

Produktion unkonventioneller Gase zu gewährleisten.

Frühe Einbeziehung der Öffentlichkeit

Die bisherigen Erfahrungen bei der Planung neuer Explorationsprojekte für unkonventionelle Gaslagerstätten zeigen, dass alle beteiligten Parteien die Notwendigkeit der öffentlichen Akzeptanz bei Fragen der Umweltbeeinflussung und nachhaltiger Entwicklung berücksichtigen müssen. Die Einbeziehung der Öffentlichkeit bereits zu einem möglichst frühen Zeitpunkt wird für eine reibungslose Entwicklung neuer Projekte entscheidend sein.

Durch die Förderung von unkonventionellen Kohlenwasserstoffen könnten zahlreiche Länder, die zur Zeit noch auf Gasimporte angewiesen sind aber über CBM- bzw. Schiefergas-Potenzial verfügen, einen Schritt in Richtung Selbstversorgung mit Energierohstoffen machen und weniger umweltfreundliche Energiequellen ersetzen. Die nächsten Jahre werden zeigen, ob mit der aktuell verfügbaren Technologie ein Einstieg in die Nutzung dieses immensen Potenzials möglich ist.

Prof. Dr. E. Räkers, Geschäftsführer, Dipl.-Geol. R. Schlüter, Stellv. Leiter Abt. Geologie & Bohrlochmessungen, DMT GmbH & Co.KG, Essen, Mitglied der TÜV-NORD Gruppe, eiko.raekers@dmr.de, ralph.schlueter@dmr.de

Neue Strategien in der Actinidenabtrennung – wasserlösliche Komplexbildner für den innovativen SANEX-Prozess

Christian M. Ruff, Udo Mülllich, Andreas Geist und Petra J. Panak

Im Rahmen der Endlagerfrage wäre eine Reduzierung der Radiotoxizität und Wärmeleistung von radioaktiven Abfällen im Vorfeld der Endlagerung von besonderem Interesse. Eine Möglichkeit bietet der Prozess der Actinidenabtrennung. Mit einem neu entwickelten wasserlöslichen Molekül lässt sich dieser Prozess optimieren, wie eine Untersuchung seiner Koordinationschemie mittels modernster laserbasierter Spektroskopiemethoden unter prozessrelevanten Reaktionsbedingungen zeigt. Durch den Einsatz von Curium(III) und Europium(III), die als Vertreter der dreiwertigen Actiniden und Lanthaniden hervorragende fluoreszenzspektroskopische Eigenschaften haben, ließen sich spektroskopische und thermodynamische Daten ermitteln, die zu einem besseren Verständnis der Koordinations- und Extraktionschemie dieser Molekülklasse beitragen.

Die friedliche Nutzung der Kernspaltung als Technologie zur großtechnischen Erzeugung elektrischer Energie stellt seit den 1960er Jahren eine effiziente und grundlastfähige Methode dar. Mit Stand September 2011 wird in 433 Reaktorblöcken (366,6 GW installierte Gesamtleistung) in 31 Ländern rund ein Siebtel des weltweiten elektrischen Strombedarfs bereitgestellt. Durch den Betrieb der Kernreaktoren fallen jährlich ca. 10 500 t verbrauchte Kernbrennstoffe an, welche sicher entsorgt werden müssen. Im Hinblick auf die Bundesrepublik Deutsch-

land wird sich die Gesamtmenge an abgebrannten Kernbrennstoffen im Jahre 2022 (letzte AKW-Abschaltung) auf ca. 17 770 t belaufen [1]. Hierbei sollen die nuklearen Abfälle in tiefen geologischen Formationen deponiert werden, um eine Freisetzung von Radioaktivität über einen sehr langen Zeitraum zu unterbinden.

Die abgebrannten Brennelemente enthalten neben unverbrauchtem Uran, das nach wie vor den größten Massenanteil besitzt, Spaltprodukte und Transuranelemente. In Abb. 1

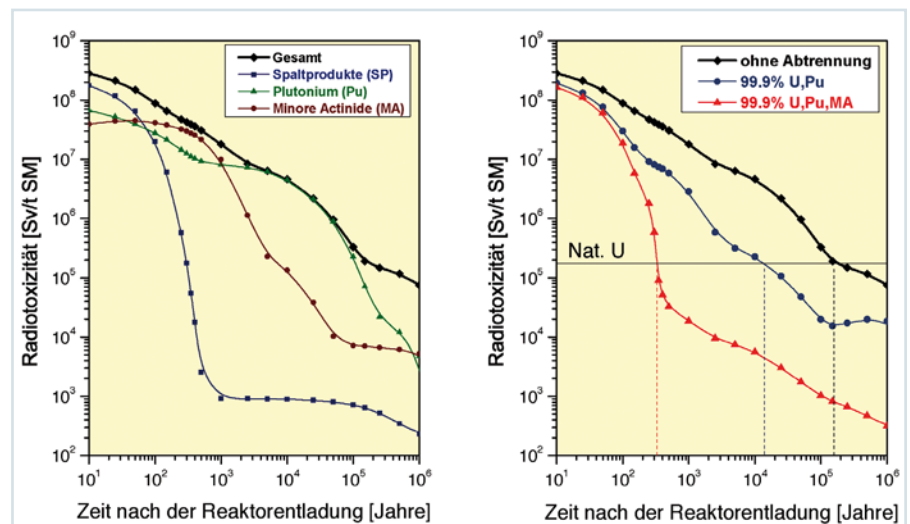


Abb. 1 Zeitliche Entwicklung der Radiotoxizität einer Tonne abgebrannten Kernbrennstoffs sowie Beiträge des Plutoniums, den Spaltprodukten und der minoreren Actiniden (links); Einfluss der Actinidenabtrennung auf die Langzeitradiotoxizität (rechts)

ist die zeitliche Entwicklung der Gesamtradiotoxizität einer Tonne abgebrannten Kernbrennstoffs sowie die Beiträge von Plutonium, den Spaltprodukten und den minoren Actiniden dargestellt.

Während die kurzlebigen Spaltprodukte in den ersten hundert Jahren den größten Beitrag liefern, dominieren Plutonium und die minoren Actiniden die Langzeitradiotoxizität. Im Falle der direkten Endlagerung ohne Wiederaufarbeitung müssen daher rd. 200 000 Jahre vergehen, bis das Radiotoxizitätsniveau von Natururan erreicht wird.

Konzepte der Toxizitätsreduktion

Da die Langzeitradiotoxizität und -wärmeleistung der verbrauchten Kernbrennstoffe durch die Transuranelemente bestimmt wird, werden auf internationaler Ebene alternative Konzepte verfolgt, die eine Abtrennung der Transurane und deren Rezyklierung als Kernbrennstoff vorsehen. Das Ziel dieser Strategie ist einerseits die Reduzierung der Langzeitradiotoxizität nuklearer Abfälle von einigen hunderttausend auf unter tausend Jahre, andererseits die Verringerung ihrer Wärmeleistung [2]. Dies hätte günstige Auswirkungen auf die erforderliche Größe und Auslegung eines geologischen Endlagers.

Die chemische Auftrennung des Kernbrennstoffs könnte schrittweise in einem mehrstufigen Prozess mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion stattfinden (siehe Abb. 2). Während die Abtrennung des Urans und Plutoniums im PUREX-Prozess bereits seit den 1960er Jahren in Wiederaufarbeitungsanlagen erfolgreich durchgeführt wird, erweisen sich die nachfolgenden Extraktionsschritte als äußerst schwierig und sind bis heute nur im Labormaßstab realisiert. Der Schlüsselschritt liegt hierbei in der Trennung der trivalenten Actiniden (Americium und Curium) von den chemisch ähnlichen trivalenten Lanthaniden im sog. SANEX-Prozess.

Damit diese sehr anspruchsvolle Trennung gelingt, sind hochselektive Extraktionsmittel erforderlich, die einer Vielzahl chemischer und physikalischer Anforderungen gerecht werden müssen. Zum heutigen

Stand der Wissenschaft stellen Moleküle, die auf dem Bis-Triazinylpyridin-(BTP)- und Bis-Triazinylbipyridin-(BTBP)-Grundgerüst basieren (siehe Abb. 3) eine Gruppe vielversprechender Kandidaten dar und unterliegen daher einer kontinuierlichen Weiterentwicklung [3].

Wasserlösliche BTP im SANEX-Prozess

Eine neue Entwicklung stellt der Einsatz eines wasserlöslichen BTP („aq-BTP“) dar [4]. Dieses besitzt sowohl eine außergewöhnlich hohe Selektivität als auch chemische Stabilität und kann aufgrund seiner hydrophilen Natur in einem innovativen SANEX-Prozess eingesetzt werden. Dieser sieht die Zusammenführung des DIAMEX- und SANEX-Prozesses vor, was zu einer insgesamt kompakteren und einfacheren Prozessstruktur führt (siehe Abb. 2 rechts).

Der i-SANEX-Prozess lässt sich in zwei Abschnitte gliedern. Zunächst werden die dreiwertigen Actiniden und Lanthaniden

mit einem unselektiven Extraktionsmittel gemeinsam aus dem PUREX-Raffinat extrahiert [5]. Die selektive Rückextraktion der Actiniden geschieht im zweiten Teil, in dem das aq-BTP-Molekül ins Spiel kommt. Dieses besitzt eine höhere Affinität für Actiniden als für Lanthaniden und ermöglicht dadurch deren Separation.

Die fundamentalen Ursachen für die außerordentlich hohe Selektivität der BTP-Moleküle gegenüber den trivalenten Actiniden im Vergleich zu den Lanthaniden sind allerdings nicht vollständig verstanden [6]. Im Hinblick auf eine zukünftige und vor allem effektivere Optimierung ist dieses Wissen jedoch essenziell.

Einen möglichen Zugangspunkt, um die Actiniden- und Lanthanidenchemie der BTP-Liganden auf molekularem Niveau zu untersuchen, bietet die zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS) [7]. Hierbei macht man sich die hervorragenden spektroskopischen Eigenschaften des dreiwertigen Curiums zunutze, das als

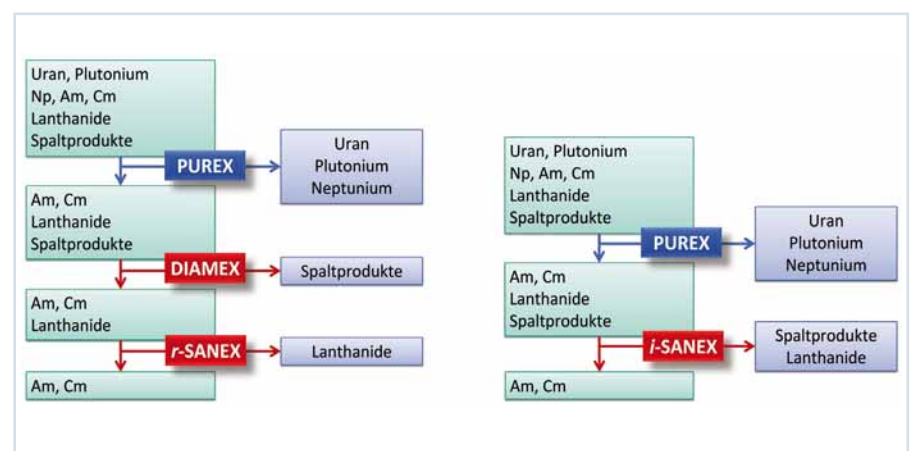


Abb. 2 Allgemeines Prozessschema zur Abtrennung von Uran, Plutonium, Spaltprodukten und den minoren Actiniden (Actinidenabtrennung mittels r-SANEX-Prozess (links) bzw. i-SANEX-Prozess (rechts))

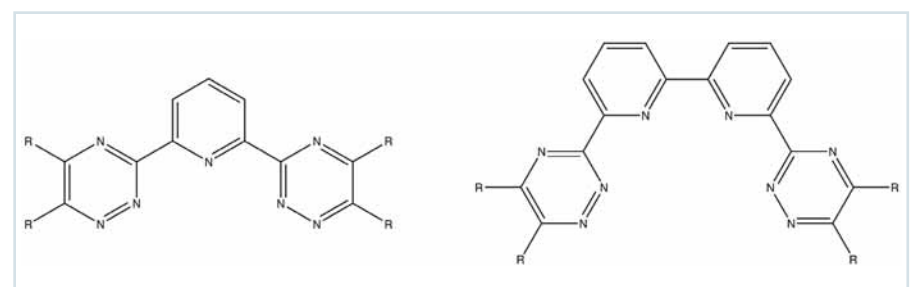


Abb. 3 Molekülstruktur der Bistriazinylpyridin- (BTP) bzw. Bistriazinylbipyridin-Liganden (BTBP)

Repräsentant für die trivalenten Actiniden fungiert. Im Falle der Lanthaniden kommt Europium(III) zum Einsatz, welches ebenfalls als spektroskopische Sonde eingesetzt werden kann.

Die bei unterschiedlichen Ligandenkonzentrationen ermittelten Emissionsspektren liefern Rückschlüsse auf die ersten Koordinationssphäre, d. h. die unmittelbare Umgebung des jeweiligen Metallions. Auf diese Weise konnten sowohl im Falle des Cm(III) als auch Eu(III) drei Spezies mit einem, zwei bzw. drei Liganden identifiziert werden (siehe Abb. 4).

Die prozentuale Zusammensetzung wird dabei zusätzlich von weiteren Reaktionsparametern, wie die Temperatur oder das Lösungsmittel bestimmt. Eine Temperaturerhöhung der Reaktionslösung verringert bspw. die Anteile der voll komplexierten 1:3-Spezies aus Metallion und Ligand zugunsten der niederen Komplexspezies mit einem oder zwei aq-BTP-Molekülen. Die Anwesenheit von Salpetersäure unter prozessrelevanten Säurekonzentrationen führt dagegen zu einer fast vollständigen Unterdrückung dieser beiden Intermediatspezies, während gemischt wässrig/alkoholische Lösungen die Bildung des 1:3-Komplexes erschweren.

Im nächsten Schritt sollen aus den phänomenologischen Erkenntnissen, die aus den Emissionsspektren der Cm(III)- bzw. Eu(III)-BTP-Komplexe gewonnen wurden,

quantitative Aussagen gemacht werden. Hierfür erfolgt eine Analyse der Fluoreszenzbanden der einzelnen Komplexspezies unter Anwendung einer iterativen Auswerterroutine (Peakentfaltung), um die korrespondierende Speziesverteilung unter variablen Bedingungen zu bestimmen. Aus der erhaltenen Speziation werden im letzten Schritt thermodynamische Daten gewonnen, die zum einen eine Quantifizierung der Komplexierungsstärke mit den jeweiligen Actiniden und Lanthaniden ermöglichen, zum anderen aber auch in die Berechnung des Extraktionsprozesses einfließen können. Hiermit können verschiedene Liganden auf Basis quantifizierter Kriterien verglichen werden.

Tiefere Einblicke

Die im Rahmen dieser Arbeiten durchgeführten spektroskopischen Untersuchungen sollen zum einen zu einem besseren Verständnis der einzigartigen chemischen und physikalischen Eigenschaften der BTP-Moleküle führen sowie den Effekt der Hydrophilisierung der BTP-Liganden auf die Komplexbildung näher beleuchten. Ermittelte thermodynamische Daten sowie Komplexbildungskonstanten, Reaktionsenthalpie und -entropie können zudem für die Berechnung von Prozess-Fließschemata herangezogen werden.

Diese Ergebnisse sollen des Weiteren durch quantenchemischen Berechnungen an den

experimentell identifizierten Metallion-Ligandkomplexen unterstützt werden, die einen zusätzlichen Zugang auf theoretischer Ebene ermöglichen, um tiefere Einblicke in die physikalisch-chemischen Zusammenhänge der Bistriazinylpyridin-Chemie zu geben.

Anmerkungen

- [1] <http://www.bfs.de/de/endlager/abfaelle/prognose.html>
- [2] Salvatores, M.; Palmiotti, G., Prog. Part. Nucl. Phys. 2011, 66, 144-166.
- [3] Kolarik, Z.; Müllich, U.; Gassner, F.; Solvent Extr. Ion Exch. 1999, 17 (5), 1155-1170 sowie Trumm, S.; Panak, P.J.; Geist, A.; Fanghänel, Th.; Eur. J. Inorg.Chem. 2010, 39, 923-929.
- [4] Traister, G. L.; Schilt, A. A.; Anal. Chem. 1976, 48, 8, 1216-1220 sowie Geist, A.; Müllich, U.; Magnusson, D.; Kaden, P.; Modolo, G.; Wilden, A.; Zevaco, T.; Solvent Extr. Ion Exch. 2012, 30 (accepted).
- [5] Sasaki, Y.; Sugo, Y.; Suzuki, S.; Tachimori, S.; Solvent Extr. Ion Exch. 2001, 19, 91-103.
- [6] Girnt, D.; Roesky, P.W.; Geist, A.; Ruff, C.M.; Panak, P.J.; Denecke, M.A.; Inorg. Chem. 2010, 49, 9627-9635.
- [7] Klenze, R.; Kim, J. I.; Wimmer, H.; Radiochim. Acta 1991 52/53, 97-103 sowie Denecke, M.A.; Rossberg, A.; Panak, P. J.; Weigl, B.; Schimmelpfennig, B.; Geist, A.; Inorg. Chem. 2005, 44, 8418-8425.

C. M. Ruff, U. Müllich, A. Geist, P. J. Panak, Institut für Nukleare Entsorgung, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe christian.ruff@kit.edu

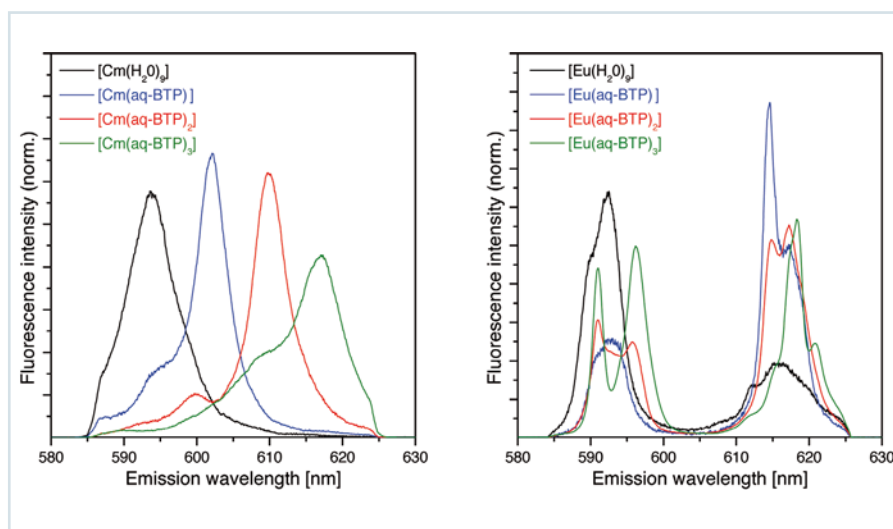


Abb. 4 Emissionsspektren der $[Cm(aq-BTP)_n]$ bzw. $[Eu(aq-BTP)_n]$ ($n=0, 1, 2, 3$) Komplexspezies