Universität, Marburg, 1999: ISBN 3-89703-310-0 (1999), Verlag Görlich & Weiershäuser GmbH, Marburg

- [339] Niemeier, K., Theoretische Analyse von Bestrahlungsexperimenten zum Studium der Transmutation von I-129 und Np-237 mit Protonen bei einer Energie von 3,7 GeV, Diplomarbeit Bergische Universität Gesamthochschule Wuppertal, 1998
- [340] Cloth, P. et al., Hermes, a Monte Carlo program system for beam materials interaction studies, Jül-Bericht 2203, 1988
- [341] Filges, D., Moderene Monte Carlo Teilchentransport-Simulationsverfahren für sicherheitstechnische Anwendung und Fragestellung in Beschleunigertechnik und Raumfahrt, Jül-Bericht 2609, 1992
- [342] R.J.M. Konings, Advanced fuel cycles for accelerator-driven systems: fuel fabrication and reprocessing, EU report 19928, 2001.
- [343] I.W. Donald, B.L. Metcalfe, R.N.J. Taylor, „The immobilization of high level radioactive wastes using ceramics and glasses“, *J. Mater. Sci.*, 1997, 32, 5851-5887
- [344] W.J. Weber, A. Navrotsky, S. Stefanovsky, E.R. Vance, E. Vernaz, „Materials Science of High-Level Nuclear Waste Immobilization“, *MRS Bull.*, 2009, 34, 46-53
- [345] G.R. Lumpkin, „Ceramic Waste Forms for Actinides“, *Elements*, 2006, 2, 365-372
- [346] C. Guy, F. Audubert, J.-E. Lartigue, C. Latrille, T. Advocat, C. Fillet, „New conditionings for separated long-lived radionuclides“, *C. R. Physique*, 2002, 3, 827-837
- [347] K. Schmidt, Anorganisches Syntheseverfahren, das Sol-Gel Verfahren, *Chemie in unserer Zeit*, 35. Jahrgang 2001, Nr. 3, 176-184
- [348] Zimmer, E., Ganguly, C., Borchardt, J., Langen, H. (1988): SGMP - An Advanced Method for Fabrication of Uranium Dioxide and MOX Fuel Pellets, *Journal of Nuclear Material*, Vol. 152, 169-77
- [349] Schmidt, S.O., Herstellung und Charakterisierung keramischer Produkte als Abfallverwharform unter Einsatz der SOL-Gel-Technik, Jül-Bericht 2394, Oktober 1990.
- [350] Barrier D.C., Characterisation and fabrication of zirconia and thoria based ceramics for nuclear applications, Jül-Bericht 4188, November 2005
- [351] Benay, G., Fabrication of zirconia based ceramics by internal gelation for conversion of trivalent actinides, Jül-Bericht 4283, Oktober 2008
- [352] H.Salmang, H.Scholze, *Keramik*, 7. vollständig neubearbeitete und erweiterte Auflage, Herausgegeben von Rainer Telle, ISBN-13 978-3-540-63273-3 Springer Berlin Heidelberg New York
- [353] J.A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*, 14th edition, McGraw-Hill, New-York, 1992.
- [354] J.G. Pepin, G.J. McMarthy, *J. Am. Ceram. Soc.* 64 (9) (1981) 511.
- [355] P.E. Raison, R.G. Haire, *Prog. Nucl. Energy* 38 (2001) 251-254.
- [356] A. Fernandez, D. Haas, R.L.M. Konings, J. Somers, *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (2002) 694-696.
- [357] R.B. Heimann, T.T. Vandergraaf, *J. Mater. Sci. Lett.* 7 (1988) 583-586.
- [358] Y.X. Li, X.Z. Zhou, Y. Wang, X.Z. You, *Mater. Lett.* 58 (2003) 245-249.
- [359] S.K. Tadokoro, E.N.S. Mucciolo, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (2002) 1723-1728.
- [360] A. Aronne, A. Marotta, P. Pernice, M. Catauro, *Therm. Acta* 275 (1996) 75-82.
- [361] G.Y. Guo, Y.L. Chen, W.J. Ying, *Mat. Chem. Phys.*, 84 (2004) 308-314.
- [362] M.C. Caracoche, P.C. Rivas, M.M. Cervera, R. Caruso, E. Benavidez, O. Sanctis, M.E. Escobar, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 377-384.
- [363] H.Salmang, H.Scholze, *Keramik*, 7. vollständig neubearbeitete und erweiterte Auflage, Herausgegeben von Rainer Telle, ISBN-13 978-3-540-63273-3 Springer Berlin Heidelberg New York, Seite 558
- [364] Lukasiewicz, S. J., and Reed, J.S., Character and compaction response of spray-dried agglomerates, *Ceram. Bull.*, 1978, 57-9, 798-801.
- [365] Matsumoto, R.L.K., Analysis of powder compaction using a compaction rate diagram, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, 73-2, 465-468.
- [366] K.Nihara, R. Morena, D.P.H. Haselman, Evaluation of KIC of brittle solids by the indetation method with low crack to intent ratios, *Journal of materials science letters* 1 (1982) 13-16
- [367] Segal, D., Chemical synthesis of ceramic materials, *J. Mater. Chem.*, 7 (1997) 1297-1305
- [368] Facchini, A.G., The SNAM process for the preparation of ceramic nuclear fuel microspheres: continuous production technique, *Energia Nucleare*, 17 (1970) 225-233
- [369] Ganguly, C., Langen, H., Zimmer, E., Sol-gel microsphere pelletization process for fabrication of high-density ThO₂ - 2% UO₂ fuel for advanced pressurized heavy water reactors, *Nuclear Technology*, 73 (1986) 84-95
- [370] Zimmer, E., Ganguly, C., Borchardt, J., Langen, H. (1988): SGMP - An Advanced Method for Fabrication of Uranium Dioxide and MOX Fuel Pellets, *Journal of Nuclear Material*, Vol. 152, 169-77
- [371] P. Naefe, E. Zimmer, Auswirkungen des Brennstoffkonzeptes auf den Brennstoffkreislauf des Thorium-Hochtemperatur-Reaktors, Jül-Bericht 1286, April 1976). MOD 6MOD 7MOD 8
- [372] P. Naefe, Beitrag zur Refabrikation von Th/U-Mischoxidkernen mit einem naßchemischen Verfahren, Jül-Bericht 1229 August 1975
- [373] Ringel, H.D., Zimmer, E., The external gelation of thorium process for preparation of ThO₂ and (Th,U)O₂ fuel kernels, *Nuclear Technology*, 45 (1979) 287-297

- [374] Collins, J.L., Lloyd, M.H., Fellows, R.L., The Basic Chemistry Involved in the Internal-Gelation Method of Precipitating Uranium as Determined by pH Measurements, *Radiochimica Acta*, 42 (1987) 121-134
- [375] Hunt, R.D., Collins, J.L., Uranium kernel formation via internal gelation, *Radiochimica Acta*, 92 (2004) 909-915
- [376] Ledergerber, G., Ingold, F., Stratton, R.W., Alder, H.-P., Prunier, C., Warin, D., Bauer, M., Preparation of transuranium fuel and target materials for the transmutation of actinides by gel coconversion, *Nuclear Technology*, 114 (1996) 194-204
- [377] Förthmann R., Naoumidis A., Nickel, H., Untersuchungen zur Herstellung kugelförmiger Brennstoffteilchen nach einem Sol-Gel Verfahren, *Jül-Bericht 583*, März 1969
- [378] Förthmann R., Naoumidis A., Nickel, H., Burck, W., Investigations on the Preparation of UO₂ Microspheres by Internal Gelation of a UO₂ Sol and from a Uranium (VI) Solution, *Jül-Bericht 655*, April 1970.
- [379] Idemitsu, K., Arima, T., Inagaki, Y., Torikai, S., Pouchon, M.A., Manufacturing of zirconia microspheres doped with erbia, yttria and ceria by internal gelation process as a part of a cermet fuel, *J. Nucl. Mater.*, 319 (2003) 31-36
- [380] Arima, T., Idemitsu, K., Yamahira, K., Satoshi, T., Inagali, Y., Application of internal gelation to sol-gel synthesis of ceria-doped zirconia microspheres as nuclear fuel analogous materials, *J. All. Comp.*, 394 (2005) 271-276
- [381] Tsukada, T., Venigalla, S., Morrone, A.A., Adair, J.H., Low-Temperature Hydrothermal Synthesis of Yttrium-Doped Zirconia Powders, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 (1999) 1169-1174.
- [382] Gusev, E.A., Dalidovich, S.V., Krasovskaya, L.I., Investigation of urotropine thermal decomposition reaction in self-generated atmosphere by means of thermal analysis method, *Thermochemica Acta*, 93 (1985) 21-24
- [383] Schaber, P.M., Colson, J., Higgins, S., Thielen, D., Anspach, B., Brauer, J., Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel, *Thermochemica Acta*, 424 (2004) 131-142
- [384] Suryanarayana S., Kumar N., Bamankar Y.R., Vaidya V.N., Sood D.D., Fabrication of UO₂ Pellets by Gel Pelletization Technique without Addition of Carbon as Pore Former, *J. Nucl. Mater.* 230, 140 (1996).
- [385] Pouchon, M.A., Nakamura, M., Hellwig, Ch., Ingold, F., Degueldre, C., Cermet sphere-pac concept for inert matrix fuel, *J. Nucl. Mater.*, 319 (2003) 37-43
- [386] Pai, R.V., Mukerjee, S.K., Vaidya, V.N., *J. Nucl. Mater.*, 325 (2004) 159-168
- [387] Tel, H., Eral, M., Altas, Y., *J. Nucl. Mater.*, 256 (1998) 18-24
- [388] Titov, M, Characterisation and final disposal behaviour of thoria-based fuel kernels in aqueous phases, *Jül-Bericht 4180*, August 2005
- [389] S.K. Tadokoro, E.N.S. Mucciullo, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (2002) 1723-1728.
- [390] D.R. Moorehead, E.R. McCartney, *J. Aust. Cer. Soc.* 12 (1976) 27-33.
- [391] A. Aronne, A. Marotta, P. Pernice, M. Catauro, *Therm. Acta* 275 (1996) 75-82.
- [392] V.A. Dzisko, Basis of catalysts preparation methods, Nauka, Novosibirsk, 1983.
- [393] JCPDS, International Centre for Diffraction Data, 42-1462.
- [394] A.K. Tyagi, B.R. Ambekar, M.D. Mathews, *J. All. Comp.* 337 (2002) 277-281.
- [395] S. Peterson, C.E. Curtis, *Thorium Ceramics Data Manual*, ORNL-4503 i (1970) 20.
- [396] R.B. Pinheiro, F.S. Lameiras, M. Peehs, V. Maly, Thorium utilisation in LWRs, Final Report (1979–1988), KFA Juell-Spez 488, 1988, p. 152.
- [397] M.D. Freshley, H.M. Mattys, Irradiation of (Th,Pu)O₂, thorium fuel cycle, US Atomic Energy Commission, Oak Ridge, Tenn., February 1968, p. 463.
- [398] T.R.G. Kuty, P.V. Hegde, J. Banerjee, K.B. Khan, A.K., Sengupta, G.C. Jain, S. Majumdar, H.S. Kamath, *J. Nucl. Mater.* 312 (2003) 224.
- [399] R.P.C. Schram, J.C. Kuijper, D. Sommer, J. Somers, P. Phlippen, T. Bodewig, A. Worrall, C. Struzik, Ph. Raison, in: Proc. of the International Workshop on P&T and ADS Development 2003, Mol, Belgium, 6–8 October 2003.
- [400] S. Maschio, O. Sbaizero, S. Meriani, *J. Eur. Ceram. Soc.* 9 (1992) 127.
- [401] U. Basak, A.K. Sengupta, C. Ganguly, *J. Mater. Sci. Lett.* 8 (4) (1989) 449.
- [402] Fuels and Materials for transmutation, A Status report, OECD/NEA No. 5419, Paris, France 2005
- [403] R.J.M. Konings, D. Haas, Fuels and targets for transmutation, *C.R. Pysique* 3 (2002) 1013-1022
- [404] A. Fernandez, R.J.M. Konings and J. Somers: Design and fabrication of specific ceramic–metallic fuels and targets, *J. Nucl. Mater.* 319 (2003) 44.
- [405] T. Numao, H. Nakayashiki, N. Arai, S. Miura, Y. Tadashi, H. Nakamura, I. Tanaka “Results of Active Test of Uraniumplutonium Co-denitration Facility”, GLOBAL 2007, Boise (Idaho), September 9-13, 2007.
- [406] K. J. Notz, P. A. Haas, J. H. Shaffer, “The preparation of HTGR Fissile Fuel Kernels by Uranium Loading of Ion Exchange Resin”, *Radiochimica Acta*, 25, 153-160 (1978).
- [407] G. W. Weber, R. L. Beatty and V. J. Tennery, “Processing and composition control of weak-acid resinderived fuel microspheres,” *Nuclear Technology*, 35, 217-226 (1977).
- [408] Accelerator-driven Systems (ADS) and Fast Reactors (FR) in Advanced Nuclear Fuel Cycles A Comparative Study NEA/OECD 2002

- [409] S. Pillon, Status of the European future programme, Proc. of the International Workshop on P&T and ADS Development 2003, Mol, Belgium, 6–8 October 2003.
- [410] J. Wallenius and M. Eriksson: Neutronics of minor actinide burning accelerator-driven systems with ceramic fuel, Nucl.Technol. 151 (2005) 314.
- [411] J. Wallenius: Neutronic aspects of inert matrix fuels for application in ADS, J. Nucl. Mater. 320 (2003) 142.
- [412] J. Knebel et al., “European research programme for the transmutation of high level nuclear waste in an Accelerator Driven System - Towards a demonstration device of industrial interest-EUROTRANS.”, Proc. of FISA 09, Prague, Rep. of Czech, Jun. 22-24 (2009).
- [413] F. Delage et. al, Advanced fuel developments for an industrial accelerator driven system prototype, Proceedings of Global 2009 Paris, France, September 6-11, 2009
- [414] A. Fernandez, R.J.M. Konings and J. Somers: Design and fabrication of specific ceramic–metallic fuels and targets, J. Nucl. Mater. 319 (2003) 44.
- [415] K. Bakker et al: The use of molybdenum based ceramic-metal (CerMet) fuel for the actinide management in LWRs, Nucl. Technol. 146 (2004) 325
- [416] R. Thetford and M. Mignanelli: The chemistry and physics of modelling nitride fuels for transmutation, J. Nucl. Mat. 320 (2003) 44
- [417] Sustainable Nuclear Energy Technology Platform, Strategic Research Agenda May 2009, www.SNETP.eu.
- [418] C. Weßelmann, W. Trumm, K. Koch, BWK Bd. 60(2008) Nr.4, 90-105.

9.2 Veröffentlichungen zu dieser Arbeit

- MOD 1** Thomauske, B.; Nabbi, R.; Bourauel, P.; Biss, K.; Shetty, N.; Kettler, J.; Kettler, S.; Heuters, M.; Hünefeld, M.; Rossbach, M.; Modolo, G.; Mauerhofer, E.; Bongardt, K.; Maier, R.; Esser, F.; Wolters, J.; Hamzic, S.; Kolev, N.; Wank, A.; Koopman, H.; Mertkaya, B.; Ionova, S.; Meister, M.; Cura, H.; Zimmer, A.; Nies, R.; Heidowitzsch, B.; Mishutin, I.; Pshernikov, I.; Greiner, W., Konzept einer gasgekühlten beschleunigergetriebenen Transmutationsanlage, Synthese Report, Aachen, März 2011, Aachen Nuclear Safety Reports (ANSR) Volume 1. – ISBN 978-3-941277-11-3
- MOD 2** Bourg, S., Hill, C., Caravaca, C., Rhodes, C., Ekberg, C., Taylor, R., Geist, A., Modolo, G., Cassayre, L., Malmbeck, R., Harrison, M., de Angelis, G., Espartero, A., Bouvet, S., Ouvrier, N.: “ACSEPT—Partitioning Technologies and Actinide Science: Towards Pilot Facilities in Europe”. Nucl. Eng. Des. 2011, 241 (9), 3427–3435.
- MOD 3** Wilden, A.; c, C.; Sypula, M.; Modolo, G. Direct Selective Extraction of Actinides (III) from PUREX Raffinate using a Mixture of CyMe4BTBP and TODGA as 1-cycle SANEX Solvent. Solvent Extr. Ion Exch. 2011, 29 (2), 190-212.
- MOD 4** Magnusson, D.; Geist, A.; Wilden, A.; Modolo, G. Direct Selective Extraction of Actinides (III) from PUREX Raffinate using a Mixture of CyMe4-BTBP and TODGA as 1-cycle SANEX Solvent Part II: Flow-sheet Design for a Counter-Current Centrifugal Contactor Demonstration Process. Solvent Extr. Ion Exch. 2013, 31 (1), 1-11.
- MOD 5** Wilden, A., Modolo, G., Schreinemachers, C., Sadowski, F., Lange, S., Sypula, M., Magnusson, D., Geist, A., Lewis, F.W., Harwood, L.M., Hudson, M.J.: “Direct Selective Extraction of Actinides(III) from PUREX Raffinate using a Mixture of CyMe4-BTBP and TODGA as 1-cycle SANEX Solvent Part III: Demonstration of a Laboratory-Scale Counter-Current Centrifugal Contactor Process”. Solvent Extr. Ion Exch. 2013 (accepted).
- MOD 6** Brown, J.; McLachlan, F.; Sarsfield, M.J.; Taylor, R.J.; Modolo, G.; Wilden, A. Plutonium loading of prospective grouped actinide extraction (GANEX) solvent systems based on diglycolamide extractants. Solvent Extr. Ion Exch. 2012, 30 (2), 127-141.
- MOD 7** Bell, K., Carpentier, C., Carrott, M., Geist, A., Gregson, C., Hérès, X., Magnusson, D., Malmbeck, R., McLachlan, F., Modolo, G., Müllich, U., Sypula, M., Taylor, R., Wilden, A.: “Progress Towards the Development of a New GANEX Process”. Procedia Chem. 2012, 7, 392–397.
- MOD 8** Sypula, M.; Wilden, A.; Schreinemachers, C.; Malmbeck, R.; Geist, A.; Taylor, R.; Modolo, G. Use of polyaminocarboxylic acids as hydrophilic masking agents for fission products in actinide partitioning processes. Solvent Extr. Ion Exch. 2012, 30 (7), 748-764.

- MOD 9** Modolo, G., Wilden, A., Geist, A., Magnusson, D., Malmbeck, R.: "A Review of the Demonstration of Innovative Solvent Extraction Processes for the Recovery of Trivalent Minor Actinides from PUREX Raffinate". *Radiochim. Acta* 2012, 100 (8–9), 715–725.
- MOD 10** Mincher, B.J.; Modolo, G.; Mezyk, St.P., Review Article: The Effects of Radiation Chemistry on Solvent Extraction: Part 1. Conditions in Acidic Solution and a Review of TBP Radiolysis, Solvent Extraction and Ion Exchange, 27 (2009) 1, 1 – 25
- MOD 11** Mincher, B.J.; Modolo, G.; Mezyk, St.P., Review Article: The Effects of Radiation Chemistry on Solvent Extraction: Part 2. A Review of Fission-Product Extraction, Solvent Extraction and Ion Exchange, 27 (2009) 3, 331 – 353
- MOD 12** Mincher, B.J.; Modolo, G.; Mezyk, St.P., Review Article: The Effects of Radiation Chemistry on Solvent Extraction: Part 3. A Review of Actinide and Lanthanide Extraction, Solvent Extraction and Ion Exchange, 27 (2009) 4, 579-606
- MOD 13** Mincher, B.J.; Modolo, G.; Mezyk, St.P., Review Article: The Effects of Radiation Chemistry on Solvent Extraction: Part 4. Separation of the Trivalent Actinides and Considerations for Radiation-Resistant Solvent Systems, Solvent Extraction and Ion Exchange 28, 415–436 (2010).
- MOD 14** Facchini, A., Amato, L., Modolo, G., Nannicini, R., Madic, C., Baron, P., Transient- and Steady-State Concentration Profiles in a DIAMEX-like Countercurrent Process for An(III) + Ln(III) Separation, *Sep. Sci. Technol.*, 35(7), 1055-1068 (2000).
- MOD 15** Madic, C., Testard, F., Hudson, M.J., Liljenzin, J.O., Christiansen, B., Ferrando, M., Facchini, A., Geist, A., Modolo, G., Gonzales-Espartero, A., De Mendoza, J., PARTNEW- New Solvent Extraction Processes for Minor Actinides-Final Report, CEA-report 6066, 2004.
- MOD 16** Modolo G., Seekamp, S., Vijgen, H., DIAMEX process development to separate trivalent actinides from High Active Concentrates, Proceedings of ICEM '03: The 9th International Conference on Radioactive Waste Management and Environmental Remediation, Oxford, England, September 21 – 25, 2003 , ASME ISBN: 0-7918-3731-9
- MOD 17** Serrano-Purroy, D., Christiansen, B., Glatz, J-P., Malmbeck, R. , Modolo, G., Towards a DIAMEX process using High Active Concentrate. Production of genuine solutions, *Radiochimica Acta* 93(3), 357-361 (2005).
- MOD 18** Modolo, G., Vijgen, H., Serrano-Purroy, D., Christiansen, B., Malmbeck, R., Sorel, C., Baron, P., DIAMEX Counter-Current Extraction Process for Recovery of Trivalent Actinides from Simulated High Active Concentrate, *Separation Science and Technology* 42, 439-452 (2007)
- MOD 19** Serrano-Purroy, D., Baron, P., Christiansen, B. Glatz, J-P., Madic, C., Malmbeck, R., Modolo, G., First demonstration of a centrifugal solvent extraction process for minor actinides from a concentrated spent fuel solution, *Separation and Purification Technology* 45 (2), 157-162 (2005)

- MOD 20** Madic, C., Boullis, B., Baron, P., Testard, F., Hudson, M.J., Liljenzin, J.-O., Christiansen, B., Ferrando, M., Facchini, A., Geist, A., Modolo, G., Espartero, A.G., De Mendoza, J., Futuristic back-end of the nuclear fuel cycle with the partitioning of minor actinides, *Journal of Alloys and Compounds* 444–445 (2007) 23–27
- MOD 21** Nave, S., Modolo, G., Madic, C., Testard, F., Aggregation Properties of N,N,N',N'-Tetraoctyl-3-oxapentanediamide (TODGA) in n-Dodecane, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 22(4), 527-551 (2004)
- MOD 22** Modolo, G., Vijgen, H., Schreinemachers, C., Baron, P., Dinh, B., TODGA Process Development for Partitioning of Actinides(III) from PUREX Raffinate, Proceedings of GLOBAL 2003, New Orleans, Louisiana, USA, November 16-20, 2003, 1926-1930, ISBN:0-89448-677-2
- MOD 23** Modolo, G., Vijgen, H., Baron, P., Dinh, B., Demonstration of the TODGA Process for Partitioning of Actinides(III) from High Level liquid waste, Proceedings of the International Workshop on P&T and ADS Development 2003, SCK-CEN Mol, Belgium, October 6-8, 2003, ISBN 9076971072
- MOD 24** Modolo, G., Asp, H., Schreinemachers, C., Vijgen, H., Development of a TODGA based Process for partitioning of Actinides from a PUREX Raffinate Part I: Batch Extraction Optimization Studies and Stability Tests, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 25, 703-721 (2007).
- MOD 25** Modolo, G., Asp, H., Vijgen, H., Malmbeck, R., Magnusson, D., Sorel, C., Demonstration of a TODGA-based continuous counter-current extraction process for the partitioning of actinides from a simulated PUREX raffinate, Part II: Centrifugal contactor runs, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 26 (1), 62 - 76 (2008)
- MOD 26** Modolo, G., Asp, H., Vijgen, H., Malmbeck, R., Magnusson, D., Sorel, C., Demonstration of a TODGA/TBP Process for recovery of trivalent actinides and lanthanides from a PUREX Raffinate, Proceedings of GLOBAL 2007, Boise, Idaho, USA, September 9-13, 2007; pp. 1111-1116
- MOD 27** Magnusson, D., Christiansen, B., Glatz, J. P., Malmbeck, R., Modolo, G., Serrano Purroy, D., Sorel, C., Partitioning of Minor Actinides from PUREX raffinate by the TODGA process, Proceedings of GLOBAL 2007, Boise, Idaho, USA, September 9-13, 2007; pp-713-718
- MOD 28** Modolo, G., Asp, H., Schreinemachers, C., Vijgen, H., Recovery of actinides and lanthanides from high-level liquid waste by extraction chromatography using TODGA+TBP impregnated Resins, *Radiochim. Acta* 95, 391–397 (2007)
- MOD 29** Van Hecke, K., Modolo, G., Separation of actinides from Low Level Liquid Wastes (LLLW) by extraction chromatography using novel DMDOHEMA and TODGA impregnated resins, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 261(2), 269-275, 2004

- MOD 30** Nilsson, M., Ekberg, C., Foreman, M., Hudson, M., Liljenzin, J.-O., Modolo, G., Skarnemark, G., Separation of Actinides(III) from Lanthanides(III) in Simulated Nuclear Waste Streams using 6,60-Bis-(5,6-dipentyl-[1,2,4]triazin-3-yl)-[2,20]bipyridinyl (C5-BTBP) in Cyclohexanone, Solvent Extraction and Ion Exchange 24, 823–843 (2006)
- MOD 31** Geist, A., Hill C., Modolo, G., Foreman, M.R.St.J., Weigl, M., Gompper, K., Hudson, M.J., Madic C., 6,6'-Bis(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-benzo[1,2,4]triazin-3-yl) [2,2']bipyridine, an Effective Extracting Agent for the Separation of Americium(III) and Curium(III) from the Lanthanides, Solvent Extraction and Ion Exchange 24, 463–483 (2006)
- MOD 32** Magnusson, D., Christiansen, B., Glatz, J.-P., Malmbeck, R., Modolo, G., Serrano-Purroy, D. Sorel, C. Towards an optimized flow-sheet for a SANEX demonstration process using centrifugal contactors , Radiochimica Acta, 97 (2009) 3, 155 – 159
- MOD 33** Magnusson, D.; Christiansen, B.; Foreman, M.R.S.; Geist, A.; Glatz, J.-P.; Malmbeck, R.; Modolo, G.; Serrano-Purroy, D.; Sorel,C., Demonstration of a SANEX Process in Centrifugal Contactors using the CyMe₄-BTBP Molecule on a Genuine Fuel Solution, Solvent Extraction and Ion Exchange, 27 (2009) 2, 97 – 106
- MOD 34** Modolo, G.; Wilden, A.; Daniels, H.; Geist, A.; Magnusson, D.; Malmbeck, R., Development and demonstration of a new SANEX partitioning process for selective actinide(III)/lanthanide(III) separation using a mixture of CyMe₄-BTBP and TODGA. Radiochim. Acta 2013, 101 (3), 155–162.
- MOD 35** Geist, A.; Müllich, U.; Magnusson, D.; Kaden, P.; Modolo, G.; Wilden, A.; Zevaco, T. Actinide(III)/lanthanide(III) Separation Via Selective Aqueous Complexation of Actinides(III) Using a Hydrophilic 2,6-Bis(1,2,4-Triazin-3-yl)-Pyridine in Nitric Acid. Solvent Extr. Ion Exch. 30 (5), 433-444 (2012).
- MOD 36** Magnusson, D.; Geist, A.; Malmbeck, R.; Modolo, G.; Wilden, A., Flow-sheet design for an innovative SANEX process using TODGA and SO₃-Ph-BTP. Procedia Chem. 2012, 7, 245–250.
- MOD 37** Magnusson, D.; Christiansen, B.; Glatz, J.-P.; Malmbeck, R.; Modolo, G.; Serrano-Purroy, D.; Sorel, C. Demonstration of a TODGA based Extraction Process for the Partitioning of Minor Actinides from a PUREX Raffinate Part III: Centrifugal Contactor Run using Genuine Fuel Solution. Solvent Extr. Ion Exch. 2009, 27 (1), 26-35.
- MOD 38** Geist, A.; Modolo, G., TODGA process development: an improved solvent formulation. In Proc. Internat. Conf. GLOBAL 2009 (The Nuclear Fuel Cycle: Sustainable Options & Industrial Perspectives), Paris, 6–11 September 2009, 2009; pp 1022–1026
- MOD 39** Lewis, F.W.; Harwood, L.M.; Hudson, M.J.; Drew, M.G.B.; Desreux, J.F.; Vidick, G.; Bouslimani, N.; Modolo, G.; Wilden, A.; Sypula, M.; Vu, T.-H.; Simonin, J.-P. Highly Efficient Separation of Actinides from Lanthanides by a Phenanthroline-Derived Bis-triazine Ligand. J. Am. Chem. Soc. 2011, 133 (33), 13093-13102

- MOD 40** Modolo, G., Odoj, R., Influence of the Purity and Irradiation Stability of Cyanex 301 on the Separation of Trivalent Actinides from Lanthanides by Solvent Extraction, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, Vol. 228, Nos 1-2, 83-88 (1998)
- MOD 41** Wei, Y., Kumagai, M., Takashima, Y., Modolo, G., Odoj R., Studies on the separation of minor actinides from high-level wastes by extraction chromatography using novel silica-based extraction resins, *Nuclear Technology* Vol.132, Dec 2000, 413 – 423
- MOD 42** Modolo, G., Odoj, R., The Separation of Trivalent Actinides from Lanthanides by Dithiophosphinic Acids from HNO₃ Acid Medium, *Journal of Alloys and Compounds* 271-273 (1998) 248-251.
- MOD 43** Modolo, G., Odoj, R., Synergistic selective extraction of actinides(III) over lanthanides from nitric acid using new aromatic diorganyldithiophosphinic acids and neutral organophosphorous compounds, *Solvent Extr. Ion Exch.* 17 (1) (1999) 33-53.
- MOD 44** Modolo, G., Seekamp, S., Hydrolysis and radiation stability of the ALINA solvent for actinide(III)/lanthanide(III) separation during the partitioning of minor actinides, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 20(2), 195-210 (2002)
- MOD 45** Modolo, G., Seekamp, S., Vijgen, H., Scharf, K., Baron, P., Recent Developments in the ALINA Process for An(III)/Ln(III) Group Separation during the Partitioning of Minor Actinides, *Proceedings of the 8th International Conference on Radioactive Waste Management and Environmental Remediation*, Bruges, Belgium, Sept. 30 – Oct. 4, 2001, ASME 2001, proceedings on CD-ROM
- MOD 46** Modolo, G., Seekamp, S., Nabet, S., Entwicklung eines Extraktionsprozesses zur Aktinoiden(III)/Lanthaniden(III)-Trennung mit Hilfe von Dithiophosphinsäuren, *Chemie Ingenieur Technik* (74), 261-265, 3 (2002)
- MOD 47** Geist, A., Modolo, G., Weigl, M., SANEX-IV Process Development Studies: di(Chlorophenyl)dithiophosphinic Acid as selective Extractant for Actinides(III), *Proceedings of the International Workshop on P&T and ADS Development 2003*, SCK-CEN Mol, Belgium, October 6-8, 2003, ISBN 9076971072
- MOD 48** Gompper, K., Geist, A., Modolo G., Dennecke, M. A., Panak, P.J., Weigl, M., Fanghänel, T., R&D on partitioning at the german research centers Karlsruhe and Juelich, *Proceedings of Global 2005 conference*, Tsukuba, Japan, 9 -13 October 2005
- MOD 49** Modolo, G., Nabet, S., Thermodynamic study on the synergistic mixture of bis(chlorophenyl)dithiophosphinic acid and tris(2-ethylhexyl)phosphate for separation of actinides(III) from lanthanides(III), *Solvent Extraction and Ion Exchange* 23, 359-373 (2005)
- MOD 50** Ionova, G.; Ionov, S.; Rabbe, C.; Hill, C.; Madic, C.; Guillaumont, R.; Modolo, G.; Krupa, J.C., Mechanism of trivalent actinide/lanthanide separation using synergistic mixtures of di(chlorophenyl)dithiophosphinic acid and neutral O-bearing co-extractants, *New Journal of Chemistry*, 25 (2001), 491-501

- MOD 51** Modolo, G., Kluxen, P., Geist, A., Demonstration of the LUCA process for the separation of americium(III) from curium(III), californium(III), and lanthanides(III) in acidic solution using a synergistic mixture of bis(chlorophenyl)dithiophosphinic acid and tris(2-ethylhexyl)phosphate, *Radiochimica Acta*, 28, 415–436 (2010).
- MOD 52** Modolo, G., Odoj, R.: Method for separating trivalent americium from trivalent curium. European patent EP 1664359B1, 03.01.2007.
- MOD 53** Modolo, G., Odoj, R., Investigations on the Partitioning of ^{129}I from Silver-Impregnated Silica in Preparation for Future Transmutation, *Nuclear Technology* 11, 80 – 86 (1997).
- MOD 54** Modolo, G., Reprocessing, in Thorium as a waste management option, European report, EUR 19142, Edited by H. Gruppelaar and J.P. Schapira, (2000), 91-103
- MOD 55** Modolo, G., Vijgen, H., Malmbeck, R., Magnusson, D., Sorel, C., Partitioning of trivalent actinides(III) from a PUREX Raffinate using a TODGA based solvent extraction process, Proceedings of ISEC 2008 International Solvent Extraction Conference, Tucson, Arizona, USA, 15-19 September 2008, Volume I, p. 521-526
- MOD 56** G. Modolo, R. Odoj, P. Baron, The ALINA-Process for An(III)/Ln(III) Group Separation from strong Acidic Medium, Jackson Hole, Wyoming, USA, Proceedings of Global 99, International Conference on Future Nuclear Systems, Jackson Hole, Wyoming, USA, August 29 – September 3, 1999.
- MOD 57** G. Modolo, Untersuchungen zur Abtrennung von Iod-129 aus dem Filtermaterial AC 6120 im Hinblick auf eine zukünftige Transmutation, KFA-Bericht, Jül-3119, September 1995.
- MOD 58** G. Modolo, M. Holzbach, Untersuchungen zur Wechselwirkung von Iod mit hochenergetischen Protonen von 145 bis 2600 MeV: Messung von Wirkungsquerschnitten, KFA-Bericht, Jül-3257, August 1996.
- MOD 59** Modolo, G.; Holzbach, M.; Odoj, R., Transmutation of Fission Product Iodine by High-energy Protons, -Excitation Functions for Proton Induced Nuclear Reactions on ^{127}I , Proceedings of the Second International Conference on Accelerator-Driven Transmutation Technologies and Applications, June 3-7, Kalmar, Sweden, 1996, Gotab, Stockholm 1997, p.476-482
- MOD 60** Ochs, M.; Abdullaev, I.G.; Adam, I.; Adloff, J.C.; Bersina, I.G. Bradnova, V. ; Brand, R.; Bognitzki, M.; Butsev, V.S. ; Debeauvais, M.; Dwivedi, K.K. ; Fernandes, F. ; Guo, S.L.; Krivopustov M.I.; Kulakov, B.A.; Langrock, E.J. ; Modolo, G. ; Odoj, R. ; Perelygin, V.P.; Priemyshev, A.N. ; Pronskich, V.S.; Schmidt, Th.; Sosnin, A.N.; Stegailov, V.I.; Sudowe, R.; Vater, P.; Wan, J.S; Zamani, M.; Zupko-Sitnikov, V.M., SSNTD and Radiochemical Studies on the Transmutation of Nuclei using Relativistic Ions, *Radiation Measurements*, 22, No.1- 6, (1997), p. 255-268

- MOD 61** Krivopustov, M.I.; Adam, I.; Bradnova, V. ; Brand, R. ; Butsev, V.S. ; Golubev, P.I.; Kalinnikov, V.G. ; Kulakov, B.A. ; Langrock, E.J.; Modolo, G. ; Ochs, M. ; Odoj R. ; Schmidt, Th. ; Stegailov V.I.; Wan, J.S. ; Zupko-Sitnikov, V.M., First Experiments on Transmutation Studies of Iodine-129 and Neptunium-237 using Relativistic Protons of 3.7 GeV, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Letters* 222, (1997), p. 267-270
- MOD 62** J.-S. Wan, M. Ochs, R. Brandt, Th. Schmidt, E.-J. Langrock, P. Vater, I.G. Abdullaev, J. Adam, V.P. Bamblewskij, V. Bradnova, V.S. Butsev, L. Gelovani, P. I. Golubev, T.G. Gridnev, V.K. Kalinnikov, J. Karachuk, M.I. Krivopustov, B.A. Kulakov, A.N. Sosnin, V. P. Pereygin, A. N. Priemyshev, V.S. Pronskikh, V. I. Stegailov, V.M. Tsoupko-Sitnikov, J.C. Adloff, M. Debeauvais, G. Modolo, R. Odoj, P.-W. Phlippen, M. Zamani, K.K. Dwivedi, Transmutation of radioactive waste by means of relativistic heavy ions, *Kerntechnik* 63 (1998) 4, 167-177.
- MOD 63** Brandt, R., Modolo, G., Odoj, R. et al, Transmutation studies using SSNTD and radiochemistry and the associated production of secondary neutrons, *Radiation Measurements* 31 (1999) 497-506.
- MOD 64** Wan, J.-S., Modolo, G., Odoj, R. et al, Studies on neutron generated activities in the bombardment of 0.5, 1.0 and 1.5 GeV protons on massive targets using chemical sensors, *Proceedings of the 3rd International Conference on Accelerator Driven Transmutation Technologies and Applications*, Praha, Czech Republic, June 7-11, 1999.
- MOD 65** Wan, J.-S., Modolo, G., Odoj, R. et al, Monitor reactions in Al-foils for high energy proton beams bombarding a thick target, *Nucl. Instr. and Meth. In Phys. Res. B* 155 (1999) 110-115.
- MOD 66** M. Ochs, G. Modolo, R. Odoj et al, Transmutation of ¹²⁹I and ²³⁷Np using spallation neutrons produced by 1.5, 3.7 and 7.4 GeV protons, *JINR preprint E1-99-1*, Dubna (1999)
- MOD 67** Wan, J. S.; Modolo, G.; Odoj, R., Transmutation of ²³⁹Pu with spallation neutrons, *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, 247 (2001) 151 – 157.
- MOD 68** Wan, J. S.; Modolo, G.; Odoj, R.; Phlippen, P.-W., Transmutation of ¹²⁹I and ²³⁷Np using spallation neutrons produced by 1.5, 3.7 and 7.4 GeV protons, *Nuclear instruments and methods in physics research section A*, 463 (2001) 634 – 652.
- MOD 69** Adam, J., Modolo, G., Odoj R. et al, Transmutation of ²³⁹Pu and other nuclides using spallation neutrons produced by relativistic protons reacting with massive U- and Pb-targets, *Radiochimica Acta* 90, (2002) 431-442.
- MOD 70** Neumeier, S.; Deissmann, G.; Klinkenberg, M.; Bukaemsky, A.; Modolo, G.; Schlenz, H.; Bosbach, D., Radionuklidfixierung in keramischen Materialien, *Technische Keramische Werkstoffe* Jochen Kriegsmann (Hrsg.) Bd. 8, Kap. 8.4.1.0, 2011
- MOD 71** G. Deissmann, S. Neumeier, G. Modolo, D. Bosbach, Durability of potential plutonium wasteforms under repository conditions, *Mineralogical Magazine*, December 2012, Vol 76(8), 38-45

- MOD 72** Bukaemskiy, A.A., Barrier, D. Modolo, G. , Physical properties of 8 mol% Ceria doped yttria stabilised zirconia powder and ceramic and their behaviour during annealing and sintering, *Journal of the European Ceramic Society* 26 (2006) 1507-1515.
- MOD 73** Bukaemskiy, A.A., Barrier, D.; Modolo, G., Thermal and Crystallization Behaviour of 8YSZ-CeO₂ system, *Journal of Alloys and Compounds*, 472 (2009) 1/2, 286 – 293.
- MOD 74** Bukaemskiy, A.A.; Barrier, D.; Modolo,G., Compressibility and sinterability of CeO₂-8YSZ powders synthesized by a wet chemical method, *Journal of the European Ceramic Society*, 29 (2009) 10, 1947 – 1954.
- MOD 75** Benay, G., Hubert, F., Modolo, G., Preparation of yttria-stabilized zirconia-ceria kernels as fuel precursors using internal gelation, *Radiochimica Acta*, 96 (2008) 285-291.
- MOD 76** D. Barrier, A.A. Bukaemskiy, G. Modolo, Thoria, a quasi-inert matrix for actinides dispositions, *Journal of Nuclear Materials* 352 (2006) 357-364.
- MOD 77** Yildiz , Ö., Modolo, G., Telle, R., Compactibility and sintering behavior of nanocrystalline (Th_{1-x}Ce_x)O₂ powders synthesized by co-precipitation process, *J. Nucl. Mater.* 377 (2008) 396-400.
- MOD 78** Bukaemskiy, A.A.; Barrier, D.; Modolo, G., Thermal and Crystallization Behaviour of ThO₂-CeO₂ system, *Journal of Alloys and Compounds*, 485, 783–788 (2009)

Band / Volume 222

Fundamental processes of plasma and reactive gas surface treatment for the recovery of hydrogen isotopes from carbon co-deposits in fusion devices

S. Möller (2014), 99 pp

ISBN: 978-3-89336-977-5

Band / Volume 223

Analyse der Lichtstreuung zur Textur-Optimierung von Zinkoxid-Frontkontakten für Silizium-Dünnschichtsolarzellen

G. Jost (2014), viii, 203 pp

ISBN: 978-3-89336-978-2

Band / Volume 224

Luftgestützte Messung von HOx-Radikalkonzentrationen mittels Laser-induzierter Fluoreszenz auf einem Zeppelin NT: Untersuchung der atmosphärischen Oxidationsstärke der unteren Troposphäre

S. Gomm (2014), 5, iii, 205 pp

ISBN: 978-3-89336-981-2

Band / Volume 225

Sorption, Transformation and Transport of Sulfadiazine in a loess and a sandy Soil

S. Sittig (2014), v, 121 pp

ISBN: 978-3-89336-982-9

Band / Volume 226

A Lagrangian transport core for the simulation of stratospheric trace species in a Chemistry Climate Model

C. M. Hoppe (2014), vi, 112 pp

ISBN: 978-3-89336-984-3

Band / Volume 227

Einfluss der Probengröße und der Kornorientierung auf die Lebensdauer einer polykristallinen Ni-Basislegierung bei LCF- Beanspruchung

T. Seibel (2014), II, 131 pp

ISBN: 978-3-89336-986-7

Band / Volume 228

Implementation of capillary electromigrative separation techniques coupled to mass spectrometry in forensic and biological science

T. N. Posch (2014), 264 pp

ISBN: 978-3-89336-987-4

Band / Volume 229

Mobile Messungen - Messung und Bewertung von Verkehrsemissionen

C. Ehlers (2014), VII, 136 pp

ISBN: 978-3-89336-989-8

Band / Volume 230

Data Processing and Trace Gas Retrievals for the GLORIA Limb Sounder

T. Guggenmoser (2014), xi, 111, XXVI

ISBN: 978-3-89336-993-5

Band / Volume 231

Assessment of Laser Induced Ablation Spectroscopy (LIAS) as a method for quantitative in situ surface diagnostic in plasma environments

N. Gierse (2014), 199 pp

ISBN: 978-3-89336-994-2

Band / Volume 232

Lattice-Boltzmann-Simulation in faserbasierten Mikrostrukturen

J. P. Brinkmann (2014), viii, 129 pp

ISBN: 978-3-89336-995-9

Band / Volume 233

Numerische Simulationen von Abfallgebinden aus der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen

S. Schneider (2014), 201 pp

ISBN: 978-3-89336-998-0

Band / Volume 234

Materials for Advanced Power Engineering 2014

J. Lecomte-Beckers, O. Dedry, J. Oakey, B. Kuhn (Ed.)

(2014), xxi, 930, viii pp

ISBN: 978-3-95806-000-5

Band / Volume 235

Untersuchungen zur Abtrennung, Konversion und Transmutation von langlebigen Radionukliden

Ein Beitrag zur fortschrittlichen Entsorgung von hochradioaktiven Abfällen

G. Modolo (2014), 291 pp

ISBN: 978-3-95806-005-0

Weitere **Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich** unter
<http://wwwzb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>



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

 **JÜLICH**
FORSCHUNGSZENTRUM