



Kehittyneet polttoainekierrot - Uudet erotustekniikat

KYT2014



Sisältö

- Taustaa
- Vaihtimet
- Alustava testaus
- Rakenneanalyysi
- Eluutiokokeet
- Suunnitelmissa



Taustaa

Ydinjätehuollon uudet ja vaihtoehtoiset teknologiat

Tutkimushanke

Kehittyneet polttoainekierrot - Uudet erotustekniikat

Kehittyneet polttoainekierrot - Laskennallinen
polttoainekiertoanalyysi

Ydinjätteen transmutointi ADS-reaktorissa (FLUTRA)

Hankepäällikkö

Risto Harjula, HYRL

Tuomas Viitanen, VTT

Rainer Salomaa, Aalto



Taustaa

- Erotus- ja transmutaatiotekniikan (partitioning and transmutation, P&T) tutkimus
 - Ongelma 1: Pitkäaikainen korkea aktiivisuustaso loppusijoituksessa
 - P&T: tavoitteena ydinjätteen pitkäikäisten isotooppien erottaminen käytetystä polttoaineesta (P) ja muuntaminen lyhytikäisiksi tai stabiileiksi (T)
 - Ongelma 2: Uraanivarojen riittävyys fissioenergian käytön lisääntyessä
 - P&T: pyrkimyksenä siirtyä suljettuun polttoainekiertoon, jolla voidaan taata fissioreaktoriin polttoaineen riittävyys



Taustaa

- P&T-tutkimus
 - Erotustekniikat
 - Hydrometallurgiset HYRL
 - Pyrometallurgiset
 - Transmutaatiotekniikat
 - Neutronisäteilytys
 - Valtaosa vielä laskennallista tutkimusta



Vaihtimet

- Tarkoitus valmistaa epäorgaanisia ioninvaihtimia aktinidi-lantanidierotukseen, ideaalitapauksessa ne toimisivat typpihapossa

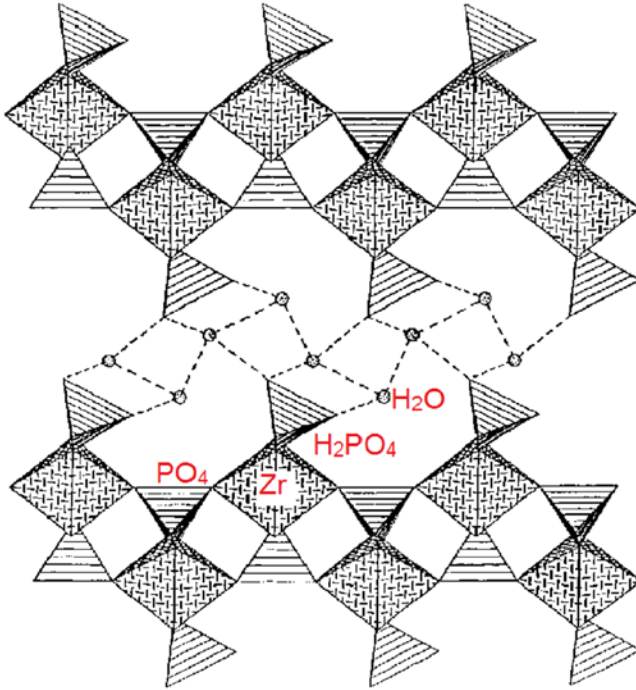


- Ammoniummolybdofosfaatti (sittemmin rajattu pois)
- Zirkoniumfosfaatti
 - α -Zirkoniumfosfaatti $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
 - γ –Zirkoniumfosfaatti $\text{Zr}(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Titaani- ja titaanizirkoniumfosfaatit

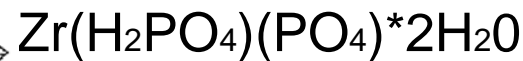


Vaihtimet

- Pääpaino tähän mennessä zirkoniumfosfaateilla: helppo valmistaa saostusreaktion ja lupaavat jakaantumiskertoimet typpihapossa



γ -Zirkoniumfosfaatti, tasomaisen kiderakenteen 2 vierekkäistä kerrosta





Vaihtimet

- Ongelma: valtaosa syntetisoiduista metallifosfaateista hyvin pulverimaisia ja helposti veteen peptisoituvia
 - Tarvitaan mahdollisimman inerttiä sidosainetta tuottamaan rakeinen, erotuskolonnikelpoinen ioninvaihdin
- Zirkoniumfosfaattia on sidottu silikaan, mutta silikalla selvä vaikutus niin jakaantumiskertoimiin kuin Eu/Am-erotustekijöihin



Alustava testaus

- Vaihtimien nuklidiselektiivisyys (amerikium/europium) on testattu typpihapossa pH-alueella 0-3 batch-kokein
- Jakaantumiskerroin K_d

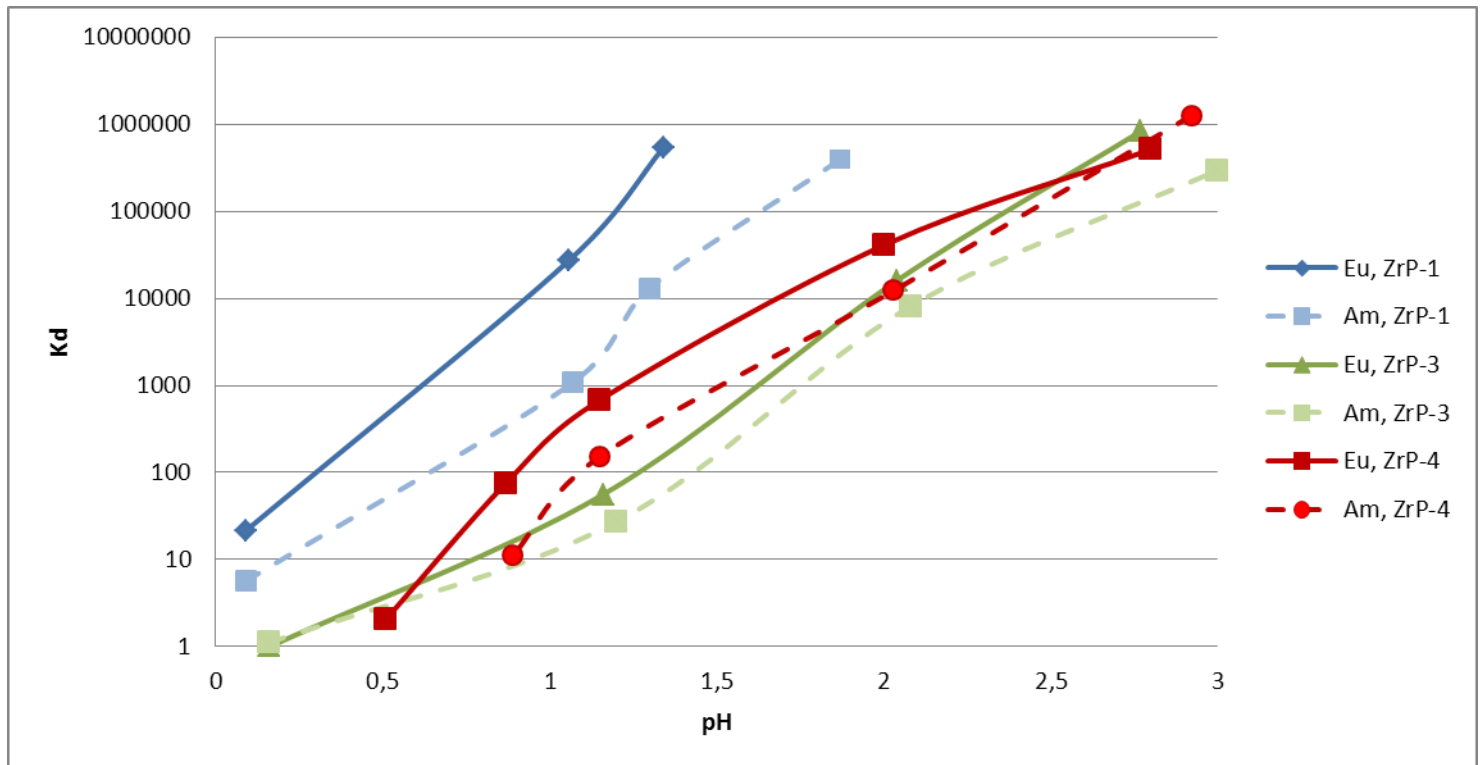
$$K_D = \frac{\text{aktiivisuus vaihtimessa}}{\text{aktiivisuus liuoksessa}}$$

- Erotustekijä α eli jakaantumiskertoimien suhde $\alpha = K_d(1)/K_d(2)$



Alustava testaus

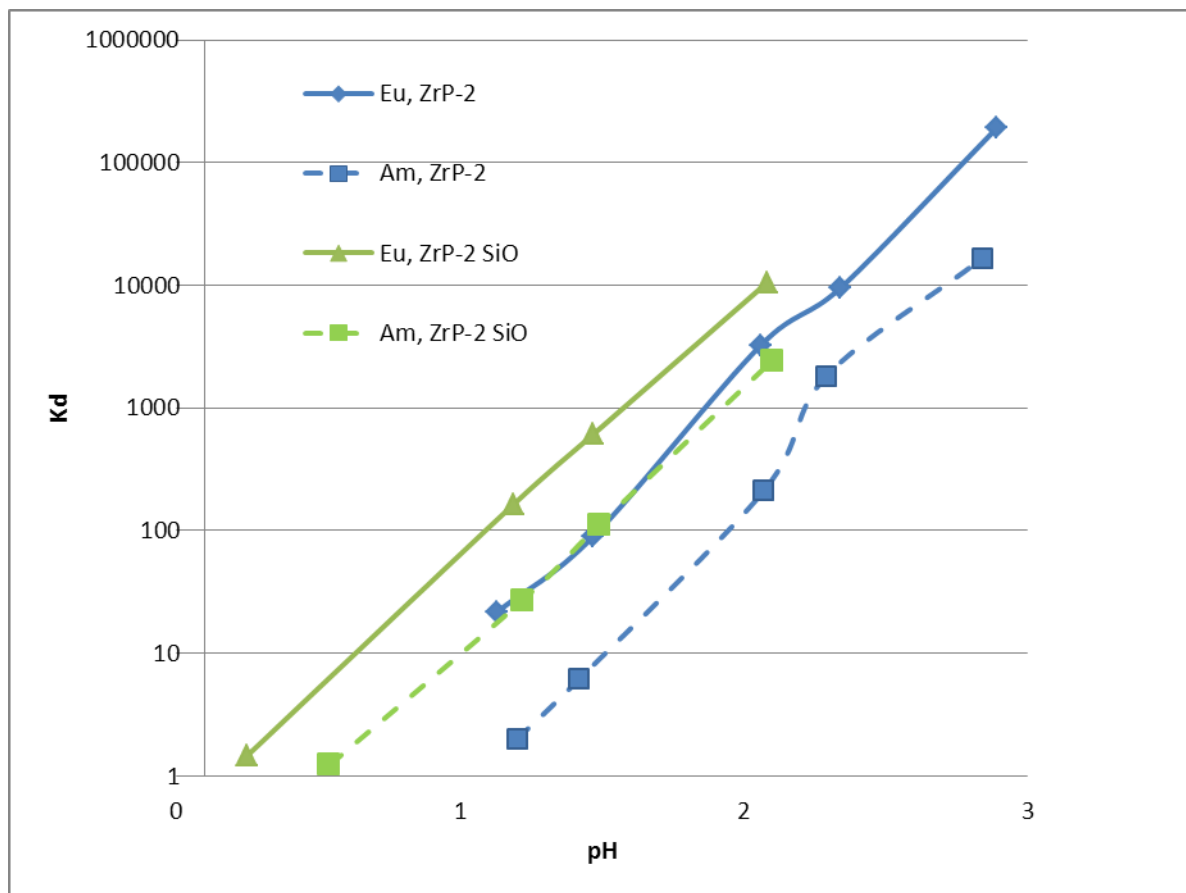
- ZrP-1 (α), ZrP-3 (high purity α), ZrP-4 (γ)





Alustava testaus

- ZrP-2 (γ) ja silikaan sidottu ZrP-2
- Teoreettinen kulmakerroin M^{+3}/H^{+} -vaihdolle +3
- Havaitut kulmakertoimet 2.6-2.3





Alustava testaus

- Zirkoniumfosfaattien jakaantumiskerroinkuvaajien kulmakertoimet välillä 2,3-2,6
- Viittaa kolmiarvoisen ioninvaihdon, sekä jonkun muun pidättymismekanismiin välimuotoon
- Erotustekijät Eu/Am

x M HNO ₃	ZRP1	ZRP3	ZRP4	ZRP2	ZRP2SiO
1	3,8	0,9	0,03	1,5	-
0,5	-	-	3,7	-	0,2
0,2	-	-	6,8	-	-
0,1	25,4	2,1	4,5	10,9	6,1
0,05	40,8	-	-	14,6	5,5
0,01	-	2,0	3,3	15,4	4,3
0,005	-	-	-	5,2	-
0,001	-	-	0,4	11,5	-

- Silikaan rakeistamisella merkittävä vaikutus niin jakaantumiskertoimiin kuin erotustekijöihin
- Vain ZrP-4 kolonnikelpoista sellaisenaan



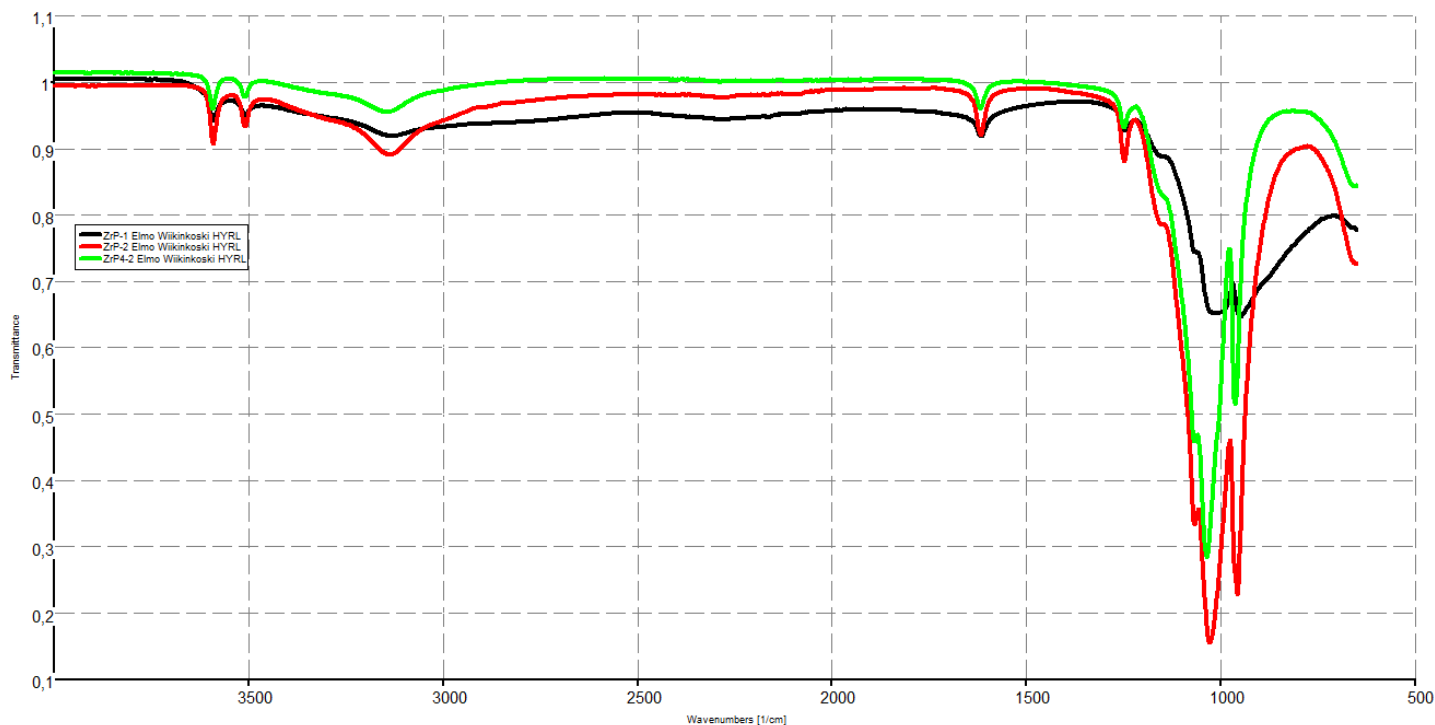
Rakenneanalyysi

- Pulveriröntgendiffraktio (rakenne ja puhtaus)
- IR-spektrometria (lisätietoa funktionaalisista ryhmistä, esim. -OH)
- Suunnitelmissa
 - FESEM (Zr:P-suhde)
 - Fluoresenssispektrometria (ioninvaihdon tai muun pidättymisen luonne)



Rakenneanalyysi

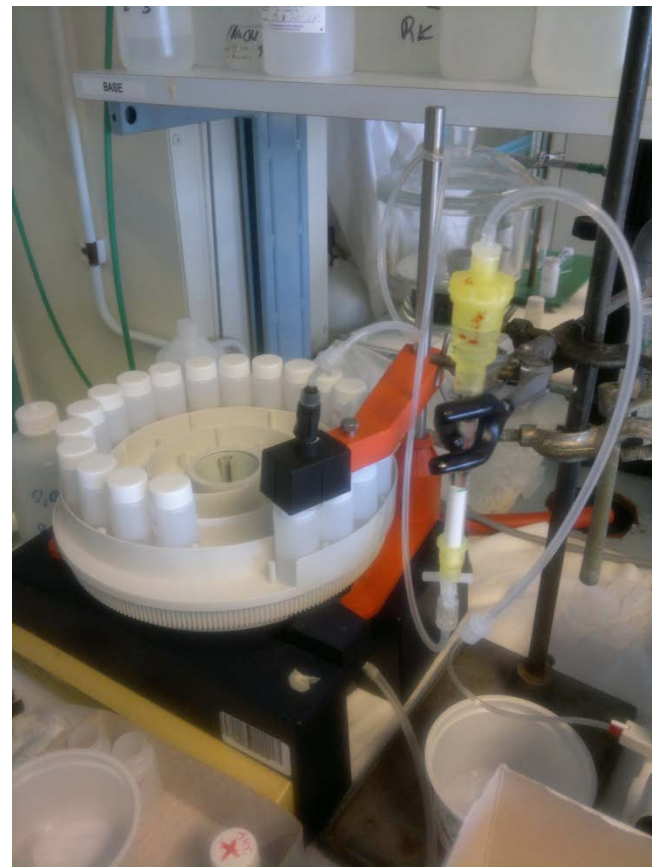
- IR-absorbanssi (O-H) korreloi vaihtimien happamuuden mukaan





Eluutiokokeet

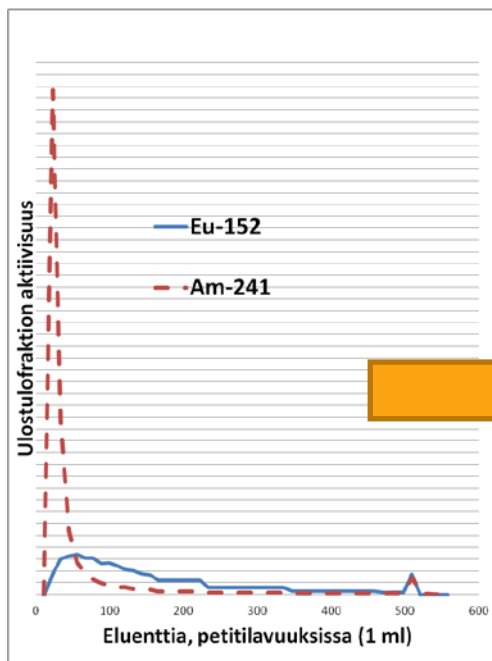
- Vaihdin erotuskolonissa
- Lataus typpihapon konsentraatiossa, jossa täysin pidättyvät sekä Eu, että Am
- Eluutio selektiivisesti Kd-määritysten perusteella
 - Zirkoniumfosfaateilla poikkeuksetta eluoituu ensin Am, sitten Eu



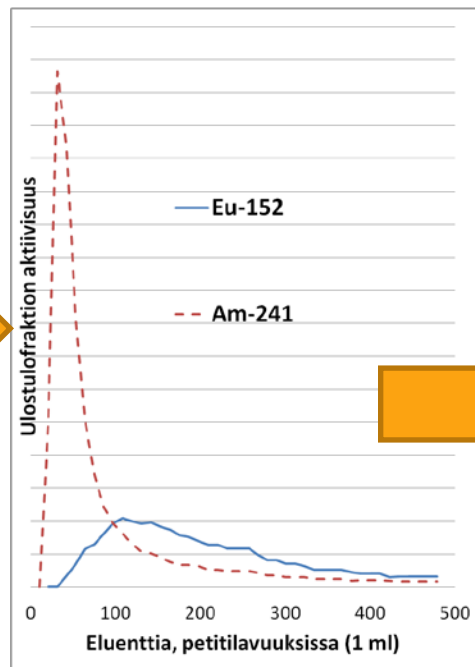


Elutiokokeet

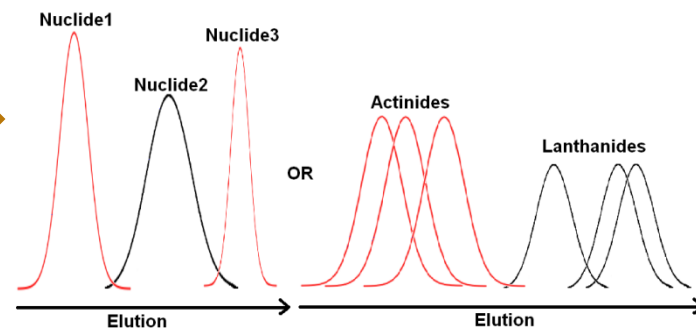
1. ZrP-2 SiO



2. ZrP-2 SiO, elutiota optimoitu



Lopulta pyrkimys joko nuklidikohtaiseen, tai ryhmäerotukseen





Suunnitelmissa seuraavaksi

1. Eluutiokokeet – erotuksen optimointi

- ZrP-4 vaikuttaa loppaavalta kandidaatilta, soveltuu kolonneihin ilman raestusta silikalla

2. Matriisin vaikutuksen tutkimus

- mm. Zr, jota liuotetuissa polttoainesauvoissa

3. Am:n ja Eu:n sorptiomekanismien tutkimus

- Fluoresenssispektrometria: missä määrin nuklidit pintakomplekseina tai vaihtimen rakenteessa sisällä, tavoitteena selittää, miksi Kd-kulmakertoimet ovat < 3



Yhteistyö

- COST (European cooperation in science and technology):
EUFEN (European F-Element Network)
 - EUFEN1&2 konferenssit 2012&2013
- KYT Ydinjätehuollon uudet ja vaihtoehtoiset teknologiat –rinnakkaisprojektit:
 - VTT, Tuomas Viitanen
 - Aalto, Rainer Salomaa