

# ABSCHLUSSBERICHT

Reaktorsicherheitsforschung - Vorhaben-Nr./  
Reactor Safety Research-Project No.: **1501535** ("NuDest")

## Partitionierung radioaktiver Abfallstoffe durch Rektifikation

Partitioning of nuclear waste by fractionated distillation

Autor(en)/Author(s):

*M.Sc. Dominik Böhm, Dr. rer. nat. Armin Huke, Dipl. Phys. Daniel Weißbach, Dr. rer. nat. Götz Ruprecht, Dipl.-Ing. Stephan Gottlieb, Prof. Dr. Konrad Czerski, Prof. Dr. Rafael Macian-Juan*

Dienststelle des Autors / Performing Organisation:

*Technische Universität München*

Koordinierende Institution / Coordinating Body:

*Institut für Festkörper-Kernphysik gGmbH, HRB 121252 B*

Berichtsdatum / Publication Date: *16. Juli 2019*

Das diesem Bericht zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie unter dem Förderkennzeichen 1501535 gefördert.

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.



# Kurzfassung

Untersuchungen zu Partitionierung und Transmutation (PuT) beschränken sich bisher fast ausschließlich auf PUREX-verwandte Trennverfahren und Festbrennstoffreaktoren. In dieser Studie wurde die Machbarkeit dazu alternativer Trennverfahren basierend auf fraktionierter Destillation/Rektifikation untersucht. Das mit Hilfe numerischer Simulationen entwickelte Prozessschema ist für die nukleare Abfalltrennung anwendbar (Partitionierung), aber auch besonders gut auf einen kombinierten Betrieb mit Flüssigbrennstoffreaktoren wie z.B. dem Flüssigsalzreaktor (Molten Salt Reactor, MSR) erweiterbar. In diesem Zusammenspiel wären die über geologische Zeiträume radiotoxischen Mengen so gering, dass die Notwendigkeit eines nukleares Endlagers neu zu bewerten wäre.

Destillations-/Rektifikationsverfahren zeichnen sich gegenüber PUREX-ähnlichen Verfahren durch eine hohe Skalierbarkeit und Wirtschaftlichkeit aus. Bei deutlich kleinerer Anlagengröße kann eine hohe Trennschärfe mit relativ hohem Durchsatz erreicht werden. Es entstehen praktisch keine radioaktiven Sekundärabfälle. Sie sind somit auch besser an alle gängigen Brennstofftypen anzupassen. Die Ausgabe der Fraktionen ist vielfältig darstellbar und somit weitestgehend unabhängig vom eingeschlagenen Pfad der Forschung und Entwicklung. Die individuelle Portionierung der Fraktionen sowie ihre im wesentlichen geringeren Flüchtigkeiten auch in Kombination mit passiv sicher auslegbaren Flüssigkernreaktoren können ein prinzipiell höheres Maß an Sicherheit bieten als die heute existierende Infrastruktur.

Eine derartige Trennanlage mit einem jährlichen Durchsatz von 1.000 Tonnen würde das gesamte bis 2022 aufgelaufene nukleare HLW-Inventar innerhalb von 20 Jahren verglichen mit der gegenwärtig verfolgten Endlagerstrategie ohne Zusatzkosten verarbeiten können. Im Gegensatz zur momentanen Verfahrensweise der unbehandelten Endlagerung würde am Ende eine saubere "Abfalltrennung" vorliegen. Das reduziert nicht nur die Langzeitrisiken, sondern eröffnet auch die Möglichkeit einer späteren Transmutation.



# Abstract

Investigations on partitioning and transmutation (PuT) have so far been limited almost exclusively to PUREX-related separation processes and solid-fueled reactors. In this study, the feasibility of alternative methods based on fractionated distillation/rectification was investigated. The process scheme developed with aid of numerical simulations can be used for nuclear waste separation (partitioning), but is also particularly well suited for combined operation with liquid fuel reactors such as the liquid salt reactor (Molten Salt Reactor, MSR). In this interaction, the long-term radiotoxic waste inventory would be so small that the necessity of geological storage should be reconsidered.

Compared to PUREX-like processes, distillation/rectification processes are characterized by high scalability and cost-effectiveness. With a significantly smaller plant size, a high degree of selectivity can be achieved with a relatively high throughput. Virtually no radioactive secondary waste is produced. They can therefore also be better adapted to all common fuel types. The output of the fractions can be presented in many ways and is therefore largely independent of the research and development path taken. The individual portioning of the fractions as well as their essentially lower volatilities, also in combination with passively safe liquid nuclear reactors, can in principle offer a higher degree of safety than the existing infrastructure.

Such a processing unit, with an annual throughput of 1,000 tons, would be able to process the entire nuclear HLW inventory accumulated by 2022 within 20 years without additional costs compared to the current geological disposal scenario. Contrary to the envisaged strategy of untreated final disposal, a clean "waste separation" would be achieved in the end. This not only reduces the long-term risks, but also opens up the possibility of a later transmutation.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Vorwort zum Projekt</b>	<b>9</b>
1.1	Problemstellung und Ziel dieser Studie . . . . .	9
1.2	Stand von Wissenschaft und Technik . . . . .	10
1.3	Durchführung der Studie . . . . .	10
1.4	Beteiligte Institutionen . . . . .	11
<b>2</b>	<b>Einleitung</b>	<b>13</b>
<b>3</b>	<b>Aktuelle Situation</b>	<b>17</b>
3.1	Ausgangslage und Formulierung des Problems . . . . .	17
3.2	Eigenschaften der hochaktiven Reststoffe . . . . .	18
3.3	Bisher in Betracht gezogene Szenarien zur Behandlung hochaktiver Reststoffe .	19
3.4	Methoden zur Behandlung hochaktiver Reststoffe . . . . .	20
3.4.1	Heutiger nuklearindustrieller Stand: PUREX und verwandte nasschemische Verfahren . . . . .	20
3.4.2	Trockene, pyrochemische Verfahren . . . . .	21
<b>4</b>	<b>Vorgeschlagenes Verfahren und Funktionsweise</b>	<b>23</b>
4.1	Kurzbeschreibung . . . . .	23
4.2	Prozessschema . . . . .	24
4.2.1	Präkonditionierung . . . . .	28
4.2.2	Konversion . . . . .	35
4.2.3	Rektifikation . . . . .	37
4.2.4	Zirkalloy-Recycling . . . . .	40
4.2.5	Abgasbehandlung . . . . .	41
4.2.6	Nachkonditionierung . . . . .	42
<b>5</b>	<b>Destillation und Rektifikation</b>	<b>43</b>
5.1	Grundkonzept zum destillativen Trennverfahren . . . . .	43
5.1.1	Grundlagen zur Modellierung und Simulation . . . . .	44
5.1.2	Generelle Handhabung der Arbeitsplanung . . . . .	47
5.2	Kommerzielle Anwendungsbeispiele für destillative Trennverfahren von Salzschmelzen . . . . .	52
5.3	Bewertung der Stoffdatenlage . . . . .	54
5.3.1	Konventionelle und temperaturunabhängige Stoffdaten . . . . .	55
5.3.2	Temperaturabhängige Stoffdaten . . . . .	57
5.3.3	Stabilitätsdaten und Bindungseigenschaften . . . . .	60
5.3.4	Mischungsdaten . . . . .	62
5.4	Simulationsergebnisse . . . . .	66
5.4.1	Simulationstestmodelle zu thermischen Trennverfahren . . . . .	67
5.4.2	Kontinuierliche Destillation . . . . .	68
5.4.3	Kontinuierliche Rektifikation . . . . .	77
5.4.4	Kristallisation . . . . .	96
5.5	Abschätzung der Leistungsparameter der Trennanlage . . . . .	101

<b>6</b>	<b>Kostenschätzung</b>	<b>103</b>
6.1	Einordnung der Kosten des vorgestellten Partitionierungsverfahrens . . . . .	103
6.1.1	Gegenwärtige wirtschaftliche Ausgangslage . . . . .	103
6.1.2	Partitionierung . . . . .	104
6.1.3	Partitionierung und Transmutation . . . . .	106
<b>7</b>	<b>Folgen der Einführung der neuen PuT Technologie mit oder ohne Transmutation</b>	<b>109</b>
7.1	PPU-Szenarien . . . . .	109
7.1.1	Partitionierung ohne Transmutation . . . . .	109
7.1.2	Partitionierung und Transmutation . . . . .	111
7.2	Gesellschaftliche Folgen . . . . .	114
7.2.1	Partitionierung . . . . .	114
7.2.2	Partitionierung und Transmutation . . . . .	115
7.3	Vergleich mit den Acatech-Szenarien . . . . .	116
7.3.1	Szenario <i>Abstinenz</i> . . . . .	117
7.3.2	Szenario <i>Forschungspartizipation</i> . . . . .	118
7.3.3	Szenario <i>Europäische Systempartizipation</i> . . . . .	118
7.3.4	Szenario <i>Anwendung in Deutschland</i> . . . . .	119
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>121</b>
8.1	Unterschiede in den Verfahren . . . . .	121
8.2	Stoffdatenlage . . . . .	122
8.3	Prozessschema zur Brennelementeverarbeitung . . . . .	123
8.4	Auswirkungen auf die Endlagersituation in Deutschland . . . . .	126
8.4.1	Auswirkungen nur durch Partitionierung . . . . .	126
8.4.2	Auswirkungen durch Partitionierung und Transmutation . . . . .	126
8.5	Fazit . . . . .	127
<b>9</b>	<b>Anhang A: Tabellen-Datei zur Stoffdatenrecherche</b>	<b>145</b>



# 1 Vorwort zum Projekt

## 1.1 Problemstellung und Ziel dieser Studie

Im Rahmen der Forschungsförderung des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie (BMWi) und des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) wurde zur Thematik "Partitionierung und Transmutation" (PuT) vor einigen Jahren eine ausführliche Studie durchgeführt, zu der zahlreiche Wissenschaftler aus den renommiertesten nuklearen Forschungseinrichtungen (KIT, RWTH Aachen, GRS, HZDR, Forschungszentrum Jülich) unter Federführung der Akademie der Technikwissenschaften (Acatech) beigetragen haben [1]. Diese 2013 erschienene "Acatech-Studie" beschäftigt sich eingehend mit PuT-Szenarien und ihren Auswirkungen. Weitere Studien stützen sich darauf [2] [3], lassen in Bezug auf PuT jedoch keine zusätzlichen Inhalte erkennen. Wesentliche Aussage der Acatech-Studie ist eine Reduzierung der geologischen Endlagerfläche um 50%, und dies nur bei Anwendung von Partitionierung *und* Transmutation. Dies geht einher mit hohen FuE-Ausgaben im europäischen Kontext sowie einer deutlichen Erhöhung radiotoxischer Sekundärabfälle.

Für die in der Acatech-Studie beschriebenen Szenarien werden alternative Methoden der Stofftrennung oder moderne Reaktortypen jedoch kaum berücksichtigt. Der oft in Zusammenhang mit Partitionierung erwähnte und auch in der Acatech-Studie fast ausschließlich betrachtete hydrometallurgische (nasschemische) PUREX-Prozess ist für die Abtrennung von wenigen Aktinoiden ausgelegt, nicht aber für eine umfängliche nukleare Trennung von Reststoffen. Dennoch wird er häufig und fälschlich als die einzig mögliche Methode dargestellt. Bei diesem vor 60 Jahren entwickelten und seitdem praktisch unveränderten Verfahren stand weder Effizienz noch die zivile Nutzung im Vordergrund, sondern lediglich die schnelle Plutoniumproduktion. In Bezug auf die für eine Endlagerung notwendige Partitionierung ist PUREX somit nicht Stand der Technik. Für die Stofftrennung gibt es weit präzisere und effizientere Verfahren. Diese werden von der Acatech-Studie zwar größtenteils benannt, aber nicht in die gesellschaftlichen Szenarien einbezogen. So kommt man in der Acatech-Studie zu dem Schluss, dass eine Endlagerung, wenn auch deutlich reduziert, weiterhin notwendig wäre.

In dieser Studie soll die Machbarkeit alternativer Partitionierungsmethoden erkundet werden. Im Vordergrund stehen hierbei PuT-Szenarien basierend auf *pyrometallurgischen* Verfahren und ihre Auswirkungen auf die nukleare Abfallsituation. Hierbei wurden insbesondere Verfahren der fraktionierten Destillation/Rektifikation untersucht, wie sie in großindustriellem Maßstab für Erdölraffinerie, Meerwasserentsalzung und Auftrennung von Metallgemischen, z.B. zur Reinigung von Erz angewendet werden.

Die hier beschriebenen Trennmethoden basieren auf unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften wie Siedepunkten der aus den nuklearen Reststoffen gebildeten Chloridsalze. Da es hierzu weltweit kein systematisches Forschungsgebiet gibt, existieren auch keine Übersichtswerke der Stoffdaten. Diese wurden in dieser Studie erstmals zusammengetragen, um darauf aufbauend eine Abschätzung der Leistungsparameter einer entsprechenden Anlage und damit ein Flußmodell der Abfallströme, im folgenden "Prozessschema" genannt, zu erhalten. So konnte hier ein Pfad zu einer kostengünstigen und effektiven Trennung der aus heutigen Leichtwasserreaktoren stammenden nuklearen Reststoffe aufgezeigt werden.

Für die Transmutation wurden in der Acatech-Studie bestimmte Technologien wie Flüssigbrennstoffreaktoren zwar durchaus erwähnt, in den untersuchten Szenarien jedoch den naturge-

mäß komplexeren ADS-Systemen der Vorzug gegeben, obwohl letztere kaum einen fortgeschritteneren Entwicklungsstand als Flüssigbrennstoffreaktoren erkennen lassen. Auch dies wurde in dieser Studie nachgeholt, so dass eine ebenfalls effektive Transmutation mit Hilfe von Flüssigsalzreaktoren gebührend berücksichtigt und somit ein vollständiges und effektives Szenario für PuT vorgestellt werden kann.

## 1.2 Stand von Wissenschaft und Technik

Da pyrometallurgische Prozessanlagen Stand der Technik in der industriellen Chemie sind, ist lediglich eine Anpassung an nukleare Sicherheitsstandards durchzuführen. Verglichen mit hydrometallurgischen (PUREX-ähnlichen) Verfahren sind Selektivität und Trennschärfe bei pyrometallurgischen Verfahren erheblich höher. Als physikalische Verfahren kommen sie nahezu ohne chemische Hilfsstoffe aus, was den radiotoxischen Abfallstrom stark begünstigt. Die Radioaktivität der zu trennenden Stoffe ist für das technische Funktionsprinzip dieser Trennverfahren über Sicherheitsfragen hinaus nicht von Bedeutung. Solche Verfahren kamen sogar bereits mit radioaktiven Stoffen beim Flüssigsalzreaktor am US-amerikanischen Oak Ridge National Lab (ORNL) zum Einsatz, wo Destillation der Fluoridsalze im internen Kreislauf der Anlage angewandt wurde. Moderne Flüssigkernreaktoren sind nach dem Stand der Technik zugleich auch die effizienteste, kompakteste und sicherste Option für die Transmutation.

Da diese Verfahren bisher nicht in großem Maßstab zur Trennung nuklearer Stoffe eingesetzt wurden, stehen unmittelbar nur relativ wenig Stoffdaten zur Verfügung. Dies gilt um so mehr für die hier favorisierte Stofftrennung auf der Grundlage von Chloridsalzen.

## 1.3 Durchführung der Studie

Die Durchführung der Studie startete im Januar 2017 und endete im Juni 2018. Zur Erreichung der Vorhabenziele war Expertise in Prozesschemie, Anlagenfertigung, Ingenieurwesen und Nukleartechnik erforderlich.

Am Anfang stand eine mehrmonatige Recherche zur vertieften Bestandsaufnahme des bisherigen Kenntnisstandes für konventionelle Aufbereitungsmethoden sowie zunächst oberflächlich für die fraktionierte Destillation/Rektifikation. Zentraler Bestandteil der Recherchephase war das Zusammentragen der thermodynamischen Eigenschaften für die Stofftrennung durch Destillation für alle Chlorverbindungen der in den Brennstoffpellets enthaltenen Metalle. Dazu gehören skalare Reinstoffdaten wie Schmelz- und Siedepunkte unter Normaldruck, temperatur- und zum Teil auch druckabhängige Reinstoffdaten wie Dampfdrücke und Wärmekapazitäten, sowie zahlreiche Formen von binären Wechselwirkungsparametern, Aktivitäts-, Fugazitätskoeffizienten und Mischungsenthalpien. Die Daten wurden dabei auch nach ihrer Qualität geprüft und klassifiziert. Gerade im Bereich der Chlorverbindungen mit Aktinoiden und Spaltprodukten gibt es weltweit keine systematischen Übersichtswerke. Datenlücken und Messbedarf konnten so identifiziert werden. Die **Stoffdatenrecherche** hat zwar einen großen Zeitraum in Anspruch genommen, ist für die Vorstellung der Prozessverfahren aber nur zweitrangig. Die Ergebnisse werden deshalb als Teil des Abschnitts 5, speziell in Abschnitt 5.3 dargestellt. Sie bilden jedoch einen wichtigen Meilenstein für die weiteren Projektschritte.

Die Ergebnisse der Stoffdatenrecherche sind die Grundlage für die projektbezogene Bewertung der Aufarbeitungs- und Trennungsmethoden durch Analyse und schematische Auslegung der fraktionierten Destillation/Rektifikation, beginnend mit den bekannten Verfahren aus der industriellen Chemie, der Berechnung der Übertragung auf die Radiochemie sowie die Adressierung möglicher azeotroper Bestandteile. Dazu waren umfangreiche numerische Berechnungen

und Simulationen auf großteils eigener Code-Basis notwendig. Für eine kontinuierliche Rektifikation ist ein Simulationsprogramm implementiert worden, welches die Stufenanzahl einer Rektifikationskolonne bestimmen konnte. Es diente auch als Modell, die Ergebnisse bereits vorhandener Simulationstools wie Chemsep oder Aspen in Bezug auf Aktinoid- und Lanthanidchlorid und -iodidverbindungen zu überprüfen und gegebenenfalls zu verbessern, da diese Programme vorrangig für die organische Chemie (zum Beispiel der Petrochemie) implementiert wurden und daher anzuzweifeln ist, ob die (im übrigen nicht transparenten) Lösungsalgorithmen sich für diese Stoffe überhaupt eignen. Diese Phase von ca. 9 Monaten beanspruchte die Kernzeit des Projektes. Die Ergebnisse sind in Kapitel 5.4 dargestellt.

Überlegungen zur **Prä- und Postkonditionierung**, deren Ergebnisse in Kapitel 4.2.1 dargestellt sind, liefen parallel in Zusammenarbeit mit der Technologieberatungsfirma ConAT sowie für Aspekte der nuklearen Sicherheit mit der LTZ-Consulting GmbH. Hierbei entstanden Vorschläge für industrielle Verfahrensabläufe zur Behandlung der abgebrannten Brennelemente, also ihrer mechanischen Zerlegung, Reinigung, Entnahme der Brennstoffpellets, Pulverisierung und Umwandlung in Metallchloride, wozu ein geeigneter Redoxprozess auszuwählen war, inklusive der Behandlung noch vorhandener volatiler Stoffe. Für die nach der Partitionierung abgetrennten Stoffe wurden Überlegungen für die weiteren Verwendung, d.h. industrielle Nutzung, Zuführung zu einem Reaktor, Einlagerung usw. nach aktuellem Stand des Wissens durchgeführt. Im Ergebnis wurde ein Prozessschema für ein Flußmodell der nuklearen Abfallströme von den abgebrannten Brennelementen zur präzisen Trennung entwickelt.

Dieses Prozessschema (**Flußmodell der Abfallströme**), das in seiner Gesamtheit als wichtiges Ergebnis dieser Studie in Kapitel 4 vorgestellt wird, wurde in einer weiteren Arbeitsphase mit modernen Transmutationsmethoden auf der Basis von Flüssigsalzreaktoren kombiniert, um Gesamtscenarien für die nukleare Aufarbeitung zu erhalten. Die so erhaltenen Ergebnisse wurden schließlich mit den Szenarien der Acatech-Studie verglichen. Dazu wurden zunächst Aufwand, Größe und Entwicklungskosten des hier entwickelte Prozessschemas abgeschätzt, würde man daraus eine Anlage zur Aufbereitung der nuklearen Reststoffe entwickeln. Da der Aufwand-Nutzen-Verhältnis im Vergleich zu den in der Acatech-Studie beschriebenen Methoden erheblich abweicht, mussten eigene Szenarien beschrieben werden.

## 1.4 Beteiligte Institutionen

Federführend für die Durchführung der Studie war der **Lehrstuhl für Nukleartechnik der Technischen Universität München (TUM)**. Ausführende und koordinierende Stelle war die **Institut für Festkörper-Kernphysik gGmbH (IFK)** in Berlin. Der Arbeitsschwerpunkt der TUM lag in der Erstellung der Stoffdatenbank. Da in diesem Projekt spezielle Kenntnisse in technischer Chemie mit Bezug zur Kerntechnik erforderlich waren, wurde das Projekt in enger Partnerschaft mit dem IFK in Berlin durchgeführt, wo die wesentlichen Simulationen der Anlage erstellt wurden. Weitere Arbeiten, z.B. zur Vorkonditionierung der Brennelemente mit Skizzierung einer entsprechenden Anlage, wurden von der **ConAT GmbH** mit freundlicher Unterstützung der *Fachhochschule (FH) Dortmund* erstellt, während **LTZ-Consulting GmbH** für strahlenschutztechnische Beratung zuständig war.



## 2 Einleitung

Partitionierung als Auftrennung der in bestrahlten Brennelementen enthaltenen Stoffe ist an für sich nichts anderes als die Anwendung von Trennverfahren, welche eine Grundaufgabe der Chemie ist und zu den wichtigsten verfahrenstechnischen Grundoperationen in der Industrie zählt. Deshalb können für die Aufgabe der nuklearen Partitionierung grundsätzlich alle Trennverfahren in Betracht gezogen werden.

In der Praxis der kerntechnischen Industrie kam bisher lediglich das naßchemische PUREX-Verfahren in kommerziellen Wiederaufarbeitungsanlagen zum Einsatz. Historisch ist dies das erste und bislang einzige zur industriellen Einsatzreife gebrachte Wiederaufbereitungsverfahren, welches unter hohem Zeitdruck während des II. Weltkrieges zur Gewinnung von waffentauglichem Plutonium als Teil des Manhattan-Projekts entwickelt wurde. In der Tat wurde die erste (*Trinity*, New Mexico) und dritte (*Fat Man*, Nagasaki) nukleare Detonation der Geschichte mit dem auf diese Weise aus sehr kurzzeitig bestrahlten Brennelementen spezieller Reaktoren extrahiertem Plutonium erreicht. Als naßchemisches Verfahren war die experimentelle Entwicklung im Labor sehr einfach, da von den Erfordernissen des Strahlenschutzes abgesehen lediglich die gewöhnliche Ausstattung eines Chemielabors erforderlich ist. Die stark kostensteigernden Probleme ergeben sich in der Hochskalierung für den Brennstoffkreislauf von Kraftwerksleistungsreaktoren, was dazu führte, dass weltweit viele Betreiber keine Wiederaufarbeitung mehr durchführen, weil Abbau und Anreicherung von Uranerz deutlich billiger ist.

Im Rahmen der Entwicklung der Generation-IV-Reaktoren, werden auch andere, nicht naßchemische Wiederaufbereitungsverfahren entwickelt und erprobt. Die Einführung der Generation IV in die Energiewirtschaft ist jedoch erheblich verzögert, was an der mangelnden wirtschaftlichen Konkurrenzfähigkeit wesentlicher Reaktoren der Generation IV (SFR, HTR, SCWR, GFR) liegt. Dementsprechend kamen auch noch keine alternativen Wiederaufbereitungsverfahren zum Einsatz.

Der Inhalt bestrahlter Brennelemente ist im wesentlichen ein homogenes Stoffgemisch welches durch molekulare Trennverfahren zu behandeln ist. Die Auftrennung eines solchen Gemisches erfolgt in zwei Phasen durch ein Trennmittel. Trennmittel sind Massentrennmittel oder Energietrennmittel. Massentrennmittel sind Hilfsstoffe, die die Ausgangsstoffe des Gemisches selektiv unterschiedlich lösen oder absorbieren und zwei unmischbare Phasen bilden. Energietrennmittel erzeugen eine zweite unmischbare Phase anderer Zusammensetzung durch Energiezufuhr, wie etwa eine Gasphase aus einer Flüssigkeit durch Erhitzen. Die Trennmittelverfahren sind gleichgewichtsbasiert, d.h. die Trennung erfolgt durch das Anstreben/Einstellen eines Gleichgewichts zwischen den unmischbaren Phasen  $\alpha$  und  $\beta$ . Die Konzentration  $c$  eines Stoffes  $A$  in den angrenzenden Phasen wird durch das Nernstsche Verteilungsgesetz beschrieben, welches wiederum ein Spezialfall des allgemeinen Massenwirkungsgesetzes ist, welches chemische Vorgänge und Reaktionen bestimmt. Der Stoff hat die Möglichkeit sich zwischen den beiden Phasen durch Diffusion zu verteilen:  $A_\alpha \rightleftharpoons A_\beta$ . Das Verteilungsgleichgewicht kann durch die Beziehung

$$K(A) = \frac{a_i^\beta}{a_i^\alpha} \simeq \frac{c_i^\beta}{c_i^\alpha}$$

beschrieben werden, wobei  $K$  der Nernstsche Verteilungskoeffizient ist, bzw. die Gleichgewichtskonstante wie beim Massenwirkungsgesetz. Im Falle hoher Konzentrationen von  $A$  ist statt der

Konzentration die chemische Aktivität  $a$  zu verwenden. Die Gleichgewichtskonstante beinhaltet die Reaktionskinetik, die letztendlich auf den quantenphysikalischen Wirkungsquerschnitten beruht und weiterhin bestimmt wird durch die Energieumsätze, Teilchengeschwindigkeiten und Stoßwahrscheinlichkeiten; makroskopisch sind dies die Konzentrationen in und die Temperaturen  $T$  der Phasen. Grob angenähert gilt im Gleichgewicht

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{kT}\right),$$

mit  $\Delta G^\circ =$  Änderung der Standardreaktion-Gibbs-Energie und  $k =$  Boltzmannkonstante. Für eine gute Auftrennung sollte  $K$  deutlich verschieden von 1 sein. Dies wird einerseits durch große Unterschiede der Gibbs-Energien erreicht (auch abhängig vom Vorzeichen) und andererseits durch hohe Temperaturen, wie qualitativ erkenntlich ist.

Hohe Temperaturen bedeuten höhere Teilchengeschwindigkeiten und damit schnellere Diffusion. Damit ist bereits ein Vorteil pyrochemischer Verfahren deutlich. Die Unterschiede werden noch größer durch die Zwangsbedingungen der technischen Implementierung der jeweiligen Verfahren.

Die in der Kerntechnik bisher in Einsatz oder Entwicklung befindlichen Massentrennmittelverfahren beruhen auf der unterschiedlichen Löslichkeit der Solvate in den beiden nicht mischbaren Flüssigkeiten. Da für die nukleare Partitionierung die Auftrennung mehrerer unterschiedlicher Stoffe aus einer primären Lösung  $\alpha$  erfolgen soll, muss das sekundäre Lösemittel  $\beta$  eine hohe Selektivität besitzen, was stark unterschiedliche Löslichkeiten bedeutet.  $K$  soll also für des gewünschte Solvat groß gegen 1 sein und für die unerwünschten klein gegen 1 sein. In der Praxis erfüllt  $K$  diese Anforderung nicht in der nötigen Größe. Das bedeutet, dass einerseits Massentrennmittelverfahren in mehreren, technisch diskret zu realisierenden Stufen gebaut und andererseits verschiedenste Sekundärlösemittel verwendet werden müssen. Hinzu kommt, dass häufig auch tertiäre Lösemittel nötig sind, um wiederum das Extrakt aus dem Sekundärlösemittel herauszulösen. Jede der diskrete Trennstufen besteht aus einem Mischer und einem Absetzer. Im Mischer werden die beiden nicht mischbaren Flüssigkeiten zu einer möglichst feinen Emulsion verrührt, damit an den Grenzflächen die Diffusion der Solvate stattfinden kann. Im Absetzer trennt sich die Emulsion wieder in die nicht mischbaren Flüssigkeiten auf, die dann nach Dichte geschichtet sind und so abgezogen werden können für die nächste Stufe. Die Anzahl der Stufen ergibt sich in Abhängigkeit von  $K$  aus der gewünschten Reinheit des Extrakts.

Für das PUREX-Wiederaufarbeitsverfahren ist dies in Abbildung (2.1) veranschaulicht. Das Raffinat enthält die Spaltprodukte und die minoren Aktinoiden. Als Extrakt erhält man lediglich Uran und Plutonium mit Kontaminationen. Während das Ergebnis für den bisherigen Brennstoffkreislauf zufriedenstellend ist, ist es für die nukleare Partitionierung wegen mangelnder Selektivität und Reinheit nicht ausreichend. Zu diesem Zweck wird international daran geforscht, weitere Lösungsmittelkombinationen zu finden, um die das Verfahren ergänzt werden kann, welche jeweils viele weitere Trennstufen erfordern. Zu den weiteren hinlänglich bekannten Nachteilen gehört, dass bei den niedrigen Temperaturen die Diffusion langsam abläuft, was entsprechende Wartezeiten erfordert und/oder größere Volumina der Trennschritte. Die Lösungsmittel sind zudem anfällig für Radiolyse, was ihre Löslichkeit für Solvate beeinträchtigt und lange Abklingzeiten des bestrahlten Brennstoffs erfordert sowie weitere zu bearbeitenden Abfallströme der dissoziierten und kontaminierten Lösemittel bewirkt. Daher steigen die ohnehin schon zu hohen Kosten der Wiederaufarbeitung mit PUREX weiter drastisch an.

Alternativ befinden sich trockene, pyrochemische Massentrennmittelverfahren in der Entwicklung. Genannt seien die Fluorid-Wismut-Extraktion aus der MSR-Entwicklung und die Chlorid-Aluminium-Extraktion. Beide zeichnen sich dadurch aus, dass die Lösungsmittel beständig bzgl. Radiolyse sind. Die  $K$ -Werte sind allerdings derart, dass auch hier mehrere Stufen

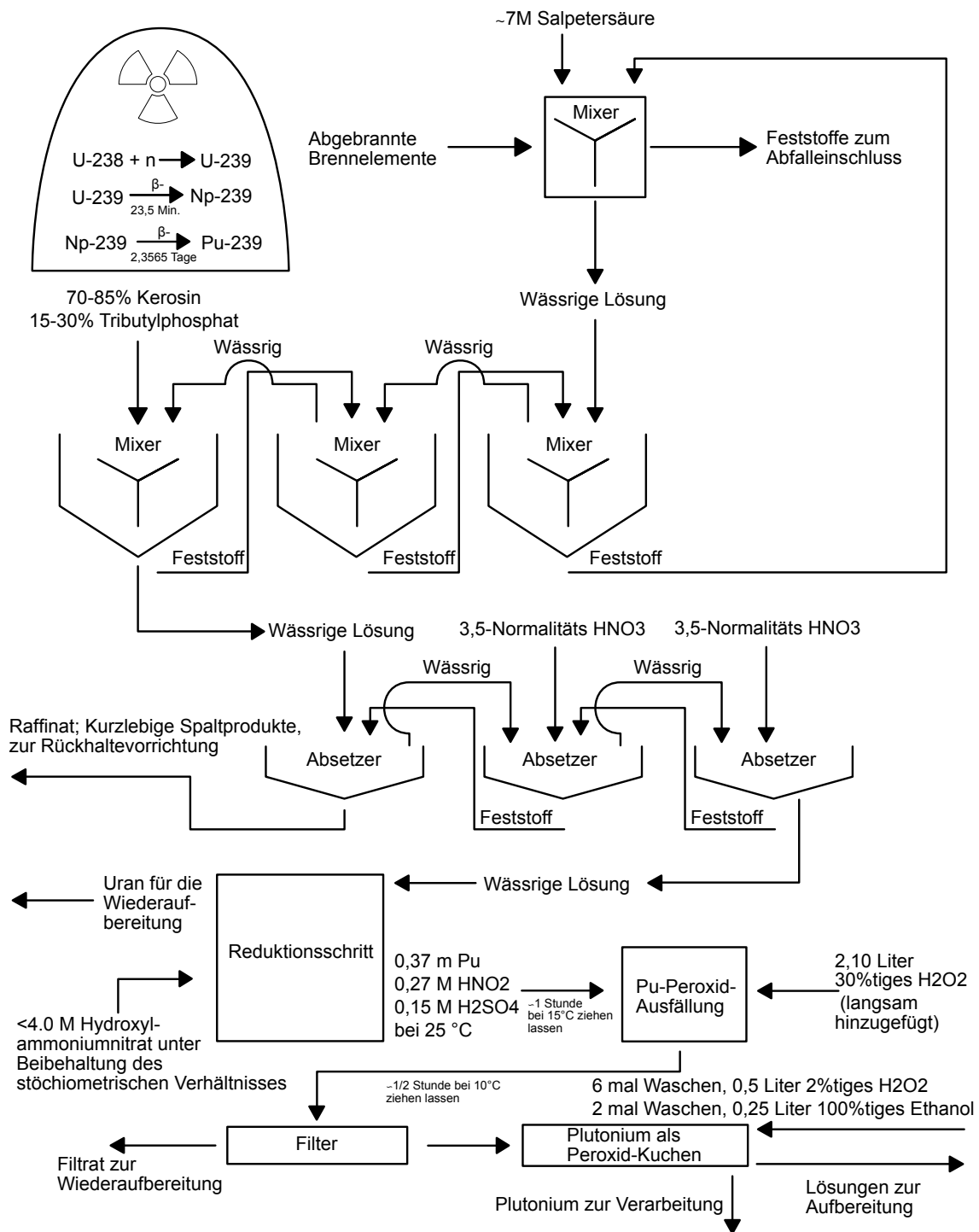


Abbildung 2.1: Schema des PUREX-Wiederaufbereitungsverfahrens

nötig sind und die Selektivität deutlich zu gering ist. Es wird daher hauptsächlich angestrebt, die Aktinoiden von den Lanthanoiden-Spaltprodukten zu trennen, um so Transmutationsreaktoren zur Inzineration der Transurane zu betreiben. Das Spaltproduktraffinat enthält daher immer noch zu hohe Aktinoidenkonzentrationen als dass eine geologische Endlagerung obsolet würde.

Die Energietrennmittelverfahren sind vor allem die thermischen Trennverfahren, Destillation und Rektifikation, und gehören zu den am häufigsten in der Industrie eingesetzten Verfahren. Die  $K$ -Werte können zwar stärker von 1 abweichen als bei den Extraktionsverfahren zumal bei hohen Temperaturen, jedoch ist es vor allem die technische Implementierung, die den Unterschied ausmacht. Eine einfache Destillationsstufe besteht aus einem Gefäß, in dem die Flüssigkeitsmischung zum Sieden gebracht wird und so die Dampfphase entsteht. Der mit dem Leichtsieder angereicherte Dampf verläßt oben das Gefäß und wird mit einem Wärmetauscher abgekühlt, so dass die Leichtsiederfraktion kondensiert. Die  $K$ -Werte und die Selektivität nach unterschiedlichen Stoffen des Eingangsgemisches sind nur bedingt besser als bei den Extraktionsverfahren. Allerdings erfolgt die Staffelung der Trennstufen zur Erhöhung der Trenngenauigkeit im Vergleich auf äußerst einfache Weise. Das Siedegefäß wird an eine Rektifikationskolonne angeschlossen. Die Rektifikationskolonne realisiert ein mehrfaches an einfachen Trennstufen. Dies geschieht indem in der Kolonne die Durchmischungsoberfläche der aufsteigenden Dampfphase der angereicherten Leichtsieder mit der herabrieselnden Flüssigphase der abgereicherten Schwersieder vergrößert wird. Das erfolgt zunächst einfach nur durch die Höhe der Kolonne. Für eine weitere Erhöhung der Durchmischung sorgen Einsätze in Form von Böden, Packungen oder Füllungen. Die Höhe einer einfachen Trennstufe in der Kolonne kann so verkleinert werden, dass einige zehn bis einige tausend Trennstufen realisiert werden. Zudem kann durch den Betriebsmodus, kontinuierlich versus batch, das Ergebnis stark gesteuert werden. Im kontinuierlichen Betrieb mit Seitenabzügen auf verschiedener Höhe der Kolonne können die jeweiligen Komponenten nach Siedepunkt entlang des Temperaturgradienten der Kolonne abgezogen werden. Die Selektivität ist hier oft schon größer als bei den Extraktionsverfahren, reicht für die Partitionierung aber noch nicht aus und ist eher für die Vorabtrennung von Hauptkomponenten geeignet. Im Batchbetrieb wird eine Ladung in die Kolonne gegeben und erhitzt. Die Fraktionen verdampfen nacheinander mit steigender Siedetemperatur. Die zeitlich abgezogenen Fraktionen erreichen hier höchste Reinheiten.

In der Kerntechnik wurde die Destillation von Fluoridsalzen für den MSR bereits angewendet, wenn auch nur in der Form der Destillation der zuvor auf Oxidationsstufe VI gebrachten Aktinoiden. Im Rahmen der weiteren Entwicklung des MSR sollte auch eine Rektifikation für weitere ausreichend flüchtige Fluoride entwickelt werden. Für alle ist dies aufgrund zu hoher Siedepunkte nicht möglich. Durch die politisch beschlossene Beendigung der MSR-Entwicklung zugunsten des SFR in den USA wurde auch diese Entwicklung abgebrochen. Da Chlorid-Salze niedrigere Siedepunkte besitzen, liegt es nahe, eher diese für die Rektifikation von nuklearem Brennstoff einzusetzen, zumal dies in der industriellen Metallurgie bereits Standardpraxis ist. Der Nachteil der Rektifikation als Wiederaufarbeitungs-/Partitionierungsverfahren liegt darin, dass die testweise Implementierung im Labormaßstab mit um Größenordnungen höheren Kosten verbunden ist als das Experimentieren mit naßchemischen Extraktionsverfahren. Hingegen ist nach Überwinden dieser Hürde die Hochskalierung für den industriellen Einsatz einfach.



## 3 Aktuelle Situation

### 3.1 Ausgangslage und Formulierung des Problems

Die Bundesregierung hat im Jahr 2011 den endgültigen Ausstieg aus der gewerblichen Stromerzeugung mittels kerntechnischer Anlagen bis Ende 2022 beschlossen. Die bis dahin angefallenen radioaktiven Reststoffe sollen nun weit überwiegend der direkten geologischen Endlagerung zugeführt werden, eine Weiter- oder Vorbehandlung ist bislang nicht vorgesehen. Diese Reststoffe bestehen größtenteils aus nur schwach- oder mittelaktiven Gebinden, die bereits geeignet getrennt oder leicht trennbar nach langlebigen und kurzlebigen Komponenten vorliegen, wobei letztere historisch über einige Jahrhunderte endgelagert werden können.

Eine Besonderheit in mehrfacher Beziehung stellen aber die bestrahlten Brennelemente aus den Reaktorkernen der Leichtwasserreaktoren (LWRs) dar. Sie sind zum einen hochaktiv (99% der Aktivität des gesamten zu behandelnden Inventars) und somit stark wärmeentwickelnd und zum anderen enthalten sie in nicht abgetrennter Form langlebige Bestandteile. Diese Eigenschaften stellen zusammen das zentrale Problem bei der Einrichtung eines geologischen Endlagers, welches über mehrere 100.000 Jahre eine gemäß der strengen Strahlenschutzverordnung nur niedrige Emissionen zulässt, dar. In diesem Zusammenhang sei auf einschlägige Arbeiten zu dieser Fragestellung verwiesen, welche sich mit der Eignung verschiedener Endlagerformen beschäftigt haben (z.B. [4], [5]).

Dabei stellt sich heraus, dass sich bei der Endlagerstrategie die Einrichtung auf geologische Lagerzeiträume und gleichzeitig sehr hohe Wärmeentwicklung (bis mehrere 10 MW) in den ersten Jahrhunderten zentral als wirtschaftlich und bergmännisch aufwändig erweist. Verschiedene Formationen wurden auf der Welt bezüglich ihrer Vor- und Nachteile untersucht, um diesen Aufwand zu reduzieren, aber solange die hochaktiven Stoffe (Brennelemente) unbehandelt verbleiben, ist der Lageraufwand nicht wesentlich reduzierbar. Die Auslegung der Lagergröße richtet sich dabei hauptsächlich nach den eingelagerten Nachzerfallswärmeleistungen, da stets unter Beachtung der formationsabhängigen, zulässigen Temperatur eine ausreichende Abfuhr zu gewährleisten ist.

Über die bekannten Ansätze der Brennstoffbearbeitung hinaus (s. [6], [1]) können jedoch Maßnahmen für weitere deutliche Reduktion des in den genannten Arbeiten geschilderten Endlageraufwandes getroffen werden. Auf fraktionierter Destillation/Rektifikation beruhende Techniken können eine noch stärkere Auftrennung der in den hochaktiven Gebinden vorhandenen Elemente nach ihren Zerfallszeiten und damit auch Nachzerfallswärmeleistungen bewirken, um die geringen, aus gesetzlichen Vorgaben resultierenden Restaktivitäten und Anteilsgrenzen zu unterschreiten. Dann können die kurzlebigen Bestandteile in Langzwischenlagern deponiert und das geologische Endlager kann in seiner Größe erheblich reduziert werden, was erhebliche Kosteneinsparungen zur Folge haben würde.

Für Deutschland sind von staatlicher Seite derzeit 24 Mrd. Euro aus dem *Fonds zur Finanzierung der kerntechnischen Entsorgung* für Entsorgungszwecke vorgesehen, was umgerechnet auf die Reststoffe etwa 2.000 Euro pro Kilogramm hochaktiven Materials entspräche, sofern dieser Betrag für die Endlagerung ausreicht (siehe auch 6.1.1). Damit eine Endlagerverkleinerung tatsächlich auch einen wirtschaftlichen Vorteil bietet, müssen die vorgeschlagenen Partitionierungstechniken bei sehr hohen Trennschärfen (etwa  $1:10^6$ ) eine ausreichend hohe ökonomische Effizienz aufweisen. Gegenwärtige Schätzungen für die Kosten der nasschemischen Aufberei-

tung, deren Trenngenauigkeit jedoch zu gering ist (s. 6.1.1), bewegen sich in ganz ähnlichem Rahmen und setzen damit eine Kosten-Obergrenze. Die sich noch in der Entwicklung befindlichen pyrochemischen Verfahren versprechen im Vergleich dazu bereits prinzipiell die erforderlichen Trennschärfen bei ähnlichen Kosten [7] und gleichzeitig geringeren Abfallströmen. Das hier vorgeschlagene, in der Prozessführung einfachere Verfahren bietet überdies ein erhebliches Potential zu weiteren Kostensenkungen bei weiterhin hohen Trennleistungen.

Für dieses Ziel ist die detaillierte Kenntnis der Stoffeigenschaften sowie die Beschreibung von weiteren Aspekten wie Proliferation oder Weiterverwendung von Belang, um eine effektive Prozessführung zu konstruieren.

## 3.2 Eigenschaften der hochaktiven Reststoffe

Da sämtliche endlagerrelevanten Aspekte (Sicherheit, Radiotoxizität, Endlagerlangzeitemissionen, Brennelementeparameter) sehr gut in der Acatech-Studie zusammengefasst sind, soll es im folgenden nur um die chemische Beschaffenheit und um die Nachzerfallswärmeeigenschaften der verschiedenen Stoffe in den Brennelementen gehen. Sie geben die ideale Auftrennungsstrategie zur Minimierung des Endlageraufwandes direkt vor, da alle sonstigen Charakteristika eines Endlagers, wie z.B. in der Acatech-Studie beschrieben, beibehalten werden müssen.

Die deutschen abgebrannten LWR-Brennelemente (etwa 10500 Tonnen laut Acatech-Studie, S.31) bestehen ganz überwiegend aus Oxidkeramiken der Aktinoiden, in deren Matrix der Großteil der Spaltprodukte (teilweise auch Oxide) eingeschlossen ist. Nur ein kleiner Teil, ebenfalls Spaltprodukte, liegt entweder in Reinform (etwa Edelmetalle wie Ruthenium, Rhodium) oder als flüchtiger Stoff (Jod, Edelgase) vor. Alle vorgenannten Stoffe sind gasdicht ummantelt von einem Hüllrohr aus einer Zirkoniumbasislegierung.

Desweiteren werden über 4000 Glaskokillen aus Wiederaufarbeitungsanlagen anfallen, die im Inneren ihres Borsilikat-Vollmaterials Aktiniden und Spaltprodukte enthalten, die aus reichlich 8000 Tonnen Schwermetall aus abgebrannten Brennelementen gewonnen wurden. Flüchtige Stoffe sind hier nicht enthalten, jedoch auch Jod, Strontium und Cäsium. Dabei ist im Vergleich zu den Brennelementen der relative Anteil an Uran und Plutonium erheblich reduziert, sowie Americium deutlich abgesenkt. Während der Anteil der Aktivität von  $^{137}\text{Cs}$  und  $^{90}\text{Sr}$  hier knapp ein Viertel jener der Brennelemente beträgt, sind es bei Americium nur 5% und bei Plutonium nur wenige Promille als direkte Folge des PUREX-Abtrennungsverfahrens der erwähnten Wiederaufarbeitungsanlagen.

Das gesamte nukleare Abfallinventar entspricht somit etwa 19.000 Tonnen ursprünglichem aktinoidem Reaktorinventar, welches für die deutsche nukleare Stromproduktion verwendet wurde. Diese wird bis 2022 inklusive Reststrommengen 5.360 TWh bzw. 223.000 GWd betragen, entsprechend einer Primärenergiemenge von 670.000 GWd bei einem angenommenen durchschnittlichen Wirkungsgrad von 33%. Daraus folgt ein durchschnittlicher Abbrand von knapp 3,9%, bzw. 35 GWd/ $t_{SM}$ . Dies entspricht auch etwa den Annahmen von Schwenk-Ferrero (2013) [8], auf die sich die Acatech-Studie zwar beruft, aber einen ähnlichen Wert nur bei den Kokillen annimmt und somit eine erheblich höhere durchschnittliche Abbrandrate der Brennelemente von über 50 GWd/ $t_{SM}$  angesetzt. Daraus folgt nach etwa 50 Jahren Zwischenlagerung (vermuteter Endlagerverschluss 2070) die dort übersichtlich aufgeführte Zusammensetzung samt Aktivitäten ([1], S.33-35). Da die Acatech-Studie somit die Abbrandraten überschätzt und andererseits bei den Rechnungen ignoriert, dass etwa 10% der Brennelemente MOX-Brennstoff enthalten, wird hier nur auf Schwenk-Ferrero Bezug genommen.

Es zeigt sich aber in beiden Fällen, dass die Aktivität und damit die Nachzerfallswärmeleistung ganz überwiegend durch die Spaltprodukt-Isotope  $^{137}\text{Cs}$  und  $^{90}\text{Sr}$  sowie durch die Aktinoid-Isotope  $^{241}\text{Am}$  und zu einem kleineren Teil  $^{238}\text{Pu}$  bzw.  $^{244}\text{Cm}$  dominiert wird. Tabel-

### 3.3 Bisher in Betracht gezogene Szenarien zur Behandlung hochaktiver Reststoffe

le 3.1 zeigt einen Auszug aus der Aktivitätentabelle für die eben genannten relevanten Isotope, ergänzt um die totale und massenspezifische Nachzerfallswärmeleistung. Man sieht in der Tabelle, dass die Aktiniden im Jahr 2070 etwas mehr als 50% der Nachzerfallswärme verursachen würden.

Isotop	Masse [kg]	Halbwertszeit [a]	Aktivität [Bq]	Nachzerfallswärmeleistung [kW]	spez. Nachzerfallswärmeleistung [kW/t]
<sup>90</sup> Sr	1830	29,1	9,34E+18	1698	928
<sup>137</sup> Cs	4577	30,0	1,46E+19	1959	428
<sup>241</sup> Am	23290*	433	2,95E+18*	2609	112
<sup>244</sup> Cm	101	18,1	3,01E+17	284	2828
<sup>238</sup> Pu	2088	87,8	1,32E+18	1184	567

Tabelle 3.1: Daten endlagergrößenrelevanter Isotope, Gesamtinventar Brennelemente und Koolken, Voraussetzungen, Halbwertszeit und Aktivitäten entnommen für 2022 aus Schwenk-Ferrero 2013 [8], für Jahr 2070 berechnet.

(\*) Bei <sup>241</sup>Am ist das Inventar von <sup>241</sup>Pu inkludiert, da dieses relativ schnell zu <sup>241</sup>Am zerfällt, was eine obere Schranke hierfür darstellt.

Da bei dem hier vorgeschlagenen Destillationsverfahren nicht nach Isotopen aufgetrennt werden kann, ist nun interessant, wie anhand der obigen Isotopeneigenschaften am besten verfahren werden kann. Intuitiv würde man zunächst die Spaltprodukte von den Aktinoiden abtrennen, wie vielfach, auch in der Acatech-Studie, vorgeschlagen wird. Cäsium etwa würde man zusammen mit den anderen sehr langlebigen Spaltprodukten nach einer Zwischenlagerzeit von 300 Jahren in ein kleines, deutlich vereinfachtes, kleines Endlager deponieren. Das nun verbleibende Hauptendlager für die Aktinoiden müsste nun für deutlich weniger Nachzerfallswärmeleistung und kürzere Lagerzeiten ausgelegt werden. Warum ist dies bislang nicht umgesetzt worden? Die Antwort liegt in den Eigenschaften der bisherigen Behandlungsmethoden.

### 3.3 Bisher in Betracht gezogene Szenarien zur Behandlung hochaktiver Reststoffe

Da die Zielsetzung aller Szenarien die Entsorgung der hochaktiven LWR-Reststoffe ist, wurden soweit im Wesentlichen zwei Hauptpfade betrachtet:

- Sämtliche Stoffe werden in dem Zustand, wie sie dem Reaktor entnommen wurden, nach einer etwa 50 Jahre andauernden Zwischenlagerung direkt einem geologischen Endlager zugeführt. Dies entspricht dem in Deutschland verfolgten Weg.
- Die LWR-Brennelemente werden in geeigneter Form nach Elementen oder Elementgruppen aufgetrennt (**P**artitionierung) bzw. in dafür ausgelegten Reaktoren gegeben und zwecks Isotopenumwandlung bestrahlt (**T**ransmutation) – kurz **PuT**. Dabei werden vor allem die Transuranelemente, welche den hauptsächlichen Aufwand für ein geologisches Endlager verursachen, sowie die langlebigen Spaltprodukte in ihrer Menge erheblich reduziert. Dies ist im Ausland eine in Betracht gezogene Option.

Für PuT werden diverse Unterpfade betrachtet werden, je nach verwendeter Partitionierungsmethode bzw. verwendetem Reaktortyp. Diese unterscheiden sich insbesondere in den folgenden, hier interessierenden Hauptmerkmalen

- Reduktionsvermögen der geologisch endzulagernden Aktinoidmenge bzw. der langlebigen Spaltprodukte,
- Langzeitradiotoxizitätsverhalten dieses noch endzulagernden Inventars,
- Kosten sowie Implementierungszeitaufwand und
- Proliferationsresistenz sowie öffentliche Akzeptanz.

Dies ist in der Acatech-Studie umfangreich nachvollzogen worden, mit folgendem Ergebnis:

- Die nach PuT noch zu veranschlagende Fläche des geologischen Endlagers beträgt etwa die Hälfte dessen, was bei einer direkten Endlagerung vorzusehen wäre. Hierbei werden nur bereits entwickelte Trennverfahren (vor allem PUREX) in Kombination mit gängigen Schnellen Festbrennstoffreaktoren, vor allem natriumgekühlten Reaktoren (SFR) oder beschleunigergetriebenen unterkritischen Systemen (ADS) betrachtet.
- Die bisher geläufigen, als aufwändig angesehenen Trenntechniken und Transmutatoren brächten daher kaum wirtschaftliche Vorteile und lösten keine politischen oder proliferationsstechnischen Fragen.
- Neuartigen Trennverfahren (z.B. Pyrochemie) und vor allem besonderen Reaktortypen (MSR) werden noch eine sehr aufwändige Entwicklung bescheinigt, weswegen ihnen insbesondere in Deutschland eine geringe Akzeptanz zugesprochen wird, da sie, wie PuT generell, von der Öffentlichkeit als konträr zu einem Ausstieg aus der Kernenergie angesehen würden.

Zusammenfassend ist herauszustellen, dass das Potential neuer Techniken wie fraktionierte Destillation/Rektifikation im Zusammenspiel mit Flüssigkernreaktoren unterschätzt und gleichzeitig deren Darstellungsaufwand überschätzt wird, weshalb man einem Fortschreiten in diesem Gebiet kritisch gegenübersteht. In Kapitel 7.3 wird dazu insbesondere in Bezug auf die Konsequenzen näher eingegangen eingegangen.

## 3.4 Methoden zur Behandlung hochaktiver Reststoffe

Gegenwärtig sind für die Aufbereitung von Kernbrennstoff die nasschemischen Verfahren wie PUREX in Verwendung bzw. pyrochemische Verfahren (Elektrorefinierung, Flüssig-Flüssig-Extraktion, Volatilisierung) in der Entwicklung. Sie werden hier nur kurz in ihrer Funktionsweise beschrieben und dann ausführlicher in Bezug auf ihre Effizienz charakterisiert. Die Grundlage hierfür ist das Massenwirkungsgesetz der Chemie, welches sowohl die Konzentrationen der zu trennenden Bestandteile als beteiligte an Stoffumwandlungen als auch die Dynamik (insbesondere Geschwindigkeit) dieser Gemischzustandsänderungen in Abhängigkeit äußerer Parameter (vor allem die Temperatur, bei Gasen auch der Druck) und der Änderung der freien Enthalpie der Umwandlung festlegt. Dies lässt eine prinzipielle Einordnung der Eignung oder auch Komplexität dieser Verfahren für die hier gestellte Partitionierungsaufgabe zu, indem versucht wird, festzustellen, inwieweit sich das Stoffgemischänderungs- bzw. Konzentrationsgleichgewicht in die gewünschte Richtung verschieben lässt und wie schnell diese Einstellung erfolgt.

### 3.4.1 Heutiger nuklearindustrieller Stand: PUREX und verwandte nasschemische Verfahren

Diese Verfahren verwenden eine Vielzahl verschiedener, z.T. organischer Lösungsmittel für den Kernbrennstoff, um so verschiedene neue, einfacher trennbarer Verbindungen zu erhalten. Sie werden detailliert in verschiedenen Berichten beschrieben [1] [9]. Die Trennung kann

zwar bei moderaten Temperaturen erfolgen, jedoch müssen viele Reaktionsschritte erfolgen, um die Kernbrennstoffbestandteile auftrennen zu können, was eine komplexe Prozessauslegung nach sich zieht. Insbesondere bei einer vielseitigen Auftrennung etwa in Elemente sind viele, meist nachgeschaltete Verfahren (z.B. DIAMEX/SANEX für Am, Cm, TRAMEX zusätzlich verschiedene Spaltprodukte,...) notwendig. Es kann potentiell häufig zu Zielkonflikten bei der Festlegung der Reaktionsgleichgewichte kommen. Da die Hilfsstoffe nicht vollständig oder nur mit extrem hohem Aufwand wieder recycelt werden können und zudem die Radiolyse derselben nicht völlig vermieden werden kann, entstehen erhöhte Mengen radioaktiver Abfallströme oder hohe Aufwände für deren Bearbeitung durch Verdampfen bzw. Verbrennen der Lösungsmittel.

Die Auslegung zielt auf einen vertretbaren Aufwand mit akzeptabler Abtrenngenauigkeit (etwa 99,9% für U und Pu, bei Modifizierung auch für Am) hin [6] [1]. Die Anlagenkapitalkosten werden im einstelligen bis knapp in den zweistelligen Milliardenbereich geschätzt und somit die Trennkosten inklusive Vitrifizierung und Zwischenlagerung, aber ohne MOX-Brennstoffproduktion inflationsbereinigt mit 1500 \$/kg bis 2000 \$/kg bezogen auf die Aktinoidmenge angegeben [10]. Die Trenngenauigkeit ist für die Reduktion der Endlagergröße nicht ausreichend, da nach den deutschen Vorschriften die Aktinoidspuren in den Spaltprodukten noch zu hoch sind (vgl. auch 4.2.3) und diese daher nicht getrennt vereinfacht gelagert werden können. Allerdings ist die Lagerzeit auf mehrere 10000 Jahre verkürzt. Eine genügend hohe Trennschärfe bzw. sortenreinere Auftrennung ist prinzipiell möglich, dürfte aber den Aufwand und damit die Kosten enorm erhöhen.

#### 3.4.2 Trockene, pyrochemische Verfahren

Die pyrochemischen Trenntechniken arbeiten mit bis zu sehr hohen Temperaturen und kommen ohne wässrige Lösung und daher im allgemeinen mit sehr niedrigen Sekundärabfallströmen aus. Zudem besteht bei den hier verarbeiteten Brennstoffsalzen Resistenz gegen Radiolyse, was die Verarbeitungslogistik vereinfacht. Vor ihrer Anwendung wurde stets der Brennstoff von den flüchtigen Bestandteilen (z.B. Jod, Gase) gereinigt, indem dieser mit Edelgas durchspült wurde, wobei dann auch die edleren Bestandteile (Mo, Ru, Pd,...) an den Phasengrenzflächen der Spülgasblasen anhafteten und größtenteils mit entfernt wurden. Die gesamten Trennkosten werden in der Größenordnung von PUREX vermutet, können aber potentiell durch ihre Verfahrensvorteile und Kompaktheit deutlich niedriger ausfallen [7] [11] - sie befinden sich im Nuklearbereich noch im Labormaßstab. So waren aber bereits vor mehreren Jahrzehnten beim MSRE-Projekt (Fluoridierung, Flüssig-Flüssig-Extraktion) und beim Integral Fast Reactor, IFR (Elektrorefinierung), diverse Separationsversuche vorgenommen worden. Sie sollen nun in diese drei meist untersuchten Verfahrensweisen eingeteilt werden, wobei der umfangreiche Bericht der OECD-NEA [6] eine ausführliche Beschreibung der Aktivitäten vornimmt.

#### Flüssig-Flüssig-Extraktion

Diese Technik ähnelt Teilschritten des PUREX-Verfahrens. Eine mit der zu bearbeitenden Flüssigkeit unlösliche Extraktionsflüssigkeit (z.B. Bismut mit flüssigen Fluorsalzen) entzieht entsprechend ihrer chemischen Charakteristik bestimmte Substanzen aus dieser. Dabei müssen wieder verschiedene Extraktionsflüssigkeiten und mehrere Stufen verwendet werden, um ein elementreines Trennergebnis hoher Trennschärfe zu erreichen. Dies ist sehr aufwändig, daher wird dieses Verfahren mit anderen pyrochemischen Techniken kombiniert.

#### Elektrorefinierung

In einem Flüssigsalzbad wird das Brennstoffmaterial (meist ebenfalls als Salz) gelöst und seine Bestandteile entsprechend der Elektrochemischen Spannungsreihe abgetrennt. Die in der

Entwicklung befindlichen Verfahren verwenden Chloridsalze sowohl als Träger wie auch für den Brennstoff. Das sich so separiert ansammelnde Material muss von der Badflüssigkeit befreit und kann dann in weiteren Schritten weiter und reiner aufgetrennt werden. Neben anderen pyrochemischen Techniken kommt prinzipiell eine weitere Elektroraffination in Frage, was aber apparativ vielgliedrig und aufwändig ist. Bei festgelegter Trennaufgabe und damit gegebenen Potentialabständen, somit entsprechend notwendiger Stabilität der Spannungsversorgung bestimmt sich der Durchsatz aus dem maximal möglichen Stromfluss. Dies ist bei in der Spannungsreihe dicht gelegenen Verbindungen erheblich schwieriger und erfordert meist andere Trenntechniken für eine elementreine Auftrennung.

#### **Volatilisierung durch Fluoridierung**

Bei dieser Technik werden Vakuumdestillationstechniken angewendet. Zuvor werden die Brennstoffbestandteile durch Reduktion bzw. Oxidation mit Fluor in verschieden flüchtige Fluoride unterschiedlicher Oxidationsstufen umgewandelt. Ein grundsätzliches Hindernis besteht hierbei, dass verschiedene Fluoride einen zu hohen Siedepunkt (über 2000°C) besitzen, sodass die notwendigen Umgebungsbedingungen kaum beherrscht werden können. Dies behindert die elementreine Auftrennung und erfordert daher ergänzend weitere Trennverfahren.

#### **Volatilisierung durch Chloridierung**

Die Chloride der Aktinoiden und Spaltprodukte haben durchweg niedrigere Siedepunkte als die entsprechenden Fluoride. Eine (weitere) Chloridierung dieser Salze ist bei geeigneter stöchiometrischer Einstellung, etwa durch eine entsprechende Vorkonditionierung, nicht notwendig. Es entfällt die prinzipielle Notwendigkeit anderer Trennverfahren als Destillation/Rektifikation, da keine hochsiedenden Salzfraktionen entstehen – die Siedetemperaturen liegen unterhalb 2000 °C.

# 4 Vorgeschlagenes Verfahren und Funktionsweise

## 4.1 Kurzbeschreibung

Das in dieser Studie vorgeschlagene Verfahren zur alternativen Behandlung bestrahlter Brennelemente wird hier übersichtsweise dargestellt. Die ausgewählten Technologien für die einzelnen Prozessschritte beruhen auf bewährter industrieller Praxis in Industriezweigen außerhalb der heutigen Nuklearindustrie, die z.T. auch bereits im Rahmen von Studien und auf Labormaßstab auch im Zusammenhang mit GenIV-Reaktoren für die Entwicklung fortgeschrittener Brennstoffverarbeitungsprozesse heran gezogen werden.

Das Verfahren besteht allgemein aus folgenden Schritten:

1. Head-end processing
  - a) Präkonditionierung. Automatische mechanische Zerlegung der Brennelemente zur Extraktion der Pellets mit Verkrustungen und Stäuben.
  - b) Konversion der Metalloxide zu Metallchloriden. Redox-Reaktor bestehend aus einem Brenner mit elektrischer Plasmaentladungsflamme.
2. Rektifikation der Chloridsalze.
3. Zirkalloy-Recycling. Rektifikation der konvertierten Metallchloridsalze wie beim Kroll-Verfahren zur Herstellung der Metalle der Titangruppe.
4. Postkonditionierung. Bearbeitung der abgetrennten Fraktionen zur Lagerung.
5. Abgasbehandlung. Auffangen, Auftrennen und Behandlung aller in den anderen Prozessschritten anfallenden Gase und leichtflüchtigen Stoffe.

Die Beschreibung des Verfahrens konzentriert sich auf die Verarbeitung von LWR-Brennelementen. Jedoch ist es derart angelegt, dass auch durch Modifikation des Head-end Prozesses die Behandlung der Glaskokillen aus den PUREX-Wiederaufarbeitungsanlagen La Hague und Sellafield und die Verarbeitung der HTR-Kugelbrennelemente und SFR-Brennelemente möglich ist. Dies ergibt sich insbesondere daraus, dass in der Plasmaflamme des Redox-Reaktors Bedingungen bestehen, die es erlauben auch Moleküle mit sehr hoher Bindungsenergie wie Siliziumdioxid aufzubrechen. Darauf wird an passender Stelle eingegangen.

Die sortenreine Auftrennung erlaubt die gezielte Umwandlung von Atomkernen so, dass die für die Langzeitendlagerung in Frage kommenden Aktinoide abgebaut werden können. Dies geschieht via Transmutation in einem Reaktorkern und wird daher in Abschnitt 7.1.2 als zusätzliches Szenario diskutiert. Dabei kommen prinzipiell alle Reaktortypen in Frage, bei solchen mit Festbrennstoffen ist der Trennaufwand aber weit höher als etwa bei schnellen Flüssigkernreaktoren wie dem in 7.1.2 erwähnten Dual Fluid Reaktor (DFR), dessen Pyrochemische Prozesseinheit (PPU) mit den meisten in diesem Kapitel beschriebenen Arbeitsschritten übereinstimmt.

## 4.2 Prozessschema

Destillation, Rektifikation und das zuvor notwendige Konversionsverfahren zur Trennung von Aktinoidbasierten Salzen mit Fluor- oder Chloranionen wurde beides bereits in pyrochemischen Wiederaufbereitungsverfahren in der Kerntechnik angewendet.

Beginnend 1964 mit dem EBR-II und für den IFR wird ein elektrochemisches Wiederaufbereitungsverfahren entwickelt bei dem der metallische Brennstoff mittels Chlorsalzelektrolyse in einem Trägersalz aufgereinigt wird [12] [13]. Das poröse Kathodenprodukt bestehend aus aufgereinigten Aktinoidmetallen ist mit dem Metallchloridgemisch kontaminiert und wird mittels Destillation gereinigt, was durch die niedrigen Siedepunkte der Chlorsalze möglich wird. Das Trägersalz ist dann mit Spaltprodukten kontaminiert und erfordert weitere, teils aufwendige Reinigungsschritte, die keine feine Trennung der Spaltprodukte bewirken. Für die Behandlung von Metalloxidbrennstoffen aus LWRs muss ein Reduktionsschritt vorangehen, der ebenfalls in einem Trägersalz stattfindet mit eben solchen Kontaminationsproblemen. Die in der Entwicklung bevorzugte Methode besteht aus einer Reduktion mit Lithium unter Entstehung von Lithiumoxid, welches unter der Elektrolyse im Trägersalz wieder regeneriert wird, wobei Sauerstoff an der Anode ausgast, z.B. [14] [15]. Daneben gibt es weitere Verfahren der Elektroreduktion im Trägersalz bspw. mit Cadmium und Graphitelektroden. Die Prozessschritte werden zumeist unter einer Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Diese Entwicklung wird international als Elektroraffinationsverfahren fortgeführt u.a. auch für den GenIV SMR S-Prism von GE.

Wiederaufbereitungsverfahren auf der Basis von Fluoridsalzen wurden sehr frühzeitig für die Verwendung in Fluoridsalzschmelzereaktoren entwickelt. MSR auf der Basis von Fluoridträgersalz wurden seit den 1950er Jahren gebaut und sind auch die bislang einzig praktisch erprobten. Da die enthaltenen Metallfluoridsalze häufig sehr hohe Siedepunkte besitzen, konnte Destillation nur ein Teilprozess bei der Reinigung sein. Der wichtigste weitere Prozess ist die reduktive Flüssig-Flüssig-Extraktion. Daneben wurde auch Elektrolyse probiert. Eine einfache Destillation wurde unter der Bezeichnung Fluoridvolatilisierung entwickelt und wird weiter als Trennschritt für pyrochemische Verfahren hauptsächlich zur Gewinnung des Urans weiterentwickelt. Uran liegt im Trägersalz in der Oxidationsstufe IV vor und wird durch Spülen mit Fluorgas zum bekannten leicht flüchtigen Uranhexafluorid, das so leicht abgetrennt werden kann [16] [17] [18]. Aufgrund der hohen Elektronegativität von Fluor kann das Verfahren auch zur Behandlung von Metalloxidbrennstoff eingesetzt werden, da Fluorgas den Sauerstoff im pulverisierten Metalloxid bei hohen Temperaturen direkt substituieren kann. Die Reaktoren zur Konversion der Oxide in Fluoride wurden als Wirbelschichtöfen und als kompaktere Flammenbrenner entwickelt [19] [20] [21] [22] [23] [24] [25]. Diese Entwicklung wird fortgeführt, insbesondere mit kompakten Flammenbrennern [26] [27]. Uranhexafluorid formiert sich am einfachsten. Für Plutonium läuft die Reaktion deutlich langsamer ab [28]. Deshalb wurde auch eine Hochfrequenzplasmaentladung benutzt um mit atomarem Fluor Plutonium schneller zu fluoridieren [29]. Auf diese Weise läßt sich eine Abtrennung der am leichtesten flüchtigen Aktinoiden Uran, Plutonium und Neptunium mittels Destillation erreichen, die bereits im industriellen Maßstab getestet wurde [30] [31] [32]. Eine neuere Versuchsanlage zur Verarbeitung von Metalloxidbrennstoffen von LWRs und FBRs beinhaltet bereits wesentliche Komponenten, also eine Konversion im Fluorflammenbrenner mit Abscheidung nicht-flüchtiger Spaltprodukte aus dem Abgasstrahl und Destillation flüchtiger Fluoride [33] [34]. In den 2000er Jahren wurde ein simplifizierter Hybridprozess, FLUOREX genannt, untersucht, wo Metalloxidbrennstoff aus LWRs und FBRs in einem Fluorflammenbrenner vorbehandelt wird, um so den Hauptteil des Urans (~90%) abzutrennen, bevor die nicht-flüchtigen Bestandteile nach Reoxidierung einem naßchemischen Verfahren wie PUREX zugeführt werden [27] [35] [36] [37] [38] [39] [40]. Innerhalb der GenIV Entwicklung schneller fluoridbasierter MSR soll die Volatilisierung mittels Fluorgasspülung auch zur vereinfachten Abtrennung von Uran, Neptunium und Plutonium ein-



gesetzt werden [41]. In der frühen Entwicklung des MSR am ORNL wurde auch die erweiterte Form der Destillation des Fluoridträgersalzes untersucht, um auch weitere mit den anderen Verfahren (Flüssig-Flüssig-Extraktion, Elektrolyse) nur schwierig abzutrennende Stoffe gleich mitzuverarbeiten [42] [43]. Dies sollte die Lanthanoiden und die Erd/Alkalimetalle beinhalten, welche beträchtlich höhere Siedepunkte haben. Um dies zu erleichtern wurde Vakuumdestillation bei einer Temperatur von 1200 °C vorgesehen.

Eine Chlorierung der Metalloxide wird zur Folge haben, dass bereits unter der vorgenannten Temperatur und unter Normaldruck die Destillation von Uran(iv)chlorid erfolgen kann, wie die Dampfdrücke und die Stoffdaten nach 4.2.3, sowie eigene Berechnungen 5.4 zeigen. Dies ermöglicht es noch einfacher und präziser Chloride unter milderer Prozessbedingungen mit Hilfe thermischer Trennverfahren abtrennen zu können.

Demnach lässt sich ein sinnvolles Konzept zur destillativen Trennung, kombiniert mit Kristallisationsschritten zur Abtrennung von Nichtchlorid-Verbindungen erstellen. Zur Entwicklung des Grundkonzeptes sind hierzu weitere Forderungen an die Umsetzbarkeit des Prozesses zu stellen, von denen die wichtigsten nachfolgend nach Priorität dargestellt werden:

1. Es sind für die Abtrennung Trenngenauigkeiten ab etwa 1 ppm zu erreichen.
2. Die Trennapparate sollten möglichst klein und kompakt gebaut sein, um den wegen der Strahlung abzuschirmenden kontaminierten Raum möglichst klein zu halten.
3. Die Anzahl nötiger Trennapparate zur Trennoptimierung und Reduktion nötiger Betriebsflächen und des kontaminierten Raumes ist zu minimieren.
4. Im Vergleich zur chemischen Verfahrenstechnik ist die Wirtschaftlichkeit des Prozesses hier nicht direkt vom Wert des Ausgangsproduktes abhängig. Zudem ist in der nuklearen Energietechnik die zur Verfügung stehende Energie für die Trennung des Prozesses um etliche Potenzen höher als in der chemischen Verfahrenstechnik. Daher ist der energetische Trenaufwand als Kostenfaktor zu vernachlässigen.
5. Der Wartungsaufwand muss so gering wie möglich gehalten werden, da hier kontaminiertes Material betroffen ist. Hierfür ist in der Endkonzeptionierung eine abschirmende Konstruktion zu entwickeln, die beispielsweise immer noch das Auswechseln der Packungen in den Rektifikationskolonnen zulässt. Das in dieser Studie vorgeschlagene Verfahren zur alternativen Behandlung bestrahlter Brennelemente wird hier übersichtsweise in Abbildung 4.1 dargestellt.

Zunächst werden in der Präkonditionierung die Brennelemente zerlegt und Hüllenmaterial von dem Brennelementeinhalte separiert. Die gesamte Anlage wird unter Edelgas-Schutzatmosphäre betrieben. Anschließend erfolgt die Mahlung des Brennelementeinhaltes. Die Zirkalloy-Hüllrohr-Bestandteile werden in einem einfachen chemischen Reaktor chloriert, während im Redox-Reaktor eine Chlorierung durch geeignete Reduktion an Hand einfacher Chlorkohlenstoffe vorgenommen werden muss, damit die Chlorierung erfolgreich durchgeführt werden kann. Hierzu werden auch im Prozess anfallende geringe Mengen an Keramikrückständen dem Redox-Reaktor zugeführt. Im Zyklon geschieht die mechanische Trennung von festen Bestandteilen an metallischen oder keramischen Bestandteilen sowie an unverbranntem Material. In Abbildung 4.1 gelangt der fett markierte Hauptprozessstrom der Metallchloridschmelze bezüglich des chlorierten Brennelementeinhaltes in die Kristallisation. Die Zerteilung des primären Stromes wird an Hand der Existenz von drei Phasenzuständen vorgenommen. Der Phasentrenner in Form einer einfachen Entspannungseinheit, dient dazu das Gemisch anfänglich grob in die drei Phasen Feststoff, Gasstrom und Schmelze aufzuteilen. Das kontaminierte Schutzgas und weitere sehr flüchtige Bestandteile gehen nach der Entspannung in die Gasphase über und

können einfach vom Hauptprozessstrom abgetrennt werden. Diese werden umgehend in die Abgasbehandlung geleitet und dabei das nun gereinigte Schutzgas rezykliert. Hingegen sind im Hauptprozessstrom noch zahlreiche Edelmetalle und sonstige schwer siedende Restbestandteile aus der Chlorierungseinheit vorhanden. Diese lassen sich stufenweise durch Kristallisation und einer besonderen Form der mehrstufig fraktionierten Kristallisation im Gegenstromprinzip nach (4.1) in der abgebildeten Kristallisation auftrennen. Hierbei können die Edelmetalle vom Restchloridanteil sehr erfolgreich abgetrennt werden. Auch Spuren an Keramikresten können somit hervorragend abgetrennt werden. Allerdings ist keine weitere Folgetrennung in hochreine Edelmetalle durch einfache Kristallisation möglich. Ausschließlich die Entfernung solcher metallischen Komponenten und Keramiken aus der Schmelze funktioniert hervorragend.

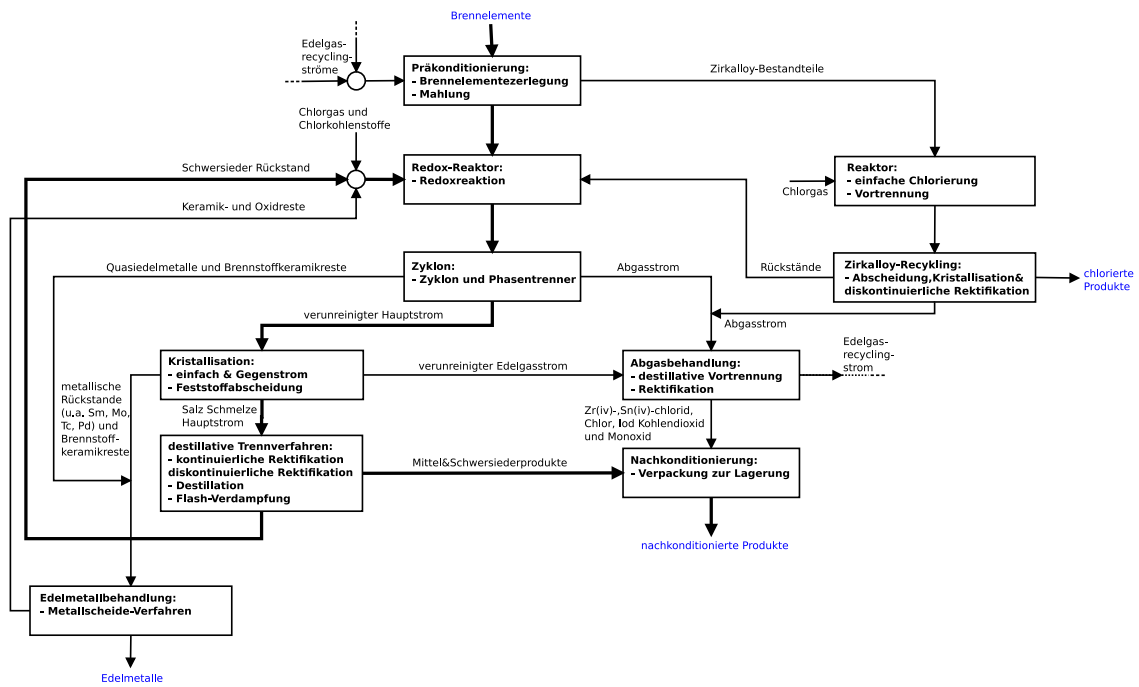


Abbildung 4.1: Grundfließbild des gewöhnlichen Niederdruckverfahrens

Die einzelnen Verbindungen, d.h. die in der Schmelze enthaltenen Metallchloride, wären nun durch destillative Trennverfahren separierbar. Die anschließend getrennten Chloride gelangen dann in die Nachkonditionierungsstufe.

In der Abgasbehandlung erfolgt die Aufreinigung der Spaltprodukt-Edelgase und des Schutzedelgases in Form von destillativen Luftzerlegungsanlagen mit Abscheidern für Spuren an flüchtigen Salzen wie Zirkonium(iv)chlorid oder Zinn(iv)chlorid und ebenfalls Spuren an Jod. Dies ermöglicht es die teureren, inerten Edel- und Schutzgaskomponenten einfach zu recyceln und erneut wieder einsetzen zu können. Zur weiteren Aufreinigung der Edelgaskomponenten werden per Tieftemperaturrektifikation sehr gut beherrschbare Trennoperationen durchgeführt. Da der Abgasstrom nach der Trennung von Zirkonium(iv)chlorid oder Zinn(iv)chlorid, abgesehen von Jod mit Spuren an Jod-129 und Verunreinigungen mit Chlorgas sonst keinerlei weitere Bestandteile als Edelgaskomponenten beinhaltet und erst recht keine Spaltprodukt oder gar Aktinoidchlorid-Verbindungen vorliegen können, entspricht der Aufwand dieser Trennoperation einer einfachen Luftzerlegung. Solche Trennverfahren sind in der chemischen Industrie sehr gut bekannt und einfach umsetzbar. Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Chlor, Chlorkohlenstoff und Jod lassen sich in einer kontinuierlichen Rektifikation mit Seitenabzügen abtrennen. In einer weiteren kontinuierlichen Rektifikation mit Seitenabzügen erfolgt die Edelgasbehandlung und -recycling.

Zusätzlich ist ein alternativer Trennprozess in dieser Studie herausgearbeitet worden, welcher statt einem Phasentrenner direkt diskontinuierliche Destillationsverfahren einsetzt. Im Hochdruckverfahren wird verfahrenstechnisch ein Teil der Abgasbehandlung mit in die Salz-Destillation integriert.

Dazu wird die Flüchtigkeit der Aktinoidchloride soweit herabgesetzt, dass nur noch das Flüchtigste der Aktinoidchloride, in diesem Fall Urantetrachlorid dem Dampfstrom überführt werden kann. Für diesen zu integrierenden Schritt wären Drücke von 35 bar nötig, damit einerseits Jod, Kohlendioxid und Zirconium(iv)chlorid eine möglichst große Flüssigphase bilden und andererseits die Flüchtigkeit für Uran(iv)chlorid noch ausreichend hoch für die Verdampfung ist. Der wesentliche Vorteil des Hochdruckverfahrens besteht demzufolge darin, den größten Anteil an Uran als Uran(iv)chlorid möglichst früh mit hohen Reinheiten abtrennen zu können. Die Umsetzung dieses Prozesses ist aus technischen Gründen mit heutigen Mitteln schwerlich umsetzbar. Demzufolge wird nachfolgend ausschließlich nur noch das Niederdruckverfahren als Verfahrensvariante thematisch behandelt.

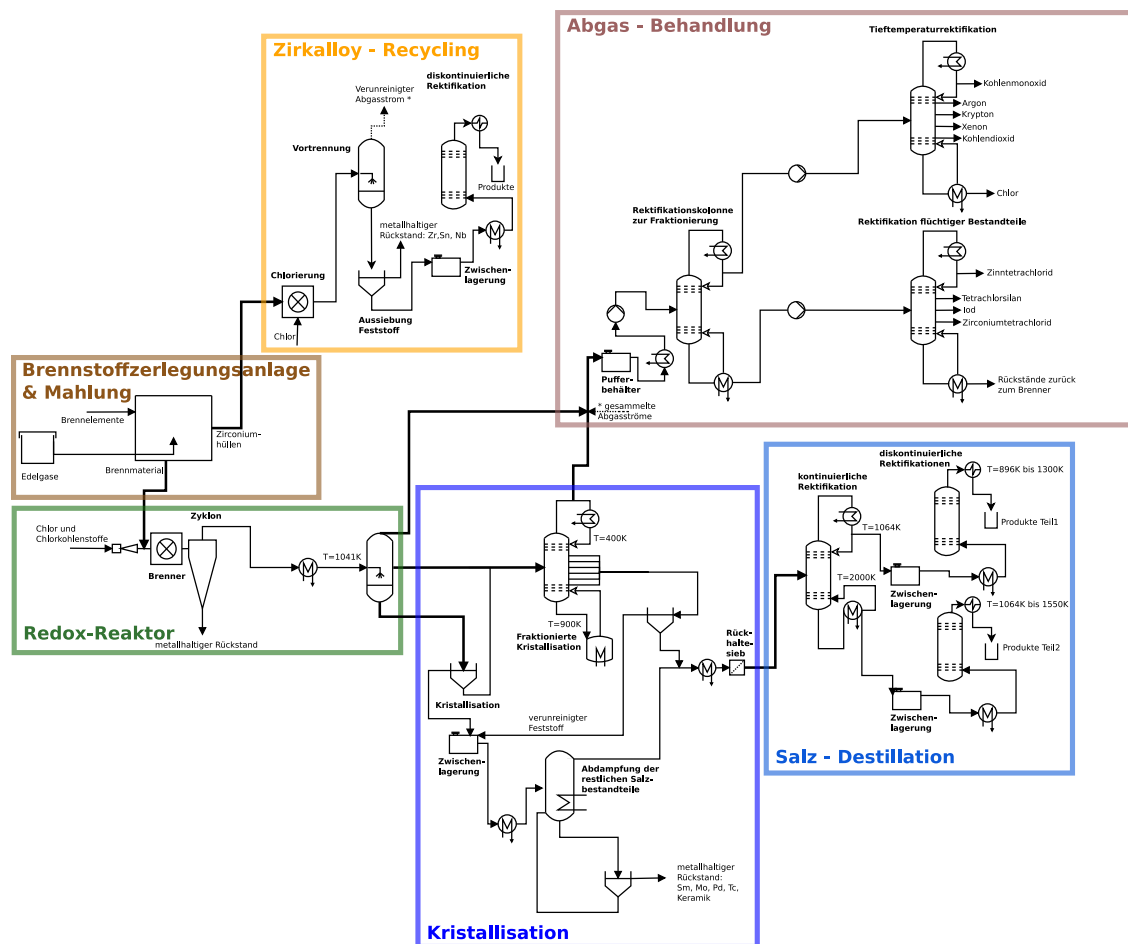


Abbildung 4.2: Gesamtes Fließbild

Zur Konzeptionierung der Stofftrennung im Niederdruckverfahren wird das detailliertere Fließbild in Abbildung 4.2 vorgeschlagen, welches durch zahlreiche Berechnungen und Simulationen unter vereinfachten Vermischungs- und Prozessbedingungen konzeptioniert und stetig aktualisiert worden ist. Dieser entspricht dem Ausschnitt der primären Stofftrennung. Die Edelmetallbehandlungsschritte und die Nachkonditionierung ist aus Übersichtsgründen weggelassen worden. Die farblich markierten Rahmen stellen die ausgearbeiteten Prozessschritte

aus dem Grundfließbild Abbildung (4.1) dar. Die Trennsequenzen zur Salz-Destillation, Kristallisation und Abgasbehandlung sind aus folgenden Gründen, wie in Abbildung 4.2 dargestellt zu wählen. In der Kristallisation der flüssigen Salz-Schmelze aus dem Phasentrenner sind die restlichen Feststoffanteile mit hohen Genauigkeiten zu trennen. Diesbezüglich ist eine fraktionierte Kristallisation unter Ausnutzung des Gegenstromprinzips mit einer weiteren Kristallisation verschaltet, während für den bereits erhaltenden Feststoffstrom aus dem Phasentrenner eine einfache einstufige Kristallisation ausreichend ist. Da der Feststoffstrom Anhaftungen, sowie Rückstände im Porenmaterial an Metallchloriden aufweist, werden in einer einfachen Verdampfungseinheit die verbliebenden Chloride abgedampft, während der Feststoff verbleibt. Die abgedampften Metallchloride werden mit dem Salzschnmelze Hauptstrom vermischt. Der Hauptstrom wird im flüssig-siedendem Zustand in die kontinuierliche Rektifikation der Salz-Destillation nach (4.2) zugeführt. Die Rückhaltevorrichtung soll im Notfall Feststoffdurchbruch mit Partikel größeren Abmessungen in die nachfolgenden Prozessstufen verhindern. In der Salz-Destillation wird innerhalb der kontinuierlichen Destillation das Gemisch zunächst in eine Leichtsieder und eine Schwertsiederfraktion zerlegt. Beide Fraktionen werden dann getrennt in die zwei dargestellten diskontinuierlich arbeitenden Rektifikationskolonnen in ihre einzelnen chemischen Chlorverbindungen destillativ zerlegt. Auch in der Abgasbehandlung wird eine kontinuierliche Rektifikation eingesetzt zu dem Zweck der Abtrennung verbleibender flüchtiger Chloride, sowie beinhaltender Jodrestbestandteile und weiterer Rückstandskomponenten vom Abgasstrom. Danach werden in der Tieftemperaturrektifikation unter hohen Drücken die Edelgase über die Seitenströme abgetrennt. In der Rektifikation flüchtiger Bestandteile werden ebenfalls kontinuierlich über die Seitenströme Jod und die verbliebenden flüchtigen Chloride abgetrennt. Die Druckerhöhungen in der Abgasbehandlung dienen der Verflüssigung einiger Verbindungen wie Jod, Kohlendioxid oder Zirkoniumtetrachlorid, die unter Umgebungsdruck keine Flüssigphase aufweisen würden.

##### 4.2.1 Präkonditionierung

Zur Präkonditionierung wird derzeit in den Wiederaufarbeitungsanlagen die Zerlegung der Brennelemente praktiziert. Die Brennstäbe werden dann entweder als Bündel oder einzeln einer Schneidemaschine zugeführt, die sie in Abschnitte durch senkrecht durchschneiden zerlegt [44]. Anschließend erfolgt die Trennung von Hüllrohrmaterial und Brennstoffkeramik, welche in den kommerziellen WAAs durch auflösen in Salpetersäure erfolgt. Bei der Weiterentwicklung der Wiederaufarbeitung insbesondere für pyrochemische Verfahren werden weitere Trennverfahren der unterschiedlich langen Brennrührabschnitte, mechanisch und chemisch, erprobt [45]. Bezüglich der chemischen Verfahren, der Voloxidation, welche zuvorderst in Russland entwickelt worden sind, werden die Brennrührabschnitte bei mehreren hundert Grad Celsius über Stunden der Luft oder auch dem reinem Sauerstoff ausgesetzt [46]. Das Zirkalloy wird durch Reaktion mit Stickstoff zersprödet und bricht.  $UO_2$  wird zu  $U_2O_3$  oxidiert, was ein zerbröseln der Keramik bewirkt. Die freigesetzten leicht flüchtigen Spaltprodukte werden in einem Abgasreinigungssystem abgetrennt. Die mechanischen Trennverfahren schneiden zunächst die Endkappen der Brennstäbe ab und die Rohrabschnitte werden auf verschiedene Weise behandelt, wozu rollpressen, hämmern und auch ein axiales aufschlitzen [47] gehört, um angebackene Brennstoffkeramik abzutrennen. Im Anschluss an die mechanische Abtrennung kann das Brennstoffmaterial optional einer Hochtemperaturvorbehandlung unterzogen werden, um leicht flüchtige Stoffe auszutreiben [48] [49]. Dazu kann wie bei der Voloxidation auch Sauerstoff zugesetzt werden, um ähnliche Resultate zu erzielen. Die Nützlichkeit dieser Option hängt vom nachfolgenden pyrochemischen Verfahren ab.

Das hier vorgeschlagene Präkonditionierungsverfahren besteht aus der Zerlegung der Brennelemente, dem Öffnen der Brennstäbe und dem Abtrennen der Brennstoffpellets. Dabei sind

Substanzen aus den Brennstoffpellets, die mit dem Hüllrohrmaterial verbacken sind oder eindiffundiert sind, ebenfalls abzutrennen. Auf Hilfsstoffe zur Reinigung soll verzichtet werden, um keine zusätzlichen Abfallströme zu erzeugen. Deshalb wird die Trennung rein mechanisch erfolgen. Ein Voloxidationsprozessschritt kommt daher auch nicht in Frage und ist verzichtbar wie auch sonstige Formen einer Hochtemperaturvorbehandlung, da die Freisetzung der leicht flüchtigen Spaltprodukte instantan im Redox-Reaktor erfolgt. Die Brennstäbe werden einzeln einer Maschine zugeführt, die die Brennstabrohre longitudinal mit Rotationsschneiden aufschneidet, wobei die Pellets abgelöst werden, und anschließend die Rohrsegmente auswalzt und auf einstellbare Schichtdicken abträgt werden, so dass eingebackene und eindiffundierte Stoffe leicht abgetragen werden können. Die Pellets und deren Bruchstücke werden bis zum Vorliegen einer Mikrokörnigkeit zermahlen, um sodann im Redox-Reaktor umgewandelt zu werden. Die ausgewalzten Segmente der Hüllrohre werden ebenfalls pulverisiert und dem Zirkalloy-Recycling zugeführt. Der abgetragene, kontaminierte Span wird im Hauptstrom weiterbehandelt. Die Anlage arbeitet unter Argon-Schutzatmosphäre, welche in der Abgas-Behandlung gereinigt wird und leicht flüchtige Stoffe aus den Brennelementen abtrennt. Stark beanspruchte Bauteile, wie Schneidklingen, die dem Verschleiß unterliegen, können aus Materialien gefertigt werden, die sich in den anschließenden Prozessschritten ebenfalls reinigen lassen, wie bspw. Titan.

Das Verfahren ist auch für die Bearbeitung von eventuell noch vorhandenen Brennelementen aus dem SFR KNK im KfZ Karlsruhe, die aus Edelstahl gefertigt sind, anwendbar. Jedoch sollen diese in La Hague wiederaufgearbeitet worden sein und liegen daher als Glaskokillen vor. Brennelemente des SNR-300 in Kalkar wurden nie bestrahlt und sind daher nicht Gegenstand einer Behandlung.

Die Kugelbrennelemente aus dem AVR der KfA Jülich und dem THTR-300 in Hamm-Uentrop bestehen aus kleinen Brennstoffoxidkeramikkkugeln, die in größere Graphitkugeln eingebettet sind, welche wiederum mit einer SiC-Schicht umhüllt sind. International wird für HTR-Brennelemente ob in Kugel- oder Prismenform als Präkonditionierungsschritt die Verbrennung vorgesehen, um den Kohlenstoff von der Keramik zu trennen [50] [51] [52] [53] [54] [55]. Bei der Verbrennung mit reinem Sauerstoff in einem geeigneten Temperaturbereich, verbrennt sowohl der Kohlenstoff aus dem Graphit als auch der im SiC gebundene Kohlenstoff, wobei Silizium zu Siliziumdioxid oxidiert. Die keramische Asche kann dann üblichen Wiederaufbereitungsverfahren (PUREX, THOREX) zugeführt werden. Hier kann die unmittelbare Einspeisung in den Redoxreaktor erfolgen. Dabei entsteht zusätzlich das leicht flüchtige Siliziumtetrafluorid.

Die Glaskokillen aus den Wiederaufarbeitungsanlagen sind in Edelstahldosen verpackt. Die Präkonditionierung besteht daher aus dem Entpacken und der anschließenden Zermahlung der Glaskokillen auf Mikrometerkörnigkeit. Dieses Glaspulver kann dann dem Redox-Prozessschritt zugeführt werden.

### Brennelementezerlegungsanlage

Bevor der Schritt der PPU-Einheit erfolgen kann, ist es vor einer Chlorierung erforderlich den Brennstoff, der sich in Pelletform in den Brennelementen befindet, effizient abzutrennen und auf wenige 5 Mikrometer zu zerkleinern. Diese feine Mahlung ist einerseits nötig, um in der nachfolgenden Chlorierungseinheit die Diffusion der Edukte bestehend aus Chlor und Chlorkohlenstoffen in die Feststoff-Struktur der gemahlten Pellets zu ermöglichen. Andererseits muss auch der Sauerstoff im Uranoxid-Festkörper-Verband die Möglichkeit haben desorbieren können [56]. Es findet zwar für die Verbindung  $U_3O_8$  dazu ein benötigter Kristallstrukturwechsel von orthorhombisch nach kubischer-Packung statt, jedoch fehlt dieser Strukturwechsel des Feststoffverbands für  $UO_2$  gänzlich, so dass dies das Desorptionsvermögen an Sauerstoff bedeutend reduziert [56]. Auf Grund dieser beiden Umstände ist in Summe eine Mahlungsgröße auf  $5\ \mu\text{m}$  erforderlich.

Eine LWR-Kernladung enthält etwa 190 Brennelemente mit je durchschnittlich 500 kg Brennstoff [57]. Die Anlage soll jährlich eine Durchschnittsmenge von 1000 t pro Jahr bearbeiten, wovon 2% bis maximal 6% Spaltprodukte ausmachen [57]. In [58] ist zu entnehmen, dass die Dicke der Hüllrohre 0,65 mm beträgt. Diese Hüllen bestehen aus einem Zirkalloy Material. Die Länge eines Brennelements liegt bei 5 m, bei einem Durchmesser von 10 mm je Brennelement. Verschlossen sind die Brennelemente jeweils mit einer Endkappe. Die chemische Zusammensetzung der Zirkalloy Endkappen unterscheidet sich vom Material des Hüllenmaterials nur minimal [58].

Für die Wiederaufbereitung ist es zielführend, vor der eigentlichen Wiederaufbereitung des Brennstoffes so viel Hüll- und Strukturmaterial wie möglich von dem Brennstoff zu trennen. In gängigen praktizierten Verfahren wird vor der Behandlung des Brennstoffes das Strukturmaterial des Brennelementes entfernt, jedoch nicht das ummantelnde Hüllrohr, welches unter hohem Aufwand mit Salpetersäure ausgelaugt wird [59]. Bei dem Auslaugen wird die Salpetersäure ebenfalls kontaminiert. Diese Aspekte sollten vermieden werden, so dass nun nachfolgend ein ausschließlich auf mechanische Verfahren basierendes Trennverfahren der Brennelemente aus den Hüllen und anschließender Zerkleinerung erfolgen soll. Zur Wiederaufbereitung von Brennstoffmaterial aus den Zirkonium-Brennstoffhüllen der Brennelemente wird deshalb ein mechanisches Trennkonzept vorgeschlagen, welches im ersten Schritt das Brennmaterial grob vom Hüllenmaterial und den Endkappen entfernt. Über Walzen wird dann verbliebenes Brennstoff- sowie diffundiertes Restmaterial vom Hüllenmaterial feintrenntechnisch separiert. Das Hüllenmaterial wird zur Einsparung des kontaminierten Zirkonium-Lagerraums durch die Walzen ebenfalls komprimiert. Im zweiten Schritt erfolgen verschiedene Stufen an Mahlungssystemen, in denen der Brennstoff auf wenige Mikrometer Korngröße gemahlen wird. Ein schematisches Gesamtbild zur Brennstabvorbereitungsanlage bezüglich Separierungs- und Mahlungsvorgänge ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Zur Planung und anschließenden Optimierung der Anlage ausgehend von der Hüllentrennung und anschließender Mahlung sind speziell für die Mahlung Optimierungsrechnungen mit Hilfe von CAD-Modellen durchgeführt worden.

Bei der Entwicklung des Anlagenkonzeptes wurden drei Schwerpunkte von Staubemissionsherden identifiziert:

- Be- und Entladung,
- Bearbeitung und
- Lagerung.

Die zahlreichen Einzelmaßnahmen zu Vermeidung von Staubemissionsherden finden in der Detailkonstruktion ihren Niederschlag. Dabei sind sehr wirksame Maßnahmen in die Konstruktion eingeflossen. So gibt es bei der Gestaltung der Materialführung keine Hinterschneidungen. Die Wandungen von Gehäuseteilen sind so ausgeführt dass eine Ablagerung minimiert wird. Ausgehend vom Stand der Technik, wurden die Konstruktionsrichtlinien für fettgefüllte berührungsfreie Dichtungen zur Abdichtung von trockenen Mahlpartikeln in die Konstruktion einbezogen. Da die Anlage feste Stoffe bearbeitet ist sie gekapselt. Die Gesamtanlage wird in einer zwangsgeführten Inertgasatmosphäre betrieben.

Wie in Abbildung 4.4 detailgetreuer dargestellt wird, lagern die Brennstäbe übereinandergestapelt in einem Magazin. Das Magazin hat im Inneren eine Höhe von 1.000 mm und eine Länge von 5.000 mm. Bei einem Brennstabdurchmesser von zehn Millimetern ergibt sich demnach ein Fassungsvermögen von 100 Brennstäben. Durch einen Schieber, der um bis zu 1.200 mm verstellbar ist, können Brennstäbe unterschiedlicher Längen gelagert werden. Die Brennstäbe werden von oben in die trichterförmige Geometrie des Magazins eingeführt und übereinandergestapelt gelagert. Der untere Brennstab bleibt auf zwei Seitenschienen liegen (Abbildung

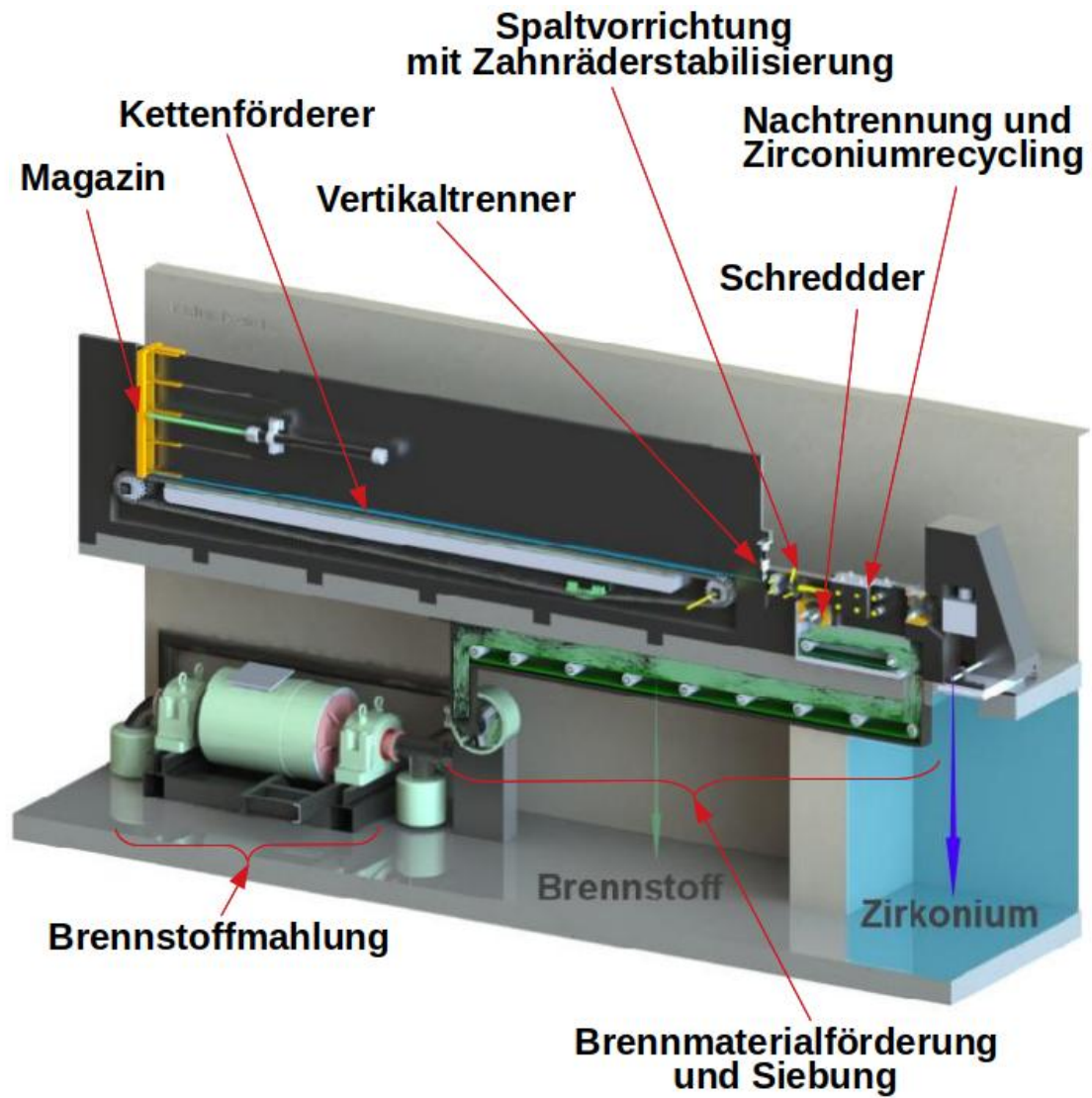


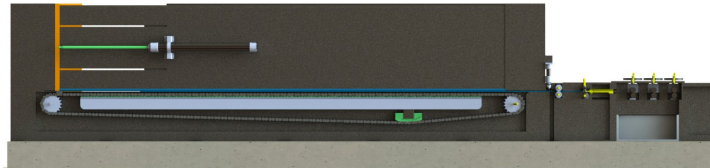
Abbildung 4.3: Gesamtbild zur Brennstabvorbereitungsanlage



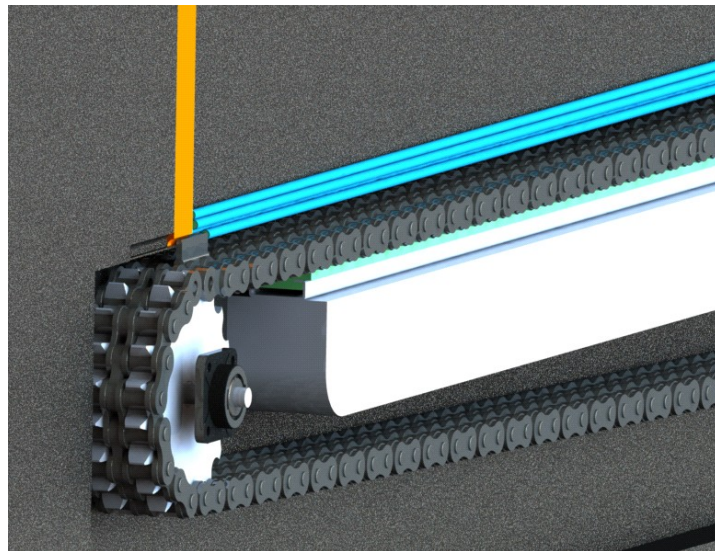
#### 4 Vorgeschlagenes Verfahren und Funktionsweise

4.4). Durch eine Führungsbohrung am Ende des Magazins, welche dem Durchmesser von einem Brennstab entspricht, kann der unterste Brennstab mittels Kettenförderer weiterbefördert werden.

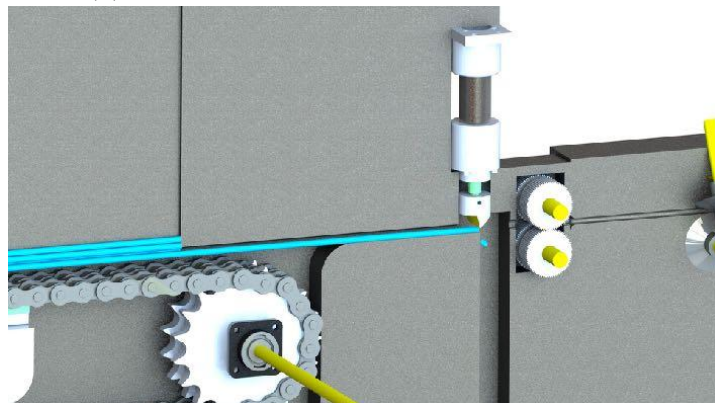
Durch den Kettentrieb wird wie im unteren Bild von Abbildung 4.4 zu erkennen ist, eine Vereinzelung der Brennstäbe vorgenommen und der unterste Brennstab wird zur Bearbeitung an nachgelagerte Anlagenkomponenten befördert. Ein Mitnehmer fährt mittig durch die Führungsbohrung des Magazins und drückt den untersten Brennstab an seiner Endkappe entlang der Führungsbohrung aus dem Magazin. So wird eine Vereinzelung der Brennstäbe erreicht und eine hohe Kraftübertragung für Prozesse in nachgelagerten Anlagenkomponenten ermöglicht. Diesen Beförderungsvorgang der Brennelemente zeigt Abbildung 4.4b.



(a) Magazin, Kettenförderung und Grobtrennung vom Hüllmaterial



(b) Details zur Umsetzung zur Kettenförderung



(c) Details Kappentrenner-Ausführung

Abbildung 4.4: Kettenförderung Magazin bis Kappentrennung



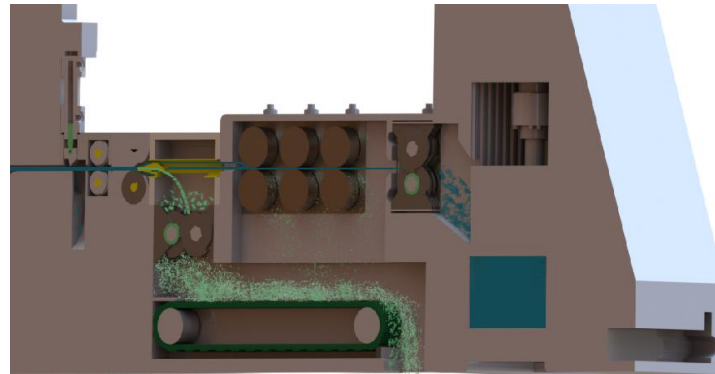
Am Ende des Kettenförderers befindet sich eine Vorrichtung zur Kappentrennung, welche auch in Abbildung 4.4c vergrößert dargestellt als Vertikaltrenner ausgeführt ist. Dieser Vertikaltrenner trennt mittels einer Schneide, die an einem Hydraulikzylinder angebracht ist, die beiden Endkappen der Brennstäbe vollständig ab. Die abgetrennten Brennstabenden fallen durch einen Schacht in einen Behälter und werden separat gelagert. Der Hydraulikzylinder ist mit einer Dichtung zwischen Gehäuse und Zylinderkopf gegen Staubaustritt gesichert.

Nach der Kappentrennung erfolgt die eigentliche Trennung des Brennelements vom Hüllmaterial. Dazu ist zunächst ein Zwischenantrieb vorgesehen, welcher aus zwei ineinander greifenden Zahnrädern mit einer zusätzlich zentrierten Laufrille für die Brennstäbe besteht. So können die für die Spaltvorrichtung benötigten Kräfte eingestellt werden. Hierbei ist die untere Antriebsrolle höhenverstellbar, sodass der Druck auf den Brennstab anpassbar ist. Nun können die Hüllrohre in Längsrichtung vom Kernbrennstoff getrennt werden. Dieser Prozess ist in Abbildung 4.5b und 4.5c als Vergrößerung dargestellt. Dazu schneiden, wie in Abbildung 4.5c dargestellt, die Rotationsschneider das Hüllrohr entlang der Längsrichtung spanlos an und erzeugen eine Sollbruchstelle. Die hochfeste Schneidhülse des Separierers entspricht dem Innendurchmesser des Hüllrohres und greift mittig in das Rohr ein. So wird das Hüllrohr durch die Flächenpressung entlang der erzeugten Sollbruchstellen aufgebrochen. Die Hüllrohrteile werden entlang der kegelförmigen Außengeometrie des Separierers geführt, wobei die Führung des blau dargestellten Hüllmaterials in Abbildung 4.5c und 4.5b gelb dargestellt wird. Das Brennmaterial wird in Abbildung 4.5b und 4.5c grün dargestellt. Das in Abbildung 4.5b blau dargestellte Hüllrohrmaterial verläuft danach in den mit Sollbruchstellen angepassten Kanälen zu der nachgelagerten Walzvorrichtung, wie in Abbildung 4.5b rechts dargestellt ausgeführt. Der Kernbrennstoff (grün dargestellt) verläuft im Inneren der Schneidhülse und wird mittels Dorn (grau dargestellt) nach unten geleitet.

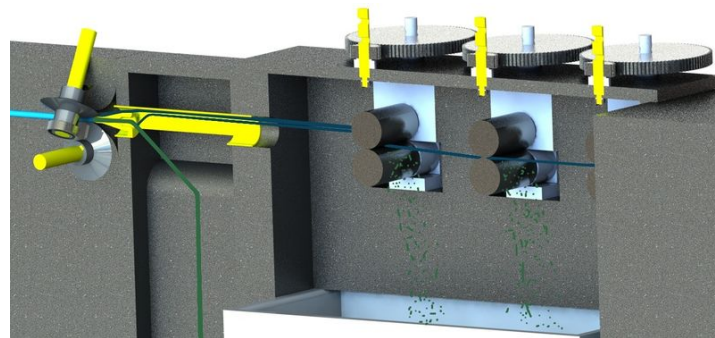
Die Walzvorrichtung besteht aus drei hintereinander angeordneten Walzen und ist für die Feintrennung von Kernbrennstoffresten an den zerteilten Hüllrohren zuständig. In Abbildung (4.5, oberes Bild) sind auf der rechten Seite die drei Walzen dargestellt, wobei anschließend eine Rotorschere mit anschließender Pressanlage für das Zirkonium folgt, so dass das Hüllmaterial komprimiert gelagert werden kann. Die Hüllrohrteile werden in einen den Walzen nachgelagerten Behälter geführt. Der Walzenabstand der ersten Walze soll der Hüllrohrdicke von 0,65 mm entsprechen, so dass die Hüllrohrteile gerade gedrückt werden. Durch die beiden weiteren Walzen, deren Walzräder unterschiedliche Rauheiten aufweisen, sollen Kernbrennstoffreste an den Hüllrohrteilen, welche nicht vom Separierer getrennt werden konnten, vollständig entfernt werden. Hierzu werden die zerteilten Hüllrohre von dem Separierer zu den Walzen geführt und der restliche Kernbrennstoff abgewalzt. Somit ist der vollständige Trennprozess des Kernbrennstoffes von dem Hüllrohr erfolgt. In Abbildung (4.5, oberes Bild) dargestellt gelangt der zerkleinerte Brennstoff in die nächste Beförderungsstufe. Auch für das Brennmaterial folgt eine Vorzerkleinerungsstufe in Form einer Schreddervorrichtung. Per Förderbänder gelangt das Brennmaterial in die Mahlungsvorrichtungen, wie Abbildung (4.3) unten (in grün dargestellter Brennstoff) zeigt.

Um die Pulverisierung des Brennstoffes durch Feinmahlstufen vorzunehmen, ist eine Anforderung der ersten Mahlstufe, dass der Brennstoff mit einer Teilgröße von unter 25 mm vorliegt. Hierzu wurde unter dem Separierer, wo die Brennstoffpellets nach unten geleitet werden, eine Rotorschere eingebaut. Mit dem Zwei-Wellen-Zerkleinerungssystem soll eine Vorzerkleinerung des Brennstoffes umgesetzt werden. Vor dem Zerkleinern haben die Brennstoffpellets Maße von etwa zehn mal zehn Millimetern ([57], S. 66 ff.). Hierzu wurden die Schneidräder so ausgelegt, dass der Brennstoff nach dem Zerkleinern eine maximale Bruchkante von fünf Millimetern aufweist und demnach mindestens einmal vorgebrochen wird. Die zweite Rotorschere dient zum Zerkleinern der Hüllrohrteile und ist hinter den Walzen angeordnet.

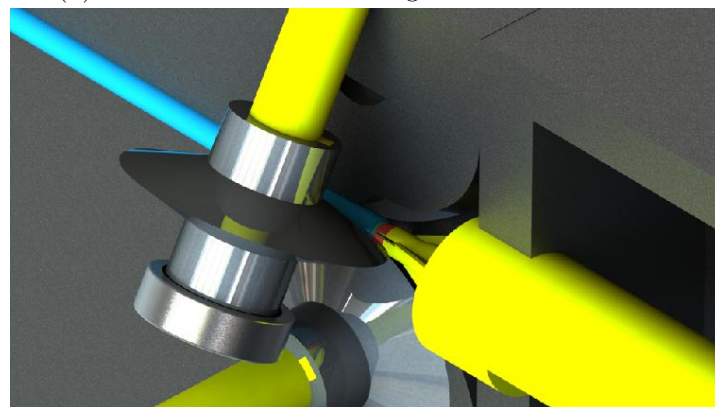
Für die Mahlung des Brennmaterials im gesamten Prozess sind entsprechende Optimierungs-



(a) Trennvorgang vom Hüllenmaterial



(b) Ausschnitt zur Abtrennung der Zirkonium-Hüllen



(c) Ausschnitt Aufschneiden der Brennelement Hüllen

Abbildung 4.5: Aufschneiden und Auftrennen der Brennelementhüllen

rechnungen mittels CAD-Modellen durchgeführt worden. Als Resultat zeigt sich, dass die Breite der in Abbildung (4.5, oberes Bild) dargestellten Walzen im Durchmesser von 320mm auf 180mm verringert werden können mit der selben Breite wie die entsprechende vorgelagerte Spaltvorrichtung. Der Hohlraum außerhalb der Walzräder ist zudem ausgenutzt worden, indem der Walzendurchmesser von 65 mm auf 115 mm erhöht worden ist. Durch den höheren Walzendurchmesser kann die Walze höher belastet werden. Die Lagerung der Wellen ist in die Geometrie des Rahmens verlegt worden und durch eine Dichtung zur Innenseite der Walze abgeschirmt. So wird verhindert, dass der beim Abwalzen des Brennstoffes entstehende Staub in die Lager eintritt.

Über die Förderbänder gelangt der Brennstoff nun in die Mahlungseinheiten. Durch zwei Mahlstufen soll der vorzerkleinerte Brennstoff von unter 25 Millimetern auf unter fünf Mikrometer zerkleinert werden. Hierzu wurde ein Anlagenkreislauf mit einer Schlagkreuzmühle und einer Kugelmühle implementiert. Der Brennstoff wird von dem Förderer Zwei in die Schlagkreuzmühle geleitet. Die Schlagkreuzmühle eignet sich zum Zerkleinern von Keramik und kann Materialien mit einer Eingangskorngröße von bis zu 25 mm auf eine Endfeinheit von 100 Mikrometer zerkleinern. Die Zerkleinerung erfolgt mittels Prallwirkung durch Rotation des Schlagkreuzes. Hierbei wird der Brennstoff durch einen Trichter in das Mahlzentrum geleitet und durch das Schlagkreuz auf der gezahnten Geometrie des Mahleinsatzes zerkleinert. Durch ein gelochtes Bodensieb kann der zerkleinerte Brennstoff reguliert werden und verlässt nur bei Sieblochung entsprechender Partikelgröße die Mühle [60]. Hier kann beispielsweise eine Schlagkreuzmühle „SK 300“ des Herstellers Retsch verwendet werden. Sobald der Brennstoff auf 100 Mikrometer zerkleinert ist, wird er mittels eines Gebläses zur Kugelmühle befördert. Die Kugelmühle zerkleinert den Brennstoff auf unter fünf Mikrometer. Anschließend wird der Brennstoff in einen Feinstsichter gesaugt, welcher durch mehrere Siebe die Partikelgröße prüft. Wenn der Brennstoff nicht die geeignete Partikelgröße aufweist, wird er mit dem Gebläse wieder in den Einlass der Kugelmühle gesaugt. Auch die Kugelmühle eignet sich zur Aufbereitung von spröden Werkstoffen und kann den Brennstoff bis in den Submikronbereich auf unter fünf Mikrometer zerkleinern. Die Kugelmühle besteht aus einem in Rotation versetzten Mahlraum, in dem der Brennstoff durch Mahlkörper zerkleinert wird. Die Mahlkörperbewegungsform ist von der Drehzahl der Trommel abhängig. Bei niedrigen Drehzahlen kommt es zu einer Kaskadenbewegung, bei der die Kugeln aneinander abrollen. Steigende Drehzahlen verursachen eine Kataraktbewegung, bei der die Kugeln angehoben werden und auf das Mahlgut und die Kugeln fallen. Durch die erzeugte Schlagbeanspruchung und das spröde Bruchverhalten kommt es zur Zerkleinerung. Für das aktuelle Modell wird eine Kugelmühle Hosokawa-Alpine S.O.-SF Superfine gewählt, da dieser Hersteller für keramische Werkstoffe einen für die Mühle passenden Feinstsichter anbietet, welcher die Partikelgröße des Brennstoffes nach dem Mahlen bestimmt und zu große Partikel in die Mühle zurückleitet [61]. Damit wird die erforderliche Partikelgröße  $< 5\mu\text{m}$  erreicht.

#### 4.2.2 Konversion

Im Konversionsprozess wird das Metalloxidpulver mit Kohlenstoff reduziert und mit Chlor oxidiert. Dazu gibt es bzgl. der Edukte zwei Optionen:

- Flüssige Chlorkohlenstoffverbindungen als Redox-Mittel
- Kohlenstoffpulver als Reduktor mit Chlorgas als Oxidator

Die Chlorkohlenstoffverbindungen sind schon beginnend mit Tetrachlormethan Flüssigkeiten und haben somit eine Teilchenzahldichte, die der Metalloxide ähnlich ist. Somit lassen sie sich bereits vor der Einbringung in den Redoxreaktor mit dem fein pulverisierten Metalloxiden inig vermischen, sodass der Reaktionsablauf optimiert wird [62], [56]. Tetrachlormethan hat ein

Cl:C-Verhältnis von 4. Für höhere Chlorkohlenstoffe nimmt dies ab. Durch geeignete Mischung lässt sich so das stöchiometrische Verhältnis für die Chloride der Übergangsmetalle beeinflussen. Sollen vorwiegend höhere Oxidationsstufen ( $\geq IV$ ) erreicht werden, kann dies durch zusätzliche Infusion von Chlorgas sichergestellt werden. Entscheidend ist zunächst der Reduktionsschritt mit einem guten Kontakt zwischen Kohlstoff und Metalloxid, um hohe Reaktionsgeschwindigkeiten und -ausbeuten zu erzielen [63], [64]. Der flüssige Zustand des Edukts begünstigt dies [63]. Dadurch steigt die Leistungsdichte wesentlich und das Volumen der Reaktionszone lässt sich verkleinern gegenüber der Option mit Kohlenstoffpulver und Chlorgas. Die Mehrkosten der Chlorkohlenstoffsynthese fallen aufgrund der geringen Totalstoffmengen aus nuklearen Prozessen kaum ins Gewicht. Daher ist dies die bevorzugte Option für die Ausführung des Redoxreaktors als Flammenbrenner.

Die Verwendung von Brennern für chemische Reaktionen im industriellen Maßstab ist ein Standardverfahren der technischen Chemie [63], [65], [66]. Es basiert auf der Kohlestaubfeuerung in Kohlekraftwerksbrennkammern, wo ein Aerosol bestehend aus Luft und Kohlenstaub unter hohem Druck durch eine Düse in den Brennraum gepresst wird [63], [67]. Anders als beim Kraftwerksbrenner, können beim Brennerreaktor die Edukte so eingestellt werden, dass wenig inerte Stoffe enthalten sind. Dadurch kann eine höhere Reaktionsdichte erreicht werden. Es existieren verschiedene Zonen der Verbrennung innerhalb der eingegrenzten Flammenzone mit unterschiedlichen Temperaturen. Hierzu sind beispielsweise die Eintrittszone, Kernzone oder die Ausbrandzone zu nennen [67], [66]. Eine stabile Flamme lässt sich auch leicht von der Brennerwand abgrenzen [66]. In Abhängigkeit der Einspeisungsparameter und der Art/Form der Flammenerzeugung können die Zonengrenzen eingestellt und selektiv im Bezug zur Reaktion zum Uran(IV)chlorid optimiert werden. Uranoxid lässt sich auf diese Weise gut behandeln. Für Metalloxide mit höherer Bindungsenthalpie mag dies schwieriger werden (z.B. SrO). Probates Mittel zur Erhöhung der Quantenenergie der chemischen Reaktionen ist eine elektrische Entladung, die die Eintritts- und/oder Kernzone der Flamme in den Plasmazustand überführt. Hier bieten sich dafür die bewährten Graphitelektroden an; der abgestäubte Kohlenstoff nimmt an der Reduktion teil, welche in der Plasmazone stattfindet. Die Oxidation mit Chlor findet dann vorwiegend in der kühleren Ausbrandzone statt. Die gasförmigen Reaktionsprodukte werden aus der Brennkammer in eine Zyklonabscheideranordnung expandiert, wobei eine Beschleunigung des Gasstrahls verbunden mit einer ersten Abkühlung stattfindet und Aerosolpartikel/tropfen mittels Fliehkraft abgeschieden werden. Diese bestehen aus möglichen Keramikresten und den Quasi-Edelmetallen, die keine stabilen Chloride bilden. Das den Zyklon verlassende Heißgas wird weiter abgekühlt, sodass die Metallchloride überwiegend flüssig werden. Mittels Flammenspektroskopie in der Brennkammer kann der Reaktionsablauf reguliert werden. Der Temperaturgradient wird dabei so gehalten, dass sich neben der Zwangsbedingung der Stöchiometrie auch aufgrund dessen keine hohen Oxidationsstufen der Übergangsmetalle mit Chlor formieren können; ebenso wird die Formierung von Jodiden verhindert. Die Wandungen der Brennkammer, Expansionsdüse und ggf. Teile des Zyklons können auch aus Wolframbasislegierungen gefertigt werden; eingelassene Kanäle ermöglichen eine effektive Kühlung wie bei einem Flüssigtreibstoffraketenantriebwerk.

Wie oben belegt, wurden diese industriellen Standardverfahren auch bereits in der Kerntechnik für fortgeschrittene Pyrowiederaufarbeitungsverfahren erprobt, insbesondere der Fluorvolatilisierung mit Flammenbrenner und Plasmaentladung. Die Plasmaentladung des Redoxbrenners erlaubt es nun allerdings auch die fein zermahlene Glaskokillen aus den PUREX-Wiederaufarbeitungsanlagen zu behandeln. Das Borsilikatglas kann so mit Kohlenstoff reduziert werden. Die dann entstehenden Chloride sind sehr leicht flüchtig und in den nachfolgenden thermischen Trenneinheiten gut behandelbar. Rohsilizium wird hergestellt, indem Siliziumoxid mit Kohlenstoff vermischt im Schmelzreduktionsofen durch elektrische Entladung zur Reaktion gebracht wird. Die Aufreinigung zu Halbleitersilizium erfolgt mittels Chlorierung und Destilla-

tion. Das Molverhältnis zwischen den Glas und Brennstoffkeramikbestandteilen beträgt etwa 20:1. Nach Siliziumdioxid, das mindestens 70% des Glases ausmacht, folgt Dibortrioxid mit etwa 10%. Dibortrioxid lässt sich leicht reduzieren. Borchloride sind ebenfalls leicht flüchtig. Daneben gibt es noch Anteile an Erd/alkalioxiden, wie in der Brennstoffkeramik und Aluminiumoxid, welches sich ebenfalls so behandeln und in der anschließenden Rektifikation trennen lassen.

Alternativ zum Flammenbrenner kann ein Wirbelschichtofen verwendet werden. Das Wirbelschichtverfahren nach Lurgi beruht historisch auf der Herstellung von Synthesegas nach der Kohlevergasung. In abgeänderter Bauweise wird innerhalb einer zylinder-, bis kugelförmigen Kammer von zwei Feststoffpulver-Reservoirs (für das Kohlenstoffpulver und einen für das zu chlorierende Brennstoffpulver) ausgehend innerhalb einer Chloratmosphäre in einer Verwirbelung unter erhöhtem Druck das Edukt chloriert. Da die Temperaturen in Wirbelschichtverfahren milder sind als in Brennern, sind mit teils deutlich höheren Reaktionszeiten zu rechnen. Auch hier ist es möglich entlang dreier Graphitelektroden mittels Drehstroms eine Plasmaentladung zu erzeugen. Dennoch ist die Reaktionsdichte geringer als beim Brenner und der Kontakt mit der Wandung stärker. Zudem ist die Reaktionsausbeute geringer und mehr Aufwand mit Reststoffen zu betreiben. Für die Fluorvolatilisierung wurde diese Option auch untersucht, aber aufgrund der Vorteile des Brenners verworfen, also die kompaktere Bauform und Effizienz.

Jedoch bietet sich die Wirbelschichtofenvariante alternativ auch zur Vorbehandlung der zermahlenden Glaskokillen an, um eine Vorabtrennung der Hauptglasbestandteile vor der Zuführung in den Plasmabrenner zu erreichen.

### 4.2.3 Rektifikation

Die Rektifikation arbeitet nach dem Gegenstromprinzip von Dampf- und Flüssigkeitsströmen innerhalb der Kolonne. Durch interne statische Einbauten mittels Böden, Füllkörper oder strömungsmechanisch strukturierten Packungen innerhalb der Kolonne, erfolgt die Kontaktierung von Dampf und Flüssigkeit. Hier geht ein Teil der Stoffkomponenten in Abhängigkeit der Flüchtigkeit der einzelnen Stoffe in den Dampfstrom über, während ein anderer Teil in der Flüssigkeit verbleibt. Analog wandert ein Teil der Komponenten durch die Flüchtigkeit aus der Dampfphase in die Flüssigphase. Die theoretische, ideale Trennstufe entspricht hierbei dem Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts je Boden. Wird in einem Boden das thermodynamische Gleichgewicht nicht erreicht, können modelltechnisch Bodenwirkungsgrade hinzugezogen werden. Dampf steigt je Trennstufe auf Grund seiner geringeren Dichte auf und die Flüssigkeit fließt auf Grund der Schwerkraft weiter nach unten [63].

Oberhalb am Kolonnenkopf wird per Kondensator das Produkt kondensiert und anschließend ein Teil abgezogen beziehungsweise der andere Teil der Kolonne wieder zugeführt, um das Gegenstromprinzip ausnutzen zu können [63]. Unterhalb der Kolonne im sogenannten Sumpf ist der Verdampfer angebracht, der einen Teil des Gemisches wieder zurückführt. In der kontinuierlichen Rektifikation wird der andere Teilstrom als sogenanntes Sumpfprodukt abgezogen, während im diskontinuierlichen Betrieb ein Stoffgemisch einmalig vorgelegt wird und die Trennung zeitlich fraktioniert über den Kolonnenkopf geschieht. Fraktionen zwischen den Umschwenkintervallen werden wieder zurückgeführt.

Die Rektifikation als thermisches Trennverfahren ist bereits seit Jahrhunderten eines der bevorzugten Standardtrennverfahren und wird nahezu in jedem chemischen Prozess zur Stofftrennung eingesetzt. Bekannte Beispiele sind die Erdölraffination, Luftzerlegung (Linde-Verfahren), aber auch die Aufreinigung von Titandioxid indirekt über die Rektifikation von Titan-tetrachlorid als Metallchlorid, nach Studien aus [68]. Damit zählt die Rektifikation von Metallchloriden in Form von Titan-tetrachlorid des Kroll-Prozesses [68] zu den wichtigsten und erfolgreichsten Trennverfahren innerhalb der anorganischen und pyroprozessestechnischen Chemie. Zudem

wurden in der Vergangenheit zahlreiche Verfahren für die Destillation von Zirkonium(iv)chlorid für die Technologie der Siedewasserreaktoren erprobt [69]. Zur Rektifikation von Aktinoidchloriden sind praktisch keine Studien bekannt. Ausschließlich für die Abdampfung der entsprechenden Aktinoid-Chloride vom metall- und metalloxidhaltigen Medium, sowie des Aufreinigen von Trägersalzlösungen wie beispielsweise von LiCl-KCl oder NaCl-KCl Systemen sind einige Studien bekannt. Die Verfügbarkeit der Studien wird im Abschnitt 5.2 näher erläutert.

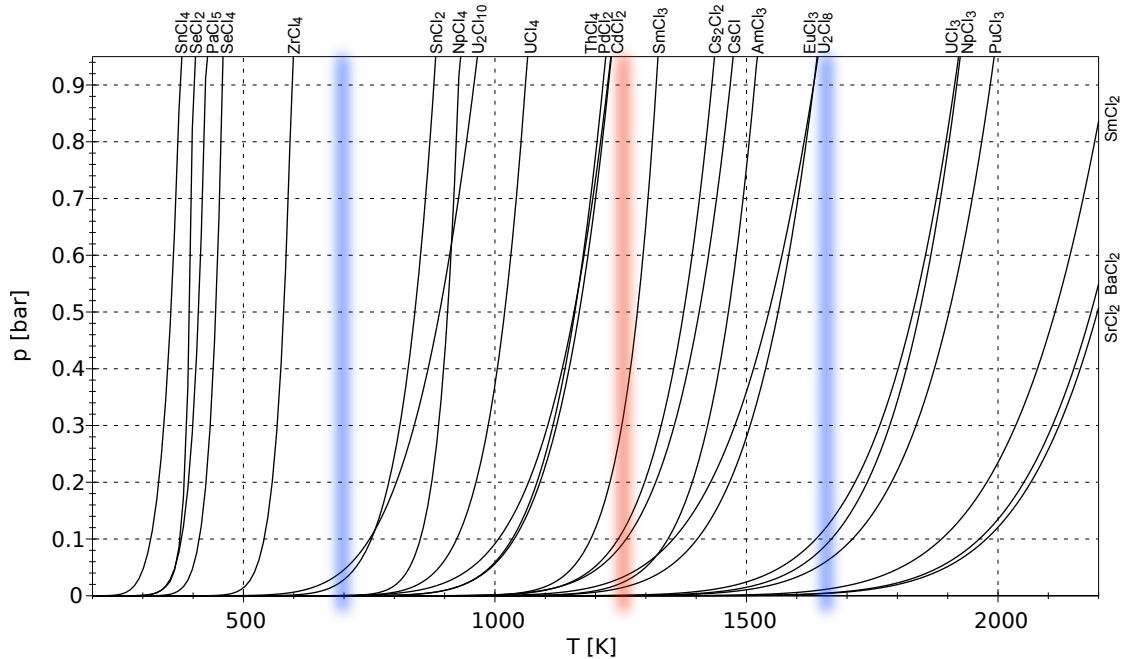


Abbildung 4.6: Dampfdruckkurven aller Komponenten. Die rote Linie kennzeichnet die erste Trennung in zwei Fraktionen, die blauen Linien die Trennung in weitere jeweils zwei Fraktionen.

Im Rahmen dieser Studie nimmt die Rektifikation als zentrale Komponente der Stofftrennung die Hauptrolle ein, indem eine Simulation auf der Basis vorhandener Dampfdruckdaten die prinzipielle physikalische Machbarkeit zeigt. Einen Einblick in die Dampfdruckdaten für einige Aktinoid- und Spaltproduktchloride legt bereits nahe, dass sich das Gemisch aus diesen Komponenten erstens mit hohen Trennfaktoren auftrennen lässt und zweitens eine Fraktionierung in vier Trennbereiche möglich ist, wie die senkrecht dargestellten Linien in Abbildung (4.6) illustrieren. Die rote Linie stellt das Trennvorhaben in zwei Fraktionen der kontinuierlich arbeitenden Kolonne in der Salz-Destillation nach Abbildung (4.2) dar. Um unerwünschte Auskristallisation in der kontinuierlichen Rektifikation, aber auch ein zu komplexes Temperaturprofil zu vermeiden, wird zunächst nach der Kristallisation die kontinuierliche Rektifikation installiert, die das Gemisch in *zwei* Fraktionen zerlegen soll (rote Trennlinie im Diagramm). In der Leichtsiederfraktion nach Abbildung 4.6 sind vorrangig alle Stoffkomponenten mit einem Dampfdruckwert oberhalb von Cadmiumdichlorid enthalten. In der Regel ist davon auszugehen, dass Jod bereits vor der Chlorierung abgetrennt wird, so dass sich hier keine Jodid-Salze bilden können. Sehr flüchtige Komponenten aus Chloriden mit Zinn, Selen und Zirkonium und Spuren an Jod werden größtenteils bereits in der fraktionierten Kristallisation in Form verlassender Dampfströme abgetrennt. Diese flüchtigen Chloride sind durch die linke blaue Trennlinie in Abbildung (4.6) dargestellt. Schwersiedende Chloride werden dabei durch die rechte blaue Trennlinie schematisch abgegrenzt. Zu beachten ist, dass solche Verbindungen mit geringeren Dampfdrücken als Uran(iii)chlorid bevorzugt im Kristallisator am Kristallisat anhaften können

und in der Verdampfungseinheit dann abgedampft werden. Die Chloride werden anschließend in die Salz-Destillation geleitet. Nach der Zerlegung in zwei Fraktionen in der kontinuierlichen Rektifikation bezüglich der Salz-Destillationen werden die getrennten Fraktionen in der jeweiligen diskontinuierlichen Rektifikationskolonne in ihre enthaltenden Chloride aufgetrennt. Generell sollten zu Wartungszwecken alle Kolonnen so gebaut sein, dass die Innenbereiche stark erhitzt werden können, so dass sich mögliche Ablagerungen aufschmelzen und entfernen lassen.

Rektifikationseinheiten im diskontinuierlichen Betrieb werden verwendet, um die Feintrennung mit hohen Trennanforderungen im ppm-Bereich zu ermöglichen. Da die Massenströme relativ gering sind im Vergleich zur chemischen Industrie, ist die Durchführbarkeit im diskontinuierlichen Betrieb einfach umsetzbar. Seitenstromabzüge im kontinuierlichen Betrieb ermöglichen die hohe Trenngenauigkeit jedoch nicht, und die Produktqualität ist stärkeren Schwankungen und Störungen in Massenstrom, Temperatur oder Druck unterworfen als im diskontinuierlichem Betrieb. Fraktionen die die Trenngenauigkeit nicht aufweisen, können zudem besonders einfach zurückgeführt werden. Weiterhin sind einfache Destillationskolonnen nicht ausreichend, um auf Trenngenauigkeiten weniger ppm zu gelangen, da trotz der großen Trennfaktor-Unterschiede an Hand der Dampfdruckverläufe der Produktspezifikationen die Trennleistung dieser einfachen Kolonnen nicht ausreichend ist. Der Batch-Betrieb der Rektifikationskolonne ermöglicht also bereits eine beträchtliche Erhöhung der Trenngenauigkeit gegenüber dem kontinuierlichen Betrieb. Die Trenngenauigkeit lässt sich durch die Höhe der Kolonne und ihre Einsätze einstellen und auch einfach erhöhen, da so die Durchmischung der gegenläufigen Dampf- und Flüssigkeitsströme beeinflusst werden kann. Zusätzlich vermögen Böden, Packungen und Füllkörper in der Kolonne deren Höhe pro theoretischer Trennstufe erheblich zu verringern.

Am Kopf der diskontinuierlich arbeitenden Kolonne lassen sich somit die destillierten Chloride in verschiedenen Zeitintervallen Fraktionen mit möglichst hohen Trenngenauigkeiten destillativ erhalten. Die Mischfraktionen während der Umschwenkintervalle werden zur nächsten zu bearbeitenden Ladung zurückgeführt. Ebenso können Sumpfrückstände eventuell dissoziierter, hoch-siedender Schwersiederkomponenten zu vorherigen Prozessschritten zurückgeführt werden. Zur hohen Abtrenngenauigkeit trägt wesentlich eine quantitative on-line Analyse des Stoffstroms am Kopf der Kolonne bei. Bei den hohen Betriebstemperaturen bietet es sich an, die Radioaktivität der Stoffe auszunutzen. In die Rohrwandung hinter dem Kopf können beheizte Berylliumoxidfenster eingelassen werden, sodass kein Niederschlag stattfindet, durch die austretende  $\gamma$ -Strahlung detektiert werden kann. Für zu schwach  $\gamma$ -strahlende oder stabile Nuklide kann die Röntgenfluoreszenzanalyse synergetisch genutzt werden, wobei zusammen mit der  $\gamma$ -Strahlung Röntgenfluoreszenzstrahlung detektiert wird, die durch Anregung mittels Röntgenstrahlung aus einem Kompaktelektronenlinearbeschleuniger stammt. Dadurch wird es möglich Beginn und Ende einer Fraktion präzise zu bestimmen und die intermediäre Mischfraktion umzuleiten.

Beispielhaft sind folgende Stoffkomponenten in der Betrachtung der Abwesenheit von Jodidverbindungen in folgenden Produktströmen enthalten:

- Im Abgasstrom sind folgende Komponenten enthalten:  $Cl_2$ ,  $I_2$ ,  $SnCl_4$ ,  $ZrCl_4$  und in Spuren gegebenenfalls  $SeCl_2$ .
- Im Kopf der diskontinuierlich arbeitenden Leichtsiederkolonne fallen folgende Komponenten in Reihenfolge fallender Flüchtigkeit an:  $SnCl_2$ ,  $NpCl_4$ ,  $UCl_4$  und  $CdCl_2$ . Unter Annahme, dass Palladium(ii)chlorid stabil vorliegen würde, wäre auch Palladium(ii)chlorid Bestandteil dieser Fraktion. Leider sind die Stabilitätsdaten zu diesem Bereich widersprüchlich. Jedoch legen diese Daten nahe, dass ab Erreichen des Siedepunktes, diese Verbindung zu metallischem Palladium und Chlorgas zerfällt. Auch Verbindungen wie

$U_2Cl_8$  und  $U_2Cl_{10}$  liegen bei diesen Prozessbedingungen nicht stabil vor, wie Extrapolationen mit Hilfe der Daten aus [70], [71], [71], [72], und [73] belegen. Ebenfalls sind  $UCl_5$  und  $UCl_6$  bei Temperaturen bereits unterhalb 1000 °C nach Extrapolation der Stabilitätsdaten aus [70] und [74] und [74] nicht stabil und zerfallen zum Urantetrachlorid. Auch Verbindungen wie  $Cs_2Cl_2$  sind nach [70] und [74] nicht stabil und dissoziieren bereits in der Flüssigphase zum einfachen Cäsiumchlorid.

- Im Kopf der Schwersiederkolonne für “Produkte Teil 2” nach Abbildung (4.2) werden hingegen überwiegend  $CsCl$  und  $AmCl_3$  in den ersten Zeitintervallen erhalten. In Spuren lassen sich auch  $EuCl_3$  und  $SmCl_3$  darin feststellen. Jedoch ist die Stabilität zu den Verbindungen für die verwendeten Temperaturbereiche noch nicht ausreichend untersucht worden, um sagen zu können, ob diese überhaupt bei diesen Temperaturen auftreten können. Weiterhin folgen zu wesentlich späteren Zeiten die Produktfraktionen zu  $UCl_3$ ,  $NpCl_3$ ,  $PuCl_3$ . Es ist davon auszugehen, dass nur geringe Mengen an  $SmCl_2$ ,  $BaCl_2$  und  $SrCl_2$ -Produktfraktionen vorliegen.

Zu beachten ist, dass für ein Metallchlorid der Form  $MCl_n$  mit steigendem Chlorierungsgrad  $n$  auch der Siedepunkt erheblich verringert wird. Dieser Effekt tritt durch die sterische Ladungsabschirmung der Kationen mittels der entsprechenden Chlorid-Anionen auf. Im Gegensatz dazu wird mit gleichem Chlorierungsgrad, aber bei einem anderen Metallkation höherer Ordnungszahl der Siedepunkt zunehmen. Hierzu ist der Einfluss der Ordnungszahl des Kations auf den Siedepunkt der  $MCl_n$ -Verbindung verglichen zum Chlorierungsgrad schwächer ausgeprägt.

#### Kristallisation

In der Kristallisation werden die metallischen und keramischen Verunreinigungen auskristallisiert. Hierzu ist anzunehmen, dass die metallischen und keramischen Bestandteile bereits größten Teils suspendiert in der Schmelze vorliegen und nur ein sehr geringer Anteil tatsächlich bei diesen Temperaturen in gelöster Form vorliegt. Damit lässt sich eine kontinuierlich fraktionierte Kristallisation anwenden. Diese Kristallisation ist funktionstechnisch analog der kontinuierlichen Rektifikation mit theoretischen Stufen und im Gegenstromprinzip aufzufassen. Kristallisator und Aufschmelzer übernehmen die Rolle der im Vergleich existierenden Verdampfer und Kondensator der kontinuierlichen Rektifikationskolonne. Im Anschluss werden die Feststoffanteile in einer einfachen Kristallisation ausgesiebt. Feststoffe die in dem Phasentrenner anfallen, können einfach durch eine einfache Kristallisationsstufe abgetrennt werden. Beide Feststoffströme sind noch mit Metallsalzen verunreinigt, welche in einer sehr einfachen Chlorid-Verdampfungseinheit abgedampft werden.

#### 4.2.4 Zirkalloy-Recycling

Bislang werden die aus den WAAs kommenden Hüllrohrabschnitte kompaktiert und ebenfalls zur geologischen Endlagerung verpackt [75]. Es gibt auch hier Entwicklungen, das Material, das ~25% der Abfallmasse ausmacht, zu rezyklieren [76], um die endzulagernden Mengen zu verkleinern. Die Verfahren greifen in verschiedene Head-end-Prozesse ein und führen des Zirkalloy einem Verfahren zu, was dem Gewinnungsverfahren von Zirkonium aus Erzen entspricht, welches hauptsächlich das Kroll-Verfahren für Zirkoniumerze ist, also auch eine Chloriddestillation mit vorheriger Oxidation der Legierung mit Chlor beinhaltet. Andere Legierungsbestandteile, sowie trotz Vorreinigung noch vorhandene Spuren der Brennstoffkeramik, fallen während der Destillation als Chloride oder als Sumpf an, und werden dem weiteren Abfallbehandlungsprozess zugeführt, was zumeist Endlagerung bedeutet. Desweiteren enthält das Hüllrohrmaterial ungefähr die Hälfte der Tritiummenge [77], welches im Abgasstrom behandelt werden muss.



Insofern fügt sich diese Vorgehensweise sehr gut in das hiesige Verfahrensschema ein. Analog zum Redoxreaktor wird das pulverisierte Legierungsmaterial im Brenner in einer Staubflamme mit Chlorgas oxidiert. Zufuhr einer elektrischen Entladung ist hier nicht erforderlich, da die Metalle leicht mit Chlor reagieren. So kann auch die Prozesstemperatur niedriger gehalten werden. Ebenso arbeitet die anschließende Destillation bei deutlich niedrigeren Temperaturen. Daher kann erwartet werden, dass auch Chloride von Legierungsbestandteilen mit niedrigerer Bindungsenergie stabil bleiben, wie etwa Niob, was Bestandteil mancher Hüllrohre ist. Der aus dem Brenner kommende Strom wird zu einer siedenden Flüssigkeit gekühlt, wo im ersten Schritt feste Bestandteile und Gase abgetrennt werden. Die festen Rückstände werden dem Hauptprozess erneut zugeführt. Da in der Brennelementezerlegungsanlage eine kontaminierte Zirkalloyschicht abgetragen wurde, ist hier mit keinem weiteren Brennstoffkeramikmaterial mehr zu rechnen, was aufgrund der Rückführung allerdings unproblematisch wäre. Dadurch entsteht ein weiterer Freiheitsgrad bei der Festlegung der abzutragenden Schichtdicke. Das Abgas geht, auch das Tritium beinhaltend, in die allgemeine Abgasbehandlung. Die in der Destillationskolonne abgetrennten Legierungsbestandteile werden der Nachkonditionierung und dem Wertstoffrecycling zugeführt.

#### 4.2.5 Abgasbehandlung

Bei jedem Wiederaufbereitungsverfahren entsteht ein Strom gasförmiger und leicht flüchtiger Stoffe, vor allem beim Öffnen der Brennstabrohre und der Zersetzung / Auflösung der Brennstoffpellets. Dort werden die Gase Krypton, Xenon, sowie Tritium und das leicht flüchtige Jod freigesetzt. Hinzu kommen je nach Prozesstemperatur weitere leicht flüchtige Stoffe. Diese gelangen in die Atmosphäre des Prozesssystems und müssen daraus wieder entfernt werden. Dazu werden verschiedene Methoden eingesetzt; traditionell in der Chemie verschiedene Absorbersubstanzen, die diese flüchtigen Stoffe physikalisch (Adsorption) oder chemisch (Absorption) binden, dann jedoch regeneriert oder ausgetauscht werden müssen. Allerdings wird auch die industrielle Kryodestillation analog zur Luftzerlegung verwendet [78] [79] [80], bspw. in der Idaho Chemical Processing Plant.

In die Abgasbehandlung gelangen die Abgasströme aller anderen Prozessschritte. Zu den zuvor genannten Stoffen aus den Brennelementen und dem Atmosphärgas Argon kommen  $\text{CO}_2$  und Chlor aus den Brennern sowie die leicht flüchtigen Chloride, welche in der Pyrodestillation aufgrund der hohen Temperaturen nicht kondensiert werden können. In den Brennern fällt Tritium in Form von Chlorwasserstoff, also  $\text{TCl}$  an. Entsprechend dem Designprinzip Hilfsstoffe zu vermeiden, soll die weitere Auftrennung ebenfalls nur mittels Destillation erfolgen.

Nach der Vorkühlung mittels Wärmetauscher erfolgt schrittweise Druckerhöhung durch Verdichtung. In einer ersten Kolonne werden die gasförmigen von den leicht flüchtigen Stoffen abgetrennt. Die Auftrennung der leicht flüchtigen Stoffe erfolgt in einer weiteren Kolonne. Der Druck wird dabei soweit erhöht, dass insbesondere Jod, was unter Normaldruck sublimiert, als Flüssigkeit abgetrennt werden kann. Die Auftrennung der gasförmigen Stoffe erfolgt nun mittels Kryodestillation analog dem Linde-Verfahren. Dazu wird das Gas komprimiert, vorgekühlt und mittels des Joule-Thomson-Effekts durch Expansion und Rückkühlung zur Verflüssigung gebracht. Die Flüssigkeit wird in der Destillationskolonne aufgetrennt. Dabei wird der Druck innerhalb der Kolonne so hoch gehalten, dass  $\text{CO}_2$  im flüssigen Zustand bleibt und abgezogen werden kann. Mit einem Siedepunkt von  $-85^\circ\text{C}$  fällt auch Chlorwasserstoff hier als Produkt an, und das Tritium kann so geborgen werden.

#### 4.2.6 Nachkonditionierung

In der Nachkonditionierung werden die abgetrennten Stoffe für die weitere Verwendung (Recycling, Lagerung) bearbeitet. Die vorherigen Trennprozessschritte ergeben hochreine Stoffe bzgl. der Elemente. Diese lassen sich in folgende Kategorien einteilen, die jeweils eine unterschiedliche Nachbehandlung erfordern können.

1. **Stoffe unterhalb der Freigrenze.** Diese Stoffe gelten als nicht mehr gefährdend und können anderen Zwecken zugeführt werden. Eine besondere Behandlung über Verpackung hinaus ist nicht erforderlich. Hierzu gehören bspw. Ruthenium und Rhodium, sowie das übrige Xenon aus den Brennelementen.
2. **Radioaktive Stoffe mit vernachlässigbarer Wärmeentwicklung.** Diese besitzen zudem sehr lange Halbwertszeiten und kaum signifikante Radiotoxizität. Ihr Mengenanteil ist gering. Die Verpackung stellt daher keine besonderen Ansprüche.
3. **Radioaktive Stoffe mit signifikanter Wärmeentwicklung.** Diese bedürfen der Abschirmung und Kühlung, was eine speziellere Verpackung erfordert. Hier gibt es zwei Subkategorien:
  - a) **Spaltprodukte.** Diese liefern den dominanten Anteil der Wärmeentwicklung der bestrahlten Brennelemente in den ersten Dekaden, hier vor allem Cs-137 und Sr-90 mit Halbwertszeiten von  $\leq 30$  Jahren. Nach einigen hundert Jahren sind diese bezüglich ihrer radiobiologischen Wirkung auf das Niveau der entsprechenden geförderten Natururanmenge abgeklungen und sind somit Gegenstand einer Zwischenlagerung.
  - b) **Aktinoiden.** Die transurane Aktinoiden haben Halbwertszeiten von einigen 10 – 1000000 Jahren. Sie sind Beginn einer  $\beta$ -Zerfallsreihe mit häufig kurzlebigen Mitgliedern und steuern nach über 100 Jahren Abklingzeit den größten Anteil einer lang anhaltenden Wärmeproduktion der bestrahlten Brennelemente bei. Ihre Abklingzeit beträgt  $\sim 300000$  Jahre, womit sie den geologisch endzulagernden Abfall bilden. Die optimale Behandlungsmethode ist die Transmutation im Reaktor zu Spaltprodukten unter Energieabgabe. Sollen sie endgelagert werden, müssen sie sachgemäß verpackt werden.

Die Konditionierung der wärmeentwickelnden Spaltprodukte zur Zwischenlagerung erfolgt, indem ausgehend von den reinen Metallchloriden die Spaltprodukte durch Elektrolyse an Metallkathoden (z.B. Edelstahl) abgeschieden werden. Die Menge der Abscheidung vor Kathodenwechsel ergibt sich aus der Notwendigkeit der passiven Wärmeabfuhr. Die entnommene Kathode kann in einem weiteren Elektrolysebad aus Titanchlorid zur Kapselung mit einer Titanschicht überzogen werden. Diese Kapseln werden in Riffelrohre (d.h. Rohre mit ringförmigen axialen Kühlblechen) aus Stahl gefüllt zusammen mit Aluminiumpulver als Wärmepuffer- und Leitmaterial. Die Riffelrohre können dann im Zwischenlager durch den Kamineffekt mit Luft passiv gekühlt werden. Werden die Riffelrohre getrennt nach chemischen Elementen befüllt, kann das Zwischenlager nach Erreichen der jeweiligen Abklingzeit schrittweise geräumt werden.

Der in ein geologisches Endlager zu verbringende, wärmeentwickelnde, transurane Abfall kann vorbereitet werden, indem die Aktinoidchloride zur weiteren Inertisierung mit reinem Sauerstoff verbrannt werden. Durch die höhere Bindungsenthalpie der Oxide verdrängt der Sauerstoff das Chlor, welches als Chlorgas übrig bleibt. Das Metalloxidpulver kann sodann in Glaskokillen eingegossen werden.

Wenn die Lagerung der wärmeentwickelnden Spaltprodukte ebenfalls in einem Bergwerk erfolgen soll, können sie ebenso wie die Transurane behandelt werden.

# 5 Destillation und Rektifikation

Destillative Trennverfahren benötigen für nicht azeotrope Gemische keine Zusatzstoffe. Während des Verdampfens reichern sich flüchtigere Komponenten im Dampfstrom an, wobei weniger flüchtige Komponenten im Flüssigstrom verbleiben. Die kondensierten Dampfströme sind die gereinigten Produktströme. Diese sind oft von unzureichender Qualität, da die Trennwirkung durch das thermodynamische Gleichgewicht zwischen Dampf und Flüssigkeit begrenzt ist. Deshalb wird in der chemischen Verfahrenstechnik die effektivere Rektifikation betrieben, eine geschickte Kreuzstromverschaltung mehrerer Destillationseinheiten. Hierzu muss jedoch ein Teil des erhaltenen Produktstromes zurückgeführt werden.

Am Rektifikationskolonnenkopf wird dazu ein Teil des im Kondensator erhaltenden Produkts zurückgeführt. Um das Gegenstromprinzip zum Funktionieren der Rektifikation sicherzustellen, muss hierzu das entsprechende Rücklaufverhältnis  $v$  größer als das sich aus dem thermodynamischen Gleichgewicht zwischen Dampf und Flüssigkeit ergebende Minimum  $v_{\min}$  gewählt werden. Ferner wird für die Dimensionierung solcher Apparate verständlich, dass eine Auslegung der Kolonne maßgeblich von dem Rücklaufverhältnis  $v$  abhängt. Die Bestimmung des realen Rücklaufverhältnisses kann leider nur sehr grob durch heuristische Multiplikatoren ermittelt werden.

Anfallende Leichtsiederkomponenten sammeln sich damit auf dem Weg zum Kolonnenkopf in der Dampfphase an, während Schwertsiederkomponenten in die Flüssigkeit wandern und die Kolonne herunterfließen. Keine destillative Auftrennung ist für Gemische möglich, die in der Flüssig- und Dampfphase dieselbe Zusammensetzung aufweisen, sogenannte azeotrope Gemische. Azeotrope unterteilen die Stoffzusammensetzung in unüberbrückbare Bereiche mit unterschiedlichem, wenn auch jeweils gewöhnlichem Trennverhalten. Über solche Begrenzungen kann keine Destillation beziehungsweise Rektifikation erfolgreich betrieben werden.

Der Kondensator am Kopf der Kolonne kann als Totalkondensator (alles wird kondensiert) oder als Partial- beziehungsweise Teilkondensator (ein Teil des Dampfstromes wird dampfförmig abgezogen und nicht kondensiert) betrieben werden. Auch im Sumpf, am Boden der Kolonne, muss ein Teilstrom wieder zurückgeführt werden, welcher dann mittels Verdampfer wieder dampfförmig in die Kolonne gespeist wird. In der kontinuierlichen Fahrweise arbeiten Kondensator und Verdampfer kontinuierlich, und es werden jeweils kontinuierlich Feedströme in die Kolonne eingespeist. Falls die Produkthanforderungen der abzutrennenden Zwischenkomponenten nicht allzu hoch sind, genügt oftmals ein Abzug aus der Kolonne in Form von Seitenströmen/-abzügen. Im diskontinuierlichen Betrieb existiert ein Vorlagebehälter anstelle eines konstanten festen Feedstroms in die Kolonne, der sich häufig am Verdampfer im unteren Teil der Kolonne befindet. In diesem Fall erfolgt in bestimmten Zeitintervall(en) der Produktabzug am Kolonnenkopf. Seitenstromabzüge existieren im diskontinuierlichen Betrieb in der Regel nicht.

## 5.1 Grundkonzept zum destillativen Trennverfahren

In Abschnitt 4.2.3 wurden bereits einige grundsätzliche Überlegungen zu den destillativen Trennverfahren erläutert, z.B. die Auftrennung in vier Fraktionen, die sich aus den Dampfdruckunterschieden ergibt. Zur Vereinfachung der Simulation werden einfache kontinuierliche

Rektifikationsverfahren ausgewählt, um unter Annahme eines azeotropfreien Gemisches mögliche Trennleistungen abschätzen zu können, sowie um Richtwerte als Näherung für die Dimensionierung der entsprechenden Kolonne(n) zu erhalten.

### 5.1.1 Grundlagen zur Modellierung und Simulation

In der Modellierung und Simulation von Rektifikationskolonnen kommen bis heute praktisch ausschließlich Stufenmodelle zum Einsatz [81]. Dabei ermittelt man von der Idee der Anwendung von Böden ausgehend zunächst eine sogenannte theoretische Trennstufe, in welcher die Flüssigkeits-Dampf-Kontaktierung und damit die Stofftrennung unabhängig von der Realisierung der Kolonneneinbauten erfolgen soll. Innerhalb jeder Stufe werden die Modellgleichungen aus Massen- und Energiebilanz, Stoff- und Wärmetransport, sowie thermodynamischen Gleichgewichten gelöst [81]. Die Verwendung von möglichst realistischen CFD-Modellen ist im Rahmen der Komplexität bis heute äußerst schwierig und erfordert zudem eine immense Menge an nötigen Elementen zur Berücksichtigung möglichst aller auftretender physikalischer Phänomene und Eigenschaften der Kolonne, siehe [82] und [83]. Daher werden in aller Regel zur Simulation der Rektifikation keine CFD-Modelle eingesetzt. Zur Simulation eines zu trennenden mehrkomponentigen Stoffgemischs gilt, dass hierzu ein gewisser Entwicklungs- und Optimierungsprozess durchlaufen werden muss. Dazu sollten zu Beginn die Modellierungs- beziehungsweise Simulationstiefe und die Systemgrenzen festgelegt werden [84]. Die Tabellen 5.1, 5.2 und 5.3 geben die benötigten Stoffdatenklassen zur Simulation an.

Gleichgewichtsstufe	Nicht-GGW-Stufe	CFD-Modell
Physikalische Eigenschaften	Physikalische Eigenschaften	Physikalische Eigenschaften
Thermodynamische Eigenschaften	Thermodynamische Eigenschaften	Thermodynamische Eigenschaften
	Stofftransporteigenschaften	Stofftransporteigenschaften
		Wärmetransporteigenschaften
		Turbulenz Modelle

Tabelle 5.1: Liste benötigter systemabhängiger Modellparameter

Gleichgewichtsstufe	Nicht-Gleichgewichtsstufe
Daten zu Flüssig-/Dampfgleichgewichten	Daten zu Flüssig-/Dampfgleichgewichten
Daten zur Enthalpiebestimmung	Daten zur Enthalpiebestimmung
Daten für mehrparametrische Zustandsgleichungen	Daten für mehrparametrische Zustandsgleichungen
	Fluid- und Stofftransporteigenschaften
	Thermische Eigenschaften
	Reibungskoeffizienten
	Geometrieangaben zum Grenzflächengebiet

Tabelle 5.2: Liste benötigter (systemabhängiger) physikalischer Daten für Stufenmodelle

In der simulativen Anwendung von Gleichgewichtsstufenmodellen werden zunächst Trennbarkeit und Dimensionierung der Rektifikationskolonne grob abgeschätzt, indem nach Kaskadenmodell je Trennung eines Stoffes eine kontinuierliche Rektifikationskolonne mit einem

Gleichgewichtsstufe	Nicht-GGW-Stufe	CFD-Modell
Betriebsregion	Betriebsregion	Betriebsregion
Druckverlust	Druckverlust	Druckverlust
Wirkungsgerade und HETP-Werte	Stoffübergang l/v	Stoffübergang l/v
Flüssig-Hold-Up	Flüssig-Hold-Up	Flüssig-Hold-Up
	Verweilzeitverteilung	Widerstandskoeffizienten
		Wechselwirkungen*

Tabelle 5.3: Einbauten-abhängige Modellparameter

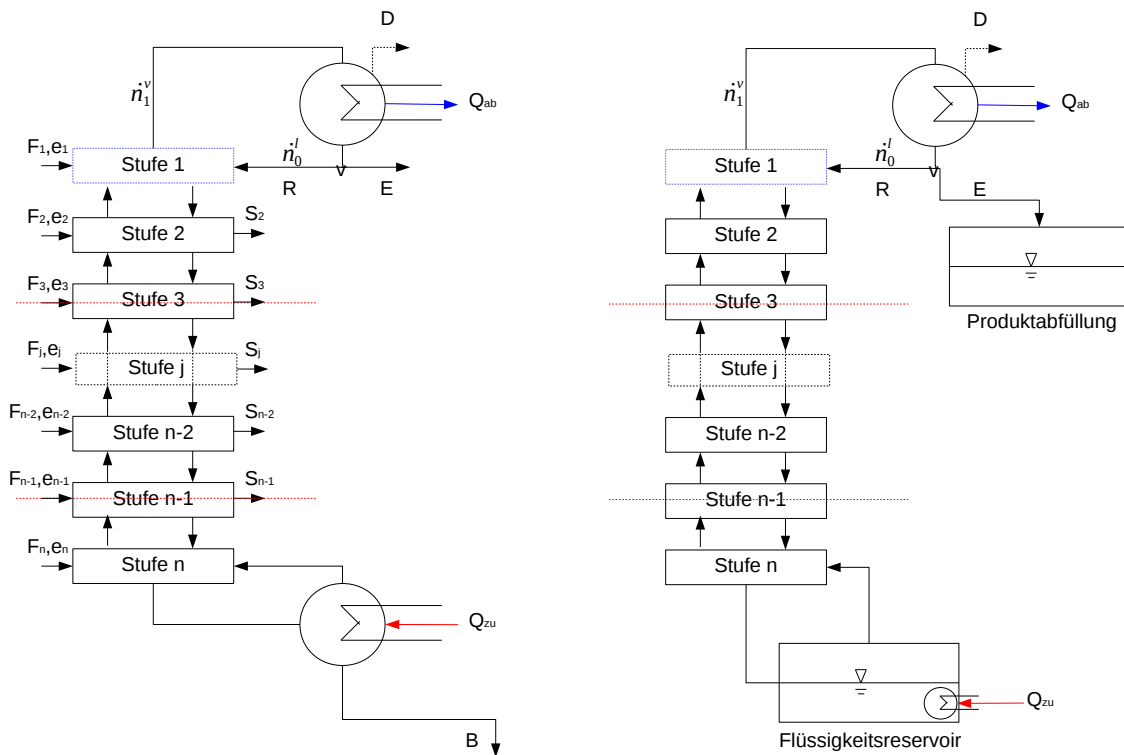


Abbildung 5.1: Stufenmodell für kontinuierliche (links) und diskontinuierliche (rechts) Rektifikation. R ist der Rücklauf-, D der Destillat-, B der Sumpf- und E der Erzeugnis-Molenstrom.  $S_j$  und  $F_j$  ist der Seiten- bzw. Feed-Molenstrom für die Stufe  $j$ ,  $Q$  ist der Wärmestrom.  $e$  ist der thermische Feedzustand, siehe Text.

Feedstrom simuliert wird. Danach werden die gewählten Betriebsweisen detaillierter simuliert, zu denen grundlegend der kontinuierliche Betrieb und die diskontinuierliche Verfahrensweise gehören, die in Abbildung (5.1) wiedergegeben werden.

Da in diesem Projekt praktisch ausschließlich mit Gleichgewichtsstufenmodellen gearbeitet wird, erfolgen nun wichtige Erläuterungen zur Anwendung solcher Simulationsmodelle. In jeder Rektifikation ist es unabdingbar wichtig einen Teil des Erzeugnisproduktes wieder in die Kolonne zurückzuführen. Zur Bestimmung des entsprechenden Rücklaufverhältnisses  $v$  mit  $v_{min} < v < \infty$  werden nach Möglichkeit zunächst grobe Abschätzungen, sogenannte Short-Cut-Methoden, eingesetzt. Desweiteren wird geprüft, ob das Verfahren mit einem minimalen Rücklaufverhältnis von 1 erfolgen kann. Abbildung 5.1 zeigt beispielhaft die Umsetzung des Stufenmodells im Allgemeinen. Zur Lösung des Gleichgewichtsstufenmodells werden je Stufe sukzessiv beginnend ab der ersten Stufe die Massen und Energiebilanzgleichungen sowie thermodynamischen Gleichgewichtsbeziehungen gelöst. Die Lösungen der vorherigen Stufe werden in die Gleichungen der nächsten Stufe eingesetzt, bis mit den Sumpfspezifikationsvorgaben die letzte Stufe erreicht wird. Innerhalb einer Stufe liegt vollständige Durchmischung vor. Danach können die Verdampfer- und Kondensatorleistungen sowie die sich daraus ergebenden Kühlmittel und Heizströme berechnet werden, sofern die entsprechenden Stoffdaten der Kühl- und Heizmedien bekannt sind.

Für Mehrkomponentengemische ist es zunächst sinnvoll, die Trennbarkeit und die Dimensionierung der Rektifikationskolonne grob abzuschätzen, indem nach Kaskadenmodellierung hintereinandergeschalteter Kolonnen je Trennung eines Stoffes eine kontinuierliche Rektifikationskolonne mit einem Feedstrom simuliert wird, wie in Abschnitt 5.4, insbesondere Abbildung 5.4, näher erläutert wird. Aus der Kaskadierung ergeben sich in erster Näherung Informationen darüber, auf welcher Kolonnenstufe die Feed- und Seitenströme im kontinuierlichen Prinzip jeweils positioniert werden müssen, siehe rote Markierungen in Abbildung 5.1

Im kontinuierlichen Betrieb sind die Feedströme zu modellieren. Da der Stoffmengenanteil der Leichtsieder in der Flüssigkeit mit steigender Stufenzahl zunehmen muss, existiert ein Mischungspunkt, an dem günstigerweise der flüssige Anteil des Feedstromes zugegeben werden sollte. Dieser befindet sich dort, wo der Stoffmengenanteil der Flüssigphase innerhalb der Stufe zum ersten mal geringer ist als im Feedstrom. Die Zuführung der dampfförmigen Feedstromkomponenten erfolgt hingegen bei Überschreitung des Dampfphasen-Stoffmengenanteils der. In analoger Weise mit umgekehrten Vorzeichen werden Seitenströme modelliert. Zusätzlich muss für die Feedströme am Mischungspunkt die Energiebilanz gelten. Dazu muss der thermische Zustand des Feedstromes definiert werden, der durch den Zulauffaktor  $e$  charakterisiert wird. Für diesen gilt nach [81]:

- $e > 1$ : Feed ist flüssig unterkühlt
- $e = 1$ : Feed ist flüssig siedend
- $0 < e < 1$ : Feed ist Nassdampf
- $e = 0$ : Feed ist Sattdampf
- $e < 0$ : Feed ist überhitzt dampfförmig.

Dieser Faktor bestimmt somit, ob der Feed bei gegebener Feedtemperatur einen Dampf- oder Flüssiganteil besitzt und im welchem thermischen Zustand dieser vorliegt. In der Regel wird mit  $e = 1$  der Feed flüssig-siedend zugeführt, was gängiger Praxis entspricht. Siehe auch Abschnitt 5.4.3.

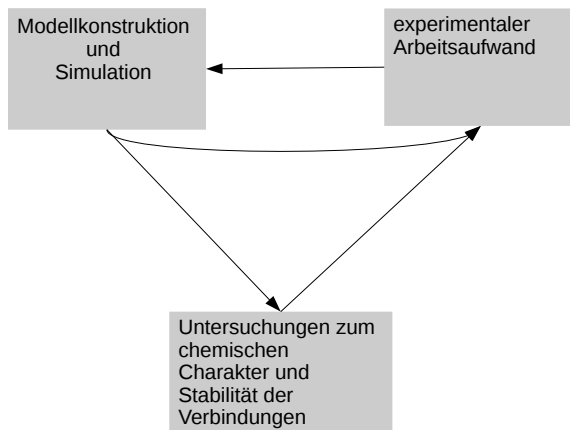
Im diskontinuierlichen Betrieb tauchen keine Zulauffaktoren auf, sondern es muss lediglich der thermische Anfangszustand (als Startwert) definiert werden. Der in Abbildung 5.1 rechts

dargestellte diskontinuierliche Betrieb stellt den hierfür verfahrenstechnisch häufigsten Fall dar. Die Feedströme der kontinuierlichen Rektifikation werden hier durch vorgelegte Reservoirs ersetzt, in denen der Feedeinsatz vorgelegt wird, und die vorgelegte Flüssigkeit wird diskontinuierlich verdampft. Die Seitenabzüge werden durch zeitlich aufeinanderfolgende Produktabzüge ersetzt, indem der Produktabfüllbehälter gewechselt wird, sobald der Konzentrationsbereich eines Stoffes verlassen wird und/oder die Produktspezifikation nicht mehr erfüllt wird. Während bei kontinuierlicher Rektifikation die Produktspezifikationen der N-1 Seitenströme aus den Ergebnissen der Kolonnen-Kaskadenmodellierung folgt, wird dies im diskontinuierlichen Betrieb durch die Konzentrationsbereiche festgelegt. Die fehlende Implementierung der Feed- und Seitenströme vereinfacht einerseits die Modellierung der diskontinuierlichen Gleichgewichtsstufe, andererseits werden die Gleichungen nun zeitabhängig, so dass Differentialgleichungen für jede Stufe zu lösen sind. Hierzu müssen geeignete Anfangsbedingungen festgelegt werden, die insbesondere vom (thermischen) Anfangszustand des Feedeinsatzes im Flüssigreservoir abhängig sind. Im diskontinuierlichen Betrieb muss außerdem die Produktkonzentration im Produktabfüllbehälter durch zeitliche Mittelung des Konzentrationsverlaufes des Erzeugnisabzuges ermittelt werden. Wird ein Konzentrationsbereich verlassen, muss das Abfüllen in einen neuen Behälter simuliert werden. Dazu werden die Bedingungen auf den Startwert, d.h. auf den Beginn der Mittelung, zurückgesetzt und die vorherigen Informationen gespeichert. Damit sind alle Rahmen- und Randbedingungen für die Simulation der in Abbildung 5.1 dargestellten Trennprozesse festgelegt und implementiert.

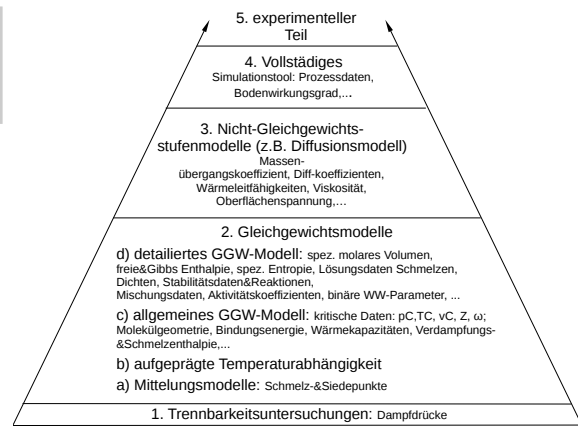
### 5.1.2 Generelle Handhabung der Arbeitsplanung

Mit bekannten Stoffdaten, abgesehen weniger fehlernder Stoffdaten lässt sich das folgende generelle Arbeitsschema in diesem Abschnitt abarbeiten. In dem Fall der vorliegenden Komponenten zur Salz-Destillation ist es sinnvoller direkt experimentelle Untersuchungen nach den Abschätzbarkeitsrechnungen und Simulationen dieser Studie zur Rektifikation und Kristallisation zu tätigen. Damit ließen sich unter Umständen auch die Mischungseigenschaften bestimmen. Denn auf Grund der schlechten Verfügbarkeit der Stoffdaten sind Modelle mit erheblichen Modelleinschränkungen und Vereinfachungen zu verwenden. Abbildung 5.2b stellt ausgehend von einfachsten Trennbarkeitsuntersuchungen mit zunehmender Verfügbarkeit von Stoffdaten die Modellebene dar, in der noch zuverlässige Simulationsergebnisse möglich sind. Danach müssen einige Stoffdaten, die für die nachfolgende Simulation fehlen, mit experimentellen Aufwand in Folgeprojekten nachgemessen werden. Zudem muss geprüft werden, ob die Verbindungen stabil sind, und der chemische Charakter der Verbindungen innerhalb der Mischung muss mit Hilfe der kommerziellen Software HSC-Chemistry [85] in der Kolonne simuliert werden. Demnach soll in Folgeprojekten zu den nächsten Modellebenen einem nach Abbildung 5.2a zyklischen Arbeitsprozess nachgegangen werden. Damit steigert sich schrittweise der Erkenntnisstand, und Fehlschlüssen wird durch wiederholende Überprüfung der aktuellsten Ergebnisse vorgebeugt.

Bereits für zeotrope Stoffgemische müssen zur Enthalpiebestimmung der Gasphase reale Zustandsgleichungen zur Ermittlung der "Departure Functions" aufstellbar sein, die die Kenntnis der kritischen Daten oder wenigstens des Tripelpunktes eines jeden enthaltenden Stoffes voraussetzen. Ideale Gase können nicht verwendet werden, da diese nicht kondensieren können. Es folgt, dass in den Gleichgewichtsstufenmodellen nach einer einfachen, erfolgreichen Machbarkeitsstudie zur Trennbarkeit zunächst unter vorgegebenen aufgeprägten Temperaturprofilen oder mit gemittelten konstanten Temperaturen simuliert wird, wobei die Energiebilanz vernachlässigt werden kann. Dies geschieht in den Modellen 2a) und 2b). Danach müssen die unbekanntes oder widersprüchlichen kritischen Daten beschafft werden, so dass die Simulationsmodelle 2c) und 2d) implementiert werden können. Erst jetzt sind Simulationen zu Nicht-Gleichgewichtsstufenmodellen möglich. Im Rahmen dieses Projektes wird im Wesentlichen die

**Arbeitszyklus**

(a) Arbeitszyklus



(b) Simulationstiefe

Abbildung 5.2: Simulative Arbeiten zur Rektifikation

Machbarkeitsstudie zur Auftrennbarkeit nach Modell 1 erfolgen. Simulationen nach Modelltypen 2a) und 2b) werden auf Grund mangelnder und widersprüchlicher Stoffdaten nur begrenzt durchgeführt.

Einige Tätigkeitsfelder können nach [86] definiert werden und sind in chronologischen Ablaufplänen integriert. Ein allgemeingültiger detaillierter und chronologischer Ablaufplan von der Prozessidee bis zum Bau einer Test- oder Pilotanlage kann wie folgt formuliert werden:

1. Trennproblem definieren (inklusive bekannter Randbedingungen) und Produktspezifikationen festlegen [86].
2. Stoffdatenrecherche: Möglichst aus der Literatur experimentell gemessene Daten statt rechnerisch ermittelte Näherungsberechnungen beschaffen.
3. Erreichbare Simulationstiefe in Abhängigkeit der Verfügbarkeit der Stoffdaten für Basisimulationen nach Abbildung 5.2 mit folgenden Schritten durchführen:
  - a) Auftrennbarkeit des Stoffgemisches an Hand von Dampfdrücken und Trennfaktoren abschätzen (Modellstufe 1).
  - b) Erstes Trennkonzept und Kolonnensequenzierung aufstellen (Modellstufe 1, 2a, 2b).
  - c) Dimensionierung abschätzen, z.B. aus Anzahl theoretischer Stufen für die Rektifikation (Modell 2a, 2b, 2c).
  - d) Kolonnendesigns festlegen und Kolonnen für ideal und real zu trennende Stoffgemische detaillierter auslegen (Modell 2c, 2d, 3).
  - e) Vollständige Prozesssimulation an Hand des durch festgelegte Kolonnendesigns erstellten Verfahrensfießbildes durchführen (Modell 4).
4. Fehlende Stoffdaten experimentell ergänzen, Qualität der Stoffdaten überprüfen sowie ausgelassene Basisimulation aus Abbildung 5.2 nachholen.
5. Simulationsergebnisse an Hand neuer Stoffdatenlage aktualisieren.
6. Detaillierte Prozessanalyse mittels Kombination von Simulationen und experimentellen Ergebnissen unter Berücksichtigung des realen Stofftransportes und der Fluidynamik durchführen.



7. Auslegung optimieren und Wärmeübertrager in Abhängigkeit von Wärmeintegration dimensionieren.
8. Nachbau einzelner Kolonnen im Labormaßstab oder Aufbau einer Minianlage (reale Anlage im Scale-down-Modus mit noch geringen Produktströmen).
9. An Hand detaillierter, dynamischer Simulationen und mit Hilfe von Tests der Kolonnen nachbauten aus dem vorherigen Punkt die Mess-, Steuer- und Regeltechnik auslegen und integrieren.
10. Test- oder Pilotanlage konstruieren.

Im Rahmen dieser Studie sind keinerlei Labortätigkeiten durchführbar, so dass fehlende Stoffdaten nicht bestimmt und vorhandene nicht überprüft werden können. In Abhängigkeit der Simulationstiefe müssen auf Grund dieses Mangels für das Gleichgewichtsstufenmodell daher folgende gravierende Vereinfachungen vorgenommen werden.

1. Zur Beschreibung wird vereinfacht von nicht-azeotropen Gemischen ausgegangen, das heißt jenen Mischungen, in denen keine Stofftrennungslimitierungen existieren. Man spricht daher von einem Siedelinsverhalten, betrachtet man die Kombination binärer Komponenten innerhalb eines binären T-xy-Diagramms. Für alle Simulationen wird stark vereinfacht zur Beschreibung ausschließlich das Raoultgesetz der Form  $x_k p_{0,k}^{lv} = y_k p$  verwendet ( $x, y$  = Stoffmengenanteile,  $k$  = Stoffkomponente,  $p$  = Druck,  $0$  = Reinstoff,  $lv$  = Übergang flüssig  $\rightarrow$  dampf). Der Gesamtdruck ergibt sich durch  $p = \sum_i x_i p_{0,i}^{lv}$ .
2. Die Grundgleichungen aus Massenbilanz und Energiebilanz sind durch die thermodynamische Gleichgewichtsbeziehung miteinander gekoppelt. Eine sehr große Einschränkung des Modells ergibt sich dadurch, dass der Trennprozess temperaturgemittelt statt temperaturabhängig betrachtet wird. In diesem Fall entfallen zahlreiche Entkopplungen und die entsprechende Energiebilanzgleichung. Auf Grund der wenigen und oftmals widersprüchlichen Angaben kritischer Daten führt eine Beachtung der Temperaturabhängigkeit auch nicht zu aussagekräftigeren Resultaten. Bereits innerhalb von Zustandsgleichungen realer Gase kommt es durch die großen Abweichungen der entsprechenden kritischen Daten zur Bestimmung der Enthalpie der Gasphase mittels "Departure Functions" bereits zu sehr großen Abweichungen. In der Realität ist auf dem kleinen Bereich innerhalb einer Stufe jedoch bei Weitem noch kein Gleichgewicht erreicht.
3. Bodenwirkungsgrade sind nicht bekannt und konnten somit auch nicht in die Berechnung einbezogen werden. Für jede Trennstufe wird somit der Gleichgewichtszustand angenommen.
4. Temperaturabhängige Diffusionskoeffizienten stehen hauptsächlich nur für LiCl-KCl-Stoffsysteme zur Verfügung. Für Diffusionsmodelle weichen die Angaben in der Literatur so stark voneinander ab, dass Diffusionskoeffizienten für zahlreiche Stoffe sowie Stoffübergangswerte je nach Quelle sich sogar überlappen. Es kann nicht bestätigt werden, ob dieses Verhalten auch in anderen Diffusionsmedien für ein breites Temperaturspektrum gültig ist. Daher sind hierzu noch zahlreiche experimentelle Arbeiten zu vollziehen, bevor eine aussagekräftige Simulation mit Beachtung des Stoffübergangs in Nicht-Gleichgewichtsstufenmodellen durchgeführt werden kann. Ohne Betrachtung der Diffusion ist keine direkte Kopplung der Energiebilanz mit den Modellen (z.B. Arrhenius-Gleichung) möglich, so dass Stofftransport in Näherung nur durch die Gleichgewichte bestimmt wird.

5. Stofftransport und strömungsmechanische Effekte werden vereinfacht keine Rolle spielen. Oberflächeneffekte können auch nicht berücksichtigt werden. Die Gültigkeit dieser Annahme ist für kleine Massenströme, bei denen nur noch eine Benetzung der Oberfläche der Kolonneneinbauten erfolgt jeweils zu prüfen, da hiermit die Kontaktaustauschfläche zwischen Flüssigkeit und Dampf massiv verringert wird. In diesem Fall trifft auch die Annahme idealer Durchmischung nicht mehr zu.
6. Der Temperaturarbeitsbereich innerhalb der Kolonne befindet sich zwischen minimalem und maximalem Siedepunkt der Reinstoffe:
  - a) Der Temperaturverlauf der Flüssigphase einer Rektifikation von Verdampfer bis zum Kopf der Rektifikationskolonne ist streng monoton fallend. An den Feed-Mischungspunkten ändert sich zudem die Temperatur nicht, bis beide Ströme vermischt sind.
  - b) Die Flüssigkeit im Kondensator der Rektifikation wird nicht unterkühlt. Oftmals wird nur bis zum flüssig-siedenden Zustand gekühlt.
  - c) Der den Verdampfer einer Rektifikationskolonne verlassende Dampfstrom besitzt den höchsten Siedepunkt aller vorkommenden Reinstoffkomponenten. Damit wird gerade soviel Energie zugeführt, wie zur vollständigen Verdampfung der Reinstoffkomponente mit der höchsten Siedetemperatur notwendig ist.

Aus dem Gleichgewichtsmodell ergeben sich zudem für jede Stufe weitere Vereinfachungen:

1. Für das thermodynamische Gleichgewicht ist die Verwendung des Raoult'schen Gesetzes als starke Vereinfachung gerade noch legitim.
2. Die austretenden Ströme je Stufe befinden sich im thermodynamischen Gleichgewicht.
3. Die Temperatur je Stufe ist als konstant zu betrachten.
4. Dampf- und Flüssigkeitsphase sind in jeder Stufe ideal durchmischt.
5. Der Dampf befindet sich in der Zustandsform weit entfernt vom Kritischen Punkt. Für die Flüssigkeit ist dies für die verwendeten Stoffe stets erfüllt.
6. Für die Berechnung von Enthalpien sind Wärmekapazitäten verwendbar, wobei für die Dampfphase die Siedepunktserhöhung berücksichtigt wird. Insofern wird hier teilweise von idealem Gas ausgegangen.
7. Es sind stets je Gleichgewichtsstufe Molenströme bilanzierbar.
8. Es liegen keine Wärmeverluste an die Umgebung vor.
9. Strömungsmechanische Effekte werden vollständig vernachlässigt.
10. Druckverluste werden im Modell nicht direkt einbezogen.
11. Nichtideales Molekularverhalten wird nicht berücksichtigt.
12. Es werden keine Oberflächeneffekte oder Adsorptionsmechanismen an Oberflächen berücksichtigt.
13. Mischungsenthalpien sowie weitere Mischungsgrößen sind mit Hilfe der kaufmännischen Mischungsregel bestimmbar.

14. Obwohl Reaktionen und Zerfall instabiler Verbindungen in Gleichgewichtsstufenmodellen einbeziehbar wären, werden diese im Rahmen dieser Studie nicht betrachtet. Die Salzverbindungen sollen zunächst als stabile Verbindungen behandelt werden.
15. Stoffdaten mit zu schlechter Qualität oder Nichtverfügbarkeit von Dampfdrücken werden nicht in Simulationen eingebaut. Für die Simulation realer Stoffgemische werden deren Anteile zu Null gesetzt. In den meisten Fällen wird der Anteil durch Inertkomponenten ersetzt oder zum Urantetrachlorid hinzuaddiert.

Auf diese Vereinfachungen sind die Simulationsergebnisse in aller Regel beschränkt. Im Rahmen dieses Projektes ist die Trennbarkeit mittels kontinuierlicher Rektifikation untersucht worden. Nach Abbildung 5.2 sind hierzu die Simulationsmodelle 1) und teilweise 2a) und 2b) angewendet worden. Der Einfachheit halber ist die Trennbarkeit bei einer Kaskadenschaltung untersucht worden, auch wenn diese so nicht gebaut würde. Eine einfache Kaskadenschaltung bedeutet, dass je Kolonne simulativ zunächst einmal nur ein Stoff abgetrennt werden soll. Das Produkt (Sumpf oder Kopfprodukt) wird in eine neue Kolonne gegeben. Dieses Simulationsvorhaben dient dazu, zu ermitteln, wann die Stufenzahl für die Trennung welcher Komponente maximal wird und neben der Betrachtung der Dampfdrücke in den Trennbarkeitsuntersuchungen zu entscheiden, welche Stoffkomponenten unter azeotropfreien und optimalen Bedingungen bei Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts je Stufe die größten Trennbarkeitsprobleme verursachen. Erst danach ist es sinnvoll, eine kontinuierliche Rektifikation mit Seitenströmen oder eine diskontinuierliche Rektifikation unter den besagten vereinfachten Bedingungen durchzuführen. In späteren Studien sollte ferner nachgeprüft werden, wie weit entfernt die Trennung vom Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts entfernt liegt. Damit stellt das thermodynamische Gleichgewicht simulativ einen Grenzwert für Folgearbeiten in der Bestimmung der Stufenzahl mit gegebenden Rücklaufverhältniss dar. Dieser Grenzwert gilt dann auch für azeotrope Gemische, da eine der Kolonnen den selben Trennaufwand leisten muss, auch dann, wenn nur das Azeotrop abgetrennt wird. Folgerechnungen an Hand von real existierenden Vergleichsprozessen aus dem Kroll-Prozess in der Aufreinigung von  $TiCl_4$  nach [68] sollen beurteilen, wie groß die Abweichungen innerhalb der Angaben sind. Derartige Vergleiche sind zudem auch zur Verifizierung der Simulationsergebnisse für die Kaskadierungssimulation und vor allem für die diskontinuierliche Simulation von Bedeutung.

Da je theoretischer Stufe für die Simulation einer kontinuierlichen Rektifikationskolonne jeglicher Art in der Regel numerisch ein nichtlineares Gleichungssystem numerisch gelöst werden muss, werden nach der Konzeptionierung geeigneter numerischer Lösungsverfahren die Simulationsrechnungen zunächst für eine einstufige Destillation ohne Rücklaufverhältnis simuliert. Es wird angenommen, dass der Destillationsapparat bei einer gewissen konstanten Temperatur arbeitet. Zur anfänglichen Überprüfung der Simulationsergebnisse werden zunächst binäre und ternäre Gemische als Testsysteme eingesetzt, um die Leistungsfähigkeit der numerischen Lösungsverfahren zu überprüfen, bevor Simulationen an realen Stoffsystemen erfolgen. Hierzu wird zu Beginn die Trennung von Thorium(iv)chlorid von Caesiumchlorid betrachtet, da für dieses Stoffsystem aus Aktinoid- und Spaltproduktchlorid die besten Stoffdaten verfügbar sind. Die thematische Behandlung dieses Stoffgemisches ermöglicht einen einfachen Vergleich der Simulationsergebnisse mit unterschiedlichen Rechenverfahren. Im Anschluss wird das ternäre Stoffgemisch  $UCl_4-ThCl_4-CsCl$  numerisch simuliert und mit aufwändigen analytischen Rechenverfahren für ideale entkoppelte Gleichungssysteme verglichen. Sind die Ergebnisse sinnvoll, werden die Rechnungen für die Rektifikation an Gleichgewichtsstufen an Hand der Testsysteme geprüft. Weiterhin wird für die Rektifikation auch der Vergleich der Ergebnisse in [68] für die Aufreinigung von Titan(iv)chlorid vorgenommen. Erst danach werden Simulationen an real existierenden Stoffgemischen im Rahmen dieses Projektes nach Reihenfolge in Abbildung

5.2 beginnend mit Modell 2a simuliert. Auf Grund des Mangels an Stoffdaten können Technetiumchloride sowie Curium-, Berkelium- und Californiumchloride nicht mitsimuliert werden. Für die anderen Transurane und Spaltprodukte sind Simulationsmöglichkeiten daher nur nach Modell 2a und 2b möglich.

## 5.2 Kommerzielle Anwendungsbeispiele für destillative Trennverfahren von Salzschnmelzen

Bevor Simulationsergebnisse vorgestellt werden, besteht eine weitere wichtige Fragestellung dahingehend, welche bereits existierenden kommerziellen Anwendungen zu destillativen Trennverfahren von Metallsalzschnmelzen, vorrangig bezüglich Aktinoid- und Spaltprodukte bereits existieren und ob Erfahrungsberichte verfügbar sind. Hierzu existieren im Wesentlichen zwei kommerzielle Anwendungsbereiche: die Abtrennung von Spaltproduktchloriden von anderen Chloriden, Oxiden, Metallen oder sonstigen Verunreinigungen innerhalb einer Schnmelze und die destillative Aufreinigung von Titan(iv)chlorid im Kroll-Verfahren.

In den neusten Studien von [87] werden Trennbarkeitsuntersuchungen von Hafnium(iv)chlorid- und Zirkonium(iv)chlorid-Gemischen im  $LiCl - KCl$ -System trotz enger Siedebereiche mittels Rektifikation untersucht. Hierzu sind Dampfdrücke experimentell überprüft sowie Stoffdaten vervollständigt worden. Mit Hilfe der kommerziellen Software "Aspen HYSYS 8.4" sind zahlreiche detailliertere Simulationsarbeiten zur Extraktivrektifikation mit größeren Mengen von circa 25000 t/h getätigt worden. Die Simulationsergebnisse sind mit einfachen Rektifikationsverfahren verglichen worden. Nach den Ergebnissen und Schlussfolgerungen von [87] lässt sich eine Extraktivrektifikation bei einer Temperatur von circa 460 °C und einem Druck von 30 bar optimiert realisieren. Das Produkt soll einen Restbestandteil von 40 ppm an  $ZrCl_4$  bei einem Destillatstrom von circa 4000 t/h beinhalten. Sowohl Kondensator als auch Heizleistung liegen dann bei 1750 kW. Der Durchmesser der Kolonne ist in der einfachen Rektifikation deutlich kleiner mit 0,85 m, während dieser in der Extraktivrektifikation bei 2,0 m liegt. Jedoch ist die Stufenzahl in beiden Verfahren relativ hoch: bei einfacher Rektifikation 155 Stufen und in der Extraktivrektifikation bei 75 Stufen.

Eine weitere Studie von [88] befasste sich mit der destillativen Trennung der Spaltproduktchloride  $CsCl$ ,  $SrCl_2$  und  $BaCl_2$  aus  $LiCl - Li_2O$  und verunreinigten Salzschnmelzkomponenten. Experimentelle Untersuchungen mittels eines einfachen Vakuum Destillationsapparates sollten auf Grund der großen Siedepunktsunterschiede bereits zwischen  $LiCl$  und den Spaltprodukten genügen [88]. Daher konnten sowohl  $BaCl_2$  als auch  $SrCl_2$  bereits zu 97 bis 99 massen% aufgereinigt werden. Exakt die Entwicklung dieser Arbeiten beruhen auf älteren Veröffentlichungen, zum Beispiel von [89], in der destillativen Trennung von  $CeCl_3$ ,  $NdCl_3$  und  $LaCl_3$  in  $LiCl - KCl$  und Oxiden sowie reinen zurückbleibenden metallischen Komponenten und sonstigen verunreinigten Bestandteilen per Vakuumdestillation. Diese und viele weitere Arbeiten untersuchten im Wesentlichen das destillative Abtrennverhalten der Chloride aus einem Gemisch mit Reinstoffmetallen, gegebenenfalls mit Oxiden vermischt. Neuste Weiterentwicklungen sind in [90] zur Trennung von Chloriden wie  $LiCl - KCl$  von Uran oder Uran(ii)chlorid bei 923°C angegeben. Weitere ältere Veröffentlichungen auch in der Trennung von weiteren Chloriden werden hier kurz zusammengefasst:

- [91]& [92]: Nach der Thorium(iv)chlorid Herstellung aus dem Oxid mittels Reduktion von Kohlenstoff wurde eine Vakuum Destillation bei circa 1e-02 bis 1e-03 mmHg und 780°C bis 800°C angewendet, um reines Thorium(iv)chlorid zu erhalten. Nach [93] ist  $ThCl_4$  auch noch bei hohen Temperaturen stabil.
- [94]: In einem alternativen Thorium(iv)chlorid Herstellungsprozess wurde Thoriumhy-

## 5.2 Kommerzielle Anwendungsbeispiele für destillative Trennverfahren von Salzschnmelzen

drid chloriert und anschließend das Thorium(iv)chlorid in einer Vakuum Destillation bei 1000°C abgetrennt.

- [95]: Uran,  $UCl_3$ ,  $UCl_4$  wurden von Chloriden, Oxiden und anderen Bestandteilen per Vakuum-Pyrex Kammerdestillationsverfahren getrennt und das Tetrachlorid wurde durch weitere Destillationsaufreinigungen erhalten.
- [96]: Abdampfung verschiedener Chloride von Legierungen wurden hierzu untersucht.

Neuartige Destillationsapparate für Salzschnmelzen werden in [97], [98], [99], [100] und [101] unter anderem aber auch in [88] vorgestellt.

Bei Weitem industriell größere Anwendungen sind im Bereich der Titangewinnung im Kroll-Verfahren anzufinden. Hierzu wird aus dem Grundstoff Titandioxid mit geeigneten Verfahren Titantetrachlorid dargestellt, um dieses in einem reinen Metallchloridkomponenten-Ausgangsgemisch durch destillative Verfahren abtrennen zu können. Hochreines Titantetrachlorid stellt bis heute einen hohen Marktwert dar, da es für zahlreiche Produkte Anwendungen findet. Beispielsweise ließe sich durch Verbrennung von hochreinem Titantetrachlorid mit Sauerstoff hochreines Titandioxid herstellen, welches unverzichtbar für zahlreiche moderne Produkte ist. Daher sind bereits früh in den 40er Jahren Trennbarkeitsuntersuchungen zur destillativen Aufreinigung durchgeführt worden, so dass bis heute die Verfahren sehr gut untersucht und schon lange zur markttechnischen Reife herangewachsen sind, wodurch die Trennung von Metallchloriden per Rektifikation auch sehr gut beherschar ist und weltweit verbreitete Anwendungsmöglichkeiten findet, wie [102], [103], [104] und [105] erstaunlicherweise zeigen und belegen. Bereits im Jahr 1947 ist in der Arbeit von [68] schon die Planung und der Bau einer Pilot-Testanlage vom Labormaßstab zum Produktionsmaßstab hin getätigt worden. Untersucht wurde die Trennbarkeit von Titantetrachlorid bis zu einem Verunreinigungsgrad von 10 ppm. Dieser bezieht sich auf ein Gemisch aus den Hauptbestandteilen Tetrachlorsilan und Titantetrachlorid und den Nebenbestandteilen Vanadiumtetrachlorid und Eisen(ii)chlorid, sowie weiteren zahlreichen Restbestandteilen wie beispielsweise Germaniumtetrachlorid, Zirconiumtetrachlorid, Zinntetrachlorid und vielen mehr. Ein Bericht zur Untersuchung einer Pilotanlage von 1947 [68] stellt die Planung und den Bau einer Rektifikationseinheit zur Aufreinigung von Titan(iv)chlorid dar und ist weiterhin ein wesentlicher Bestandteil zur Planung des Kroll-Verfahrens. Die Ergebnisse sollen hier simulativ nachgeprüft werden, was die Funktionstüchtigkeit aber auch die Grenzen des Simulationsmodells detaillierter aufzeigen soll.

Auch weitere Patente beispielsweise der ehm. Säurefabrik Schweizerhall (2004 unbenannt in CF-Chem Ag, heute CABB GmbH) als Spezialfirma zur Chlorierung und Schwefelbehandlung von wertvollen Metalloxiden und weiteren Metallaufreinigungsschritten bezieht sich auf die Ergebnisse von [106] und dem darauf ab 1949 basierenden Kroll-Prozess. Vertiefend hierzu erschien ein Verfahren zur Optimierung der Ausbeuten zu hochreinem Titantetrachlorid, wie zum Beispiel in [107]. Selbst heutige Spezialfirmen, wie Venator beziehen sich auf einige Beispielprozesse zur destillativen Aufreinigung von Titandioxid über Titantetrachlorid. Ein Auszug unter anderem auch dieser weiteren angebundenen Patente sollte hier kurz erwähnt werden:

- Weitere Methoden zur Rektifikation und der Vergleich mit anderen Trennverfahren von Titantetrachlorid sind in [108], [109], [110], [111], [103], [112] und [113] zu finden.
- Mit Trennverfahren weiterer Bestandteile und Stoffkomponenten befassen sich [114], [115], [116]
- Alternative Methoden zur Trennung werden beispielsweise in [117] angewendet.
- Beispiele einiger Patente der Säurefabrik Schweizerhall zur Chlorierung und der anschließenden Abtrennung der Metallchloride sind in [118], [119] und [120] genannt.

Damit lässt sich abschließend aussagen, dass die Rektifikation mit Metallchloriden der Nebengruppe und der Spaltprodukte durchaus erfolgreich umgesetzt worden ist und diese in Bezug auf Metalle wie Titan es bereits sehr früh in den 1940er Jahren zur Marktreife geschafft hat. Ausschließlich die destillative Anwendung auf Aktinoidchloride ist bisweilen noch eher unzureichend untersucht worden.

### 5.3 Bewertung der Stoffdatenlage

Die Datenlage und Erreichbarkeit von Stoffdaten ist bisweilen relativ beschränkt. Daraus folgt, dass Messbedarf noch dringend erforderlich ist. Tabelle 5.4 fasst im Wesentlichen die Verfügbarkeit der Stoffdaten zusammen. Vorzugsweise für Aktinoidverbindungen tritt das Problem auf, dass einige Veröffentlichungen nicht frei zugänglich sind oder aus unbekanntem Gründen nicht mehr in elektronischer Form angeboten werden. Dies gilt besonders für Verbindungen mit Transuranen, Plutonium und Technetium. Angaben zu kritischen Daten sind zudem besonders selten und nur für wenige Verbindungen verfügbar. Dies gilt besonders für Aktinoidsalze.

Stoffdatenbanken und -quellen	konv. Daten	krit. Daten	temperaturabh. Daten	Mischungsdaten
DDB	+/-	-	-	-
DETERM&DECHEMA	+/-	+/-	+/-	-
DIPPR	+	-	+	-
NIST	+	+/-	+	+/-
NEA&PSI/Nagra	+	+/-	++	+/-
Gmelin-Sammelwerke	++	+	++	-
Nasa-Datenbanken	++	-	+/-	-
Bücher&Tabellenwerke	+	+/-	+	+/-
Veröffentlichungen&Zeitschriften	++	-	++	+/-
kleinere lokale Datenbanken	+	-	+/-	-
aus Software	+/-	+/-	+/-	+/-

Tabelle 5.4: Verfügbarkeit der Stoffdaten

Temperaturabhängige Stoffdaten sind jedoch vorzugsweise nur aus der NEA-Datenbank [121] und aus Zeitschriften und Papers größtenteils in ausreichender Qualität verfügbar. Weiterhin lassen sich die Daten auch aus einzelnen Mehrfachbänden oder Handbüchern beziehen, jedoch fehlen hierfür häufig Angaben zur Bestimmungs- und Messmethode und zu relativen Abschätzungs- oder Messfehlern. Folgende Bände sind hierbei von größerer Bedeutung: [122], [123], [124], [125], [126], [74], [127], [128], [70], [129], [130], [131] und [132].

Im Anhang (Kapitel 9) finden sich weitere Details zur Stoffdatenrecherche.

Ein Zusätzliches Problem, welches für temperaturabhängige Stoffdaten besteht, sind Messungen bei höheren Temperaturen ( $> 1250$  °C), die für eine Vielzahl von Verbindungen nicht zur Verfügung stehen. Dies gilt insbesondere für Aktinoidverbindungen. Die Zugreifbarkeit auf kommerzielle Datenbanken ist weitestgehend durch die lizenzierten Zugangsrechte beschränkt. Gleiches Problem gilt für die Nutzung von Softwaredatenbanken zum Beispiel von Aspen oder Chemsep. Damit können nur die wenigen frei zugänglichen Daten erhalten werden (nach Tabelle 5.4). Sämtliche Mischungsdaten sind ebenfalls nicht für geeignete Temperaturbereiche verfügbar. Bereits selten sind Angaben teilweise oberhalb 1000 °C. Zudem lassen sich Aussagen zu den repräsentativ veröffentlichten Stoffsystemen nicht oder nur in stark verminderter Form

auf Stoffsysteme innerhalb dieses Projektes übertragen. Damit besteht an der Stelle zwingend Mess- und Experimentiernachholbedarf.

### 5.3.1 Konventionelle und temperaturunabhängige Stoffdaten

Für folgende Stoffe ist die Datenlage konventioneller Stoffdaten abgesehen von den kritischen Punkten zufriedenstellend:  $AmCl_3$ ,  $PaCl_5$ ,  $PuCl_3$ ,  $ThCl_4$ ,  $UCl_4$ ,  $BaCl_2$ ,  $CdCl_2$ ,  $CsCl$ ,  $SnCl_2$ ,  $SnCl_4$  und  $ZrCl_4$ . Besonders kritisch ist der Umstand, dass in sehr vielen Stoffdatenbanken und Stoffdatenquellen ungenaue und zum Teil fehlerhafte Schmelz- und Siedepunkte zitiert werden oder, noch drastischer, als Grundlage für eigene (Folge-)Arbeiten innerhalb der veröffentlichten Studien für Messungen und Rechnungen Verwendung finden. Diesbezüglich sind vor allem in der Vergangenheit der Literaturangaben zahlreiche Mittelwerte konventioneller Stoffdaten anstelle der Messwerte als angeblich exakt gemessene Werte angegeben worden. Stellenweise sind diese sogar weiter in der Form zitiert worden. Auf diesen Umstand weisen [133], [134], [135] und [122] hin. Gemittelte Temperaturen für Schmelz- und Siedepunkte sind beispielsweise für die Verbindungen  $SnCl_2$ ,  $SnCl_4$ ,  $EuCl_3$ ,  $SmCl_3$ ,  $ZrCl_4$ ,  $PdCl_2$  und einigen Selenverbindungen aus gemittelten Werten verschiedener Quellen einfach übernommen worden.

Verfügbarkeit	konventionelle Daten (Schmelz- und Siedepunkt)	kritische Daten und Triplepunkt
in hervorragender Qualität vorhanden	$BaCl_2$ , $CdCl_2$ , $CsCl$ , $SnCl_2$ , $SnCl_4$ , $SrCl_2$	
in besserer Qualität vorhanden	$NpCl_3$ , $NpCl_4$ , $PaCl_5$ , $PuCl_3$ , $ThCl_4$ , $UCl_3$ , $UCl_4$ , $PdCl_2$ , $Se_2Cl_2$ , $ZrCl_4$	$SnCl_4$
vorhanden	$AcCl_3$ , $AmCl_3$ , $CmCl_3$ , $NpCl_4$ , $UCl_5$ , $UCl_6$ , $EuCl_3$ , $SeCl_4$	$UCl_4$ , $BaCl_2$ , $CdCl_2$ , $CsCl$ , $ZrCl_4$
in schlechter Qualität vorhanden	$BkCl_3$ , $CfCl_3$ , $ThCl_3$ , $SmCl_3$	$NpCl_4$ , $UCl_6$ , $PdCl_2$ , $SeCl_4$ , $SnCl_2$
praktisch nicht vorhanden	$SeCl_2$ , $TcCl_4$ , $TcCl_6$	verbliebene Chloride

Tabelle 5.5: Verfügbarkeit konventioneller und temperaturunabhängiger Stoffdaten

Für die kritischen Daten im Detail existieren nur wenige Informationen, welche in [133], [134], [125], [122], [128], [126] und [136] in Tabelle 5.6 zu finden sind. Hiernach liegen nur für  $SnCl_4$  relativ gut übereinstimmend und zufriedenstellende Angaben zu kritischen Daten vor. Für die Verbindungen  $CdCl_2$ ,  $CsCl$  und  $ZrCl_4$  sind bereits größere Abweichungen zwischen den Angaben aus den einzelnen Referenzen vorhanden. Andernfalls existieren ausschließlich vereinzelt nicht verifizierbare Angaben zu kritischen Drücken oder zu kritischen Temperaturen für die Verbindungen  $UCl_4$ ,  $BaCl_2$ ,  $NpCl_4$  und  $SnCl_2$ . In der Angabe des kritischen Druckes für Uran(IV)chlorid scheint ein Fehler in der Angabe der Einheit nach Torr vorzuliegen. Vermutlich sind es jedoch bar oder kbar.

Sublimations-, Schmelz- und Verdampfungsenthalpie von Chloridverbindungen werden in vielen Literaturstellen über die Dampfdruckdaten abgeschätzt. In einigen Veröffentlichungen fehlt die Angabe der Bestimmungsmethode für genau diese Phasenübergangsdaten. Demzufolge lässt sich die Qualität dieser Daten nicht im ausreichenden Maß bewerten, so dass in den Tabellen wie Nr. 5.5 häufig nur der Vermerk "in schlechter Qualität vorhanden" erscheint. Mit Angabe kritischer Daten sind teilweise Abschätzungen zur Überprüfung anderer Stoffdaten möglich.

Spezies	$T_M$	$T_B$	$T_{tr}$	$p_{tr}$	$T_C$	$p_C$	$v_C$	$\rho_C$	$Z_C$	$\omega$	Referenzen
$CdCl_2$	841	1240			2020	166,55	302,5	0,606	0,3	0,511	[128]
	841	1243			2513	469,69	111,2				[134]
$CsCl$	919	1573			2562	211,27	302,5	0,5566	0,3	0,581	[128]
	919	1576			2362	298		0,894			[133]
$PdCl_2$	774	1227			1999	164,81	302,5	0,9194	0,3	0,507	[128]
$SeCl_4$	465				744	61,05	277,6	0,7953	0,274	0,269	[128]
$SnCl_2$	520	896			1460	120,35	302,5	0,6268	0,3	0,414	[128]
$SnCl_4$	243	386			620	41,24	342,4	0,7609	0,274	0,14	[128]
	240	387			592	37,98	351				[125]
	239	387			592	37,5	351				[122]
		387			592	37,4	351,2		0,267		[126], [136]
	241	386			592	37	351	0,742			[133]
$UCl_4$	863+-1	1062	863	0,0260	1598						[133]
$ZrCl_4$	710	604			984	81,14	302,5	0,7704	0,3	0,298	[128]
	sublimes at	604	710		778	56,95	319				[125]
	437 and sublimes at	604			1051	57,7	319				[122]

(a) Kritische Daten. Legende siehe zweiter Teil der Tabelle.

mit C=kritische Daten, tr= Triple-Punkt, Z=Kompressibilitätsfaktor, $\omega$ = azentrischer Faktor
Schmelzpunkt $T_M$ [K]
Siedepunkt $T_B$ [K]
triple Punkt ( $T_{tr}$ [K], $p_{tr}$ [bar])
kritischer Punkt ( $T_C$ [K], $p_C$ [bar], $v_C$ [ $\frac{cm^3}{mol}$ ])
kritisches Volumen $v_C$ [ $\frac{cm^3}{mol}$ ], kritische Dichte $\rho_C$ [ $\frac{g}{cm^3}$ ]
kritischer Kompressibilitätsfaktor $Z_C$ [-], azentrischer Faktor $\omega$ [-]
alle Temperaturen in K und Drücke in bar

(b) Kritische Daten, Legende

Tabelle 5.6: Kritische Daten



### 5.3.2 Temperaturabhängige Stoffdaten

Im Gegensatz zu temperaturunabhängigen Stoffdaten hängt die Qualität temperaturabhängiger Stoffdaten im Vermessungs- und Gültigkeitsbereich wesentlich mehr von der Messmethode und den relativen Messfehlern ab. Diesbezüglich ist ein Stoff nur dann als gut untersucht zu werten, wenn Vergleichsstudien existieren, die die verschiedenen Angaben verschiedener Messmethoden möglichst aus unterschiedlichen Quellen/Referenzen miteinander validieren und durch eigene Vergleichsmessungen bestätigen oder widerlegen. Eine Vergleichsstudie nach [137] beispielsweise stellt die Dampfdruckdaten für Uran(iv)chlorid verschiedener Quellen inklusive Messfehler und Messmethode gegenüber und gibt hierzu eine neue relativ genaue Approximationsgleichung an. Je Literaturangabe ist die Genauigkeit in der Angabe der Korrelationsgleichung ebenfalls von der Messdichte und Positionierung der Messpunkte abhängig. Der Gültigkeitsbereich ist abgesehen vom Gaszustand durch die Phasengrenzen beschränkt. Zahlreiche Korrelationsgleichungen beispielsweise zu Dichten, Wärmekapazitäten, Viskositäten oder Wärmeleitfähigkeiten können sich am Phasenumwandlungspunkt sprunghaft ändern. Für Dampfdrücke existiert hingegen kein Drucksprung, und es muss lediglich die Ableitung der Korrelationsfunktion unstetig sein. Mit Hilfe der Clausius-Clapeyron-Gleichung lässt sich im begrenzten Umfang die Verdampfungsenthalpie bestimmen. Die Größenordnungen der Abweichungen zwischen der Literaturangabe und der eigenen Abschätzung können größer ausfallen. Tabelle 5.7 führt die Verfügbarkeit und Qualität der Stoffdaten auf. Diffusionskoeffizienten werden nicht als Mischungsdaten gewertet, obgleich die Diffusionskoeffizienten vom Diffusionsmedium und der Sättigung abhängen.

Verfügbarkeit	spezifisches Volumen & Dichte	Verdampfungsenthalpie und -entropie	Dampfdruck der Flüssigkeit
in hervorragender Qualität vorhanden	CdCl <sub>2</sub> , CsCl		CsCl
in besserer Qualität vorhanden	SrCl <sub>2</sub> , SeCl <sub>4</sub>	PaCl <sub>5</sub> , ThCl <sub>4</sub> , UCl <sub>4</sub> , CdCl <sub>2</sub> , CsCl	PaCl <sub>5</sub> , ThCl <sub>4</sub> , UCl <sub>4</sub> , SnCl <sub>4</sub>
vorhanden	AmCl <sub>3</sub> , CmCl <sub>3</sub> , NpCl <sub>3</sub> , NpCl <sub>4</sub> , PuCl <sub>3</sub> , ThCl <sub>4</sub> , UCl <sub>3</sub> , UCl <sub>4</sub> , BaCl <sub>2</sub> , SnCl <sub>2</sub> , SnCl <sub>4</sub> , ZrCl <sub>4</sub>	AmCl <sub>3</sub> , NpCl <sub>4</sub> , PuCl <sub>3</sub> , PdCl <sub>2</sub> , SnCl <sub>2</sub> , SnCl <sub>4</sub> , ZrCl <sub>4</sub>	AmCl <sub>3</sub> , NpCl <sub>4</sub> , UCl <sub>3</sub> , BaCl <sub>2</sub> , PdCl <sub>2</sub> , SnCl <sub>2</sub> , SrCl <sub>2</sub> , ZrCl <sub>4</sub>
in schlechter Qualität vorhanden	AcCl <sub>3</sub> , BkCl <sub>3</sub> , CfCl <sub>3</sub> , PaCl <sub>5</sub> , ThCl <sub>3</sub> , UCl <sub>5</sub> , UCl <sub>6</sub> , EuCl <sub>3</sub> , PdCl <sub>3</sub> , SmCl <sub>3</sub> , TcCl <sub>4</sub>	NpCl <sub>3</sub> , ThCl <sub>3</sub> , UCl <sub>3</sub> , UCl <sub>5</sub> , UCl <sub>6</sub> , BaCl <sub>2</sub> , EuCl <sub>3</sub> , SeCl <sub>4</sub> , SmCl <sub>3</sub> , SrCl <sub>2</sub>	NpCl <sub>3</sub> , PuCl <sub>3</sub> , UCl <sub>5</sub> , UCl <sub>6</sub> , EuCl <sub>3</sub> , Se <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , SeCl <sub>4</sub> , SmCl <sub>3</sub>
praktisch nicht vorhanden	SeCl <sub>2</sub> , Se <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , TcCl <sub>6</sub>	AcCl <sub>3</sub> , BkCl <sub>3</sub> , CfCl <sub>3</sub> , CmCl <sub>3</sub> , SeCl <sub>2</sub> , Se <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , TcCl <sub>4</sub> , TcCl <sub>6</sub>	AcCl <sub>3</sub> , BkCl <sub>3</sub> , CfCl <sub>3</sub> , CmCl <sub>3</sub> , ThCl <sub>3</sub> , SeCl <sub>2</sub> , TcCl <sub>4</sub> , TcCl <sub>6</sub>

(a) Teil 1

Für die Dampfphase ist die Informationsdichte relativ gering verglichen mit der flüssigen oder festen Phase. Zudem existieren für höhere Temperaturen weniger bis gar keine Messpunkte. Selbst wenn für Plutonium(iii)chlorid zahlreiche Information zu Dampfdrücken und Wärmeka-

Verfügbarkeit	Wärmekapazität		Wärmeleitfähigkeit	
	Flüssigkeit	Dampf	Flüssigkeit	Dampf
in hervorragender Qualität vorhanden	UCl <sub>4</sub> , CsCl	UCl <sub>3</sub> , UCl <sub>4</sub> , CsCl, SeCl <sub>2</sub>		
in besserer Qualität vorhanden	AmCl <sub>3</sub> , ThCl <sub>4</sub> , UCl <sub>3</sub> , UCl <sub>5</sub> , UCl <sub>6</sub> , SnCl <sub>4</sub>	AmCl <sub>3</sub> , ThCl <sub>4</sub> , UCl <sub>6</sub> , Se <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , SnCl <sub>4</sub>		
vorhanden	NpCl <sub>3</sub> , NpCl <sub>4</sub> , PuCl <sub>3</sub> , CdCl <sub>2</sub> , EuCl <sub>3</sub> , SeCl <sub>4</sub> , SrCl <sub>2</sub>	NpCl <sub>3</sub> , NpCl <sub>4</sub> , UCl <sub>5</sub> , BaCl <sub>2</sub> , CdCl <sub>2</sub> , EuCl <sub>3</sub> , PdCl <sub>2</sub> , SeCl <sub>4</sub> , SnCl <sub>2</sub> , SrCl <sub>2</sub> , ZrCl <sub>4</sub>	CsCl, SeCl <sub>4</sub> , SnCl <sub>4</sub>	CsCl, SeCl <sub>4</sub> , SnCl <sub>4</sub>
in schlechter Qualität vorhanden	PaCl <sub>5</sub> , BaCl <sub>2</sub> , PdCl <sub>2</sub> , SeCl <sub>2</sub> , Se <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , SmCl <sub>3</sub> , ZrCl <sub>4</sub>	PaCl <sub>5</sub> , PuCl <sub>3</sub> , ThCl <sub>3</sub> , SmCl <sub>3</sub>	UCl <sub>4</sub> , BaCl <sub>2</sub> , SnCl <sub>2</sub>	SnCl <sub>2</sub> , ZrCl <sub>4</sub>
praktisch nicht vorhanden	AcCl <sub>3</sub> , BkCl <sub>3</sub> , CfCl <sub>3</sub> , CmCl <sub>3</sub> , ThCl <sub>3</sub> , TcCl <sub>4</sub> , TcCl <sub>6</sub>	AcCl <sub>3</sub> , BkCl <sub>3</sub> , CfCl <sub>3</sub> , CmCl <sub>3</sub> , TcCl <sub>4</sub> , TcCl <sub>6</sub>	verbliebene Chloride	verbliebene Chloride

(b) Teil 2

Verfügbarkeit	Viskosität und Fluideigenschaften der Flüssigkeit	Viskosität des Gases/Dampfes	Oberflächenspannung in Schmelze	Diffusionskoeffizienten von Ionen in Schmelze
in hervorragender Qualität vorhanden	BaCl <sub>2</sub> , CsCl, SnCl <sub>4</sub>	SnCl <sub>4</sub>	BaCl <sub>2</sub> , CsCl, SnCl <sub>4</sub>	CdCl <sub>2</sub> , CsCl
in besserer Qualität vorhanden	UCl <sub>3</sub> , CdCl <sub>2</sub> , SrCl <sub>2</sub>	Beispiel	CdCl <sub>2</sub> , SnCl <sub>2</sub> , ZrCl <sub>4</sub>	AmCl <sub>3</sub> , NpCl <sub>3</sub> , UCl <sub>3</sub> , ZrCl <sub>4</sub>
vorhanden	ZrCl <sub>4</sub>	UCl <sub>3</sub>		CmCl <sub>3</sub> , ThCl <sub>4</sub> , UCl <sub>4</sub>
in schlechter Qualität vorhanden	ThCl <sub>4</sub> , SeCl <sub>4</sub> , SnCl <sub>2</sub>	CsCl, SeCl <sub>4</sub> , SnCl <sub>2</sub> , ZrCl <sub>4</sub>	ThCl <sub>4</sub> , UCl <sub>4</sub> , SrCl <sub>2</sub>	NpCl <sub>4</sub> , PuCl <sub>3</sub> , BaCl <sub>2</sub> , SrCl <sub>2</sub>
praktisch nicht vorhanden	verbliebene Chloride	verbliebene Chloride	verbliebene Chloride	verbliebene Chloride

(c) Teil 3

Tabelle 5.7: Verfügbarkeit gängiger temperaturabhängiger Stoffdaten

pazitäten zu Verfügung stehen, fehlen Daten für Temperaturen über 1250 K nahezu gänzlich. Dies gilt auch für andere Stoffe. Für die Aktinoidchloride sind die meisten Informationen für Uran(iv)chlorid und Thorium(iv)chlorid vorfindbar. Auch für Protactiniumchloride sind einigermaßen zahlreiche Informationen zu Dampfdrücken verfügbar. Die am besten zugänglichen Stoffdaten für Transuranchloride sind Plutonium(iii)chlorid, Neptunium(iii)chlorid, Neptunium(iv)chlorid und Americium(iii)chlorid. Für Spaltprodukte sind besonders Chlorverbindungen mit Zinn, Caesium und teilweise auch für Cadmium Stoffdaten bekannt, die in besonders hoher Informationsdichte und Qualität verfügbar sind. Besonders wenige bis kaum vorhandene Stoffdaten liegen für Actinium(iii)-, Berkelium(iii)-, Californium(iii)-, Curium(iii)- und Technetium(iv&vi)chlorid vor.

Die Verfügbarkeit hängt für viele Verbindungen auch von der Stabilität der Verbindung ab. Selenchloridsysteme bilden dabei eine besondere Ausnahme, da diese sich in andere Spezies umwandeln können. Nach [133] zerfällt flüssiges  $Se_2Cl_2$  zu gasförmigem  $SeCl_2$  und fällt zudem reines Selenium aus.  $SeCl_2$  ist nach [138] besonders reaktiv. Selbst bei Sublimation kann aus den Daten von [138] und [133] geschlossen werden, dass Komplexe aus fast allen Metallkomponenten der Spaltprodukte und Aktinoide entstehen können, die bei höheren Temperaturen wieder zerfallen und dabei Mischkristalle aus Reinstoffmetallen bilden. Noch kompliziertere Verbindungen mit Aktinoiden und Chlor entstehen mit der Kombination von Caesium beispielsweise zu bereits zahlreich untersuchten Verbindungen wie  $Cs_2ActCl_6$  (Act = Th, Pa, U, Np, Pu, Am oder Bk) nach [139], [140], [141] und vielen mehr. Beim Zerfall solcher Verbindungen sollte eine Ausfällung oder Kristallisation ausgeschlossen werden, da andernfalls dies die Trennung in Form thermischer Trennverfahren massiv beeinflussen und der die Trennleistung herabsetzen kann. Zur Stabilität verschiedener Aktinoidchloridverbindungen  $Act_nCl_m$ ;  $n, m > 1$  lässt sich folgendes berichten: Für manche Aktinoidchloride sind mittelstarkchlorierte Tetrachloridverbindungen stabiler, beispielsweise für Uran(iv)chlorid und Thorium(iv)chlorid verglichen mit Thorium(iii)chlorid oder für Uran verglichen mit Uran(iii)chlorid, Uran(v) und Uran(iv)chlorid. Detailliertere Stabilitätsuntersuchungen sind noch zu tätigen. Auch dabei zu beachten ist, dass ausgeschlossen werden muss, dass nach Bildung von  $U_2Cl_8$  und  $U_2Cl_{10}$  durch Sublimationsreaktion aus Uran(iv) und Uran(v)chlorid bedingt für höhere Temperaturen kein Zerfall in Chlor und reines Uran auftritt, sondern wieder zu den Ursprungschloriden dissoziiert wird. Dies gilt auch für sämtliche Komplexe zwischen Aktinoiden und Spaltprodukten mit Chlorverbindungen. Ferner zu beachten ist, dass einige Chlorverbindungen mit Spaltprodukten wie Palladium(ii)chlorid oder Technetium(iv)chlorid in der Gasphase nicht als stabiles Chlorid vorliegen, da sie vorher vollständig dissoziieren und wahrscheinlich in der Gasphase zum Metall und zum Chlor zerfallen können. Hierzu ist Nachforschungsbedarf notwendig. Andere Verbindungen sublimieren unter Atmosphärenbedingungen auf Grund der Lage des entsprechenden kritischen Punktes. Demnach existiert dann nur eine flüssige Phase unter höheren Drücken von beispielsweise 25 bar für Zirconium(iv)chlorid. Dann existieren auch nur Stoffdaten für höhere Drücke.

Weiterhin sind die Daten für spezifische molare Volumina und Dichten der Stoffe schlechter bewertet als beispielsweise für Dampfdrücke und Wärmekapazitäten, da die Literaturangaben relativ ungenaue Werte liefern. In [142] nimmt widersprüchlicherweise die Flüssigkeitsdichte einiger Stoffe mit steigender Temperatur zu, während in anderen Literaturstellen die Daten gegensätzliches Verhalten zeigen. In [143] können Dichten nach Extrapolation für eine Mischung negative Dichten aufweisen. Hierzu besteht ebenfalls Messnachholbedarf. Interessanterweise sind die Angaben zu Viskositäten, Oberflächenspannung und Wärmeleitfähigkeiten in den selbigen Literaturstellen wesentlich genauer, sobald Angaben zu den entsprechenden Korrelationsgleichungen gemacht werden. Hierzu muss jedoch ergänzt werden, dass für Transuranchloride nur wenige Daten zu Viskositäten, Oberflächenspannungen und Wärmeleitfähigkeiten zur Verfügung stehen. Gleiches gilt für Diffusionskoeffizienten. Die Datenlage für Diffusionskoeffi-

zienten ist jedoch nur schwer zu bewerten, da diese neben der Temperaturabhängigkeit auch die Konzentrationsabhängigkeit je beteiligtem Stoff im Diffusionsmedium-Stoffsystem beinhalten. Es ist daher empfehlenswert, zahlreiche Folgestudien zu solchen Diffusionsstoffsystemen für Folgeprojekte vorzunehmen. Fluideigenschaften zu Dichten, Viskositäten und Oberflächenspannung lassen sich in Folgeprojekten einfacher in Mischungen experimentell bestimmen. Durch Variation der Stoffmengenanteile lässt sich eine mehrparametrische Korrelationsgleichung  $f(T, x_1, \dots, x_n)$  in Form von Polynomen für  $n$  beteiligte Stoffe ermitteln.

Für die Messwerte aus der Literatur zu Dampfdrücken stellt sich das Problem dar, dass für unterschiedliche Messmethoden und –genauigkeiten in Abhängigkeit des Autors und des Erscheinungsjahres für manche Stoffe größere Abweichungen festzustellen sind. Am Siedepunkt lässt sich dies explizit quantifizieren, da dort der Dampfdruck dem Arbeitsdruck entsprechen muss. Durch Unstimmigkeiten werden dadurch Differenzen der Siedepunkte von zum Teil mehr als  $\pm 5$  K erreicht. Auf Grund der Bedeutsamkeit der exakten Kenntnis der Dampfdrücke sind etliche Nachvermessungen zu tätigen. Für welche Stoffe dies besonders sorgfältig innerhalb eines gewissen Temperaturbereiches erfolgen sollte, wird im nachfolgenden Unterabschnitt erläutert.

### 5.3.3 Stabilitätsdaten und Bindungseigenschaften

Zu den wichtigsten Stabilitätsdaten zählen die Bindungsenthalpie, Standardbildungsenthalpie, die Bildungsenthalpie  $h_f(T)$  und die entsprechende Gibbs Energie  $g_f(T)$  einer Verbindung inklusive Entropiedaten. Hierzu werden häufig auch Angaben zum chemischen Gleichgewicht einer Folge- oder Zersetzungsreaktion durch Angabe der Gleichgewichtskonstante gemacht. Zur Integration sind Referenzdaten notwendig. Die Verfügbarkeit der Datenlage ist in Tabelle 5.8 gegeben. Bis auf Actinium(iii), Berkelium(iii), Californium(iii), Technetium(iv) und Technetium(vi)chlorid existieren zahlreiche Stabilitätsangaben. Bindungslängen sind nicht explizit recherchiert worden sondern folgen indirekt aus den Angaben der Literatur für andere Stoffdaten. Daher existieren für Palladium(ii)chlorid beispielsweise keine Verfügbarkeiten zu Bindungslängen. Ansonsten stehen Daten bei Referenzzuständen und Bindungseigenschaften bei 25 °C für fast alle Chloride in ausreichender Zahl zur Verfügung.

Stabilitätsdaten zu Aktiniodverbindungen sind besonders in der NEA-Stoffdatenbank [121], in den JANAF-Tabellenwerken [144], in den NIST-Datenbanken [145] und –Veröffentlichungen [146] oder in [74] verfügbar. Zusätzlich existieren zahlreiche Veröffentlichungen wie zum Beispiel jene nach [72], [147] oder [148].

Auch die Bindungslänge und –geometrie hat nach [131] einen bedeutenden Einfluss auf die Stabilität der Verbindung. Besonders mit steigendem Chlorierungsgrad nimmt demnach die Stabilität für hohe Temperaturen ab. Obwohl zahlreiche Autoren von Stabilitätsuntersuchungen bei hohen Temperaturen sprechen, wird oftmals nur die Stabilität bis knapp über den Siedepunkt gemessen und angegeben. Daher sind Nachforschungen in Folgeprojekten notwendig. Auch ist in Folgeprojekten dringend zu prüfen, welche Chloride neben Palladium(ii)chlorid und Technetium(iv)chlorid nicht für höhere Temperaturen stabil sind. Bei Temperaturen von 2000 K ist es durchaus möglich, dass keine der genannten Chloridverbindungen stabil ist. Im ersten Schritt sollte überprüft werden, welche Verbindungen sich nach Erreichen des Siedepunktes zersetzen können. Ferner ist auch zu überprüfen, wie sich die Mischung der Chloride in ihrer Stabilität verhält und ob gegebenenfalls Mehrphasenbildung auftritt.

Untersuchungen zu Bindungseigenschaften beziehen sich häufig auf den festen Zustand unter Normalbedingungen. Folgende Literaturangaben können empfohlen werden: Besonders wertvoll sind Untersuchungen des Ionenradius und der Bindungslänge zu Technetiumchloriden nach [149] und [150]. Ebenso empfehlenswert sind Angaben in [151] und [151] für Actinium(iii)chlorid und Curium(iii)chlorid, als auch in [152] für Neptunium(iv)chlorid, [147] für Plutonium(ii)chlorid und Plutonium(iv)chlorid und [131] für Samarium(iii)chlorid und Europi-

Spezies	Referenz- daten für Gase bei 25 °C	$h_f(T)$	$g_f(T)$	$s, s_f$	$K_f$ -Werte	Dissoziations- & Bindungs- energie	Angaben zu Bindungs- länge
<i>AcCl<sub>3</sub></i>	+	-	-	-	-	++	++
<i>AmCl<sub>3</sub></i>	++	++	++	++	++	++	++
<i>BkCl<sub>3</sub></i>	+	-	-	+	-	-	+
<i>CfCl<sub>3</sub></i>	+	-	-	+	-	-	+
<i>CmCl<sub>3</sub></i>	+	+	+	+	-	++	++
<i>NpCl<sub>3</sub></i>	+	++	++	++	++	++	++
<i>NpCl<sub>4</sub></i>	+	+	++	++	++	-	++
<i>PaCl<sub>5</sub></i>	+	++	+	+	-	++	++
<i>PuCl<sub>3</sub></i>	+	++	++	++	++	++	++
<i>ThCl<sub>3</sub></i>	+	+	-	+	+	++	+
<i>ThCl<sub>4</sub></i>	++	++	++	++	++	++	++
<i>UCl<sub>3</sub></i>	++	++	++	++	++	++	++
<i>UCl<sub>4</sub></i>	++	++	++	++	++	++	++
<i>UCl<sub>5</sub></i>	+	+	++	++	++	++	+
<i>UCl<sub>6</sub></i>	++	+	++	++	++	+	++
<i>BaCl<sub>2</sub></i>	++	++	++	+	+	++	++
<i>CdCl<sub>2</sub></i>	++	++	++	+	+	++	++
<i>CsCl</i>	++	++	++	++	+	++	++
<i>EuCl<sub>3</sub></i>	+	++	+	+	++	++	++
<i>PdCl<sub>2</sub></i>	++	++	+	++	+	+	-
<i>SeCl<sub>2</sub></i>	++	+	+	+	+	+	+
<i>Se<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></i>	++	++	++	++	++	+	+
<i>SeCl<sub>4</sub></i>	++	+	+	+	+	+	-
<i>SnCl<sub>2</sub></i>	++	++	++	++	++	++	++
<i>SnCl<sub>4</sub></i>	++	++	++	++	++	++	++
<i>SmCl<sub>3</sub></i>	++	++	+	++	++	++	+
<i>SrCl<sub>2</sub></i>	++	++	++	++	+	++	++
<i>TcCl<sub>4</sub></i>	-	-	+	-	-	-	++
<i>TcCl<sub>6</sub></i>	-	-	-	-	-	-	+
<i>ZrCl<sub>4</sub></i>	+	++	++	++	+	++	++

Tabelle 5.8: Verfügbarkeit der Stabilitätsdaten für höhere Temperaturen und Bindungseigenschaften

um(iii)chlorid. Weiterhin untersucht [153] die Struktur- und Bindungseigenschaften von Thorium(iv)chlorid und Zirconium(iv)chlorid in  $ZrCl_4$ - $ThCl_4$ -Schmelzen. Ferner werden in [154] Ionenradien in Schmelzen für zahlreiche Lanthanid und Aktinoidchloride angegeben. Weitere Daten sind in [155], [156], [157] und [158] für zahlreiche Aktinoidchloride gegeben.

### 5.3.4 Mischungsdaten

Die Ermittlung der Aktivitätskoeffizienten, sowie die Bestimmung weiterer Wechselwirkungsparameter geschieht in den hier zitierten Beiträgen ausschließlich nur bei niedrigeren Temperaturen und in einfachen Bezugsstoffsystemen wie zum Beispiel in  $LiCl$ - $KCl$ -Stoffsystemen. Teilweise werden auch partielle molare Größen bestimmt sowie die Untersuchung der repräsentativen Mischung bei unendlicher Verdünnung. Tabelle 5.9 stellt dar, in welcher Literatur für ein Stoffbezugssystem in welchem Temperaturbereich und über welche Messmethoden Daten zur Verfügung stehen. Diese Referenzen geben jedoch ausschließlich Informationen für die Stoffe  $AmCl_2$ ,  $AmCl_3$ ,  $CmCl_3$ ,  $NpCl_3$ ,  $NpCl_4$ ,  $PaCl_4$ ,  $PuCl_3$ ,  $ThCl_4$ ,  $UCl_3$  und  $UCl_4$  in festgewählten Bezugsstoffsystemen an. Die Messmethoden haben für die Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten einen großen Einfluss. Folgende Abkürzungen werden für folgende Messverfahren verwendet:

- CV: cyclic voltammetry
- CP: chronopotentiometry
- DPV: differential pulse voltammetry
- LSV: linear sweep voltammetry
- SWV: square wave voltammetry
- CA: cyclic amperometry
- ThA: visual&thermographic studies

Die Daten zeigen, dass für höhere Temperaturen ( $> 800$  K) eine Vielzahl von Stoffen noch zu vermessen ist. Dazu sind reale Gemische als Bezugsstoffsystem zu wählen. Zudem nimmt in der Regel für höhere Temperaturen der Aktivitätskoeffizient zu. Die beschafften Daten sollen an der Stelle nur einen groben Einblick geben. Die meisten Daten sind mittels CV und CP-Messmethoden im  $LiCl$ - $KCl$ -Bezugssystem vermessen worden. Da im Rahmen dieses Projektes gänzlich verschiedene und praktisch keine einwertigen Chloride in der real existierenden Mischung mit unterschiedlichsten Chlorierungsgeraden auftreten, sind experimentelle Arbeiten hier unumgänglich.

Nach den Informationen aus [185] und [183] können für dreiwertige Metallchloride in flüssigen Salzschnmelzsystemen mit zum Beispiel  $LiCl - KCl$  nachfolgende Modellvorstellungen aufgestellt werden. Im Modell einer solchen Schmelze ergeben sich die Abweichungen zum zeotropen Gemisch dadurch, dass der statistisch mittlere Ionenabstand einer vollständig dissoziiert vorliegenden Schmelze näher betrachtet wird. Der durchschnittliche Abstand folgt im Wesentlichen aus zwei statistisch gemittelten Größen: Dem aus der Dichte resultierenden mittleren Abstand der Moleküle, sowie der durch die elektronische Wechselwirkung der Ionen hinzukommenden Abstoßung und Anziehung. Letztere könnte als Residualanteil aufgefasst werden, wie es zum Beispiel im UNIQUAC-Modell aus einer Wechselwirkungskette von Anionen und Kationen betrachtet wird. Ein solches Vorgehen wird in [192] detaillierter beschrieben. Vereinfacht lässt sich jedoch modelltechnisch zunächst einmal ein statistisches ionisches flüssig-flüssig Zellenmodell aufstellen, bei dem je nach Chlorierungsgrad der zu untersuchenden Verbindung

Spezies	Bezugssystem	Temperaturbereich	Messmethode	Referenz
$AmCl_2, AmCl_3$	$LiCl - KCl$ - Eutektikum	733-833 K	CV, CP	[159]
$AmCl_2, NpCl_3, PuCl_3, UCl_3$	$LiCl - KCl$ - Eutektikum	400-563 °C	N/A	[160]
$Am, AmCl_3$	$LiCl - KCl$ - Eutektikum	N/A	CV, CP	[161]
$AmCl_2, AmCl_3, NpCl_3, NpCl_4, PuCl_3, UCl_3, UCl_4$	$LiCl - KCl$ - Eutektikum	400-550 °C	N/A	[162]
$AmCl_2, AmCl_3, NpCl_3, NpCl_4, PuCl_3, UCl_3, UCl_4$	$LiCl - KCl$ - Eutektikum	673-733 K	CV, CP	[163]
$CmCl_3$	$NaCl - 2CsCl$ - Eutektikum	823-1023 K	CV, CP, DPV, SWV	[164]
$UCl_3, UCl_4$	$LiCl - KCl$ - Eutektikum	723-823 K	CP, LSV, CA	[165]
$UCl_3, UCl_4$	$LaCl_3$ und $InCl_3$	860-1140 K	ThA	[166], [167]
$UCl_3, UCl_4$	$PbCl_2$	N/A	N/A	[168]
$AmCl_2$	$LiCl - KCl$ - Eutektikum	400-500 °C	CV	[169]
$UCl_3, UCl_4$	$KCl - NaCl - MgCl_2$ - (30:20:50) mol%	450-550 °C	CV	[170]
$NpCl_3, NpO_2$	$LiCl - KCl$ - Eutektikum	450-600 °C	CV	[105]
$NpCl_3, ThCl_4, PuCl_3, UCl_3, UCl_4$	verschiedene z.B. mit $LiCl, MgCl_2$	600-800 °C	Vergleich mit Literatur	[171]
$CmCl_2, CmCl_3$	verschiedene, u.a. $LiCl - KCl$	723-1123 K	u.a. CV, CP	S11f. [172]
$PuCl_3$	$LiCl - KCl$ - Eutektikum	733-833 K	CV, CP	[173]
$Am, AmCl_3$	$PuCl_3 - MCl_x, x = 1, \dots, 4$	N/A	CV, CP	[174]
$PuCl_3$	$LiCl - KCl$ - Eutektikum	673-823 K	CV, CP	[175]
$PuCl_3, UCl_3$	$NaCl - MgCl_2$	Bereich in Nähe eutektischer Temperatur	N/A	[176]
$CsCl, PuCl_3$	$CaCl_2$	N/A	ThA	[177]

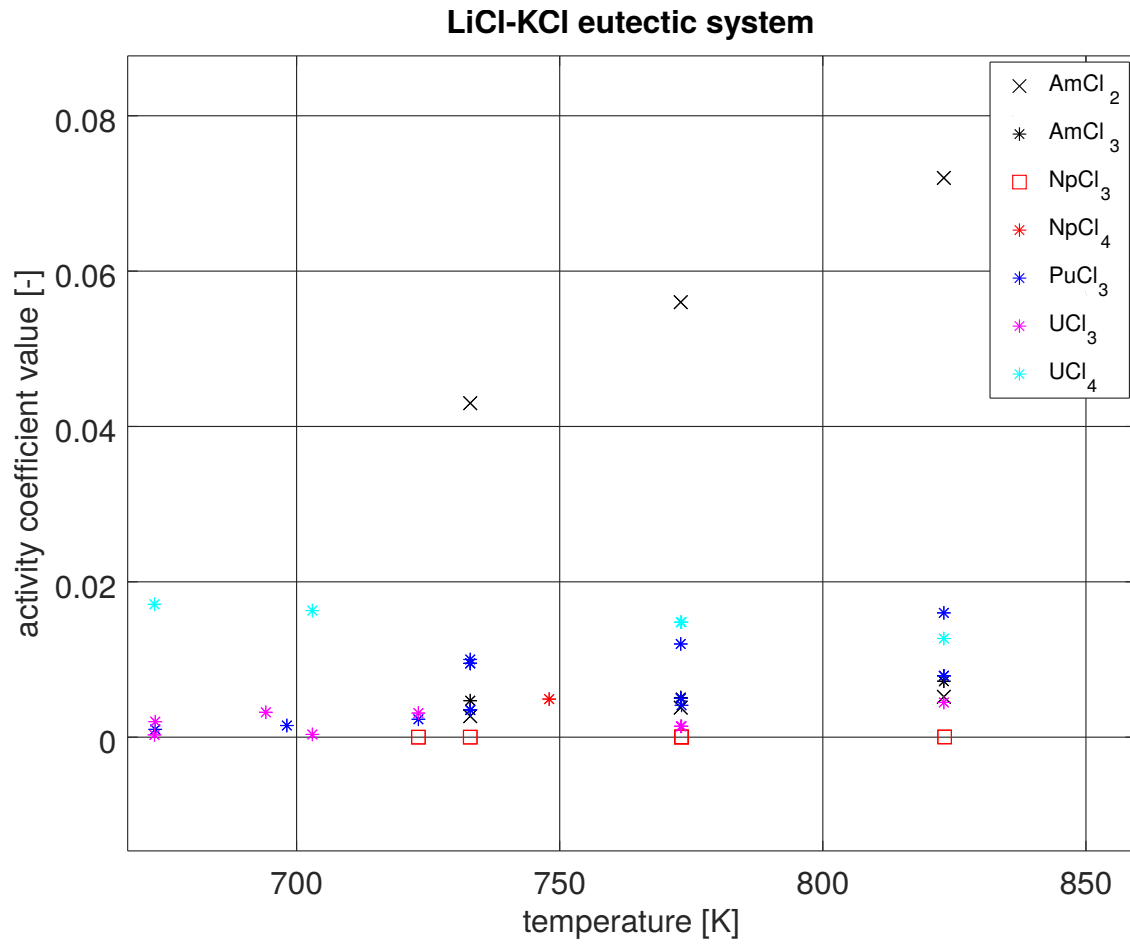
(a) Verfügbarkeit von Mischungsdaten

Spezies	Bezugssystem	Temperaturbereich	Messmethode	Referenz
$RaCl_2$ , Ra-Verb.	verschiedene	verschiedene	verschiedene	[178]
$ThCl_4$	$LiCl$ – $KCl$ -Eutektikum	circa 723 K	CV, CP, CA	[148]
$CsCl$ , $ThCl_4$	verschiedene, u.a. $LiCl$ – $KCl$	N/A	N/A	[179]
$PuCl_3$ , $UCl_4$	N/A	N/A	N/A	[180]
$ThCl_4$	$NaCl$	550-750 °C	CV	[92]
$ThCl_4$	$LiCl$ – $KCl$ -Eutektikum	400-500 °C	CV	[181]
$UCl_3$	$LiCl$ – $KCl$ -Eutektikum	723 K	ThA	[182]
$UCl_3$	$LiCl$ – $KCl$ -Eutektikum	463 K	CP	S.844f [183]
$UCl_3$	$LiCl$ – $KCl$ -Eutektikum	673-674 K	CV	[184]
verschiedene, u.a. $AmCl_2$ , $AmCl_3$ , $NpCl_3$ , $NpCl_4$ , $PuCl_3$ , $UCl_3$ , $UCl_4$	$LiCl$ – $KCl$ -Eutektikum	verschiedene	CV	[185]
$UCl_4$	$MnCl_2$	N/A	N/A	[186]
$UCl_4$	$MCl$ , $M = Li, Na, K, Rb, Cs$	N/A	N/A	[187]
$AmCl_2$ , $NpCl_3$ , $PuCl_3$ , $UCl_3$	$LiCl$ – $KCl$ -Eutektikum	verschiedene	CV, CP	[188]
$NpCl_3$ , $PuCl_3$ , $UCl_3$	$LiCl$ – $KCl$ -Eutektikum	N/A	CP	[189]
$NpCl_3$	$LiCl$ – $KCl$ -Eutektikum	circa 723 K	CP	[190]
$PaCl_4$	$LiCl$ – $KCl$ -Eutektikum	400-500 °C	ThA	[191]
$CdCl_2$ , $AmCl_3$ , $PuCl_3$	$LiCl$ – $KCl$ -Eutektikum	400-500 °C	CP	[188]
verschiedene	$LiCl$ – $KCl$ -Eutektikum	circa 450 °C	CP, u.a.	[192]
$CmCl_3$ , $Pu$ , $PuCl_3$ , $NpCl_3$ , $NpCl_4$	$LiCl$ – $KCl$ -Eutektikum	verschiedene	CV	[193], [194]
verschiedene	verschiedene	verschiedene	CV	[195], [179]
$UCl_3$	$LiCl$ – $KCl$ -System	N/A	N/A	[196]
$PuCl_3$	$LiCl$ – $KCl$ -(nicht eutektisch)	verschiedene	N/A	[182], [175]

(b) Verfügbarkeit von Mischungsdaten

Tabelle 5.9: Verfügbarkeit von Mischungsdaten



Abbildung 5.3: Auszug tabellierter Aktivitätskoeffizienten im *LiCl* – *KCl* Stoffsystem

das entsprechende Kation durch die umgebenden Chlorid-Anionen teilweise elektronisch und sterisch abgeschirmt wird. Der Abstand der großen sich abstoßenden Kationen folgt bereits als Verbund aus der Bestimmung der elektromagnetischen Kraft. Diesen Anforderungen soll ein thermodynamisches Modell zunächst einmal genügen.

[185] gibt zur Ermittlung für die Aktivitätskoeffizienten folgenden Korrelationsansatz in Form einer Geraden an

$$RT \ln \gamma_i \approx C_1 + C_2 r_i.$$

Dabei ist auf Grund der besagten Vereinfachungen  $r$  der statistisch mittlere Ionenabstand der Metallkomponente  $i$  in der Schmelze ohne die andere Komponente  $j$ .  $C_1$  und  $C_2$  sind zu ermittelnde Konstanten. Aus den Ionenradien ließen sich statistisch im thermodynamischen Modell die Volumen- und Oberflächenparameter ermitteln. Dieser statistisch mittlere Ionenabstand der Schmelze ist in einigen wenigen Literaturstellen angegeben, wobei dieser Wert nicht oder nur in grober Näherung dem Gitterabstand der Ionen im (weitgehend) festen Zustand entspricht. Bereits [160] und [162] zeigen, dass mit steigendem Chlorierungsgrad die Aktivitätskoeffizienten deutlich größer werden, da die Abschirmung durch die Chloride vergrößert wird und zugleich mit der Temperatur ansteigt, da für höhere Temperaturen ebenfalls die Abschirmung der positiven Ladungen bevorzugt wird. Dem steht die Abstoßungsfähigkeit und Ausdehnung des Kations entgegen, wie [163] und [162] im Vergleich zeigen.

## 5.4 Simulationsergebnisse

Ziel der Simulation ist es mit Hilfe eines Gleichgewichtsstufenmodells die Trennbarkeit so detailgetreu wie möglich in Abhängigkeit der Stoffdatenlage zu gestalten. Ursprünglich angestrebt wurde ein Nicht-Gleichgewichtsstufenmodell für eine fraktioniert-diskontinuierliche Rektifikation mittels Implementierung des Stofftransports zwischen der flüssigen und dampfförmigen Phase, in dem ein thermodynamisches Modell das Gemisch aus beiden Phasen möglichst realistisch abbilden kann. Jedoch ist die Stoffdatenlage derart stark begrenzt, dass ausschließlich unter Annahme eines zeotropen Gemisches ein einfaches Gleichgewichtsstufenmodell konzipiert werden konnte. Hierzu ist ein einstufiges Destillationstufenmodell erweitert worden. Mit einem geschätzten Rücklaufverhältnis konnte diese Stufe iterativ in eine kontinuierliche Rektifikationskolonne integriert werden. Abbildung 5.4 stellt den Vorgang der sukzessiven Weiterentwicklung des Simulationsmodells schematisch dar. An Hand eines Modelltestsystems aus Thorium(iv)chlorid, Uran(iv)chlorid und Caesiumchlorid ist die Arbeitsfähigkeit des Simulationsmoduls getestet worden, bevor später ein reales Brennstoffgemisch simuliert werden konnte. Grund für die Wahl dieses Stoffsystems liegt in der im Vergleich zu anderen Komponenten für diese Aktinoid- und Spaltproduktchloride noch relativ guten Stoffdatenlage. Angestrebt wird dabei, ein Simulationsmodell 2d) und 3) nach Abbildung 5.2b zu implementieren, in der jedoch leider immer die Stoffdatenqualität der limitierende Faktor in der Simulation ist. Bis Modell 2b) werden kontinuierliche Rektifikationen simuliert, um das Trennverhalten gezieht darstellen zu können. Erst danach sind in Folgeprojekten Simulationen im diskontinuierlichem Prinzip erstrebenswert, wobei die Trennung bereits relativ gut simuliert werden sollte, um sinnvolle Aussagen zur zeitlichen Fraktionierung zu erhalten. Dies ist Ziel in Folgeprojekten, da nach dem Arbeitsplan in Abbildung 5.2a Stoffdaten experimentell ergänzt werden müssen, welche im Rahmen dieser Studie nicht ermittelt werden können. Dadurch bedingt wird im Rahmen dieser Studie nur bis Modell 2b) simuliert werden können. Im Anschluss erfolgen für das entwickelte Modell im Rahmen eines real zu trennenden Chlorid-Stoffgemisches Simulationen zur Stofftrennung.



Abbildung 5.4: Simulationsmodelle zur Rektifikation: Von der einstufigen Destillationsstufe zur Rektifikationskolonne

### 5.4.1 Simulationstestmodelle zu thermischen Trennverfahren

Für kontinuierliche Trennverfahren sind je Gleichgewichtsstufe in der Regel (mehrdimensionale) nichtlineare Gleichungssysteme zu lösen. Im diskontinuierlichen fraktionierten Betrieb werden die Gleichungen zeitabhängig und es sind Differentialgleichungen numerisch zu lösen. In beiden Fällen soll die Höhe der Kolonne von der zu ermittelnden elementar benötigten Stufenzahl abhängen. Es genügt der einfache Ansatz eines Höhenäquivalens pro Stufe, welcher aus dem Trennprozess nach [68] zu entnehmen ist, um dieses Höhenäquivalents abzuschätzen. Mit Hilfe des HETP (height equivalent to one theoretical plate) gilt der Berechnungsansatz  $H = \text{HETP} \cdot n_{\text{th}}$  einer Kolonnenhöhe  $H$  und der theoretisch nötigen Stufenzahl  $n_{\text{th}}$ .

Bevor die Simulation einer kontinuierlichen Rektifikation gestartet wird, muss geklärt werden, wie sich die Lösung unter Vereinfachung einer einstufigen Rektifikation ohne Rücklauf der Kondensationsflüssigkeit verhält. Eine solche Rektifikation entspricht einer einstufigen Destillation. Dieses Vorgehen wird in Abbildung 5.4 veranschaulicht. Sukzessiv wird dieses Modell weiterentwickelt, indem die einzelnen Destillationsstufen verschaltet werden und im Anschluss in einer einzelnen Rektifikationskolonne mit geeignetem vollständig flüssigem Rücklauf in die Kolonne eingesetzt werden. Durch die folgende Hintereinanderschaltung der Rektifikationskolonnen lässt sich erstmalig die Trennung der Stoffe simulativ darstellen, in der je Kolonne zunächst nur ein Stoff abgetrennt werden soll. Verfahrenstechnisch wird dies natürlich nicht so umgesetzt werden, ein solcher Aufbau dient nur der simulativen Trennbarkeitsuntersuchung. Darauf basierend werden lediglich Trennbarkeitsuntersuchungen binärer und ternärer Systeme getätigt und mit analytischen, grafischen und numerischen Lösungsmethoden verglichen und die Ergebnisse, wenn möglich, grafisch dargestellt. Darauf aufbauend lässt sich final eine Einzelkolonne simulieren, sobald die Stoffdatenlage dies geeignet zulässt, indem entweder Seitenströme und mehrere Feedströme in einer kontinuierlichen Fahrweise oder direkt die diskontinuierlich fraktionierte Rektifikation simuliert werden.

Eine Hintereinanderschaltung der Destillationseinheiten zur Aufreinigung der Kopf- oder Sumpfpfropfmenge liefert einen ersten oberen Grenzwert der für die Rektifikation benötigten minimalen Trennstufenanzahl  $n_{\text{th},\text{min}}$ , die für jeden Rektifikationstyp darunter liegen sollte. In binären Stoffsystemen können die Ergebnisse bereits in sehr einfacher Weise überprüft und mit der kontinuierlichen Rektifikation verglichen werden. Sind die Ergebnisse plausibel, werden die Modelle auf ein komplexeres Modell angewendet, um nicht nur mögliche Fehlerquellen zu entdecken, sondern auch auf Grund etwaiger mangelnder Stoffdaten dazu nötige Modell-

grenzen ausmachen zu können und die Aussagekraft des Modells zu erheben und zu bewerten, bevor ein reales N-komponentiges Gemisch herangezogen werden kann. Da die Annahme des Erreichens des Gleichgewichts bereits eine starke Vereinfachung darstellt, hängt die Aussagekraft in den Modellgleichungen ausschließlich von der Implementierung der thermodynamischen Gleichgewichtsbeziehungen ab. Denn würden, anschaulich gesprochen, diese Modellgleichungen beispielsweise so konzipiert werden, dass eine thermodynamische Gleichgewichtsbeziehung keine Veränderung des Gleichungssystem ergibt, würde es zu keinem Stofftransport kommen und in jeder Stufe die Flüssigkeits- und Dampfzusammensetzungen stets gleich sein. Daher ist notwendigerweise primär zu beachten, dass die Genauigkeit der Trennung hauptsächlich von der Aufstellung der thermodynamischen Gleichgewichtsbeziehung in Gleichgewichtsmodellen abhängt.

Sekundär sind für die Rektifikation die Beschreibung der Dampfphase in Form von Zustandsgleichungen realer Gase und die korrekte Bestimmung der Enthalpien von großer Bedeutung. In diesem Fall sind die Stufengleichungen ausschließlich nur numerisch lösbar. Anwendung idealer Gase führt übrigens zur numerischen Unlösbarkeit dieser Gleichungen. Da ideale Gase nicht kondensieren können existiert kein Lösungswert innerhalb des entsprechenden Gültigkeitsbereiches für die Lösungsmenge.

### 5.4.2 Kontinuierliche Destillation

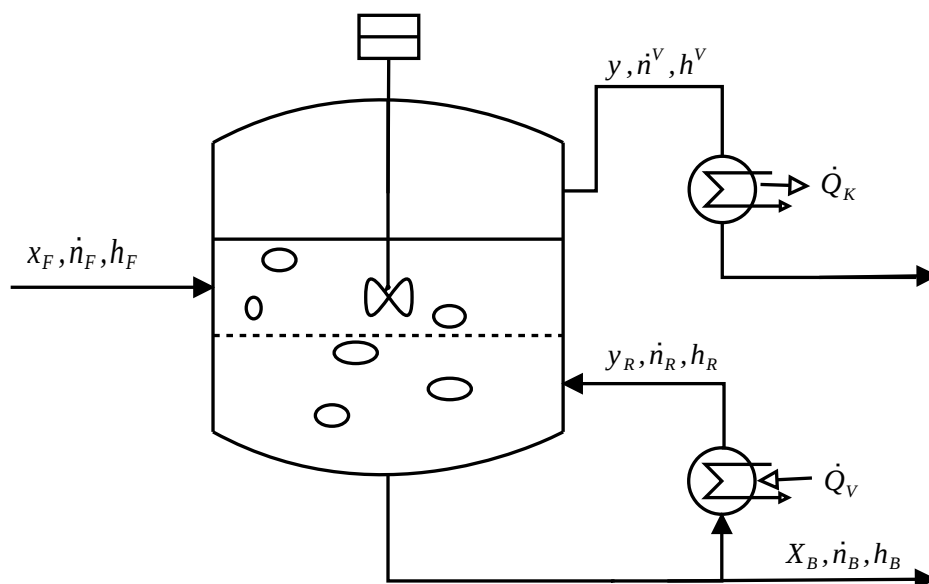


Abbildung 5.5: Modell der einstufigen Destillation

Es wird vor der Simulation der Rektifikation zunächst ein einzelner Destillationsschritt als Stufe ohne Rücklaufvermischung von Kondensat betrachtet, wie Abbildung 5.4 zeigt. Hierzu wird für eine einstufige Destillation angenommen, dass die austretenden Stoffströme sich im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Die Stoffströme und Stoffmengenanteile sind simulativ zu ermitteln. Der Destillationsapparat arbeitet bei einer gewissen Betriebstemperatur  $T_m$ . Abbildung 5.5 zeigt schematisch den Aufbau dieser kontinuierlichen Destillation. Damit die kontinuierliche Destillation funktionieren kann, wird ein Teilstrom des Sumpfproduktes mit 20% der Sumpfproduktmenge zurückgeführt. Das Rührwerk soll eine sehr gute Vermischung symbolisieren. Durch die Energiebilanz der gesamten Kolonne können Verdampfer- und Kondensatorleistung ermittelt werden. Insgesamt soll die Simulation so ablaufen, dass an Hand

vorgegebener Produktspezifikationen geprüft wird, ob die diese erreicht werden.

Hierzu wird ein Molenstrom  $\dot{n}_F$  zwischen 0,001 und 1 mol/s verwendet, welcher auf die Stufenzahl eine geringe Abhängigkeit aufweist. Der Arbeitsdruck liegt bei 1 bar. An Hand des zu testenden Stoffsystems werden für die Flüssigphasen mit Stoffmengenanteil  $x$  und den Dampfphasenanteil  $y$  folgende Feedzusammensetzungen und Produktspezifikationen vorgegeben:

- Für binäre Gemische wird ein  $ThCl_4 - CsCl$  Testsystem simuliert. Thorium(iv)chlorid ist in diesem Stoffsystem der Leichtsieder. Die Betriebstemperatur liegt bei 1399 K. Die Feedkonzentration an Leichtsieder wird mit 23 mol% angenommen. Die Produktspezifikationen bezogen auf Thorium(iv)chlorid (Leichtsieder) sind  $y_{1,Vspec} = 0,9$ ,  $x_{1,Bspec} = 0,1$ .
- Für ternäre Gemische wird ein  $UCl_4 - ThCl_4 - CsCl$  Testsystem simuliert. Uran(iv)chlorid ist in diesem Stoffsystem der Leichtsieder. Die Betriebstemperatur liegt auch bei 1399 K. Die Feedkonzentration an Leichtsieder wird mit 37 mol% angenommen, während für Thorium(iv)chlorid 20 mol% vorhanden sind. Die Produktspezifikation für Uran(iv)chlorid ist gleich derjenigen des binären Gemisches aus  $ThCl_4 - CsCl$  mit  $y_{1,Vspec} = 0,9$ ,  $x_{1,Bspec} = 0,1$ . Anwendung der Angaben für das binäre und ternäre Stofftestsystem liefert die in Tabelle 5.10 dargestellten Stoffmengenanteile als Lösung.

Testsystem	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$y_1$	$y_2$	$y_3$	$\frac{\dot{Q}_K}{\dot{n}_F}$ in $\frac{W}{mol/s}$	$\frac{\dot{Q}_V}{\dot{n}_F}$ in $\frac{W}{mol/s}$
ThCl <sub>4</sub> (1)- CsCl(2)	0,18126	0,81874	N/A	0,48119	0,51881	N/A	-30254	57720
UCl <sub>4</sub> (1)- ThCl <sub>4</sub> (2)- CsCl(3)	0,27074	0,14634	0,58292	0,56483	0,30534	0,12983	-55116	93131

(a) Stoffmengenanteile I.  $\dot{Q}$  ist der Wärme-,  $\dot{n}_F$  der Feedmolenstrom im Kondensator (K) bzw. im Verdampfer (V).

Testsystem	Molenstromverhältnis Kopf/Feed	Molenstromverhältnis Sumpf/Feed
ThCl <sub>4</sub> (1)- CsCl(2)	0,16250	0,83750
UCl <sub>4</sub> (1)- ThCl <sub>4</sub> (2)- CsCl(3)	0,33752	0,66248

(b) absolute Molenstromverhältnisse

Tabelle 5.10: Stoffmengenanteile

Die Ergebnisse sind plausibel in Hinblick auf die Konzentrationsänderungen. Der Leichtsieder reichert sich in der Dampfphase gemäß einer einfachen Destillation an, wobei in der Flüssigkeit der Schwersieder verbleibt. In der Dampfphase nimmt der Anteil an Schwersieder deutlich ab. An dieser Stelle ist auch das numerische Verfahren verwendet worden, um die Funktionstüchtigkeit der implementierten Bergsteigeralgorithmen und Simulated Annealing Methoden zu bestätigen. Da die Ergebnisse nur bis zu fünf signifikanten Stellen übereinstimmen, sind die Ergebnisse auch nur mit dieser Genauigkeit angegeben. Probleme im numerischen Lösungsverfahren bestehen darin, dass die Summe der Stoffmengenanteile nur asymptotisch an die 100% angenähert wird, während ein Übersteigen der 100% ausgeschlossen werden muss, da dann die außerhalb des Gültigkeitsbereiches liegenden Abweichungen deutlich zunehmen können. In

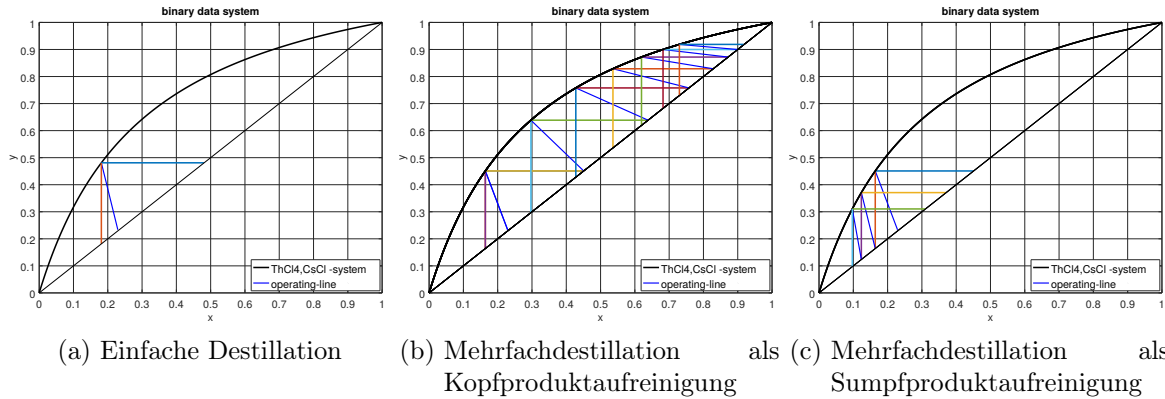
diesem Fall würde lediglich eine Genauigkeit bis zur vierten Nachkommastelle angebbbar sein, wodurch sich keine Trenngenauigkeit im Bereich weniger ppm simulieren lässt. Entsprechendes gilt für die Simulation kontinuierlicher Rektifikation. Bedeutend gravierender ist jedoch der Umstand, dass mit dem Einsetzen der relativen Fehler der Dampfdruckdaten sowie mit der Variation der Daten verschiedener Quellen trotz guter Übereinstimmung der Daten für Thorium(iv)chlorid es zu erheblichen Abweichungen der Ergebnisse, im pessimistischen Fall bis zu 30%, kommen kann. Die Angaben der Dampfdrücke haben demnach einen erheblichen Einfluss auf die Trenngenauigkeit, da für die Trennung der vereinfachten Gleichgewichtsstufenmodelle bezüglich Destillation und Rektifikation ausschließlich die Dampfdrücke als Informationsquelle für die Trennbarkeit in die Gleichgewichtsbeziehungen einfließen. Diese Problematik beschränkt die Aussagefähigkeit der Stofftrennung für Gleichgewichtsstufenmodelle erheblich. Hinzu kommt, dass bisweilen davon ausgegangen worden ist, dass das Gleichgewicht stets erreicht wird. In der Realität ist dies bei Weitem nicht der Fall, so dass die Stufenzahl sich hierbei in Abhängigkeit der Trennfaktoren  $\alpha_{kl}$  deutlich unterscheiden kann. In der Regel nimmt die Abweichung für kleinere Trennfaktoren zu. Berücksichtigung beider Einschränkungen lässt im Rahmen der Komplexität der Stoffgemische keine quantifizierbaren Angaben zu Abweichung zu. Da jedoch bereits die Abweichungen der Dampfdrücke in diesem Testsystem Abweichungen bis zu 30% ergeben haben, ist davon auszugehen, dass für deutlich schlechter untersuchte Dampfdrücke, beispielsweise für Plutonium(iii)chlorid bei höheren Temperaturen, die Abweichungen der Ergebnisse erheblich größer ausfallen werden. Daher ist dringend zu empfehlen, experimentelle Untersuchungen der Dampfdrücke für höhere Temperaturen zu tätigen.

Die Kondensator- und Verdampferleistungen sind in Abhängigkeit des Feedstromes direkt an Hand der genannten Berechnungsgleichungen unter den genannten Vereinfachungen berechenbar. Die Verdampfungsenthalpie von Uran(iv)chlorid ist durch die Clausius-Clapeyron Gleichung abgeschätzt worden, damit die Angaben zu den Dampfdruckdaten aus [197] passen. Die Daten sind realistisch für solche Feedströme. Auffällig an den Daten in Tabelle 5.10 ist, dass für die Hinzunahme von Uran(iv)chlorid als noch leichter siedende Komponente mit gleichem Feedstrom die Beträge der Kondensator und der Verdampferleistung ansteigen. Auf den ersten Blick sollten diese abnehmen, da mit mehr Leichtsiederkomponenten die ideale Mischung auch leichter siedet und weniger Verdampfer- als auch Kondensatorleistung notwendig ist. Allerdings ist mit größerem Verdampfungsstrom generell die Kondensatorleistung größer. Damit muss rückwirkend auch der Wert für die Verdampferleistung höher sein. Zusätzlich ist die Feedtemperatur im zweiten Fall für das ternäre Gemisch geringer, so dass mehr Energie hinzugeführt werden muss, bis das Gemisch im Verdampfer siedet.

In Simulationen kontinuierlicher Rektifikation ist zudem die Temperatur durch die Energiebilanz je Stufe zu ermitteln. Hierbei sind weitere Abweichungen in höherem Umfang zu erwarten. Simulationen der einstufigen Destillation haben ebenfalls bestätigt, dass mit steigender Temperatur der Schwersiederanteil zunimmt, da die Dampfdrücke dann deutlich zunehmen. Modelltechnisch muss ab Erreichen des Siedepunktes (auf Basis der kaufmännischen Mischungsregel  $p = \sum_i x_i p_{0,i}^{lv}$ ) sichergestellt werden, dass der Dampfdruck den Wert von einem Bar nicht überschreitet. Andernfalls müssten zum Erreichen der Summe der Stoffmengenanteile von 100 % einige Terme negativ werden, so dass dieser Umstand physikalisch nicht sinnvoll ist. Diese notwendige Maßnahme ist ebenfalls eine Vereinfachung die dazu führt, dass das Gemisch simulativ schlechter trennbar ist. Damit ist diese Abschätzung nach "oben" zur Abschätzung der Trennbarkeit notwendig.

Zur Untersuchung, ob die Lösung sinnvoll ist, wird für zwei Komponenten ein grafisches Lösungsverfahren implementiert. Die analytische Lösung hat gezeigt, dass für die Molenströme einer einstufigen Destillation die Produktspezifikationen auf Grund der äußeren Bilanz direkt eingesetzt werden dürfen, um die Molenströme zu bestimmen. Dies gelte beispielsweise nicht für eine Hintereinanderschaltung von Destillationen, da die Produktspezifikationen immer nur

für die letzte Kolonne gilt, der Feedstrom jedoch nur in die erste Kolonne zugegeben wird. Für die Hintereinanderschaltung wird vereinfacht davon ausgegangen, dass je Kolonne die maximale Trenngenaugkeit von 100% im Kolonnenkopf erreicht werden soll. Die restlichen Unbekannten werden bis zum Erreichen der letzten Kolonne mitgeschleppt, wobei sich rückwirkend simulativ dann diese unbekannt GröÙen wieder bestimmen lassen, ähnlich dem Verfahren der Tear-Ströme. Es ist noch darauf hinzuweisen, dass nun mit der Annahme von 100% Kopfprodukt (bzw. 90% in der letzten Kolonne) für die erste Kolonne etwas höhere Stoffmengenanteile folgen.

Abbildung 5.6:  $ThCl_4(1)-CsCl(2)$ -Testsystem

Zur Lösung einer einfachen einstufigen Destillation müssen nach den ermittelten Stoffströmen die Stoffmengenanteile bestimmt werden. In zwei Stoffkomponenten muss die Arbeitslinie  $y_{BL} = -L/V \cdot x_1 + x_{F,1} \cdot \dot{n}_F/V$  die Gleichgewichtslinie  $y_{GGW} = \alpha_{12} \cdot x_1/(1 + \alpha_{12} \cdot x_1)$  schneiden. Am Schnittpunkt können durch die Projektionen der senkrechten und waagerechten Hilfsgeraden die Stoffmengenanteile der verlassenden Ströme im Sumpf und Kopf ermittelt werden, indem auf der Diagonalen die Werte abgelesen werden. Die Ergebnisse in Abbildung 5.6a zeigen für das Testsystem  $ThCl_4(1) - CsCl(2)$ , dass die Ergebnisse mit  $x_1 = 0,18126$ ,  $y_1 = 0,48119$  ebenfalls mit der analytischen Lösung sehr gut übereinstimmen. Dies ist nicht verwunderlich, da beide Verfahren unter den Vereinfachungen praktisch dasselbe Gleichungssystem lösen. Abbildung 5.6a zeigt, dass das Lösungsverfahren für die konstanten Temperaturen erfolgreich ist. Darauf aufbauend lässt sich sagen, dass die analytischen Ergebnisse dafür verwendet werden dürfen die numerischen Lösungen für die Testsysteme zu vergleichen.

Eine solche Destillationsstufe soll unter Berücksichtigung eines realen Rücklaufverhältnis in die Rektifikationskolonne eingesetzt werden, wobei je Stufe eine konstante mittlere Temperatur angenommen wird, in der die austretenden Ströme aus der Rektifikationsstufe gleicher Temperatur sind. Zuvor ist es jedoch noch sinnvoll eine Verschaltung ohne Rücklaufverhältnis zu betrachten, indem einstufige Destillationsapparate ohne Rücklaufstrom verschaltet werden. Das Kopfprodukt wird durch hintereinander verschaltete Destillationskolonnen gereinigt, wie Abbildung 5.4 schematisch verdeutlicht. Auch das Sumpfprodukt wird durch Verschaltung gereinigt, wobei hierbei ausschließlich der Sumpf in die nächste Destillationsstufe gelangt. Der Sinn in diesem Vorhaben liegt darin, die Apparatezahl mit der später ermittelten Stufenanzahl einer einzelnen Rektifikationskolonne vergleichen zu können.

In der Rektifikation darf die minimale Stufenzahl nicht unterhalb der Anzahl der hintereinandergeschalteten einstufigen Destillationskolonnen liegen, unabhängig davon ob für die Destillationsverschaltung Sumpf- oder Kopfprodukt je Kolonne gereinigt wird. Damit wird für die Ermittlung der minimalen Stufenanzahl eine obere Grenze an Stufenanzahl angegeben, die bei Weitem nicht erreicht werden darf. Im binären Stoffsystem einer Rektifikation lässt sich dies bei unendlich hohem Rücklaufverhältnis dadurch veranschaulicht begründen, dass

die Arbeitsgeraden für die Ermittlung der minimalen Stufenzahl stets durch die Diagonalen  $y = x$  beschrieben werden können. Für endliche Rücklaufverhältnisse  $< 4$  ist die Steigung der Arbeitsgeraden bezüglich Abtriebs- und Auftriebsgerade in der Rektifikation dennoch immer positiv. In der einstufigen Destillation weisen die Arbeitsgeraden jedoch negative Steigung auf. Es kommt zur Überlagerung der Stufen in der Auftragung im xy-Diagramm bis Hintereinanderschaltungen der Destillationskolonnen, wie in Abbildung 5.6b und c zu sehen ist. Dies ist der Grund dafür, dass die Anzahl der Stufen bei Hintereinanderschaltung einstufiger Destillationskolonnen stets größer sein sollte als die Ermittlung der minimalen theoretischen Stufenzahl in der kontinuierlichen Rektifikation. Abbildung 5.6b und c zeigen die Ergebnisse für Sumpf- und Kopfproduktaufreinigung in der Hintereinanderschaltung der einstufigen Destillationskolonnen. Die Ergebnisse aus Sumpf- und Kopfproduktaufreinigung hintereinandergeschalteter einstufiger Destillationen zeigen eine benötigte Stufenzahl von  $n_{th,max} = 7 + 3 = 10$  für das  $ThCl_4(1) - CsCl(2)$ -Testsystem. Die Sumpfproduktaufreinigung mit 3 Stufen ist das Analogon des Abtriebsteil der kontinuierlichen Rektifikationskolonne und die Kopfproduktreinigung mit 7 Stufen entsprechend das Analogon zum Auftriebsteil einer kontinuierlichen Rektifikationskolonne.

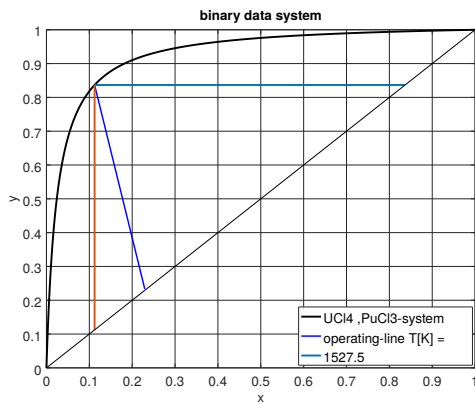
Sobald die einstufigen Destillationskolonnenelemente als Kreuzstromverknüpfungen mit flüssigem Rücklaufverhältnis implementiert werden, entspricht die Sumpfproduktaufreinigung dem Abtriebsteil, die Kopfproduktaufreinigung dem Auftriebsteil der Rektifikation. Numerisch ist dies anspruchsvoller, da dann Vermischung und Trennung zu den simultanen Kreuzstromverknüpfungen passen müssen, was bedeutet, dass pro Stufe stets ein Tear-Strom definiert werden muss. Die Hintereinanderschaltung lässt sich auch einfach für mehrkomponentige Gemische bei numerischen Lösungsverfahren anwenden, da es ausschließlich eine bloße Verschaltung, also einem Wiedereinsetzen neuer Eingangsdaten aus der vorherigen Simulation entspricht. Für die Rektifikation gilt dies auf Grund der Kreuzstromverknüpfung nicht.

Natürlich dienen die Simulationsergebnisse nur zur Überprüfung und Abschätzung der Rektifikation. Einfache Destillationsapparate kommen in der Verfahrenstechnik nur in der Flaschverdampfung, Eindampfung und bei sehr einfacher Trennung zum Einsatz. Die Anzahl von mehr als zwei hintereinandergeschalteten Kolonnen ist zudem in der Verfahrenstechnik nicht praktikabel, denn je Destillation ist ein Apparat mit Kondensator und Verdampfer notwendig [198]. Die Simulationsergebnisse zeigen daher, dass ein einfacher Destillationsschritt zur Trennung des Gemisches nicht möglich ist. Die Simulationsergebnisse zeigen zudem, dass vor allem in der Kopfproduktaufreinigung die Überschneidungen der Destillationsstufen besonders hoch ist. Hier wird durch die Kombination von Kühlung und Verdampfung sehr viel Energie "verschwendet". Da die Steigung der Arbeitsgeraden das Verhältnis der austretenden Stoffströme darstellt, wird je Destillationsschritt der Trennerfolg stark minimiert. Dies gilt vor allem für die Kopfproduktaufreinigung. Es ist in Abbildung 5.6b und c leicht einsehbar, dass für das gleiche binäre Stoffgemisch die theoretische Stufenzahl bei der kontinuierlichen Rektifikation mit unendlichem Rücklauf deutlich darunter liegen muss, wie es auch die Ergebnisse der Lösung der Rektifikation bei binärem Stoffgemisch im Abschnitt 5.4.3 der kontinuierlichen Rektifikation nach Vergleich der Abbildung 5.10 zeigen.

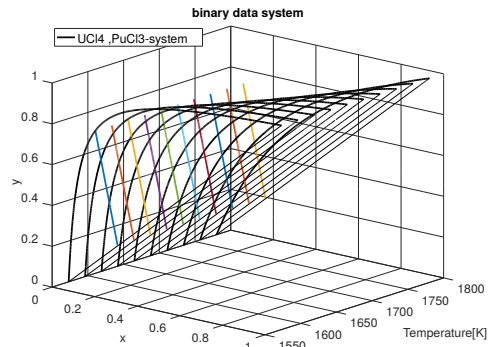
### Untersuchung der Temperaturabhängigkeit anderer Stoffsysteme mit Plutonium(iii)chlorid

Da Studien zur destillativen Abtrennung von Plutonium(iii)chlorid als Schwertsieder besonders wichtig sind, werden getrennt hierzu weitere vertiefende Untersuchungen zu binären Stoffsystemen  $XX - PuCl_3$  mit  $XX = UCl_4, ThCl_4, AmCl_3$  und  $CsCl$  in Reihenfolge fallender Siedepunkte der Reinstoffe getätigt. Ziel ist es zu untersuchen, wie sich das Trennverhalten der größten auftretenden Stoffmengenanteile chlorierter Brennelement-Verbindungen abgese-

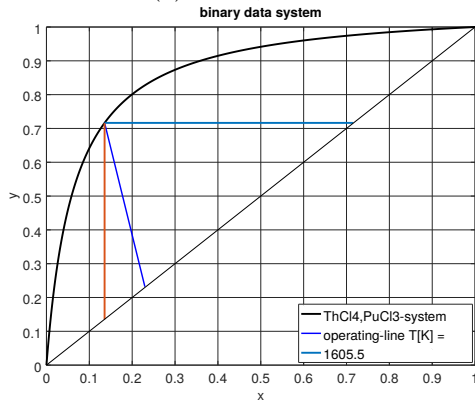




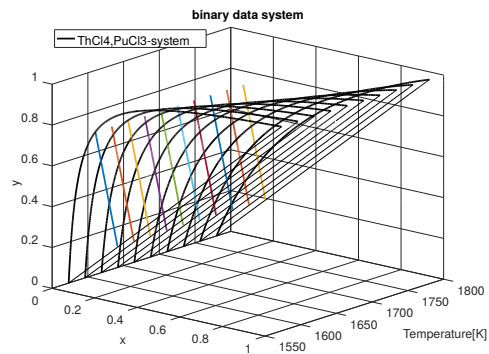
(a)  $UCl_4, PuCl_3$



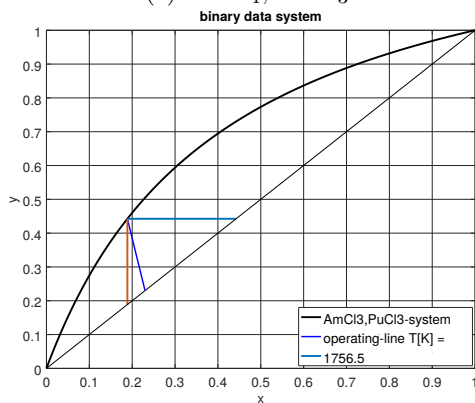
(b) ...temperaturabhängig



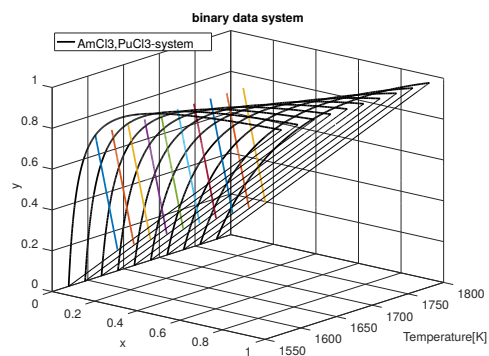
(c)  $ThCl_4, PuCl_3$



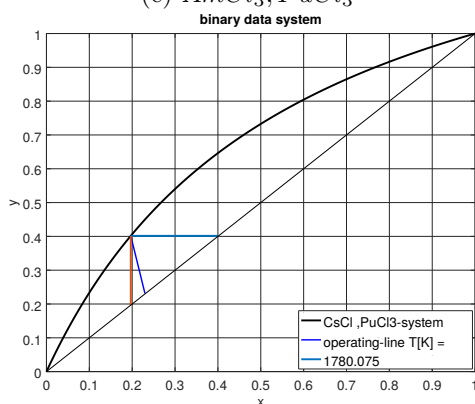
(d) ...temperaturabhängig



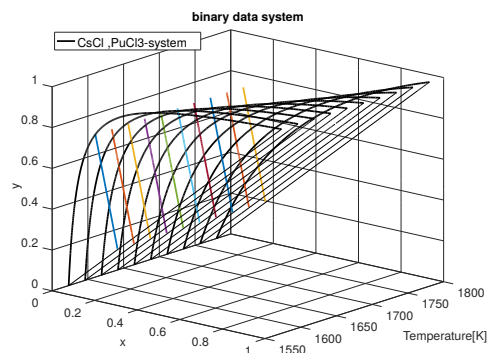
(e)  $AmCl_3, PuCl_3$



(f) ...temperaturabhängig



(g)  $CsCl, PuCl_3$



(h) ...temperaturabhängig

Abbildung 5.7: Einstufige Destillation binärer Stoffsysteme mit Plutonium ohne (links) und mit (rechts) Variation der Temperatur

hen von Technetiumchloriden verhält. Die Destillation wird für unterschiedliche Temperaturen bis zur Gültigkeitsgrenze betrachtet.

Zur grafischen Lösung wird zunächst die mittlere Temperatur eingesetzt. Danach wird die Temperatur variiert, um die Temperaturabhängigkeit der Trennstufe darstellen zu können. Beide Ergebnisse sind in Abbildung 5.7 vergleichbar, wobei 1750 K die obere Gültigkeitsgrenze der approximierten Dampfdruckdaten für Plutonium(iii)chlorid darstellt. Da für 1750 K nur ein einziger zusätzlicher Dampfdruckpunkt existiert, sind die Extrapolationen dieser und der anderen Stoffdaten als problematisch anzusehen. Wird den Daten vertraut, nimmt mit steigender Temperatur nach den Simulationsergebnissen die Trennbarkeit deutlich ab, da die Siedelinsen enger werden, wie Abbildung 5.7 zeigt. Aus diesen Erkenntnissen folgt, dass in diskontinuierlicher Rektifikation mit diskreten Temperaturen gearbeitet werden sollte, indem über einen langen Zeitraum eine möglichst niedrige Temperatur gewählt wird. Anschließend sollten in kürzeren Zeitintervallen höhere bis sehr hohe Temperaturen eingestellt werden. Dabei muss sichergestellt werden, dass Plutonium(iii)chlorid in der Flüssigphase verbleibt. Dies ist das Ziel dieser diskreten Temperaturregelung. Besonders schlecht ist die Trennbarkeit des Plutonium(iii)chlorids von Americium(iii)chlorid oder Cäsiumchlorid. Hier sind die Gleichgewichtslinien relativ dicht angetragen, und die Arbeitsgeraden treffen schnell auf die Gleichgewichtslinien mit dem Resultat, dass nur kleine Stufen, also geringerer Trennerfolg zu verzeichnen ist. Relativ einfach lassen sich hingegen Uran(iv)chlorid und Thorium(iv)chlorid von Plutonium(iii)chlorid trennen. Da im realen Gemisch sehr viel Uran(iv)chlorid vorliegt, kann in der diskontinuierlichen Betriebsweise einer Rektifikation bei niedriger Temperatur zunächst mit hohen Trenngeraden Uran(iv)chlorid vom Schwersieder getrennt werden. In einer weiteren Fraktion lassen sich mit höherem Aufwand dann Americium(iii)chlorid und weitere Schwersieder-Komponenten von Plutonium(iii)chlorid abtrennen.

Nun bleibt nur noch zu klären, wie sich ein ternäres Gemisch auf die Trennung auswirkt und ob nach der Chlorierung sinnvollerweise die Bildung von Uran(iii)chlorid oder von Uran(iv)chlorid angestrebt werden sollte. Abbildung 5.8 zeigt beispielhaft die ternären Stoffgemische  $UCl_4-AmCl_3-PuCl_3$  und  $AmCl_3-UCl_3-PuCl_3$ . Der Leichtsieder ist stets an der oberen Ecke angetragen, der Schwersieder unten rechts. Statt Caesiumchlorid wird Uran(iii)chlorid als Mittelsieder links angetragen. Es wird die mittlere Temperatur aus den drei Siedepunkten der jeweiligen Stoffkomponenten verwendet. Im Falle des  $UCl_4-AmCl_3-PuCl_3$ -Stoffsystems liegt die Temperatur bei 1530 K. Für das  $AmCl_3-UCl_3-PuCl_3$ -System ergibt sich eine mittlere Arbeitstemperatur von 1819 K. Werden die gleichen Daten zu Dampfdrücken verwendet, ergeben sich die hier dargestellten hellblauen Destillationslinien als projizierte Gleichgewichtslinien unter den genannten Bedingungen unter fünf verschiedenen Variationen an Mittel- und Schwersieder Stoffmengenanteilen. Die dunkelblauen Punkte charakterisieren diskrete Stufenzusammensetzungen, wie diese auch in einer Rektifikationskolonne vorfindbar sind.

Feed-, Sumpf- und Kopfproduktzusammensetzung müssen immer auf einer Geraden liegen, die die Destillationslinie oben am Kopfprodukt und unten am Sumpfprodukt schneidet. So kann überprüft werden, ob die vorgegebenen Produktspezifikationen für Sumpf und Kopf für die Rektifikation möglich sind. Da eine Feed-Zusammensetzung von gerade einmal 0,1% Americium(iii)-chlorid und 0,9% Plutonium(iii)-chlorid vorgegeben ist, kann dies schlecht grafisch im vollem Umfang gezeigt werden. Für beliebige Sumpfkonzentrationen sind in Abbildung 5.8 beispielsweise die Betriebsgeraden rot eingezeichnet. Der erste Destillationspunkt entspricht der Sumpfkonzentration, der letzte Destillationspunkt an der oberen Ecke bei Uran(iv)chlorid der Produktzusammensetzung. Die Feedzusammensetzung ist in diesem Fall beliebig auf der Geraden zu wählen, da es sich um ein azeotropfreies Gemisch handelt. Die grafische Lösung für die beiden Systeme mit Uran(iv)- bzw. Uran(iii)-chlorid soll dazu verwendet werden, die Leichtsieder besser abtrennen zu können. Da unter den spezifischen Betriebstemperaturen die Trennfaktoren im  $UCl_4-AmCl_3-PuCl_3$ -System deutlich höher sind als im  $AmCl_3-UCl_3-$

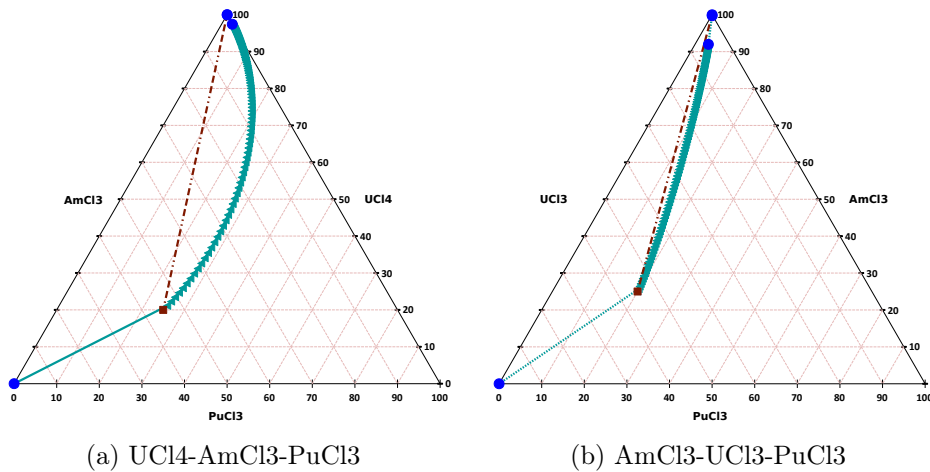


Abbildung 5.8: Veranschaulichung der Rektifikation im Dreiecksdiagramm für die untersuchten Stoffsysteme

$PuCl_3$ -System, verläuft die Trennung im ersterem deutlich besser.

Für eine reale Zusammensetzung an Sumpf und Produktspezifikationen, die unter Vernachlässigung der anderen Komponenten in einem realen Brennstoffsystem vorhanden ist, sind die sich so ergebenden Konzentrationen auf den Trennstufen zusammen mit den Trennfaktoren in Tabelle 5.11 angegeben. Hier kommen Uranchloride zu 99% im Feed vor, im  $UCl_4$ - $AmCl_3$ - $PuCl_3$ -System jedoch als Leichtsieder, so dass ungünstigerweise fast alles verdampft werden muss. Im  $AmCl_3$ - $UCl_3$ - $PuCl_3$ -System ist hingegen  $AmCl_3$  der Leichtsieder.

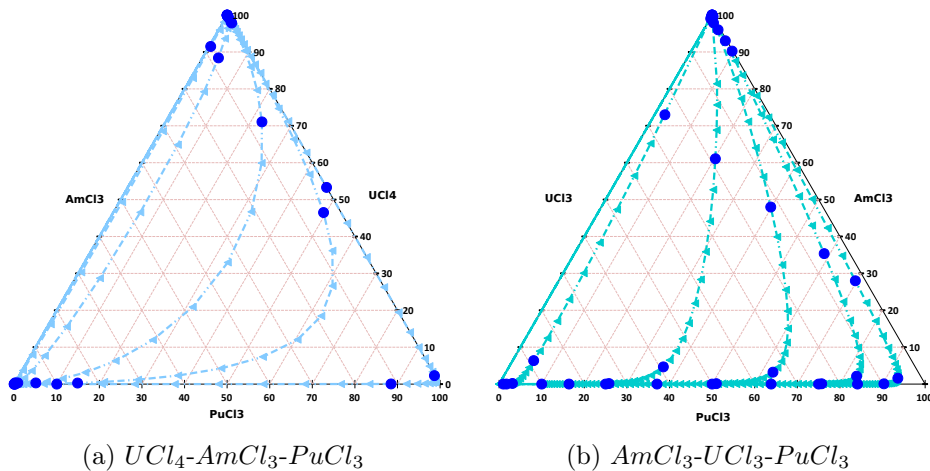


Abbildung 5.9: Destillationsdiagramme für die untersuchten Stoffsysteme

Die grafische Lösung zeigt unter Abbildung 5.9 bei Variation des Mittelsieders, dass für die Trennung von Uran(iv)-chlorid im  $UCl_4$ - $AmCl_3$ - $PuCl_3$ -System eine geringere Stufenzahl von 6 bis 8 benötigt wird, während im  $AmCl_3$ - $UCl_3$ - $PuCl_3$ -System 9 bis 10 Stufen erreicht werden. Zudem ist es ungünstiger, ein Trichlorid des Urans in der Nähe des Siedeverhaltens von Plutonium(iii)-chlorid zu überführen, da in diesem Fall die nächste Trennung schwieriger wird und vor allem Americium und Plutonium entfernt werden müssen. Das Trennproblem reduziert sich nur auf ein deutlich schlechter trennbares binäres Stoffsystem aus Uran(iii)-chlorid und Plutonium(iii)-chlorid, in denen die beiden Verbindungen sogar den selben Chlorierungsgrad von drei Chlor Atomen aufweisen, womit bestätigt wird, dass der Verdampfungsunterschied

	$UCl_4$	$AmCl_3$	$PuCl_3$
<b>Trennfaktoren</b>	<b>3358,47</b>	<b>69,24</b>	<b>1,00</b>
8 (Sumpf)	1,000000E-06	1,000000E-01	8,999990E-01
7	4,290901E-04	8,845838E-01	1,149871E-01
6	2,294682E-02	9,752222E-01	1,830974E-03
5	5,330037E-01	4,669837E-01	1,266335E-05
4	9,822586E-01	1,774140E-02	6,948692E-09
3	9,996278E-01	3,722123E-04	2,105686E-12
2	9,999923E-01	7,676082E-06	6,384281E-16
1	9,999998E-01	1,582462E-07	5,800336E-17
Kopf	9,999980E-01	1,000000E-06	1,000000E-06

(a)  $UCl_4$ - $AmCl_3$ - $PuCl_3$ 

	$AmCl_3$	$UCl_3$	$PuCl_3$
<b>Trennfaktoren</b>	<b>41,40</b>	<b>1,77</b>	<b>1,00</b>
Kopf	1,000000E-06	7,500000E-01	2,499990E-01
1	2,628602E-05	8,412500E-01	1,587237E-01
2	6,611588E-04	9,029112E-01	9,642761E-02
3	1,592429E-02	9,279794E-01	5,609632E-02
4	2,799748E-01	6,962036E-01	2,382165E-02
5	9,023926E-01	9,575289E-02	1,854502E-03
6	9,954433E-01	4,507253E-03	4,941137E-05
7	9,998056E-01	1,931746E-04	1,198684E-06
8	9,999917E-01	8,244605E-06	2,895771E-08
9	9,999996E-01	3,518133E-07	6,994331E-10
10 (Sumpf)	1,000000E+00	1,501245E-08	1,689363E-11

(b)  $AmCl_3$ - $UCl_3$ - $PuCl_3$ 

Tabelle 5.11: Stufen der Rektifikation für die untersuchten Stoffsysteme

weniger unterschiedlich ist.

Aus den Dreiecksdiagrammen der Abbildung 5.9 lässt sich deutlich erkennen, dass die allermeisten Trennstufen für die Feintrennung hin zu hohen Reinheiten benötigt werden, auch im speziellen Fall maximaler Stufenzahl nach Tabelle 5.11. Lediglich wenige sichtbar unterscheidbare Punkte befinden sich in dem hier sichtbaren Bereich, so dass praktisch fast jede Stufe weit entfernt von einer 1:1:1 Zusammensetzung ist. Dies zeigt, dass die in Abschnitt 5.1 favorisierte Vortrennung in Fraktionen durch eine kontinuierliche Rektifikation vermutlich gut erreicht werden kann. Mit einer Trennung der Chloride mit gleichen Chlorierungsgeraden ist eher nicht zu rechnen, da bereits an diesem Beispiel für den Vergleich mit dem Trichloridsystem  $AmCl_3-UCl_3-PuCl_3$  nur wenige Punkte im Innenbereich des Dreiecksdiagramms, statt an den Rändern (eine Komponente praktisch kaum vorhanden) und Ecken (nur eine Komponente stark vertreten) vorfindbar sind. Somit ist auch in diesem System eine hervorragende Fraktionierung möglich. Dies zeigen analog auch die relativ unterschiedlichen Abstände zwischen den Destillationspunkten der eingezeichneten Stufenzusammensetzungen, die im Innenbereich des Dreiecksdiagramms signifikant groß sind.

### 5.4.3 Kontinuierliche Rektifikation

Zur Simulation kontinuierlicher Rektifikation werden ausschließlich Gleichgewichtsstufenmodelle verwendet. Für die Auslegung von Rektifikationskolonnen ist die Kenntnis des Durchmessers sowie die Höhe der Kolonne verknüpft mit der Trennschärfe je theoretischer Trennstufe von entscheidender Bedeutung. Zur Bestimmung der Kolonnenhöhe wird der Ansatz des HEPT-Wertes (height equivalent to one theoretical plate = Höhenäquivalent einer theoretischen Stufe) verwendet. Dieser HEPT-Wert wird nicht ermittelt, sondern als bekannt vorausgesetzt. In [68] werden beispielsweise in der Titan(IV)chlorid Aufreinigung HEPT-Werte genannt. Ebenfalls werden die experimentellen Ergebnisse aus dem Titan(IV)chlorid Aufreinigungsverfahren bezüglich Rektifikation nach [68] detailgetreu nach den Daten und Angaben nachsimuliert. Dies ermöglicht es, die Ergebnisse zu vergleichen und zugleich die Funktionstüchtigkeit und Aussagekraft des entsprechenden Simulationsmodells zu prüfen.

Zur Simulation einer Rektifikation sind je theoretischer Trennstufe die Gleichgewichtsstufen iterativ zu lösen. Dabei werden die Gleichgewichtsstufengleichungen aus der einstufigen Destillation entnommen und für einen real existierenden Rückführstrom simuliert. Die Verknüpfung der Stufen wird als Kreuzstromverschaltung implementiert. Weiterhin wird ein plausibles Rücklaufverhältnis angegeben oder mittels FUG-Methoden ein solches Rücklaufverhältnis abgeschätzt. Zunächst wird analog zur einstufigen Destillation ein  $ThCl_4-CsCl$ -Stofftestsystem verwendet, um zu überprüfen, wie sich ein einfaches binäres Stoffsystem trennen lässt. Anschließend wird für simulative Zwecke mehrkomponentiges  $UCl_4-ThCl_4-CsCl$ -Stoffsystem verwendet, um die Modellgrenzen, Genauigkeiten und Abbildbarkeiten der Simulationen aufzuzeigen. Die daraus "besten" Verfahren werden dazu verwendet, um ein reales Brennstoffgemisch mit den entsprechend chlorierten Verbindungen nach den Simulationshierarchien aus Abbildung 5.2 nachsimulieren zu können.

### Binäre Stoffgemische

Für binäre Stoffgemische können die Ergebnisse in Form der McCabe-Thiele-Methode ([82], [83]) einfach grafisch dargestellt werden. Sie lässt praktische Schlüsse zu, wie sich ein Mehrkomponentengemisch verhält, wenn sich die Stoffe innerhalb des realen Mehrkomponentensystems ähnlich verhalten würden. Auch der thermische Zustand des Feedstroms mit Hilfe des Zulauffaktors  $e$  wird dabei variiert. Für die Bedeutung der Werte von  $e$  siehe Abschnitt 5.1.1

Als Stoffsystem wird das vorherige Thoriumtetrachlorid-Caesiumchlorid Stoffsystem verwendet. Die Stufenkonstruktion erfolgt iterativ bis die Sumpfkonzentration erreicht ist. Iterativ wird also als Abbruchkriterium gewählt, dass zur letzten Stufe die ermittelte Flüssigkeitszusammensetzung kleiner gleich der Sumpfkonzentration ist. Beginnend mit dem Erzeugnisspezifikations-Stoffmengenanteil  $x_{1,v,spec}$  wird der Schnittpunkt der waagerechten Hilfslinie mit der Gleichgewichtslinie in jeder Stufe ermittelt. Danach lässt sich der Schnittpunkt mit der senkrechten Hilfslinie zur Arbeitslinie aus der Verstärkungs- bzw. Abtriebsgeraden ermitteln. Falls die Temperaturabhängigkeit berücksichtigt wird, muss zudem aus der Energiebilanz die unbekannte Temperatur der nachfolgenden Stufe numerisch ermittelt werden. Durch die ermittelten Stoffmengenanteile verbleibt lediglich die Temperatur in der Energiebilanz als Unbekannte. Einsetzen der Temperatur in die Gleichgewichtslinie liefert eine neue Gleichgewichtslinie für die Stufenkonstruktion des Iterationsschrittes der nächsten Stufe. In der Energiebilanz werden für die Flüssigphase zur Enthalpiebestimmung Wärmekapazitäten eingesetzt. In der Implementierung der Gasphase ist es jedoch nötig, reale Zustandsgleichungen für reale Gase zu verwenden. Damit sind kritische Daten notwendig, die für die meisten Stoffe nicht in ausreichender Genauigkeit vorliegen. Daher wird in Näherung an der Stelle auf die Temperaturabhängigkeit verzichtet.

Es folgen einige Rechenbeispiele des bekannten Testsystems  $ThCl_4-CsCl$  für gemittelte Temperaturen  $T_m = (T_{B,min} + T_{B,max})/2$  (B = Boiling point). Thorium(iv)chlorid ist in diesem Stoffsystem der Leichtsieder. Die Betriebstemperatur liegt bei 1398,5 K. Die Feedkonzentration des Leichtsieders wird mit 55 mol% angenommen. Die Produktspezifikationen bezogen auf Thorium(iv)chlorid (Leichtsieder) sind  $y_{1,Vspec} = 0,9$ ,  $x_{1,Bspec} = 0,1$ . Variiert werden der thermische Feedzustand und das Rücklaufverhältnis.

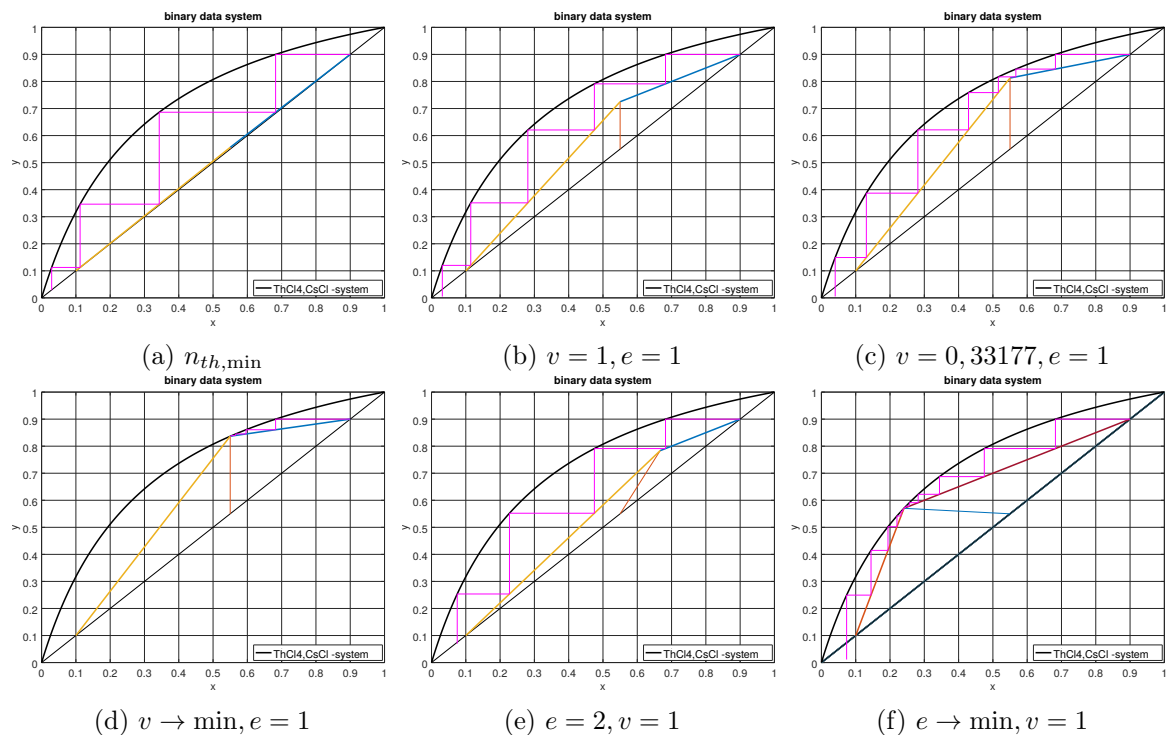


Abbildung 5.10: Simulationsergebnis der Rektifikation von  $ThCl_4-CsCl$

Für  $v \rightarrow \infty$  sind Verstärkungs- und Abtriebsgerade identisch, womit die minimale theoretische Stufenzahl als Grenzwert erreicht wird. Das Resultat ist in Abbildung 5.10a dargestellt. Die senkrechten Hilfslinien führen bis auf die Diagonale. Unter Berücksichtigung des Verdamp-

fers ergibt sich eine Gesamtzahl von 5 theoretischen Stufen. Zu beachten ist, dass der relative Rechenfehler der Stufendarstellung besonders mit geringem Abstand der Arbeitsgeraden zur Gleichgewichtslinie ansteigt. Verglichen mit der Hintereinanderschaltung der einstufigen Destillation ist erkennbar, dass die Rektifikation bedeutend effektiver ist, solange das Rücklaufverhältnis ausreichend hoch gewählt wird. Der Feedstrom befindet sich auf der zweiten Stufe vom Kopfprodukt ausgehend gezählt. Im Abtriebsteil der Kolonne, das heißt grafisch in der projizierten Fläche oberhalb der gelb dargestellten Abtriebsgeraden, werden 3 theoretische Stufen benötigt, also genau so viele Hintereinanderschaltungen für die Sumpfaufreinigung wie für die Destillation. Jedoch ändert sich im Auftriebsteil der Rektifikationskolonne das Trennvermögen. Je mehr Rücklaufstrom vorhanden ist, desto besser wird der Dampfstrom aufgereinigt. Jedoch verringert sich mit steigendem Rücklaufverhältnis die zu entnehmende Kopfproduktmenge bis zu jenem asymptotischen Wert, in dem das gesamte Kopfprodukt in der Kolonne wieder zurückgeführt wird. Aus heuristischen Regeln empfiehlt es sich wegen der stärkeren Verunreinigung des Sumpfstromes nicht stattdessen das Sumpfprodukt zu entnehmen [198]. Die heuristische FUG-Berechnungsmethode liefert hierzu ein Rücklaufverhältnis von 0,332 in der genügend Kopfprodukt im Verhältnis zum Feedstrom eingesetzt wird. Bis zu einem Grenzurücklaufverhältnis von 0,283 für das flüssig siedende  $ThCl_4$ - $CsCl$  Feed-Gemisch lohnt sich unabhängig von der Wahl der Feedkonzentration das Rektifikationsverfahren. Unterhalb von  $v = 0,283$  verringert sich simulativ die Stufenzahl der Destillationsapparate bei Hintereinanderschaltung im Gegensatz zur Rektifikation. Für diesem Fall wäre es sogar sinnvoller, die Rektifikationskolonne ohne Rückführstrom als Mehrfachdestillationsapparat zu betreiben. Für ein Rücklaufverhältnis kleiner als 0,220 funktioniert die Rektifikation nicht mehr, da dann die theoretische Stufenzahl unendlich wird. Es folgt für nachfolgende Studien daher, dass das Rücklaufverhältnis optimiert werden muss.

Zu untersuchen ist weiterhin, welchen Einfluss der Dampfanteil des Feedstromes hat, wenn das minimale Rücklaufverhältnis von 1 verwendet wird. Abbildung 5.10 zeigt, dass die Flüssigkeit in diesem Ergebnis möglichst kühl zugeführt werden sollte, wenn der Fall  $e = 2$  gewählt wird. Dann vermag die Flüssigkeit an Hand der Resultate die Schwersiederanteile besser aufnehmen zu können. Jedoch muss dann die Verdampferleistung erhöht werden. Mit höherem Dampfanteil verschlechtert sich die theoretische Stufenzahl deutlich. Daher sollte ein Dampfanteil von 0 mol% für den Feedstrom angestrebt werden. Aus energetischen Gründen sollte dieser jedoch bei flüssig siedendem Zustand zugeführt werden. Rektifikation ist für einen Grenzwert von  $e_{\min} = 0,0616$  bei diesem Rücklaufverhältnis gerade noch möglich. Dies entspricht einen maximalen Dampfanteil von 93,840 mol%.

Rücklaufverhältnis	$\frac{\dot{Q}_K}{\dot{n}_F}$ in W/(mol/s)	$\frac{\dot{Q}_V}{\dot{n}_F}$ in W/(mol/s)
0,332	-1,2905e+05	1,4228e+05
1,000	-1,9380e+05	2,0704e+05

Tabelle 5.12: Kondensator- und Verdampferleistung

Die Ermittlung von Kondensator- und Verdampferleistung geschieht analog zur Destillation. Die Abhängigkeit vom Rücklaufverhältnis wird ausschließlich durch den Destillatstrom im Kolonnenkopf bestimmt. Während in der Destillation  $\dot{n}_D = \dot{n}_E$  entspricht, ist für die Rektifikation auf Grund der Massenbilanzgleichung am Teilungspunkt  $\dot{n}_D = (v + 1)\dot{n}_E$  als Destillatstrom zu verwenden. Vereinfacht wird der thermische Feedzustand als flüssig siedend mit  $e = 1$  angenommen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.12 für die verschiedenen Rücklaufverhältnisse von 1 und 0,332 angetragen. Mit dem Rücklaufverhältnis steigt sowohl die zu kondensierende, als auch die zu verdampfende Stoffmenge. Zur Ermittlung der Kondensator- und Verdampferleistung sind diese Tabellenwerte noch mit dem jeweiligen Feed-Molenstromeintrag zu multiplizieren.

### Mehrkomponentengemische

Zur numerischen Lösung der Gleichgewichtsstufen-Gleichungen müssen vereinfachte Modelle herangezogen werden, in denen auf die Beschreibung der Dampfphase als reales Gas weitestgehend verzichtet werden kann. Nur so kann dem Mangel an Stoffdaten, vor allem kritischer Daten für reale Gase zur Beschreibung der Enthalpien, Rechnung getragen werden. Damit ist die Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Rektifikation durch das Einbeziehen der Energiebilanz je Gleichgewichtsstufe als besonders kritisch zu werten. Zusätzlich muss das Rücklaufverhältnis ermittelt werden. Hierzu wird vereinfacht das minimale Rücklaufverhältnis zu 1 gesetzt, da die Anwendung der FUG-Methode sich für dieses breit siedende Gemisch als schlecht umsetzbar herausstellt, wie im Folgeabschnitt noch erläutert wird. Nach den heuristischen Regeln von [198] gilt  $v = 1,3 \cdot v_{\min}$ , d.h. es folgt ein reales Rücklaufverhältnis von 1,3.

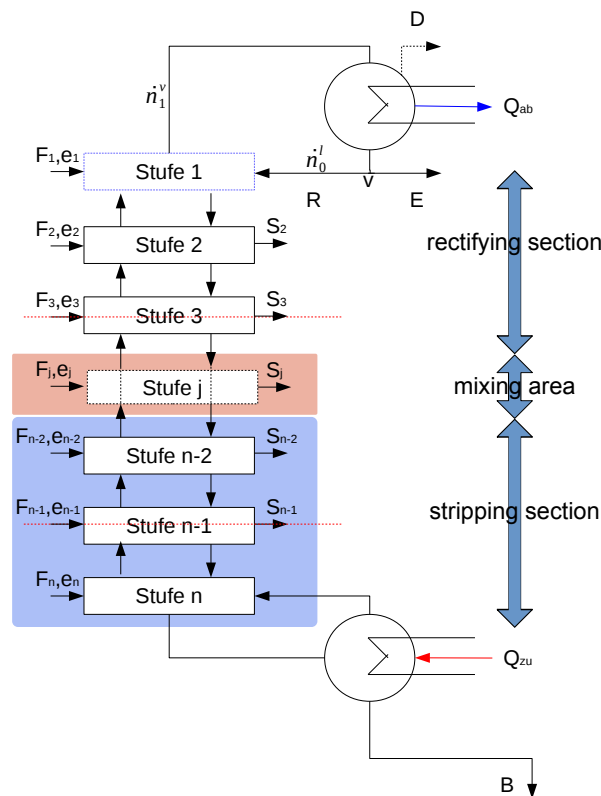


Abbildung 5.11: Gleichgewichtsstufen einer kontinuierlichen Rektifikationskolonne

Abbildung 5.11 stellt dar, wie eine kontinuierliche Rektifikationskolonne mit mehreren Feed- und Seitenströmen (negativen Feedströmen) simuliert werden muss. Es sind wesentlich mehr Vereinfachungen und härtere Bedingungen zu simulieren, damit die Stufengleichungen sinnvoll lösbar sind. Auch müssen bisherige Vereinfachungen verschärft oder präzisiert werden. Zu Beginn der ersten Stufe werden die Stoffströme  $\dot{n}_1^v = (v + 1) \cdot \dot{n}_E$ ,  $\dot{n}_0^l = v \cdot \dot{n}_E$  definiert. In Näherung wird der flüssig siedende Punkt des Gemisches vereinfacht durch die Siedepunkterhöhung je Stoffkomponente bezogen auf den minimalen Siedepunkt der Flüssigkeit festgelegt. Damit soll sichergestellt werden, dass bei Vorhandensein des Leichtsieders zu 100% im Kolonnenkopf diese Flüssigkeit gerade noch vollständig auskondensiert werden würde. Ebenfalls wird davon ausgegangen, dass das Gemisch den flüssig siedenden Zustand am Rücklauf besitzt. Das Gemisch wird im Kondensator auf die minimale Siedetemperatur heruntergekühlt, aber nicht unterkühlt. Die Rektifikationskolonne soll für die Simulation zwischen minimalem und



maximalem Siedepunkt der Komponenten des Stoffgemisches arbeiten, so dass am Verdampfer gerade alles verdampft werden soll, wenn angenommen wird, dass der Schwersieder zu 100% in der Mischung vertreten wäre. Iterativ werden dann die unbekannt GröÙen je Stufe numerisch ermittelt, bis zur letzten Stufe, in der die Sumpfkonzentrationspezifikation erreicht wird. Die letzte Stufe als Verdampferstufe wird überarbeitet, indem statt einer nächsten Stufe die Verdampferleistung ermittelt wird. Durch die gesammte Energiebilanz lässt sich der thermische Zustand des Sumpfstromes ermitteln. Die Kondensatorleistung wird weiterhin separat mit der Gleichung  $Q_K = (v + 1) \cdot \dot{n}_E$  ermittelt, da der Kondensator nicht als Stufe zählt und in der Simulation nur für die Anfangsbedingungen, das heißt das Vorliegen der Anfangsströme bei einer gewissen Temperatur, erfolgt. Alle genannten Annahmen und Vereinfachungen sind für die Einbeziehung der Energiebilanz vonnöten. Für die Behandlung mittlerer Temperaturen je Stufe, also der Vernachlässigung der Energiebilanz unter den Annahmen des vorherigen Abschnittes zur Lösung binärer Stoffsysteme, sind Simulationen unter den vorherigen Umständen zu tätigen. Liegt zum ersten mal in der  $i$ -ten Stufe der Stoffmengenanteil dieser Stufe unterhalb des Feedstoffmengenanteils oder eines Seitenstromabzuges, wird der Feed oder Seitenstrom nur in dieser Stufe einmalig hinzugefügt.

**Vereinfachte Modellvorstellungen und Auswahl der Modelle** Zunächst werden jene Verfahren besprochen, in denen die Energiebilanz vernachlässigt wird. Die Beschreibung des Dampfverhaltens bleibt damit ebenfalls unberücksichtigt.

Das Modell aus der Destillation lässt sich für die kontinuierliche Rektifikation für Mehrkomponentengemische erweitern, wenn Kontaktierung von Flüssigkeit und Dampf mit Stoffübergang und Trennung der ausgehenden Ströme einer Stufe als Hintereinanderschaltung betrachtet werden. Die internen Dampf- und Flüssigkeitsströme werden als konstant angenommen und folgen aus der ersten Stufe mit  $\dot{n}^V = (v + 1)\dot{n}_E$  und  $\dot{n}^L = v\dot{n}_E$ . Ausschließlich die ein und ausfließenden Massenströme ändern die Größe der internen Dampf- und Flüssigströme. Mit Hilfe der vereinfachten nach Siedepunkten aufsteigend sortiert thermodynamischen Gleichgewichtsbeziehung  $y_i = \frac{\alpha_{i,j} \cdot x_i}{1 + \sum_{k=1}^{j-1} (\alpha_{i,k} - 1)x_k}$  mit den Trennfaktoren  $\alpha_{i,j}$  lässt sich die Dampfzusammensetzung bestimmen. Alle berechneten GröÙen werden in das Gleichungssystem zur Massen- und Komponentenbilanz unter Annahme gemittelter Temperaturen eingesetzt. Dadurch vereinfacht sich das Gleichungssystem zur Massen- und Komponentenbilanz, welches sich nun deutlich einfacher lösen lässt.

Auf Grund dieses unbefriedigenden Zustandes fehlender Temperaturabhängigkeit wird ersatzweise ein Temperaturprofil als Polynom vorgegeben, so dass je Stufe in einem weiteren Rechenschritt in grober Näherung die Temperaturabhängigkeit berücksichtigt werden kann. Wohl bemerkt gilt dieses Modell weiterhin nur für zeotrope Gemische. Für eine Erweiterung fehlt die Information des Verhaltens der Mischung im Modell. Jede Stoffkomponente in diesem Modell "weiß also nicht über die Anwesenheit der anderen Stoffkomponenten im Gemisch" [199].

Nun gibt es zusammengefasst drei Möglichkeiten, wie eine Temperatur für das vereinfachte Verfahren unter Vernachlässigung der Energiebilanz vorgegeben werden kann:

1. Die Verwendung der mittleren Temperatur mit  $T_m = \frac{T_{B,\min} + T_{B,\max}}{2}$  stellt die einfachste Methode und zugleich stärkste Vereinfachung dar.
2. An Hand bekannter Temperaturen im Kolonnenkopf und nach Verlassen des Dampfes aus dem Verdampfer lässt sich ein lineares Temperaturprofil aufstellen, in der am Kopf der Kolonne direkt nach der Kühlung die minimale Temperatur vorliegt und unterhalb beim Verlassen des Dampfstromes aus dem Verdampfer die maximale Temperatur. Die Stufenzahl ist dann festzulegen und auf das Temperaturprofil passend je Stufe zu diskretisieren. Mit Hilfe der Sumpfspezifikation kann geklärt werden, ob der Trennaufwand

ausreichend ist. Unter Umständen kann nach Simulation ein kubisches Temperaturprofil verwendet werden, an dessen Wendepunkt der Feedstrom zugegeben wird. Mit bekannten Daten könnten die Temperaturkurven angepasst werden.

3. Verbesserung der Ergebnisse nach aufgeprägten Temperaturprofil durch Vergleich mit Hilfe der anschließenden Berücksichtigung der Energiebilanz.

Alle drei Verfahren können für die Simulation der Retifikation für ein Mehrkomponentengemisch in Form erster Abschätzungen herangezogen werden. Dies zeigt die Nachsimulation der Titan(iv)chlorid-Aufreinigung nach [68], die mit den Ergebnissen weitestgehend übereinstimmen, wie in Abschnitt 5.4.3 gezeigt wird. Simulationen für das bekannte  $UCl_4-ThCl_4-CsCl$ -Stoffsystem liefert die in Tabelle 5.13 angegebenen Werte mit den gleichen Inputdaten und Produktspezifikationen wie in Abschnitt 5.4.2 zur Destillation. Die Ergebnisse sind plausibel, da diesmal Uran(iv)chlorid hinzugeführt wird und die mittlere Temperatur durch den Leichtsieder geringer ist. Damit fungieren Uran(iv)chlorid und Thorium(iv)chlorid als Leichtsiederkomponenten, während sich Caesiumchlorid in der Flüssigkeit akkumuliert. Zur Einschränkung der Modellierung der Zwischenkomponenten unter Betrachtung der Dampfdruckverhältnisse ist jedoch zu sagen, dass Uran(iv)chlorid und Thorium(iv)chlorid in diesem Fall für jede Wahl einer mittleren Temperatur sich als Leichtsiederkomponenten verhalten. Dies ist insofern unlogisch, da sich im binären Stoffgemisch  $UCl_4-ThCl_4$  nach diesem Modell Uran(iv)chlorid von Thorium(iv)chlorid bei einer Temperatur von 1146 K trennen lässt, wie Tabelle 5.14 darlegt. Die erste Stufe entspricht immer den Produktspezifikationsangaben der Erzeugnismenge. Mit den gleichen Produktspezifikationen und größerem Trennaufwand von 12 Stufen lassen sich diese Stoffe jedoch voneinander dennoch trennen.

Die Ergebnisse für das ternäre Gemisch sind in Tabelle 5.13 angetragen, wobei in Näherung die konstante mittlere Temperatur je Stufe verwendet worden ist. Tabelle 5.14 zeigt die Ergebnisse für das binäre Gemisch, wobei Temperatur und Feed verändert wurden, mit dem Resultat, dass sich die Stufenzahl deutlich erhöht. Hierbei zeigt sich nicht nur, dass die Feedposition eine entscheidene Rolle im Trennprozess einnimmt, sondern auch die Temperaturabhängigkeit der Trennfaktoren stark ausgeprägt sind. Denn noch bevor der Feed zugegeben wird, lässt sich in der zweiten Stufe vor der Feedstufe eine andere Zusammensetzung als beim ternären Gemisch (Tabelle 5.13) feststellen, in diesem Fall mit geringerem Trennerfolg der Schwersiederkomponente bei gleichbleibenden Produktspezifikationen. Da mit Herabsetzung der Temperatur die Dampfdrücke vor allem der Leichtsieder stärker reduziert werden, nehmen die Werte der Trennfaktoren ab. Dies wirkt sich maßgeblich negativ auf die Trennung aus, so dass die Stufenzahl deutlich ansteigt. Das Temperaturprofil innerhalb der Kolonne wird nachfolgend deswegen ersatzweise mit Hilfe eines linearen Temperaturprofils angenähert. Dies soll mit einer Stufenzahl von 10 theoretischen Stufen simuliert werden. Damit lässt sich die Temperaturabhängigkeit der Trennfaktoren mit einbeziehen und in Näherung berücksichtigen.

Stufe	$x_{UCl_4}$	$x_{ThCl_4}$	$x_{CsCl}$	$y_{UCl_4}$	$y_{ThCl_4}$	$y_{CsCl}$
Feed	0,4800	0,0100	0,5100	0,0000	0,0000	0,0000
1 = Soll Erzeugnismenge	0,9000	0,0900	0,0100	0,9000	0,0900	0,0100
2	0,8064	0,0832	0,1104	0,8471	0,0862	0,0667
3	0,4748	0,0586	0,4665	0,6597	0,0723	0,2680
4	0,1536	0,0320	0,8145	0,2094	0,0753	0,7154
5	0,0216	0,0262	0,9522	0,0261	0,9673	0,9067
6	0,0021	0,0223	0,9755	0,0021	0,0223	0,9755

Tabelle 5.13: Benötigte Stufenanzahl in Rektifikation für das ternäre Testsystem

Stufe	$x_{UCl_4}$	$x_{ThCl_4}$	$y_{UCl_4}$	$y_{ThCl_4}$
Feed	0,230000	0,770000	0,000000	0,000000
1 = Soll Erzeugnismenge	0,900000	0,100000	0,900000	0,100000
2	0,795500	0,204500	0,818341	0,181660
3	0,660679	0,339320	0,712989	0,287010
4	0,517773	0,482230	0,601319	0,398680
5	0,394638	0,605360	0,505098	0,494900
6	0,306097	0,693900	0,435911	0,564090
7	0,250377	0,749620	0,392370	0,607630
8	0,218200	0,781800	0,367226	0,632770
9	0,200534	0,799470	0,313787	0,686210
10	0,165026	0,834970	0,238278	0,761720
11	0,119102	0,880900	0,140620	0,859380
12	0,066052	0,933950	0,027809	0,972190

Tabelle 5.14: Benötigte Stufenanzahl in Rektifikation für das binäre Testsystem

Weniger gut übereinstimmend sind die Ergebnisse unter Berücksichtigung der Energiebilanz je Stufe, die mit den anderen Bilanzgleichungen gekoppelt ist. Auf Grund des Mangels an Stoffdaten, wie zum Beispiel kritischen Daten nach Tabelle 5.6, ist das Modell mit Energiebilanz aus thermodynamischer Sicht nicht mehr auf dieses Problem anwendbar. Stattdessen ist hier versucht worden eine grobe Näherung über die Integration der Wärmekapazitäten mit Siedepunktserhöhung in die Energiebilanzgleichung zu erhalten. Nun zeigt sich dadurch ein neues numerisches Problem: durch die Korrelationsgleichungen der Wärmekapazitäten existieren zum Teil keine eindeutigen Lösungen mehr, da die grobe Näherung zum Teil dazu führt, dass die Lösung außerhalb des Gültigkeitsbereiches der Stoffmengenanteile liegen würde. Deswegen werden die Gleichungen nicht direkt numerisch zum Beispiel per Newton-Raphson Verfahren inklusive der gewählten Nebenbedingungen gelöst, sondern teilweise für plausible Bereiche eingegrenzt. Innerhalb dieses Verfahrens können nichtgradientenbasierte Lösungsalgorithmen eine Lösung innerhalb dieses Gebietes finden. Beispiel eines solchen Algorithmus ist der sogenannte eigenständig implementierte Bergsteigeralgorithmus.

In einer weiteren Alternative wird ein Temperaturschätzungs-Predictor-Corrector-Verfahren angewendet, welches zugleich die Gleichungen für die Verwendung der temperaturgemittelten Verfahren ausnutzt. Die entsprechenden Werte werden in die Energiebilanz eingesetzt. Die neue Temperatur wird wieder in die Gleichungen der temperaturgemittelten Verfahren eingesetzt und eine neue Temperatur berechnet. Als Nebenbedingung muss der Fehler zwischen beiden gelösten Gleichungssystemen so gering wie möglich werden. Im Vergleich beider Herangehensweisen, Bergsteigeralgorithmus mit Gültigkeitsbereicheinschränkung und Temperaturschätzungs-Predictor-Corrector-Verfahren, sollten sich möglichst ähnliche Lösungen zeigen.

Mit dem ersten Verfahren werden die Tabelle 5.15 dargestellten Lösungen erhalten: Dabei werden die gleichen Inputdaten aus den vorherigen Abschnitten verwendet. Allerdings wird die Produktspezifikation auf 1ppm gesetzt, wobei dem Verdampfer eine Trennstufe entspricht. Etwas ungewöhnlich erscheint, dass bereits die erste Stufe der Feedstufe entspricht. Mit zunehmender Stufenzahl sollte die Temperatur stetig ansteigen, was der Fall ist. Auf Grund der Summationsfehler der Stoffmengenanteile über 100% wird nach jedem Schritt der Fehler aus der vorherigen Stufe akkumuliert. Damit steigt der Fehler in der Temperaturbestimmung für zu niedrige Temperaturen je Stufe empfindlich an. Statt asymptotisch auf den maximalen Siedepunkt zuzusteuern, wird ein wesentlich geringerer Temperaturwert angesteuert. Die Ergebnisse zu den Stoffmengenanteilen sind, abgesehen von der Höhe des relativen Fehlers in der Aufsum-

Stufe	$x_{UCl_4}$	$x_{ThCl_4}$	$x_{CsCl}$	$y_{UCl_4}$	$y_{ThCl_4}$	$y_{CsCl}$	T[K]
Feed	0,4800	0,0100	0,5100	0,0000	0,0000	0,0000	1068
1 = Soll Er- zeug- nis- menge	9,0000E-01	9,0000E-02	1,0000E-02	9,0000E-01	9,0000E-02	1,0000E-02	1068
2	4,7115E-01	4,7818E-02	4,8104E-01	6,5760E-01	6,6158E-02	2,7624E-01	1132
3	7,4918E-02	7,5371E-03	9,1754E-01	1,0336E-01	4,1355E-02	8,5528E-01	1225
4	4,1212E-03	1,6489E-03	9,9423E-01	5,6501E-03	3,3228E-02	9,6112E-01	1225
5	2,0395E-04	1,1994E-03	9,9860E-01	2,4347E-04	3,2608E-02	9,6715E-01	1226
6	8,7353E-06	1,1699E-03	9,9882E-01	8,7353E-06	1,1699E-03	9,9882E-01	1573,2

Tabelle 5.15: Benötigte Stufenanzahl in Rektifikation für das ternäre temperaturabhängige Testsystem mit Bergsteigeralgorithmus

mierung der Stoffmengenanteile zu nicht ganz oder etwas über 100%, einigermaßen plausibel. Das ist ein Dilemma, da diese Fehler sich bis in die dritte Nachkommastelle ziehen und gerade mit fortwährender Stufenzahl zunehmen. Das direkte Verfahren ist daher zu ineffizient, um die genaue Lösung erhalten zu können. Hierzu bestünde Optimierungsbedarf, denn der maximale Approximationsfehler liegt bereits bei einem summierten Stoffmengenanteil bei 0,00233 für dieses Stoffgemisch. Damit ist dieses Verfahren für die Ermittlung der Trennung im ppm-Bereich leider gänzlich untauglich.

Im zweiten Verfahren des Korrektorprinzips werden Verfahren aus [82] gewählt. Dazu wird ein auf Tear-Strömen basierendes iteratives Triagonalmatrixverfahren verwendet. Zur Vollständigkeit werden für  $\dot{n}_F = 10^{-2}$  mol/s noch die Verdampfer- und Kondensatorleistung bestimmt. Da die Temperatur auf Grund der Siedepunktserhöhung nicht derjenigen des maximalen Siedepunktes einer Stoffkomponente des Gemisches entspricht, muss für die letzte Stufe noch die Temperatur ermittelt werden, sowie die Kondition mit welcher Temperatur der Dampfstrom den Verdampfer verlassen muss, sodass die Rektifikation energiebilanztechnisch funktionieren kann. Eine Ermittlung der gesamten Energiebilanz ist mit Berücksichtigung der Energiebilanz nicht mehr sinnvoll und entspricht höchstens einer Näherung. Die Berechnung der nötigen Kondensator und Verdampferleistung liefert für  $\dot{n}_F = 10^{-2}$  mol/s die in Tabelle 5.16 dargestellten Werte: Der abgezogene Erzeugnismolenstrom ist  $\dot{n}_F = 0,53328 \times 10^{-2}$  mol/s. Die Werte zur

Rücklaufverhältnis	$\dot{Q}_K$ in W	$\dot{Q}_V$ in W/(mol/s)	Beispiel
1,30000	-755,83	987,88	Beispiel für $\dot{n}_F = 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{s}}$
1,30000	-755,83	2361,10	Vergleich temperaturgemittelt

Tabelle 5.16: Kondensator- und Verdampferleistung

Verdampferleistung sind plausibel. Die Abweichung ist plausibel, da temperaturgemittelt in der Energiebilanz wesentlich mehr Energie zugeführt werden muss, verglichen mit der vergleichsweise höheren Temperatur in der letzten Stufe des temperaturabhängigen Verfahrens.

In einem Tridiagonalmatrix-Verfahren werden die störenden noch zu bestimmenden Mischungsströme als Tear-Ströme behandelt, das heißt erst einmal zu Null gesetzt. Das Gleichungssystem wird zu einem linearen Gleichungssystem mit dünn besetzter Matrix, einer sogenannten Sparse-Matrix (engl.). Die Stufenzahl stellt dabei keinen Iterationsschritt mehr dar und muss vorgegeben werden. Mit einer zusätzlichen Schleife kann überprüft werden, ob die Stufenzahl

die Produktspezifikationen erfüllt oder ob eine geringere Anzahl an Stufen möglich ist. Alle Stufen werden in einem  $(2n + 3) \times N_{\text{stage}}$ -Gleichungssystem ( $n = \text{Anzahl der Stoffkomponenten}$ ,  $N_{\text{stage}} = \text{Anzahl der Stufen}$ ) simultan gelöst. Im letzten Schritt wird dabei die Temperatur ermittelt und wieder in das Gleichungssystem eingesetzt. Zur Auswahl stehen die Boiling-Point-Methode und die Sum-Rates-Methode. Die Boiling-Point-Methode eignet sich für die Simulation eng siedender Stoffgemische, das heißt geringen  $\alpha$ -Werten. Heuristisch-numerische Verfahren zur Ermittlung des minimalen Rücklaufverhältnisses wie die FUG-Methode können einfach integriert werden ([200], [83]). Allerdings handelt es sich im Rahmen dieses Projektes um ein breit aufgefächertes und breit siedendes Stoffgemisch mit sehr unterschiedlichen und stark temperaturabhängigen Einzeltrennfaktoren  $\alpha_{ij}$ . Im Sum-Rates-Verfahren werden die summierten (normierten) Stoffmengenanteile der Flüssigkeit als Bestimmungsgrundlage zuerst verwendet, um das lineare Gleichungssystem zu erhalten und zu lösen. Die Informationen der durchzuführenden algorithmischen Schritte sind [83] (S.13.43f) zu entnehmen. Es stellt sich heraus, dass die Siedepunktserhöhung und die Feedstufe einen gravierenden Einfluss auf die Lösung haben. Nur das Temperaturprofil erscheint als realistisch, obwohl dieses nur auf 5 K genau bestimmt werden kann. Die Stoffmengenanteile ändern sich im Auftriebsteil der Kolonne kaum. Dieses Verhalten ist wegen der Differenz der Dampfdruckkurven des Leicht sieders zu den anderen Komponenten sehr widersprüchlich. Dies zeigt der in Tabelle 5.17 dargestellte Auszug der Ergebnisse für die Annahme von 10 benötigten Stufen und bekanntem Input und Feed.

Stufe	$x_{UCl_4}$	$x_{ThCl_4}$	$x_{CsCl}$	$y_{UCl_4}$	$y_{ThCl_4}$	$y_{CsCl}$	T[K]
Feed	0,4800	0,0100	0,5100	0,0000	0,0000	0,0000	1068
1	1,00E+00	2,88E-04	1,87E-09	1,00E+00	4,68E-05	6,33E-12	1070
2	1,00E+00	4,60E-04	6,54E-08	1,00E+00	2,57E-05	2,72E-08	1210
3	1,00E+00	2,72E-05	8,51E-07	1,00E+00	2,57E-05	2,72E-08	1210
4	1,00E+00	2,13E-04	8,99E-06	1,00E+00	2,13E-04	5,38E-07	1220
5	1,00E+00	3,59E-05	7,62E-05	1,00E+00	3,59E-05	8,13E-06	1270
6	9,99E-01	2,28E-04	5,37E-04	1,00E+00	2,28E-04	9,78E-05	1320
7	9,97E-01	8,01E-05	3,35E-03	9,99E-01	8,03E-05	9,97E-04	1370
8	9,80E-01	6,69E-04	1,98E-02	9,90E-01	6,76E-04	9,33E-03	1420
9	8,80E-01	2,23E-03	1,18E-01	9,11E-01	2,31E-01	8,66E-02	1460
10	4,12E-01	1,14E-02	5,77E-01	4,12E-01	1,14E-02	5,77E-01	1570

Tabelle 5.17: Benötigte Stufenzahl für das alternativ ermittelte temperaturabhängige Testsystem

Abschließend sind auch die Ergebnisse beider Verfahren sehr unterschiedlich, sodass die Berücksichtigung der Energiebilanz ohne ausreichende Kenntnis der Informationen zu kritischen Daten zu keiner sinnvollen Lösung führt, auch gerade auf Grund der schlechten Abbildbarkeit der Thermodynamik dahinter. Für weitere Simulationen stehen im Rahmen dieser Studie somit ausschließlich temperaturunabhängige Lösungsverfahren zur Verfügung, die nachfolgend für ein reales Stoffgemisch beteiligter Brennstoffkomponenten verwendet werden, auch unter Berücksichtigung, dass das Trennverhalten der Zwischenkomponenten sich modelltechnisch nur schlechter abbilden lässt.

### Vergleichsverfahren: Destillative Aufreinigung von Titan(IV)chlorid nach dem Kroll Prozess

Die Trennoperationen mittels destillativer Verfahren im Krollprozess von 1949 basieren unter anderem auf Kenntnissen der Untersuchungen und Konstruktion einer Pilotanlage zur Aufrei-

nigung von Titan(iv)chlorid aus dem Jahr 1947. Diese Arbeiten führen praktisch ausschließlich auf [68] zurück. Bis zum Bau der Pilotanlage untersuchte [68] die Trennbarkeit von verschiedenen Metallchloriden inklusive Tetrachlorsilan, die im Realfall ein verunreinigtes Gemisch mit Titan(iv)chlorid bilden. Die Untersuchungsphasen lassen sich nach dem Report von [68] in fünf Etappen einteilen:

1. Interne und externe Voruntersuchung des Gemisches, Stoffdatenbeschaffung sollen die Datenlage verdeutlichen. Mischungsdaten wurden im Report von [68] nicht erwähnt. Nach [68] liegen für das Gemisch keine Azeotrope vor.
2. Einfache analytische und grafische Lösungsverfahren sollten zur Ermittlung der Stufenzahl unter Annahme eines idealen binären Stoffgemisches aus dem Leichtsieder Tetrachlorsilan und Titan(iv)chlorid als Schwersieder nach [68] ausreichen. Das Rücklaufverhältnis ist als unendlich angenommen worden. Hierzu wurde die minimale Stufenzahl ermittelt und mit einem Sicherheitszuschlag größer 50% beaufschlagt. Erste Untersuchungen gingen von der Gültigkeit des Raoult'schen Gesetzes aus.
3. Experimentelle Untersuchungen zur Rektifikation im Labor zur Betrachtung der Auftrennbarkeit mit derzeit hohen Reinheitsanforderungen von 0,01 massen% wurden getätigt und die Stufenzahl, Kolonnenhöhe und Breite unter sehr hohem Rücklaufverhältnis ermittelt. Das hohe Rücklaufverhältnis sollte in Näherung das Verhalten unendlichen Rücklaufes darstellen, wo die Betriebslinien Diagonalen annehmen. Aus Aufwands- und Kostengründen entschied man sich für die diskontinuierliche Rektifikationsvariante. Auch gibt [68] einen HEPT-Wert von 8 inches an, der auch für die Trennung sich ähnlich verhaltender Metall-Tetrachloridverbindungen innerhalb dieses Temperaturintervalls gültig sein sollte, so [68]. Aus derzeitigen Trenngenauigkeiten musste jedoch eine chemische Kupferbehandlungsstufe zugeschaltet werden. Die Trennproblematik von Vanadiumoxochlorid, welche einen fast gleichen Siedepunkt wie Titan(iv)chlorid aufweist, wurde nicht behandelt. Es ist ausschließlich von der Existenz von Vanadium(iv)chlorid gesprochen worden.
4. Konstruktion der Pilotanlage und Experimente wurden durchgeführt. Dazu wurde ein Plan erstellt, wie die Kolonne zu fahren sei und Angaben zur Kondensator- und Verdampferleistung gemacht.
5. Die im Report verzeichneten "SpecialRuns" sind zur Optimierung der Rektifikationskolonne getätigt worden. Hierzu wurden weiterhin zahlreiche Detailinformationen gesammelt.

Zusammengefasst wurde mit minimalem Voruntersuchungs- und Planungsaufwand bereits eine Testanlage zur Trennung von Titan(iv)chlorid sehr erfolgreich gebaut, so dass zügig mit dem Bau der Pilotanlage begonnen werden konnte. Da die Hauptbestandteile Tetrachlorsilan und Titan(iv)chlorid sehr niedrige Siedepunkte von gerade einmal circa 58 °C und 136 °C aufweisen, kann die Rektifikationen unter sehr milden Temperaturen von 95 °C bis 196 °C durchgeführt werden [68], S.23f. Dieser Report hat gezeigt, dass mit minimalen Planungsaufwand eine gute Trenngenauigkeit dieses anscheinend azeotropfreien Gemisches aus niedrigsiedenden Metallchloriden ermöglicht wurde.

Es lohnt sich zu prüfen, ob die Simulation diese Ergebnisse der Studie bestätigen kann. Dazu wurden die folgenden drei Teilerperimente nachsimuliert. Die Stoffdaten, die in [68] nur unzureichend angegeben sind, werden aus [70] und [128] ergänzt oder ersetzt. Die kritischen Daten sind in [128] gegeben. Neben Dampfdrücken und Wärmekapazitäten liefert [128] zudem Daten

zu Schmelz- und temperaturabhängige Verdampfungsenthalpie, thermischer Leitfähigkeit, Viskositäten und Oberflächenspannung. Obwohl für die Aktinoidchloride die Daten von [128] und [70] ungenau sind, haben Vergleiche mit [201], [122] und zahlreichen NIST-Daten die temperaturabhängigen Stoffdaten für  $SiCl_4$ ,  $TiCl_4$ ,  $VCl_4$  und  $Fe_2Cl_6$  bestätigt. Diese vier genannten Stoffe werden für die Simulation berücksichtigt. Da die Temperaturintervalle in diesen Quellen genauestens und ausreichend untersucht worden sind, werden jene Daten aus [128] und [70] für simulative Zwecke verwendet.

Da auch in [68] vorrangig mit den obigen vier genannten Stoffen gearbeitet wurde und andere Verunreinigungen, die eventuell in Spuren auftreten können, vernachlässigt wurden, sind auch nur diese Stoffe für die Simulation zu prüfen. Bestandteile aus  $Fe_2Cl_6$  besitzen bei diesen Temperaturen sehr geringe Dampfdrücke. Daher wird  $Fe_2Cl_6$  in der Nachsimulation nicht berücksichtigt. Nachfolgend können folgende Experimente mit den entsprechenden Angaben nachsimuliert werden.

### Experiment 1: Binäres Stoffgemisch aus Titan(iv)chlorid und Silizium(iv)chlorid

- Die Kolonne arbeitet bei einem Druck von  $p_{col} = 760 \text{ mmHg} = 1013 \text{ mbar}$ .
- Der Temperaturbereich liegt zwischen 56,8 und 136 °C.
- Der Feed wird flüssig siedend mit  $e = 1$  zugegeben.
- Der Stoffmengenanteil an Tetrachlorsilan beträgt in Erzeugnis, Feed, Sumpf (beziehungsweise Bottom):
  - nach Variante 1:  $x_E = 0,97$ ,  $x_F = 0,55$ ,  $x_B = 0,013$ , und
  - nach Variante 2:  $x_E = 0,992$ ,  $x_F = 0,55$ ,  $x_B = 0,010$ .
- Die minimale theoretische Stufenzahl ist mit 4 Stufen exklusive Verdampfer datiert. Die reale Kolonne beträgt wegen des sehr hohen Rücklaufverhältnisses von circa 55 gerade einmal 6 theoretische Stufen. Damit kann  $v \rightarrow \infty$  für das Experiment angenommen werden. [68] ergänzt in seinen Angaben, dass eine solche Bauweise natürlich nicht wirtschaftlich ist. Nach Folgeuntersuchungen wird ein Rücklaufverhältnis von 2 verwendet, jedoch nicht innerhalb dieses Experimentes.
- Die Einsatzmenge beträgt 300 ml.
- Die Arbeitszeit ist wenige Minuten bis wenige Stunden.
- Das Rücklaufverhältnis liegt bei 55.

**Labor-Rektifikationskolonne (vornehmlich diskontinuierlich)** Auch hier wurden zwei verschiedene Chargen verwendet.

- Die Kolonne arbeitet bei einem Druck von  $p_{col} = 760 \text{ mmHg} = 1013 \text{ mbar}$ .
- Der Temperaturbereich liegt zwischen 56,8 und 136 °C.
- Der Feed wird flüssig siedend mit  $e = 1$  zugegeben.
- Die Zusammensetzung des Feeds ist in Tabelle 5.18 angegeben
- Die Zusammensetzung des Kopfproduktes wird in Tabelle 5.19 angegeben

Spezies	Variante 1	Variante 2
$TiCl_4$	0,97-0,98	0,992
$SiCl_4$	0,015-0,025	0,0008
$VCl_4$	0,0006	NM
$Cl_2$	0,0003	0,001-0,003
$Fe_2Cl_6$	0,00002	0,00002

Tabelle 5.18: Zusammensetzung der Feeds. Die Zahlen sind Massenanteile. NM = nicht mehr messbar unterhalb 10 ppm.

Spezies	$SiCl_4$ Fraktion	$TiCl_4$ Fraktion	Rückstand
$TiCl_4$	0,05	0,99	0,99
$SiCl_4$	0,95	NM	NM
$VCl_4$	0,000215	0,00015	0,00015
$Fe_2Cl_6$	NM	NaN	NaN

Tabelle 5.19: Zusammensetzung des Kopfprodukts. Die Zahlen sind Massenanteile. NM = nicht mehr messbar unterhalb 10 ppm, NaN = nicht gemessen oder Angaben nicht vorhanden.

- Die Einsatzmenge beträgt 300 ml, die Massenanteile sind
  - 2,0% Tetrachlorsilan-Fraktion,
  - 93,4% Titan(iv)chlorid-Fraktion,
  - 3,3% Rückstand.
- Der durchschnittliche Produktvolumenstrom (vorher vollständig dampfförmig) beträgt 0.5 bis 1 ml/min.
- Ein Rücklaufverhältnis von 2 wird verwendet.
- Die Arbeitszeit ist wenige Minuten bis wenige Stunden.
- Zur Kolonnendimensionierung wird ein Durchmesser von 3/4 inch (19 mm) angegeben. Auch verschiedene korrosionsbeständige Materialien werden in [68] angegeben. Die Kolonnenhöhe ist etwas größer als 24 inches (61 cm), bereits ohne die Verdampferstufe.
- Zur Trennung und Ermittlung des Zusammenhangs eines Stufenhöhenäquivalents wird ein HETP-Wert von 8 inches (20,3 cm) angegeben.
- Als Füllkörper werden 3/8 inch (9,5 mm) Lessing-Ringe verwendet.

**Experiment 2: Pilotanlage einer diskontinuierlichen Rektifikation** Zwei verschiedene Chargen, Variante 1 und Variante 2, werden verwendet.

- Die Kolonne arbeitet bei einem leicht erhöhten Druck von  $p_{col} = 695 \text{ mmHg} = 927 \text{ mbar}$ .
- Der Temperaturbereich liegt zwischen 56,8 und 136 °C.
- Der Feed wird flüssig siedend mit  $e = 1$  zugegeben.
- Feedangaben nach Tabelle 5.20.



Spezies	Variante 1	Variante 2
$TiCl_4$	0,97-0,98	0,992
$SiCl_4$	0,015-0,025	0,0008
$VCl_4$	0,0006	NM
$Cl_2$	0,0003	0,001-0,003
$Fe_2Cl_6$	0,00002	0,00002

Tabelle 5.20: Pilotanlage einer diskontinuierlichen Rektifikation. Nomenklatur wie in den vorherigen Tabellen.

Spezies	$SiCl_4$ Fraktion	$TiCl_4$ Fraktion	Rückstand
$TiCl_4$	0,05	0,99	0,99
$SiCl_4$	0,95	NM	NM
$VCl_4$	0,000215	0,00015	0,00015
$Fe_2Cl_6$	NM	NaN	NaN

Tabelle 5.21: Pilotanlage Variante 1. Nomenklatur wie in den vorherigen Tabellen.

- Erzeugniszusammensetzung des Kopfprodukts für Variante 1 nach Tabelle 5.21
- Mengen und Volumina
  - Die Einsatzmenge beträgt 100 Gallonen/Tag (378,5 l/Tag), wobei der Erzeugnis-massenstrom der Tetrachlorsilan-Fraktion gemittelt mit 60 pounds/h (27,2 kg/h) angenommen werden kann.
  - Der Dampf-Volumenstrom liegt bei  $0,1467 \text{ feet}^3/\text{s} = 4,15 \text{ l/s}$
  - Die Soll-Produktspezifikationen bezogen auf Tetrachlorsilan sind bei  $x_{E,\text{spec}} = 0,995$  und  $x_{B,\text{spec}} = 0,200$ .
  - Das Rücklaufverhältnis wird mit  $v = 2$  gewählt.
- Zur Kolonnendimensionierung gilt, dass
  - die Kolonnenhöhe bei  $15/2$  bis 8 Feet (2,29 m bis 2,44 m) liegt,
  - Lessing-Ringe aus weitestgehend korrosionsfester Eisenlegierung mit einem Durchmesser von  $3/8$  inches (9,5 mm) als Füllkörper verwendet werden und
  - für die Bestimmung des Kolonnendurchmessers folgende geometrische Kennzahl gilt: Kolonnendurchmesser/Durchmesser-Lessing-Ring(Eisen)-Füllkörper = 10,5.
- Zur Untersuchung sind Variationen der Querschnittsfläche in [68] nach Tabelle 5.22 angegeben.

Zum HEPT-Wert wird ein Sicherheitszuschlag beauftragt. Für diesen gilt  $HEPT = S \cdot HEPT$  aus Experiment 2: Es bleibt  $HEPT = 8 \text{ inches}$  (20,3 cm).

- Zur Wärmebilanz gelten folgende Angaben
  - 85% der Einsatzwärme landet im Kondensator (=490 BTU = 517 kJ); verwendet wird Kühlwasser. Der zeitabhängige Wärmestrom liegt somit zwischen 14,700 bis 19,300 BTU/h (4,3 kW bis 5,7kW).
  - Die maximale Verdampferleistung wird mit 8000 bis 9000 Watt und  $T_{\text{top}} = 130 \text{ }^\circ\text{F}$  nach Erreichen von  $t_{\text{stat}} = 10$  bis 20 min angegeben.

A [Feet <sup>2</sup> ]	Dampfgeschwindigkeit [feet/s]	Flüssigkeitgeschwindigkeit [feet/h]
0,0233	6,29	5,150
0,0513	2,85	2,340
0,0854	1,72	1,405
0,1390	1,06	0,863
0,2006	0,73	0,599

Tabelle 5.22: Variationen der Querschnittsfläche A ( 1 ft<sup>2</sup> = 0,093 m<sup>2</sup>, 1 ft/s = 0,305 m/s, 1 ft/h = 0,085 mm/s

- Zum Fraktionswechsel gilt, dass nach 20 Minuten die erste Fraktion entnommen werden kann.

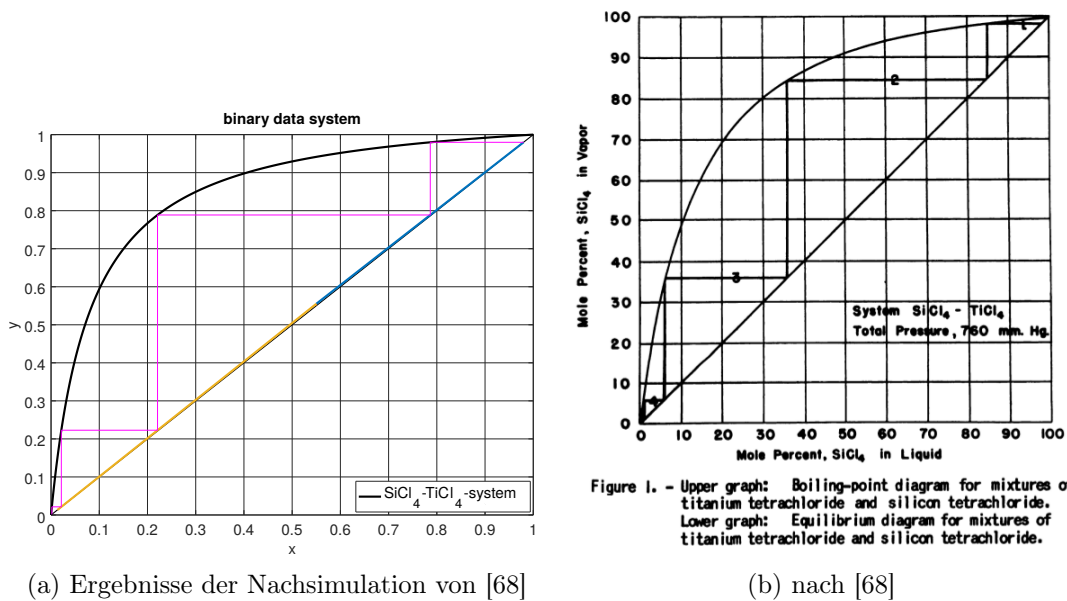


Abbildung 5.12: Messergebnisse der Rektifikation von [68] bei  $v = 55$

**Vergleich mit der Nachsimulation** Die Nachsimulation der Rektifikation nach Experiment 1 in 5.4.3 und 2 bezüglich Variante 1 in 5.4.3 hat die Ergebnisse bestätigt. Dabei wurden die Daten nach [70] verwendet. Auswechslung der Daten nach [128] zeigt nur geringe Unterschiede, und die Stufenzahl bleibt dann weitestgehend gleich. Abbildung 5.12a zeigt die Ergebnisse für die Rektifikation bei einem Rücklaufverhältnis von 55. Damit ist das Rücklaufverhältnis so groß, dass die Betriebslinien fast identisch sind, wie die gelbe und blaue Gerade zeigt. In Abbildung 5.12b sind die Ergebnisse nach [68] dargestellt. Die Reduktion des numerischen Verfahrens auf zwei Komponenten bestätigt also die Ergebnisse von 5 Stufen inklusive Verdampfer. Auch die mittleren Stufen werden im Vergleich mit [68] korrekt dargestellt. Zum Vergleich der Funktionstüchtigkeit der Simulation wird das Experiment 2 in 5.4.3 unter Vernachlässigung des Stoffmengenanteils von  $Fe_2Cl_6$  und  $Cl_2$  nachsimuliert. Auf Grund der niedrigen Dampfdrücke von  $Fe_2Cl_6$  und der geringen Menge lohnt es sich nicht, diese Komponente unter hohem Aufwand nachzusimulieren. Da umgekehrt  $Cl_2$  ausschließlich dampfförmig vorliegt, das per Gasabzug am Feed einfach abgezogen kann, wird auch diese Komponente nicht mitsimuliert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.23 angetragen. In der letzten Zeile ist die Flüssigzusammensetzung gleich der Dampfzusammensetzung, da mit der entsprechenden Temperatur sich keine

Stofftrennung mehr ereignet. Das Rücklaufverhältnis wird mit  $v = 2$  angenommen. Sowohl die

Stufe	$x_{SiCl_4}$	$x_{TiCl_4}$	$x_{VCl_4}$	$y_{SiCl_4}$	$y_{TiCl_4}$	$y_{VCl_4}$
1	9,4980e-01	4,9989e-02	2,1495e-04	9,4980e-01	4,9989e-02	2,1495e-04
2	5,8840e-01	4,0867e-01	2,9297e-03	5,8161e-01	4,1562e-01	2,7710e-03
3	9,4921e-02	8,9513e-01	9,9495e-03	9,3956e-02	8,9634e-01	9,7080e-03
4	7,7419e-03	9,7466e-01	1,7599e-02	7,7419e-03	9,7466e-01	1,7599e-02

Tabelle 5.23: Benötigte Stufenzahl für das binäre Stoffgemisch

Größe der Stoffmengenanteile als auch die Stufenanzahl bestätigen die Ergebnisse nach [68]. Lediglich die Stufenzahl ist je nach Auslegung ein bis zwei Stufen geringer. Mit den Dampfdruckdaten bei angegebenen Temperaturen nimmt weiterhin die Konzentration von  $VCl_4$  vom Sumpf bis zum Kolonnenkopf ab und verhält sich nicht als Schwersieder. In der Simulation entspricht auch  $TiCl_4$  einer weiteren Schwersiederkomponente. Dies zeigt eine Reduktion des Systems auf das binäre Stoffkomponentensystem im Experiment. Das Rücklaufverhältnis wird mit  $v = 2$  jedoch beibehalten, so dass Auftriebsgerade und Abtriebsgerade sehr unterschiedliche Steigungen besitzen. Die Stufenzahl erhöht sich dadurch aber dennoch nicht. Nur die Stoffmengenanteile des mittleren Bereiches sind im Vergleich zu  $v = 55$  etwas unterschiedlich, wie der Vergleich mit Experiment 1 in 5.4.3 zeigt. Damit sich die Stufenzahl im Ergebnis erhöht, muss für dieses Trennproblem ein Rücklaufverhältnis unterhalb von 1 angenommen werden. Abbil-

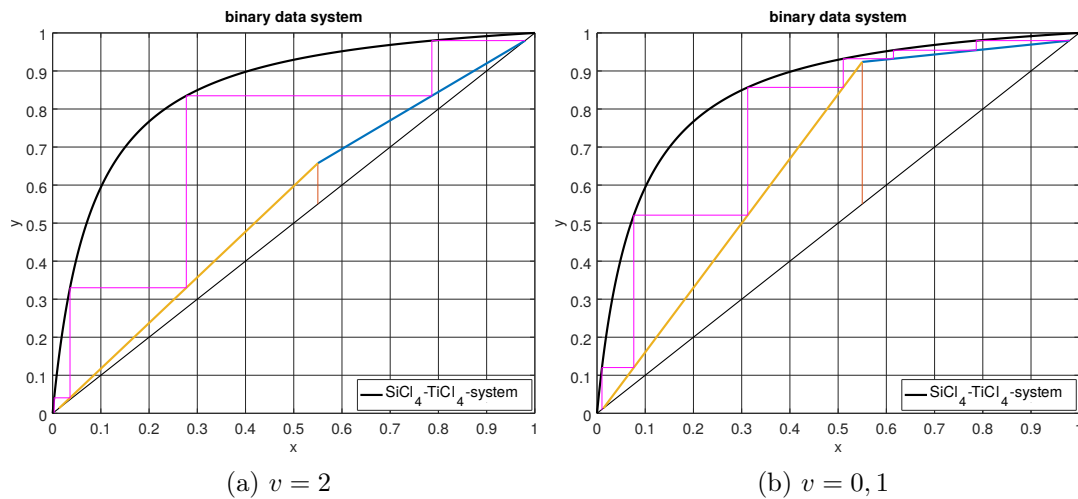


Abbildung 5.13: Ergebnisse der Nachsimulation der Kroll-Prozess-Rektifikation.

dung 5.13 zeigt das Ergebnis für  $v = 0,1$ . In diesem Fall wird eine Stufenzahl von 7 erreicht. Gerade im Auftriebsteil erhöht sich die Stufenzahl, da die Rücklaufmenge zur Vermischung nicht hoch genug gewählt wird. Damit sind auch die Entscheidungen in [68] für die Wahl des Rücklaufverhältnisses von  $v = 2$  für das Mehrkomponentengemisch aus  $TiCl_4$ ,  $SiCl_4$  und  $VCl_4$  plausibel.

### Simulationen mit realen abgebrannten Brennelement-Stoffsystemen

Für einen abgebranntes Brennelement wird davon ausgegangen, dass die Spaltprodukte maximal zu 4% enthalten sind. Die Reinigung per Rektifikation soll bis auf 1 ppm je Stoffkomponente genau erfolgen. Die Tabelle 5.24 zeigt die Bestandteile des abgebrannten Brennelements in mol%. Jene Stoffe die auf Grund des Stoffdatenmangels nicht simuliert werden können, wer-

den unter sonstige hinzugezählt. Simulativ werden diese dem Uran stoffmengenmäßig zugeteilt. Selen, Europium und einige andere Stoffmengen werden quantitativ vernachlässigt.

<b>Aktinoide</b>						
Gesamt	Uran	Plutonium	Amercium	sonstige		
98,806	<= 95	0,9	0,1	2,806		
<b>Langlebige Spaltprodukte</b>						
Gesamt	Technetium	Zinn	Zirkonium	Cäsium	Palladium	Iod und Iod-129
0,813	<= 0,2	1/300	0,13	0,45	0,045	0,03
<b>Mittellebige Spaltprodukte</b>						
Gesamt	Strontium	Samarium	Barium	sonstige		
0,316	<= 0,15	0,016	0,15	vernachlässigbar wenig		

Tabelle 5.24: Zusammensetzung des abgebrannten Brennelements

Es wird angenommen, dass die Chlorierung stöchiometrisch abläuft und sich daraus die Stoffmengenanteile angeben lassen. Iodide werden bereits in der Vorkonditionierung abgetrennt. Tabelle 5.25 zeigt die Daten zur unbehandelten Feedzusammensetzung direkt nach der Chlorierung und in der zweiten Spalte bereits die Entfernung von sehr flüchtigen Komponenten, die aus der Flashverdampfung abgetrennt werden können. Technetium soll als Kristallisat wie alle instabilen Restverbindungen hin zum Metall im Kristallisator verbleiben. Alle Stoffe sind absteigend nach Flüchtigkeit sortiert. Technetiumchloride sind bei höheren Temperaturen noch relativ instabil. Wegen fehlender Dampfdruckdaten wird stattdessen Technetium als Bestandteil angenommen. Palladium(ii)chlorid ist noch instabiler bei hohen Temperaturen und zerfällt nach [133] zu Palladium und Chlor, wobei Palladium entweder im Kristallisator oder im Schwesieder landen würde, da der Siedepunkt des Reinstoffmetalls verglichen zum Chlorid deutlich höher ist. Da die Dampfdruckdaten nach [133] teilweise bis zum Siedepunkt verwendet werden dürfen, wird diese Verbindung auch im Feedstrom angenommen. Wie sich die Stabilität der Verbindung in der Trennoperation verhält, wird im vorliegenden Simulationsverfahren entschieden.

Uran wird in möglichst vielen Verbindungsformen berücksichtigt, um beurteilen zu können, in welchen Produktströmen dieses quantitativ oberhalb des ppm Bereiches anfallen könnte. Deshalb wird das Verhältnis von Uran(iv)chlorid zu Uran(iii)chlorid annähernd 1:1 gewählt. Damit werden nachfolgend alle Stoffe simuliert, deren Stoffmengenanteil in der rechten Tabellenspalte oberhalb einem ppm liegt, da unterhalb bereits die Produktspezifikation erreicht ist. Dies ist allgemeingültig für die Simulation der Rektifikation für alle folgenden realen Stoffgemische.

**Einfache Trennbarkeitsuntersuchungen mittels Kolonnenreihenschaltung** Für einfache Trennbarkeitsuntersuchungen mittels kontinuierlicher Rektifikation werden die Kolonnen hintereinandergeschaltet und jeweils nur eine Komponente abgetrennt. Jede Kolonne besitzt nur einen Feed und keine Seitenstromabzüge. Dieser wird zugegeben, wenn die Leichtsieder-Feedkonzentration erreicht wird. Erst in nachkommenden Simulationen werden Kolonnen mit Seitenströmen und diskontinuierliche Rektifikation simuliert. Ziel der Trennbarkeitsanalyse ist primär zu untersuchen, ob sich das zeotrope reale Gemisch an Hand der Dampfdruckdaten und Siedepunkte simulativ mit den entsprechenden Spezifikationen trennen lässt.

Spezies	Feedzusammensetzung [mol-%]	Zu simulierende Feedzusammensetzung [mol-%]
<i>SnCl<sub>4</sub></i>	0,00001099	<1e-08
<i>ZrCl<sub>4</sub></i>	0,00178200	<1e-08
<i>SnCl<sub>2</sub></i>	0,00002198	<1e-08
<i>U<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub></i>	<1e-08	<1e-08
<i>UCl<sub>4</sub></i>	0,48911523	0,49115431
<i>PdCl<sub>2</sub></i>	0,00045000	<1e-08
<i>SmCl<sub>3</sub></i>	0,00004000	0,00004017
<i>Cs<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></i>	0,00044550	0,00044745
<i>CsCl</i>	0,00400950	0,00402711
<i>AmCl<sub>3</sub></i>	0,00100000	0,00100439
<i>U<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub></i>	<1e-08	<1e-08
<i>UCl<sub>3</sub></i>	0,48900581	0,49115431
<i>PuCl<sub>3</sub></i>	0,00900000	0,00903954
<i>SmCl<sub>2</sub></i>	0,00012000	0,00012053
<i>BaCl<sub>2</sub></i>	0,00149950	0,00150608
<i>SrCl<sub>2</sub></i>	0,00149950	0,00150608
<i>Tc</i>	0,00200000	<1e-07
sonstige	1,098e-05	<1e-08

Tabelle 5.25: Feedzusammensetzung

Simuliert werden Gemische aus den Stoffkomponenten *UCl<sub>4</sub>*, *SmCl<sub>3</sub>*, *Cs<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>*, *CsCl*, *AmCl<sub>3</sub>*, *UCl<sub>3</sub>*, *PuCl<sub>3</sub>*, *SmCl<sub>2</sub>*, *BaCl<sub>2</sub>* und *SrCl<sub>2</sub>* (sortiert nach fallender Flüchtigkeit) mit den sonstigen obigen Feedvorgaben nach Tabelle 5.25, rechte Spalte. Der gewünschte Stoffmengenanteil des rektifizierten Erzeugnisses muss jedoch sinnvoll vorgegeben werden. In diesem Beispiel nimmt der Stoffmengenanteil bis auf die Schwersiederkomponente abhängig vom Maß der Flüchtigkeit bei einer Temperatur in der Erzeugnismenge zu. Für die Modellierung solcher Gemische sind Studien mittels einfacher Destillation und Rektifikation hilfreich. Das bedeutet, dass aus thermodynamischer Sicht nur die Dampfdrücke das Trennverhalten bei gegebener Stufentemperatur beeinflussen und simulativ mit einfließen. Nachfolgend wird untersucht, wie sich das Gemisch in den  $n - 1$  Kolonnen trennen lässt, indem vereinfacht angenommen wird, dass die Schwersiederkomponente der Kolonne  $j$  nicht mehr in der Kolonne  $j + 1$  vorhanden ist. Da auf Grund der Lage der Dampfdruckkurven für die chlorierten Brennstoffverbindungen in einer Rektifikationskolonne immer die letzte Komponente, das heißt die Schwersiederkomponente, in der Flüssigkeit verbleibt, wie im Ergebnisteil noch zu sehen sein wird, kann jeweils immer nur das Kopfprodukt in der nächsten Kolonne "bearbeitet" werden. Der Stoffmengenanteil an Leichtsiedern des Sumpfproduktes, in diesem Fall Uran(iv)chlorid, soll unterhalb von 1 ppm liegen.

Untersucht wird zuerst die Trennbarkeit für die Betrachtung der minimalen Siedetemperatur je Kolonne und alle Stufen, sowie der Zuweisung eines linearen Temperaturprofils in Abhängigkeit der Stufenzahl einer Kolonne mit Hilfe eines linearen Temperaturprofils  $T(j) = (T_{B,\max} - T_{B,\min}) \cdot \frac{j}{n_{th}} + T_{B,\min}$  unter den Randbedingungen  $T(j = 0) = T_{B,\min}$  und  $T(j = n_{th}) = T_{B,\max}$  des Schwersieders jener entsprechenden Kolonne.

Die wichtigsten Ergebnisse zur benötigten theoretischen Stufenzahl bei konstanter mittlerer Temperatur je Kolonne sind in Tabelle 5.26 zusammengefasst, wenn jene Dampfdruckdaten bezogen auf die verschiedenen Referenzen verwendet werden, die für Uran(iv)chlorid zur Trennung sich am ungünstigsten zeigen. Dies ist analog dazu, dass die Dampfdrücke zur Abschätzung re-

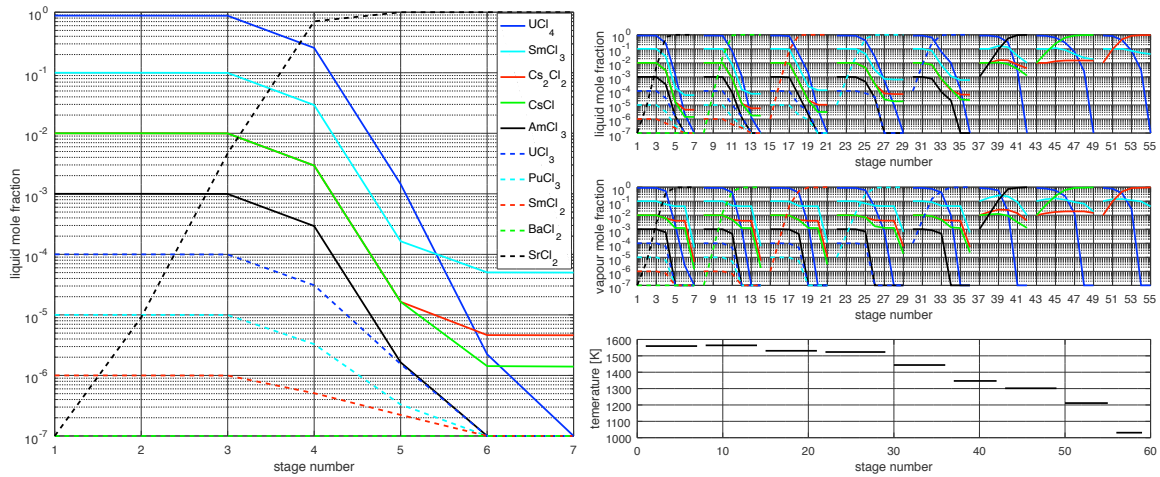
Simulationsbedingung	Stufenzahl								
$T = T_{\text{mean}}$	10	10	9	9	7	6	5	5	5
$T(j) = (T_{B,\text{max}} - T_{B,\text{min}}) \cdot \frac{j}{n_{th}} + T_{B,\text{min}}$	6	5	5	5	4	4	4	4	4

Tabelle 5.26: Ergebnisse zu den Stufenzahlen in der Trennbarkeitsuntersuchung für Chloride

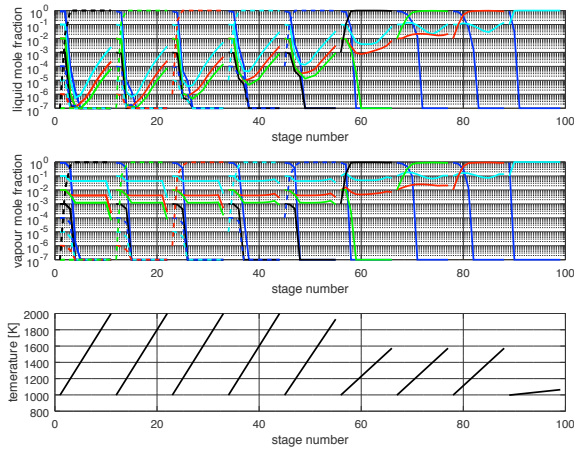
lativ nah beieinander sein sollten, um eine maximale Stufenzahl abschätzen zu können. Dies ist in [132] der Fall. Die benötigte Stufenzahl nimmt mit sich ändernder Feedzusammensetzung je Kolonne ab, da je Kolonne weniger störende Stoffkomponenten die Trennung negativ beeinflussen können. Die Temperatur einer Stufe hat einen erheblichen Einfluss auf den Trennerfolg. Wie der Vergleich bei Zuweisung eines linearen Temperaturprofils für die Temperaturen in der Kolonne zeigt, nimmt die Stufenzahl ab, da nicht mehr ungünstigerweise die gleiche mittlere Temperatur je Stufe existiert. Daher werden anfangs nur 6 statt 10 Stufen benötigt. Dieser Effekt wird mit abnehmender Anzahl an beteiligten Stoffkomponenten geringer. Zur gezielten Analyse sind detailliertere Untersuchungen nötig. Daher ist es nachfolgend wichtig, auch die Temperaturzuweisung je Stufe in der Kolonne energiebilanztechnisch noch besser darstellen zu können, wobei jedoch diese Informationen mangels Stoffdaten nicht zur Verfügung stehen und eine Korrektur durch die Anwendung von Wärmekapazitäten in den Energiebilanzen nicht zulässig ist. Diese Ergebnisse sind nur mit äußerster Vorsicht zu verwenden, da bei Verwendung von Wärmekapazitäten vor allem die Thermodynamik des Dampfes nicht geeignet abgebildet wird.

Die in Abbildung 5.14 dargestellten Ergebnisse beziehen sich auf die Dampfdruckdaten von [70]. Die Profile der Stoffmengenanteile sind logarithmisch dargestellt, um die großen Änderungen darstellen zu können. Im ersten Schritt sind die Stoffmengenanteile der Flüssigkeit der ersten Kolonne bei mittlerer Temperatur groß dargestellt abgebildet. Darunter folgen die Profile der Stoffmengenanteile und Temperaturen je Stufe für je zwei weiterentwickelte Simulationsmodi und die Beschreibung der entsprechenden Resultate:

1. Bei konstanter mittlerer Temperatur je Kolonne zeigt sich nur ein Trennverlauf mit konstantem Trenngrad je Stufe. Damit wird ein monotonen Abtrennverhalten erhalten, welches dazu führt, dass die Stoffänderungen viel zu perfekt verlaufen, während bei verschiedenen Temperaturen auch die Abstände der Trennfaktoren sich erheblich ändern und es zu stärkeren nichtlinearem Trennverhalten kommt, da mit steigender Temperatur auch die Dampfdruckwerte der anderen Komponenten unterschiedlich stark ansteigen. In Abbildung 5.14a lässt sich erkennen, dass die Konzentrationen alle außer dem Schwersieder fallen. In der letzten Stufe, der Stufe 7 lässt sich erkennen, dass der Sumpf praktisch nur noch den Schwersieder beinhaltet und die Konzentrationen der anderen Komponenten deutlich abnehmen. Die Trennung der verbleibenden Komponenten stellt sich dann aber mit größerer Verunreinigung des Kopfproduktes dar, da die Konzentration der Komponenten bei höherer Temperatur in der nächsten Kolonne weniger stark abfallen. Ein solches Verhalten ist plausibel. In Abbildung 5.14b sind oben die Molanteile in der Flüssigphase, in der Mitte in der Dampfphase und unten die Temperatur jeweils in Abhängigkeit von den Stufen dargestellt. Wie beispielsweise an Hand der hellblau dargestellten Samarium(iii)chlorid Stoffmengenanteile gezeigt werden kann, nimmt je Kolonne die Konzentration zu, und die Flüchtigkeit nimmt zu, so dass die Konzentration stets zunimmt. Außerdem muss dann die Konzentration der Dampfphase stärker zunehmen als für die Flüssigkeit, welches je Stoff erfüllt ist. In der 6. Kolonne nimmt der Konzentrationsverlauf an Samarium(iii)chlorid trotz konstanter Trennfaktoren sogar ein Maximum an, sodass dort lokal Samarium(iii)chlorid als Destillatprodukt anfällt. Die Stoffmengenanteilsprofile von Flüssigkeit und Dampf sind in der Betrachtung konstanter Trennfaktoren je Kolonne



(a) Stoffmengenanteil der Flüssigkeit innerhalb der ersten Kolonne bei gemittelter konstanter Temperatur je Kolonne (b) Stoffmengenanteil der Flüssigkeit bei gemittelter konstanter Temperatur je Kolonne



(c) Stoffmengenanteil der Flüssigkeit bei linear angenähertem Temperaturprofil je Kolonne

Abbildung 5.14: Änderung der Stoffmengenanteile

noch relativ ähnlich verlaufend.

2. In Abbildung 5.14c erfolgt die Aufprägung eines linearen Temperaturprofils zur Beschreibung der Temperaturabnahme vom Kolonnensumpf mit maximaler Temperatur bis zum Kolonnenkopf, in der die minimale Temperatur nach der Kondensation im Kondensator herrschen soll. Auf Grund des Wegfallens eines Freiheitsgrades, nämlich der Stufenabbildung und damit auch der Verwendung des Abbruchkriteriums ab Erreichen der gewünschten Konzentrationen, sind jeweils stets 10 Stufen dargestellt worden. Hierbei stellen sich relativ unterschiedliche Stoffmengenanteilsprofile zwischen Flüssigkeit und Dampf ein, von größerer Bedeutung ist jedoch, dass die Stoffe sich in der Kolonne gänzlich anders verhalten, da die Trennfaktoren sich ebenfalls ändern, jedoch mit anderer Temperatur nicht linear, da die Dampfdruckverläufe nichtlinear sind. Dies führt dazu, dass ab der fünften Stufe der ersten Kolonne bereits auch die Stoffmengenanteile in der Flüssigkeit wieder zunehmen, der Stoffmengenanteil des Dampfes jedoch nicht. Dies ist ein Merkmal dafür, dass der Stoffmengenanteil durch Absorptionseffekte der entsprechenden Komponenten beeinflusst wird. Nicht im Diagramm direkt zu erkennen auf Grund der logarithmischen Einteilung der y-Achse ist, dass der Stoffmengenanteil des Kopfproduktes natürlich um den gleichmäßig entsprechenden Anteil der zunehmenden anderen Komponenten in der Summe abnimmt. Die Simulationen haben damit deutlich gezeigt, dass die Temperaturabhängigkeit für dieses Gemisch unter zeotropen Voraussetzungen eine wesentliche Rolle spielt, da der Temperaturbereich verglichen zum Kroll-Prozess auch noch relativ groß ist. Damit ist in Folgeprojekten geboten, den Fokus auf die Kenntnis der Stoffdaten und der kritischen Daten, aber auch auf die Qualität dieser Daten zu richten, wenn weitere Simulationen erfolgen sollten. Ratsam ist es, auf Grund der Komplexität und damit schlechten Vorhersagbarkeit der Stofftrennung, direkt vor Ort experimentelle Untersuchungen zu tätigen. Mit Hilfe eines Rührkesselverdampfers könnten erste Untersuchungen dahingehend in einfacher Weise erfolgen. Dieser Verdampfer könnte für weitere Trennuntersuchungen in der Retifikationskolonne eingesetzt werden. Damit lässt sich das reale Trennverhalten gezielter und effektiver untersuchen. Zu unterstreichen ist zudem, dass trotz der Simulationserfolge die Stoffdatenlage der Mischung ohne experimentellem Aufwand unbefriedigend bleibt außerdem mit idealem zeotropen Verhalten der Mischung gerechnet wurde. Dies entspricht jedoch in aller Regel nicht dem realen Trennverhalten.

Die Größe des Trennfaktors zwischen Uran(iv)chlorid und Caesiumchlorid um einen Faktor von circa 100 und die erhaltenden simulativ berechneten geringen Stufenzahlen weisen darauf hin, dass unter Abwesenheit von azeotropen Punkten und unter Annahme idealer Bedingungen die Trennung schon innerhalb einer einzelnen Kolonne im Bereich weniger ppm effektiv und einfach möglich ist. Die geringe Anzahl benötigter Stufen bedeutet, dass auch die Kolonnenhöhe sehr gering ist und 2 Meter selten überschreitet. Je nach Zusammensetzung der Ausgangsmischung und Prozessparameter unter anderem von erlaubtem Abreitsdruck und -temperatur kann für die Kolonnenhöhe ein Maximum von 2,2 Meter angegeben werden, solange nur der Leichtsieder vom Schwertsieder getrennt werden muss. Ob die Trennung unter realen Bedingungen einfach möglich ist, konnte auf Grund des Mangels an Stoffdaten allerdings nicht gezeigt werden. Jedoch lohnt es sich, experimentell zu prüfen, ob die Trennung tatsächlich derart effektiv und einfach erfolgen kann und ob tatsächlich nur so wenige Stufen benötigt werden. Dies würde bedeuten, dass ein effektives Trennverfahren mit Abwesenheit von Hilfsstoffen oder Lösungsmitteln vorläge, in denen jede Stufe ausschließlich einem Längensegment der Kolonnenhöhe entspräche und einfach ohne separate Apparate baubar wäre.



#### 5.4.4 Kristallisation

Ziel der Kristallisation ist die Entfernung der bereits vorwiegend in Suspension vorliegenden metallischen und oxidhaltigen Verunreinigungen vom Hauptprozessstrom. Der Einsatz destillativer Verfahren ist wegen der hohen Siedepunkte dieser Verbindungen nicht zu empfehlen. Gewünscht ist ein möglichst homogenes und kontinuierliches Kristallisationsverfahren zu wählen. Die Homogenität ist hierbei auf die Keimbildung der Schmelze bezogen, so dass Keimbildung innerhalb der Flüssigkeit erfolgt. Zonenschmelzverfahren, in dem der Feststoff aufgeschmolzen wird, so dass Verunreinigungen thermodynamisch bevorzugt in die Schmelze wandern, als auch Schichtkristallisation bei der die Kristallisation an gekühlten Wänden erfolgt, sollen nachfolgend vermieden werden. Vor allem bei Anwendung von Platten ist ein bewegliches Abkratzbauteil erforderlich oder die Platten müssen entnommen und der Feststoff mechanisch oder thermisch durch Abschmelzung diskontinuierlich entfernt werden. Dies ist jedoch im hohem Maße unerwünscht.

Die temperaturabhängige, homogene Kristallisation als Trennverfahren gliedert sich generell in folgende Trennprobleme, die gelöst werden müssen, wobei die Keimbildung bereits vorhanden ist wegen des Vorliegens einer Suspension statt einer Lösung:

1. die Keimbildung in Form thermodynamischer Gleichgewichtsbeziehungen,
2. das Kristallwachstum und die Agglomeration der Kristalle im Kontinuum der Schmelze, sowie der Morphologie der Kristalle,
3. die Abtrennung des Feststoffes mit Hilfe mechanischer Trennverfahren.

Zuerst muss generell betrachtet die Keimbildung durch Übersättigung der Schmelze erfolgen. Selbst in dem Fall, dass die metallisch/keramischen Verunreinigung in der Metallsalzschnmelze gelöst sind, ließe sich dies durch eine Temperatursenkung unterhalb von knapp 1000 K bereits bewerkstelligen. Auch muss für die Schmelze sichergestellt werden, dass der Wärmetransport im flüssigen Medium gleichmäßig erfolgt. Nachfolgend ist also der Kristallwachstumsprozess von größerer Bedeutung, der von der Kristallisationswachstumsgeschwindigkeit abhängt. Keimbildungsgeschwindigkeit und –Wachstumsgeschwindigkeit bilden in Summe die Kristallisationsgeschwindigkeit, die maßgeblich von der Temperatur abhängt und die Qualität der Kristalle beeinflusst [202], inklusive anhaftenden und diffundierten Bestandteilen [203], wie in unserem Fall die enthaltenden Chloride. Daher gibt es für die Modellierung etliche Theorien, wie in [202], um die Kristallisation über die Kristallisationsgeschwindigkeit geeignet modellieren zu können. Damit fließt auch der Mechanismus der Kristallbildung in die Modellierung ein. Im Rahmen dieses Projektes ist jedoch die Kristallisationsstruktur abgesehen von wenigen Studien beispielsweise nach [203] oder [100] dennoch weitestgehend unbekannt. Zudem ist die Modellierungstiefe zu groß, um damit simulative brauchbare Abschätzungen zu erhalten. Daher wird eine andere Berechnungsmethode zur Abschätzung der Trennung per Kristallisation gewählt, die über die thermodynamischen Gleichgewichtsbeziehungen eines instabilen flüssigen Systems mit gelösten Stoffen zu einem thermodynamisch stabileren festen Zustand der auszukristallisierenden Stoffkomponenten führt. Die Abschätzung erfolgt über die Isopotentialität von Schmelze und Feststoff in der Bildung des neuen thermodynamisch stabileren Gleichgewichtszustandes. Im thermodynamischen Gleichgewicht muss im Isopotentialitätskriterium die Fugazität von Feststoff- und Flüssigphase gleich groß sein. Damit lässt sich analog zur Destillation einen Zusammenhang der Molfraktion der flüssigen zur Feststoffphase erstellen, der lautet:

$$x_i^l = \left( \exp\left(-\frac{\Delta h_i^{sl} \left(1 - \frac{T}{T_i^{sl}}\right)}{RT}\right) \right) \cdot \left(\frac{\gamma_i^s}{\gamma_i^l}\right) \cdot x_i^s$$

Hierbei sind  $x$  die Molfraktionen mit der Feststoffphase  $s$  und  $l$  der Flüssigphase. Analog sind  $\gamma_i$  die Aktivitätskoeffizienten der entsprechenden Phasen.  $\Delta h_i^{sl}$  ist die Schmelzenthalpie und  $T_i^{sl}$  die Schmelztemperatur des Reinstoffes. Abschätzungenrechnungen mit hintereinandergeschalteten Kristallisationsstufen haben das in Abbildung (5.15) und (4.2) dargestellte Ergebnis geliefert. Beispielfhaft wurde die Abtrennbarkeit von Technetium, Palladium und Samarium bei höheren Temperaturen von 1000 K des dargestellten Gemisches durch einfache Kristallisation mit Hilfe der thermodynamischen Gleichgewichtsbeziehung, sowie einfacher Massen- und Energiebilanz untersucht. Die Aktivitätskoeffizienten sind zunächst vernachlässigt worden, obwohl zugleich hierzu für den Feststoff Daten verfügbar sind. Es zeigt sich, dass selbst bei dieser Temperatur unter Vernachlässigung der Aktivitätskoeffizienten und einfachster Kristallisation mit einem Verunreinigungsgrad im ppm Bereich sich Technetium in der dritten Stufe und Palladium in der siebten Stufe abtrennen lassen. Lediglich Samarium als flüchtigeres Metall lässt sich mit 19 benötigten Stufen schlechter abtrennen. Damit ist gezeigt, dass selbst unter Annahme der aufwändigeren Kristallisation aus einer Salzschnmelzlösung mit gelösten metallischen und keramischen heraus die Kristallisation möglich ist. Da jedoch bereits eine feste Phase in der Suspension existiert, ist der Vorgang des Kristallwachstums und der Agglomeration einer Kristallisation zu bewerkstelligen. Allerdings zeigen die Ergebnisse der Rechnungen auch, dass Salze auskristallisieren und in einer Kolonne speziell zur Abdampfung der Chloride destillativ abgetrennt werden müssen. Natürlich ist eine einfache einstufige Kristallisation nicht ausreichend, um die Metallkomponenten abtrennen zu können. Allerdings zeigen die Ergebnisse zugleich, dass eine mehrstufige Kristallisation für die Metalle möglich ist. Da die Keramikrückstände deutlich höhere Schmelzpunkte aufweisen und unlöslich sind, ist davon auszugehen, dass die Kristallisation für diese Rückstände noch effektiver ablaufen wird. Daher wird ein mehrstufiges Kristallisationsverfahren konzipiert, welches in der Lage ist diese besagten Stoffkomponenten abzutrennen.

Anschließend muss die mechanische Abtrennung des Feststoffes von der Schmelze konzipiert werden, da anders als in der Destillation beide Phasen sich nur sehr schlecht über die Dichteunterschiede der beiden Phasen trennen lassen. Zur Abtrennung des Feststoffes werden statische Verfahren wie beispielsweise Sedimentation oder Filtration bevorzugt. Zentrifugation soll wegen der beweglichen Bauteile nicht angewendet werden. Alternativ dazu besteht noch die Möglichkeit die mechanische Trennung mit Hilfe von Hydrozyklonen als statische Trenneinheiten zu gewährleisten. Die Umsetzbarkeit und die Art der Abtrennung ist in Folgestudien jedoch noch zu untersuchen und zu bewerten.

Neben der theoretischen Untersuchung der Kristallisation ist auch die praktische Umsetzbarkeit und Anwendung für solche Chloride von großer Bedeutung. Zur Kristallisation von Metallen, Oxiden aber auch zur gezielten Abtrennung und Aufbereitung einwertiger Chloride aus chlorierten Brennstoffmaterialien haben sich [100], [203] und [205] befasst. In [100] wurde die Kristallisation von Metallen und Metallchloriden der 2. Hauptgruppe sowie der Aufbereitung einer LiCl haltigen Schmelze aus Aktinoid- und Spaltproduktchloriden aus Brennelementen näher praktisch untersucht. Hierzu wurde ein Schichtkristallisationsverfahren zur Abscheidung von Feststoff in mehreren Kilogramm-Chargen an Schmelze angewendet, um die Barium- und Strontium-haltigen Komponenten herauszukristallisieren. Hierzu ist ein Schichtkristallisationsverfahren mit gekühlten Platten angewendet worden, welches in ein Salzschnmelzebad eingetaucht worden ist, um die Kristallisation zu ermöglichen. Jedoch lässt sich ein solches inhomogenes und diskontinuierliches Verfahren für die hohen Trennschärfen weniger ppm an Verunreinigungen der Schmelze im Rahmen in dieser Studie nicht einsetzen. Nach [206] sind hohe Trennschärfen durch das Zonenschmelzverfahren in metallischen Schmelzen erreichbar, die bereits verfahrenstechnisch in der Elektorindustrie, der Silizium-Wafer-Industrie und der Aluminiumindustrie schon seit längerer Zeit erfolgreich angewendet worden sind. Hierzu wird im Zonenschmelzverfahren das Prinzip ausgenutzt, dass die Verunreinigungen bevorzugt in der

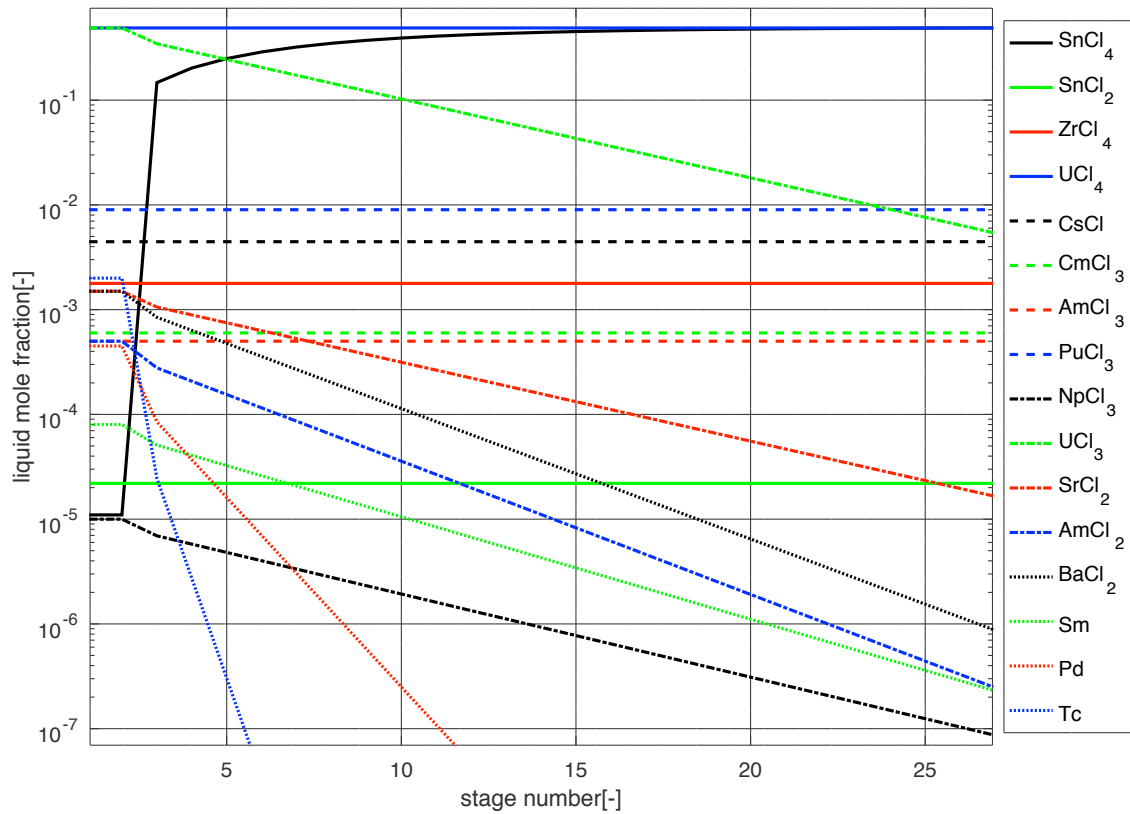


Abbildung 5.15: Beispiel zur Abschätzung der Kristallisierbarkeit metallischer Rückstände in der Schmelze [204].

Schmelze verbleiben während des Ausschmelzvorganges des Feststoffes. Ein weiteres Verflüssigungsverfahren durch Chlorierung ist in [205] zur Abtrennung von Uranchloriden aus Spaltproduktmischungen mit  $UCl_n$ ,  $SrCl_2$ ,  $BaCl_2$ ,  $LaCl_3$ ,  $CeCl_3$  und  $NdCl_3$  experimentell durchgeführt worden. Jedoch ist dieses Verfahren ebenfalls nicht im großtechnischen Maßstab mit der Trenngenaugigkeit umsetzbar. Speziell zur Kristallisation von Thorium- und Urantetrachlorid im großtechnischen Maßstab und des Scale-Up im Kilogrammmaßstab mit Hilfe der Kristallisation aus Schmelzriegeln geht [203] näher thematisch ein. Jedoch ist dieses Kristallisationsverfahren für eine Stofftrennung ungeeignet. Aus der Kombination der genannten Nachteile folgt eine Entwicklung eines geeigneten Kristallisators zur Abtrennung von Metallen und Keramiken durch ein kontinuierliches Verfahren, in dessen sowohl der Wärmetransport als auch der Trennerfolg ermöglicht wird. Angestrebt wird ein fraktioniertes Kristallisationsverfahren für die Entfernung der nicht-chlorierten Verunreinigungen, in denen die Metall- und Keramikrückstände vielmehr bereits eine feste Phase in Form kleiner suspendierter Feststoffpartikel ausgebildet haben, anstatt in gelöster Form in der Schmelze vorzuliegen. Daher ist nur noch das wiederholte Kristallwachstum und die Agglomeration im Wesentlichen durchzuführen.

Aus dem Vergleich der praktisch anwendbaren Kristallisationsverfahren in Kombination der verwendeten Ergebnisse sowie der Ergebnisse der vereinfachten Rechnungen mittels einfacher Kristallisation, wird folgendes Prozessschema zur Kristallisation vorgeschlagen. Im Phasentrenner lässt sich in Absetzkammern durch Sedimentation der Feststoff abtrennen. Dieser beinhaltet neben den Metall- und Metalloxidkeramikrückständen noch anhaftende und im Material gelöste Metallchlorid-Bestandteile wie beispielhaft die Ergebnisse in Abbildung (5.15) zeigen. Danach müssen die Feststoffkomponenten nur noch zwischengelagert werden. Die Zwischenlagerung dient dazu, dass zeitlich instabile Verbindungen sich dort zersetzen können und nicht in die Rektifikation mitgeschleppt werden. Die nachfolgende einfache Verdampfeinheit zur Abdampfung der Chloride ist mit Siebböden ausgestattet. Ziel ist es, die Chloride von den Metall- und Keramikverbindungen vollständig abzutrennen. Die Chloride werden dann wieder dem Hauptstrom zugeführt. Im Hauptprozessstrom der Salzsäure erfolgt die Kristallisation über die fraktionierte Kristallisation mit anschließendem Feststoffabfang im nachfolgenden Kristallisor. Das Rückhaltesieb dazu im Notfalleintritt von Feststoffdruckbruch größere Feststoffpartikel zurückhalten zu können. Die fraktionierte Kristallisation je Stufe soll ferner der einer Suspensionskristallisation für Schmelzen nach [207] gleichen. Dazu sind in [207] bereits zahlreiche organische Verbindungen aus einer Schmelze erfolgreich im ppm Bereich abgetrennt worden. Jedoch besteht kein Grund, dass das Verfahren für anorganische Verbindungen nicht funktionieren sollte, zudem bereits eine feste Phase in Form suspendierter Metalle und Keramiken vorliegt.

Metallhaltige Rückstände sind in Form prozentualer Bestandteile reich an enthaltenden Technetium, Palladium. Weiterhin fallen alle Edelmetalle und Quasiedelmetalle wie zum Beispiel Molybdän, Samarium, Rhodium in den Kristallisatoren aus. Alle genannten Rückstände werden im Kristallisor abgefangen und gelangen nicht in die nächsten Prozessschritte. Dies gilt besonders für Keramikrückstände, Technetium, Molybdän und Rhodium, die sehr schlecht in der Schmelze löslich [208] sind und zugleich hohe Schmelzpunkte aufweisen [209]. Gerade diese Verbindungen verbleiben damit besonders thermodynamisch bevorzugt in der Feststoffphase und neigen an Hand der Stoffdaten bezüglich Löslichkeiten keinesfalls dazu sich in der Flüssigphase zu lösen [209], [149].

Sämtlich angefallender chloridfreier Feststoff von rechnerisch 30 bis 35 t/a je 1000 t/a verarbeiteten Brennmaterials wird abschließend weiter in der Prozessstufe der Metallscheideverfahren verarbeitet. Dort werden die Keramikrückstände und die Metallkomponenten aufgereinigt und abgetrennt. Mögliche abdampfende Restgasbestandteile in Analogie zu Brüdenströmen eines wässrigen Eindampfungsprozesses begünstigen weiter die Kristallisation, da die Übersättigung einer Lösung zu geringen Anteilen an Metallen diese Kristallisation thermodynamisch

bevorzugen würde unter Annahme, dass geringe Anteile an gelösten Feststoff vorliegt [209]. Die Gasphase kann oberhalb des Kristallisators einfach abgezogen werden und weiter in die Abgasbehandlung behandelt werden. Der verbleibende, aufgereinigte Salzscheidstrom lässt sich nach Wärmezufuhr anschließend flüssig-siedend der Salz-Destillation zuführen.

## 5.5 Abschätzung der Leistungsparameter der Trennanlage

Die Höhe der Kolonne lässt sich durch die Multiplikation des der Trennung entsprechenden Höhenäquivalents der Böden in einer Stufe, des sogenannten HETP-Wertes, mit der theoretischen Gesamtstufenzahl ermitteln. Es gilt

$$H = \text{HETP} \cdot n_{th}.$$

Für flüchtige Stoffe wie Tetrachloide aus Zinn(iv)chlorid, kann vereinfacht der Minimalwert aus [68] für die Aufreinigung von Titan(iv)chlorid von  $\text{HETP}_{TiCl_4} = 0,203$  m verwendet werden. Sicherheitstechnisch wird, z.B. zur Vermeidung von Tropfenmitriss, ein Maximalwert der dreifachen Höhe des HETP-Wertes angenommen. Mit 10 Stufen wird dann eine Gesamthöhe von 2,032 m bis maximal 6,096 m erreicht. Für die minimal benötigte Stufenzahl von 3-4 wird verglichen dazu gerade eine Höhe von 0,670 m bis maximal 2,438 m benötigt.

Für die Ermittlung des Durchmessers wird üblicherweise der (funktionale) Gasbelastungsfaktor, der F-Faktor verwendet, welcher ein Maß für die vorliegende Gasbelastungsmenge im Trennapparat darstellt. Heuristiken aus [198] geben verschiedene druckabhängige Werte an. Die einfachste Abschätzungsgleichung vernachlässigt das molspezifische Flüssigkeitsvolumen. Unter Annahme der Gültigkeit der Leergasrohrgeschwindigkeit  $w_g$  lässt sich der Zusammenhang  $w_g = F/\sqrt{\rho_g}$  verwenden [198]. Nachfolgend werden einige Vereinfachungen herangezogen:

1. Durchmesser und Höhe der Kolonne sind unabhängig voneinander bestimmbar, wodurch Strömungsmechanik vernachlässigt und von Gleichgewichtsstufen ausgegangen wird.
2. Gase bewegen sich ausschließlich in z-Richtung und als Kolbenströmung.
3. Die Kontinuitätsgleichung  $\dot{V}^g = w_g A_q$  ( $A_q$  = mittlere Querschnittsfläche) gilt in Näherung.
4. Für die Gasdichte wird der maximale Wert mit Berücksichtigung des relativen Messfehlers verwendet.
5. In grober Schätzung werden Angaben zu F-Faktoren aus der Erdölchemie verwendet. Nach [198] wird für 1 bar circa  $F = 2$  erreicht.
6. Die Rektifikationskolonnen arbeiten kontinuierlich ohne Seitenstromabzüge oder weitere Feedströme.

Zur Anwendung auf das reale Gemisch gibt es Probleme in der Verfügbarkeit genauer Daten zu Gasdichten. Deshalb wird für die Gasphase stark vereinfacht angenommen, dass wegen mindestens 96% enthaltenden Urans das Gas aus reinem Uran(iv)chlorid besteht. Zur Überprüfung der Daten werden die Van-der-Waals-Gleichung verwendet und die kritischen Daten eingesetzt. Die Dichte  $\rho_g$  von Uran(iv)chlorid schwankt für 1070 K zwischen 0,00285195 und 0,0446157 g/cm<sup>3</sup>. Nach den Vereinfachungen soll zur maximalen Abschätzung der Kolonnenbreite der Maximalwert der Gasdichte verwendet werden. Der kleinere Wert ist auch nicht sinnvoll, da die Dichte von Umgebungsluft  $\rho_{Luft}$  mit 21% Sauerstoffanteil bereits 0,0012 g/cm<sup>3</sup> beträgt. Mit der äußeren Massen- und Komponentenbilanz, der Dichte  $\rho_g = M_{UCl_4} \cdot \dot{n}^g / \dot{V}^g$ ,

der Kontinuitätsgleichung  $\dot{n}_D = (v + 1)\dot{n}_E$  und der Berechnungsgleichung des F-Faktors gilt für die mittlere Querschnittsfläche  $A_q$

$$A_q = \frac{x_F - x_{\text{bottom}}}{y_{\text{top}} - x_{\text{bottom}}} \cdot \frac{\dot{m}_F}{\sqrt{\rho_g} \cdot F(p, \dot{m}_g)}$$

Daraus können die Kolonnendurchmesser einfach aus  $d = 2\sqrt{\frac{A_q}{\pi}}$  ermittelt werden. Das Nachschlagewerk "Rules of Thumb" nach [198] liefert folgende Werte:

$$p \ll 1 \text{ bar} \rightarrow F = 3\sqrt{\text{Pa}}$$

$$p \approx 1 \text{ bar} \rightarrow F = 2\sqrt{\text{Pa}}$$

$$p > 1 \text{ bar} \rightarrow F = 1,5\sqrt{\text{Pa}}$$

$$p \gg 1 \text{ bar} \rightarrow F \in [1, 4; 1, 5] \text{ in } \sqrt{\text{Pa}}$$

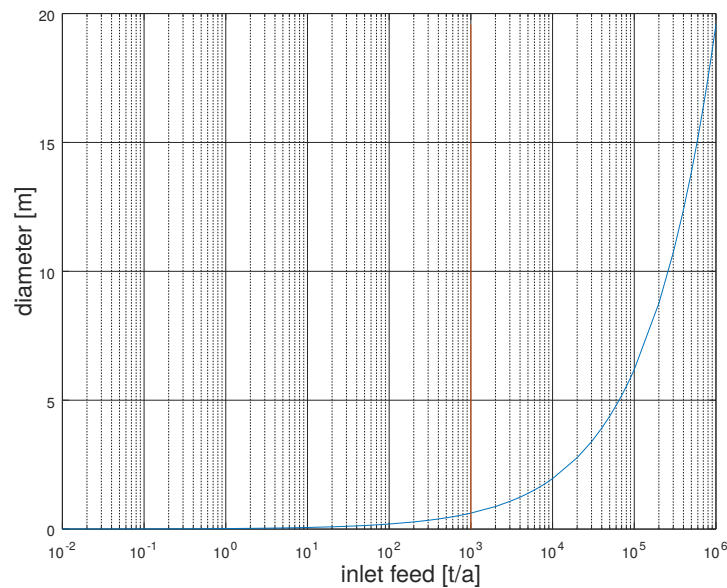


Abbildung 5.16: Kolonnendurchmesser in Abhängigkeit vom Feedstrom bei 1 bar.

Abbildung 5.16 zeigt, wie dramatisch der Kolonnendurchmesser vom Feedstrom abhängt. Für Einen Durchsatz von 1000 Tonnen pro Jahr wird ein Kolonnendurchmesser von 0,6 m erreicht. Hierbei ist vereinfacht davon ausgegangen worden, dass der meiste Teil verdampft werden muss. Die Druckabhängigkeit ist verglichen hierzu relativ schwach ausgeprägt und wirkt sich im Wesentlichen erst ab 10 bar gemäß Heuristiken in [198] aus. Mit steigendem Druck muss auch die Dichte vergrößert werden. Auf Grund des Gasbelastungsfaktors muss der Durchmesser vergrößert werden.

Der für die in dieser Studie untersuchten Szenarien (s. Abschnitt 7) benötigte Massenstrom an chlorierten, aufzureinigenden Stoffkomponenten von 1000 Tonnen pro Jahr ist in Abbildung 5.16 rot markiert und entspricht einem Kolonnendurchmesser von 0,6 Metern.

# 6 Kostenschätzung

## 6.1 Einordnung der Kosten des vorgestellten Partitionierungsverfahrens

Bei der Aufwandsbetrachtung der hier vorgestellten Trenntechnik müssen plausible Annahmen gemacht und passende Vergleiche mit ähnlichen, aber von ihrer Funktion unterschiedlichen Einrichtungen gezogen werden. Es gibt etwa Parallelen bei der Abschirmung/Strahlenschutz, Lagerung der abgetrennten Produkte und Vorkonditionierung der Brennelemente. Zudem können Vergleiche mit Abschätzungen für pyrochemische Anlagen herangezogen werden. Dabei ist zu berücksichtigen, dass der hier betrachtete Prozess im Vergleich dazu potentiell deutliche Vereinfachungen vorweist, zum anderen aber noch nicht mit Brennstoffmaterialien erprobt wurde und daher einen höheren Entwicklungsaufwand haben kann. Das hier modellierte Verfahren wird in die Bereiche Brennstoffpräparation, Trenneinheit, Nachbehandlung/Lagerung und Strahlenschutzvorkehrungen/-barrieren unterteilt. Die Größe oder Masse bzw. Komplexität der verschiedenen Teile soll als Anhaltspunkt für die unterstellten Kosten bei angenommener etablierter Technik dienen, vermehrt um einen deutlichen Entwicklungszuschlag. Dabei wird von völliger politischer und gesellschaftlicher Akzeptanz und rationaler Projektorganisation ausgegangen, wobei potentielle, technisch bedingte Hemmnisse diskutiert werden. Die Ergebnisse werden mit dem aktuell angestrebten Szenario, der direkten Endlagerung, verglichen.

### 6.1.1 Gegenwärtige wirtschaftliche Ausgangslage

Die zu entsorgenden, hochaktiven Rückstände, etwa 12500 Tonnen, bestehend aus 10500 Tonnen LWR-Brennelementen, knapp 2000 Tonnen (über 4000 Stück) HAW-Glaskokillen und wenigen Brennelementmengen aus anderen Reaktoren (z.B. THTR), sollen nach aktuellen Plänen komplett direkt endgelagert werden. Die Behandlung der Kokillen und der Brennelemente ist hierbei recht ähnlich, nämlich die Abpackung in geeignete Behälter und die Verbringung in ein gemeinsames Endlager. Man kann die hochaktiven Reststoffe daher hier einheitlich betrachten. Im Rückstellungsfonds sind gegenwärtig knapp 25 Mrd. Euro vorgesehen. Dies entspricht Endlagerungskosten von etwa 2000 Euro/kg hochaktivem Material und soll als Richtwert für andere Entsorgungspfade dienen.

Die etablierte PUREX-Aufarbeitungsmethode (bzw. verwandte Methoden) können inflationsbereingt aus älteren Quellen mit etwa 2000 Euro/kg [210] [10] (ohne MOX-BE-Fertigung, inklusive Vitrifizierung und Lagerung) angegeben werden. Dasselbe gilt grob auch für pyrochemische Verfahren mit ähnlicher Trennschärfe. Diese erlaubt aber allenfalls eine etwas einfachere Langzeitauslegung, jedoch keine Verkleinerung der Größe des Endlagers. Strebt man hier eine (prinzipiell denkbare) genügend hohe Trennschärfe an, dürften sich die Kosten erheblich erhöhen und damit eine wirtschaftliche Ebenbürtigkeit sehr wahrscheinlich ausschließen, zumal die Endlagergröße nur auf etwa 50% sinkt. Wenn ein Kernenergieausstiegswunsch unterstellt wird, ist eine derart aufwändige Aufarbeitung wahrscheinlich gesellschaftlich nicht vermittelbar.

Werden die vorgenannten Aufbereitungsverfahren mit höchstmöglicher Trenngenauigkeit zusammen mit Schnellen Festbrennstoffreaktoren kombiniert und sei unterstellt, dass Reaktoren auch im Rahmen der aktuellen AtG Akzeptanz fänden, wären die Kosten kaum geringer. Zwar fielen die restlichen 50% Endlagerkapazität fast weg, aber die Kosten der Reaktoren kämen

hinzu, welche die eingesparten Endlagerungskosten deutlich überkompensieren würden. Der Schlüssel für einen attraktiveren Entsorgungspfad liegt also eindeutig mindestens in effektiveren Trenntechniken (Partitionierung), optimalerweise aber in Zusammenspiel mit hier effektiveren Schnellen Flüssigkernreaktoren (Partitionierung und Transmutation). Es werden somit erneut diese beiden Pfade in Zusammenhang mit dem in dieser Arbeit diskutierten Aufbereitungsverfahren bezüglich der Kosten diskutiert.

### 6.1.2 Partitionierung

Die in diesem Report gegenständliche Trennanlage, hier einfachhalber als PPU (Pyrochemical Processing Unit) bezeichnet, ist zentrales Element inmitten einer Anlage, zu der eine Empfangshalle für Brennelementbehälter und ein Zentrallager für die Produktgebände zur Zwischenlagerung für bis zu maximal 450 Jahren gehört. Das Schaltbild und die Prozessbeschreibung in Kapitel 4 zeigen die grobe Aufteilung, die hier zur Abschätzung für die einzelnen Bereiche dienen soll. Die Anlage sei hier mit einem Durchsatz von etwa 1000 Tonnen pro Jahr veranschlagt – also grob 50 bis 100 Gramm Brennstoff pro Sekunde.

- **Zerkleinerung:** Die Brennstoffmühle ist ein etwa 8 Meter langer und 5 Meter hoher, sehr präzise gefertigter Automat, der mit Stabilisierung etwa 10 Tonnen wiegt. Die Hauptkomponenten sind Stahl, hohe Temperaturen treten praktisch nicht auf. Das Gerät muss aber sehr wartungsarm und gleichzeitig leicht wartbar ausgelegt werden, weshalb hohe Fertigungsansprüche erwartet werden. Die Baukosten inklusive Entwicklung für einen Prototypen (FOAK – first-of-a-kind) können mit **100 Mio. Euro** abgeschätzt werden, ein NOAK( $n^{\text{th}}$ -of-a-kind)-Gerät dürfte maximal wenige 10 Mio. Euro kosten.
- **Chloridierung/Gasbehandlung:** In diesem Teil wird der Brennstoffstaub in einem Brenner mit Graphit-Lichtbogen reduziert und chloridiert. Das austretende Produkt ist direkt in den Eingang eines Zyklonabscheiders zwecks Staubabscheidung gerichtet und der hier abgeschiedene Gasstrom wird zusammen mit Gasen aus anderen PPU-Abschnitten zur Auftrennung durch separate Kolonnen geführt, wobei u.a. kleine Chlormengen und noch wenige, noch unchloridierte Bestandteile dem Brenner wieder zugeführt werden. Die nur wenige Meter großen Komponenten dürften zusammen 15 Tonnen bis 20 Tonnen wiegen und zur Hälfte aus Stahllegierungen (Kolonnen, Tieftemperatur) und sonst aus Industriekeramiken und Refraktärmetallen bestehen, da am Brenner Hochtemperaturkorrosion zu erwarten ist. Auch hier ist eine hochpräzise Fertigung und Abdichtung notwendig, jedoch gibt es kaum bewegte Teile. Die massenspezifischen Kosten werden deutlich höher als bei der Zerkleinerung sein, der relative Prototypzuschlag wird wegen der neuen Hochtemperaturmaterialien hier ebenfalls höher angenommen. Es werden **500 Mio. Euro** Kosten für den Prototypen angenommen.
- **Trenneinheit:** Sie besteht hauptsächlich aus mehreren Kristallisatoreinheiten und Destillationskolonnen mit verschiedenen Betriebsparametern neben einigen Lagervolumina und Ventilen. Hier kommen ausschließlich hochtemperatur- und korrosionsbeständige Materialien mit modernen Füge-techniken zum Einsatz. Das Hauptaktivitätsinventar, dass zu einem beliebigen, fest gewähltem Zeitraum aufgearbeitet wird, ist hier am höchsten und muss hier am längsten bei Temperaturen bis knapp 2000 °C eingeschlossen werden. Es treten wahrscheinlich im System Nachzerfallswärmeleistungen in der Größenordnung 100 kW auf, deren Abführung stets gewährleistet sein muss. Obwohl die Kolonnen/Kristallisatoren nur wenige 10 cm Durchmesser haben bzw. wenige Meter hoch sind und kompakt angeordnet werden, entstehen hier die höchsten Kosten innerhalb der PPU – es werden für die etwa 20 bis 30 Tonnen Anlagengewicht als Prototyp **1 Mrd. Euro** angenommen.



- **Inertisierung:** Hier soll lediglich das getrennte Material reduziert und gleichzeitig durch Einbringung in ein geeignetes Material immobilisiert werden. Dabei kommen hier kleine Elektrolysebäder zum Einsatz, deren Elektroden das Inertmaterial enthalten und somit direkt mit dem radioaktiven Reststoffen vermengen und in kleine Gebinde formen. Die Temperaturen sind hier nicht so hoch wie in der Trenneinheit oder in der Chloridierung, jedoch liegt ebenfalls eine korrosive und hochaktive Umgebung vor. Die Größe und der Aufwand dürfte sich jenem der Chloridierung ähneln – der Prototyp wird ebenfalls mit **500 Mio. Euro** angenommen.
- **Strahlenschutzvorrichtungen und –barrieren um die Brennstoffbehandlung:** Eine detaillierte Konstruktionsauslegung und Anordnung für die Verarbeitungsanlage konnte im Rahmen dieses Projekts nicht erfolgen, doch eine kompakte Anordnung kann für eine sinnvolle Prozessführung mit minimalen Benetzungsflächen und konservativen Festigkeitsauslegungen angenommen werden. Grob wird hier von zwei stark geschirmten Heißzellenräumen, einmal für tiefe Temperaturen (Zerkleinerung) und einmal für hohe Temperaturen (PPU), mit einem Innenraumvolumen von je 12 x 12 x 6 Metern ausgegangen. Die Heißzelle um die Trenneinheit muss für Hochtemperaturkorrosion ausgekleidet sein. Die Zelle für die Zerkleinerung benötigt vermutlich einen geschirmten Schacht für die Vorpositionierung der Brennelemente. Die Kosten dieser Heißzellen dürfte daher und wegen spezieller Fernhantierung/Automatisierung die Kosten herkömmlicher Zellen dieser Größe (50 Mio. Euro) erheblich übersteigen, es werden **300 Mio. Euro** angenommen.
- **Lagerung:** Um eine maßgeschneiderte Verteilung der Nachzerfallswärmeleistung zu erhalten, wird hier ein größeres Zentrallager mit kleinen, hochaktiven Inertgebinden angenommen. Es muss grob etwa 10 Megawatt Wärmeleistung durch passive Luftzirkulation dauerhaft abführen können und dabei mechanisch hoch widerstandsfähig und hermetisch gekapselt gebaut sein. Es hat zudem die hohe Aktivität abzuschirmen und daher auch umfangreiche Fernhantierung sowie Automatisierung vorzuhalten. Dabei ist auch eine Verbunkerung denkbar. Ein solches Bauwerk ist aufwändig und wird daher als Prototyp mit **1,5 Mrd. Euro** Baukosten angenommen. Ein gängiges, etabliertes Behältereingangslager mit herkömmlicher Heißzelle für die Behälter- und Brennelementhandhabung wird mit **300 Mio. Euro** angesetzt.

Die Summe für die Abschätzung der Errichtungskosten beträgt somit **4,3 Mrd. Euro**. Für 20 Jahre Betriebszeit, die für die Verarbeitung des gesamten deutschen hochaktiven Reststoffs benötigt werden, wird noch einmal reichlich 80% der Baukosten (100% für 25 Jahre), also 3,7 Mrd. Euro inklusive Rückbau angenommen. Für Vorversuche, Forschung und die Reservierung einer kleinen Endlagerkaverne für die langlebigen Spaltprodukte seien hier 2 Mrd. Euro angesetzt, was etwa **10 Mrd. Euro Gesamtkosten** ergeben würde. Eine Diskontierung der Baukosten ist hier nicht enthalten. Die Kosten entsprechen grob den Errichtungskosten ähnlich durchsatzstarker PUREX-Aufarbeitungsanlagen, die damals wie heute prototypartig errichtet wurden bzw. würden und mit etwa 15 Mrd. Dollar (z.B. La Hague) veranschlagt sind, wobei hier die Kosten für die Brennelementefertigung und Anreicherung für den Vergleich herauszunehmen sind und ein höherer Durchsatz vorliegt. Die notwendige Endlagergröße würde, wie in 7.1.1 beschrieben, auf etwa 50% des heute angedachten Wertes verkleinerbar sein, was potentiell bis 40% der hierfür reservierten Mittel von 25 Mrd. Euro einsparen könnte – die beschriebene Verarbeitung wäre dann aus der Ersparnis finanzierbar. Bislang sind vermutlich lediglich etwa 2 Mrd. Euro (1,6 Mrd. Euro, Stand 2011) schon für die Erkundung ausgegeben worden.

### 6.1.3 Partitionierung und Transmutation

Für den fast vollständigen Wegfall geologischer Endlagerkapazitäten muss zusätzlich zur Aufarbeitung der hochaktiven Reststoffe der Transurananteil gespalten werden. Um dabei möglichst keinen neuen zu erzeugen, sollten zu der im vorherigen Abschnitt beschriebenen PPU noch einige Reaktoren mit schnellem Neutronenspektrum errichtet werden, s. auch 7.1.2. Besonders effektiv sind hier Reaktoren mit flüssigem Kern. Diese sind im Vergleich zu den bereits in der Entwicklung befindlichen beschleunigergetriebenen Anlagen auch prinzipiell in der Lage, reinen Transuranbrennstoff zu nutzen, dabei aber erheblich wirtschaftlicher und sehr einfach mit der PPU als ein Komplex kombinierbar. Daher sollen diese für ein Ausstiegsszenario näher betrachtet werden.

Bei der folgenden Kostenschätzung wird von an den heutigen Kernkraftwerksstandorten gebauten, mit integrierter, kleinerer PPU ausgestatteten Anlagen ausgegangen. Es müssen 700 Gigawattjahre thermische Energie aus etwa 200 Tonnen Transuranen (inkl. Kokilleninventar) und einigen 10 Tonnen brütbarem Material erzeugt werden. Startet man mit einer thermischen Gesamtleistung von zunächst 40 GW in Form von großen Kernen und geht nach wenigen Jahrzehnten zu einer reduzierten Kernzahl mit in der zweiten Hälfte zusätzlich abnehmender Kernleistung über, so führt dies zu 70 Jahren Laufzeit. Wird statt brutinertem mehr brütbares Material (z.B. Thorium) verwendet, erhöht sich die Zeitspanne um einige Jahrzehnte oder stattdessen die Gesamtleistung, aber auf jeden Fall entsprechend der Energieausstoß. Wirtschaftlich zweckmäßig ist auch die Vermarktung der Prozesswärme, etwa für die Chemie oder der Produktion synthetischer Treibstoffe. Es entfällt dann stets der Kostenteil für die Stromproduktion. Flüssigkernreaktoren profitieren mit ihrer sehr hohen Leistungsdichte enorm von ökonomischen Skaleneffekten, insbesondere beim Typ DFR (7.1.2) kommt noch eine hohe Transmutationsleistung hinzu. Da für letzteren Kostenschätzungen vorliegen [211], soll dieser hier näher betrachtet werden.

Einer dieser 14 DFR-Einheiten mit je 3 GW Wärmeleistung benötigt insgesamt etwa 200 Tonnen Hochleistungsmaterialien davon etwa 30 Tonnen für den Kern. Dieser hat einen Durchmesser von unter 3 Metern bzw. eine Höhe von etwa 2,5 Metern und dürfte 1 Mrd. Euro als Prototyp kosten. Weiterhin wäre auch ein Sammelvolumen für sehr stark wärmeentwickelnde Stoffe im Primärkühlkreislauf mit 1 Mrd. Euro für dieses Gesamtsystem vorgesehen. Die Schirmung samt Wärmetauscher dürften weitere 1,5 Mrd. Euro und die Kühltürme weitere 0,5 Mrd. Euro kosten. Die integrierte PPU mit Lagerkapazität ist deutlich kleiner als in Abschnitt 6.1.2 berechnet und wird mit 3 Mrd. Euro angesetzt. Zusammen mit etwa 2 Mrd. Euro für Vorentwicklungen und Testanlage dürfte der Prototyp etwa **9 Mrd. Euro** kosten. Die restlichen 13 Einheiten dürften schnell von Lerneffekten profitieren, sodass die letzte Einheit mit 2,5 Mrd. Euro veranschlagt wird. Die Unterhaltskosten inkl. Rückstellungen werden zusätzlich 0,1 Mrd. Euro pro Jahr und Einheit angenommen. Es ergäben sich damit rund 50 Mrd. Euro Baukosten und grob ebenso hohe Unterhaltskosten, somit etwa **100 Mrd. Euro** Gesamtkosten für die Reaktoren samt PPU ohne Diskontierung, 75 Mrd. Euro mehr als im Endlagerungsfonds enthalten.

Durch zusätzliche Gabe von allgemein spaltbarem Material kann eine ökonomische Gesamtlaufzeit aller Anlagen mit höherem thermischen Gesamtenergieausstoß (50 Jahre, 1800 GWh bzw. etwa 15.000 TWh) gewählt werden. Erst danach würde die Kapazität verringert, die Laufzeit erhöht sich dabei um wenige Jahrzehnte. Dies brächte bei einem Verkaufspreis von nur 1 Cent/kWh Prozesswärme (bis 1000 °C) Einnahmen von etwa **150 Mrd. Euro** und würde das Defizit deutlich überkompensieren. Eine zeitlich gestreckte Aufbauperiode würde temporär hohe Anfangskosten und damit ein Defizit zuverlässig unterbinden – außer den Einlagen des Endlagerungsfonds würden so keine zusätzlichen Mittel benötigt. Weitere Kapazitäten würden einfach mit den bis dahin erzielten Gewinnen finanziert.

Wird in den hier betrachteten Zeiträumen eine Lockerung des Atomgesetzes dahingehend angenommen, dass zumindest Transmutationsreaktoren die erzeugte Elektrizität (mit obigen Annahmen bis zu 7.500 TWh) gewerblich nützen dürfen, so würden diese bei gegenwärtigen Börsenpreisen von 4 Cent/kWh abzüglich etwa 40 Mrd. Euro zusätzlicher Kapitalkosten für die Verstromung und einiger Betriebskosten etwa **300 Mrd. Euro** einbringen, was wahrscheinlich sogar mehr Überschüsse erbringen würde.

Bei einem Szenario mit weltweit stark ausgebauter Kernenergieinfrastruktur käme auch die Serienfertigungsentwicklung (grob **100 Mrd. Euro** Kosten) für Reaktorgrößteile in Betracht. Erschließt man so auch nur 10% dieses gesamten Marktes für Elektrizität und Prozesswärme, so kann man mit Erträgen bis **einige Billionen Euro** über mehrere Jahrzehnte rechnen. Sowohl die heutigen wie zukünftigen Entsorgungskosten als auch sämtliche Entwicklungskosten des DFR können hier als weit untergeordnet betrachtet werden. Die Reichweite des vorhandenen genutzten deutschen LWR-Brennstoffs bei vollständiger Ausnutzung beträgt bis zu 15000 GWh elektrischer Energie, womit der oben skizzierte Reaktorpark fast 400 Jahre oder bei Elektrizitätsversorgung Deutschlands bei heutigem Verbrauch knapp 200 Jahre versorgt werden könnte. Eine Vollspektrum-Energieversorgung Deutschlands (Elektrizität, Wärme, synthetische Kraftstoffe) reicht mit dem Brennstoff für ~60 Jahre. Danach kann deponiertes abgereichertes Uran und Thorium für einen Weiterbetrieb verwendet werden.



# 7 Folgen der Einführung der neuen PuT Technologie mit oder ohne Transmutation

## 7.1 PPU-Szenarien

Die abgebrannten LWR-Brennelemente enthalten neben der Hauptkomponente Uran (etwa 95%) bedeutsame Mengen Plutonium (über 1%), über 3% Spaltprodukte und sonst Transplutoniumelemente. Neben der möglichst reinen Abtrennung von Uran müssen die restlichen Bestandteile möglichst rein nach Elementen aufgetrennt werden. Dasselbe gilt für die Glaskokillen aus den Aufbereitungsanlagen, obgleich hier die Spaltprodukte und die Transplutoniumelemente den weit größten Anteil darstellen. Im folgenden werden die Auswirkungen auf den Aufwand der geologischen Endlagerung unter Nutzung der in dieser Studie untersuchten destillativen Partitionierungstechnik, einmal ohne und einmal mit anschließender Transmutation, untersucht.

### 7.1.1 Partitionierung ohne Transmutation

Die Trennung erfolgt hier grundsätzlich nach Spaltprodukten und Aktinoiden. Die endzulagernden Anteile müssen dann noch in chemisch inerte Form gebracht werden. Man kann bei der ausschließlichen Partitionierung zwei Strategien verfolgen, um den Endlageraufwand zu minimieren.

#### Endlagerverschluss im Jahr 2070

Die Aktinoide (sämtliche enthaltenen Elemente besitzen wenigstens ein langlebiges Isotop) können ungetrennt gelagert werden und stellen etwa 50 Jahre nach Entnahme aus dem Reaktor etwas über 50% der gesamten Nachzerfallswärmeleistung dar. Es kann eventuell Curium (etwa 4% der gesamten Wärmeleistung) abgetrennt und etwa 200 Jahre mit den Spaltprodukten zwischengelagert werden, um die notwendige Endlagergröße geringfügig zu reduzieren.

$^{137}\text{Cs}$  und  $^{90}\text{Sr}$  stellen bei den Spaltprodukten den weit dominierenden Anteil an der Nachzerfallswärmeleistung dar, wobei letzteres durch die Reinabtrennung von Strontium (sehr hohe Nachzerfallswärmeleistung) stark verdünnt (etwa 1:200) in 100 Behältern maximal 350 bis 400 Jahre in für diese Zeiträume ausgelegten Einrichtungen gelagert werden muss, um dessen Radiotoxizität in dieser Form niedriger als bei Natururan [212] sinken zu lassen. Cäsium hingegen beinhaltet neben  $^{137}\text{Cs}$  auch das sehr langlebige  $^{135}\text{Cs}$ . Hier bietet es sich an, Cs zusammen mit den anderen, sehr langlebigen Komponenten (I, Tc, Se, Pd, Sn,...), welche wegen ihrer geringen Zerfallsrate nur vernachlässigbar Wärmeleistung entwickeln, ebenfalls stark verdünnt (etwa 1:200) in zusätzlichen etwa 100 Behältern zu lagern. Nach spätestens etwa 400 Jahren liegt die Radiotoxizität dieses Gemisches ebenfalls unterhalb jener von Natururan. Dieses kann dann außerhalb der geologischen Endlagerung für wärmeentwickelnde Stoffe verwendet oder entsorgt werden.

Das Ergebnis ist ein auf etwa 50% reduziertes geologisches Endlager und evtl. ein verschwindend kleines Zweitlager, sowie für längere Standzeiten modifizierte, heutige Zwischenlager. Die

Kosten der Destillationskolonnen sowie evtl. zusätzlicher Behälter (bereits vorhandene, evtl. leicht modifizierte POLLUX-Behälter könnten genutzt werden) wiegen den so entstandenen Kostenvorteil höchstens auf. Alternativ zu der Lagerung an den existierenden Zwischenlagerstandorten könnte am Ort der PPU ein für höhere massenspezifische Zerfallswärmeleistungen ausgelegtes zentrales Zwischenlager betrieben werden, welches erheblich Behälterkapazitäten, den Weiterbetrieb der vorgenannten Zwischenlagerstandorte einsparen sowie eine Verkleinerung des Spaltprodukteendlagers ermöglichen würde. Nun würden nur noch wenige Behälter für die (jetzt unverdünnt vorliegenden) langlebigen Spaltprodukte zur Endlagerung benötigt. Leichte Kostensenkungen wären damit denkbar, siehe auch 6.1.

Das zentrale Zwischenlager böte auch den Vorteil, hier die Glaskokillen mit ihren sehr geringen und zudem stark inertisierten Aktinoidmengen ebenfalls für etwa 400 Jahre zwischenzulagern. Anschließend betrüge ihre Nachzerfallswärmeleistung – fast ausschließlich durch Am-241 verursacht – insgesamt etwa 180 kW, oder 45 W je Kokille. Auch sie können dann kompaktiert endgelagert werden.

### Endlagerverschluss im Jahr 2500

Der wesentliche Unterschied stellt hier die zusätzliche Zwischenlagerung der Aktinoiden von etwa 430 Jahren dar, damit die kurz-mittellebigen Isotope (vor allem  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{244}\text{Cm}$  und teilweise  $^{241}\text{Am}$ ) abklingen können. Dadurch werden etwa 60% der Nachzerfallswärmeleistung der Aktinoiden abgebaut, wodurch die benötigte Endlagergröße auf 21% des Wertes sinkt, der bei einer direkten Endlagerung bis 2070 ohne Trennung erforderlich wäre. Die Zwischenlagergröße steigt damit auf etwa das Doppelte dessen an, was im obigen Szenario für die Spaltproduktzwischenlagerung angenommen wurde, wodurch sich wahrscheinlich insgesamt keine weitere Gesamtkostenersparnis einstellen würde. Das Ziel der Nachzerfallswärmereduktion ließe sich zwar auch durch Langzeitzwischenlagerung der heutigen Behälter und Kokillen erreichen, jedoch brächte eine geeignete Auftrennung neue Möglichkeiten und deutliche Vorteile:

- Bei sehr hoher Trenngenauigkeit können die abgeklungenen Fraktionen freigegeben und konventionell genutzt werden (etwa die Verwendung von Edelmetallen wie Ruthenium), da mit den nun geringen Mengen Rückstände hochaktiver, abgetrennter Stoffe auch die Strahlenschutzvorgaben eingehalten werden könnten.
- Die endzulagernden Massenströme würden deutlich reduziert, die endzulagernden Transurane haben einen Anteil von etwa 2% und müssten nur um den Faktor 10 verdünnt werden, um eine massenspezifische Wärmeleistung von 1kW je Tonne bei Endlagerung zu unterschreiten. Insbesondere kann die Fraktion mit dem höchsten Anteil, Uran, vereinfacht gehandhabt oder sogar genutzt werden, wenn die Rückstandsanteile mittellebiger Aktinide darin unter 0,1 ppm betragen. Es hat durch die Isotope  $^{234}\text{U}$  und  $^{236}\text{U}$  etwa die dreifache Aktivität natürlichen Urans und gilt wegen des sehr leicht erhöhten Anteils (0,87% statt 0,7%) an  $^{235}\text{U}$  formal nach AtG als Kernbrennstoff. Dies schränkt seine Verwendbarkeit aber nicht nennenswert ein, da sich eine gefahrlose konventionelle Weiterverwendung ohne Weiteres begründen ließe.
- Die Flüchtigkeit der endgelagerten Stoffe aus dem Endlager in die Biosphäre und damit ihre Langzeitwirkung in radiobiologischer Hinsicht ist verschieden. Eine genaue Abtrennung etwa bestimmter langlebiger Spaltprodukte wie Selen, Cäsium und Iod erlaubt eine maßgeschneiderte Immobilisierung derselben, zumal die anfallenden Mengen (max. einige 10 Tonnen) gering und ihre Zerfallswärmeleistung vernachlässigbar ist. Eine solche Behandlung könnte prinzipiell auch mit relevanten Aktinoiden erfolgen. Dadurch würden die Einschlusskriterien des Endlagers reduziert sein und die Flexibilität in Bezug auf die Endlagerformation bzw. auf die Standortauswahl wäre erhöht.

Die heutigen, im industriellen Maßstab etablierten Trennverfahren (PUREX) können die hierfür erforderlichen Trenngenauigkeiten, die bei kleinsten hochaktiven Rückständen auch der Strahlenschutzverordnung genügen würden, zumindest nicht wirtschaftlich erreichen. Zudem trennt PUREX nur Uran und Plutonium ab, für die anderen Aktinide müssten noch Verfahren wie SANEX, DIAMEX usw. hinzugeschaltet werden. Letztere befinden sich noch im Versuchsmaßstab und haben prinzipbedingt dieselben Hürden bei der Trennleistung/-genauigkeit wie der PUREX-Prozess. Das hier vorgeschlagene Trennverfahren hingegen könnte mit geringem Aufwand ergänzt werden (Batchdestillation mit hoher Stufenzahl), um diese Anforderungen zu erfüllen.

### 7.1.2 Partitionierung und Transmutation

#### Zusammenspiel des hier gegenständlichen Trennverfahrens mit verschiedenen Reaktortypen

Grundsätzlich erfolgt der Schritt zur Transmutation, indem zunächst durch die pyrochemische Verfahrenseinheit (PPU) so viel LWR-Reststoff verarbeitet wird, dass eine Startladung an Plutonium für den Transmutationsreaktor hergestellt wurde. Es wird dann eine Brennstoffladung angemischt, so dass der Reaktor kritisch werden kann. Diese beinhaltet neben dem Plutoniumisotopenvektor zur Herstellung der Kritikalität eben auch Transurane, die je nach Härte des Neutronenspektrums direkt spaltbar sind oder durch Neutroneneinfang in ein spaltbares Nuklid transmutiert werden. Je nach Betriebsmodus (Brüter, Brenner, Inzinerator) wird der weitere Anteil der Brennstoffmischung mit Brutmaterial (Uran, Thorium) und/oder inerten Stoffen aufgefüllt. Inerte Stoffe bestehen aus Nukliden, die sich einerseits chemisch in die Mischung gut integrieren lassen und andererseits neutronenphysikalisch wenig aktiv sind, d.h. einen geringen Absorptionswirkungsquerschnitt haben und insbesondere keine längerlebigen radioaktiven Nuklide nach Einfang bilden. Ihre hauptsächliche Wirkung besteht darin, Neutronen zu streuen und die Teilchenzahldichte aktiver Nuklide zu verringern. Ihre Beimischung verhindert Brüten, wenn unerwünscht. Die PPU ist so in der Lage die Betriebsbedingungen genau einzustellen. Im schnellen Neutronenspektrum ist in der Totalbilanzierung das Verhältnis von Spaltung zu sterilem Einfang für die Transurane signifikant größer eins, so dass ihr Anteil gegenüber dem gebildeten Inventar im thermischen Neutronenspektrum gering ist [213]. Wird kein Uran als Brutstoff eingesetzt, können sie eliminiert werden.

Transmutation durch Spaltung in einem Reaktor mit schnellem Neutronenspektrum ist der sachdienlichste Weg der Behandlung der unerwünscht im thermischen Kraftwerksreaktor entstandenen transuranen Aktinoiden. Die effektive Verbrennung der Transurane erfordert zum einen eine häufige Reinigung des Brennstoffs und zum anderen ein möglichst hartes Neutronenspektrum. Die Festbrennelemente der mit Natrium oder Blei gekühlten Reaktoren (SFR, LFR) sind jedoch vorzukonditionieren und nach dem Trennverfahren wieder per Brennelementproduktion neu zu produzieren, weshalb hier mit dem höchsten Aufwand zu rechnen ist. Bei Flüssigkernreaktoren vereinfacht sich die Verarbeitung deutlich, da die PPU den Brennstoff bereits in flüssiger Form bereitstellt. Bei den fluoridsalz-basierten MSR-Konzepten wie SAMOFAR [214] jedoch ist zusätzlich eine Flüssig-Flüssig-Extraktion in das Trennverfahren inkludiert. Zudem ist bei den thermischen MSR-Lösungen aufgrund der stärkeren Neutronenvergiftung ein eher kurzes Reinigungsintervall für den Brennstoff notwendig. Eine Transmutation von Transuranen in derartigen Reaktoren ist selbst im Th-U-Kreislauf wegen der schlechten Neutronenökonomie kaum möglich. Die US-amerikanische Firma Terrapower bietet ein MSR-Konzept mit Chloridsalzen und schnellem Neutronenspektrum zur Entwicklung an (MCFR, siehe [215]). Solange der Reaktor jedoch, wie bei allen gängigen MSR-Konzepten, einen homogenen Kern hat, werden, bedingt durch den sehr hohen Brennstofffluss mit hohen Festigkeitsanforderungen, große

Mengen an Strukturmaterialien benötigt, so dass nur weniger korrosionsbeständige Legierungen in Frage kommen. Daher muss durch die Zusetzung von Alkalimetallchloriden (z.B.  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{KCl}$ ) der Brennstoffsalzschmelzpunkt abgesenkt werden, was aber eine deutliche Vergrößerung des aufzutrennenden Inventares zur Folge hätte.

Dieses Problem wird beim Konzept des Dual Fluid Reaktors (DFR) [216] [217] [218] [219] [220] umgangen. Der DFR ist ein Flüssigbrennstoffschnellspaltreaktor mit zusätzlich flüssigem Blei als Kühlmittel. Daher ist zweckmäßigerweise, wie beim Flüssigsalzreaktor MSR, eine on-site, on-line Brennstoffverarbeitungsanlage integriert. Die Verwendung von hochkonzentrierten Aktinoidflüssigbrennstoff erlaubt ein effizientes und kompaktes Verfahren, während das schnelle Neutronenspektrum eine hohe Transmutationsleistung bewirkt. Auf diese Weise läßt sich das vorgeschlagene Verfahren leicht um die Option der Transmutation durch Anschluss eines DFR-Kerns erweitern, da er durch die Verwendung unverdünnter Brennstoffflüssigkeiten und einer Kühlung mit flüssigem Blei auch eine hohe volumenspezifische Aktinoidennuklidichte besitzt, die ein hartes Neutronenspektrum zur Folge hat. Daher soll der DFR in zwei Varianten als Beispiel für die weiteren Betrachtungen des hier beschriebenen Trennverfahrens als PPU in Zusammenhang mit einem Transmutationsreaktor dienen.

1. DFR/s ist die Variante welche einen Flüssigbrennstoff bestehend aus unverdünnten Chloriden der Aktinoiden verwendet. Durch die In-Core-Wärmetauschung zum Kühlmittel Blei ist anders als beim MSR keine Verdünnung erforderlich. Für den Uran/Plutonium-Zyklus werden deren Trichloride verwendet. Um die Entstehung des langlebigen radioaktiven  $\text{Cl-36}$  zu verhindern, wird angereichertes  $\text{Cl-37}$  verwendet.
2. DFR/m [221] ist die Variante mit einer Flüssigmetalllegierung als Brennstoff. Der Flüssigmetallbrennstoff kann zu über 70 atom-% aus Aktinoiden bestehen. Um die Schmelzpunkte zu reduzieren werden inerte Metalle beigemischt. Für den U/Pu-Zyklus ist dies 20 atom-% Chrom oder Mangan, für den Th/U-Zyklus 30 atom-% Eisen. Auch Mischungen mit Cr/Fe für den Betrieb mit Th/U/Pu sind einsetzbar. Dadurch hat der DFR/m gegenüber dem DFR/s ein noch deutlich härteres Neutronenspektrum und ist damit für den flexiblen Inzineratorbetrieb am besten geeignet. Das Spektrum ist so hart, dass neben  $\text{Np-237}$  auch  $\text{Pu-240}$  (sowie  $\text{U-234}$ ) direkt spaltbar ist, d.h. ein kritischer Betrieb ( $k \geq 1$ ) auf Basis dieser Nuklide möglich ist.

Da das Chlor im System rezykliert wird, ist ein wirtschaftlicher Betrieb des DFR/s mit angereichertem  $\text{Cl-37}$  möglich. Der DFR/s erhält sein Brennstoffinventar nach der thermischen Trenneinheit durch Anmischung des Brennstoffsalzes. Die bevorzugte Synthese der Trichloride wird bereits im Redoxbrenner erzwungen, indem der Chloranteil reduziert wird. Der aus dem Reaktor kommende Brennstoff wird in den Phasentrenner eingespeist. Maßnahmen zur Stabilisierung der Salzstöchiometrie sind analog zu denen beim MSR: Partielle Elektrolyse, Zugabe von Metallen abweichender Oxidationsstufen. Für den DFR/m ist die Anordnung modifiziert, sodass die Brennstoffflüssigmetalllegierung nach der thermischen Trenneinheit angemischt werden kann und eine Chlorierung des aus dem Reaktor kommenden Brennstoffs erfolgt. Die Chlorierung des Brennstoff geschieht im Brenner durch Verbrennen mit Chlorgas. Für die Herstellung der Flüssigmetallbrennstofflegierung gibt es zwei Alternativen. Vorzugsweise zum einen kann der Brennstoff nach der thermischen Trenneinheit als Metallchlorid, inklusive der Chloride von Cr/Fe, angemischt werden. Das Salzgemisch wird in einer Elektrolyse-Einheit dissoziiert, sodass an der Kathode das Metallgemisch flüssig anfällt und kontinuierlich abgezogen werden kann, in dem die Elektrolysespannung zyklisch variiert wird, analog der zyklischen Voltametrie. Zum anderen können die Metalle aus der Nachkonditionierung in einem Induktionsofen zur Legierung verschmolzen werden. Der erforderliche Durchsatz der PPU beim DFR/m ist wegen des härteren Neutronenspektrums verglichen mit dem DFR/s jedoch deutlich geringer.



## Verfahrensweise zur Reduktion langlebiger Nuklidinventare

Für eine effektive Reduktion der langlebigen bzw. auch stark nachzerfallswärmeerzeugenden Isotope (etwa  $^{241}\text{Am}$ ) ist eine elementreine Auftrennung notwendig. Nur so kann für den Transmutator die optimale Brennstoffzusammensetzung erfolgen. Hierfür geeignete Kernspaltungsreaktoren sollten ein hartes Neutronenspektrum und einen einfach zu bearbeitenden, flüssigen Brennstoff besitzen. Das Potential derartiger Anlagen (neben anderen mit festem Brennstoff) wird in der ACATECH-Studie erwähnt, deren Umsetzung aber als extrem aufwändig bzw. zeittintensiv verworfen. Es wird dabei nicht erwähnt, dass nicht nur die dort auch behandelten, anderen pyrochemischen Verfahren (wie die hier vorgestellte Technik) hervorragend mit solchen Reaktoren zusammenarbeiten. Auch die dort erwähnten Entwicklungshemmnisse, insbesondere Korrosionsfragen, spiegeln nicht den Stand der Technik wider, sondern beruhen auf überholtem, mehrere Jahrzehnte altem Strukturmaterialwissen. Im Folgenden soll daher die Wirkung des hier behandelten Trennverfahrens integriert in Schnellen Salzschnmelzereaktoren (Molten Salt Fast Reactor, MSFR) beleuchtet werden. Das Hauptanliegen ist es, die Transuraninventare und damit die notwendige Endlagerkapazität möglichst stark zu verringern.

Die Aktinoide werden zunächst grob von den Spaltprodukten getrennt, wobei erstere noch kleine Spaltproduktanteile beinhalten können, jedoch letztere in sehr reiner, aktinoidfreier Form vorliegen müssen – daher muss mit diesem kleinen Teil eine Feintrennung erfolgen. Das Uran wird in hoher Reinheit abgetrennt. Die Transuranfraktionen und evtl. auch die Elemente mit hohem Anteil langlebiger Spaltproduktisotope werden in den Reaktorkern zur weiteren Transmutation gegeben und können erheblich bis nahezu vollständig abgebaut werden. Lediglich bei  $^{135}\text{Cs}$  (hohe Neubildungsrate von  $^{137}\text{Cs}$  und  $^{135}\text{Cs}$ ) oder bei relativ inerten Elementen wie Zr und Pd wird nur eine teilweise Reduktion der relevanten Isotope erzielt. Auch die Inventare der Glaskokillen können nach ihrer Vorkonditionierung, vgl. 4, substantiell abgebaut werden. Die wenigen verbliebenen, verdünnt vorliegenden sehr langlebigen Spaltprodukte unterschreiten die Radiotoxizität von Natururan deutlich und müssen nicht mehr in einem Endlager für wärmeentwickelnde Abfälle verbracht werden.

MSFRs können mit hoher Leistungsdichte und sehr kompakten Reaktorkernen betrieben werden. Durch ihren prompten, sehr stark negativen Temperaturkoeffizienten (passiv schnell und stark zurückgehender Neutronenmultiplikator bei Temperaturerhöhung) ist ein Brennstoff mit sehr hohem Transplutoniumanteil denkbar, um diesen beschleunigt abzubauen und die Urantransmutation (Bildung von neuem Transuraninventar) reduzieren zu können. Ihr zusätzlich verfügbarer, hoher Neutronenüberschuss von etwa 0.2 Neutronen (MSFR) bis 0.6 Neutronen je Spaltung (DFR) kann durch gezielte Brennstoffzusammensetzung für die Spaltprodukttransmutation verwendet werden, indem man etwa je nach Wunsch entsprechende langlebige Isotope zugibt. Der Brennstoff kann problemlos auch in anderen MSFRs nach geringfügiger Bearbeitung verwendet werden. Der Abbau vor allem der Transurane mit unterstelltem, anschließenden Ausstieg aus der Kernspaltungskraftwerkstechnologie (etwa durch Einführung wirtschaftlicher Kernfusionskraftwerke) kann wie folgt gestaltet werden:

Die Transurane (etwa 200 Tonnen, entsprechend ca.  $700 \text{ GW}_{th}$ ) werden in mehreren, verschieden leistungsstarken Anlagen, etwa zusammen  $40 \text{ GW}_{th}$ , nach einigen Jahrzehnten reduziert und durch Aufkonzentrierung bei gleichzeitiger Verringerung der Reaktorkernanzahl auf die kleinen Einheiten weiterverwendet. Dies geschieht ggf. in mehreren Stufen – sobald die Transplutoniumelemente abgebaut sind, würde man durch Verdünnung (Fe, Cr bei Flüssigmetallbrennstoff, Alkalisalze bei Salzbrennstoff) und/oder Umschaltung auf den Th-U-Brennstoffkreislauf die Minoren Aktinoide abbauen und nur wenig Uran generieren. Letzteres kann mit letzten kleinen Reaktoren mit thermischen Spektrum deutlich reduziert werden. Im ausschließlichen Betrieb mit Thorium-Uran würden die Minoren Aktinoide innerhalb von etwa 20 Jahren Laufzeit abgebaut und selbst der U-Pu-Betrieb wäre dazu geeignet. Man schließt nach einer Laufzeit von

insgesamt 70 Jahren mit dem letzten kleinsten Kern, der nur geringe Mengen von Aktinoiden enthält. Dabei wird die Menge an Cs und Sr nach dieser Zeit, verglichen mit den Mengen im reinen Partitionierungsszenario in 2070, etwa verdoppelt, das Inventar langlebiger Spaltprodukte etwa halbiert und die Aktinoidmenge auf unter 1% reduziert. Die Spaltprodukte werden in stark verdünnter Form wie im obigen Abschnitt beschrieben gehandhabt, die Transurane sofort und separat in ein bis drei Behältern der Zwischenlagerung zugeordnet. Die sehr geringe Restmenge an Aktinoiden ließe sich mit Elektro-Neutronenquellen abbauen. Falls als wünschenswert angesehen, können die wenigen sehr langlebigen Spaltprodukte mittels beschleunigergetriebener Kernreaktionen deaktiviert werden. Die Aktivitäten der anderen Isotope fallen nach einigen Jahrhunderten auf nicht relevante Werte und können dem konventionellen Kreislauf zugeführt werden.

Dieses Szenario hat im Vergleich mit dem obigen Szenario eine längere zeitliche Perspektive und höhere Infrastrukturkosten, vermeidet aber die Endlagerung. Zusätzlich kann die wirtschaftliche Verwertung der Wärmeproduktion und die Streckung der Anfangsbauaufwendungen zwecks Kostenneutralität erwogen werden. Die Errichtung der Reaktoreinheiten an den heutigen Kernkraftwerkstandorten dürfte mit Entwicklung und Unterhalt etwa das Vierfache (100 Mrd. Euro) der heute veranschlagten Endlagerungskosten gemäß Entsorgungsfonds (25 Mrd. Euro) verursachen, siehe auch 6.1. Die Wärmevermarktung würde dabei deutliche Überschüsse generieren. Die Verwendung von Schnellen Festbrennstoffreaktoren (z.B. natriumgekühlter Reaktor, SFR) wird eher zu Verteuerungen im Vergleich dazu führen, da diese Typen aufwändiger zu errichten bzw. zu betreiben und ihre Brennstoffe für die Trennung ständig vorzukonditionieren sind. Der DFR (4.1) als ein spezieller Typ eines Flüssigkernreaktors arbeitet mit fast genau jenem Zustand des Brennstoffs, wie er in der hier behandelten PPU (die Bestandteil des DFR ist) bearbeitet wird, bei geringem Bau- und Betriebsaufwand bzw. hoher Transmutationsfähigkeit und stellt somit das Kostenminimum dar.

## 7.2 Gesellschaftliche Folgen

Die Auswirkungen der zwei im letzten Abschnitt beschriebenen Szenarien sind sehr unterschiedlich, wobei dabei die Partitionierung allein Ähnlichkeiten zum gegenwärtigen Szenario der Brennelementeendlagerung aufweist und bei Kombination mit Transmutation eine deutliche Vertiefung im Bereich der Kerntechnik zeigen wird. In beiden Fällen wird eine Zwischenlagerung der Spaltprodukte über mehrere Jahrhunderte vorgesehen, die im Lichte angenommener eventueller, kriegsähnlicher Konflikte skeptisch gesehen wird, da hier Radiotoxizität freigesetzt werden könnte. Dies ist aber relativ zu sehen, da bei dem gegenwärtigen Einlagerungsszenario schon von Betriebszeiträumen in der Größenordnung 100 Jahre ausgegangen wird und zudem die Freisetzungen toxischer Substanzen aus Chemieanlagen ähnliche, wenn nicht höhere Gefährdungspotentiale als die inertisierten Spaltprodukte aufweisen können. In Bezug auf Proliferationsaspekte sei stets in Erinnerung gerufen, dass die Endlagerung, aber auch die hier vorgeschlagenen Szenarien einen erheblich höheren Aufwand als die Natururananreicherung verursachen, um weit geringere Mengen waffenfähiges Material ( $^{237}\text{Np}$ ) zu erhalten. Im folgenden wird hier nur auf die deutsche Situation eingegangen, da im nicht-deutschsprachigen Ausland die Akzeptanz solcher Verfahren in unterschiedlicher Ausprägung generell höher ist.

### 7.2.1 Partitionierung

In beiden hier untersuchten Szenarien werden die Reststoffe im wesentlichen nach Spaltprodukten und der Aktinidenfraktion getrennt, lediglich die Zwischenlagerzeit letzterer ist verschieden. In Bezug auf die gesellschaftlichen Auswirkungen spielen hier die längere Zwischenlagerung und das Vorhandensein einer Trennanlage die wesentliche Rolle. Beides kann schwer verbunkert

ausgelegt werden, um etwa bei gewaltsamen Konflikten eine Freisetzung von Radioaktivität erheblich zu erschweren. Eine maßgeschneiderte Zusatzsicherung relevanter Materialien würde das Gefährdungspotential weiter senken. Insbesondere das Szenario mit spätem Endlagerverschluss bietet genügend Zeit, um weitere Verwendungsstrategien, z.B. für eventuell spätere Transmutation, zu ermöglichen. Zudem ist bei spätem Verschluss automatisch die für 500 Jahre vorgeschriebene Rückholbarkeit zeitlich größtenteils bzw. sogar Zugriff mit allen Handlungsoptionen für die Zwischenlagerung von über 400 Jahren vollständig gegeben. Zusatzaufwendungen am Endlager zwecks Bergbarkeit würden damit reduziert. Die mögliche maßgeschneiderte Konditionierung der Fraktionen könnte sogar in Bezug auf die Endlagerart (z.B. Ton statt Salz) angepasst werden, was die Standortauswahl erweitern würde.

Die Partitionierungsszenarien bewirken lediglich beide die fast völlige Eliminierung von Endlagerkapazitäten für die Spaltprodukte. Dabei muss der gesamte Brennstoff chemisch behandelt werden, was rational deutlich erweiterte Anwendungsmöglichkeiten (Radiomedizin, Forschung, Verwendung als Reaktorbrennstoff) dieser Stoffe bewirken würde. Eine Verwendung als Nuklearbrennstoff ist nach dem Atomgesetz (AtG) derzeit für die gewerbliche Elektrizitätsproduktion in Deutschland nicht möglich, der Export der meisten (vor allem Aktinoid-)Bestandteile zur Aufarbeitung ist untersagt. Nach neuen Gesetzesvorschlägen (16. Novelle des AtG) sollen in dieser Weise auch die Nuklearinfrastrukturen außerhalb der Kernkraftwerke (z.B. Anreicherungsanlagen) in ihrer Handlungsfreiheit beschränkt werden. Dies ließe aber die Durchführbarkeit der Partitionierung unberührt, da hier nicht zwingend der Zweck der gewerblichen nuklearen Elektrizitätserzeugung gegeben ist. Die längere Zwischenlagerung der Spaltprodukte kann zwar für Diskussionen, z.B. bezüglich einer Gefährdung durch Gewalteinwirkung infolge von Konflikten, sorgen, dem steht aber die sichere Akzeptanz einfacherer bzw. kleinerer Endlager gegenüber. Zusätzlich könnte ein Ausblick auf z.B. radiomedizinische Anwendungen bei gleichzeitig wahrscheinlicher Kostenbeibehaltung die Akzeptanz einer PPU und deutlich längerer Zwischenlagerzeiten für die Gesellschaft möglich machen, zumal keinerlei Kernreaktoren vorgesehen sind.

Da die Aktinoide ihre bisherige Zusammensetzung behielten, mit ihnen nach der Abtrennung verfahren würde wie bislang vorgesehen und damit die Aktivitätsbarriere weiterhin sehr hoch bliebe, kämen keine neuen Proliferationsfragen hinzu. Die Auslegung der Trennanlage kann unselektiv in Bezug auf die relevanten Elemente erfolgen, was im Vergleich zum PUREX-Prozess (trennt selektiv Uran und Plutonium ab) deren militärische Verwendung erschwert. Das Plutonium (ohnehin nur als Reaktorplutonium militärisch waffenunfähig vorliegend, siehe Diskussion in 7.2.2), das waffentechnisch nur extrem schwer verwendbare Americium sowie die geringen Mengen Neptunium ( $^{237}\text{Np}$ ) würden nicht abgetrennt. Da bei Curium nennenswert Spontanspaltung durch  $^{246}\text{Cm}$  auftritt und dessen Anteil sich relativ durch den schnell zerfallenden Hauptteil  $^{244}\text{Cm}$  erhöht, kann auch hier kein exponierter Proliferationspfad entstehen. Die Gamma-Aktivitätsbarriere kann unter Beibehaltung sehr kleiner Restmengen von  $^{90}\text{Sr}$  in den Aktinoiden, die aber nicht relevant für die Nachzerfallswärmeleistung sind, aufrechterhalten werden.

### 7.2.2 Partitionierung und Transmutation

Bei zusätzlich durchgeführter Transmutation (PuT) sind die wirtschaftlichen Verbesserungen wie auch wissenschaftlichen bzw. technischen Erkenntnisgewinne deutlich höher. Die Potentiale ließen sich formal auch mit dem bisher gültigen AtG inklusive angedachter 16. Novelle ausschöpfen, da eine gewerbliche Verwertung der Reaktorwärmeproduktion auch abseits der Elektrizitätserzeugung möglich ist und die Transmutation nicht nur nicht untersagt ist, sondern (auch auf europäischer Ebene) in die Entsorgungsstrategien ausdrücklich einbezogen wird. Eine erhöhte (politische) Akzeptanz vor allem neuer Reaktortechniken und ihrer Entwicklung bahnt

sich in Deutschland an. Eine Etablierung würde enorme Erkenntnisgewinne in den Materialwissenschaften, Nuklearmedizin und -chemie sowie Reaktorwissenschaften zur Folge haben, die sich auch auf nichtnukleare Bereiche (z.B. neuartige Fertigungsverfahren für Hochleistungsmaterialien, Hochtemperatur-/Prozesschemie) positiv auswirken würde. So könnte weltweit sogar eine Vorreiterrolle auf diesen Gebieten entstehen. International dürfte Kernenergie langfristig eine dominierende Rolle spielen, sodass eine Vorreiterrolle auf diesem Hochtechnologiegebiet erhebliche ökonomische Impulse bewirken dürfte.

Eine Verbreitung der hier vorgeschlagenen Trenntechniken in das Ausland würde aus Proliferationsgründen aber überwacht werden müssen, wobei die MSFRs selbst in geeigneter Bauweise jedoch eine untergeordnete Rolle spielen würden. Derartige gekapselte und automatisierte Anlagen dürften vergleichend mit den gängigen Safeguard-Standards [9] als eher unproblematisch angesehen werden, da in den Aktinoiden stets Spaltprodukte enthalten und daher hohe Aktivitätsbarrieren vorhanden sind. Neben den nasschemischen Verfahren ist auch dieser Pfad noch deutlich kostspieliger als die Natururananreicherung, der attraktivste Proliferationspfad, da beim Start von Reaktoren mit Reaktorplutonium dieses nicht waffenfähig werden und es zudem abgebaut werden würde. Americium bzw. Neptunium können designbedingt unabgetrennt verbleiben und würden in der Menge ebenfalls reduziert. Neptunium ist zwar gut geeignet für Kernwaffen, kommt aber in so geringen Mengen vor, dass seine Beschaffung viel zu aufwändig ist. Es verbleibt die Diskussion hierzu bezüglich des Reaktorplutoniums.

Reaktorplutonium besitzt einen deutlichen Anteil des Isotops  $^{240}\text{Pu}$ , welches mit seiner sehr hohen Spontanspaltungsrate und dem damit verbundenen hohen Neutronenuntergrund eine hohe Neigung zur Frühzündung und damit Zerstörung der Kernwaffe bei geringer Exkursion bewirkt. Es wird zwar beschrieben, dass mit sehr hochentwickelten Sprengstoffen mit einiger Sicherheit Sprengkräfte im Sub-Kilotonnen(kt)bereich möglich sind [222], jedoch darüber, bis maximal wenige Kilotonnen, eine erhebliche Streuung (bis 60% nahezu gleichverteilt über 1 bis 6 kt) bei den Sprengkräften zu erwarten ist [223]. Die sichere Ausbeute liegt bei etwas über 100 t [223]. Derart unberechenbare Waffen dürften militärisch unattraktiv sein und sind nach bisheriger Kenntnis auch nicht gebaut worden. Zudem erzeugt Reaktorplutonium bis zu 15 W/kg Wärme, welche über gut wärmeleitende Komponenten abzuführen ist und den Aufbau stark verkompliziert. Solche Anordnungen sind schon bei Verwendung von Waffenplutonium mit höchster Präzision und daher nur in spezialisierten Einrichtungen herstellbar, um so mehr gilt dies somit für Waffen mit Reaktorplutonium. Auch bei der Konstruktion von Kernsprengsätzen bietet hochangereichertes Uran entscheidende Vorteile, da hier mit der Kanonenbauform der deutlich einfachste Waffentyp herstellbar ist. Eine Sprengkraft von 100 t TNT-Äquivalent dürfte für Staatsarmeen (Aerosolbombe) wie auch für substaatliche Akteure wesentlich leichter konventionell zu beschaffen sein.

Die einzige sehr aufwändige Möglichkeit für das Erlangen von waffenfähigem Plutonium alternativ zu der direkten Anreicherung von Natururan (welche für das hiesige Szenario des Abbaus von LWR-Brennstoff irrelevant ist), ist die schnelle Plutoniumentnahme aus mit angereichertem Uran gestarteten kommerziellen (nicht militärischen) Einheiten. Wesentlich leichter kann dies mit dem attraktivsten Pfad, der Natururananreicherung, welche mit der Gas-Laser-Anreicherung (SILEX-Prozess) noch effizienter betreibbar wäre, erreicht werden. Stattdessen würde in den hier diskutierten Szenarien durch beständiges Brüten von Reaktorplutonium stets neuer, proliferationsresistenter Startbrennstoff für schnelle Reaktoren generiert.

### 7.3 Vergleich mit den Acatech-Szenarien

Im Dezember 2013 wurde von der Akademie der Technikwissenschaften, *acatech*, eine Studie zum Thema "*Partitionierung und Transmutation – Forschung – Entwicklung – Gesellschaftliche*

*Implikationen*" herausgegeben, gefördert vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie sowie vom Bundesministerium für Forschung und Technologie [1]. Auf diese "Acatech-Studie" wurde in dieser Studie schon mehrmals hingewiesen. Um Verwechslungen zu vermeiden, soll die gegenwärtige Studie zur Destillation und Rektifikation "NuDest-Studie" genannt werden. An dieser Stelle soll auf die in der Acatech-Studie beschriebenen Szenarien näher eingegangen werden.

In der Acatech-Studie werden vier Szenarien untersucht:

- **Abstinenz:** PuT wird in und von Deutschland nicht betrieben.
- **Forschungspartizipation:** Deutschland betreibt nationale Forschung im Rahmen europäischer Forschungsinitiativen und beteiligt sich an europäischen sowie internationalen Forschungsprogrammen. Im Land selbst werden jedoch keine eigenen PuT-Anlagen gebaut.
- **Europäische Systempartizipation:** Deutschland betreibt ein nationales Forschungsprogramm und beteiligt sich sowohl aktiv an internationalen Forschungsprogrammen als auch an europäischen Initiativen zur Errichtung von PuT-Anlagen. Im Land selbst werden jedoch wie im Szenario „Forschungspartizipation“ keine eigenen PuT-Anlagen gebaut.
- **Anwendung in Deutschland:** PuT wird in Deutschland aktiv als ein Teil der Endlagerstrategie betrieben.

Diese Szenarien sind natürlich weiterhin anwendbar, müssen jedoch im Lichte der hier dargestellten effektiveren und kostengünstigeren PuT-Techniken in ihren Auswirkungen korrigiert werden. So werden für die Partitionierung in der Acatech-Studie ausschließlich nasschemische Trennverfahren wie PUREX als gegeben hingenommen, während fortgeschrittene Techniken wie die hier beschriebenen nur am Rande erwähnt werden. Auch für die Transmutation werden unnötig aufwändige Großanlagen wie "Accelerator Driven Systems" (ADS) als Referenz herangezogen. So ist es auch nicht überraschend, dass in der Acatech-Studie für derartige Anlagen ein erhöhtes radiotoxisches aber auch finanzielles Risiko unterstellt wird und die Akzeptanz in der Bevölkerung als eher gering eingestuft wird.

Im Ergebnis wird in der Acatech-Studie zur Forschungspartizipation mit Offenhaltung der Option "Europäische Systempartizipation" geraten, ohne jedoch in eine Pfadabhängigkeit zu geraten. Das letzte Szenario, "Anwendung in Deutschland", wird als nicht durchführbar angesehen, zum einen, weil "wegen der bereits verglasten Abfälle, die nicht weiter behandelt werden sollen, der Effekt auch hier begrenzt" ist, zum anderen wegen der erwähnten geringen Akzeptanz großtechnischer Neuanlagen.

Diese Aussage wird nun durch die NuDest-Studie relativiert. Mit den hier beschriebenen PuT-Techniken lassen sich entsprechende Anlagen erheblich kleiner, effizienter, zielgenauer und kostengünstiger umsetzen. Die Behandlung bereits verglasteter Abfälle stellt zwar einen höheren, aber keinen dominanten Kostenfaktor dar. Die Chancen und Risiken müssen daher neu bewertet werden. In Abschnitt 6.1 wurde bereits auf die Kosten eingegangen: *Eine vollständige Transmutation des gesamten deutschen nuklearen Inventars lässt sich im Rahmen des Rückstellungsfonds umsetzen.* Es ist also nicht mit Mehrkosten zu rechnen, im Gegenteil, es besteht sogar die Option einer Nutzung der bei der Transmutation erzeugten Wärme, z.B. zur Elektrizitätserzeugung, was PuT sogar in die Gewinnzone bringen würde. Gesetzlich müsste dafür natürlich ein entsprechender Rahmen geschaffen werden.

### 7.3.1 Szenario *Abstinenz*

Dieses Szenario ändert sich im Vergleich zur Acatech-Studie nicht, da auch hier keine FuE-Arbeiten getätigt werden. Allerdings ergibt sich hier bereits eine andere Gewichtung. Da die

Kosten für PuT nach der NuDest-Studie nicht nur *unterhalb der Kosten für eine Endlagerung* zu erwarten sind, sondern Nettogewinne erzielen würden, ist die Option "Abstinenz" nun nachteilig. Hinzu kommt, dass auch nachfolgende Generationen mit einem geologischen Endlager umzugehen hätten, wenn ein solches denn überhaupt jemals Akzeptanz finden würde. Stattdessen wären nachfolgende Generationen hiermit technische Mittel gegeben, die ihren Handlungsspielraum deutlich vergrößerten.

Während im Rahmen der Acatech-Studie das Szenarion Abstinenz als nur nachteilig in Bezug auf europäische Drittmittelwerbung, Arbeitsplatz- und Kompetenzverlust sowie Verlust von Mitspracherechten in internationalen Gremien erkannt wird, kommen bei der neuen Bewertung nun auch möglicherweise höhere Kosten hinzu, als in den anderen Szenarien zu erwarten wären.

### 7.3.2 Szenario *Forschungspartizipation*

Dieses Szenario wird in der Acatech-Studie als das der "meisten Chancen" angesehen. Diese Bewertung kann in der NuDest-Studie nicht mehr geteilt werden. Dies hat mehrere Gründe.

- Eine Forschungsbeteiligung innerhalb der EU oder darüber hinaus ist in Bezug auf Partitionierung kaum möglich, da die hier beschriebenen thermophysikalischen Techniken bisher wenig untersucht wurden. Der Impuls müsste hier von Deutschland ausgehen.
- Für eine weiterführende Transmutation, sollte sie in Zukunft auch erwünscht sein, wäre eine Forschungspartizipation möglich, da es weltweit Projekte für geeignete Transmutationsreaktoren gibt. Der Schwerpunkt würde sich aber weniger auf ADS, sondern auf Flüssigkernreaktoren verlagern.

### 7.3.3 Szenario *Europäische Systempartizipation*

Auch hier verschiebt sich der Schwerpunkt. In Bezug auf Partitionierung würde sich Deutschland nicht nur beteiligen, sondern neue Projekte selbst anstoßen. Die Entwicklung einer Anlage zur Fraktionierten Destillation/Rektifikation nuklearer Stoffe könnte im Rahmen eines europäischen FuE-Projekts durchgeführt werden. In Bezug auf Transmutation würde man weniger an ADS als an EU-Projekten wie SAMOFAR [214] teilnehmen, aber auch angepasste Neuentwicklungen, die für diesen Zweck besonders geeignet sind, wie der Dual Fluid Reaktor, wären in diesem Kontext denkbar.

Die in der Acatech-Studie erwähnten finanziellen Risiken und hohen Kosten sind vor allem ein Merkmal der beschleunigergetriebenen Systeme wie ADS. Hier ergibt sich ein enormes Einsparpotential, wenn man auf entsprechende Flüssigbrennstoff-Reaktoren setzt, die in Zusammenhang mit einer Aufbereitung wie in der NuDest-Studie beschrieben natürlich besser geeignet sind. Somit wäre das erwähnte Problem einer geringen Akzeptanz hier zu relativieren. Die Akzeptanz dürfte aus folgenden Gründen erheblich höher sein:

- **Transport der Abfälle:** Der Transportaufwand ist erheblich geringer, da weder eine Fertigung von Brennelementen noch die anschließenden separate Aufbereitung in getrennten Fabriken nötig ist. Eine NuDest-Aufbereitungseinheit würde dies wegen ihrer kleinen Größe "vor Ort" bewerkstelligen können. Auch im Falle der Transmutation fallen die Flüssigkern-Reaktoren erheblich kompakter aus und könnten ebenfalls vor Ort errichtet werden.
- **Pfadabhängigkeit:** In eine Pfadabhängigkeit begibt man sich nicht, da diese Anlagen modular aufgebaut sind. eine NuDest-Aufarbeitungseinheit kann mit einem Transmutationsreaktor kombiniert werden, muss aber nicht.

- **Grenznähe:** Da die Anlagen auf dem Gelände bestehender KKW's errichtet werden können, spielt die Grenznähe zumindest keine größere Rolle als bisher. Zudem besteht bei der NuDest-Anlage wegen ihres außerordentlich hohen Durchsatzes die Möglichkeit, einen zentralen Standort mit bestmöglicher Akzeptanz auszuwählen.
- **Kosten:** Da die Kosten deutlich geringer sind als die in der Acatech-Studie geschätzten, ist auch hier eine größere Akzeptanz zu erwarten, insbesondere da die Kosten auch die des "Abstinenz"-Szenarios unterschreiten könnten. PuT mit den NuDest-Anlagen würde stattdessen erhebliche Gewinne erzielen können.
- **Glaskokillen:** In der Acatech-Studie wird der nur begrenzte Effekt auf die deutschen Endlagerkapazitäten aufgrund der nicht behandelbaren, aber einzulagernden Kokillen erwähnt. Die Reduktions-/Chloridierungseinheit der in diesem Bericht vorgeschlagenen Aufarbeitung ist aber auf die reststoffstromfreie Bearbeitung solcher Keramiken ausgelegt und kann den Kokillenkörper mit geringem Mehraufwand effektiv von dem radioaktiven Inventar trennen.

#### 7.3.4 Szenario Anwendung in Deutschland

Dieses Szenario hat nun die meisten Chancen, da die Entwicklung einer Anlage zur fraktionierten Destillation/Rektifikation für radiotoxische Stoffe ohnehin von Deutschland angestoßen werden müsste. Eine Entwicklung im europäischen Rahmen ist nach wie vor denkbar und auch vorteilhaft, aber es besteht hier allein wegen der erheblich geringeren Kosten zunächst keine Notwendigkeit. Eine Vorreiterrolle ist denkbar, da immer noch eine hohe Kompetenz sowohl in nukleartechnischen als auch in industriechemischen Verarbeitungsanlagen in Deutschland besteht. Daraus ergäben sich zudem erhebliche Impulse für die exportorientierte Industrie. Thermophysikalische Trenntechniken sind außerordentlich gut skalierbar und erlauben somit sowohl europäische Großanlagen wie auch kleinere lokale Einheiten. Die für die Wirtschaftlichkeit optimale Größe kann dabei auch ermittelt werden. Folgende Risiken bestehen hier nicht bzw. sind erheblich reduziert:

- Die Fabrikations-, Transmutationsanlagen usw. sind erheblich kleiner, s. vorheriger Abschnitt.
- Die bereits verglasten Abfälle sind ebenfalls behandelbar, s. vorheriger Abschnitt.
- Ebenfalls wegen der geringen Größe ist die Wahrscheinlichkeit einer Akzeptanz potenzieller Anlagenstandortgemeinden höher. Skeptischen Medienberichten sollte durch eine Aufklärungskampagne entgegnet werden.
- Wegen der geringen Mengen an Sekundärabfällen, wie sie sonst bei nasschemischen Aufbereitungsmethoden entstehen, bestehen bei den hier vorgestellten Partitionierungsverfahren für Mensch und Umwelt keine zusätzliche Risiken durch ein erhöhtes Ökotoxizitätspotenzial.
- Wegen der erwähnten guten Skalierbarkeit können sich sowohl Partitionierungs- als auch Transmutationsanlagen auch für Deutschland allein ökonomisch rechnen.





## 8 Zusammenfassung

Auf dem Gebiet der Kernkraftwerkstechnik ist ein zentrales Thema die sichere Entsorgung der nuklearen Reststoffe neben der Betriebssicherheit, die durch die Generation-IV gewährleistet werden kann. Alternativ zur geologischen Endlagerung des Abfalls aus den heutigen kommerziellen Wiederaufarbeitungsanlagen und der direkten Einbringung bestrahlter Brennelemente kann Partitionierung und Transmutation (PuT) zur Behandlung eingesetzt werden. Unabhängig von der konkreten Reaktortechnologie zur Transmutation ist die Partitionierungstechnologie und darin insbesondere die Stofftrennungspräzision der Schlüssel zur Alternativroute der nuklearen Abfallentsorgung. Die diesbezüglichen Anforderungen der Partitionierung übertreffen die der Wiederaufarbeitung im klassischen nuklearen Brennstoffkreislauf bei weitem.

Das hier vorgestellte Prozessschema stellt eine Neuentwicklung der Aufarbeitung nuklearer Reststoffe nach dem industriellen Stand der technischen Chemie dar. Hierbei liegt der Fokus auf einer detaillierten Betrachtung von Partitionierungstechnologien basierend auf fraktionierter Destillation bzw. Rektifikation, deren Trenneigenschaften allein bereits eine spürbare Reduktion des Endlagervolumens auf ein Niveau zulassen, wie es in den bisherigen Studien nur im Zusammenspiel mit Transmutation als erreichbar angesehen wird. Im Rahmen der hier beschriebenen Projektergebnisse konnte durch einführende Modellsimulationen gezeigt werden, dass die Vorkonditionierung und anschließende Auftrennung (Partitionierung) des abgebrannten Brennstoffs aus Leichtwasserreaktoren in verschiedene Elemente vielversprechend, sicher und effizient möglich ist.

Das hier entwickelte Prozessschema ist für die nukleare Abfalltrennung anwendbar (Partitionierung), kann aber auch besonders gut auf einen kombinierten Betrieb mit Flüssigbrennstoffreaktoren wie z.B. dem Flüssigsalzreaktor (Molten Salt Reactor, MSR) erweitert werden. In diesem Zusammenspiel kann ein geologischen Endlager vollständig eliminiert werden.

### 8.1 Unterschiede in den Verfahren

Historisch ist das PUREX-Verfahren das erste und bislang einzige zur industriellen Einsatzreife gebrachte Wiederaufbereitungsverfahren. PUREX- und verwandte Verfahren beruhen auf der unterschiedlichen Löslichkeit der Solvate in nicht mischbaren Flüssigkeiten. Dazu müssen einerseits die Flüssig-flüssig-Extraktionsanlagen in mehreren, technisch diskret zu realisierenden Stufen gebaut und andererseits verschiedenste Sekundärlösemittel verwendet werden. Hinzu kommt, dass häufig auch tertiäre Lösemittel nötig sind, um wiederum das Extrakt aus dem Sekundärlösemittel herauszulösen.

Als Extrakt erhält man lediglich Uran und Plutonium mit Kontaminationen. Während das Ergebnis für den bisherigen Brennstoffkreislauf zufriedenstellend ist, ist es für die nukleare Partitionierung wegen mangelnder Selektivität und Reinheit nicht ausreichend. Zu diesem Zweck wird international daran geforscht, weitere Lösungsmittelkombinationen zu finden, um die das Verfahren ergänzt werden kann, welche jeweils viele weitere Trennstufen erfordern. Zu den weiteren hinlänglich bekannten Nachteilen gehört, dass bei den niedrigen Temperaturen, die Diffusion langsam abläuft, was entsprechende Wartezeiten erfordert und/oder größere Volumina der Trennschritte. Die Lösungsmittel sind zudem anfällig für Radiolyse, was ihre Löslichkeit für Solvate beeinträchtigt und lange Abklingzeiten bestrahlten Brennstoffs erfordert, sowie weitere zu bearbeitenden Abfallströme der dissoziierten und kontaminierten Lösemittel bewirkt.

Daher steigen die ohnehin schon zu hohen Kosten der Wiederaufarbeitung mit PUREX weiter drastisch an. Als nasschemisches Verfahren war die experimentelle Entwicklung im Labor sehr einfach. Die stark kostensteigernden Probleme ergeben sich in der Hochskalierung für den Brennstoffkreislauf von Leistungsreaktoren, was dazu führte, dass weltweit viele Betreiber keine Wiederaufarbeitung mehr durchführen.

Alternativ befinden sich trockene, pyrochemische Flüssig-flüssig-Extraktionsverfahren in der Entwicklung. Sie zeichnen sich dadurch aus, dass die Lösungsmittel beständig bzgl. Radiolyse sind, obwohl auch hier mehrere Stufen nötig sind und die Selektivität deutlich zu gering ist. Das Spaltproduktraffinat enthält immer noch zu hohe Aktinoidkonzentrationen als dass eine geologische Endlagerung obsolet würde.

Die hier untersuchten thermischen Trennverfahren wie Destillation und Rektifikation gehören zu den am häufigsten in der Industrie eingesetzten. Die Staffelung der Trennstufen zur Erhöhung der Trenngenauigkeit erfolgt hier auf äußerst einfache Weise. Die Rektifikationskolonne realisiert ein mehrfaches an einfachen Trennstufen. Im kontinuierlichen Betrieb mit Seitenabzügen auf verschiedener Höhe der Kolonne können die jeweiligen Komponenten nach Siedepunkt entlang des Temperaturgradienten der Kolonne abgezogen werden. Im Batchbetrieb wird eine Ladung in die Kolonne gegeben und erhitzt. Die Fraktionen verdampfen nacheinander mit steigender Siedetemperatur. Die zeitlich abgezogenen Fraktionen erreichen hier höchste Reinheit.

In der Kerntechnik wurde die Destillation von Fluoridsalzen für den MSR bereits angewendet. Da Chlorid-Salze niedrigere Siedepunkte besitzen, liegt es nahe, diese für die Rektifikation von nuklearem Brennstoff einzusetzen, zumal dies in der industriellen Metallurgie bereits Standardpraxis ist. Der Nachteil der Rektifikation als Wiederaufarbeitungs- und Partitionierungsverfahren liegt darin, dass die testweise Implementierung im Labormaßstab mit um Größenordnungen höheren Kosten verbunden ist als das Experimentieren mit nasschemischen Extraktionsverfahren. Hingegen ist nach Überwinden dieser Hürde die Hochskalierung für den industriellen Einsatz einfach.

## 8.2 Stoffdatenlage

Im Rahmen der Bewertung anwendungstechnischer thermischer Trennverfahren stellt diese Studie die Ergebnisse einer umfangreichen Recherche zu Stoffdaten vor, die in Literaturquellen in Form von Veröffentlichungen jeglicher Art oder öffentlichen Bibliotheken zur Verfügung stehen. Erst dadurch wurde es möglich, qualitativ und quantitativ die Durchführbarkeit thermischer Trennverfahren zu bewerten und zu bestätigen.

Diese Stoffdatenrecherche bezieht sich vorwiegend auf Aktinoid- und Spaltproduktchloride. Innerhalb dieser Verbindungen lässt sich die Verfügbarkeit der Stoffdaten für verschiedene Stoffdatenklassen in Quantität und Qualität unterschiedlich bewerten. Zudem ist die Verfügbarkeit und die Qualität der Stoffdaten im hohem Maße von dem Typ der gesuchten Stoffeigenschaft einer Salzverbindung abhängig. Stoffdaten, die die Mischungseigenschaften einer spezifischen Mischung verschiedener Stoffe beschreiben sind weniger bis gar nicht verfügbar im Vergleich zu Reinstoffdaten, die sich speziell auf eine Verbindung beziehen. Zudem ist die Verfügbarkeit und Qualität der Reinstoffdaten ebenfalls von der gesuchten Stoffdatengruppe abhängig. Während quantitativ für zahlreiche Spaltprodukt- und Aktinoid-Salze bis Americium, wie Thorium-, Protactinium-, Uran-, Plutonium- oder Neptuniumsalzen zahlreiche Stoffdaten existieren, sind für Technetium- und Aktinoidsalze ab Curium, wie Curium-, Berkelium und Californium-Salze, nahezu keine Stoffdaten mehr verfügbar. Dennoch reichen die Daten für eine zufriedenstellende Simulation und Abschätzung der Trennung mittels destillativer Trennverfahren für diese diversen Spaltprodukt- und Aktinoidsalze mit Chlor oder Jod mit noch ausreichender Aussagekraft aus.

Trotz Einschränkungen in Anbetracht der Stoffdatenlage für Abschätzungen durch mathematische Modellierung zur Durchführbarkeit destillativer Verfahren an Hand der Aktinoid- und Spaltproduktsalze ist die Aussagekraft der Modelle relativ gut. Für die theoretische Auslegung einer konkreten Produktionsanlage zur destillativen Trennung der Spaltprodukte müssten viele Stoffdaten jedoch durch experimentelle Arbeiten bestätigt, weiter eingegrenzt oder überhaupt erst ermittelt werden, so dass sich in Folgeprojekten experimentelle Anlagen im hohem Maße lohnen. Hierzu sei zu ergänzen, dass für die experimentellen Trennbarkeitsuntersuchungen die Untersuchung stellvertretender, ungefährlicher und nicht radioaktiver Verbindungen einfach möglich ist, um ausreichende Schlüsse und Extrapolationen zur Trennbarkeit von Aktinoidchloriden zu ermöglichen.

### 8.3 Prozessschema zur Brennelementeverarbeitung

Das in dieser Studie vorgeschlagene umfassende Verfahren zur alternativen Behandlung bestrahlter Brennelemente erlaubt es, die Schwermetallverbindungen aus allen in Deutschland angefallenen Brennelementen der Kraftwerksreaktoren zu verarbeiten. Zum Zweck dieser Gesamtaufgabe werden dem Hauptstofftrennverfahren, der Rektifikation, periphere Prozesse beigeordnet. Die ausgewählten Technologien für die einzelnen Prozessschritte beruhen auf bewährter industrieller Praxis in Industriezweigen außerhalb der heutigen Nuklearindustrie, die z.T. auch bereits im Rahmen von Studien und auf Labormaßstab auch im Zusammenhang mit Reaktoren der Generation IV für die Entwicklung fortgeschrittener Brennstoffverarbeitungsprozesse heran gezogen werden.

Das Prozessschema besteht allgemein aus folgenden Teilverfahren:

1. Head-end processing
  - a) Präkonditionierung. Automatische mechanische Zerlegung der Brennelemente zur Extraktion der Pellets mit Verkrustungen und Stäuben.
  - b) Konversion der Metalloxide zu Metallchloriden. Chemischer Redox-Reaktor bestehend aus einem Brenner mit elektrischer Plasmaentladungsflamme.
2. Rektifikation der Chloridsalze.
3. Zirkalloy-Recycling. Auftrennung und Raffination der Metalle aus den Brennelementhüllen zum Recycling analog dem Kroll-Prozess
4. Postkonditionierung. Bearbeitung der abgetrennten Fraktionen aus der Rektifikation zur Lagerung.
5. Abgasbehandlung. Auffangen, Auftrennen und Behandlung aller in den anderen Prozessschritten anfallenden Gase und leichtflüchtigen Stoffe.

Die Beschreibung des Verfahrens konzentriert sich auf die Verarbeitung von LWR-Brennelementen. Durch Modifikation des Head-end Prozesses wird die Behandlung der anderen hoch wärmeentwickelnden Abfälle möglich. Für die Kugelbrennelemente der Hochtemperaturreaktoren wurde schon in der Vergangenheit ein Verfahren entwickelt, das den Metalloxydbrennstoff zur Weiterverarbeitung von dem Kugelmateriale trennt, und was im wesentlichen auf der Verbrennung der Kugeln mit Sauerstoff beruht. Wird die Option der Transmutation zur Vermeidung eines geologischen Endlagers implementiert, können auch die Glaskokillen aus den PUREX-Wiederaufarbeitungsanlagen La Hague und Sellafield verarbeitet werden, indem zunächst das Glas abgetrennt wird, was analog zum Verfahren zur Gewinnung von Reinsilizium aus Quarzsand erfolgt. Der Anschluß ergibt sich insbesondere daraus, dass in der Plasmaflamme des

Redox-Reaktors Bedingungen bestehen, die es erlauben auch Moleküle mit sehr hoher Bindungsenergie wie Siliziumdioxid aufzubrechen.

Das Verfahren lässt sich leicht um die Option des Anschlusses eines Transmutationsreaktors mit Flüssigbrennstoff erweitern.

**Präkonditionierung:** Vor der Stofftrennung erfolgt zunächst die Öffnung der Brennelemente und das Zerkleinern der Pellets. Das Verfahren zerlegt die Brennelemente und extrahiert das Brennstoffoxid rein mechanisch und voll automatisch. Auf Hilfsstoffe soll verzichtet werden, um keine zusätzlichen Abfallströme zu erzeugen. Mechanische Verfahren wurden auch bereits als alternative Head-end Prozesse für die PUREX-Wiederaufarbeitung entwickelt. Die Anlage schlitzt die Brennstoffhüllrohre der Länge nach auf und schält die Brennstoffkeramik heraus. Die Brennstoffkeramik wird fein zermahlen für die Anschlussbehandlung. Das abgetrennte Hüllrohrmaterial wird dem Recyclingprozess zugeführt.

**Konversion:** Wie häufig in der industriellen Metallurgie, bedarf die Behandlung der Metalle die Umwandlung der Oxidform in leichter zu verarbeitende Verbindungen, welche für die pyrometallurgische Rektifikation die Chloride sind. Die Umwandlung der Metalloxide in -chloride ist eine zweistufige chemische Reaktion. Zunächst wird das Metalloxid mit einem Reduktionsmittel, hier Kohlenstoff, zu Metall reduziert. Im zweiten Schritt wird das Metall mit Chlor zum Metallsalz verbrannt. Zu diesem Zweck werden chemische Reaktoren verwendet, welche es in verschiedenen Bauformen in der Industrie gibt. Die hier geeignetste Bauform ist der Flammenbrenner wegen seiner kompakten Bauweise und der, die endothermen chemischen Reaktionen befördernde, hohe Temperatur. Um Oxide mit hohen Bindungsenergien aufzubrechen wird zusätzlich eine elektrische Plasmaentladung in der Flamme erzeugt. Das heiße Abgas wird schrittweise heruntergekühlt, sodass die Metallchloride zur Flüssigkeit kondensieren. Verbliebene Feststoffe wie Edelmetalle werden abgetrennt. Die siedende Metallchloridflüssigkeit wird zur Rektifikation geleitet.

**Rektifikation:** Die Haupttrennarbeit wird durch die thermische Rektifikation geleistet. Thermische Trennverfahren gehören zu den wichtigsten und am weitesten verbreiteten Verfahren der technischen Chemie. Sie werden ebenfalls in der industriellen Metallurgie eingesetzt. Zu nennen ist hier als Beispiel das Kroll-Verfahren, das seit den 1930er Jahren zur Gewinnung der Metalle der Titan-Gruppe (Titan, Zirkon, Hafnium) eingesetzt wird, wo das Erz nach Umwandlung in Chloride in einem Redox-Reaktor anschließend durch Rektifikation raffiniert wird. Der Metallchloridstrom wird zunächst in einer kontinuierlich arbeitenden Rektifikationskolonne vorgetrennt. Die austretenden Ströme werden in der anschließenden Batch-Rektifikation präzise nach den Inhaltsstoffen aufgetrennt. Die Trenngenauigkeit solcher Kolonnen lässt sich leicht durch ihre Dimensionierung und Ausstattung einstellen. Im Batch-orientierten Betriebsmodus werden höchste Trenngenauigkeiten erreicht für die Produktion von Reinstoffen der höchsten Reinheitsklassen. Eine Kolonne vereinigt in sich mehrere einfache Destillationsstufen, die in der Kolonne einen bestimmten Höhenanteil ausmachen. Somit ist ihre Anzahl veränderlich und die jeweilige Höhe kann durch Einsätze weiter reduziert werden, indem die Phasendurchmischung vergrößert wird. Der Schwerpunkt dieser Studie lag auf der Ausarbeitung und Simulation einer vereinfachten kontinuierlich arbeitenden Destillationsanlage auf Grundlage der zur Verfügung stehenden Stoffdaten. Unter der Annahme kontinuierlich arbeitender Kolonnen zur Erreichung einer Trenngenauigkeit von  $<1$  ppm konnte die Stufenzahl sowie die Kolonnenhöhe und -breite ermittelt werden, wobei letztere durch die Gasbelastung (F-Faktor) auf 0,6 Meter (bei einem Durchsatz von 1000 Tonnen je Jahr) beschränkt ist. Je nach Anfangszusammensetzungen werden 3 bis 10 Kolonnenstufen benötigt, die

mit (pessimistisch geschätzten) 30-50 cm Stufenhöhenäquivalent unter Abschätzung der Leergasrohrgeschwindigkeit die Höhe der Rektifikationskolonne auf lediglich 4 Meter beschränken, unter der (realistischen) Annahme von 3 Stufen sogar auf 1 Meter. In allen Simulationen ist dabei berücksichtigt worden, dass eine Verunreinigung von maximal 1 ppm des abzutrennenden Stoffes eingehalten werden muss. Die nachfolgende Einbeziehung der Batch-Rektifikation wird die Trenngenauigkeit bei gleichzeitiger Reduktion der Höhe der theoretischen Trennstufen und der Vergrößerung ihrer Anzahl erhöhen. Somit konnte mit der Simulation gezeigt werden, dass in Übereinstimmung mit der praktischen Erfahrung aus anderen Industriebereichen, die Rektifikation prinzipiell geeignet ist, für die Partitionierung der Stoffe aus bestrahlten Brennelementen eingesetzt zu werden.

**Zirkalloy-Recycling:** Das in den Head-end-Prozessen der Wiederaufarbeitung anfallende Hüllrohrmaterial stellt einen weiteren zu behandelnden Stoffstrom dar. Deshalb wurden dafür auch bereits Recyclingverfahren untersucht, um eine Endlagerung zu vermeiden. Diese Verfahren basieren auf dem ursprünglichen Krollprozess, als das einfach zu chlorierende Metall durch Destillation raffiniert wird. Insofern schließt es sich an das hier vorgesehene Verfahren unmittelbar an.

**Abgasbehandlung:** Bei jedem Wiederaufbereitungsverfahren entsteht ein Strom gasförmiger und leicht flüchtiger Stoffe, vor allem beim Öffnen der Brennstabrohre und der Zersetzung / Auflösung der Brennstoffpellets. Dort werden die Gase Krypton, Xenon, sowie Tritium und das leicht flüchtige Jod freigesetzt. Hinzu kommen je nach Prozesstemperatur weitere leicht flüchtige Stoffe. Diese gelangen in die Atmosphäre des Prozesssystems und müssen daraus wieder entfernt werden. Dafür gibt es verschiedene Methoden u.a. Kryodestillation wie bei der Luftzerlegung nach dem Linde-Verfahren. Das Prozessschema arbeitet unter einer Argon-Schutzatmosphäre in die jene Stoffe eindiffundieren und ebenfalls durch Kryodestillation abgetrennt werden.

**Nachkonditionierung:** In der Nachkonditionierung werden die abgetrennten Stoffe für die weitere Verwendung (Recycling, Lagerung) bearbeitet. Die vorherigen Trennprozessschritte ergeben hochreine Stoffe bzgl. der Elemente. Besonderer Behandlung bedürfen lediglich die hochwärmeentwickelnden Reststoffe, die zur Lagerung vorgesehen sind. Hochwärmeentwickelnde Spaltprodukte klingen innerhalb von 300 Jahren ab (90% innerhalb von 100 Jahren) und bedürfen nur einer Zwischenlagerung. Die Verpackung ist hier derart, dass die Wärme durch passiven Luftzug abgeführt werden kann. Ohne die Transmutationsoption müssen die Transuranelemente geologisch endgelagert werden. Dazu kann die Verpackung, wie für den Abfall aus den Wiederaufarbeitungsanlagen, durch Verglasung erfolgen.

**Transmutation:** Transmutation durch Spaltung unter Energieabgabe in einem Reaktor mit schnellem Neutronenspektrum ist der sachdienlichste Weg der Behandlung der unerwünscht im thermischen Kraftwerksreaktor entstandenen transuranen Aktinoiden, die das eigentliche geologisch endzulagernde Abfallproblem ausmachen. Ein Flüssigbrennstoffreaktor wie der Dual-Fluid-Reaktor (4.1) oder auch der MSR lässt sich am einfachsten in das Prozessschema integrieren durch Anschluss an dessen Stoffströme. Durch den Betriebsmodus (Brüter, Brenner, Inzinerator) lässt sich der Reaktor an die gewünschten Anforderungen leicht anpassen, von einfacher Inzineration bis zur Verwertung des Resturans. Zudem sind Flüssigbrennstoffreaktoren im Betrieb inhärent passiv sicher und äußerst kosteneffizient. Anders als die ausschließlich Kosten verursachende Endlagerung würde die Transmutation durch Verwertung der entstandenen Energie (thermisch, elektrisch) nicht nur kostenneutral sein, sondern einen Mehrwert generieren.

## 8.4 Auswirkungen auf die Endlagersituation in Deutschland

Das hier behandelte, aus der konventionellen Verfahrenstechnik bekannte Stofftrennverfahren der fraktionierten Destillation und Rektifikation eröffnet die Perspektive, die hochaktiven abgebrannten deutschen Brennstoffinventare effektiv und hochrein zu trennen. Dadurch besteht die Möglichkeit, zwei alternative Szenarien zur ausschließlichen geologischen Endlagerung zu verfolgen: Nur Auftrennung (Partitionierung) mit diesem Verfahren oder dies zusätzlich mit Transmutation. Hauptkriterium bei der Bewertung ist die geeignete Zerlegung dieser Reststoffe gemäß ihrer Zerfallswärmeleistung, da diese hauptbestimmend für die Endlagergröße ist. Die Kosten für die gegenwärtig verfolgte Entsorgungsstrategie soll mit den Einlagen des Endlagerungsfonds (aktuell etwa 25 Mrd. Euro) bestritten werden.

### 8.4.1 Auswirkungen nur durch Partitionierung

Die Auftrennung erfolgt in Spaltprodukte und die Fraktion ungenutzter allgemein spaltbarer Stoffe, die je grob die Hälfte der Endlagerkapazität (gemäß ihrer Nachzerfallswärmeleistung) im Jahr 2070 beanspruchen. Da die hier vorgestellte Technik beide Anteile potentiell hochrein trennen kann, benötigt nur die letztere Fraktion ein geologisches Endlager mit etwas über 50% der heute angedachten Größe. Die Spaltprodukte zerfallen fast vollständig nach einer 400-jährigen Zwischenlagerzeit und benötigen damit verglichen nur einen äußerst kleinen Teil dieser Kapazität. Eine derartige Partitionierungsanlage hätte eine deutlich geringere Größe (wenige Kolonnen mit etwa vier Metern Höhe) und eine einfachere Prozessführung verglichen mit bekannten Aufarbeitungsanlagen. Die Gesamtkosten dürften daher bei einem jährlichen Durchsatz von etwa 1.000 Tonnen abgebrannten Brennstoffs bei etwa 10 Mrd. Euro liegen. Dies ist mit dem Finanzaufwand der bisher vorgesehenen Endlagerung vergleichbar, hat jedoch den Vorteil, dass nach etwa 12 Jahren sämtlicher abgebrannter Brennstoff (sowie nach einigen weiteren Jahren auch die HAW-Kokillen-Inventare) "sortenrein" vorliegt. Da weder neue Proliferationspfade (Belassen der allgemein spaltbaren Stoffe als Gemisch und im Endlager) noch zusätzliche Reaktoren vorgesehen sind, dürfte dieses Szenario auch in Deutschland unter Annahme einer Beibehaltung des Verbots der gewerbsmäßigen Elektrizitätserzeugung aus Kernenergie auf Akzeptanz stoßen.

### 8.4.2 Auswirkungen durch Partitionierung und Transmutation

Da das hier vorgestellte Verfahren mit flüssigen Brennstoffgemischen arbeitet, ist die optimale Ergänzung für die Transmutation ein System aus Flüssigkernreaktoren, welche die Trenneinheit sogar als integralen Bestandteil haben können. Ein System mit 40 GW in Kombination mit der oben skizzierten Anlage wäre in der Lage, unter Freisetzung von mindestens 700 Gigawattjahren thermischer Energie sämtliches allgemein spaltbare Material mit nennenswerter Wärmeentwicklung, auch von den Kokillen aus der Wiederaufarbeitung, in etwa 70 Jahren abzubauen. Die Mehrkosten durch den Transmutationsbetrieb verglichen mit den Fondseinlagen könnten aber durch die Wärmevermarktung weit kompensiert werden, was sogar mit dem AtG kompatibel wäre. Zieht man darüberhinaus die Vermarktung von Strom in Betracht, kämen je nach Ergänzung durch allgemein spaltbares Material über 100 Mrd. Gewinne hinzu. Bei gewerbsmäßigem Ausbau und weltweitem Export sind in einer Größenordnung höhere Einnahmen möglich. Die Auslegung der Anlage wäre äußerst proliferationsresistent relativ zur Urananreicherung als günstigsten Weg zu waffentauglichem Material und würde einen noch sicheren Alternative zur Endlagerung darstellen. Der Bevölkerung wäre daher die Fortführung der Kernenergie bei Wegfall der geologischen Endlagerung und nochmals sicherer Kernreaktortypen informativ gut vermittelbar.

## 8.5 Fazit

Die hier durchgeführten numerischen Simulationen von Rektifikationskolonnen zeigten, dass eine Trennung der in heutigen abgebrannten Brennelementen enthaltenen Stoffe mittels thermischer Trennverfahren präzise, kostengünstig und mit Anlagen geringer Größe prinzipiell durchführbar ist, was als Einschätzung auf der Basis der vorhandenen Stoffdaten bereits möglich ist. Insofern ist dieses Projekt mehr als Vorarbeit zu weiteren apparativen Trennversuchen zu verstehen, wie sie in der Industrie bei derartigem Kenntnisstand standardmäßig vorgenommen werden.

Für die Lösung des Endlagerproblems beschränken sich andere Untersuchungen zu PuT bisher fast ausschließlich auf PUREX-verwandte Trennverfahren und Festbrennstoffreaktoren, oft auch noch aufwändigere ADS-Systeme. So kann mit den in der Acatech-Studie untersuchten Szenarien durch Partitionierung **und** Transmutation gerade mal eine Reduzierung des geologischen Endlagers erreicht werden, die mit den hier untersuchten maßgeschneiderten Methoden schon durch Partitionierung **ohne** Transmutation ähnlich erreichbar ist. Mit Transmutation muss die Notwendigkeit eines geologischen Endlagers grundlegend neu überdacht werden. Zudem könnten geeignete PuT-Anlagen einen Nettogewinn erwirtschaften, während die anderen Optionen eher nur zusätzlichen Aufwand verursachen.

Destillations-/Rektifikationsverfahren zeichnen sich gegenüber PUREX-ähnlichen Verfahren durch eine hohe Skalierbarkeit und Wirtschaftlichkeit aus. Bei deutlich kleinerer Anlagengröße kann eine hohe Trennschärfe ( $<1$  ppm) mit relativ hohem Durchsatz erreicht werden. Bei Kenntnis eines stufenbasierten Höhenäquivalents (HETP = Height Equivalent to a Theoretical Plate) und der simulativ ermittelten Stufenzahl 10 oder kleiner kann nun die nötige Trennhöhe der Kolonne auf *wenige Meter* abgeschätzt werden. Jedoch ist der HETP-Wert zum jetzigen Zeitpunkt nicht genau bekannt oder ermittelt und sollte Gegenstand nachfolgender Trennversuche sein. Ausschließlich für die destillative Aufreinigung von Titan-tetrachlorid existiert ein genauer Wert, der plausibel als grobe Schätzung für hier gegenständliche Stoffgemische verwendet worden ist. Zudem zeigen die Simulationen, dass bei einem jährlichen Durchsatz von 1.000 Tonnen LWR-Brennstoff ein Durchmesser von etwa *0,6 Metern* abgeschätzt werden kann.

Das gesamte bis 2022 aufgelaufene nukleare HLW-Inventar könnte so innerhalb von 20 Jahren mit einer kompakten Kleinanlage verarbeitet werden. Die Kostenschätzung einer Prototyp-Anlage inklusive Vorversuchen, Forschung, Vor- und Nachkonditionierung, Betrieb und Rückbau geht in den Bereich 10 Mrd. €. Um einen ähnlichen Betrag reduzieren sich dafür die Kosten für Aufbau und Betrieb eines geologischen Endlagers. Ein derartiges Vorhaben wäre somit kostenneutral möglich, mit dem Unterschied einer am Ende sauberen "Abfalltrennung". Das reduziert nicht nur die Langzeitrisiken, sondern vereinfacht auch eine spätere Transmutation.

Mit der nun so ermöglichten Prozessführung entstehen praktisch keine radioaktiven Sekundärabfälle. Sie sind somit auch besser an alle gängigen Brennstofftypen anzupassen. Die Ausgabe der Fraktionen ist vielfältig darstellbar und somit weitestgehend unabhängig vom eingeschlagenen Pfad der Forschung und Entwicklung. Für Transmutation sind Destillations-/Rektifikationsverfahren ideal mit Flüssigkernreaktoren kombinierbar und integrierbar, womit der Weg weiterhin für Transmutation offen ist und weitere Pfadunabhängigkeit garantiert wird.

PuT wird durch die hier vorgestellten Methoden auch mit geringerem Transport- bzw. Infrastrukturaufwand durchführbar, was auch einen Sicherheitsgewinn darstellt. Kritikalitätsunfälle wie in Tokaimura oder Nachzerfallswärmeunfälle können bei derartig kompakten Anlagen schon durch das Design ausgeschlossen werden. Der Zugang zu Spaltmaterial kann über Kapselung mit sehr hohen Barrieren versehen werden, vom Selbstschutz durch die hohe Aktivität einmal abgesehen. Eine Plutonium- oder Neptuniumabtrennung kann durch geeignete Auslegung ebenfalls gut verhindert werden. Allerdings ist das Plutonium aus Kraftwerksreaktoren aufgrund seiner Isotopenverunreinigung ohnehin nicht zum Bau von Kernwaffen geeignet.

Die Grenzen des Modells zur Simulation der Destillations- und Rektifikationsverfahren sind von der Art der Modellierung der Stoffübertragung und in hohem Maße von der Verfügbarkeit und Qualität der Stoffdaten abhängig, ebenso wie die Wahl der Modellierung der Stoffübertragung. Insbesondere fehlen kritische Daten für die Aktinoidverbindungen. Dadurch bedingt konnte nur ein einfaches Gleichgewichtsmodell mit aufgeprägtem Temperaturprofil als sogenannte Simulationstiefe umgesetzt werden.

Für eine Vertiefung der Simulation werden mehr Stoffdaten benötigt, für ein vollständiges Gleichgewichtsstufenmodell (GGW) sogar kritische Daten. Diese stehen für Aktinoidverbindungen und insbesondere Transplutoniumelemente bisher nicht zur Verfügung und können nur an wenigen Einrichtungen mit entsprechendem Inventar experimentell bestimmt werden. Allerdings ist wie bei den meisten fluiddynamischen Systemen eine Simulation der Rektifikation nur begrenzt möglich und aussagekräftig. In der industriellen Praxis sind daher Messungen und Versuche mit herunterskalierten Kolonnen im Labormaßstab unumgänglich bevor in Produktionsgröße gebaut wird.

Die präzise Messung all der Daten für ein GGW ist vom Aufwand her mit einer Versuchskolonnen vergleichbar. Ziel eines Nachfolgeprojektes sollte daher die experimentelle Untersuchung von Stoffgemischen in einer vereinfachten Labordestillationsanlage sein. Hier können mit Gemischen aus Lanthanoiden, Spaltproduktelementen und Uran die nötigen Kenntnisse über die Mischungsdaten gewonnen werden. Im weiteren kann dann mit einer solchen Anlage Material aus bestrahlten Brennelementen untersucht werden, wodurch die separate Stoffdatenermittlung für die einzelnen transuranen Elemente umgangen werden kann.

Die in dieser Studie gewonnenen Ergebnisse stellen die Grundlage für die genauere Gestaltung möglicher zukünftiger Destillationsversuche dar, wobei die Literaturrecherche die prinzipielle Machbarkeit aufzeigte. Daher ist dieses Projekt in diesem Kontext auch als initialer Schritt einer weiteren Entwicklung von Trenntechniken für hochaktive Reststoffe verstehbar. Insgesamt ergibt sich ein zukunftsweisender FuE-Bedarf mit klaren Erfolgsaussichten im Bereich der Verfahrenstechnik, Radiochemie und auch Reaktorphysik.



# Literaturverzeichnis

- [1] Ortwin Renn et al., *Partitionierung und Transmutation*, **12/2013**, acatech Studie, acatech (Deutsche Akademie der Technikwissenschaften). <https://www.acatech.de/Publikation/partitionierung-und-transmutation-forschung-entwicklung-gesellschaftliche-implikationen/>
- [2] Brenk Systemplanung (2015). Gutachten zum Thema „Transmutation“ im Auftrag der Kommission Lagerung hoch radioaktiver Abfallstoffe. K-MAT 45.
- [3] Öko-Institut e.V., UHH-ZNF (2015). Gutachten "Transmutation" im Auftrag der Kommission Lagerung hoch radioaktiver Abfallstoffe. K-MAT 48
- [4] GRS mbH: *Endlagerung wärmeentwickelnder radioaktiver Abfälle in Deutschland*, **09/2008**, GRS – 247, ISBN 978-3-939355-22-9. <https://www.grs.de/grs-247-endlagerung-waermeentwickelnder-radioaktiver-abfaelle-deutschland>
- [5] GRS mbH: *Modellrechnungen zur Langzeitsicherheit von Endlagern in Salz- und Granitformationen*, **07/2005**, GRS – 206, ISBN 3-931995-73-9. <https://www.grs.de/content/grs-206-modellrechnungen-zur-langzeitsicherheit-von-endlagern-salz-und-granitformationen>
- [6] *State-of-the-Art Report on the Progress of Nuclear Fuel Cycle Chemistry*, **2018**, Nuclear Energy Agency (NEA/OECD), NEA No. 7267. <https://www.oecd-nea.org/science/pubs/2018/7267-soar.pdf>
- [7] Won Il Ko and Fanxing Gao: *Economic Analysis of Different Nuclear Fuel Cycle Options*, **Volume 2012**, Science and Technology of Nuclear Installations, Article ID 293467. Von den Werten in Tabelle 1 muss die Festbrennstoffherstellung abgezogen werden. <http://dx.doi.org/10.1155/2012/293467>
- [8] A. Schwenk-Ferrero, *German Spent Nuclear Fuel Legacy: Characteristics and High-Level Waste Management Issues*, Science and Technology of Nuclear Installations, **2013**, Volume 2013, Article ID 293792. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/293792>
- [9] *State-of-the-Art Report on the Progress of Nuclear Fuel Cycle Chemistry*, **NEA No. 7267 (2018)**, Nuclear Energy Agency/Organisation for Economic Co-Operation and Development (NEA/OECD), S. 233 ff. <http://www.oecd.org/publications/state-of-the-art-report-on-the-progress-of-nuclear-fuel-cycle-chemistry-9789264298545-en.htm>
- [10] Matthew Bunn, Hui Zhang, Li Kang: *The Cost of Reprocessing in China*, **01/2016**, Belfer Center for Science and International Affairs, Harvard Kennedy School. Die MOX-Fertigung muss stets ausgenommen werden. <https://www.belfercenter.org/publication/cost-reprocessing-china>
- [11] S.K.Kim, W.I.Ko, S.R.Youn, Ruxing Gao: *Cost analysis of a commercial pyroprocess facility on the basis of a conceptual design in Korea*, **June 2015**, Annals of Nuclear Energy (Elsevier), Volume 80, Pages 28-39. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2015.01.011>

- [12] Laidler J.J. et al. (1997), *Development of pyro-reprocessing technology*, Progress in Nuclear Energy, 31(1-2), 131-140.
- [13] McPheeters C., R.D. Pierce, and T.P. Mulcahey (1997), "Application of the pyrochemical process to recycle of actinides from LWR spent fuel", Progress in Nuclear Energy, Vol. 31(1-2), 175-186.
- [14] Kato T., T. Usami, M. Kurata, T. Inoue, H.E. Sims and J.A. Jenkins (2007), "Chemical reduction of SIM MOX in molten lithium chloride using lithium metal reductant", Z. Naturforschung, 62a, 513-523.
- [15] Sakamura Y. and T.Omori (2010), "Electrolytic reduction and electrorefining of uranium to develop pyrochemical reprocessing of oxide fuels", Nuclear Technology, 171(3), 266-275.
- [16] Jonke A. A. (1965), *Reactor Fuel Reprocess*, Atomic Energy Review, 3, 3.
- [17] Schmets J. J. (1970), Atomic Energy Review, 8, 3.
- [18] Rosenthal P.N., H.E. Haubenreich, L.E. McCoy, M.W. McNeese (1971), "Recent Progress in Molten-salt Reactor Development", Atomic Energy Review, 9, 601.
- [19] Benedict M., T.H. Pigford, H.W. Levi (1981), Nuclear Chemical Engineering, Second Edition, McGraw-Hill Book Company, New York, Chapter 6, pp. 310-311.
- [20] Bourgeois M., B. Cochet-Muchy (1971), Bulletin d'Informations Scientifique et Techniques, 161(1971), pp. 41-50.
- [21] Bourgeois M. (1974), Bulletin d'Informations Scientifique et Techniques, 188, pp. 7-16.
- [22] Yagi E., S. Saito, M. Horiuchi (1976), JAERI report No. M-6487, JAERI, Japan.
- [23] Yagi E., M. Maeda et al. (1976), JAERI report No. M-6488, JAERI, Japan.
- [24] Demjanowich M. A. et al. (1982), RIAR report No. 50(565), RIAR Dimitrovgrad, USSR, Russia.
- [25] Novy P. et al. (1989), NRI report No. 9062Ch, NRI Rez.
- [26] Marecek M., P. Novy and J. Uhlir, Proceedings of Global 2001 – International Conference on Back-End of the Fuel Cycle, CEA, Paris, France, 2001.
- [27] Amano O. et al. (2001), *New reprocessing technology, FLUOREX, for LWR fuel cycle*, Proceedings of Global 2001, No. 015, Paris, France.
- [28] Trevorrow L.E., W.A. Shinn and R.K. Steunenber (1961), "The thermal decomposition of plutonium hexafluoride", Journal of Physical Chemistry, 65, 398-403.
- [29] Lebedev O.G., M.V. Muraschov, V.N. Prusakov (1978), "The investigation of atomic fluorine flow production in HF-discharge", Kchimiya Visokikch Energi, 12, 6 533.
- [30] Milford R.P. (1958), *Engineering design of Oak Ridge fluorine volatility pilot plant*, Industrial and Engineering Chemistry, 50, 187-191.
- [31] Prusakov V.N., V.K.Ezshov, O.G.Lebedev, V.K.Popov (1966), "Some aspects of reprocessing of irradiated nuclear fuel by fluoride volatility method", Report to the 36th Congress on Applied Chemistry, Brussels.

- [32] Kikoin I.K., V.A.Tsikanov, M.A.Demiyanovich et al. (1976) "The experimental recovery of BOR-60 irradiated fuel by fluoride-volatility method", Preprint NIIAR P18(284), Dimitrovgrad, 1976.
- [33] Uhlír J. et al. (2012), "Development of FBR fuel reprocessing by fluoride volatility method", Proc. ICAPP2011, 2-5 May 2011, paper 11114, Nice, France.
- [34] Uhlír, J., M. Mareček, J. Škarohlíd (2012), "Current progress in R&D of Fluoride Volatility Method", Procedia Chemistry, 7, 110–115.
- [35] Amano, O. et al. (2003), "Verification of key technologies for FLUOREX, the new reprocessing system for LWR fuel cycle", Proceedings of Global 2003, pp.718-723, New Orleans, US.
- [36] Sasahira, A. et al. (2005), "Adsorption of plutonium fluoride with uranyl fluoride trap", Proceedings of Global 2005, No. 395, Tsukuba, Japan.
- [37] Sasahira, A., et al. (2007), "Development of FLUOREX process as a progressive LWR reprocessing system", pp.1477-1483, Proceedings of Global 2007, Boise.
- [38] Hoshino, K. et al. (2011), "Development of advanced reprocessing system "FLUOREX"", Proceedings of Global 2011, No. 391103, Makuhari, Japan.
- [39] Kani, Y., et al. (2009), "New reprocessing system for spent nuclear reactor fuel using fluoride volatility method", Journal of Fluorine Chemistry, 130, 74-82.
- [40] Watanabe, D., et al. (2012), "Adsorption of molybdenum hexafluoride on magnesium difluoride for uranium purification in FLUOREX reprocessing", Journal of Nuclear Science and Technology 48, 2, 1413-1419.
- [41] Delpech S., E. Merle-Lucotte, D. Heuer et al. (2009), "Reactor physics and reprocessing scheme for innovative molten salt reactor system", Journal of Fluorine Chemistry, 130, 11.
- [42] Carter W. L., R.B. Lindauer, L.E. McNeese (1968), "Design on an engineering-scale, vacuum distillation experiment for molten-salt reactor fuel", ORNL TM-2213, 1968.
- [43] Bauman H.F., W.R. Grimes, J.R. Engel, H.C. Ott and D.R. deBoisblanc (1977), *Moltensalt reactor concepts with reduced potential for proliferation of special nuclear materials*, ORAU-IEA-77-13, 1977.
- [44] Collins, E.D., G.D. Del Cul, J.E. Rushton and K.A. Williams (2010), A Practical Solution to Used Nuclear Fuel Treatment to Enable Sustained Nuclear Energy and Recovery of Vital Materials, ORNL/TM-2010/81, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN.
- [45] Bond, W.D., J.C. Mailen and G.E. Michaels (1992), Evaluation of Methods for Decladding LWR Fuel for a Pyroprocessing-Based Reprocessing Plant, ORNL/TM-12104, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN.
- [46] Fedorov, Yu. et al. (2009), Khlopin Radium Institute, Proceedings of Global 2009, Paris, France, 6-11 September, 2009, Paper 9055.
- [47] Song, K.C., G.I. Park, J.W. Lee, J.J. Park, and M.S. Yang (2008), "Factional Release Behavior of Volatile and Semivolatile Fission Products during a Voloxidation and OREOX Treatment of Spent PWR Fuel", Nuclear Technology, 162, 158-168.

- [48] Johnson, D.R. and J.A. Stone (1980), Light Water Reactor Fuel Reprocessing: Dissolution Studies of Voloxidised and Nonvoloxidised Fuel, DP-1520, Du Pont de Nemours (E.I.) and Co., Aiken, SC, April 1980.
- [49] Peakall, K.A. and J.E. Antill (1960), "Oxidation of Uranium Dioxide in Air at 350–1000°C", Journal of Nuclear Materials, 2(2), 194–195
- [50] Shropshire, D.E., and Herring, J.S., *Fuel-Cycle and Nuclear Material Disposition Issues Associated with High-Temperature Gas Reactors*, ANES 2004 October 3-6, 2004 in Miami Beach, Florida.
- [51] Dahlberg, R.C., Asmussen, K., Lee, D., Brooks, L. and Lane, R.K., 1974, "HTGR Fuel and Fuel Cycle", Nuclear Engineering and Design, 26, No. 1, pp. 58-77.
- [52] W.D. Burch and A.L. Lotts, "Developments in Reprocessing Technology for High-Temperature and Fast Breeder Fuels", pp. 673-691, in Proceedings of IAEA International Conference on Nuclear Power and Its Fuel Cycle, Vol. 3, May 2-13, 1977.
- [53] Brooks, L.H., Davis, C.R., Peterman, D.D., and Spaeth, M.E., 1972, "Spent Fuel Shipping, Reprocessing, and Recycle Fabrication in the HTGR Fuel Cycle", Technical Report Gulf-GA-A12272, Gulf General Atomic Company, San Diego, CA.
- [54] L. H. Brooks, A.L. Lotts, and R.G. Wymer, "Progress in the Thorium-Uranium 233 Reprocessing Technology." pp. 257-267 in the Proceedings of the ANS Topical Meeting on Gas-Cooled Reactors: HTGR and GCFBR, (CONF-740501) May 2-10, 1974.
- [55] K.J. Notz, 1976, *An overview of HTGR fuel cycle*, ORNL-TM-4747, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge Tennessee.
- [56] Kitawaki, S. and Nagai, T.: *Chlorination of uranium oxides with CCl<sub>4</sub> using a mechanochemical method*, Journal of Nuclear Materials, Elsevier BV, **2013**, Vol. 439, S. 212-216 (1-3), <https://doi.org/10.1016%2Fj.jnucmat.2013.03.017>
- [57] Nelles, J. N., Kernenergie: Eine Technik für die Zukunft? (Technik im Fokus) (German Edition), Springer, 2012
- [58] Volkmer, M., Basiswissen Kernenergie, Volkmer, M. (ed.), 2013, S. 59 f.
- [59] Ziegler, A., Reaktortechnik: Physikalisch-technische Grundlagen (German Edition), Springer, 2013
- [60] Retsch: Produktkatalog, Retsch, 2018
- [61] Hosokawa Alpine: Produktkatalog, Hosokawa Alpine, 2010
- [62] Yang, Y.-S. and Kang, Y.-H. and Lee, H.-K.: *Estimation of optimum experimental parameters in chlorination of UO<sub>2</sub> with Cl<sub>2</sub> gas and carbon for UCl<sub>4</sub>*, Materials Chemistry and Physics, Elsevier BV, **1997**, Vol. 50 (3), S. 243-247, <https://doi.org/10.1016%2Fs0254-0584%2897%2901943-3>
- [63] Baerns, M., Behr, A., Brehm, A., Gmehling, J., Hofmann, H., Onken, U. and Renken, A.: *Technische Chemie*, Wiley-VCH Verlag GmbH, **2013**, ISBN: 978-3-527-33072-0
- [64] Levenspiel, O.: *Chemical Reaction Engineering*, Industrial & Engineering Chemistry Research, John Wiley & Sons, **1999**, Vol. 3, S. 4140-4143

- [65] Produktbeschreibung Weishaupt: Information über Duoblock Industriebrenner WK 40 bis WK 80, 300 kW bis 32.000 kW, **2017**
- [66] Riello-Broschüre: *forced draught burner handbook*, **2001**, <http://www.rielloburners.com>
- [67] Baukal, C. E.: *Industrial Burners Handbook (Industrial Combustion)*, CRC Press, **2003**, Vol. 1, ISBN: 9780849313868
- [68] Stoddard, C. K. and Pietz, E.: *Pilot-plant distillation and purification of titanium tetrachloride (Report of investigations)*, United States. Bureau of Mines., United States. Bureau of Mines., **1947**
- [69] Stwertka, Albert: *A Guide to the Elements*, Oxford University Press. pp. 117--119.
- [70] *Thermochemical Data of Elements and Compounds*, Binnewies, M. & Milke, E. (Hrsg.), Wiley-VCH Verlag GmbH, **1998**, ISBN: 9783527619818, <https://doi.org/10.1002/2F9783527619818>
- [71] E.H.P. Cordfunke; O. Kubaschewski: *The thermochemical properties of the system uranium-oxygen-chlorine*, *Thermochimica Acta*, **1984**, Vol.74(1-3),S. 235–245
- [72] Prins, G. and Cordfunke, E. H. P.: *The stability of Uranium pentachloride and Uranium hexachloride at room temperature*, *Thermochimica Acta*, Elsevier BV, **1982**, Vol. 57 (1), S. 109-111, <https://doi.org/10.1016/2F0040-6031%2882%2987029-9>
- [73] Silva, R.J.: *Chemical Thermodynamics of Americium*, Elsevier, Nea, **1995**, <https://doi.org/10.1016/2Fc2009-0-10372-0>
- [74] Barin, I.: *2 Volume Set, Thermochemical Data of Pure Substances, 3rd Edition*, Wiley-VCH, **1997**, ISBN: 9783527287451, <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9783527619825>
- [75] Blanc, E., A. Pommier, F.J. Poncelet, and P. Houdin (2003), "Spent Nuclear Fuel Cladding Management: The La Hague Reprocessing Plant Experience", Proceedings of Global 2003, New Orleans, La., November 2003.
- [76] Collins, E.D. et al. (2012), "Process Development Studies for Zirconium Recovery/Recycle from Used Nuclear Fuel Cladding", Proceedings of ATALANTE 2012 – Nuclear Chemistry for Sustainable Fuel Cycles, Montpellier, France, 2-7 September, 2012.
- [77] Federov, Y.S., V.F. Saprykin, V.I. Beznosyuk, and A.B. Kolyadin (2009), "ThermoChemical Destruction of Zirconium Cladding of the Spent Fuel Assembly and Oxidation of the Fuel Composition Using Technology of Spent Nuclear Fuel Reprocessing at the Experimental-Demonstration Centre", Proceedings of Global 2009 International Conference, Paris, France, September 2009.
- [78] IAEA (1980), Separation, Storage and Disposal of Krypton-85, IAEA Technical Report Series No. 199, Vienna, 1980.
- [79] Leudet, A. et al. (1983), *Methods of Krypton-85 Management*, proceedings of a meeting organised by the Commission of the European Communities and held in Brussels, 29 June 1982, ed. W. Hebel and G. Cottone, February 1983.
- [80] Pence, D.T. (1981), *Critical Review of Noble Gas Recovery and Treatment Systems*, *Nuclear Safety*, 22(6), 751–765

- [81] Mersmann, A., Kind, M. and Stichlmair, J.: *Thermische Verfahrenstechnik Grundlagen und Methoden*, Heidelberg, S.-V. B. (Hrsg.), Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2005**, <http://www.springer.com/de/book/9783540236481>
- [82] Green, D. W. and Perry, R. H.: *Perry's Chemical Engineers Handbook 6th*, Green, D. (Hrsg.), McGraw-Hill, **New York, 1984**
- [83] Green, D. W. and Perry, R. H.: *Perry's Chemical Engineers Handbook 8th, Section 13 : Distillation; Distillation perry's chemical engineering*, Green, D. (Hrsg.), McGraw-Hill, **New York, 2008**, ISBN: 978-0071511360, <https://www.accessengineeringlibrary.com/browse/perrys-chemical-engineers-handbook-eighth-edition>
- [84] Liebermann, N. P. and Liebermann, T. E.: *A working guide to process equipment*, Inc., T. M.-H. C. (Hrsg.), Kap. 1-31, McGraw-Hill, **2008**, S. iv-425, <http://accessengineeringlibrary.com/browse/working-guide-to-process-equipment-third-edition#p20016ae8997xvii001>
- [85] Ltd, C. S.: *HSC Chemistry*, **2018**, <http://www.chemistry-software.com>
- [86] A. Gorak: *Distillation: Fundamentals and Principles, Operation and Applications, Equipment and Processes (Handbooks in Separation Science)*, Academic Press, **2014**, ISBN: 978-0123865472, 978-0123868770, 978-0123868787
- [87] Minh, L., Long, N., Duong, P., Jung, Y., Bahadori, A. and Lee, M.: *Design of an Extractive Distillation Column for the Environmentally Benign Separation of Zirconium and Hafnium Tetrachloride for Nuclear Power Reactor Applications*, Energies, MDPI AG, **2015**, Vol. 8 (12), S. 10354-10369, <https://doi.org/10.3390%2Fen80910354>
- [88] Kim, I. S., Chung, D. Y., Park, M. S., Hur, J. M. and Moon, J. K.: *Evaporation of CsCl, BaCl<sub>2</sub>, and SrCl<sub>2</sub> from the LiCl-Li<sub>2</sub>O molten salt of the electrolytic reduction process*, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, **2015**, Vol. 303 (1), S. 223-227, ISSN: 0236-5731
- [89] Park, S. B., Cho, D. W., Woo, M. S., Hwang, S. C., Kang, Y. H., Kim, J. G. and Lee, H.: *Investigation of the evaporation of rare earth chlorides in a LiCl-KCl molten salt*, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Springer Nature, **2010**, Vol. 287 (2), S. 603-608, <https://doi.org/10.1007%2F978-94-007-010-0807-y>
- [90] Fukasawa, K., Uehara, A., Nagai, T., Sato, N., Fujii, T. and Yamana, H.: *Thermodynamic properties of trivalent lanthanide and actinide ions in molten mixtures of LiCl and KCl*, Journal of Nuclear Materials, Elsevier BV, **2012**, Vol. 424 (1-3), S. 17-22, <https://doi.org/10.1016%2Fj.jnucmat.2012.01.009>
- [91] Desyatnik, V. N., Katyshev, S. F., Raspopin, S. P. and Chervinskii, Y. F.: *Density, surface tension, and viscosity of uranium trichloride-sodium chloride melts*, Soviet Atomic Energy, Springer Nature, **1975**, Vol. 39 (1), S. 649-651, <https://doi.org/10.1007%2F978-94-007-01121527>
- [92] Oyamada, R.: *Thermodynamische Betrachtung über die Bildung der Komplex-Ionen in des geschmolzenen ThCl<sub>4</sub>-NaCl Systems*, Journal of the Physical Society of Japan, Physical Society of Japan, **1972**, Vol. 32 (4), S. 1044-1048, <https://doi.org/10.1143%2Fjpsj.32.1044>
- [93] Klemm, W.: *Dichtemessungen an geschmolzenen Chloriden*, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, Wiley-Blackwell, **1926**, Vol. 152 (1), S. 235-251, <https://doi.org/10.1002%2Fzaa.19261520127>

- [94] Singh, Z., Prasad, R., Venugopal, V., Roy, K. N. and Sood, D. D.: *Thermodynamics of the vaporisation of thorium tetrachloride*, The Journal of Chemical Thermodynamics, Elsevier BV, **1979**, Vol. 11 (1), S. 31-36, <https://doi.org/10.1016%2F0021-9614%2879%2990079-x>
- [95] Ginnings, D. C. and Corruccini, R. J.: *Heat capacities at high temperatures of uranium, uranium trichloride, and uranium tetrachloride*, Journal of Research of the National Bureau of Standards, National Institute of Standards and Technology (NIST), **1947**, Vol. 39 (4), S. 309, <https://doi.org/10.6028%2Fjres.039.020>
- [96] Cassayre, L., Souček, P., Mendes, E., Malmbeck, R., Nourry, C., Eloirdi, R. and Glatz, J.-P.: *Recovery of actinides from actinide-aluminium alloys by chlorination: Part I*, Journal of Nuclear Materials, Elsevier BV, **2011**, Vol. 414 (1), S. 12-18, <https://doi.org/10.1016%2Fj.jnucmat.2011.04.023>
- [97] Eun, H.-C., Yang, H.-C., Cho, Y.-J., Park, H.-S., Kim, E.-H. and Kim, I.-T.: *Separation of Pure LiCl-KCl Eutectic Salt from a Mixture of LiCl-KCl Eutectic Salt and Rare-Earth Precipitates by Vacuum Distillation*, Journal of Nuclear Science and Technology, Informa UK Limited, **2007**, Vol. 44 (10), S. 1295-1300, <https://doi.org/10.3327%2Fjnst.44.1295>
- [98] Eun, H. C., Cho, Y. Z., Park, H. S., Kim, I. T. and Lee, H. S.: *Study on a separation method of radionuclides (Ba, Sr) from LiCl salt wastes generated from the electroreduction process of spent nuclear fuel*, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Springer Nature, **2011**, Vol. 292 (2), S. 531-535, <https://doi.org/10.1007%2Fs10967-011-1438-7>
- [99] Eun, H. C., Cho, Y. Z., Lee, T. K., Kim, I. T., Park, G. I. and Lee, H. S.: *An improvement study on the closed chamber distillation system for recovery of renewable salts from salt wastes containing radioactive rare earth compounds*, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Springer Nature, **2012**, Vol. 295 (1), S. 345-350, <https://doi.org/10.1007%2Fs10967-012-1856-1>
- [100] Eun, H. C., Choi, J. H., Cho, I. H., Lee, T. K., Kim, T. J., Shin, J. S., Park, H. S. and Ahn, D. H.: *Purification of LiCl-KCl eutectic waste salt containing rare earth chlorides delivered from the pyrochemical process of used nuclear fuel using a reactive distillation process*, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Springer Nature, **2015**, Vol. 307 (2), S. 1419-1427, <https://doi.org/10.1007%2Fs10967-015-4231-1>
- [101] Choi, E.-Y., Won, C. Y., Kang, D.-S., Kim, S.-W., Cha, J.-S., Lee, S.-J., Park, W., Im, H. S. and Hur, J.-M.: *Production of uranium metal via electrolytic reduction of uranium oxide in molten LiCl and salt distillation*, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Springer Nature, **2014**, Vol. 304 (2), S. 535-546, <https://doi.org/10.1007%2Fs10967-014-3842-2>
- [102] Nakamura, K., Iida, T., Nakamura, N. and Araiike, T.: *Titanium Sponge Production Method by Kroll Process at OTC*, Materials Transactions, Japan Institute of Metals, **2017**, Vol. 58 (3), S. 319-321, <https://doi.org/10.2320%2Fmatertrans.mk201634>
- [103] OTC, Eda, T., Nakamura, N. and Araiike, T.: *Establishment of the High Purity Titanium Billet Production Method Using Titanium Sponge Produced by the Kroll Process*, Proceedings of the 13th World Conference on Titanium, John Wiley & Sons, Inc., **2016**, S. 103-105, <https://doi.org/10.1002%2F9781119296126.ch15>

- [104] Hockaday, L. and Kale, A.: *Crude  $TiCl_4$  purification: a review of the current state of the art and future opportunities*, Southern African Institute of Mining and Metallurgy, **2006**, <http://www.mintek.co.za/Pyromet/Files/2016Hockaday1.pdf>
- [105] Bordbar, H., Yousefi, A. A. and Abedini, H.: *Production of titanium tetrachloride ( $TiCl_4$ ) from titanium ores: A review*, Polyolefins Journal, **2017**, Vol. 4 (2), S. 149-173, ISSN: 2322-2212, [http://poj.ippi.ac.ir/article\\_1453.html](http://poj.ippi.ac.ir/article_1453.html)
- [106] Stoddard, C. K. and Pietz, E.: *Pilot-plant distillation and purification of titanium tetrachloride*, U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines, **1947**, <https://books.google.de/books?id=IgfVSOwLtysC>
- [107] Clabaugh, W. S., Leslie, R. T. and Gilchrist, R.: *Preparation of titanium tetrachloride of high purity*, Journal of Research of the National Bureau of Standards, National Institute of Standards and Technology (NIST), **1955**, Vol. 55 (5), S. 261-264, <https://doi.org/10.6028%2Fjres.055.030>
- [108] Goddard, J. B. and Litwin, M. M.: *Process for purifying titanium tetrachloride*, **2002** (WO02094409A1)
- [109] Krchma, I. J.: *Distillation of titanium tetrachloride*, **1949** (US2463396A)
- [110] Nelson, W. K. and Espenschied, H.: *Method for the purification of titanium tetrachloride*, **1951** (US2555361A)
- [111] Espenschied, H.: *method for the purification of titanium tetrachloride*, **1952** (US2598898A)
- [112] Nelson, K. W. and Esperschied, H.: *Verfahren zur Reinigung von Titan-tetrachlorid*, **1950** (DE833488)
- [113] Cronin, J. T., Elkins, T. S., Helberg, L. E., Merkle James Elliott, J. and Mirabella, S. E.: *Purification of titanium tetrachloride*, **2009** (EP1585707B1)
- [114] Johnson, R. C., Donald L. Stewart, J., Tsao, U. and Wohleber, D. A.: *Method for Preventing the Undesirable Condensation of Aluminum Chlorides of Fractional Distillation Column*, **1983** (US4385964)
- [115] Warburton, D. W.: *Methods of separating metal halides*, **1952** (US2594370A)
- [116] Bowen, H. R. and Roberts, D. A.: *Purification of Group IVB Metal Halides*, **2004** (US6770254)
- [117] Boettcher, A.: *Abscheidung von Elementen mit metallähnlichem Charakter aus ihren Verbindungen*, **1951** (DE863997)
- [118] Schweizerhall, S.: *Verfahren zur Abscheidung von Metallchloriden aus Eisenchlorid enthaltenden heissen Chlorierungsgasen eisenhaltiger Erze*, **1951** (CH276715)
- [119] Schweizerhall, S.: *Verfahren zur Gewinnung von Metallhalogeniden aus den Rohgasen der Halogenierung von Mineralien*, **1951** (CH277021)
- [120] Winter, G., Deissmann, W., Gutsche, W., Gutsche, P. and Woditsch, P.: *Distillation of titanium tetrachloride in solution with selected amines*, **1976** (CH262267A)



- [121] Agency, N. E.: *Thermochemical Database (TDB) Project Publications*, **2018**, <https://www.oecd-nea.org/dbtdb/info/publications/>
- [122] *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition*, Lide, D. R. (Hrsg.), Journal of the American Chemical Society, CRC Press, **2004**, Vol. 126 (5), S. 1586-1586, ISBN: 0-8493-0484-9, <https://doi.org/10.1021%2Fja0336372>
- [123] Morss: *The chemistry of the actinide and transactinide elements*, Springer, **2006**, Vol. 1
- [124] Marsh, S. P.: *Lasl shock Hugoniot data*, Univ of California Pr., **1980**, ISBN: 0-520-04008-2, [https://archive.org/details/LASL\\_Shock\\_Hugoniot\\_Data](https://archive.org/details/LASL_Shock_Hugoniot_Data)
- [125] Patnaik, P.: *Handbook of Inorganic Chemicals*, McGraw-Hill Professional, **2002**, ISBN: 0-07-049439-8, [chemistry-chemists.com/chemister/Spravochniki/handbook-of-inorganic-chemicals.pdf]
- [126] Simmrock, K. H., Janowsky, R. and Ohnsorge, A.: *Chemistry Data Series, Vol II: Critical Data of Pure Substances, Part I: Ag - C7*, Behrens, D. & Eckermann, R. (Hrsg.), DECHEMA Dt. Ges. für Chem. Apparatewesen, Chem. Technik u. Biologie e.V., **1986**, Vol. 2 (1), ISBN: 3-921567-71-8, <https://doi.org/10.1002%2Fcite.330591126>
- [127] Katz, J. and Rabinowitch, E.: *Chemistry of Uranium. Collected Papers*, Chemistry Division, Argonne National Laboratory, Chemistry Division, Argonne National Laboratory, Office of Scientific and Technical Information (OSTI), **1958**, <https://doi.org/10.2172%2F4261677>
- [128] Yaws, C.: *Chemical Properties Handbook: Physical, Thermodynamics, Environmental Transport, Safety & Health Related Properties for Organic & Inorganic Chemical*, McGraw-Hill Education, **1998**, ISBN: 0070734011, <http://www.nlb.gov.sg/biblio/9176346>
- [129] Koch, C.: *Thermodynamics of the Trichlorides and Oxychlorides of some of the Lanthanide and Actinide Elements (thesis)*, AEC United States Atomic Energy Commission, AEC United States Atomic Energy Commission, Office of Scientific and Technical Information (OSTI), **1953** (UCRL-2286), <https://doi.org/10.2172%2F4417762>
- [130] Wagman, D. D., Evans, W. H., Parker, V. B., Schumm, R. H. and Nuttall, R.: *Selected values of chemical thermodynamic properties: Compounds of Uranium, Protactinium, Thorium, Actinium, and the Alkali Metals*, NIST-Publication, **1981**
- [131] Cotton, S.: *Lanthanide and Actinide Chemistry*, Cotton, S. (Hrsg.), Wiley, **2006**, ISBN: 978-0-470-01005-1, <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/0470010088>
- [132] *Thermodynamics of nuclear materials 1979*, Annals of Nuclear Energy, Elsevier BV, Symposium presentation, **1979**, Vol. 1
- [133] Maple, T. G.: *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, Springer Berlin Heidelberg, **1937**, <https://doi.org/10.1007%2F978-3-662-13294-4>
- [134] Laubengayer, A. W.: *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. Achte Völlig Neu Bearbeitete Auflage. Cadmium. Ergänzungsband. System-Nummer 33.*, Journal of the American Chemical Society, American Chemical Society (ACS), **1960**, Vol. 82 (23), S. 6209-6210, <https://www.springer.com/de/book/9783662062265>

- [135] Ferington, T. E.: *Gmelins handbuch der anorganischen chemie. System No. 42. Zirconium. Gmelins handbuch der anorganischen chemie. System no. 43. Hafnium*, Journal of Chemical Education, American Chemical Society (ACS), **1959**, Vol. 36 (5), S. A318, <https://doi.org/10.1021%2Fed036pa318>
- [136] Wakeham, W. A.: *Critical Point, Thermodynamics*, A-to-Z Guide to Thermodynamics, Heat and Mass Transfer, and Fluids Engineering, Begell House, **2006**, Vol. c, <https://doi.org/10.1615%2Fatoz.c.cripoithe>
- [137] Singh, Z., Prasad, R., Venugopal, V. and Sood, D. D.: *The vaporization thermodynamics of uranium tetrachloride*, The Journal of Chemical Thermodynamics, Elsevier BV, **1978**, Vol. 10 (2), S. 129-134, <https://doi.org/10.1016%2F0021-9614%2878%2990118-0>
- [138] Olin: *Chemical Thermodynamics of Selenium*, OECD Publishing, **2004**
- [139] Fuger, J. and Brown, D.: *Thermodynamics of the actinide elements. Part III. Heats of formation of the dicaesium actinide hexachloro-complexes*, Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical, Royal Society of Chemistry (RSC), **1971**, S. 841, <https://doi.org/10.1039%2Fj19710000841>
- [140] Schleid, T., Meyer, G. and Morss, L. R.: *ChemInform Abstract: Facile Synthesis of UCl<sub>4</sub> and ThCl<sub>4</sub>, Metallothermic Reductions of UCl<sub>4</sub> with Alkali Metals and Crystal Structure Refinements of UCl<sub>3</sub>, UCl<sub>4</sub> and Cs<sub>2</sub>UCl<sub>6</sub>.*, ChemInform, Wiley-Blackwell, **1987**, Vol. 18 (28), <https://doi.org/10.1002%2Fchin.198728040>
- [141] Hummel, W.: *Chemical Thermodynamics of Compounds and Complexes of U, Np, Pu, Am, Tc, Se, Ni and Zr with selected organic ligands*, OECD Publishing, **2004**
- [142] Mariani, R. D. and Vaden, D.: *Modeled salt density for nuclear material estimation in the treatment of spent nuclear fuel*, Journal of Nuclear Materials, Elsevier BV, **2010**, Vol. 404 (1), S. 25-32, <https://doi.org/10.1016%2Fj.jnucmat.2010.06.022>
- [143] Katyshev, S. F. and Desyatnik, V. N.: *Density and surface tension of melts of the system CaCl<sub>2</sub>-UCl<sub>3</sub>-UCl<sub>4</sub>*, *J. Appl. Chem. USSR (Engl. Transl.); (United States)*, Soviet Atomic Energy, Plenum Publishing Corporation, **1983**, Vol. 58, S. 1883-1885
- [144] JANAF: *JANAF-Tabellenwerke*, **2018**, <https://www.nist.gov/publications/nist-janaf-thermochemical-tables-4th-edition>
- [145] NIST: *NIST-Datenbanken*, **2018**, <https://www.nist.gov/srd/national-standard-reference-data-series>
- [146] NIST: *NIST-Veröffentlichungen*, **2018**, <https://www.nist.gov/publications/PubsSPs.html>
- [147] Buz'ko, V. Y., Chuiko, G. Y. and Kushkhov, K. B.: *DFT study of the structure and stability of Pu(III) and Pu(IV) chloro complexes*, Russian Journal of Inorganic Chemistry, Pleiades Publishing Ltd, **2012**, Vol. 57 (1), S. 62-67, <https://doi.org/10.1134%2Fs0036023612010056>
- [148] Cassayre, L., Serp, J., Soucek, P., Malmbeck, R., Rebizant, J. and Glatz, J.-P.: *Electrochemistry of thorium in LiCl-KCl eutectic melts*, Electrochimica Acta, Elsevier BV, **2007**, Vol. 52 (26), S. 7432-7437, <https://doi.org/10.1016%2Fj.electacta.2007.06.022>

- [149] Johnstone, E. V., Poineau, F., Forster, P. M., Ma, L., Hartmann, T., Cornelius, A., Antonio, D., Sattelberger, A. P. and Czerwinski, K. R.: *Tchnetium Tetrachloride Revisited: A Precursor to Lower-Valent Binary Tchnetium Chlorides*, Inorganic Chemistry, American Chemical Society (ACS), **2012**, Vol. 51 (15), S. 8462-8467, <https://doi.org/10.1021%2Fic301011c>
- [150] Elder, M. and Penfold, B. R.: *The Crystal Structure of Tchnetium (IV) Chloride. A New AB<sub>4</sub>Structure*, Inorganic Chemistry, American Chemical Society (ACS), **1966**, Vol. 5 (7), S. 1197-1200, <https://doi.org/10.1021%2Fic50041a027>
- [151] Weißmann, D. and Dolg, M.: *Scalar-relativistic 5f-in-core pseudopotentials and core-polarization potentials for trivalent actinides: calibration calculations for Ac<sup>3+</sup>, Cm<sup>3+</sup> and Lr<sup>3+</sup> complexes*, Theoretical Chemistry Accounts, Springer Nature, **2012**, Vol. 131 (3), <https://doi.org/10.1007%2Fs00214-012-1193-z>
- [152] Spirlet, M.-R., Jemine, X. and Goffart, J.: *A single-crystal X-ray structure determination of neptunium tetrachloride*, Journal of Alloys and Compounds, Elsevier BV, **1995**, Vol. 216 (2), S. 269-271, <https://doi.org/10.1016%2F0925-8388%2894%2901264-i>
- [153] Akdeniz, Z. and Tosi, M. P.: *Structure and Binding of Ionic Clusters in Th and Zr Chloride Melts*, Zeitschrift für Naturforschung A, Walter de Gruyter GmbH, **2001**, Vol. 56 (11), <https://doi.org/10.1515%2Fzna-2001-1102>
- [154] Gawel, W.: *Regularities of phase equilibria in the binary uranium tetrachloride systems and their thermodynamic interpretation*, Journal of Nuclear Materials, Elsevier BV, **1997**, Vol. 247, S. 301-303, <https://doi.org/10.1016%2Fs0022-3115%2897%2900078-0>
- [155] Mohorič, T., Lukšič, M. and Hribar-Lee, B.: *Thermodynamics of Asymmetric Primitive Model Electrolytes via the Hyper netted Chain Approximation*, Acta Chim Slov, **2012**, Vol. 59 (3), S. 490-502
- [156] Adamo, C. and Barone, V.: *Structures and properties of lanthanide and actinide complexes by a new density functional approach: Lanthanum, gadolinium, lutetium, and thorium halides as case studies*, Journal of Computational Chemistry, John Wiley & Sons, Inc., **2000**, Vol. 21 (13), S. 1153-1166, ISSN: 1096-987X, [https://doi.org/10.1002/1096-987X\(200010\)21:13%3C1153::AID-JCC4%3E3.0.CO;2-V](https://doi.org/10.1002/1096-987X(200010)21:13%3C1153::AID-JCC4%3E3.0.CO;2-V)
- [157] Konings, R. J. M. and Hildenbrand, D. L.: *The vibrational frequencies, molecular geometry and thermodynamic properties of the actinide tetrahalides*, Journal of Alloys and Compounds, Elsevier BV, **1998**, Vol. 271-273, S. 583-586, <https://doi.org/10.1016%2Fs0925-8388%2898%2900161-3>
- [158] Kovács, A., Konings, R. J. M., Varga, Z. and Szieberth, D.: *Structure and Other Molecular Properties of Actinide Trichlorides AnCl<sub>3</sub> (An = Th-Cm)*, The Journal of Physical Chemistry A, American Chemical Society (ACS), **2013**, Vol. 117 (44), S. 11357-11363, <https://doi.org/10.1021%2Fjp407855j>
- [159] Serp, J., Chamelot, P., Fourcaudot, S., Konings, R. J. M., Malmbeck, R., Pernel, C., Poignet, J. C., Rebizant, J. and Glatz, J.-P.: *Electrochemical behaviour of americium ions in LiCl-KCl eutectic melt*, Electrochimica Acta, Elsevier BV, **2006**, Vol. 51 (19), S. 4024-4032, <https://doi.org/10.1016%2Fj.electacta.2005.11.016>
- [160] Roy, J. J.: *Thermodynamic Properties of U, Np, Pu, and Am in Molten LiCl-KCl Eutectic and Liquid Cadmium*, Journal of The Electrochemical Society, The Electrochemical Society, **1996**, Vol. 143 (8), S. 2487, <https://doi.org/10.1149%2F1.1837035>

- [161] Lambertin, D., Lacquement, J., Sanchez, S. and Picard, G. S.: *Americium chemical properties in molten LiCl–KCl eutectic at 743 K*, Plasmas & Ions, Elsevier BV, **2000**, Vol. 3 (1-4), S. 65-72, <https://doi.org/10.1016%2Fs1288-3255%2800%2901023-6>
- [162] Masset, P. I., Apostolidis, C., Malmbeck, R., Rebizant, J., Serp, J. and Glatz, J.-P.: *Assessment of the Thermochemical Properties of Actinides in Molten Chlorides*, Zeitschrift für Naturforschung A, Walter de Gruyter GmbH, **2008**, Vol. 63 (1-2), <https://doi.org/10.1515%2Fzna-2008-1-218>
- [163] Masset, P., Konings, R. J. M., Malmbeck, R., Serp, J. and Glatz, J.-P.: *Thermochemical properties of lanthanides (Ln=La,Nd) and actinides (An=U,Np,Pu,Am) in the molten LiCl–KCl eutectic*, Journal of Nuclear Materials, Elsevier BV, **2005**, Vol. 344 (1-3), S. 173-179, <https://doi.org/10.1016%2Fj.jnucmat.2005.04.038>
- [164] Osipenko, A., Maershin, A., Smolenski, V., Novoselova, A., Kormilitsyn, M. and Bychkov, A.: *Electrochemistry of oxygen-free curium compounds in fused NaCl–2CsCl eutectic*, Journal of Nuclear Materials, Elsevier BV, **2010**, Vol. 396 (1), S. 102-106, <https://doi.org/10.1016%2Fj.jnucmat.2009.10.061>
- [165] Kuznetsov, S. A., Hayashib, H., Minato, K. and Gaune-Escard, M.: *Electrochemical behaviour and some thermodynamic properties of UCl<sub>4</sub>, UCl<sub>3</sub> dissolved in a LiCl–KCl eutectic melt*, Journal of Electrochemical Society, **2005**, Vol. 152 (4), S. C203-C212
- [166] Gawel, W.: *Phase diagram and thermodynamic properties of the system LaCl<sub>3</sub> and UCl<sub>4</sub>;InCl<sub>3</sub>*, Polish Journal of Chemistry, Formerly Roczniki ChemII, **1987**, Vol. 61 (69), S. 69-72, <https://doi.org/10.1016%2Fj.jnucmat.2004.11.001>
- [167] Gawel, W.: *Phase diagram and thermodynamic properties of the Indium(iii)chloride–Uranium(iv)chloride system*, Polish Journal of Chemistry, **1991**, Vol. 65 (809)
- [168] Borowitz, J. L., Rafaeloff, R. and Roy, A.: *The Phase Diagrams of the Systems PbCl<sub>2</sub> – UCl<sub>4</sub> and PbCl<sub>2</sub> – UCl<sub>3</sub>*, Journal of Electrochemical Society, **1971**, Vol. 118 (8), S. 1358-1361, <http://jes.ecsdl.org/content/118/8/1358>
- [169] Fusselman, S. P.: *Thermodynamic Properties for Rare Earths and Americium in Pyropartitioning Process Solvents*, Journal of The Electrochemical Society, The Electrochemical Society, **1999**, Vol. 146 (7), S. 2573, <https://doi.org/10.1149%2F1.1391974>
- [170] Martinot, L.: *Thermodynamic properties of infinitely dilute solutions of UCl<sub>3</sub> and UCl<sub>4</sub> in the KCl–NaCl–MgCl<sub>2</sub> (30:20:50) ternary eutectic*, Journal of the Less Common Metals, Elsevier BV, **1982**, Vol. 86, S. 203-210, <https://doi.org/10.1016%2F0022-5088%2882%2990206-5>
- [171] Ferris, L. M., Mailen, J. C. and Smith, F. J.: *Estimated free energies of formation of some lanthanide and actinide halides at 600°–800° C using molten salt-liquid metal distribution coefficient data*, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, Elsevier BV, **1972**, Vol. 34 (2), S. 491-500, <https://doi.org/10.1016%2F0022-1902%2872%2980427-5>
- [172] Sur: *Recent Trend in Electrochemical Science and Technology*, Sur, U. K. (Hrsg.), InTech, **2012**, <https://doi.org/10.5772%2F1891>
- [173] Serp, J., Konings, R. J. M., Malmbeck, R., Rebizant, J., Scheppler, C. and Glatz, J.-P.: *Electrochemical behaviour of plutonium ion in LiCl–KCl eutectic melts*, Journal of Electroanalytical Chemistry, Elsevier BV, **2004**, Vol. 561, S. 143-148, <https://doi.org/10.1016%2Fj.jelechem.2003.07.027>

- [174] Leary, J. A. and Mullins, L. J.: *On divalent americium in molten salt + molten plutonium systems*, The Journal of Chemical Thermodynamics, Elsevier BV, **1974**, Vol. 6 (1), S. 103-104, <https://doi.org/10.1016%2F0021-9614%2874%2990212-2>
- [175] Zhou, W. and Zhang, J.: *Thermodynamic evaluation of LiCl-KCl-PuCl<sub>3</sub> system*, Journal of Alloys and Compounds, Elsevier BV, **2017**, Vol. 695, S. 2306-2313, <https://doi.org/10.1016%2Fj.jallcom.2016.11.092>
- [176] Beneš, O. and Konings, R. J. M.: *Thermodynamic evaluation of the NaCl-MgCl<sub>2</sub>-UCl<sub>3</sub>-PuCl<sub>3</sub> system*, Journal of Nuclear Materials, Elsevier BV, **2008**, Vol. 375 (2), S. 202-208, <https://doi.org/10.1016%2Fj.jnucmat.2008.01.007>
- [177] Foltyn, E. M., Mulford, R. N. R., Axler, K. M. and Espinoza, J. M.: *Thermodynamic modeling and experimental investigations of the cesium chloride-calcium chloride-plutonium trichloride system*, Journal of nuclear materials, **1991**, Vol. 178 (1), S. 93-94, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002231159190459K?via%3Dihub>
- [178] Langmuir, D. and Riese, A. C.: *The thermodynamic properties of radium*, Geochimica et Cosmochimica Acta, Elsevier BV, **1985**, Vol. 49 (7), S. 1593-1601, <https://doi.org/10.1016%2F0016-7037%2885%2990264-9>
- [179] Tumidajski, P. J. and Flengas, S. N.: *Potential measurements of thorium tetrachloride in alkali halide solutions*, Canadian Journal of Chemistry, Canadian Science Publishing, **1991**, Vol. 69 (3), S. 462-467, <https://doi.org/10.1139%2Fv91-069>
- [180] Redkin, A. A., Nikolaeva, E. V., Dedyukhin, A. E. and Zaikov, Y. P.: *The electrical conductivity of chloride melts*, Ionics, Springer Nature, **2011**, Vol. 18 (3), S. 255-265, <https://doi.org/10.1007%2Fs11581-011-0624-5>
- [181] Martinot, L., Bohet, J., Duyckaerts, G. and Muller, W.: *Thermodynamic properties of dilute solutions of ThCl<sub>4</sub> in (Li,K)Cl and (Na,K) eutectics*, Inorganic and Nuclear Chemistry Letters, Elsevier BV, **1977**, Vol. 13 (7), S. 315-319, <https://doi.org/10.1016%2F0020-1650%2877%2980051-2>
- [182] Zhou, W. and Zhang, J.: *Direct Calculation of Concentration-Dependent Activity Coefficient of UCl<sub>3</sub> in Molten LiCl-KCl*, Journal of the Electrochemical Society, The Electrochemical Society, **2015**, Vol. 162 (10), S. E199-E204, <https://doi.org/10.1149%2F2.1151509jes>
- [183] Inman, D., Hills, G. J., Young, L. and Bockris, J. O.: *Some Thermodynamic Aspects of Molten Salts: Halides of Uranium, Zirconium, Thorium, and Cerium in Alkali Halide Eutectics*, Annals of the New York Academy of Sciences, Wiley-Blackwell, **1960**, Vol. 79 (11), S. 803-829, <https://doi.org/10.1111%2Fj.1749-6632.1960.tb42756.x>
- [184] Ghosh, S., Reddy, B. P., Nagarajan, K. and Kumar, K. C. H.: *Experimental investigations and thermodynamic modelling of KCl-LiCl-UCl<sub>3</sub> system*, Calphad, Elsevier BV, **2014**, Vol. 45, S. 11-26, <https://doi.org/10.1016%2Fj.calphad.2013.11.001>
- [185] Ogawa, T. and Minato, K.: *Dissolution and formation of nuclear materials in molten media*, Pure and Applied Chemistry, Walter de Gruyter GmbH, **2001**, Vol. 73 (5), <https://doi.org/10.1351%2Fpac200173050799>
- [186] Gawel, W. and Gorniak, A.: *Phase diagram and thermodynamic properties of the system MnCl<sub>2</sub>-UCl<sub>4</sub>, prediction and investigation results*, Journal of Nuclear Materials, **2005**, Vol. 340, S. 64-68

- [187] Ziolk, B., Niewodniczanski, T. and Bogacz, A.: *Transport properties in molten systems MCl-UCl<sub>4</sub> (M=Li,Na,K,Rb,Cs)\**, Chem. zvesti, **1977**, Vol. 33 (4), S. 467-478, ISSN: 0366-6352
- [188] Sakamura, Y., Hijikata, T., Kinoshita, K., Inoue, T., Storvick, T. S., Krueger, C. L., Roy, J. J., Grimmett, D. L., Fusselman, S. P. and Gay, R. L.: *Measurement of standard potentials of actinides (U,Np,Pu,Am) in LiCl-KCl eutectic salt and separation of actinides from rare earths by electrorefining*, Journal of Alloys and Compounds, Elsevier BV, **1998**, Vol. 271-273, S. 592-596, <https://doi.org/10.1016%2Fs0925-8388%2898%2900166-2>
- [189] Shirai, O., Yamana, H. and Arai, Y.: *Electrochemical behavior of actinides and actinide nitrides in LiCl-KCl eutectic melts*, Journal of Alloys and Compounds, Elsevier BV, **2006**, Vol. 408-412, S. 1267-1273, <https://doi.org/10.1016%2Fj.jallcom.2005.04.119>
- [190] Krueger, C. L.: *Measurement of the Standard Potential of the Np(III)/Np(0) Couple in LiCl-KCl Eutectic*, Journal of The Electrochemical Society, The Electrochemical Society, **1991**, Vol. 138 (4), S. 1186, <https://doi.org/10.1149%2F1.2085738>
- [191] Martinot, L., Duyckaerts, G., Spirlet, J. C. and Müller, W.: *Thermodynamic properties of dilute solutions of PaCl<sub>4</sub> in (Li,K) Cl eutectic*, Inorganic and Nuclear Chemistry Letters, Elsevier BV, **1980**, Vol. 16 (4), S. 177-183, <https://doi.org/10.1016%2F0020-1650%2880%2980117-6>
- [192] Bechtel, T. B. and Storvick, T. S.: *Activity Coefficients of Actinide and Rare-Earth Chlorides in Molten LiCl/KCl Eutectic Salt*, Industrial & Engineering Chemistry Research, American Chemical Society (ACS), **1999**, Vol. 38 (4), S. 1723-1728, <https://doi.org/10.1021%2Fie9806803>
- [193] Noh, S., Kwak, D., Lee, J., Kang, J. and Han, B.: *First-principles calculations of the thermodynamic properties of transuranium elements in a molten salt medium*, Journal of the Korean Physical Society, Korean Physical Society, **2014**, Vol. 64 (6), S. 806-812, <https://doi.org/10.3938%2Fjkps.64.806>
- [194] Jeong, K., Woo, S. M. and Bae, S.: *DFT study on the bonding properties of Pu(III) and Pu(IV) chloro complexes*, Journal of Nuclear Science and Technology, Informa UK Limited, **2017**, Vol. 55 (4), S. 424-428, <https://doi.org/10.1080%2F00223131.2017.1412365>
- [195] Tumidajski, P. J.: *Potential Measurements of Reactive Metal Chlorides in Alkali Halide Solutions*, Journal of The Electrochemical Society, The Electrochemical Society, **1990**, Vol. 137 (9), S. 2717, <https://doi.org/10.1149%2F1.2087046>
- [196] Sutherland, F. D., Hames, A., Blaskovitz, R., Willit, J. and Williamson, M.: *LiCl-KCl-UCl<sub>3</sub> Phase Diagram Studies, Thermodynamics: phase diagrams*, International Pyroprocessing Research Conference, **2012**
- [197] Binnewies, M. and Schaefer, H.: *Gasförmige Halogenidkomplexe und ihre Stabilität*, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, Wiley-Blackwell, **1974**, Vol. 407 (3), S. 327-344, <https://doi.org/10.1002%2Fzaac.19744070309>
- [198] Branan, C. R.: *Rules of thumb for chemical engineers*, Branan, C. R. (Hrsg.), Gulf Publishing Company, **1998**, <https://www.sciencedirect.com/book/9780123877857/rules-of-thumb-for-chemical-engineers>
- [199] Sadowski, G.: *Mündliche Mitteilung*, **2011**

- [200] Green, D. W. and Perry, R. H.: *Perry's Chemical Engineers Handbook 7th, Section 13 : Distillation; Distillation perry's chemical engineering*, Green, D. (Hrsg.), McGraw-Hill, **New York, 1997**, [https://books.google.de/books/about/Perry\\_s\\_Chemical\\_Engineers\\_Handbook.html?id=9h69MgEACAAJ&redir\\_esc=y](https://books.google.de/books/about/Perry_s_Chemical_Engineers_Handbook.html?id=9h69MgEACAAJ&redir_esc=y)
- [201] Janz: *Molten Salts Handbook*, Elsevier, **1967**, <https://doi.org/10.1016%2Fb978-0-123-95642-2.x5001-1>
- [202] M. Volmer, M. Marder: *Zur Theorie der linearen Kristallisationsgeschwindigkeit unterkühlter Schmelzen und unterkühlter fester Modifikationen*. Zeitschrift für Physikalische Chemie, **1931**, Vol. 154A(1), S.97,7f, <https://doi.org/10.1515%2Fzpch-1931-15405>
- [203] M. Hussonnois, J.C. Krupa, M. Genet, L. Brillard, R. Carlier: *Synthesis and crystal growth of some thorium and uranium tetrahalides*, Journal of Crystal Growth – Elsevier, **1981**, Vol.51(1), S.11–16, <https://doi.org/10.1016%2F0022-0248%2881%2990004-x>
- [204] Nachfolgend ist zu erwähnen, dass im Vergleich zur Rektifikation mehr Chloridverbindungen, wie zum Beispiel Curium(iii)-chlorid simuliert werden. Der Grund ist, dass auf Grund des Stoffdatenmangels für die Dampfphase für diese Verbindungen zu wenig Informationen zu Stoffdaten dieser Phase verfügbar sind.
- [205] R. Stahlberg, G. Reinhard, B. U. Edelmann: *Modellversuche zur chemischen Wiederaufbereitung von Kernbrennstoffen durch einen Chloridverflüssigungsprozess*, Kernenergie, **1971**, Vol.11(1)-introduction and 14(4), S.110-114(main-part)
- [206] J. N. Lalena, D. A. Cleary, E. Carpenter, N. F. Dean: *Inorganic Materials Synthesis*
- [207] *Fractional Crystallization*, Sulzer-GmbH – Produktbeschreibungen und Broschüren, **2017**, <https://www.sulzer.com/de-ch/shared/products/2017/03/28/13/47/suspension-crystallization>
- [208] Rard: *Chemical Thermodynamics of Technetium*, Elsevier, **1999**, Vol. 3
- [209] Elder, M. and Penfold, B. R.: *The crystal structure of technetium(IV) chloride*, Chemical Communications (London), Royal Society of Chemistry (RSC), **1965** (14), S. 308, <https://doi.org/10.1039%2Fc19650000308>
- [210] Okan H.Zabunoğlu, Levent Özdemir: *Purex co-processing of spent LWR fuels: comparative fuel cycle cost analyses*, Annals of Nuclear Energy, Elsevier, **2005**, Vol. 32 (2), S. 137-149. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2004.09.001>
- [211] Kostenschätzung zum Dual-Fluid-Reaktor auf der Webseite des Instituts für Festkörper-Kernphysik gGmbH, <https://festkoerper-kernphysik.de/dfr.pdf>
- [212] OECD/NEA, *Nuclear Fuel Cycle Transition Scenario Studies*, **2009**, Status Report, ISBN 978-92-64-99068-5 (NEA No. 6194), Nuclear Science (NEA/OECD), S. 36. [http://www.oecd-nea.org/science/reports/2009/nea6194\\_transition\\_scenario\\_studies.pdf](http://www.oecd-nea.org/science/reports/2009/nea6194_transition_scenario_studies.pdf)
- [213] H. Nifenecker, O. Meplan, S. David, *Accelerator Driven Subcritical Reactors*, Institute of Physics Publishing, Bristol 2003
- [214] Webseite des europäisch-russischen SAMOFAR-Projekts: <http://samofar.eu>
- [215] Webseite des chloridsalz-basierten MSR-Projekts der US-Firma Terrapower: <https://terrapower.com/productservices/mcfr>

- [216] A. Huke, G. Ruprecht, S. Gottlieb, A. Hussein and K. Czerski, Patent WO002013041085A2 *Dual Fluid Reactor*, Prioritätsdatum 11. September 2011
- [217] A. Huke, G. Ruprecht, D. Weißbach, S. Gottlieb, A. Hussein and K. Czerski, *The Dual Fluid Reactor – a novel concept for a fast nuclear reactor of high efficiency*, **06/2015**, Annals of Nuclear Energy, Volume 80, pp. 225–235. <http://dx.doi.org/10.1016/j.anucene.2015.02.016>
- [218] A. Huke, G. Ruprecht, D. Weißbach, K. Czerski, S. Gottlieb, A. Hussein and F. Herrmann, *Dual-fluid Reactor*, **2017**, Molten Salt Reactors and Thorium Energy, Edt. Thomas J. Dolan, ISBN: 9780081011263, pp. 619-632.
- [219] A. Huke, G. Ruprecht, D. Weißbach, S. Gottlieb, A. Hussein and K. Czerski, *The Dual Fluid Reactor – A new Concept for a Highly Effective Fast Reactor*, **08/2014**, conference paper, The 19th Pacific Basin Nuclear Conference (PBNC 2014), Vancouver (Canada). [http://www.pbnc2014.org/proceedings/html\\_files/2366.html](http://www.pbnc2014.org/proceedings/html_files/2366.html)
- [220] A. Huke, G. Ruprecht, D. Weißbach, S. Gottlieb, A. Hussein and K. Czerski, *The Dual Fluid Reactor – a new concept for a highly effective fast reactor*, **03/2013**, conference paper, International Conference on Fast Reactors and Related Fuel Cycles: Safe Technologies and Sustainable Scenarios (FR13), Paris (France).
- [221] J. Sierchuła, D. Weissbach, A. Huke, G. Ruprecht, K. Czerski, M. Dąbrowski, *Determination of the liquid eutectic metal fuel dual fluid reactor (DFRm) design – steady state calculations*, International Journal of Energy Research, <https://doi.org/10.1002/er.4523>
- [222] Mark, J.C. (2009), *Explosive Properties of Reactor-Grade Plutonium*, Science and Global Security, 17, 170–185. <https://doi.org/10.1080/08929880903368690>
- [223] Kankeleit, E. et al. (1989), *Bericht zur Waffentauglichkeit von Reaktorplutonium*, IANUS Arbeitsbericht 1/1989, Interdisziplinäre Arbeitsgruppe Naturwissenschaft, Technik und Sicherheit, Darmstadt.



## 9 Anhang A: Tabellen-Datei zur Stoffdatenrecherche

Das digitale Dokument "Stoffdatentabelle.ods" enthält alle in den Berechnungen verwendeten Quellen der Stoffdaten.

Im Allgemeinen können Stoffdaten für die Destillation und Kristallisation in drei unterschiedliche Datentypen unterteilt werden:

- Konventionell, temperaturunabhängig,
- temperaturabhängig,
- Gemischdaten.

Diese Informationen sind in drei verschiedenen Tabellen für drei verschiedene Arten von Stoffklassen verfügbar:

- Actinidchloride & -jodide zusätzlich mit Radiumchloriden & -jodiden,
- Spaltproduktchloride und -jodide,
- metallische Komponenten und Legierungen, insbesondere auf chemischen instabilen Verbindungen.

In den ersten vier Spalten jeder Tabelle sind diverse Informationen zu jedem Stoffparameter aufgeführt. In den nächsten Spalten, für die chemischen Komponenten stehend, finden Sie die wichtigsten Informationen über die Verfügbarkeit von Stoffdaten mit Hilfe des bibliographischen Schlüssels, der den Namen des Autors und das Jahr in der "Datenbanken und Quellen"-Spalte enthält. Die Angaben "Datensätze", "graphische Art", "tabellarische Art" oder "als Formelsatz" beziehen sich auf die Art und Anzahl der Verfügbarkeit der Rohdatensätze. Die Anzahl der Daten gibt die Anzahl der ergiebigen Datensätze an. In der Formel-Spalte ist erkennbar, wie viele Parameter  $C_i$ ,  $i=1, \dots$ , als temperaturabhängige Korrelationsgleichung z.B. in der Form  $f(T) = 10^{C1 + \log(T) + C2/T}$ ,  $T$  in Kelvin und  $f(T)$  in SI-Einheiten zur Verfügung stehen. Die zweite Liste enthält die Verfügbarkeit der einzelnen Komponenten.

Zu den wichtigsten Autoren aus Veröffentlichungen, Zeitschriften, Patenten und Papern zählen (sortiert nach Anzahl an Veröffentlichungen und Priorität):

- Weigel, F; Fischer, W; Klemm, W.; Schuster, W.; Mueller, M. E.
- Desyatnik, V. N.; Katyshev, S.; Raspopin, S. P.; Bystrai, G. P; Zlokazov, V. A.; Smirnov, M.
- Serp, J.; Konings, R.; Cordfunke, E. ; Beneš, O.; Malmbeck, R.; Kovács, A.; Masset, P
- Fuger, J.; Wallmann, J.; Fuger, J.; Peterson, J. & Green, J.; Brown, D.; Ward, J. W.; Kleinschmidt, P. D. & Haire, R. G.
- Phipps, T. E.; Sears, G. W; Gruen, D. M. & McBeth, R. L.; Mulford, R.

9 Anhang A: Tabellen-Datei zur Stoffdatenrecherche

- Gawel;, W.
- Ackermann, R. & Rauh, E.
- Singh, Z.
- du Preez, J. & Koorts, J.
- Oyamada, R.; F. & Ogawa, T.; Okamoto, Y.
- Buzko, V. Y.