

Extraktion von Uran, Plutonium, Ruthenium und Zirkonium mit Tri-iso-octylamin

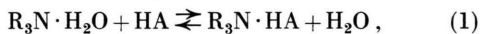
VON WERNER KNOCH

Kernchemisches Institut der Technischen Hochschule
Göteborg, Schweden

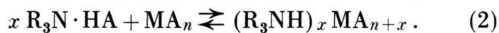
(Z. Naturforschg. 16 a, 525—527 [1961]; eingeg. am 28. November 1960)

Langkettige aliphatische Amine werden nicht nur als Extraktionsmittel für die Aufbereitung von Kernbrennstoffen ernsthaft in Betracht gezogen, sondern sind auch auf Grund der dieser Verbindungsklasse eigenen Extraktions- und Ionenaustauschseigenschaften für die Untersuchung von Austauschmechanismen und Komplexzusammensetzungen geeignet.

Die mit einem Lösungsmittel verdünnten Amine extrahieren als freie Basen aus wäßrigen Lösungen Säuren und bilden die entsprechenden Ammoniumsalze:



die mit Metallkomplexen folgendermaßen reagieren:



Die vorliegenden experimentellen Ergebnisse zeigen in der Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von der Ligandkonzentration ähnliche Verhältnisse, wie sie von SHEPPARD¹, WILSON² und KEDER³ für die Extraktion an vergleichbaren Systemen und von BUCHANAN⁴ für die Adsorption an Anionenaustauschern gefunden wurden.

Den Zusammenhang zwischen Verteilungskoeffizient, Ligandkonzentration und Komplextypus beschreibt FRONAEUS⁵ (vgl. auch MARCUS⁶). Die Betrachtung gilt für die Verteilung eines Elementes M in Tracerkonzentration zwischen einer Anionenaustauscherphase („resin“) und der äußeren Lösung bei Gleichgewichtsbedingungen.

Die Gesamtkonzentration C_M und C_{MR} in der Lösung bzw. im resin (Index R) sind

$$C_M = \sum_i (MA_i) = (M) \sum_i \beta_i (A)^i, \quad i=0, 1, 2, \dots \quad (3a)$$

und

$$C_{MR} = \sum_i (MA_{iR}) = (M_R) \sum_i \beta_{iR} (A_R)^i, \quad (3b)$$

wobei β_i und β_{iR} die Komplexbildungskonstanten sind.

Nimmt man an, daß in der Lösung ein ungeladener Komplex MA_v existiert, der kein DONNAN-Potential hervorrufen kann, so gilt

$$\frac{(MA_v)}{(MA_{vR})} = \frac{\beta_v (M) (A)^v}{\beta_{vR} (M_R) (A_R)^v} = \text{const.} \quad (4)$$

Der Verteilungskoeffizient $K_d = C_{MR}/C_M$ erhält mit (3) und (4) die Form

$$K_d = \text{const} \frac{(A)^v \sum_i \beta_{iR} (A_R)^i}{(A_R)^v \sum_i \beta_i (A)^i}. \quad (5)$$

Da die Ligandkonzentration im Austausch (A_R) praktisch konstant ist, ist nach (5)

$$K_d = \text{const} \frac{(A)^v}{\sum_i \beta_i (A)^i} = \text{const} \frac{(MA_v)}{C_M}. \quad (6)$$

Dies bedeutet, daß in einem System, in dem Anionenkomplexe gebildet werden können, der Verteilungskoeffizient zunächst mit zunehmender Ligandkonzentration zunehmen wird, ein Maximum durchläuft ($v=i$) und mit zunehmender Anionenkomplexbildung abnimmt.

Unter der Annahme, daß in der äußeren Lösung jeweils nur ein Komplex mit n Liganden vorherrschend ist, gilt nach (6) näherungsweise

$$K_d = \text{const} (A)^v / (A)^n, \quad (7)$$

oder in differentieller Form

$$d \log K_d / d \log (A) = v - n. \quad (8)$$

So sind z. B. für ein vierwertiges Kation und einwertige Liganden die Werte von $d \log K_d / d \log (A)$ folgenden Komplexen in der Lösung zuzuordnen:

| MA_n | MA_4 | MA_5 | $MA_6 \dots \dots \dots MA_N$ |
|--------|--------|--------|-------------------------------|
| $v-n$ | 0 | -1 | -2 \dots \dots \dots 4-N |

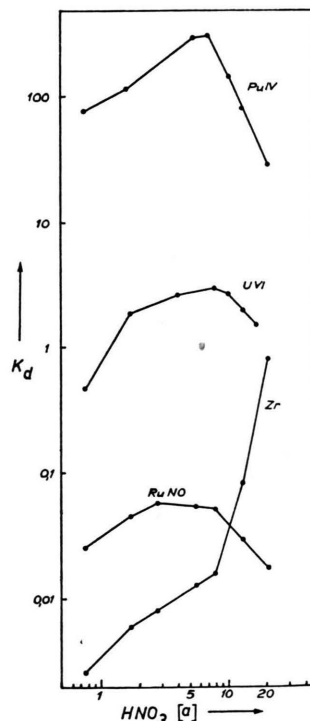


Abb. 1. Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten K_d von Pu-IV, U-VI, Ru(NO)-(III) und Zr von der HNO_3 -Aktivität.

¹ J. C. SHEPPARD, HW-51 958 (1957).

² A. S. WILSON, 2. Int. Atomkonf. Genf 1958, Bd. 17, S. 348.

³ W. E. KEDER u. a., J. Inorg. Nucl. Chem. 12, 327 [1960].

⁴ R. F. BUCHANAN u. J. P. FARIS, Isotopenkonf. Kopenhagen 1960, RICC/173.

⁵ S. FRONAEUS, Svensk Kem. Tidskr. 65, 1 [1953].

⁶ Y. MARCUS, Bull. Res. Council Israel 8 A, 1 [1959].



Trägt man also $\log K_d$ gegen $\log [A]$ auf $[(A) \gamma_A = [A]]$, so gibt die Neigung des absteigenden Kurvenastes die Zusammensetzung des vorherrschenden Anionenkomplexes an.

In Abb. 1 ist $\log K_d$ gegen $\log [A]$ aufgetragen für die Extraktion von U(VI), Pu(IV), Ru(NO)-(III) und Zr — sämtlich in Tracerkonzentration — mit 20% TIOA (Tri-iso-octylamin) in Xylol (jeweils mit HNO_3 equilibriert). Der Verteilungskoeffizient von Plutonium ist gegenüber dem von Uran und Ruthenium um den Faktor 100 bzw. $5 \cdot 10^4$ größer und TIOA erweist sich so als wirksames Extraktionsmittel für Plutonium.

Der Verlauf der Kurven in Abb. 1 bei höheren HNO_3 -Aktivitäten deutet auf die zunehmende Bildung der folgenden Komplexe:

| M | $\frac{d(\log K_d)}{d(\log [\text{HNO}_3])}$ | Anionenkomplex |
|-----------------------------|--|---|
| UO_2^{2+} | -1 | $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$ |
| Pu^{4+} | -2 | $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ |
| $\text{Ru}(\text{NO})^{3+}$ | -1 | $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_4]^-$ |

Diese Darstellung schließt nicht aus, daß die oben genannten Komplexe teilweise als undissoziierte Säuren vorliegen (vgl. RYAN⁷). H_2O -Liganden sind nicht berücksichtigt.

Die Verteilungskoeffizienten von Zirkonium sind zunächst klein, steigen aber mit zunehmender HNO_3 -Aktivität stark an. Der stetig ansteigende Verlauf der Verteilungskurve zeigt, daß auch in stark salpetersauren Lösungen Anionenkomplexe des Zirkoniums in nennenswerter Konzentration nicht vorliegen.

Die Berechnung der Komplexbildungskonstanten aus Extraktionsdaten ist grundsätzlich möglich⁸, in diesem Falle mangels ausreichender Daten nicht durchführbar.

Abb. 2 zeigt die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Aminkonzentration. Mit Hilfe dieser Darstellung ist es möglich, das Verhältnis Amin : Metall zu bestimmen und damit Aussagen über den in der organischen Phase vorliegenden Komplex zu machen. Mit Hilfe der Neigungen m aus dem Diagramm $\log K_d$ gegen $\log(\text{TIOA})$ lassen sich folgende Reaktionsgleichungen als wahrscheinlich aufstellen:

1. U(VI), $m \sim 1$
 $[\text{R}_3\text{NH} \cdot \text{NO}_3]_{\text{org}} + \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons [\text{R}_3\text{NH} \cdot \text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]_{\text{org}}$
2. Pu(IV), $m \sim 2$
 $2[\text{R}_3\text{NH} \cdot \text{NO}_3]_{\text{org}} + \text{Pu}(\text{NO}_3)_4 \rightleftharpoons [(\text{R}_3\text{NH})_2 \text{Pu}(\text{NO}_3)_6]_{\text{org}}$
3. Ru(NO)-(III), $m \sim 0,5$
 deutet auf mehrkernige Komplexe, wie auch von FLETCHER⁹ angedeutet.

⁷ J. L. RYAN, J. Phys. Chem. **64**, 1375 [1960].

⁸ D. DYRSSEN u. L. G. SILLÉN, Acta Chem. Scand. **7**, 663 [1953].

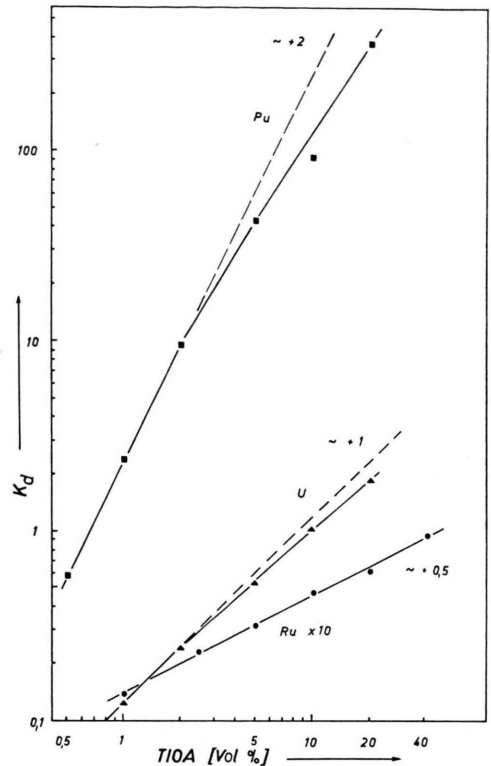


Abb. 2. Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von Pu-IV, U-VI und Ru(NO) von der Aminkonzentration (2 M HNO_3).

Die Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von U, Pu und Ru von der Urankonzentration ist in Abb. 3 wiedergegeben. K_d von Zirkonium ist sehr klein (0,008) und wird von der Urankonzentration nicht beeinflusst. Elektrolytzusatz (Aluminiumnitrat) bewirkt einen markanten Aussalzeffekt, d. h. die Struktur der wäßrigen Lösung wird durch die große Hydratationsfähigkeit des Aluminiumions stark verändert und die Bildung des neutralen Komplexes $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ begünstigt (Abb. 4).

Mehrstufenextraktion

Das System 20% TIOA – Kerosin/U, Ru(NO) in 6 M HNO_3 wurde in einer Laboratoriums-Mixer-Settlerbatterie nach WALL¹⁰ der kontinuierlichen Gegenstromextraktion unterworfen (Plutonium war dabei nicht anwesend). Die näheren Bedingungen sind in einem „flowsheet“ in Abb. 5 angegeben. Während längeren Betriebs trat weder lästiges Schäumen noch die Bildung einer zweiten organischen Phase auf. Setzt man für $K_d(\text{Pu})$ den aus Einzelnextraktionen gewonnenen Wert von 70 ein, so ergeben sich Dekontaminationsfaktoren für die Dekontamination des Plutoniums von Uran und Ruthenium von ungefähr 30 bzw. 100.

⁹ J. M. FLETCHER u. a., J. Inorg. Nucl. Chem. **1**, 378 [1955].

¹⁰ G. P. WALL, AERE CE/R 1730 (1956).

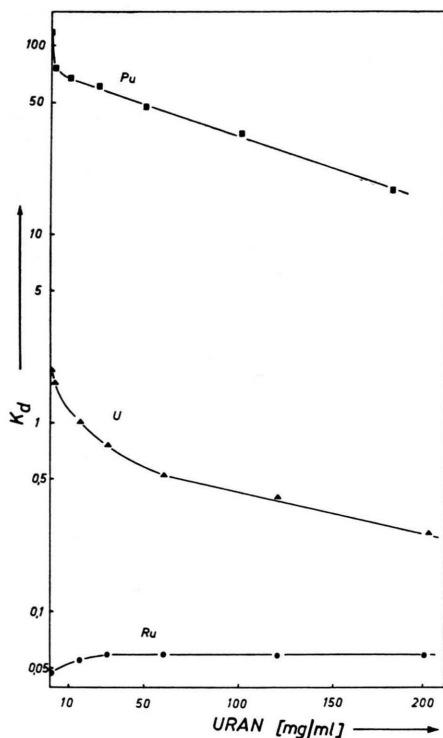


Abb. 3. Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von Pu-IV, U-VI und Ru(NO) von der Urankonzentration (2 M HNO_3 , 20% TIOA/Xylol).

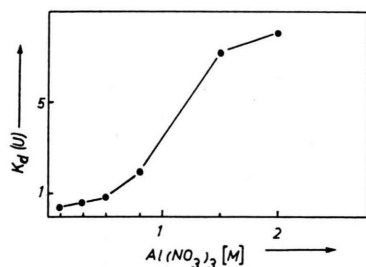


Abb. 4. Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von U-VI von der $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Konzentration (1 M HNO_3 , 20% TIOA).

Aus der Tab. 1 ist ersichtlich, daß die Anzahl Extraktionsstufen groß gewählt werden kann, ohne daß Uran übermäßig extrahiert wird; andererseits würde eine Erhöhung der Scrubstufen den Dekontaminations-

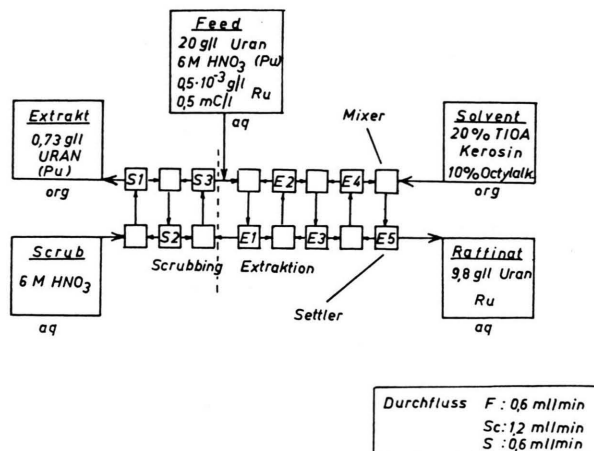


Abb. 5. Fluß-Schema für die Extraktion von U-VI und Ru(NO) in einer achtstufigen Mixer-Settler-Batterie [bei Anwesenheit von Plutonium würde sich dieses an den mit (Pu) gekennzeichneten Stellen befinden].

| Stufe | Uran | | | HNO_3 | | Ruthenium | | |
|----------------|---------|-------|-------|----------------|------|-----------|-------|-------|
| | [mg/ml] | | K_d | [mg/ml] | | [ipm/ml] | | K_d |
| | org | aq | | org | aq | org | aq | |
| S ₁ | 0,73 | 1,89 | 0,38 | 0,78 | 5,75 | 449 | 238 | 1,88 |
| S ₂ | 1,52 | 3,52 | 0,43 | 0,70 | 5,95 | 509 | 257 | 1,98 |
| S ₃ | 3,15 | 7,83 | 0,45 | 0,68 | 5,92 | 694 | 706 | 0,98 |
| Feed | | 20,0 | | | 6,0 | | 44600 | |
| E ₁ | 8,30 | 11,60 | 0,73 | 0,40 | 5,92 | 1658 | 28370 | 0,058 |
| E ₂ | 5,56 | 12,16 | 0,45 | 0,40 | 5,88 | 983 | 27900 | 0,035 |
| E ₃ | 4,90 | 11,20 | 0,44 | 0,42 | 5,92 | 878 | 23800 | 0,037 |
| E ₄ | 4,37 | 11,20 | 0,39 | 0,50 | 6,00 | 797 | 24100 | 0,033 |
| E ₅ | 3,91 | 9,86 | 0,39 | 0,55 | 6,15 | 735 | 26110 | 0,029 |

Tab. 1. Verteilungsdaten in den 8 Stufen einer Mixer-Settler-batterie für die Extraktion mit 20% TIOA in Kerosin.

faktor für Uran noch erheblich verbessern, während die Rutheniumkonzentration der organischen Phase durch das Waschen wenig beeinflusst wird. Die Salpetersäurekonzentration in der organischen Phase ist wie zu erwarten der Urankonzentration umgekehrt proportional.

Docent Dr. R. LINDNER danke ich für wertvolle Anregungen und Förderung, Civ.-Ing. J. O. LILJENZIN für zahlreiche Diskussionen, dem Schwedischen Rat für Atomforschung für Unterstützung.