

Chemische Spaltstoffaufarbeitung

Von P. BAERTSCHI

Reaktor AG, Würenlingen

Einleitung

Bei heterogenen Reaktoren, wie etwa beim «Saphir» oder beim «Diorit» in Würenlingen, müssen nach einer mehr oder weniger langen Betriebsdauer die Spaltstoffelemente ersetzt werden. An Stelle der «ausgebrannten» Elemente kommen entweder solche mit neuem oder solche mit regeneriertem Spaltstoff. Die Notwendigkeit der Erneuerung der Spaltstoffelemente kann verschiedene Gründe haben:

1. Die Vergiftung des Spaltstoffes durch Spaltprodukte

Unter den bei der Uranspaltung auftretenden Spaltprodukten gibt es verschiedene stabile oder langlebige instabile Atomkerne mit ausgeprägtem Absorptionsvermögen für langsame Neutronen. Es sind dies vor allem die Atomkerne ^{99}Tc , ^{103}Rh , ^{131}Xe , ^{143}Nd und ^{149}Sm . Die ständige Zunahme dieser parasitären Neutronenabsorber führt zu einer zunehmenden und bleibenden Verschlechterung der Neutronenökonomie im Reaktor. Schließlich sind für die Aufrechterhaltung der Kettenreaktion nicht mehr genügend Neutronen verfügbar, das heißt, der Reaktor wird nicht mehr kritisch. Dieses «Ausbrennen» der Spaltstoffelemente ist also in erster Linie eine Vergiftungserscheinung und braucht durch-

aus nicht von einer Abnahme des spaltbaren Materials (Uran-235 und Plutonium-239) begleitet zu sein; unter geeigneten Bedingungen entsteht gleich viel oder sogar mehr spaltbares Plutonium als Uran-235 durch Spaltung verschwindet, aber auch bei solchen Reaktoren setzt die Vergiftung durch Spaltprodukte der Kettenreaktion schließlich ein Ende.

2. Der unzulängliche metallurgische Zustand der Spaltstoffelemente

Die ungünstigen metallurgischen Eigenschaften von α -Uran können zu starken Deformationen der Uranstäbe und zu Rissen in der Umhüllung führen (vgl. A. STEINEGGER, S. 266). Um größere Schäden zu vermeiden, ist ein sofortiger Ersatz solcher defekter Spaltstoffelemente erforderlich.

3. Die Bildung von ^{240}Pu und ^{242}Pu

Bei Plutonium produzierenden Reaktoren muß die Entstehung von höheren, nicht spaltbaren Pu-Isotopen, wie ^{240}Pu und ^{242}Pu , nach Möglichkeit unterdrückt werden. Die Konzentration dieser unerwünschten Isotope, die aus ^{239}Pu durch Einfang weiterer Neutronen entstehen, nimmt mit steigender Bestrahlungsdauer rasch

zu. Die Gewinnung von hochprozentigem ^{239}Pu erfordert deshalb eine Uranaufarbeitung nach relativ kurzen Bestrahlungsperioden.

Grundsätzliches zur Spaltstoffaufarbeitung

Für das weitere Schicksal der ausgebrannten Spaltstoffelemente gibt es grundsätzlich zwei Alternativen, zwischen denen auf Grund ökonomischer Gesichtspunkte gewählt werden muß, nämlich

Wegwerfen des ausgebrannten Urans und Behandlung als radioaktiver Abfall;

chemische Regenerierung durch Abtrennung der Spaltprodukte.

Es hat sich bis heute gezeigt, daß die Regenerierung in den weitaus meisten Fällen zweckmäßiger ist als das Wegwerfen, d. h. daß die Kosten für die Regenerierung geringer sind als der Wert des regenerierten Urans und des daraus isolierten Plutoniums. Bei vielen Reaktoren mit natürlichem Uran als Spaltstoff nimmt der Wert desselben im Verlauf des Reaktorbetriebes sogar beträchtlich zu, weil die Wertvermehrung durch das entstehende Plutonium die Wertverminderung des Urans zufolge des Verschwindens von ^{235}U überwiegt (vgl. CULLER¹). In zunehmendem Maße werden auch die radioaktiven Spaltprodukte (fälschlicherweise als radioaktiver Abfall bezeichnet) nützlichen Anwendungszwecken zugeführt, wodurch die chemische Spaltstoffaufarbeitung auch aus dieser Perspektive an Interesse gewinnt.

Die chemische Spaltstoffaufarbeitung besteht im Prinzip in einer Reinigung des Urans von den hochaktiven Spaltprodukten und – in den meisten Fällen – einer Isolierung des beim Reaktorbetrieb entstandenen Plutoniums. Die verwendeten chemischen Operationen sind im allgemeinen konventioneller Natur, müssen jedoch in ihrer Durchführung den zusätzlichen, durch die enorme Radioaktivität bedingten Anforderungen angepaßt werden. Die wichtigsten dieser für radiochemische Operationen im großen Maßstab zusätzlichen Anforderungen sind:

Verwendung höchst wirksamer Trennmethode (die Spaltprodukte müssen bis auf etwa den zehnmillionsten Teil aus dem Uran entfernt werden);

Wahl von Prozessen, die sich leicht fernsteuern lassen, da die Apparateräume nicht zugänglich sind;

Vermeidung von kritischen Anhäufungen von spaltbarem Material;

hohe Zuverlässigkeit, Betriebssicherheit und Lebensdauer der Anlagen (Ersatz und Reparaturen sind wegen der Radioaktivität kaum durchführbar und sehr kostspielig);

hohe Strahlungsbeständigkeit von Chemikalien und Konstruktionsmaterialien;

ausreichende Abschirmung gegen γ -Strahlung.

Die bisherige Erfahrung mit solchen radiochemischen Anlagen hat gezeigt, daß Unfälle dank den rigorosen Sicherheitsvorkehrungen erheblich seltener sind als in normalen chemischen Fabriken.

¹ AEC-Report TID-7534. Symposium on the Reprocessing of Irradiated Fuels, Brussels 20–25 May 1957.

Für die Abtrennung von Uran und Plutonium von den Spaltprodukten haben sich bis heute zwei Gegenstrom-Extraktions-Prozesse mit organischen Lösungsmitteln als besonders leistungsfähig erwiesen. Beim «Redoxprozeß» verwendet man Methyl-isobutylketon (Hexon); beim «Purexprozeß» Tributyl-phosphat (in Benzin gelöst) als Extraktionsmittel. Abgesehen von diesem Unterschied arbeiten die beiden Verfahren im Prinzip sehr ähnlich. Das im folgenden kurz skizzierte Purex-Trennverfahren bildet die Grundlage der in Mol (Belgien) geplanten Aufbereitungsanlage «Eurochemic» der OECF, die voraussichtlich auch die Uranstäbe unseres Schwerwasserreaktors «Diorit» aufarbeiten wird. Eine eigene Aufbereitungsanlage in der Schweiz wäre zumindest für die nähere Zukunft unökonomisch, da die Aufbereitungskosten auf Grund der bisherigen Erfahrungen erst bei einem Jahresdurchsatz der Größenordnung von 1000 t Uran tragbar werden¹.

Zusammensetzung des bestrahlten Urans und seine Aufarbeitung nach dem Purexprozeß

Die Spaltstoffelemente des «Diorits» werden voraussichtlich für einen Dauerbetrieb von etwa anderthalb Jahren bei einer mittleren Wärmeproduktion von 15000 kW ausreichen, was einer Belastung von etwa 1500 Megawatt-Tagen je Tonne Uran entspricht. Nach dieser Betriebsdauer enthält das Uran je Tonne rund 1,7 kg Spaltprodukte und etwa 1 kg Plutonium. Gleichzeitig ist der Gehalt an ^{235}U von 0,7 % auf etwa 0,5 % gesunken. Eine Abschätzung der ungefähren elementaren Zusammensetzung des Spaltproduktgemisches ergibt folgende Werte (je Tonne Uran)².

Zr 210 g; Mo 160 g; seltene Erden 510 g; Cs 150 g; Sr 60 g; Ba 80 g; Y 30 g; Ru, Rh, Pd 110 g; Fe 45 g; Kr 25 g; Xe 200 g; übrige Elemente etwa 100 g.

Die wichtigsten Beiträge zur Radioaktivität des Spaltproduktgemisches nach dreimonatiger Lagerzeit liefern die Atomkerne ^{90}Sr , ^{91}Y , ^{144}Ce , ^{95}Zr , ^{95}Nb , ^{103}Ru .

Gewisse Spaltprodukte, wie Ce, Zr, Nb, Mo und Ru, bieten erhebliche, jedoch nicht unüberwindliche Schwierigkeiten hinsichtlich ihrer Abtrennung von Uran und Plutonium.

Zur Aufarbeitung werden die hochaktiven Spaltstoffelemente dem Reaktor entnommen und anschließend etwa drei Monate lang in einem tiefen Wasserbassin gelagert, wodurch einerseits die Radioaktivität um ein Vielfaches abnimmt und andererseits gewisse kurzlebige Atomsorten verschwinden, welche die chemische Aufbereitung stören würden (^{131}I , ^{237}U , ^{239}Np). Die Spaltstoffelemente gelangen hierauf in genügend abgeschirmten und gekühlten Transportbehältern in die Aufbereitungsanlage. Die Radioaktivität des Urans ist immer noch sehr hoch und entspricht etwa derjenigen einer gleichen Menge von reinem Radium. Die damit verbundene Wärmeproduktion erreicht etwa 5 kW je Tonne Uran.

² M. BENEDICT und Th. H. PIGFORD, *Nuclear Chemical Engineering*, McGraw Hill Book Co. 1957.

Als erste Operation in der Aufbereitungsanlage erfolgt die Entfernung der Aluminiumumhüllung von den Uranstäben entweder auf mechanische Weise oder durch Auflösen in Natronlauge. Es folgt die Auflösung des hochaktiven Urans in Salpetersäure zu unreinem Uranyl-nitrat $UO_2(NO_3)_2$. Diese Lösung wird dem Purex-Extraktionsprozeß zugeführt, der in Abb. 1 schematisch und vereinfacht dargestellt ist.

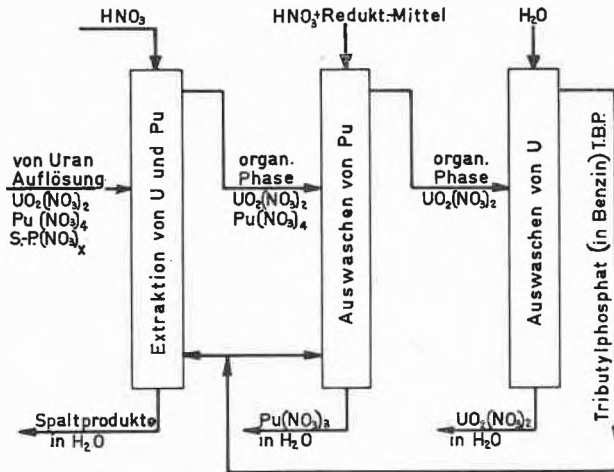
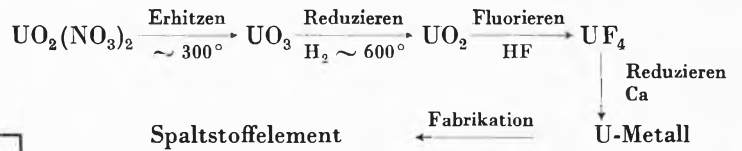


Abb. 1. Purexprozeß

In einer ersten Extraktionskolonne erfolgt die Abtrennung der mit Tributylphosphat (TBP) extrahierbaren Nitrate von Uran und Plutonium von den nicht extrahierbaren Nitraten der Spaltprodukte. Diese fließen als wässrige Lösung vom untern Kolonnenende in große, unterirdische Lagertanks und bilden den sogenannten radioaktiven Abfall, dessen Weiterverarbeitung und Verwertung einen eigenen, großen Problemkreis darstellt. Die vom obren Kolonnenende abgehende organische TBP-Phase mit sämtlichem Uran und Plutonium wird einer zweiten Kolonne zugeführt, in welcher die Trennung der beiden Elemente erfolgt. Das Pu^{4+} wird durch ein der Auswaschlösung beigemisches Reduktionsmittel in den nicht extrahierbaren 3wertigen Zustand übergeführt und gelangt dadurch vollständig in die unten abfließende wässrige Lösung, während das Uranyl-nitrat unverändert in der TBP-Phase bleibt. In einer dritten Kolonne wird schließlich das Uranyl-nitrat aus der TBP-Phase mit Wasser zurückextrahiert, wodurch die TBP-Lösung für erneute Extraktion in den ersten zwei Kolonnen verfügbar wird. Schließlich werden die um einen Faktor von etwa 10^4 gereinigten Lösungen von U- und Pu-Nitrat in einem weitem, in Abb. 1 nicht wiedergegebenen Extraktionszyklus hochgereinigt. Der ganze Prozeß umfaßt 7 Extraktionskolonnen und erlaubt eine kontinuierliche Entfernung der Spaltprodukte (Dekontaminierung) um einen Faktor von rund 10^7 bei einer Ausbeute von über 99 % an Uran und Plutonium. Der Prozeß kann gut von einem entfernten Kommandoraum gesteuert und überwacht werden. Da

praktisch die gesamte Aktivität mit den Spaltprodukten bereits in der ersten Kolonne entfernt wird, erübrigen sich schwere Abschirmungen für die folgenden Extraktionskolonnen.

Die weitere Aufarbeitung des hochgereinigten, praktisch nicht mehr radioaktiven Uranyl-nitrats kann durch konventionelle chemische Verfahren erfolgen, und zwar:



Das äußerst giftige und stark α -aktive Plutonium kann unter entsprechenden Vorsichtsmaßnahmen (Arbeiten in hermetisch dichten «Glove-Boxes») ganz ähnlich wie das Uran zu Plutoniumoxyd oder Metall übergeführt werden. Als reines spaltbares Material leistet es in Form geeigneter Spaltstoffelemente wertvolle Dienste zur Erhöhung der Neutronenproduktion in Reaktoren.

Der besprochene und in Abb. 2 schematisch dargestellte Uranregenerierkreislauf ist recht kostspielig. Bei einem Preis von Fr. 170.- je kg natürlichen Urans liegen die Regenerierungskosten in der Gegend von Fr. 120.-. Man ist deshalb, besonders im Hinblick auf die Produktion billiger Energie in Kernkraftwerken, sehr darum bemüht, einfachere und billigere Regenerierprozesse zu entwickeln. In Abb. 2 sind drei verschiedene, zurzeit intensiv studierte Möglichkeiten der Abkürzung des Regenerierkreislaufs angedeutet, und zwar:

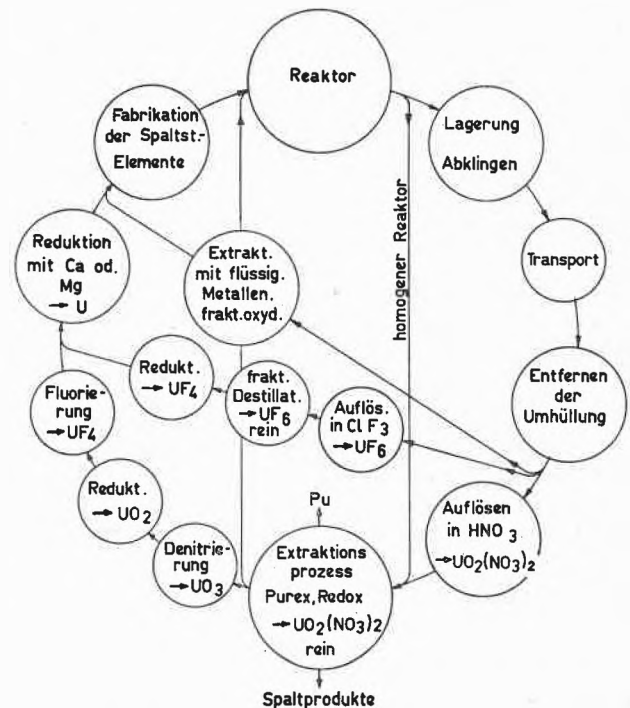


Abb. 2. Regenerierkreisläufe für Uran

a) *Verfahren der Fluorid-Destillation.* Das Uranmetall wird mit Chlor- oder Bromtrifluorid zu flüchtigem Uranhexafluorid umgesetzt und dieses durch fraktionierte Destillation von den andern Fluoriden getrennt. Die Aufarbeitung des Plutoniums erfolgt auf nassem Wege durch Lösungsmittelextraktion.

b) *Pyrometallurgische Prozesse.* Das Uran bleibt im metallischen Zustand. Die Spaltprodukte aus dem geschmolzenen Uran werden mit flüssigen, unmischbaren Metallen (z. B. Mg) extrahiert oder durch selektive Oxydation in der Schlacke angereichert. Die Spaltprodukte werden durch diese Verfahren nur unvollständig entfernt und die Refabrikation der Spaltstoffelemente muß wegen der verbleibenden Radioaktivität ferngesteuert erfolgen.

c) *Kontinuierliche Spaltproduktabtrennung beim homogenen Reaktor.* Der für den Chemiker besonders attraktive homogene Reaktor ergibt mit dem als Uranyl-salz in Wasser (Moderator) gelösten Spaltstoff bei weitem den einfachsten Regenerierkreislauf. Die Regenerierung (z. B. Purex-Prozeß) erfolgt kontinuierlich und mit dem Reaktor direkt gekoppelt.

Zusammenfassend sei festgestellt, daß die chemische Spaltstoffaufarbeitung ein sehr wichtiges Teilproblem der Kernenergiegewinnung darstellt.

Bei der Entwicklung neuer Reaktortypen muß der Frage nach entsprechenden Möglichkeiten für ökonomische Spaltstoffkreisläufe die gebührende Beachtung geschenkt werden.