

Přepřacování ozářeného jaderného paliva – separace lanthanoidů a minoritních aktinoidů

M. Benešová*, K. Černá**, H. Loskot***, V. Scholzeová****

*VOŠ a SPŠ elektrotechnická, Plzeň; **Gymnázium Česká, České Budějovice, ***Masarykovo gymnázium, Příbor; ****Gymnázium Trutnov

e-mail: hynek.loskot@gypri.cz

Abstrakt:

Práce se zabývá separačními metodami, používanými k oddělení minoritních aktinoidů od lanthanoidů ve vyhořelém jaderném palivu. Byly vyzkoušeny dvě metody, první metodou byla kapalinová extrakce a druhou extrakce na pevné fázi. Vzorky byly analyzovány na gama a alfa-spektrometru.

1 Úvod

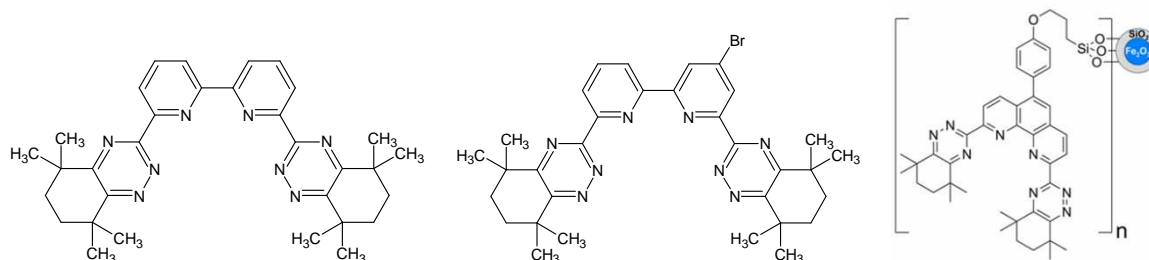
Jedním z hlavních cílů výzkumu v současné jaderné energetice je redukce radiotoxicity jaderného odpadu. Toho lze dosáhnout separačními procesy, kterými se oddělují jednotlivé složky vyhořelého jaderného paliva. Pro budoucí praktické využití má velký význam metoda SANEX, při které jsou oddělovány aktinoidy, které mají největší podíl na dlouhodobé radioaktivní zátěži paliva, od lanthanoidů.

2 Vyhořelé jaderné palivo

Při procesu výroby jaderné energie vzniká jako odpad ozářené jaderné palivo, které se skládá z uranu (94 %), štěpných produktů (4-5 %), plutonia (1 %) a minoritních aktinoidů (0,1 %). Lanthanoidy jsou chemické prvky s protonovým číslem 57 až 71 počínající lanthanem, aktinoidy jsou prvky s protonovým číslem 89 až 103 počínající aktiniem. Ačkoli jsou minoritní aktinoidy (mezi něž řadíme americium, curium a neptunium) zastoupené v minimálním množství, jsou zodpovědné za dlouhotrvající radioaktivitu paliva, která se pohybuje v řádech tisíců až milionů let, a za vysokou teplotu vyhořelého paliva. Z tohoto důvodu se hledají možnosti, jak tyto látky z paliva separovat. Mezi nejznámější separační procesy jaderného paliva patří PUREX, DIAMEX a SANEX.

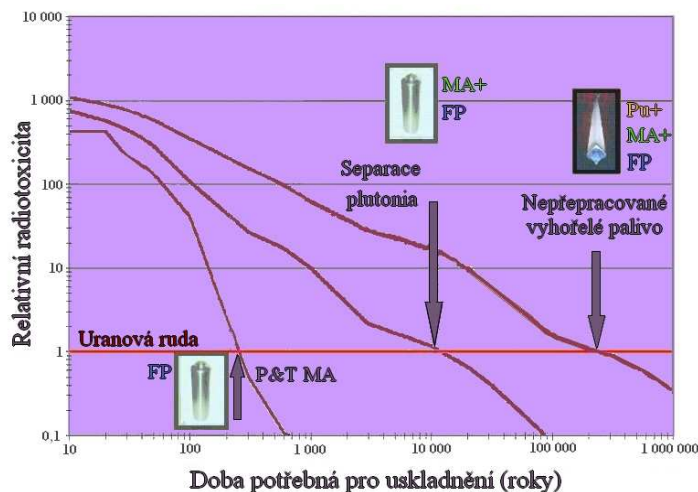
Při procesu **PUREX** (Plutonium Uranium Redox Extraction) jsou separovány uran a plutonium z vysoce koncentrovaných roztoků kyseliny dusičné. V následném **DIAMEX** (Diamide Extraction) procesu jsou z PUREX rafinátu odstraněny lanthanoidy a aktinoidy, které jsou následně od sebe odděleny v průběhu procesu **SANEX** (Selective Actinide Extraction). Separace aktinoidů od lanthanoidů je velice složitý proces kvůli jejich podobným

chemickým vlastnostem. Za tímto účelem jsou využívány *N*-donorové ligandy (například CyMe₄-BTBP a další, které jsou na Obr. 1).



Obr. 1: Struktura CyMe₄-BTBP, Br-CyMe₄-BTBP a CyMe₄-BTBP-Phen-SiO₂-Fe₂O₃

Hlavním cílem výše zmíněných procesů je snížení objemu vysoce radioaktivních odpadů v hlubinných uložistiích, snížení času, po který bude tento odpad třeba v hlubinném uložisti monitorovat, než jeho radiotoxicita klesne na takovou úroveň, která je shodná s úrovní radiotoxicity uranové rudy, ze které je palivo vyrobeno (viz Obr. 2).



Obr. 2: Časová závislost relativní radiotoxicity ozářeného jaderného paliva v závislosti na typu přepracování.

3 Metodologie a výsledky

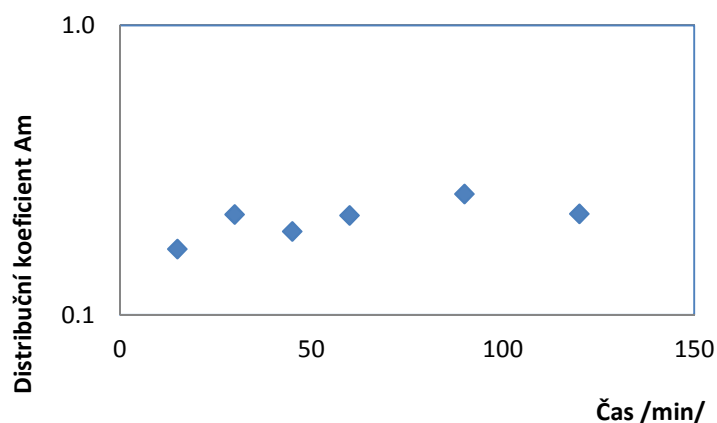
Distribuční koeficient je definován jako poměr koncentrací v organické a vodné fázi. Separační faktor SF je dán poměrem distribučních koeficientů dvou kovů. Hmotnostní distribuční koeficient se spočítá jako distribuční koeficient vynásobený V/m , kde V je objem vodné fáze a m je hmotnost extrahentu (včetně matrice).

Kinetika Br-CyMe₄-BTBP v oktanolu (kapalina-kapalina)

Navázili jsme 0,0257 g Br-CyMe₄-BTBP a rozpustili v 8,4 ml oktanolu. Tato směs tvořila organickou fázi. Vodnou fázi tvořil 2M roztok HNO₃ o objemu 8,5 ml, ke kterému bylo přidáno 30 μ l Cm, 60 μ l Am a 100 μ l Eu. Fáze byly smíchány v poměru 1 ml : 1 ml. Díky

nemísitelnosti kapalin vznikly dvě vrstvy, nahoře organická a dole vodná. Šest takto připravených vzorků jsme nechali na různé časové úseky (15, 30, 45, 60, 90 a 120 min) v třepačce. Po uplynutí každého úseku byl vzorek vložen do centrifugy na 1 minutu na 6000 otáček za minutu. Z každého vzorku bylo odebráno 200 μl horní organické vrstvy a spodní vodné vrstvy, které pak byly měřeny gama spektrometrem.

Výsledky jsou znázorněny v grafu, které ukazují, že k rovnovážnému stavu se soustava ustálila po přibližně 30 minutách. V tomto systému takřka nedocházelo k extrakci Eu.



Obr. 3: Kinetika Br-CyMe₄-BTBP v oktanolu

Vliv koncentrace kyseliny na výsledky v systému kapalina-pevná fáze – CyMe₄-BTPhen-SiO₂-Fe₂O₃

Byly vytvořeny dva vzorky: bylo smícháno 600 μl 0,01mM a 600 μl 0,05mM HNO₃ s CyMe₄-BTPhen ukotveného na SiO₂ s nanočásticemi (o hmotnosti 17,6 mg a 17,9 mg). Systém byl označen Am a Eu. Tento systém byl třepán a fáze byly odděleny a změřeny pomocí gama spektrometrie.

Tab. 1: Extrakce na pevné fázi

c(HNO ₃)	DwAm	DwEu	SFAm/Eu
0,01	74,91	30,62	2,45
0,05	189,63	213,51	0,89

Dle dat z tabulky můžeme usuzovat, že s rostoucí koncentrací kyseliny HNO₃ rostou hodnoty hmotnostního distribučního koeficientu a zároveň se snižují hodnoty separačního faktoru.

Vliv koncentrace extrakčního činidla (kapalina-kapalina)

Byly připraveny roztoky CyMe₄-BTBP (0,0021 g) + BK-1 (1 ml) + 4M HNO₃ (1 ml) a CyMe₄-BTBP (0,0005 g) + BK-1 (1 ml) + 4M HNO₃ (1 ml). Tyto vzorky byly následně

zahřátý a ponořený do ultrazvukového bazénku na 15 minut pro lepší rozpustnost. Poté byla obě fáze třepány po dobu 60 minut a odděleny vzorky pro alfa (10 μ l) a gama spektrometrii (200 μ l). S rostoucí koncentrací činidla CyMe₄-BTBP rostly hodnoty distribučního koeficientu i separačního faktoru ve sledovaném intervalu. Ze zjištěných hodnot je zřejmé, že s rostoucí koncentrací kyseliny se zvyšuje jak distribuční koeficient, tak i separační faktor.

Tab. 2: Vliv koncentrace činidla na distribuční koeficient a separační faktory

c(činidla)	D(Am)	D(Eu)	SFAm/Eu
1 mM	0,89	0,01	64,1
4 mM	50,53	0,26	193,4

c(činidla)	D(Am)	D(Cm)	SFAm/Cm
1 mM	0,9	1,0	0,9
4 mM	22,3	12,8	1,7

4 Závěr

V průběhu našeho miniprojektu jsme se naučili pracovat v radiochemické laboratoři, kde jsme zkoumali vliv různých faktorů (koncentrace kyseliny, koncentrace extrakčního činidla a závislost na čase) na separaci lanthanoidů a minoritních aktinoidů.

Poděkování

Touhle cestou bychom chtěli poděkovat za pomoc a cenné rady RNDr. Ing. Petru Distlerovi, Ph.D., paní Janě Steinerové a slečně Miriam Mindové.

Literatura

AFSAR, A.; DISTLER, P.; HARWOOD, L.M.; JOHN, J.; WESTWOOD, J: Synthesis and Screening of Modified 6,6'-Bis(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydrobenzo[e] [1,2,4]triazin-3-yl)-2,2'-bipyridine Ligands for Actinide and Lanthanide Separation in Nuclear Waste Treatment. *The Journal of Organic Chemistry*, 2016, 81 (21), 10517–10520.

LEWIS, F. W.; HARWOOD, L. M.; HUDSON, M. J.; DISTLER, P.; JOHN, J.; ŠTAMBERG, K.; NÚÑEZ, A.; GALÁN, H.; ESPARTERO, A. G. Synthesis and Evaluation of Lipophilic BTBP Ligands for An/Ln Separations in Nuclear Waste Treatment: Effect of Alkyl Substitution on Extraction Properties and Implications for Ligand Design. *European Journal of Organic Chemistry*. 2012, 8, 1509–1519.

PANAK, P.; GEIST, A. Complexation and Extraction of Trivalent Actinides and Lanthanides. *Chemical Reviews - American Chemical Society*, 2013, 113 (2), 1199–1236.