

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 229 878
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 86113485.6

(51) Int. Cl.4: G21F 9/06

(22) Anmeldetag: 01.10.86

(30) Priorität: 07.12.85 DE 3543391

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.07.87 Patentblatt 87/31(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI(71) Anmelder: Kernforschungszentrum Karlsruhe
GmbH
Weberstrasse 5 Postfach 3640
D-7500 Karlsruhe 1(DE)(72) Erfinder: Knöchel, Arndt, Prof. Dr.
Frahmredder 111 b
D-2000 Hamburg 65(DE)
Erfinder: Carboo, Derick, Dr. Dept. of
Chemistry
University of Ghana P.O. Box 56
Legon Accra(GH)

(54) Verfahren zum Verfestigen von Tritium aus HTO-haltigen Flüssigkeiten.

(57) Verfahren zum Verfestigen von Tritium aus HTO-haltigen Flüssigkeiten, bei welchem

- a) die HTO-enhaltende Flüssigkeit mit einer hydrolysierbaren Substanz in Kontakt gebracht wird, wonach eines der beiden Hydrolyse-Produkte, das Tritium enthält, in gasförmigem Zustand anfällt und vom anderen Hydrolyse-Produkt abgetrennt wird,
- b) das gasförmige Hydrolyse-Produkt mit einer protonierbaren Substanz aus mindestens einer Verbindung mit starrem Gerüst und mit sterisch schwer zugänglichen N-Atomen aus der Gruppe
 - b₁) bicyclische N-Verbindungen mit maximal 5 Brückenatomen mit und ohne Donatoren,
 - b₂) Bis-N-alkylierte polykondensierte aromatische Diamine in einer Lösung in Kontakt gebracht wird, wobei ein tritiiertes Ammonium-Salz dieser Substanz entsteht,
- c) das Salz aus dieser Lösung abgetrennt wird und
- d) in eine auslaugbeständige Verfestigungsmatrix in an sich bekannter Weise inkorporiert wird.

EP 0 229 878 A1

Verfahren zum Verfestigen von Tritium aus HTO-haltigen Flüssigkeiten.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Verfestigen von Tritium aus HTO-haltigen Flüssigkeiten, bei welchem nach Anreicherung des HTO in der Flüssigkeit diese zumindest zum Teil in ein Tritium enthaltendes Gas überführt wird.

Zur Verfestigung von radioaktivem Tritium in Form von HTO enthaltenden Wässern wird oft ein anorganisches Bindemittel, wie z.B. Zement, angewendet (DE-PS 29 17 060). Hierbei können dem Tritium haltigen Wasser oder dem Zement Zusätze beigelegt werden, die entweder der Erhöhung der Wasseraufnahme dienen und damit eine höhere Beladung des Verfestigungsproduktes mit HTO ermöglichen, oder die die Wärmetönung des abbindenden Zementes beeinflussen können.

HTO-Dampf als radioaktiver, gasförmiger Bestandteil von Abgasen kann auch in bestimmten Zeolithen adsorbiert und fixiert werden (EP-OS 0 139 955). Hierbei werden die Zeolithe bei erhöhter Temperatur bis zu einem gewissen Restwassergehalt entwässert, danach bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen der HTO-Dampf sorbiert und schließlich bei mehreren hundert°C und einem erhöhten Druck im Zeolithen fixiert. Weiterhin wurde vorgeschlagen, HTO-enthaltendes Wasser an anorganischen Hydraten und Adsorbentien zu adsorbieren. Bei der Anwendung dieser Verfahren wirkt sich jedoch nachteilig aus, daß entweder die Beladung des Endproduktes an HTO verhältnismäßig gering ist oder daß die Verfestigungsprodukte zu hohe Leckraten für HTO aufweisen.

Es sind auch Fixierungsmethoden bekannt geworden, bei welchen das HTO in gasförmiges Tritium (HT bzw. T_2) konvertiert wird und das Tritium beispielsweise in Metallen als Metalltride oder in organischen Polymeren über Hydrierungsreaktionen (Tritierungsreaktionen) eingebunden werden. Nachteile dieser Methoden sind jedoch die schwierige Handhabung des hoch radioaktiven Gases und der hiermit verbundene hohe Aufwand an Apparaturen und an Kosten.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Verfestigen von Tritium aus HTO-haltigen Flüssigkeiten zu schaffen, mit welchem Verfestigungsprodukte erhalten werden, die einerseits eine verhältnismäßig hohe Auslaugbeständigkeit aufweisen und die andererseits eine verhältnismäßig hohe Beladung mit radioaktivem Tritium erlauben in Verbindung mit einfacher Durchführbarkeit und geringem Aufwand an Apparaturen und Kosten.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß

a) die HTO-enthaltende Flüssigkeit mit einer hydrolysierbaren Substanz in Kontakt gebracht wird, wonach eines der beiden Hydrolyse-Produkte, das Tritium enthält, in gasförmigem Zustand anfällt und vom anderen Hydrolyse-Produkt abgetrennt wird,

b) das gasförmige Hydrolyse-Produkt mit einer protonierbaren Substanz aus mindestens einer Verbindung mit starrem Gerüst und mit sterisch schwer zugänglichen N-Atomen aus der Gruppe

b₁) bicyclische N-Verbindungen mit maximal 5 Brückenatomen mit und ohne Donatoren,

b₂) Bis-N-alkylierte polykondensierte aromatische Diamine in einer Lösung in Kontakt gebracht wird, wobei ein tritiertes Ammonium-Salz dieser Substanz entsteht,

c) das Salz aus dieser Lösung abgetrennt wird und

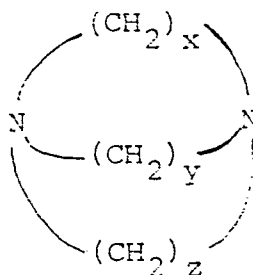
d) in eine auslaugbeständige Verfestigungsmatrix in an sich bekannter Weise inkorporiert wird.

Die Verbindung der ersten Gruppe bilden starre Käfigstrukturen, in denen die kovalent gebundenen Trititionen eingelagert und über H-Brücken fixiert werden. Die lipophilen Ketten schirmen die Trititionen von externen Angriffen ab.

Die Verbindungen der zweiten Gruppe sind Diamine mit voluminösen lipophilen Alkylresten am Stickstoff. Die Trititionen werden an einem der N-Atome kovalent gebunden und durch H-Brückenbildung zum zweiten N-Atom stabilisiert. Vorhandene Alkylreste schirmen die eingelagerten Trititionen vor externen Angriffen ab.

Als Bis-N-alkylierte polykondensierte aromatische Diamine können Derivate des N-alkylierten 1,8-Diaminonaphthalins und Derivate des N-alkylierten 4,5-Diaminofluorens verwendet werden.

Als hydrolysierbare Substanz werden Säurehalogenide aus der Gruppe SOCl_2 , SO_2Cl_2 , POCl_3 , $\text{C}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ oder anorganische Nichtmetall-Halogenide aus der Gruppe PCl_3 , PCl_5 verwendet. Im Falle der Verwendung von SOCl_2 oder SO_2Cl_2 , wobei SO_2 respektive SO_3 entstehen, wird das Tritium enthaltende Hydrolyse-Produkt durch Ausfrieren des SO_2 respektive des SO_3 abgetrennt. Im Falle der Verwendung von PCl_3 , PCl_5 oder POCl_3 wird das gasförmige, Tritium enthaltende Hydrolyse-Produkt durch Ausdampfen abgetrennt. In einer vorteilhaften Ausbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird als bicyclische N-Verbindung ein bicyclisches Diamin der allgemeinen Struktur



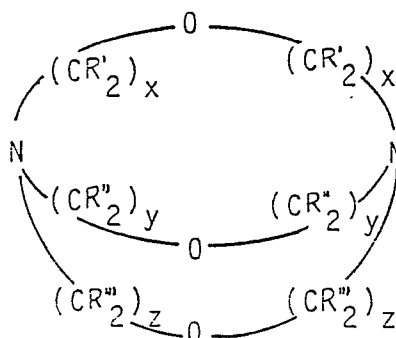
5

in welcher $x = 2, 3, 4, 5$,
 $y = 3, 4, 5$ und
 $z = 3, 4, 5$

10

sein kann, verwendet. Als vorteilhaft brauchbar hat sich die Verbindung 1,6-Diazabicyclo [4.4.4.] tetradecan erwiesen. In einer anderen Ausbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird als bicyclische N-Verbindung ein bicyclischer Aminopolyether der allgemeinen Struktur

15



20

25

in welcher $x = 2, 3$; $y = 2, 3$ und $z = 2, 3$ sein kann und

30

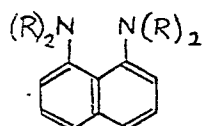
$R' = H, CH_3, CH_2CH_3$

$R'' = H, CH_3, CH_2CH_3$

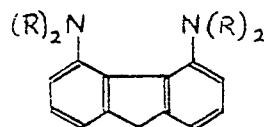
$R''' = H, CH_3, CH_2CH_3$ bedeutet, verwendet. Als vorteilhaft brauchbar hat

sich auch die Verbindung 1,7-Diaza-4,10,15-trioxabicyclo [5.5.5.] -heptadecan (Cryptand 1.1.1.) erwiesen. In einer weiteren vorteilhaften Ausbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden als Derivate des N-alkylierten 1,8-Diaminonaphthalins und des N-alkylierten 4,5-Diaminofluorens

35



40



solche verwendet, welche als Reste R CH_3 -oder CH_2CH_2 -Gruppen enthalten. Das Inkontaktbringen des Tritium enthaltenden, gasförmigen Hydrolyse-Produktes mit der protonierbaren Substanz kann in einer wäßrigen Lösung erfolgen. Vorteilhafterweise ist die wäßrige Lösung mit HTO angereichert und wird vor ihrer Anwendung durch Einleiten zu mindest eines Teils des T-enthaltenden, gasförmigen Hydrolyse-Produktes HCl/TCl bis auf $pH \geq 1$ angesäuert. Das Inkontaktbringen des Tritium enthaltenden, gasförmigen Hydrolyse-Produktes mit der protonierbaren Substanz kann aber auch in einem organischen Lösungsmittel erfolgen. Dann wird als organisches Lösungsmittel ein solches aus der Gruppe $CHCl_3$, CCl_4 , Cl_2CH_2 , $Cl_2CH-CHCl_2$, Toluol, Xylol, Benzol, Heptan, Dioxan und THF verwendet. Das Abtrennen des tritierten Ammonium-Salzes aus der Lösung kann durch a) Ausfällen und Abtrennen des Niederschlages, durch b) Auskristallisieren und Abtrennung der Kristalle, durch c) Gefriertrocknung oder durch d) Abdampfen des Lösungsmittels erfolgen und das verbleibende Filtrat aus a) oder die Mutterlauge aus b) oder c) für die Kontaktierungs-lösung wiederverwendet werden.

55

Die erfindungsgemäße Wirkung des Verfahrens kann verbessert werden, wenn die Tritiierung der protonierbaren Substanz in mehrmaligen Wiederholungen (Stufen) ausgeführt wird. Zum Ausfällen des tritierten Ammonium-Salzes werden vorteilhafterweise Fällungsmittel mit Anionen aus der Gruppe Pikrat, Perchlorat, Nitrat, Tetrajodobismutat, Hexafluoroantimonat und Tetrafluoroborat verwendet. Eine verbesserte Wirkung wird hierbei erzielt, wenn der wäßrigen, HTO-haltenden Lösung vor der Fällung des tritierten Ammonium-Salzes ein mit Wasser mischbares organisches Lösungsmittel aus der Gruppe Methanol, Ethanol, Isopropanol und 1,4-Dioxan zugesetzt wird. Wird das tritierte Ammonium-Salz durch Abdampfen abgetrennt, dann kann es von Vorteil sein, wenn nur ein Teil des Lösungsmittels abdestilliert wird in einer Menge bis die Sättigungskonzentration des Salzes in der Lösung überschritten ist und das Salz auskristallisiert. Im Falle einer wäßrigen Lösung des tritierten Ammonium-Salzes kann dann eine Verbesserung der Abtrennung erzielt werden, wenn vor dem Abdestillieren der Teilmenge Wasser ein organisches Lösungsmittel aus der Gruppe Methanol, Ethanol, Isopropanol und 1,4-Dioxan zugesetzt wird.

Als auslaugbeständige Verfestigungsmatrix, in die das tritierte Ammonium-Salz inkorporiert wird, werden hydraulische Zemente, polymer imprägnierter Zement (PIZ-Zement), makrodefektfreier Zement (MDF-Zement), Bitumen oder polymere Kunststoffe verwendet.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren brauchbaren protonierbaren und damit tritierbaren Substanzen müssen

- (1) protonierbar sein, wobei H^+/T^+ kovalent im Wertstoff gebunden wird;
- (2) polyfunktionsell sein: Die Polyfunktionalität ermöglicht die Bildung weitergehender, das kovalent gebundene Proton stabilisierender Bindungen, z.B. die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen;
- (3) über ein hohes Maß an Starrheit und Inflexibilität verfügen, damit der Austausch wirksam unterdrückt werden kann (die konformative Beweglichkeit muß sehr eingeschränkt sein);
- (4) darüber hinaus eine solche Struktur der Gesamtverbindung gewährleisten, daß nukleophile und elektrophile Angriffe durch Reaktanden von außen weitgehend ausgeschlossen sind. Um dies zu erreichen, müssen die protonierbaren Substanzen (da protonierte Verbindungen in der Regel sehr schnell austauschen), weitgehend käfigartig aufgebaut sein, so daß das im Hohlraum eingelagerte H^+/T^+ einem chemischen Zugriff von außen entzogen ist. Dies gelingt durch:
 - Käfigstrukturen mit starren lipophilen Ketten. Hierdurch wird verhindert, daß austauschfähige hydrophile Spezies in den Käfig eindringen.
 - Spezielle, nichtcyclische Verbindungen mit voluminösen und lipophilen Resten, die eine Abschirmung des fixierten H^+/T^+ ermöglichen.

Bei ihnen ist Tritium als Ammoniumsalz der konformativ schwerbeweglichen Substanz polyfunktionsell - (d.h. kovalent und in Wasserstoffbrückenbindungen) so zu anderen Brückengliedern im Molekül koordiniert und damit fixiert, daß selbst in Wasser niedrige Austauschraten gemessen werden. Die Salze sind also kinetisch und thermodynamisch stabil.

Zur Fixierung des Tritiums ist es erfindungsgemäß erforderlich, daß das Tritium kationisch vorgelegt und mit der protonierbaren Substanz in Kontakt gebracht wird.

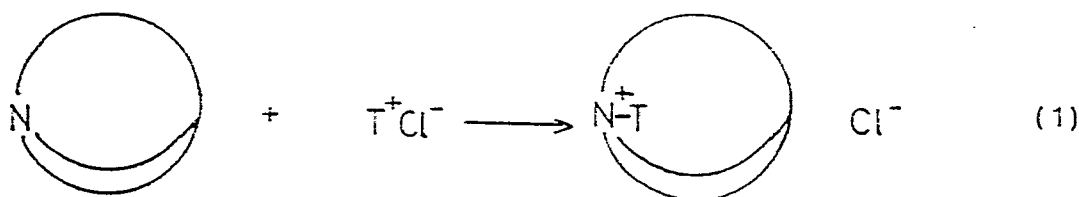
Dabei ist eine Acidität von mindestens 1 M ($pH \geq 1$) erforderlich. Die Einstellung des pH-Wertes erfolgt durch Ansäuern des angereicherten HTO (z.B. Einleiten von gasförmigem HCl/TCI gleicher spezifischer Aktivität), oder Auflösung von HCl/TCI in organischen Lösungsmitteln.

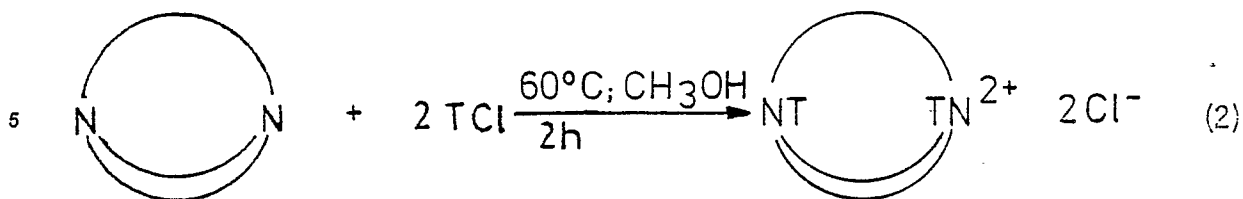
Für die protonierbaren Substanzen ist es charakteristisch, daß sie polycyclisch sind und die Brücken aus maximal 5 Gliedern bestehen. Sind mehr Glieder vorhanden, steigt die konformative Beweglichkeit und damit das Austauschvermögen, bis schließlich das Reaktionsverhalten normaler protonierter Amine erreicht wird.

Bei der Tritiierung reagiert die Substanz als Lewisbase mit dem kationischen Tritium zu einem Ammoniumsalz, wobei im Falle der bicyclischen Substanz je nach den gewählten Reaktionsbedingungen das Mono- oder Ditrितिierungsprodukt erhalten wird. Dies ist in den Gleichungen (1) und (2) zum Ausdruck gebracht.

50

55





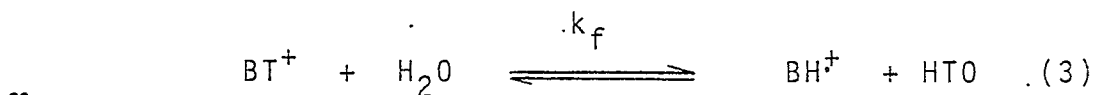
10 Während das Monotritiierungsprodukt bei Raumtemperatur entsteht, ist für die Bildung des Ditritiierungsproduktes die Siedehitze notwendig. Die Ditritiierung gestattet eine optimale Nutzung der protonierbaren Substanz.

Das Besondere an den verwendeten Substanzen ist, daß die Tritiumatome so in dem vom starren Gerüst gebildeten Hohlraum untergebracht werden, daß sie in den Wechselwirkungsbereich benachbarter Donatoren gelangen. Mit den Donatoren gehen sie zusätzlich zu der kovalenten N-T-Bindung intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ein. Nach der Einkapsulierung werden die Tritiumkationen durch die starren lipophilen Ketten abgeschirmt. Der normalerweise schnell ablaufende vollständige Austausch im wäßrigen Medium wird dadurch drastisch herabgesetzt. Es bestehen keine Angriffsmöglichkeiten für elektrophil bzw. nukleophil reagierende Agentien mehr. Man kann dann die tritierte Substanz direkt in Wasser bzw. Alkalien lösen, ohne daß es, wie Fig.1 zeigt, auch längerfristig zu einem nennenswerten Austausch kommt. Hierbei ist:

A_t = Tritiumaktivität in der wäßrigen Lösung

A_0 = Gesamtanfangsaktivität des Tritiums im Tritiierungsprodukt

20 Nach einem Jahr liegt die in das als Lösungsmittel verwandte Wasser übergetretene Aktivität deutlich unter 1 %. Das Ergebnis ist eine drastische Erniedrigung der Tendenz zum Austausch von Protonen und zur Neutralisation gemäß:



B = protonierbare Substanz.

35 Der Austauschprozeß gemäß (3) unterscheidet sich von der Neutralisation (4) dadurch, daß im Reaktionsprodukt des Austauschvorganges die Substanz nach wie vor protoniert ist. Nur das Tritium ist ausgetauscht (remobilisiert) worden. Tabelle 1 beschreibt exemplarisch die für die Tritiierungsprodukte des Cryptanden 1.1.1. ermittelten Austauschraten, sowohl in Basen als auch in Säuren.

40

45

50

55

Tabelle 1: Austauschverhalten der Tritiierungsprodukte des
Cryptanden 1.1.1. bei Raumtemperatur

$[1.1.1.-T]^+Cl^-$ = Monotritiierungsprodukt

$[T-1.1.1.-T]^{2+}2Cl^-$ = Dinitritiierungsprodukt

Fixierungsprodukt	Lösungsmittel	Filtrat	Rückstand(%)
$[1.1.1.-T]^+Cl^-$	H ₂ O	35 ± 2	65 ± 3
	NaCl _{ges}	16,19 ± 2,2	83 ± 3,8
	Quinäre Lsg.	11,46 ± 1,6	88,5 ± 2,5
	1 N HCl	9,95 ± 2	93,6 ± 4,1
	0,1 N HCl	9,51 ± 3	88,7 ± 5,6
	0,01 N HCl	9,04 ± 2	90,83 ± 4,3
	1 N KOH	19,5 ± 2,5	75,6 ± 5
	0,1 N KOH	15,18 ± 2	83,79 ± 2,4
	0,01 N KOH	9,08 ± 3,6	90,93 ± 4,8
$[T-1.1.1.-T]^{2+}2Cl^-$	H ₂ O	0,19 ± 0,11	97,84 ± 4
	NaCl _{ges}	0,63 ± 0,1	94,9 ± 4
	Quinäre Lsg	2,3 ± 1,5	97,69 ± 5,4
	1 N HCl	2,1 ± 1,0	99,48 ± 4,4
	0,1 N HCl	0,24 ± 0,1	98,7 ± 5,0
	0,01 N HCl	0,31 ± 0,1	101,03 ± 5,1
	1 N KOH	2,1 ± 1,33	97,85 ± 5,0
	0,1 N KOH	3,65 ± 3	93,5 ± 5,5
	0,01 N KOH	4,6 ± 1,5	98,3 ± 7,0

Auch die Geschwindigkeitskonstanten k_f der Neutralisation der protonierten Substanzen sind gegenüber sterisch ungehinderten Aminen wie z.B. Triethylamin sehr niedrig. Tabelle 2 zeigt k_f für ausgewählte Substanzen.

Tabelle 2: k_f für ausgewählte protonierbare SubstanzenLösungsmittel = H_2O

T = 298 K

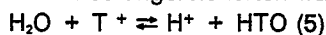
5

10	Substanz	$k_f (1 \text{ Mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$
15	Triethylamin	$2,0 + 0,01 \cdot 10^{10}$
	Cryptand 1.1.1.	
	(Monoprotoniert)	$0,4 + 0,005 \cdot 10^3$
20	1,3-Bis(dimethyl- amino)naphthalin	$1,9 + 0,04 \cdot 10^5$
	1,6-Diazabicyclo-	
25	(4.4.4.)tetra-decan	$1,1 + 0,05 \cdot 10^2$

30 Zur Voranreicherung von HTO in einer wäßrigen Lösung aus einer Kernbrennstoff-Wiederaufarbeitungsanlage dient am besten die Recyclisierung. Höhere Anreicherungs-faktoren können durch folgende Prozesse erzielt werden:

- Chemischer Austausch zwischen Wasserstoff und Wasser
- Wasserrektifikation
- Tieftemperaturrektifikation von Wasserstoff
- Chemische Austauschprozesse unter Nutzung von Isotopeneffekten bei Protonierungsreaktionen

35 Im so angereicherten wäßrigen HTO liegt aber das Verhältnis H^+/T^+ gemäß



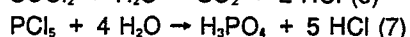
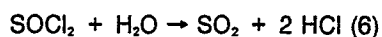
weit auf der Seite des inaktiven Protons. Bei der Fixierung und Abtrennung des Tritiumanteils mit der protonierbaren Substanz werden daher gleichzeitig viele Protonen mitabgetrennt. Dieses grundsätzliche Problem gilt es zu optimieren. Zunächst einmal gilt:

40 Um die Substanz besser ausnutzen zu können, muß die Abtrennung mehrstufig erfolgen.

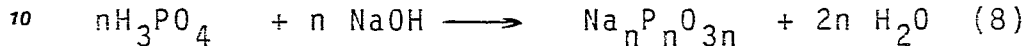
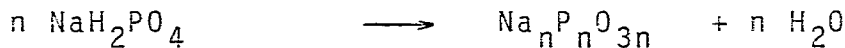
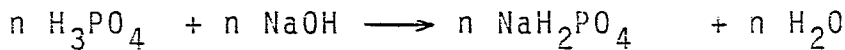
Dabei kommt es in jeder Stufe darauf an, die Substanz mit dem kationischen Tritium in Kontakt zu bringen und die erforderliche Acidität einzustellen. Hierbei darf aber keine wäßrige oder sonstwie protonenhaltige Säure angewendet werden, da sonst das H/T-Verhältnis noch mehr zuungunsten des Tritiums verschoben wird. Gasförmiges TCl der vorgegebenen spezifischen Aktivität ist die Verbindung der Wahl.

45 Aus den angereicherten HTO wird das TCl durch Reaktion von HTO mit anorganischen Nichtmetall-Chloriden bzw. Säurechloriden gewonnen. Geeignete Verbindungen sind $SOCl_2$; SO_2Cl_2 ; PCl_3 ; PCl_5 ; $POCl_3$; $C_2O_2Cl_2$

50 Reaktionsbeispiele:



55 HCl läßt sich vom SO_2 durch Ausfrieren trennen. Die in der Phosphorsäure gebundenen aktiven Wasserstoffe lassen sich rückführen, indem die H_3PO_4 unter Bildung kondensierter Phosphate entwässert wird.



Die Tritiierung selbst kann entweder im organischen Lösungsmittel oder in wäßrigem Medium gleicher spez. Aktivität durchgeführt werden.

Im ersten Fall, der besonders vorteilhaften Ausbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens, wird TCI direkt in eine Lösung der protonierbaren Substanz in einem organischen Lösungsmittel eingeleitet. Das Tritiierungsprodukt fällt in Form des Ammoniumchlorids der Substanz als Niederschlag aus und wird nach üblichen Verfahren abgetrennt. Die Mutterlauge kann nach erneuter Zufuhr von protonierbarer Substanz für die nächsten Schritte eingesetzt werden.

Im zweiten Fall wird das angereicherte HTO mit gasförmigem TCI bis zu der gewünschten Acidität unter Beibehaltung des ursprünglichen Anreicherungsgrades angesäuert. Eine Acidität von mindestens 1 M ist erforderlich. Nach der Tritiierung kann das Produkt durch Fällung, Auskristallisierung, Abdampfung oder Gefriertrocknung isoliert werden. Das Filtrat bzw. die Mutterlauge wird nach Aciditätsneueinstellung wieder eingesetzt.

Bei derartigen Arbeiten in wäßrigem Milieu werden, um eine optimale Ausnutzung der Substanz zu erreichen, pro Stufe nur 90 % der stöchiometrisch notwendigen Menge der Substanz eingesetzt. Wegen der unglücklichen Lage des Gleichgewichts (5) steigt der Bedarf an der Substanz.

Figur 2 beschreibt für den bicyclischen Aminopolyether 1.1.1. die Verhältnisse bei der mehrstufigen Reaktionsführung mit zwischenzeitlicher Neueinstellung der Acidität auf 1 M bzw. 10 Mol. In einem Beispiel wird ein von größeren Aminopolyethern bekannter Isotopieeffekt (IE) von 2 berücksichtigt.

Die Kalkulation gilt für 6 m³ HTO-Lösung mit einer Aktivität von 100 kCi (3,7 · 10¹⁵Bq) Tritium. Bei einer Acidität von 1 M sind darin enthalten

HTO : 3,46 Mol H₂O : 330000 Mol

T⁺ : 0,032 Mol H⁺ : 6000 Mol

0,91 % des Tritiums liegen als T⁺, der Rest als HTO vor. Ohne Berücksichtigung eines Isotopieeffektes können diese nur zusammen mit 600 Mol H⁺ unter Einsatz von 3000 Mol der protonierten Substanz (bei Diprotonierung) abgetrennt werden.

Bei einer Voranreicherung um den Faktor 10000 verringert sich das Volumen des HTO auf 60 l mit einer Aktivität von 100 kCi (3,7 · 10¹⁵Bq) Tritium. Bei einer Acidität von 1 M sind darin 59,968 Mol H⁺ und 0,032 Mol T⁺ enthalten, so daß 30 Mol der protonierbaren Substanz benötigt werden, um alle kationischen Wasserstoffe zu trennen. Bei 90%iger Zugabe der Substanz benötigt man 27 Mol pro Stufe.

Für die 10 M Lösung liegt der Bedarf bei 66 kg. Aus der Kurve geht hervor, daß bei der höheren Acidität 10 bis 15 Stufen erforderlich werden, während bei der 1 M Lösung fast 100 Stufen notwendig sind. Außerdem macht die Kurve deutlich, daß

1) beim Auftreten eines Isotopieeffektes, was bei der Protonierung der Substanzen beobachtet wird, die Zahl der Stufen entsprechend abnimmt,

2) bei noch höheren Anreicherungen die benötigte Substanzmenge kleiner wird. Allerdings nimmt die radiolytische Belastung der Substanz und des Wassers drastisch zu. Bei einem G-Wert für die Radiolyse von H₂O von G_(H₂) = 0,9 ist die wäßrige HTO-Lösung maximal bis zu einer spezifischen Aktivität von 32 kCi/l radiolytisch stabil. Eine wesentliche Steigerung der Anreicherung über den Faktor 10 000 ist daher ohne Zersetzung des HTO nicht möglich.

Nach der Fixierung ist der nächste Schritt im Verfahren die Isolierung des protonierten Salzes. Die Abtrennung des T enthaltenden Salzes kann durch Fällung, Eindampfen, Kristallisation oder Gefriertrocknung erfolgen.

Die Fällung des Salzes aus der Reaktionslösung wird erreicht mit Hilfe von Verbindungen, deren Anionen jeweils mit der Substanz schwerlösliche Salze bzw. Verbindungen bilden. Insbesondere sind dies Stoffe, die "weiche" Anionen im Sinne des HSAB-Prinzips (= Hard und Soft Acids and Bases; nach R. G. Pearson: J. Am. Chem. Soc. 85 (1963), S.3533 -3539) enthalten und mit dem "weichen" Ammoniumsalz der protonierbaren Substanz schwerlösliche Verbindungen bilden. Diese werden bei Arbeiten in organischer Lösung dieser vor TCI-Einleitung zugesetzt. In wäßriger Lösung werden sie nach der TCI-Einleitung zugesetzt.

Als Fällungssubstanzen kommen Verbindungen in Frage, die z.B. folgende Anionen enthalten:

- Pikrat
- 10 Perchlorat
- Nitrat
- Tetraiodobismutat
- Hexafluoroantimonat
- Tetrafluoroborat.
- 15 Beim Arbeiten in wäßrigem HTO kann die Fällungsreaktion sowohl in der wäßrigen Phase als auch nach Zugabe eines organischen Lösungsmittel in der organischen Phase erfolgen. Der entstehende Niederschlag wird auf die übliche Weise von der Lösung abgetrennt und die Lösung für die nächste Protonierung vorbereitet. Im Falle der Zugabe eines organischen Lösungsmittels soll darauf geachtet werden, daß dieses mit Wasser hinreichend mischbar ist.
- 20 Die Abtrennung des Tritium enthaltenden Salzes durch Eindampfen der Reaktionslösung ist eine Variante, die Fremdionenzusatz vermeidet. Dabei wird die Lösung nur zum Teil abdestilliert und das Lösungsmittel aufgefangen. Dadurch wird erreicht, daß die Lösung konzentrierter wird und das Salz auskristallisiert. Beim Arbeiten in wäßrigem Medium ist auch hier der Zusatz organischer Lösungsmittel vorteilhaft, da sie die Arbeitstemperatur herabsetzen und Energie sparen helfen.
- 25 Die Abtrennung und Trocknung des Salzes erfolgt auf die übliche Weise. Danach werden das Destillat und die Mutterlauge vereinigt und für die nächste Stufe bereitgestellt.
- Ein drittes Trennverfahren besteht darin, daß man das Salz durch Gefriertrocknung der Lösung isoliert. Insbesondere beim Arbeiten mit höherer Acidität oder beim Einsatz von sauerstoffreichen Anionen zur Fällung (hier: Perchlorat, Pikrat, Nitrat), wenn gleichzeitig die Notwendigkeit des Aufkonzentrierens besteht, ist diese Verfahrensvariante dem Abdampfen vorzuziehen.
- 30 Der letzte Schritt im erfindungsgemäßen Verfahren sieht die Verfestigung des Tritiumfixierungsproduktes vor. Dies geschieht durch Einbinden in geeignete Matrices, die dem Salz die notwendige Form und mechanische Stabilität für die Unterbringung in einer Endlagerungsstätte verleihen.
- Bei der Wahl der Matrix ist darauf zu achten, daß diese eine zusätzliche Schutzbarriere für Tritium darstellt. Weiterhin muß sie wirtschaftlichen, sicherheitstechnischen und verfahrenstechnischen Anforderungen gerecht sein.
- 35 Geeignete Substanzen für die Konditionierung der Tritiumfixierungsprodukte finden sich in den Gruppen
- Portland-Zemente
- PZ 45F; PZ 55 F; EPZ 35 F; PZ 35 F; PZ 351/NW/HS
- 40 Puzzolanzemente
- TR 35 L
- Tonerdeschmelzzemente
- Polymer imprägnierter Zement (PIZ)
- Makrodefektfreier Zement (MDF-Zement)
- 45 Bitumen
- Polymere
- Polystyrol
- Polyolefine
- Polyacrylnitril (als Emulsion)
- 50 Beim Einsatz der Zemente genügen Wasser/Zement-Verhältnisse (W/Z) von 0,25 bis 0,5

$$\frac{W}{Z} = \frac{\text{Gewicht von Anmachwasser}}{\text{Gewicht von Zement}}$$

5

und Salz/Zement-Verhältnisse (S/Z) von ca. 20 %.

10

$$\frac{S}{Z} = \frac{\text{Gewicht von Salz} \times 100}{\text{Gewicht von Zement}} \%$$

Bei niedrigem W/Z ist es vorteilhaft, einen Zementverflüssiger zu benutzen. Ein Verflüssiger ist eine oberflächenaktive Substanz, die dem Zementprodukt gute Fließeigenschaften verleiht, ohne die Wirkung

15

des Fixierungsproduktes zu beeinträchtigen. Geeignete Substanzen in dieser Hinsicht sind z.B.:

-Natrium- bzw. Calciumsalze von Kondensationsprodukten des Formaldehyds und der Naphthalinsulfonsäure (Mittelmolekulargewicht) (bis 3 % des Zementgewichtes)

-Kondensationsprodukte des Formaldehyds mit Melamin (3 % des Zementgewichtes ergeben eine Wassereinsparung von 20 -30 %).

20

-Calciumsalz des Ligninsulfats (0,2 % des Zementgewichtes ergeben 5 -10 % Wassereinsparung).

Für die Herstellung der Zementprodukte können auch Zusätze von Füllstoffen verwendet werden. Dafür geeignete Substanzen sind z.B.:

-Sand

-Quarzsand

25

-Vermiculit

-Natürliche Bentonite (wie z. B. Bentonit M und Bentonit B)

Sie werden als Zementmischung bereitgestellt.

Normal hergestellte Zementprodukte sind porös und bieten der Auslauglösung wenig Widerstand. Für die Herabsetzung der Porosität, d.h. um das Zementprodukt kompakter zu machen, ist ein Zusatz von Hilfsstoffen notwendig. Sie müssen schwerlöslich, hydrophobierend und möglichst quellend sein, um die Poren zu verdichten. Es eignen sich dazu Silane, Silicone, Silicate und Phosphate. Bei der Anwendung des Na_2HPO_4 beispielsweise entsteht durch Reaktion mit dem Zementhydrolyseprodukt $\text{Ca}(\text{OH})_2$ das schwerlösliche $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ direkt in den Poren.

30



35

Um diesen Effekt zu nutzen, ist die Verwendung von phosphorhaltigen Chloriden zur Herstellung von TiCl_4 besonders günstig. Man vereinigt dann das hydrolytisch entstandene Phosphat mit dem T-haltigen Salz und unterzieht das Gemisch der Zementierung.

Die Konditionierung in Zement geschieht, indem eine auf der Basis des W/Z berechnete Menge Anmachwasser bereitgestellt wird. Das Salz wird in Wasser gelöst oder suspendiert und die Zement-Zuschlag-Mischung in die Lösung zügig eingebracht.

40

Bei Anwendung von Verflüssigern sind diese vor dem Zementgemisch in die Lösung einzutragen. Auch Verdichtungs-substanzen sind in dem Anmachwasser zu lösen oder zu suspendieren, ehe der Zement eingebracht wird.

Die Bituminierung wird mit trockenem Salz durchgeführt. Das Bitumen wird dabei auf Temperaturen bis 180°C zur Dünnpflüssigkeit erhitzt. Dann wird das pulverförmige tritiumhaltige Salz, nach Bedarf mit anderen Füllstoffen vermischt, eingebracht. Das heiße Bitumen ist rasch abgekühlt.

45

Zur Durchführung der Inkorporierung des Salzes in polymerem Kunststoff wird das Salz in dem geeigneten Lösungsmittel suspendiert, in dem die Polymerisations-Reaktion stattfinden soll.

Für Polystyrol und die Polyolefine sind geeignet:

50

Benzol; Toluol; Xylol

Pentan; Hexan; Heptan; Octan

Cumol

Bei Polyacrylnitril eignet sich Wasser in Gegenwart von Detergentien als Lösungsmittel.

In allen Fällen wird nach Zusatz des entsprechenden Katalysators bzw. Initiators und bei Temperaturen um 60°C das Monomere eingeleitet bzw. hinzugefügt. Es muß darauf geachtet werden, daß das Verfestigungsprodukt aus der Reaktionslösung gut isolierbar ist.

55

Im folgenden wird die Erfindung anhand der Beschreibung einiger Durchführungsbeispiele näher erläutert. Die Erfindung ist jedoch nicht auf diese Beispiele beschränkt.

Zu Herstellung des HCl/TCI-Gases aus dem angereicherten HTO und einem Säurechlorid für die Aciditätseinstellung bedient man sich einer Anordnung gemäß Figur 3.

- Man läßt das HTO (1) tropfenweise auf das Säurechlorid (2) einwirken. Der Reaktionskolben (3) ist auf 40 -60°C temperiert, damit TCl/HCl (4) auch vollständig abgetrieben wird. Durch Zwischenschalten einer
- 5 Kühlfalle (5) (Kältemischung: gemahlenes Eis und NaCl 3:1) wird dafür gesorgt, daß nicht umgesetztes HTO und andere Verunreinigungen ausgefroren werden. Danach wird das Gas (4) solange in das HTO bzw. organische Lösungsmittel enthaltende Reaktionsgefäß (6) eingeleitet, bis die gewünschte Menge TCl/HCl adsorbiert ist.

10

Beispiel 1

Fixierung des T⁺ in bicyclischen Diaminen und Verfestigung in Zement

- 15 Angereichertes HTO (spez. Akt. $5,33 \times 10^{11}$ Bq/Mol) (14,4 Ci/Mol) wird langsam zu auf 50°C erwärmtem, frisch destillierten SOCl₂ zugetropft. Die Reaktionsprodukte werden durch eine Kühlfalle (Kältemischung: gemahlenes Eis und NaCl 3:1) geleitet, in der unreaktiertes SOCl₂, HTO sowie das Produkt SO₂ ausgefroren werden.

- 20 1 mMol der Substanz (7) (hier: 200 mg des 1,6 -Diazabicyclo[4.4.4] tetradecan) werden in Toluol (10 ml) gelöst. 2,49 mg (mMol) Natriumpikrat werden in die Lösung suspendiert und das HCl/TCI-Gas solange eingeleitet, bis 100 mg absorbiert sind. Anschließend wird das Gemisch für 2 h auf 60°C erhitzt und das ausfallende NaCl in der Hitze abfiltriert. Beim Erkalten kristallisiert das T enthaltende Salz aus und wird auf die übliche Weise durch Filtration oder Zentrifugation getrennt. Nach Zufuhr von Substanz kann die Mutterlauge wieder eingesetzt werden.

- 25 Das isolierte Salz hat eine spezifische Aktivität von $4,4 \times 10^{11}$ Bq/Mol (11,9 Ci/Mol). Die radiochemische Ausbeute beträgt 23,8 %.

- Zur Konditionierung des Fixierungsproduktes werden 310 g Wasser bereitgestellt. 910 g eines Gemisches aus 5 Teilen Traßzement (TR35L) und 1 Teil Vermiculit (perliert) werden vorbereitet. Dann wird mit wenigen KOH das Wasser alkalisch (pH=9) gemacht und 240 mg des Salzes werden eingetragen. Danach
- 30 werden 2 g (entsprechend 0,15 %) des käuflichen Verflüssigers BV 4 (eines modifizierten Calciumligninsulfats) und das Zementgemisch schnell eingerührt. Anschließend wird der Zementbrei auf 100 ml-Plastikgefäße verteilt und auf einer Rüttelmaschine entlüftet. Die Abbindungsbedingungen entsprechen denen der IAEA-Methode. Die ermittelten Auslaugungen der abgeordneten Zemente sind in allen Auslaugmedien sehr niedrig und liegen nach einem Jahr unter 0,5 %.

35

Beispiel 2

Fixierung durch Ditrifizierung des Cryptanden 1.1.1. und Zementierung mit Portlandzement

40

- Durch Zutropfen von angereichertem HTO (spez. Akt. $5,33 \times 10^{11}$ Bq/Mol) (14,4 Ci/Mol) auf PCl₃ wird HCl/TCI gleicher Aktivität erzeugt. In 5 ml des angereicherten HTO wird das HCl/TCI-Gas solange eingeleitet, bis 600 mg absorbiert sind. Die erhaltene Säure ist 3 N stark und enthält 0,28 Mol H₂O und 0,0003 Mol HTO bzw. 15 mMol H⁺ und 7,5 μMol T⁺. Da nur ca. 0,9 % des Tritiums als T⁺ vorliegen,
- 45 müssen mindestens 10 Stufen durchschritten werden, um alles Tritium abzutrennen. In jeder Stufe wird die Reaktionslösung durch Einleitung von HCl/TCI-Gas auf 3 N gebracht. 6,8 mMol (1,8 g) des Cryptanden werden in die Lösung gegeben und auf 80°C erhitzt. Nach 2 h wird die Lösung eingedampft und das Destillat wieder eingesetzt. Die spez. Aktivität des Tritifizierungsproduktes beträgt $1,33 \times 10^9$ Bq/Mol und die radiochemische Ausbeute ca. 10 %.

50

Für die Zementierung werden 250 ml H₂O in einer Glasschale vorbereitet.

- 300 mg des T enthaltenden Salzes werden in Wasser gelöst. Mit 100 μl einer gesättigten KOH-Lösung wird die Lösung auf pH 9 gebracht. Anschließend werden 30 g eines käuflichen Zementverflüssigers BV 1 - (Natriumsalz des Kondensationsproduktes aus Formaldehyd und Naphthalinsulfonsäure) hinzugefügt und 1000 g eines Gemisches aus PZ 45 F und Bentonit M (10:1) schnell eingerührt. Anschließend wird der
- 55 Zementbrei in zylindrische Plastikgefäße mit Deckel (Durchmesser und Höhe ca. 5 cm) verteilt (je ca. 200 g), mit dem Spatel geglättet und auf einer Rüttelmaschine entlüftet. Danach werden die Plastikgefäße in einem Wasserbad aufgestellt und mit einer wasserfesten Folie zugedeckt. Die Abbindezeit beträgt 28 Tage.

Die Bestimmung der Auslaugbeständigkeit erfolgt durch Auslaugung nach den Richtlinien der IAEA-Standardmethode mit dem Unterschied, daß als Auslaugmedium zusätzlich gesättigte NaCl-Lösung herangezogen wird. Die Auslaugergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Die prozentuale Auslaugung sowohl in H₂O als auch in NaCl-Lösung sind sehr niedrig und liegen nach einem Jahr weit unter 1 % der eingesetzten Aktivität.

Tabelle 3: Auslaugverhältnisse beim Zementprodukt
(PZ 45 F, W/Z = 0,25, S/Z = 0,03 %)

Auslaugzeit (Wochen)	Auslaugung (%)	
	Wasser	NaCl _{ges}
1	0,04	0,07
2	0,07	0,09
3	0,08	0,11
6	0,12	0,18
12	0,26	0,24
25	0,29	0,29
52	0,31	0,32

Beispiel 3

Fixierung durch Tritiierung des 1,8-Bis(dialkylamino)-naphthalins und Verfestigung in Bitumen

Durch Zutropfen von angereichertem HTO ($5,33 \times 10^{11}$ Bq/Mol) ($14,4$ Ci/Mol) in destilliertes PCl₅ wird, wie beschrieben HCl/TCI erzeugt. Das Gas wird in 5 ml CHCl₃-Lösung, die 208 mg (1 mMol) 1,8-Bis-(dimethylamino)naphthalin enthalten, eingeleitet. Insgesamt werden ca. 70 mg aufgenommen. Das Protonierungsprodukt fällt aus und nach 1 h wird abfiltriert. Zur vollständigen Trennung wird die Mutterlauge noch eingedampft. Die spezifische Aktivität beträgt $1,8 \times 10^{11}$ Bq/Mol. Die radiochemische Ausbeute beträgt 17,61 %. Bei der Beschreibung der Konditionierung wird das Beispiel der Bituminierung aufgeführt. Dazu werden zuerst 450 g des Bitumens (Typ B85/25, Dichte = 1,015 g/cm³, Flammpunkt = 278°C, Erweichungstemperatur = 84,5°C) bei 180°C geschmolzen und auf vorerwärmte Glasbecher von je 100 ml Fassung verteilt. In jeden Becher werden 200 mg des trockenen und feinpulverisierten T enthaltenden Salzes eingerührt und gut bei 180°C vermischt. Anschließend werden die Becher mit Wasser und dann mit Eis/Wasser Mischung gekühlt.

Die nach dem IAEA-Standard-Test ermittelten Auslaugraten R_L in H₂O und die prozentualen Auslaugungen sind in Tabelle 4 zusammengefaßt. R_L ist definiert durch

$$R_L = \frac{A_t/A_0}{(F/V)t_n} \quad (10)$$

wobei A_t und A_0 die Aktivitäten zur Zeit t_n und t_0 bedeuten. F und V sind die auszulaugende Fläche bzw. das Volumen der Auslauglösung.

Das Ausmaß der Auslagung zeigt, wie fest das H^+/T^+ fixiert ist. In diesem Salz ist das H^+/T^+ kovalent an einem Stickstoffatom gebunden und durch H-Brücken zum zweiten N-Atom fixiert. Das $N^+-H\dots N$ liegt in der Ebene des aromatischen Ringes. Senkrecht dazu ragen die vier lipophilen und voluminösen Alkylgruppen, wobei sich auf jeder Seite zwei solche Gruppen befinden. Durch diese Struktur wird das fixierte H^+/T^+ vor externen Angriffen geschützt.

Tabelle 4: Auslaugverhältnisse bei Bitumen
(B85/25 Salzanteil = 0,2 % H_2O)

Auslaugzeit (Wochen)	R_L (cm/d)	Auslaugung (%)
1	1,2 10^{-4}	0,01
2	0,9 10^{-4}	0,02
3	6,0 10^{-5}	0,02
6	1,0 10^{-5}	0,06
12	0,5 10^{-5}	0,11
25	1,2 10^{-6}	0,36
54	1,0 10^{-7}	0,54

Beispiel 4

Fixierung im Cryptand 1.1.1. und Verfestigung in Polymeren

1 mMol (244 mg) des Cryptanden 1.1.1. werden in 10 ml wasserfreiem n-Heptan gelöst. Die Lösung wird in der Kälte gerührt und dabei ein aus dem angereicherten HTO ($5,33 \times 10^{11}$ Bq/Mol) durch Reaktion mit $POCl_3$ entstandenes HCl/TCI -Gas gleicher spez. Aktivität eingeleitet. Nachdem 100 mg absorbiert worden sind, wird die Lösung auf $60^\circ C$ erhitzt. Nach 2 h wird das ausgefallene Salz abfiltriert. Die Mutterlauge wird eingeeengt und die Salze vereinigt. Das Destillat wird wieder eingesetzt. Das Produkt enthält eine spez. Aktivität von $2,24 \times 10^{11}$ Bq/Mol. Die radiochemische Ausbeute beträgt 24,26 %. In einem Dreihalskolben mit Kühler werden 2 g über Schwefel frisch destilliertes Styrol in 100 ml wasserfreiem unpolarem organischem Lösungsmittel (Benzol) gelöst.

350 ml (1 mMol) des Salzes werden in die Lösung suspendiert und 50 mg Radikalbildner (hier Benzoylperoxid) zugesetzt und 2 h auf $80^\circ C$ erwärmt. Dann werden 10 ml Methanol zugesetzt, um die Reaktion zu quentchen. Der Feststoff wird abfiltriert und mit je 10 ml Methanol zweimal gewaschen und an der Luft getrocknet. Die nach dem IAEA-Standard-Test für das Polystyrolverfestigungsprodukt ermittelten Auslaugungen sind in den verwendeten Auslaugmedien sehr niedrig und liegen nach einem Jahr unter 1 %. Die Auslaugrate ist $1,8 \cdot 10^{-5}$ cm/d nach 30 Wochen (Tabelle 5).

Tabelle 5: Auslaugverhältnis bei Polystyrol
(Salzanteil 20 %)

5

	Auslaugzeit	R^L	
	(Wochen)	(cm/d)	
10			
	1	1,2	10^{-3}
15	2	8,3	10^{-4}
	3	2,6	10^{-4}
	6	2,6	10^{-4}
20	12	1,5	10^{-4}
	30	1,8	10^{-5}

Beispiel 5

25

Fixierung in Cryptand 1.1.1. und Verfestigung in Zement

30

Durch Zutropfen von HTO (spez. Aktivität $5,33 \times 10^{11}$ Bq/Mol) ($14,4$ Ci/Mol) in frisch destilliertes PCl_5 wird HCl/TCI gleicher spez. Aktivität erzeugt. Das Gas wird in 5 ml Xylol-Lösung, die 244 mg (1 mMol) Cryptand 1.1.1. enthält, eingeleitet. Es werden insgesamt ca. 70 mg HCl/TCI aufgenommen.

Anschließend wird die Lösung auf 60°C erhitzt. Nach 2 h wird das ausfallende Salz abfiltriert, die Mutterlauge wird eingeeengt und die Salze vereinigt. Das Destillat wird wieder eingesetzt. Das Produkt enthält eine spez. Aktivität von $2,69 \times 10^{11}$ Bq/Mol ($7,3$ Ci/Mol). Die radiochemische Ausbeute beträgt 26,31 %.

35

7 g der bei der HCl/TCI-Herstellung entstehenden H_3PO_4 werden mit NaOH (2 Äquivalente) neutralisiert und anschließend auf 400 ml mit dest. H_2O aufgefüllt. 300 mg des T enthaltenden Salzes werden in die Lösung eingetragen und mit 100 μl einer gesättigten NaOH-Lösung auf pH=9 gebracht. Anschließend werden 1000 g Portlandzement PZ 45 F schnell eingerührt und, wie schon in Beispiel 2 beschrieben, behandelt.

40

Die Auslaugergebnisse, speziell bei erhöhter Temperatur (80°C) zeigen, daß durch die Verdichtungswirkung des Phosphats die bei erhöhter Temperatur bemerkbare Auslaugung der intakten Käfig-Struktur des Salzes zurückgegangen ist (Tabelle 6).

Wahrscheinlich wird die der Verdichtung zugrundeliegende Reaktion, nämlich die Bildung von $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (siehe Gleichung (9)) in der Hitze besonders begünstigt.

45

50

55

Tabelle 6: Auslaugergebnisse bei Portlandzement

T = 80°C

LM = H₂O

Auslaugzeit (Wochen)	R _L ohne Verdichtungs- mittel (cm/d)		R _L mit Verdichtungs- mittel (cm/d)	
1	7,1	10 ⁻²	6,2	10 ⁻²
2	5,1	10 ⁻²	3,1	10 ⁻²
3	3,0	10 ⁻²	1,1	10 ⁻²
6	5,2	10 ⁻³	2,5	10 ⁻³
12	1,3	10 ⁻³	9,0	10 ⁻⁴
25	0,5	10 ⁻³	2,7	10 ⁻⁴
54	2,3	10 ⁻⁴	6,5	10 ⁻⁵

Beispiel 6

30 Fixierung durch Tritiierung des 4,5-Bis(diethylamino)fluorens und Verfestigung in Portland-Zement

Angereichertes HTO (spez. Akt. 5,33¹¹Bq/Mol (14.4 Ci/Mol) wird langsam zu auf 50° C erwärmtem, frisch destilliertem SOCl₂ zugetropft. Die Reaktionsprodukte werden durch eine Kühlfalle (Kältemischung: gemahlenes Eis und NaCl 3:1) geleitet, in der unreaktiertes SOCl₂, HTO sowie Produkt SO₂ ausgefroren werden. 1 mMol (ca. 320 mg) des 4,5-Bis(diethylamino)fluorens werden in 10 ml CHCl₃ gelöst und HCl/TCI-Gas solange eingeleitet, bis 100 mg absorbiert sind. Anschließend wird das Gemisch für 2 Stunden auf ca. 50° C erhitzt. Beim Erkalten kristallisiert T-enthaltendes Salz aus und wird auf die übliche Weise durch Filtration oder Zentrifugation getrennt.

Die spez. Aktivität des Tritierungsproduktes beträgt 4.4 10¹¹Bq/Mol (11.9 Ci/Mol) mit einer radioaktiven Ausbeute von 22.9 %.

300 mg des T enthaltenden Salzes werden in 250 ml Wasser gelöst. Mit ca. 100 µl einer gesättigten KOH-Lösung wird die Lösung auf pH 9 gebracht. Anschließend werden 1000 g Portland-Zement PZ 55F eingerührt und wie in Beispiel 2 beschrieben behandelt.

Die Auslaugbeständigkeit wurde unter Zuhilfenahme der IAEA-Methode bestimmt. Außer destilliertem Wasser wurde auch NaCl_{ges} verwendet. Die Auslaugergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengefaßt. Die Auslaugraten sind nach einem Jahr sehr niedrig. Die Werte entsprechen einer prozentualen Auslaugung von < 1 %.

Tabelle 7: Auslaugverhältnisse beim Zementprodukt
(PZ 55 F, W/Z=0,25 S/Z=0,03 %)

5

Auslaugung (%)		
Auslaugzeit (Wochen)	Wasser	NaCl
1	0,03	0,04
2	0,07	0,07
3	0,08	0,09
6	0,11	0,17
12	0,24	0,27
25	0,29	0,30
54	0,32	0,33

25

Bezugszeichenliste:

Figur 1: Austausch von an den Cryptanden 1.1.1. gebundenem
T⁺ in wäßriger Lösung

A = Austausch in destilliertem Wasser

30

B = Austausch in 0,1 N KOH

Figur 2: Tritiumabtrennung als T⁺ aus 1 N Säure durch stufenweise Zugabe von protonierbarer
Substanz

C = aus 1 N HCl ohne Berücksichtigung des I.E.

D = aus 1 N HCl mit Berücksichtigung des I.E. = 2

35

E = aus 10 N HCl ohne Berücksichtigung des I.E.

F = aus 10 N HCl mit Berücksichtigung des I.E. = 2

Figur 3: Anordnung zur Herstellung von gasförmigem TCl/HCl aus angereichertem HTO und einem
Säurechlorid

40

1: angereichertes HTO

2: Säurechlorid

3: Reaktionskolben

4: TCl/HCl-Gas

5: Kühlfalle mit Kältemischung

45

6: Reaktionsgefäß mit HTO oder organischem Lösungsmittel

7: protonierbare Substanz

8: Abgas

9: Thermostat

10: Sicherheitsventil in der TCl/HCl-Leitung

50

11: Magnetrührer

12: Magnetstäbchen

Ansprüche

55

1. Verfahren zum Verfestigen von Tritium aus HTO-haltigen Flüssigkeiten, bei welchem nach Anreicherung des HTO in der Flüssigkeit diese zumindest zum Teil in ein Tritium enthaltendes Gas überführt wird, dadurch gekennzeichnet, daß

a) die HTO-enhaltende Flüssigkeit mit einer hydrolysierbaren Substanz in Kontakt gebracht wird, wonach eines der beiden Hydrolyse-Produkte, das Tritium enthält, in gasförmigem Zustand anfällt und vom anderen Hydrolyse-Produkt abgetrennt wird,

b) das gasförmige Hydrolyse-Produkt mit einer protonierbaren Substanz aus mindestens einer Verbindung mit starrem Gerüst und mit sterisch schwer zugänglichen N-Atomen aus der Gruppe

b₁) bicyclische N-Verbindungen mit maximal 5 Brückenatomen mit und ohne Donatoren,

b₂) Bis-N-alkylierte polykondensierte aromatische Diamine

in einer Lösung in Kontakt gebracht wird, wobei ein tritiiertes Ammonium-Salz dieser Substanz entsteht,

c) das Salz aus dieser Lösung abgetrennt wird und

d) in eine auslaugbeständige Verfestigungsmatrix in an sich bekannter Weise inkorporiert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Bis-N-alkylierte polykondensierte aromatische Diamine Derivate des N-alkylierten 1,8-Diaminophthalins und Derivate des N-alkylierten 4,5-Diaminofluorens verwendet werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als hydrolysierbare Substanz Säurehalogenide oder anorganische Nichtmetall-Halogenide verwendet werden.

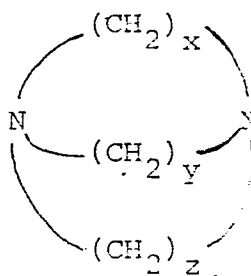
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß Säurehalogenide aus der Gruppe SOCl₂, SO₂Cl₂, POCl₃, C₂O₂Cl₂ verwendet werden.

5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß anorganische Nichtmetall-Halogenide aus der Gruppe PCl₃, PCl₅ verwendet werden.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im Falle der Verwendung von SOCl₂ oder SO₂Cl₂, wobei SO₂ respektive SO₃ entstehen, das Tritium enthaltende Hydrolyse-Produkt durch Ausfrieren des SO₂ respektive des SO₃ abgetrennt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im Falle der Verwendung von PCl₃, PCl₅ oder POCl₃ das gasförmige, Tritium enthaltende Hydrolyse-Produkt durch Ausdampfen abgetrennt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als bicyclische N-Verbindung ein bicyclisches Diamin der allgemeinen Struktur



in welcher $x = 2, 3, 4, 5$,

$y = 3, 4, 5$ und

$z = 3, 4, 5$

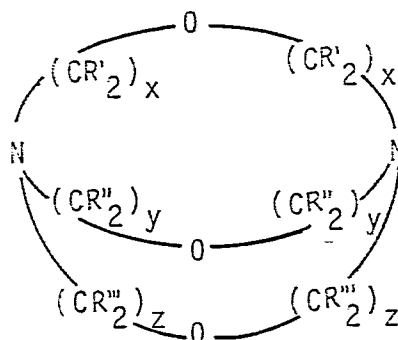
sein kann, verwendet wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß 1,6-Diazabicyclo [4.4.4.] tetradecan verwendet wird.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als bicyclische N-Verbindung ein bicyclischer Aminopolyether der allgemeinen Struktur

5

10



in welcher $x = 2,3$; $y = 2,3$ und $z = 2,3$ sein kann und

$R' = H, CH_3, CH_2CH_3$

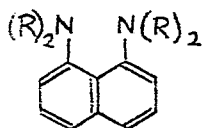
$R'' = H, CH_3, CH_2CH_3$

15 $R''' = H, CH_3, CH_2CH_3$ bedeutet, verwendet wird.

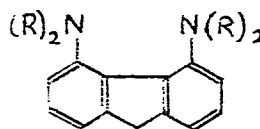
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß 1,7-Diaza-4,10,15-trioxabicyclo[5.5.5.] - heptadecan (Cryptand 1.1.1.) verwendet wird.

12. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Derivate des N-alkylierten 1,8-Diaminonaphthalins und des N-alkylierten 4,5-Diaminofluorens

20



25



solche verwendet werden, welche als Reste R CH_3 -oder CH_3CH_2 -Gruppen enthalten.

30 13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Inkontaktbringen des Tritium enthaltenden, gasförmigen Hydrolyse-Produktes mit der protonierbaren Substanz in einer wäßrigen Lösung erfolgt.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung mit HTO angereichert ist und vor ihrer Anwendung durch Einleiten zumindest eines Teils des T enthaltenden, gasförmigen Hydrolyse-Produktes HCl/TCI bis auf $pH \geq 1$ angesäuert wird.

35 15. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Inkontaktbringen des Tritium enthaltenden, gasförmigen Hydrolyse-Produktes mit der protonierbaren Substanz in einem organischen Lösungsmittel erfolgt.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß als organisches Lösungsmittel ein solches aus der Gruppe $CHCl_3$, CCl_4 , Cl_2CH_2 , $Cl_2CH-CHCl_2$, Toluol, Xylol, Benzol, Heptan, Dioxan und THF verwendet wird.

40 17. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Abtrennen des tritierten Ammonium-Salzes aus der Lösung durch a) Ausfällen und Abtrennen des Niederschlages, durch b) Auskristallisieren und Abtrennung der Kristalle, durch c) Gefriertrocknung oder durch d) Abdampfen des Lösungsmittels erfolgt und das verbleibende Filtrat aus a) oder die Mutterlauge aus b) oder c) für die Kontaktierungslösung wiederverwendet wird.

45 8. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Tritiierung der protonierbaren Substanz in mehrmaligen Wiederholungen (Stufen) ausgeführt wird.

19. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß zum Ausfällen des tritierten Ammoniumsalzes Fällungsmittel mit Anionen aus der Gruppe Pikrat, Perchlorat, Nitrat, Tetrajodobismutat, Hexafluoroantimonat und Tetrafluoroborat verwendet werden.

50 20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß der wäßrigen, HTO enthaltenden Lösung vor der Fällung des tritierten Ammoniumsalzes ein mit Wasser mischbares organisches Lösungsmittel aus der Gruppe Methanol, Ethanol, Isopropanol und 1,4-Dioxan zugesetzt wird.

21. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zum Abtrennen des tritierten Ammoniumsalzes durch Abdampfen nur ein Teil des Lösungsmittels abdestilliert wird in einer Menge bis die Sättigungskonzentration des Salzes in der Lösung überschritten ist und das Salz auskristallisiert.

55 22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß im Falle einer wäßrigen Lösung des tritierten Ammoniumsalzes dieser vor dem Abdestillieren der Teilmenge Wasser ein organisches Lösungsmittel aus der Gruppe Methanol, Ethanol, Isopropanol und 1,4-Dioxan zugesetzt wird.

23. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als auslaugbeständige Verfestigungsmatrix, in die das tritierte Ammoniumsalze inkorporiert wird, hydraulische Zemente, polymer imprägnierter Zement (PIZ-Zement), makrodefektfreier Zement (MDF-Zement), Bitumen oder polymere Kunststoffe verwendet werden.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Fig. 1

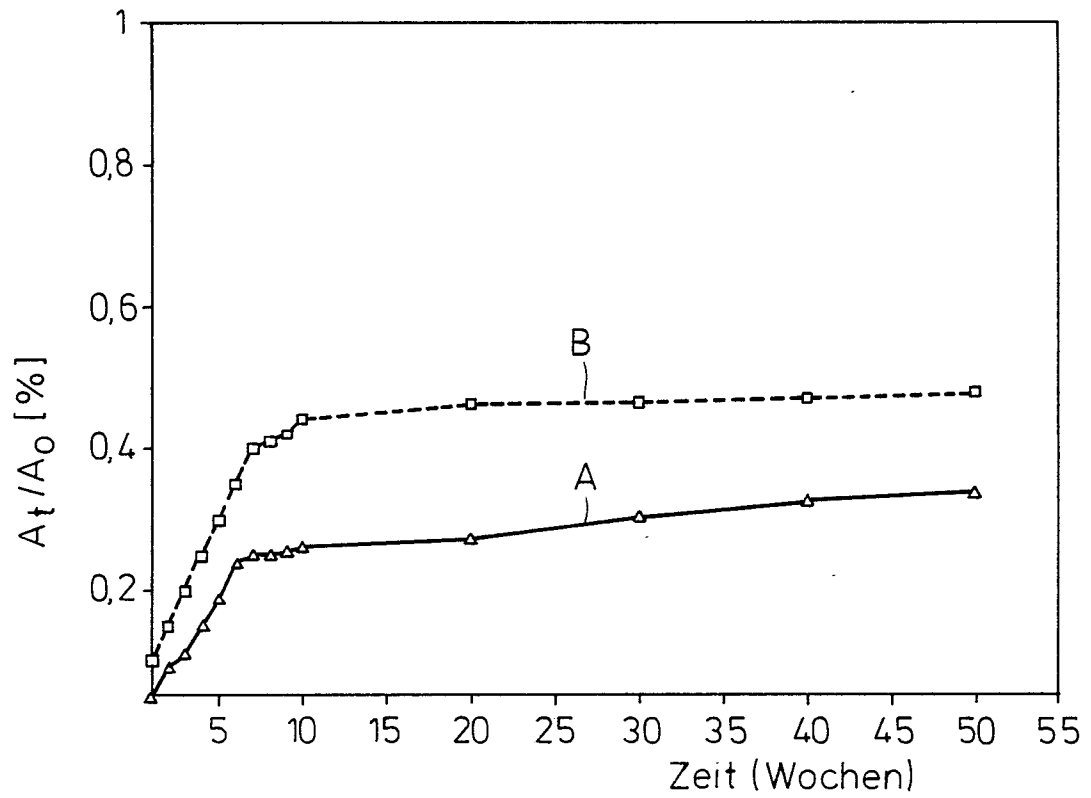


Fig. 2

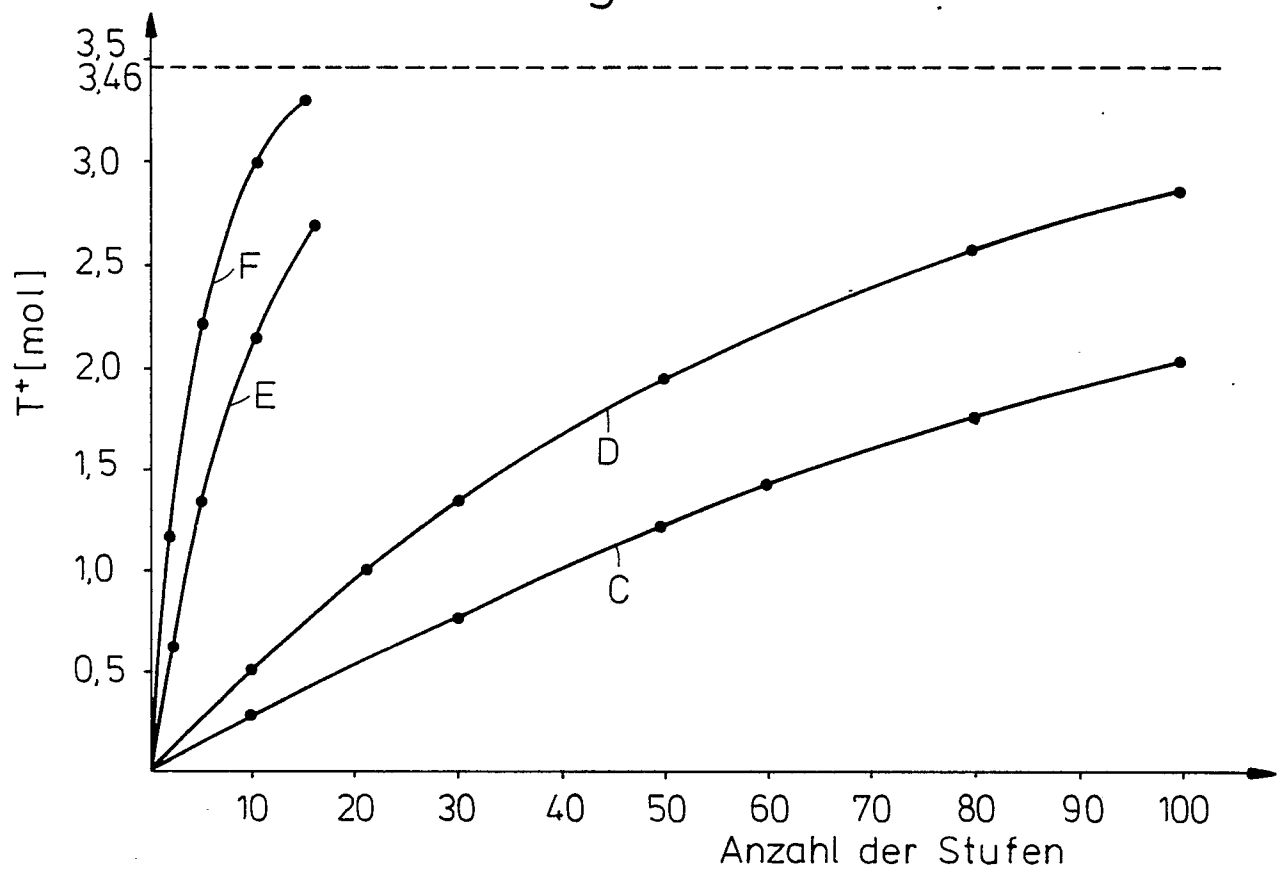
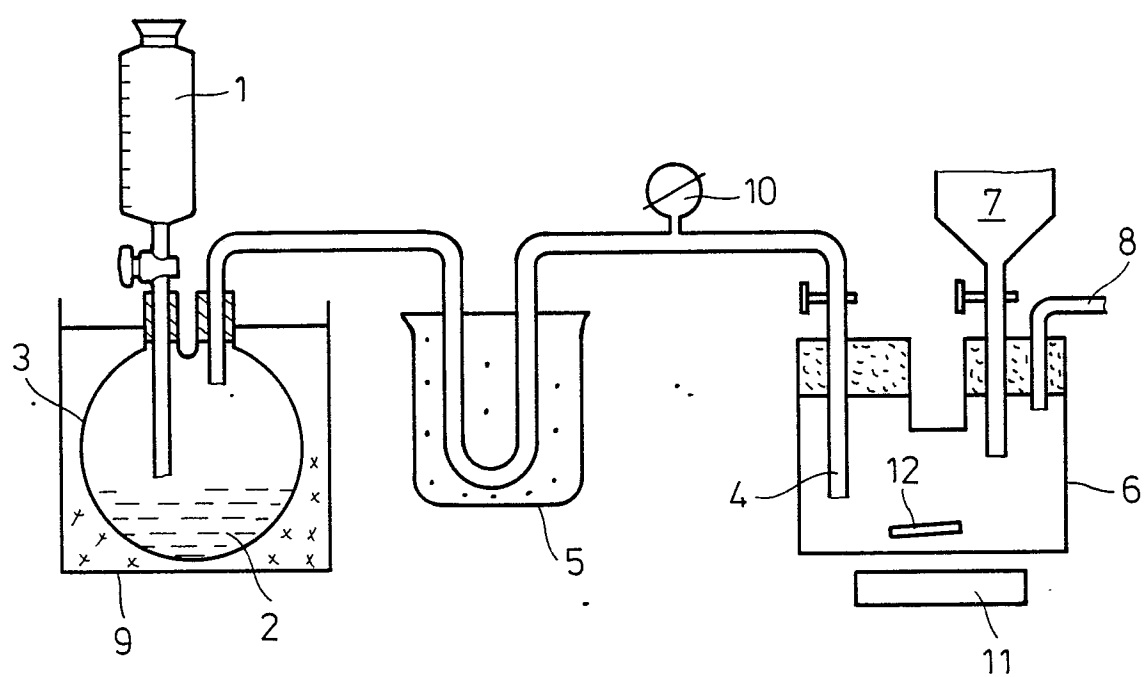


Fig. 3





EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE																	
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)														
A, D	DE-A-2 917 060 (KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GmbH) * Anspruch * ---	1, 23	G 21 F 9/06														
A	INTERNATIONAL NUCLEAR INDEX SYSTEM, Band 16, Nr. 3, 1. Februar 1985, Seite 1112, Zusammenfassung Nr. 009505; D. CARBOO: "Chemical fundamentals of the application of aminopolyether 1.1.1. for tritium fixation for final storage purposes" * Zusammenfassung * ---	1, 2, 10															
A	US-A-2 981 602 (G.A. OLAH et al.) * Ansprüche 1, 5 * -----	1, 4															
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)														
			G 21 F C 03 B														
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.																	
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 07-04-1987	Prüfer NICOLAS H.J.F.														
<table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</td><td>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td></tr><tr><td>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td><td>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td><td>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>A : technologischer Hintergrund</td><td></td></tr><tr><td>O : nichtschriftliche Offenbarung</td><td></td></tr><tr><td>P : Zwischenliteratur</td><td></td></tr><tr><td>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	A : technologischer Hintergrund		O : nichtschriftliche Offenbarung		P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist																
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument																
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument																
A : technologischer Hintergrund																	
O : nichtschriftliche Offenbarung																	
P : Zwischenliteratur																	
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument																