

KfK 3460
April 1983

Isolierung von Actinoiden und Spaltprodukten aus carbonathaltigen Prozeßströmen

J. Haag
Institut für Radiochemie

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie

KfK 3460

ISOLIERUNG VON ACTINOIDEN UND SPALTPRODUKTEN AUS CARBONATHALTIGEN

PROZESSSTRÖMEN⁺

Jürgen Haag

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GmbH, KARLSRUHE

⁺ von der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte Dissertation

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

ZUSAMMENFASSUNG

In statischen und dynamischen Verteilungsexperimenten wurden die Kapazitäten der Anionenaustauscherharze AG1-X8, AG2-X8 und Bio-Rex 5 für die Carbonatkomplexe von UO_2^{2+} , NpO_2^{2+} , PuO_2^{2+} , Pu^{4+} , AmO_2^{2+} und Am^{3+} bestimmt. Hier zeigte sich die deutliche Überlegenheit des in diesem Zusammenhang erstmals untersuchten Bio-Rex 5-Systems gegenüber den zum Beispiel bei der Uranerzaufarbeitung bisher üblichen, stark basischen Austauschern. So konnten über 250 g U^{VI} /kg Harz, 250 g Np^{VI} /kg Harz und 150 g Pu^{VI} /kg Harz in Form der negativ geladenen Tricarbonatkomplexe fixiert werden. Aufgrund des Aufbaus der funktionellen Gruppen, die größtenteils aus tertiären Aminen bestehen, werden den vierfach negativ geladenen Tricarbonatkomplexen keine Carbonatgruppen entzogen und somit die Rückhaltung der Komplexe am Austauscher verbessert. Stark basische, mit quarternären Aminogruppen ausgestattete Harze entziehen den Komplexen Carbonationen und reduzieren die Ladung und folglich auch die Rückhaltung am Harz.

Noch deutlicher wird das nachteilige Verhalten der quarternären Aminogruppen bei den Elutionsuntersuchungen sichtbar. Ursache hierfür ist die Rückhaltung der bei der Elution gebildeten Nitratkomplexe. So lassen sich hier durch drei Kolonnenvolumen maximal 70%, beim wesentlich schwächer basischen Bio-Rex 5-System im gleichen Volumen über 99%, der fixierten Actinoiden eluieren.

In statischen und dynamischen Experimenten wurde der Einfluß des Uran- zu Carbonatverhältnisses, von pH-Wert, Temperatur, Harzvoräquilibriumierung, Kontaktzeit sowie Urankonzentration auf die Kolonnendaten wie Verteilungskoeffizient, Rückhalte- und Durchbruchkapazität untersucht. Ein Medium mit niedrigem pH-Wert (6-8) und kleiner Actinoiden- und Carbonatkonzentration ($>0,04\text{M}$ an AcO_2^{2-} , $0,12\text{M}$ an Carbonat) erwies sich als besonders geeignet.

Mit Rücksicht auf die angestrebte technologische Einsetzbarkeit des Verfahrens wurde in einigen Experimenten das Ver-

halten der prozeßrelevanten Spaltprodukte Zirkonium, Cer, Ruthenium und Jod an den Anionenaustauschern untersucht. Die im Carbonatwaschwasser zu erwartenden Spaltproduktmengen lassen sich, wie gezeigt werden konnte, mit Uran gemeinsam an Bio-Rex 5 fixieren und eluieren.

Die Untersuchungen des Einflusses der Degradationsprodukte des Purex-Extraktionsmittels, wie Mono- und Dibutylphosphat, auf die Struktur der Carbonatspezies und somit auf ihr Verhalten im Austauschersystem ergab keine Beeinträchtigung der Aktivitätsrückhaltung.

Separation of actinides and fission products from carbonate containing process streams

ABSTRACT

The capacities of the anion exchange resins AG 1-X8, AG 2-X8 and Bio-Rex 5 were determined for the carbonate complexes of UO_2^{2+} , NpO_2^{2+} , PuO_2^{2+} , Pu^{4+} , AmO_2^{2+} and Am^{3+} in batch and dynamic experiments. The Bio-Rex 5 resin, used for the first time in such experiments, shows a clear superiority over the strong basic resins which have been used in the treatment of uranium ores. The capacities are 250 g U^{VI} /kg resin, 250 g Np^{VI} /kg resin and 150 g Pu^{VI} /kg resin fixed as negative charged tricarbonato-complexes. Due to the large proportion of tertiary and a smaller portion of quarternary amino groups of the resin, there is no loss of carbonate in the four fold negative charged complexes and thus the capacity of the resin is improved. Strongly basic resins containing quarternary amino groups reduce the ionic charge and consequently the capacity of the resin drops due to a withdrawal of the carbonate ions from the complex.

This disadvantage in the behaviour of the quarternary groups, caused by the formation of nitrate complexes, becomes more evident in the elution. The yield of the elution could be improved from 70 % for strong basic resins to 99 % for weak basic resins such as Bio-Rex 5 using 3 times the volume of column.

The influence of the ratio $U : CO_3^{2-}$, the pH-value, the temperature, the equilibration of the resin, the contact time and the concentration of uranium to the column parameters distribution coefficient, hold back- and break through capacities have been investigated for batch and dynamic experiments. The best results were obtained for a medium with pH 6-8 and low concentrations of actinides and carbonate ions, 0.04 M and 0.12 M respectively.

In order to obtain information on the behaviour of the fission products occurring in the recovery of the organic phase of the Purex-process, these expected fission products were added to the uranium solution, fixed and eluted together with the uranium and Bio-Rex 5.

The degradation products formed in the Purex process by radiolysis and hydrolysis have been simulated by adding mono- and dibutylphosphate to the sample. No effect in the behaviour of the Bio-Rex 5 resin was observed.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
Zusammenfassung	
1. Einleitung	1
1.1. Allgemeine Problematik	1
1.2. Aufgabenstellung	6
2. Theoretische Grundlagen	7
2.1. Chemisches Verhalten der Actinoiden- elemente Uran bis Americium	7
2.2. Die Carbonatokomplexe von U, Np, Pu und Am	8
2.3. Die Spaltprodukte	12
2.4. Der Ionenaustausch	14
3. Experimenteller Teil	16
3.1. Reagenzien, Ionenaustauscherharze	16
3.2. Darstellung der Carbonatkomplexe	17
3.3. Durchführung der Austauscherexperimente	21
3.4. Aktivitäts- und Konzentrationsmessung	23
3.5. Fehlerbetrachtung	35
4. Versuchsergebnisse und Diskussion	39
4.1. Löslichkeit der Carbonatkomplexe von Neptunium, Plutonium und Americium in Carbonatlösungen	39
4.2. Statische Versuche zur Kapazitätsbestimmung	39
4.3. Statische Versuche zum Einfluß verschiedener Faktoren auf die Austauscherdaten	46
4.3.1 Einfluß der Carbonatkonzentration in der Aufgabelösung und des pH-Wertes	46

	Seite	
4.3.2.	Einfluß der Voräquilibrierung des Anionenaustauschers auf die Uranrückhaltung	49
4.3.3.	Einfluß der Urankonzentration in der Aufgabelösung auf die Uranrückhaltung	51
4.3.4.	Einfluß der Verweilzeit auf die Aktivitätsrückhaltung	54
4.3.5.	Einfluß organischer Lösungsmittel und Komplexbildner auf die Harzkapazität	54
4.3.6.	Verteilungskoeffizienten für Zr, Ru, Ce und J in Carbonatmedien an Anionenaustauschern	56
4.4.	Dynamische Versuche zur Actinoidentrennung aus Carbonatmedien	58
4.4.1.	Uranyltricarbonat	58
4.4.2.	Neptunium	64
4.4.3.	Plutonium	67
4.4.4.	Americium	76
4.5.	Dynamische Versuche zum Verhalten von Spaltprodukten in Uranyltricarbonatlösungen am Anionenaustauscher	78
5.	Schlußbetrachtung	84
6.	Literatur	86
7.	Tabellenanhang	92

1. EINLEITUNG

1.1. ALLGEMEINE PROBLEMATIK

Die Entsorgung von Kernkraftwerken ist, nicht zuletzt im Hinblick auf die Genehmigung neuer Anlagen, zu einer grundsätzlichen Frage geworden. Zwei Konzepte stehen sich dabei gegenüber; zum einen die kompakte Entlagerung abgebrannter Brennelemente ohne Aufarbeitung, zum andern eine Aufarbeitung nach dem Purex-Prozeß /1, 2/.

Der abgebrannte Brennstoff enthält im Wesentlichen zwei Substanzklassen: Spaltprodukte und Actinoidenelemente. Spaltprodukte emittieren β - und γ -Strahlen und besitzen in der Regel kurze Halbwertszeiten. Uran und die Transurane Neptunium, Plutonium, Americium und Curium sind α -Strahler und emittieren als Spontanspalter Neutronen. Sie entstehen im Reaktor aus Uran durch sukzessiven Neutroneneinfang und anschließendem radioaktiven Zerfall. Ihre Lebensdauer ist teilweise wesentlich länger als die der Spaltprodukte, ^{242}Pu besitzt zum Beispiel eine Halbwertszeit von $3,8 \cdot 10^5$ Jahren.

Das Ziel der Aufarbeitung abgebrannter Brennelemente ist die Trennung der beiden Substanzklassen. Dies beinhaltet etliche Vorteile, wie die Reduzierung des Gefahrenpotentials des Endlagers durch die Entfernung der extrem radiotoxischen Transurane. Eine Plutoniumrezyklierung verhindert auch die Entstehung einer "Plutoniummine" im Endlager und verringert drastisch die Menge des zu lagernden Plutoniums /3,4/. Weiterhin würde die Belassung der Energieträger Uran und Plutonium in den ausgedienten Brennelementen eine schlechte Ausnutzung von Energievorräten bedeuten, was angesichts der nur begrenzten Verfügbarkeit von Uran besonders in Betracht gezogen werden muß /5/.

Schließlich macht eine spätere Einführung der Brütertechnologie eine Brennstoffrezyklierung unbedingt erforderlich, da das

erbrütete Plutonium zur Herstellung neuer Brennstäbe dienen soll.

Während die Behandlung des hochaktiven Abfallkonzentrats der Wiederaufbereitungsanlagen durch die Kalzinierung und die anschließende Verglasung zur Zeit als konzipiert betrachtet werden kann, sind bei der Behandlung mittelaktiver Abfallströme aus den Kernbrennstoffwiederaufbereitungs- und Fabrikationsanlagen modernere Modifikationen denkbar.

Angesichts der hier anfallenden großen Prozeßvolumina ist es zweckmäßig aus diesen Lösungen, eventuell nach erfolgter Vorkonzentrierung durch einen chemischen Prozeß, die, in zum Teil großer Verdünnung vorliegenden Aktivitätsträger abzutrennen und, je nach Art der isolierten Nuklide, an geeigneter Stelle in den Prozeß zurückzuführen oder in einer Matrix zu fixieren. Die Überlegungen in der Prozeßführung reichen von der einfachen gemeinsamen Konzentrierung der anfallenden wässrigen Phasen und anschließender Abtrennung der Aktivitätsträger bis hin zur Dekontamination separater Ströme. Während für die Dekontamination des MAW-Konzentrats zur Zeit überwiegend Fällungsmethoden als der zweckmäßigste Weg angesehen werden, gewinnt die gezielte Nachschaltung spezifischer Dekontaminationsschritte, vor allem chromatographischer Ionenaustauschetrennoperationen, an einzelnen Prozeßströmen weitgehend definierter Zusammensetzung an Bedeutung.

Bei bei normalem Prozeßbetrieb anfallenden wässrigen MAW-Ströme zeigt Abbildung 1a. Es handelt sich dabei um Lösungen verschiedener chemischer Zusammensetzung mit Aktivitäten von $10 - 1000 \text{ Ci/m}^3$ die in einer Menge von etwa $50 \text{ m}^3/\text{t}$ Brennstoff anfallen.

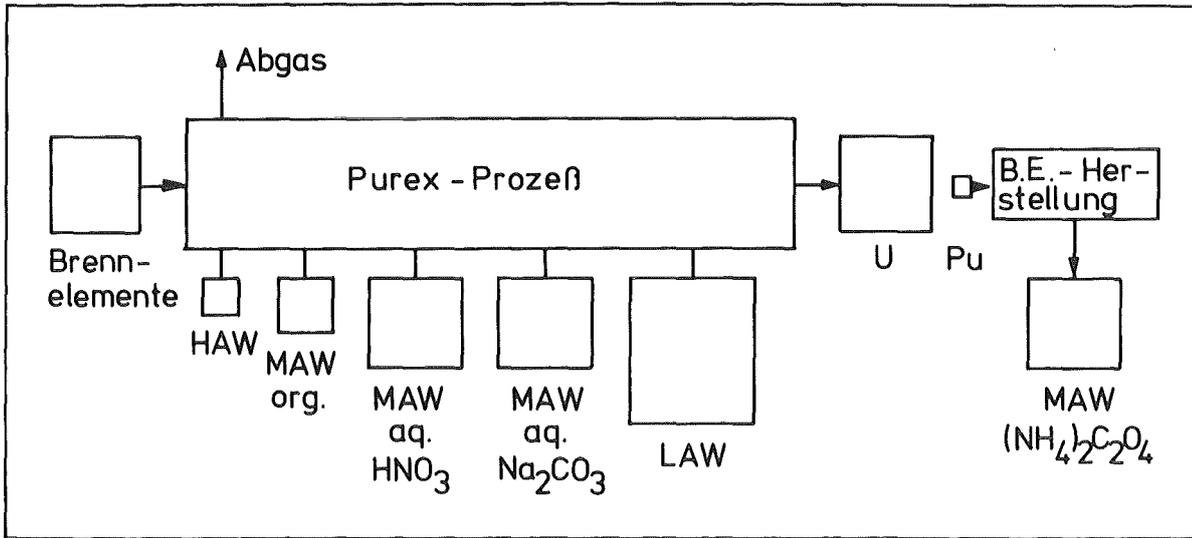


Abbildung 1a: Ausschnitt aus dem Brennstoffkreislauf mit Purex-Prozeß (detailliertes Fließbild s. Abb. 1b), Brennelement (B.E.)-Herstellung und Abfallströmen

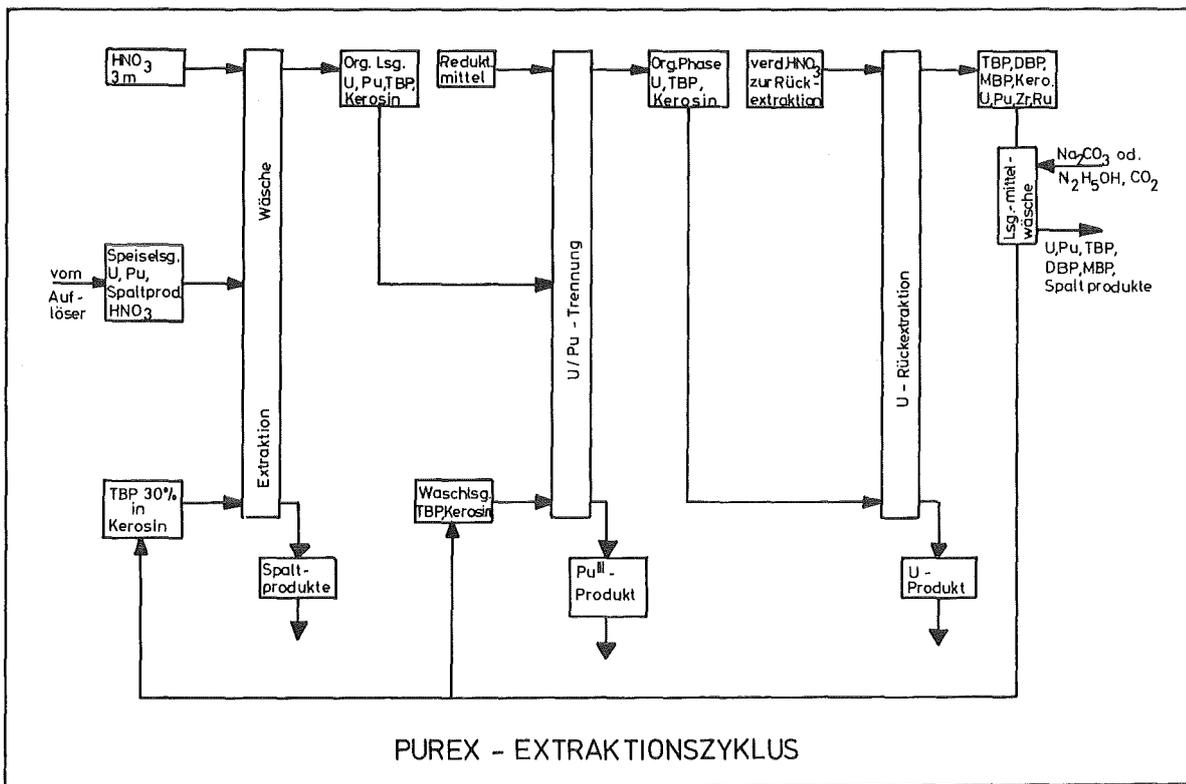


Abbildung 1b: Prinzipfließschema eines Purex-Extraktionszyklus, nach /9/

Für den salpetersauren, fluorid- und korrosionsprodukt-haltigen MAW aus dem Purex-Prozeß, sowie für den sauren, oxalathaltigen MAW-Strom aus der Brennelementherstellung, dessen Hauptquelle die Mutterlauge der Plutoniumoxalatfällung ist, sind am Institut für Radiochemie des Kernforschungszentrums Karlsruhe bereits wirkungsvolle spezifische Dekontaminationsmethoden entwickelt worden /6, 7, 8/. Es kamen dabei jeweils Ionenaustauschverfahren in Anwendung. Für den alkalischen, carbonathaltigen MAW stand eine solche Methode bislang noch aus.

Das detaillierte Fließbild eines Purex-Extraktionszyklus (Abbildung 1b) /2, 9/, verdeutlicht die Herkunft und Zusammensetzung dieser mit Actinoiden, Spalt- und Degradationsprodukten verunreinigten Carbonatlösung. Die im Auflöser mit siedender, halbkonzentrierter Salpetersäure erzeugte Lösung wird, nach Einstellung einer 3 molaren Säurekonzentration, in die erste Extraktionsstufe eingespeist. Uran, Plutonium, ein Teil des Neptuniums und der vierwertig vorliegenden Spaltprodukte werden von im Gegenstrom geführtem Tributylphosphat (30% TBP in Kerosin) extrahiert. Zur Verbesserung des Dekontaminationsfaktors wird die organische Phase mit 3M HNO_3 gewaschen. Anschließend reduziert man das Pu^{IV} - Pu^{VI} -Gemisch mit Fe^{II} -Sulfamat, U^{IV} oder elektrolytisch zu Pu^{III} . Dreiwertiges Plutonium geht, da es keine stabilen Komplexe mit TBP bildet, in die wässrige Phase über. Aus der organischen Phase wird das Uran im nächsten Schritt mit verdünnter Salpetersäure rückextrahiert. Um die notwendigen Dekontaminationsfaktoren von 10^7 zu erreichen sind für Uran und Plutonium jeweils drei Extraktionszyklen erforderlich.

Durch die hohe Strahlendosis wird, besonders in der ersten Extraktionsstufe, das TBP partiell radiolytisch zersetzt. Die dabei gebildeten Degradationsprodukte sind im Wesentlichen Dibutylphosphorsäure (HDBP), Monobutylphosphorsäure (H_2MBP), Phosphorsäure, Butanol sowie (Poly-)Carbonylverbindungen /10, 11, 12, 13/. Besonders störend davon sind H_2MBP und HDBP da diese stabile, mit verdünnter HNO_3 nicht rückextrahierbare Komplexe

mit Pu^{4+} , UO_2^{2+} und den vierwertigen Spaltprodukten bilden /14/. Nach H.T. Hahn und E.M. Van der Wall /15/ und C.J. Hardy, D. Scargill /16/ bildet Uran die Komplexe $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)\text{DBP}\cdot\text{TBP}]_2$ ($\log K = 12,5$) und $\text{UO}_2(\text{NO}_3)\text{DBP}\cdot\text{TBP}$ ($\log K = 4,8$), Zirkonium liegt als $\text{Zr}(\text{NO}_3)\cdot(\text{DBP}\cdot\text{TBP})_2$ vor. Daraus können Plutonium- und Uranverluste sowie eine Verschlechterung der Dekontamination, insbesondere von Zr^{4+} und RuNO^{3+} auftreten. Andererseits bilden sich an der Grenze zwischen wässriger und organischer Phase stark strahlende Niederschläge die insbesondere Pu^{4+} und $^{95}\text{Zr}^{4+}$ enthalten. Dieser "Crud" kann, besonders bei mit Mischabsetzern betriebenen Wiederaufbereitungsanlagen, durch Verstopfung der Extraktoren zu Betriebsstörungen führen /17/.

Dibutyl- und Monobutylphosphorsäure müssen daher nach jedem Extraktionszyklus aus der organischen Phase entfernt werden. Dies gelingt, da die Natriumsalze von HDBP und H_2MBP wasserlöslich sind, durch eine alkalische Wäsche mit NaOH , Na_2CO_3 oder $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{CO}_2$. Natronlauge hat den Nachteil zu Hydroxidniederschlägen, insbesondere von Uran, zu führen. Die Wäsche mit Hydrazin und CO_2 ist zur Zeit noch im Entwicklungsstadium. Uran wird dabei als Carbonatokomplex in Lösung gehalten, ebenso wie Np, Pu, Am und die Spaltprodukte Ru, Zr und Ce. Da sich das Hydrazin in Abfalllösungen elektrolytisch zu gasförmigen Produkten zersetzen läßt fällt ein salzarmer Waste an der sich gut aufkonzentrieren läßt.

Die zur Zeit übliche Methode ist die Lösungsmittelwäsche mit einer 0,25M Natriumcarbonatlösung. Auch hier gelangen die Actinoiden und Spaltprodukte in Form ihrer Carbonatokomplexe in die wässrige Phase. Wegen der geringen Reaktionsgeschwindigkeit der Natriumsalzbildung der Degradationsprodukte und der dadurch erforderlichen langen Verweilzeit der Waschlösung in der organischen Phase (>10 min pro Stufe) muß die alkalische Wäsche in Mischabsetzern durchgeführt werden /11/. Die verbrauchte Natriumcarbonatlösung wird zur Zeit mit Zement verfestigt und als MAW eingelagert /18/. Durch Al-

kalien nicht auswaschbare Radiolyseprodukte sind durch Überleiten der gewaschenen organischen Phase über eine $\text{PbO}_2/\text{SiO}_2$ Kolonne oxidativ abbaubar, so daß die TBP/Kerosion-Mischung in den Prozeß zurückgeführt werden kann /19/.

1.2. AUFGABENSTELLUNG

Ziel der Arbeit war die Entwicklung eines leistungsfähigen chromatographischen Verfahrens zur Abtrennung und gezielten Rückführung der in dem Prozeßschritt der Carbonatwäsche befindlichen Aktivitätsträger in den Extraktionsprozeß.

Als Grundlage dieser Entwicklung sollte der Einfluß der Struktur der vorliegenden Carbonatspezies auf ihr Austauschverhalten an Harzen, deren funktionelle Gruppen aus quarternären beziehungsweise tertiären Amminogruppen bestehen, untersucht und der Einfluß von prozeßrelevanten Parametern wie Komplexbildnerzusammensetzung, Actinoidenkonzentration, Temperatur, Verweilzeit und Elutionsmittelzusammensetzung auf die Kolonnendaten - Verteilungskoeffizient, Rückhalte- bzw. Durchbruchskapazität, Retentionsvolumen - ermittelt werden.

Ausgehend von optimierten Prozeßbedingungen sollte die Einsetzbarkeit des entwickelten Verfahrens an simulierten, actinoiden- und spaltprodukthaltigen Lösungen demonstriert werden. Abschließend sollte der Einfluß der aus dem Extraktionsmittel TBP stammenden Degradationsprodukte MBP und DBP auf die vorliegenden Actinoidenkomplexe, und damit auf ihre Sorbierbarkeit an Anionenaustauscherharzen, untersucht werden.

2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

2.1. CHEMISCHES VERHALTEN DER ACTINOIDELEMENTE URAN BIS AMERICIUM

Das chemische Verhalten von Uran, Neptunium, Plutonium und Americium wird vor allem durch die große Zahl stabiler Oxidationsstufen (Tabelle 1) und die oft nahe beieinanderliegenden Redoxpotentiale geprägt /20, 21/.

Tabelle 1: Stabile Oxidationsstufen der Elemente U, Np, Pu, Am, die stabilste Stufe ist unterstrichen /22/

Element	U	Np	Pu	Am
Ordnungszahl	92	93	94	95
	2	-	-	-
	3	3	3	<u>3</u>
Oxidations-	4	4	<u>4</u>	4
stufen	5	<u>5</u>	5	5
	<u>6</u>	6	6	6
	-	7	7	7

Zudem treten bei den Actinoiden zwei unterschiedliche Ionenpezies auf. Die zwei-, drei- und vierwertigen Ionen bilden in wässrigen Lösungen hydratisierte M^{n+} -aq-Ionen, während die fünf- und sechswertigen lineare Actinoylkationen MO_2^+ bzw. MO_2^{2+} mit kovalenter Metall-Sauerstoffbindung bilden. Bei den siebenwertigen Actinoiden ist das MO_4^- -Ion die stabilste Form.

Die Tendenz zur Komplexbildung und damit auch zur Hydrolyse nimmt für ein Element in der Reihenfolge $M^{4+} > MO_2^{2+} > M^{3+} > MO_2^+$ ab, für die gleiche Oxidationsstufe steigt die Komplexbildungstendenz wegen des abnehmenden Ionenradius mit steigender Ordnungszahl. Die Actinylionen bilden dabei die Koordinations-

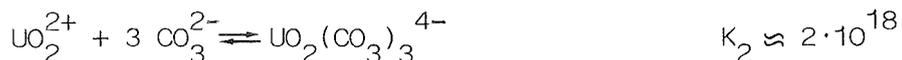
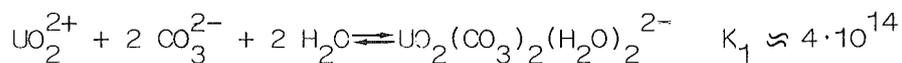
zahl acht (hexagonale Bipyramide), während für die drei- und vierfach geladenen Actinoidenionen zehnfache, in Ausnahmefällen sogar zwölffache Koordination festgestellt wurde. Die genannten Ionen sind sogenannte "harte" Komplexbildner (Chatt-Ahrland Typ A) /22/.

Eine Besonderheit ist zudem für Plutonium zu verzeichnen. Die Redoxpotentiale zwischen drei-, vier-, fünf- und sechswertigem Plutonium liegen derart nahe beieinander, daß sich ausgehend von einer Pu^{V} -Lösung in 0,1M HNO_3 , 0,2M NaNO_3 innerhalb von 60 Stunden ein Gleichgewicht zwischen allen vier Oxidationsstufen einstellt /22/.

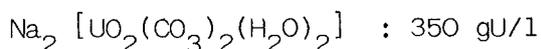
2.2 DIE CARBONATOKOMPLEXE VON U, NP, PU UND AM

Von besonderem Interesse sind in Zusammenhang mit der Purex-Lösungsmittelwäsche die Carbonatkomplexe von UO_2^{2+} , NpO_2^{2+} , Pu^{4+} , PuO_2^{2+} , Am^{3+} sowie AmO_2^{2+} .

Sechswertiges Uran bildet drei intensiv gelbe Carbonatverbindungen. Dies sind wasserunlösliches UO_2CO_3 und Salze des Dicarbonato- sowie des Tricarbonatkomplexes, $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ und $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$, wobei in Carbonatlösungen lediglich die beiden Komplexverbindungen vorliegen. Das Uran-Carbonatverhältnis ist dafür ausschlaggebend in welcher Verbindung das Uran vorliegt. Ist $\text{UO}_2^{2+} : \text{CO}_3^{2-}$ größer als 1:3 liegt, wie die folgenden Komplexbildungskonstanten zeigen, praktisch ausschließlich der Tricarbonatkomplex vor /23/.



Die Löslichkeiten der Natriumuranylcarbonate in Wasser betragen:



Wie Abbildung 2 /24/ zeigt, nimmt die Löslichkeit von Natriumuranyltricarbonat in Na_2CO_3 -Lösungen mit zunehmender Carbonatkonzentration ab.

Das NpO_2^{2+} -Ion bildet dem Uran analoge Carbonatkomplexe. Für $\text{Na}_4 [\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3]$ wurde eine Komplexbildungskonstante K von $5 \cdot 10^{10}$ und eine Löslichkeit von 69 gNp/l gefunden /25/. Die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Carbonatkonzentration wurde bestimmt und ist in Abschnitt 4.1. beschrieben. Wie zu erwarten entspricht das Verhalten des Neptuniums dem des Urans. Das Neptunyltricarbonat wird in Gegenwart oxidierbarer Substanzen, wie zum Beispiel Ionenaustauscherharzen, sowie langsam durch Autoreduktion, zu Np^{V} reduziert. Wässrige Lösungen von $\text{Na}_4 [\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3]$ besitzen eine intensive dunkelgrüne Farbe.

Vierwertiges Plutonium bildet eine Reihe löslicher Carbonatkomplexe der Zusammensetzung $\text{Na}_{(2x-4)}\text{Pu}(\text{CO}_3)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ mit $x = 4, 5, 6$ und 8 . Alle diese Verbindungen bilden hellgrüne Lösungen, wobei entsprechend der Komplexbildung die Plutoniumlöslichkeit mit steigender Carbonatkonzentration steigt. Allerdings sind Pu^{IV} -Carbonatlösungen sehr instabil gegenüber Hydrolyse, was sich besonders bei Temperaturen über 50°C bemerkbar macht. Aber auch bei Raumtemperatur trüben sich frisch hergestellte Lösungen innerhalb weniger Minuten durch Ausfällung von PuO_2aq /26, 27, 28/.

Die Carbonatkomplexe von PuO_2^{2+} dagegen sind stabil. Genau wie bei Uran und Neptunium ist die vorhandene Carbonatmenge für die Art des vorliegenden Komplexes entscheidend. Es bilden

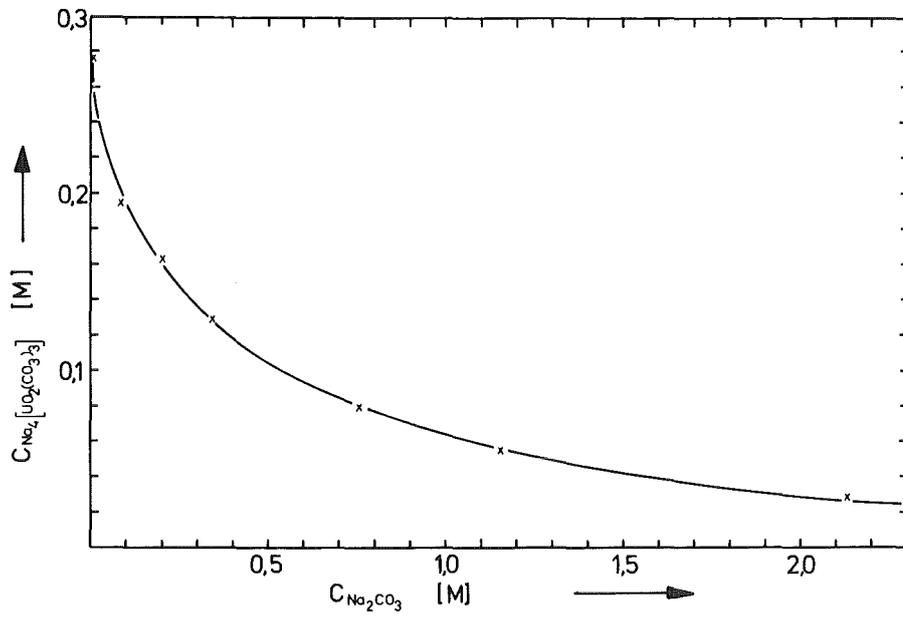


Abbildung 2: Löslichkeit von Natriumuranyltricarbonat in Natriumcarbonatlösungen, nach /26/

sich nacheinander $\text{Na}_2 [\text{PuO}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2]$, $\text{Na}_2 [\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2]$ ($K_1 \approx 1 \cdot 10^{15}$, Löslichkeit 23 gPu/l) und $\text{Na}_4 [\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3]$ mit einer Komplexbildungskonstanten K_2 von $8 \cdot 10^{18}$ und einer Löslichkeit von 5 gPu/l in einer 0,5M Na_2CO_3 -Lösung bei mit steigender Carbonatkonzentration fallender Plutoniumlöslichkeit. Die Lösungen sind von intensiver dunkelgrüner Farbe /25, 29, 30, 31, 32/. Die genaue Abhängigkeit der $\text{Na}_4 [\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3]$ -Löslichkeit von der Carbonatkonzentration wurde ermittelt und ist in Kapitel 4.1. dargestellt.

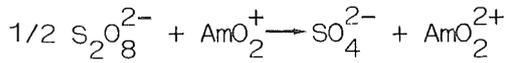
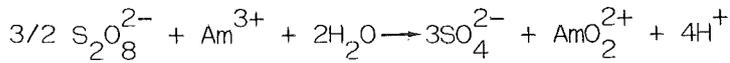
Americium tritt in den Oxidationsstufen drei bis sechs auf. Am^{IV} disproportioniert allerdings sofort in Am^{III} und Am^{V} . Es sind also lediglich die Carbonatkomplexe von Am^{3+} , AmO_2^+ und AmO_2^{2+} von Interesse.

Festes $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 2,4$) löst sich in konzentrierten Natriumcarbonatlösungen unter Bildung komplexer Anionen auf. Dabei entstehen farblose Lösungen von $\text{Na}[\text{Am}(\text{CO}_3)_2]$ sowie $\text{Na}_3[\text{Am}(\text{CO}_3)_3]$ /33/. Wie die Löslichkeitsmessungen für Am^{III} in Carbonatlösungen ergaben (vergl. Abschnitt 1.4.), liegt bei einer Carbonatkonzentration von 2 mol/l die maximale Americiumlöslichkeit von 0,22 g/l.

Von AmO_2^+ sind die Carbonatkomplexe $[\text{AmO}_2\text{CO}_3]^-$, $[\text{AmO}_2(\text{CO}_3)_2]^{3-}$ und $[\text{AmO}_2(\text{CO}_3)_3]^{5-}$ bekannt. Ihre Löslichkeiten sind gering, sie werden mit 10 bis 40 mg Am/l angegeben /34/. In Lösung besitzen diese Komplexsalze eine helle rotbraune Farbe.

Durch Oxidation von Am^{III} -Carbonatlösungen mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ erhält man dunkle rotbraune Am^{VI} -Carbonate. Diese Reaktion gelingt jedoch nur im Ammoniumcarbonatmedium, in stärker alkalischen Na_2CO_3 - oder K_2CO_3 -haltigen Systemen führt die Oxidation vorwiegend zu fünfwertigem Americium /35/. Zur Darstellung von Am^{VI} -Carbonaten in Na^+ -haltigen Lösungen muß unter schwach sauren Bedingungen ($\text{H}_3\text{O}^+ < 0,5\text{M}$) bei 60°C oxidiert und nach

Abkühlung mit Natriumcarbonat versetzt werden. Die Oxidation des Americiums läuft nach folgenden Gleichungen ab: /36/.



Diese Reaktion kann durch Ag^+ -Ionen katalysiert werden. Die Löslichkeit von Am^{VI} in Carbonatlösungen beträgt 0,5 gAm/l, es entstehen dabei rotbraune Lösungen, die Am^{VI} -Carbonatkomplexe unbekannter Struktur enthalten.

Am^{VI} stellt ein starkes Oxidationsmittel dar, vergleichbar dem MnO_4^- -Ion, und wird deshalb in Gegenwart oxidierbarer Substanzen zu Am^{V} reduziert, wobei in Carbonatmedien die genannten Am^{V} -Carbonate ausfallen. Außerdem unterliegen Am^{V} - und Am^{VI} -Lösungen der Autoreduktion durch die Radiolyseprodukte des Wassers. Die hohe spezifische α -Aktivität des ^{241}Am führt zur Bildung von H_2O_2 , HO_2^\bullet -Radikalen u.a., welche die höheren Oxidationsstufen zu dreiwertigem Americium reduzieren /37/.

2.3. DIE SPALTPRODUKTE

Von der Vielzahl der Spaltisotope interessieren in Zusammenhang mit der Wiederaufarbeitung abgebrannter Brennelemente nur diejenigen mit längeren Halbwertszeiten. In die Lösungsmittelwäsche gelangen davon in nennenswerten Mengen die Elemente, die mit TBP, MBP oder DBP stabile, mit 3M oder 0,01M HNO_3 nicht vollständig rückextrahierbare Komplexe bilden. Dies sind vor allem $^{95}\text{Zr}(\text{T}_{1/2} = 64\text{d})$ / $^{95}\text{Nb}(\text{T}_{1/2} = 35\text{d})$, $^{106}\text{Ru}(\text{T}_{1/2} = 368\text{d})$ / $^{106}\text{Rh}(\text{T}_{1/2} = 30\text{s})$ sowie $^{144}\text{Ce}(\text{T}_{1/2} = 235\text{d})$ / $^{144}\text{Pr}(\text{T}_{1/2} = 17,3\text{m})$ /36/.

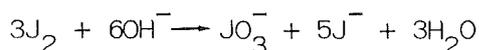
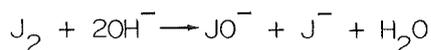
Außerdem muß das Verhalten von Jod untersucht werden, da ^{129}J ($\text{T}_{1/2} = 1,57 \cdot 10^7 \text{a}$) sich leicht über alle Prozeßschritte verteilt.

Zirkonium liegt nach der Auflösung in Salpetersäure in der Oxidationsstufe IV vor /37, 38, 39, 40/. Zugabe von Carbonat führt zunächst zur Ausfällung eines Niederschlages, der sich jedoch im Überschuß des Fällungsmittels löst. Es bilden sich dabei eine Reihe von Carbonatokomplexen bis zu $\text{Zr}(\text{CO}_3)_5^{6-}$.

Unter dem beim Auflösen von Brennstäben gegebenen Bedingungen liegt Ruthenium vor und zwar in Form verschiedener Nitro- und Nitratkomplexe des Nitrosylruthenium-Ions $(\text{RuNO})^{3+}$ /41, 42, 43/. Da dieses Ion stark zur Bildung von Komplexen neigt, kann es an DBP oder TBP gebunden in der organischen Phase bis zur Carbonatwäsche verschleppt werden und dort in Form löslicher Carbonatkomplexe wieder in die wässrige Phase übergehen.

Cer kann drei- oder vierwertig vorliegen, wobei Ce^{III} die stabilere Form darstellt. Aus Ce^{III} -Lösungen fällt bei Carbonatzugabe $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ aus, welches in verdünnten Carbonatlösungen ein sehr kleines Löslichkeitsprodukt besitzt. Die gesättigte Ce^{III} -Carbonatlösung ist etwa $2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. Vierwertiges Cer bildet dagegen wasserlösliche Carbonatkomplexe deren Löslichkeit mit zunehmender Carbonatkonzentration steigt /44/.

Jod disproportioniert in alkalischer Lösung nach:



Jodid wird von Anionenaustauschern im allgemeinen gut fixiert, so daß bei Anwendung eines Ionenaustauschverfahrens zur Reinigung des Carbonatwaschwassers mit einer erheblichen Jodrückhaltung und eventuell mit einer Jodkontamination des Uraneluats zu rechnen ist, falls Jod bis zur Lösungsmittelwäsche verschleppt wird.

2.4. DER IONENAUSTAUSCH

Ionenaustauscher sind hochvernetzte Polyelektrolyte, in denen Gegenionen gegen solche gleichen Ladungsvorzeichens aus einer wässrigen Lösung ausgetauscht werden können. Dabei besitzen verschiedene Ionen verschieden hohe Affinitäten zum Harz. Bei gleicher Ladung bevorzugen Austauschharze das Ion mit kleinerem Radius, Ionen höherer Wertigkeit werden vor solchen mit niedriger Wertigkeit bevorzugt und zwar um so mehr, je niedriger die Konzentration der einzelnen Ionenarten ist. Weiterhin hat der Harztyp einen Einfluß auf die Selektivität. Schwächer basische, das heißt bei hohem pH-Wert nur wenig dissoziierte Harze, sind selektiver als stark basische. Sie haben allerdings den Nachteil einer schlechteren Kinetik, Ionenaustauschreaktionen an schwach basischen Austauschern benötigen erheblich mehr Zeit /45, 46, 47, 48/.

Das Gleichgewicht zwischen den Ionen in Lösung und am Harz wird durch den Verteilungskoeffizienten q beschrieben:

$$q = \frac{\text{Aktivität am Harz}}{\text{Aktivität i.d. flüss. Phase}} \cdot \frac{\text{Volumen d. flüss. Phase} \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \right]}{\text{Gewicht des Harzes}}$$

Da die am Harz gebundene Aktivität nur schwer zu messen ist, formt man die Gleichung folgendermaßen um:

$$q = \frac{(A_v - A_n) \cdot V}{A_n \cdot m} \cdot \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \right]$$

A_v, A_n : Aktivität der flüssigen Phase vor bzw. nach dem Austausch
 V : Volumen der flüssigen Phase
 m : Gewicht des getrockneten Harzes

Außer dem Verteilungskoeffizienten benötigt man zur Beurteilung eines Austauschharzes für eine vorgegebene Trennaufgabe die Kapazität. Für den praktischen Betrieb von Interesse ist die

Aktivitätsrückhaltung R . Sie entspricht der Substanzmenge die beim Aktivitätsdurchbruch auf dem Harz fixiert ist und wird in g/kg Harz angegeben. Die Sättigungskapazität K_s ist erreicht, wenn die Aktivitäten in Durchlauf und Aufgabelösung gleich sind. Das Verhältnis von $R:K_s$ ist der Austauschernutzungsgrad n .

Eine anschauliche Größe zur Beurteilung der Qualität einer Trennung ist der Dekontaminationsfaktor D . Er beschreibt die Abreicherung einer Aktivität durch einen Trennschritt. $D = A_v:A_n$.

Das Retentionsvolumen V_R , die Eluatmenge die bis zum Erreichen des Maximums der Elutionskurve benötigt wird, vermindert um das Zwischenkornvolumen, dient dem Vergleich von Elutionen unter verschiedenen Bedingungen. V_R wird am günstigsten in Kolonnenvolumen angegeben um auch Säulen mit verschiedener Harzmenge vergleichen zu können.

Alle genannten Größen unterliegen einer Vielzahl von relevanten Einflußfaktoren. Die Auswirkungen von Harzvoräquibrierung, pH-Wert, Actinoidenkonzentration, Carbonatkonzentration, Degradationsprodukten, Temperatur, Durchflußgeschwindigkeit und Elutionsmittelzusammensetzung wurden deshalb mit statischen und dynamischen Experimenten in dieser Arbeit untersucht.

3. EXPERIMENTELLER TEIL

3.1. REAGENZIIEN, IONENAUSTAUSCHERHARZE

Sämtliche benutzten Chemikalien stammten von der Firma Merck und waren p.a. Qualität. Es konnte daher auf eine weitere Reinigung verzichtet werden. Lediglich Ammoniumperoxodisulfat mußte vor jeder Oxidation frisch umkristallisiert werden. Dies geschah durch Auflösung des Salzes in Wasser bei 40°C und Ausfällung durch Eiskühlung.

Zur Herstellung einer Neptunium-Stammlösung wurde ^{237}Np , das als Oxid zur Verfügung stand, in 8M Salpetersäure und Perchlorsäure unter Erhitzen gelöst.

Plutonium stand als salpetersaure Lösung mit der Isotopenzusammensetzung 35,3% ^{242}Pu , 14,4% ^{241}Pu , 47,5% ^{240}Pu , 1,8% ^{239}Pu , 1% ^{238}Pu zur Verfügung. Mittels Röntgenfluoreszenzanalyse wurde der Plutoniumgehalt dieser Lösung bestimmt.

Ausgangssubstanz für die Americiumexperimente war eine salpetersaure ^{241}Am -Lösung. Ihr Am-Gehalt wurde spektralphotometrisch und γ -spektroskopisch bestimmt.

Den Elementen Zirkonium, Ruthenium und Cer wurden zur Bestimmung der Verteilungskoeffizienten Indikatormengen der radioaktiven Isotope ^{95}Zr , ^{106}Ru und ^{144}Ce zugegeben. Die Isotope wurden von der Isotopenstelle des IRCh bezogen.

Die Anionenaustauscherharze AG1-X8, AG2-X8 und Bio-Rex 5 sind Produkte der Firma Bio-Rad und von der Qualitätsstufe "Analytical Grade", was höchste Reinheit garantiert. Die Korngröße der Harze war 50-100 mesh (U.S. Standard). Dies entspricht einem Korndurchmesser von 0,149 bis 0,297 mm. Tabelle 2 gibt die wichtigsten Austauscherdaten wieder /49/.

Tabelle 2: Austauscherdaten

	AG1-X8	AG2-X8	Bio-Rex 5
Polymermatrix R	Phenyläthylen-divinyl-benzol-copolymer		Polyalkenamin
Aktive Gruppe	$\text{RCH}_2 \text{N}(\text{CH}_3)_3^+$	$\text{RCH}_2 \text{N}(\text{CH}_3)_2^+$ $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	$\text{RN}(\text{CH}_3)_2^+ \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ und $\text{RN}(\text{CH}_3)_2^+$
Kapazität in meq/ml	1,4	1,4	2,8
meq/g	3,2	3,2	8,8
Basizität	sehr stark	stark	mäßig

3.2. DARSTELLUNG DER CARBONATKOMPLEXE

Uranyltricarbonat:

Zu einer wässrigen Lösung von Uranylnitrat wurde unter Rühren fein pulverisiertes Natriumcarbonat gegeben. Dabei fiel zunächst ein gelber Niederschlag aus, der sich jedoch bei weiterer Carbonatzugabe löste. Es entstand eine intensiv gelbe Lösung aus der durch Zugabe von absolutem Äthanol Natriumuranyltricarbonat ausgefällt werden konnte. Der Niederschlag wurde mit einem Glasfiliertiegel D4 abgetrennt, zur Entfernung überschüssigen Natriumcarbonats mit 70% Äthanol gewaschen und abschließend mit absolutem Alkohol getrocknet /23/.

Zur Bestimmung des Carbonatgehaltes wurde eine konzentrierte wässrige Lösung des Uranylcarbonats mit einem definierten Überschuß an 1N HNO_3 versetzt, das gebildete CO_2 verkocht und anschließend die überschüssige Säure mit 1N NaOH in der Kälte

zurücktitriert. Der Vergleich mit der im Flüssigszintillationszähler gemessenen Urankonzentration ergab ein Uran/Carbonatverhältnis von 1:3, es lag also der Uranyltricarbonatkomplex vor.

Neptunylcarbonat:

Die salpetersaure Neptunium-Stammlösung wurde durch abrauchen mit Perchlorsäure bei 300°C oxidiert. Die Vollständigkeit der Oxidation zu NpO_2^{2+} wurde spektralphotomerisch überprüft. Nach Verdünnung und Zugabe von Na_2CO_3 fiel zunächst ein dunkelbrauner Niederschlag aus. Bei weiterer Natriumcarbonatzugabe entstand zuerst eine dunkelrote Neptunyl-dicarbonatlösung die schließlich mit weiterem Carbonat zur dunkelgrünen $\text{Na}_4[\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3]$ -Lösung reagierte.

Beim Umkristallisieren der so erhaltenen Neptuniumverbindung mit absolutem Äthanol wurde das Neptunium zu 5 - 10% zu Np^{V} reduziert, so daß zur Herstellung einer reinen Np^{VI} -Carbonatlösung ein anderer Weg eingeschlagen wurde. Aus einer Lösung bekannten Neptuniumgehalts wurde mit Natronlauge Np^{VI} -Hydroxid ausgefällt, schnell über einen Membranfilter abfiltriert, gewaschen und in einer Lösung, die stöchiometrisch Carbonat enthielt, aufgenommen. Eine vollständige Auflösung konnte mit einer gepufferten Lösung aus zwei Teilen Hydrogencarbonat und einem Teil Carbonat /50/ erreicht werden. Der Vergleich der spektralphotometrisch bestimmten Neptuniumkonzentration mit der durch Titration (s. Uranyltricarbonat) bestimmten Carbonatmenge belegte das Vorliegen eines Tricarbonatkomplexes.

Plutonium-IV-Carbonat:

Nach Reduktion des Plutoniums in der salpetersauren Stammlösung mit Hydroxylammoniumchlorid zu Pu^{III} wurde mit NaOH das Hydroxid ausgefällt, über ein Membranfilter abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Der Hydroxidniederschlag wurde in möglichst wenig konzentrierter Salpetersäure aufgelöst und durch Verdünnung mit Wasser auf 1 molare Säure eingestellt. Wie die spektralphoto-

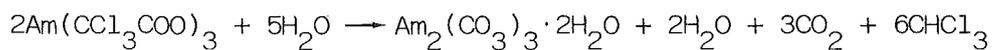
metrische Messung zeigte, liegt nun reines Pu^{IV} vor. Mit verdünnter Oxalsäure (0,1M) ließ sich aus dieser Lösung hellbraunes Pu^{IV} -Oxalat ausfällen. Der Niederschlag wurde abgesaugt und in Na_2CO_3 -Lösung aufgenommen, wobei eine hellgrüne Lösung von Pu^{IV} -Carbonat entstand. Dieses Produkt konnte durch Umkristallisation aus absolutem Äthanol gereinigt werden. Plutonium-IV-Carbonatlösungen müssen sofort verarbeitet werden da sie stark hydrolyseempfindlich sind. Schon nach wenigen Minuten beginnt eine Trübung die auch durch Pufferung mit Hydrogencarbonat oder durch weitere Carbonatzugabe nicht zu verhindern ist. Lösungen aus umkristallisiertem Pu-Carbonat mit nur geringem Carbonatüberschuß hydrolisieren besonders rasch.

Plutonylcarbonat:

Die salpetersaure Plutoniumlösung (8N HNO_3) wurde mit Perchlorsäure bei 300°C abgeraucht. Danach lag, wie die spektralphotometrische Messung zeigte, das Plutonium vollständig in der sechswertigen Oxidationsstufe vor. Zu der auf Raumtemperatur abgekühlten orangeroten Lösung wurde unter Rühren Natriumcarbonat zugegeben. Nach Neutralisation der überschüssigen Säure fiel hellbraunes Pu^{VI} -Hydroxid aus, das sich bei weiterer Carbonatzugabe unter Bildung einer intensiv dunkelgrünen Lösung auflöste. Die flüssige Phase wurde vom Ungelösten durch Absaugen über einen Membranfilter getrennt und anschließend das Plutonylcarbonat durch Zugabe von absolutem Äthanol ausgefällt. Der hellgrüne Niederschlag konnte mit einem Glasfiltertiegel D4 isoliert und durch waschen mit 70% Äthanol von überschüssigem Carbonat befreit werden. Das Plutonylcarbonat wurde auf dem Tiegel mit absolutem Alkohol getrocknet. Die abschließende Carbonat- und Plutoniumbestimmung ergab ein $\text{Pu}/\text{CO}_3^{2-}$ -Verhältnis von 1:3 /31,32/.

Am^{III}-Carbonat:

Zur Herstellung von Am₂(CO₃)₃ wurde Am(OH)₃ mit NaOH aus einer salpetersauren Am-Lösung ausgefällt, abgesaugt und gewaschen. Löst man diesen Niederschlag in einer äquivalenten Menge Trichloressigsäure und erhitzt ca. 65 h auf 50°C erhält man einen rosanen, gut kristallinen Niederschlag von Am₂(CO₃)₃·2H₂O /51/:



Diese Methode zeichnet sich dadurch aus, daß ein sauberes, von Fremdionen weitgehend freies Produkt entsteht. Am₂(CO₃)₃·2H₂O löst sich in konzentrierten Carbonat- oder Hydrogencarbonatlösungen.

Am^{VI}-Carbonat:

Mit frisch umkristallisiertem Natriumperoxodisulfat wurde Am^{III} in 0,2M HNO₃ bei 70°C zu Am^{VI} oxidiert. Die Farbe der zuvor leicht rosanen Lösung wechselte dabei nach gelb-braun. Der Fortgang der Oxidation wurde spektralphotometrisch verfolgt. Durch Zugabe von Natriumcarbonat zur vollständig oxidierten Americiumlösung erhält man eine tief rotbraune Am^{VI}-Carbonatlösung. Erhitzt man diese, fällt braunes NaAmO₂CO₃ mit fünfwertigem Americium aus.

Zyrkonium, Ruthenium, Cer:

Die Carbonatkomplexe der Spaltprodukte wurden durch Zugabe wasserlöslicher Salze dieser Elemente zu den entsprechenden Actinoidencarbonatlösungen erhalten. Nach Entfernung unlöslicher Anteile durch Filtration wurden die Spaltproduktkonzentrationen γ -spektroskopisch bestimmt.

3.3. DURCHFÜHRUNG DER AUSTAUSCHEREXPERIMENTE

Zur Durchführung der statischen Experimente wurden von den bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Austauscherharzen jeweils etwa 100 mg in 10 bis 50 ml Polyäthylenfläschchen genau eingewogen. Nach Zugabe einer berechneten und abgemessenen Menge der wässrigen Phase wurde in der Schüttelmaschine bei Zimmertemperatur 24 Stunden innig gemischt. Die Aktivität der wässrigen Phase wurde nach Entnahme von jeweils zwei Proben bestimmt.

Zur Durchführung der dynamischen Experimente konnte auf Glaskäulen der Firma Bio-Rad zurückgegriffen werden. Abbildung 3 zeigt eine thermostatisierbare Säule für 3 ml Harzvolumen. Die Anordnung erlaubt Aufgabe und Elution mit beliebiger Strömungsrichtung. Dies ist notwendig, da bei der Elution der Carbonatkomplexe mit Mineralsäuren große CO_2 -Mengen freigesetzt werden. Wird die Elution in herkömmlicher Art von oben nach unten durchgeführt, bilden sich Gasblasen die den Durchfluß der wässrigen Phase hemmen und im Extremfall zum Bersten der Kolonnen führen können. Eine Elution in Gegenrichtung verhindert dies, da das CO_2 ungehindert vor der Säurefront aus der Säule entweichen kann.

Außer der dargestellten thermostatisierbaren Säule wurden noch einfache Glaskolonnen mit 2,5, 10 und 100 ml Inhalt benutzt.

Die Harzfüllungen wurden jeweils in trockenem Zustand eingewogen und nach Quellung mit Wasser in die Säulen eingeschlämmt. Danach erfolgte je nach Experiment eine Voräquilibrierung des Austauschers durch Aufgabe der gewünschten Pufferlösung. Entspricht die Zusammensetzung der durchlaufenden Lösung derjenigen der Aufgabelösung ist das Harz mit der flüssigen Phase im Gleichgewicht. Nach Waschen der Säule mit einigen Kolonnenvolumen destillierten Wassers kann die Aktivitätsaufgabe erfolgen. Die Regelung der Durchflußgeschwindigkeit wurde mit einem Teflonhahn mit Feineinstellung vorgenommen, was gut reproduzierbare Werte ergab. Die Probenabnahme erfolgte in der Regel in 1 - 3 ml Chargen in 5 ml Meßzylindern.

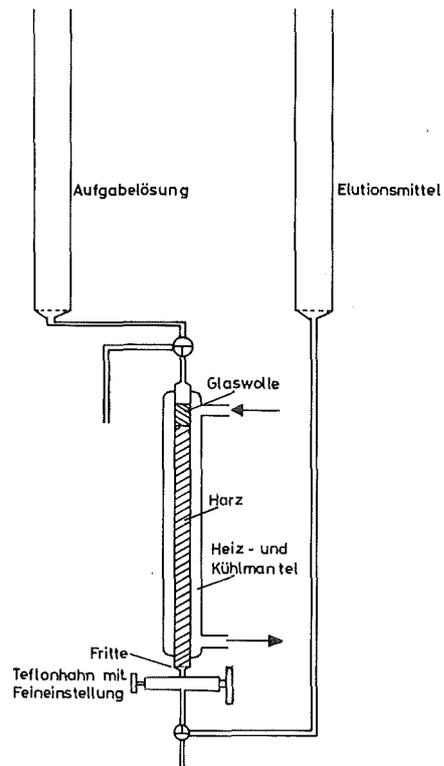


Abbildung 3: Thermostatisierbare Glassäule mit Vorratsgefäßen
und Teflonhahn mit Feineinstellung

3.4. AKTIVITÄTS- UND KONZENTRATIONSMESSUNG

Die α -Aktivitäten von Uranproben wurden in einem Flüssigszintillationszähler (FSZ) der Firma Packard gemessen, dem Tri-Carb Liquid Scintillation Spectrometer 3255. Der Szintillator bestand aus einer Mischung von 10 Teilen Insta-Gel (Szintillatorcocktail von Packard), 6 Teilen Toluol und 0,5 Teilen Methanol. Um die bei der Messung von Uranyltricarbonationen auftretenden Quencheffekte zu vermeiden, wurden alle Proben mit HNO_3 angesäuert. Es ist dabei zu beachten, daß Nitratkonzentrationen über 4 mol/l ebenfalls zu einem Quench führen. Abbildung 4 zeigt das α -Spektrum von Natururan wie es im Flüssigszintillationszähler erhalten wird. Die Messungen erfolgten für ein günstiges Peak-Untergrundverhältnis zwischen den Kanälen 200 und 400. Unter Einhaltung der genannten Bedingungen erhält man für Urankonzentrationen unter 0,06 mol/l eine lineare Beziehung zwischen Urangehalt und Impulsrate. Bei höheren Urankonzentrationen erhält man zu kleine Zählraten.

Pu, Am, Zr und Nb wurden direkt, Ru-106 über das sich im radioaktiven Gleichgewicht befindliche Tochternuklid Rh-106 γ -spektroskopisch bestimmt. Die Messungen erfolgten mit einem Ge(Li)-Detektor von Canberra und einem 4000-Kanal-Analysator der Firma Fricke & Hoepfner. Die Auflösung des Systems betrug 2,8 keV (bei 1332 keV). Ausgewertet wurden die Spektren mit Hilfe eines pdp8/e-Rechners von Digital. Die Proben gelangten in 10 ml Kautexfläschchen, zur Vermeidung von Kontaminationen in Folie eingeschweißt, zur Messung. Konzentrationen wurden aus den so erhaltenen Impulszahlen durch Vergleich mit Standardlösungen errechnet. Die Abbildung 5 bis 9 zeigen die γ -Spektren der eingesetzten Nuklide. Für die Plutoniumbestimmung wurde die 148,6 keV-Linie des ^{241}Pu benutzt /52/.

Ergänzend zur α - und γ -Spektroskopie wurden Elektronenspektren im UV/VIS und NIR aufgenommen. Insbesondere die ^{237}Nb Konzentrationen wurden spektralphotometrisch bestimmt, da, wie Ab-

bildung 5 zeigt, Neptunium aus dem γ -Spektrum ohne chemische Abtrennung des Tochternuklids Protactinium -233 nur unter Berücksichtigung des Impulsanteils von ^{233}Pa bei 86,5 keV zu erhalten ist /53/. Zwar kann dieser über ein Protactinium-

Kanalverhältnis errechnet werden (z.B. $\frac{\text{Pa}(86,5 \text{ keV})}{\text{Pa}(98 \text{ keV})} = 1:0,844$),

die direkte Neptuniummessung im Photometer ist jedoch genauer.

Weiterhin ermöglicht die Auswertung von UV/VIS/NIR-Spektren eine eindeutige Aussage über die vorliegenden Oxidationsstufen. Der Linienreichtum dieser Spektren ist durch das Vorhandensein von f-Orbitalen bei den Actinoiden zu erklären. Sie ermöglichen eine große Anzahl von f-d und d-d Übergängen. Bei Austausch der Komplexliganden, z.B. Ersatz von Nitrat durch Carbonat, wird die Elektronenstruktur, und damit das Elektronenspektrum, tiefgreifend verändert. Dies ermöglicht neben der Bestimmung der Oxidationsstufe auch eine Aussage über die Natur der vorliegenden Komplexverbindung /54/. Die Abbildungen 10 bis 23 zeigen die UV/VIS/NIR-Spektren die hier interessierenden Spezies.

Die Plutoniummessung auf spektralphotometrischem Weg ermöglicht die Bestimmung von Pu^{3+} , Pu^{4+} , PuO_2^+ und PuO_2^{2+} nebeneinander. In Tabelle 3 /22/ sind die dazu notwendigen Wellenlängen und Extinktionskoeffizienten aufgeführt.

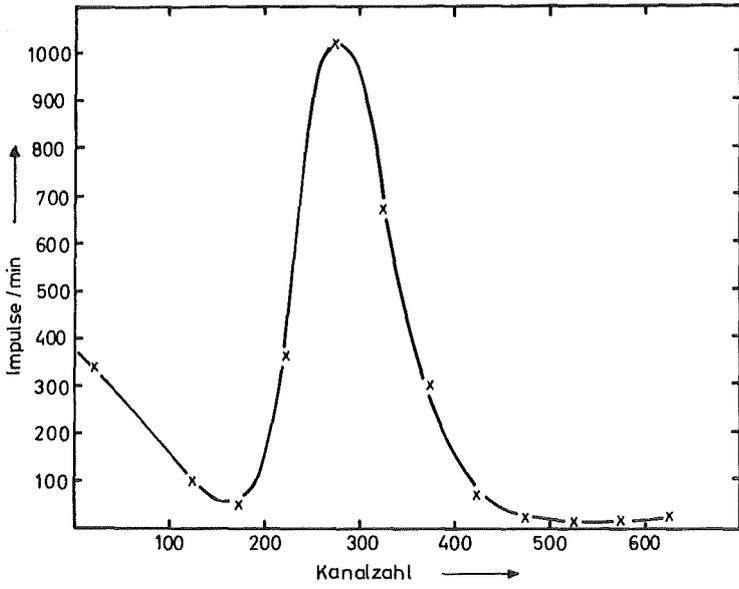


Abbildung 4: α -Spektrum von Natururan im Flüssigszintillationszähler

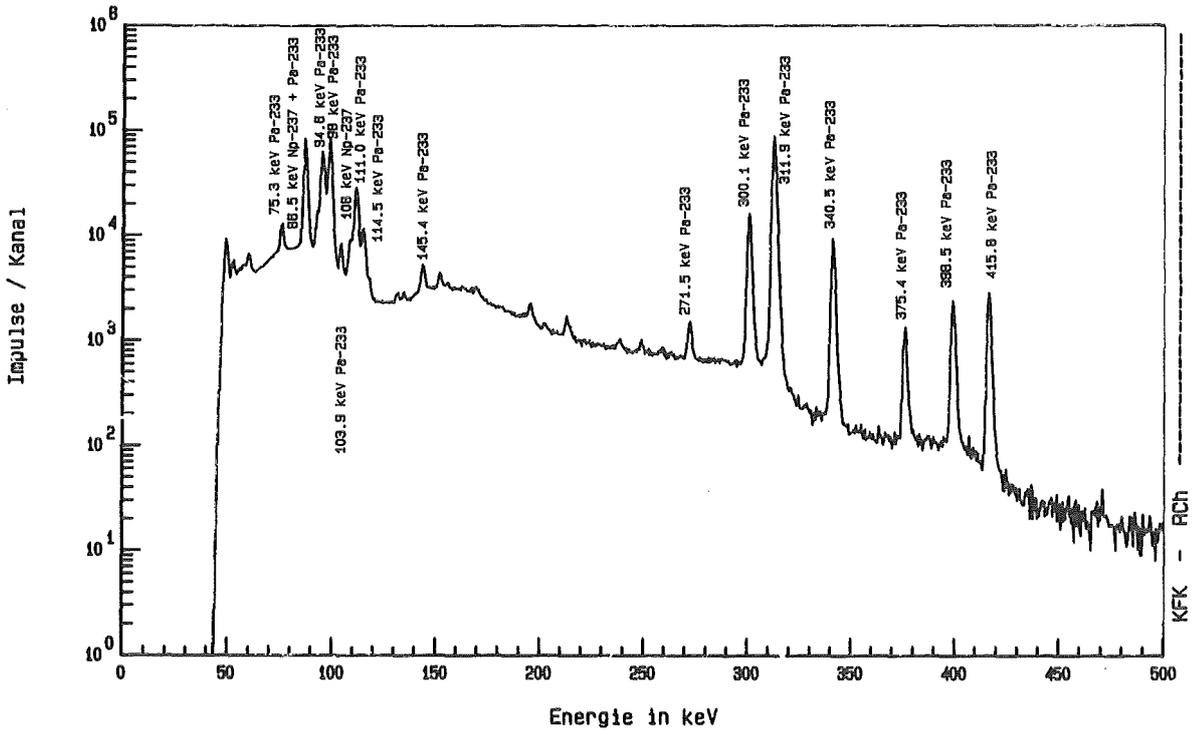


Abbildung 5: γ -Spektrum von $^{237}\text{Np}/^{233}\text{Pa}$

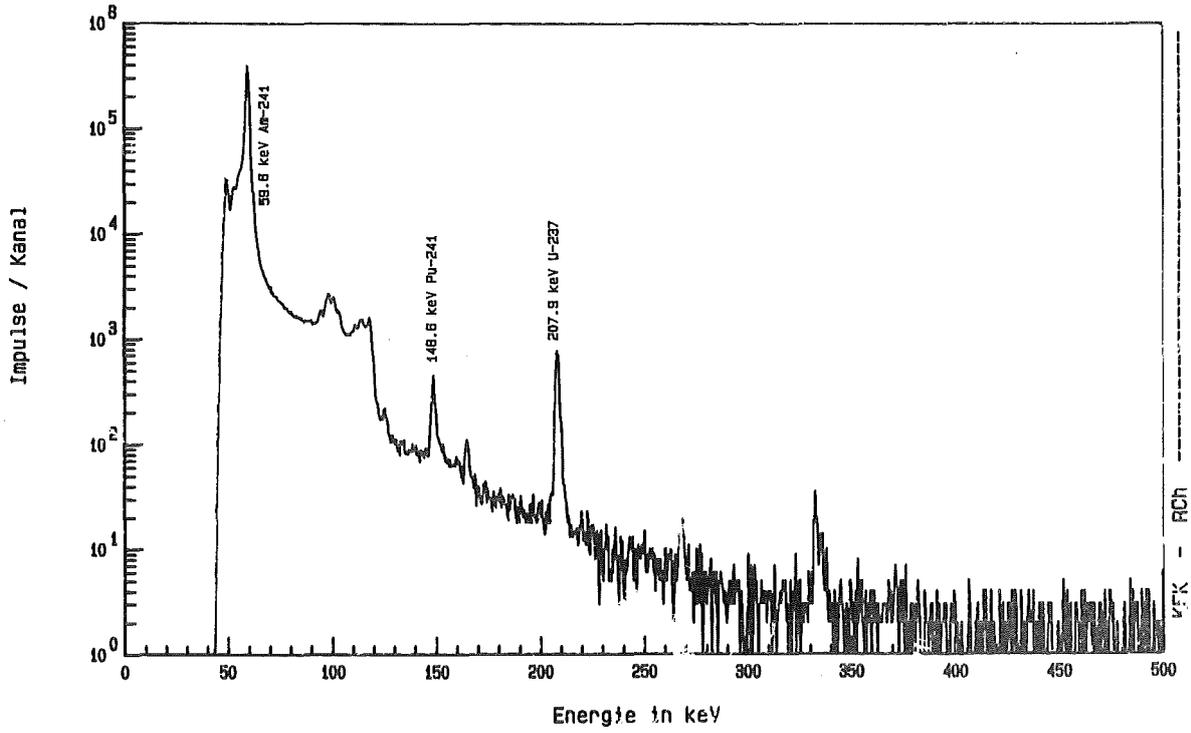


Abbildung 6: γ -Spektrum von ^{241}Pu mit seinen Töchtern ^{237}U und ^{241}Am

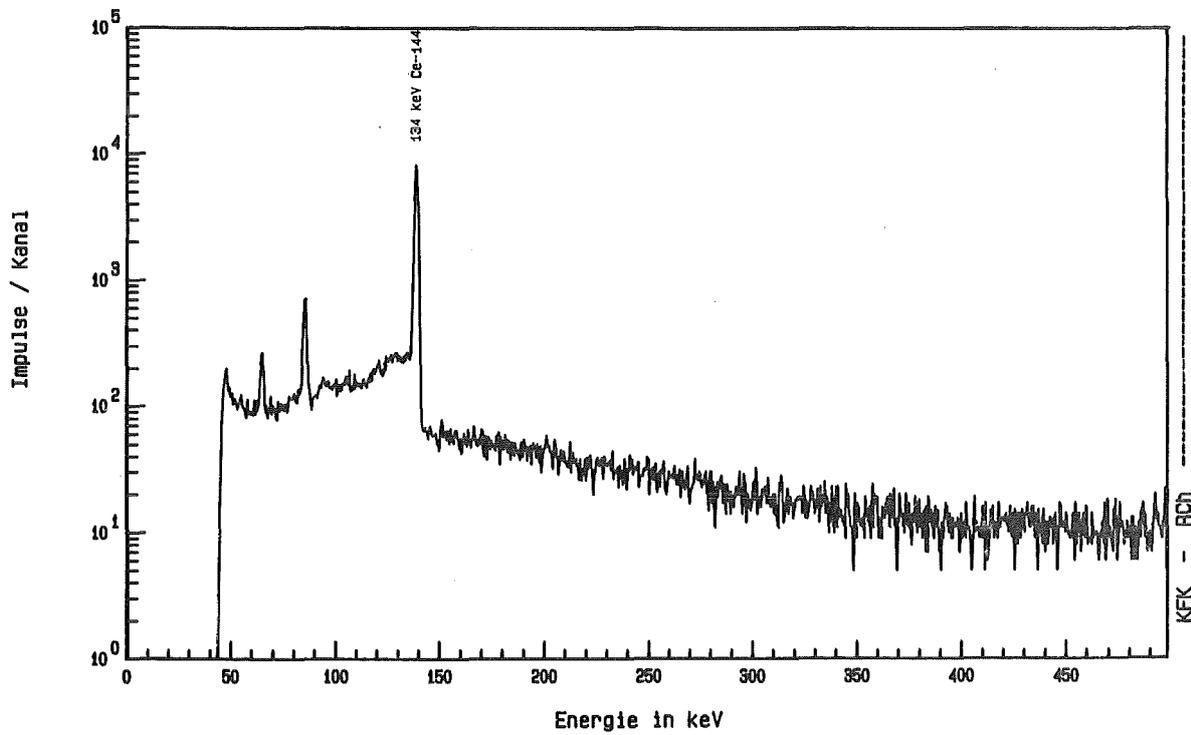


Abbildung 7: γ -Spektrum von ^{144}Ce

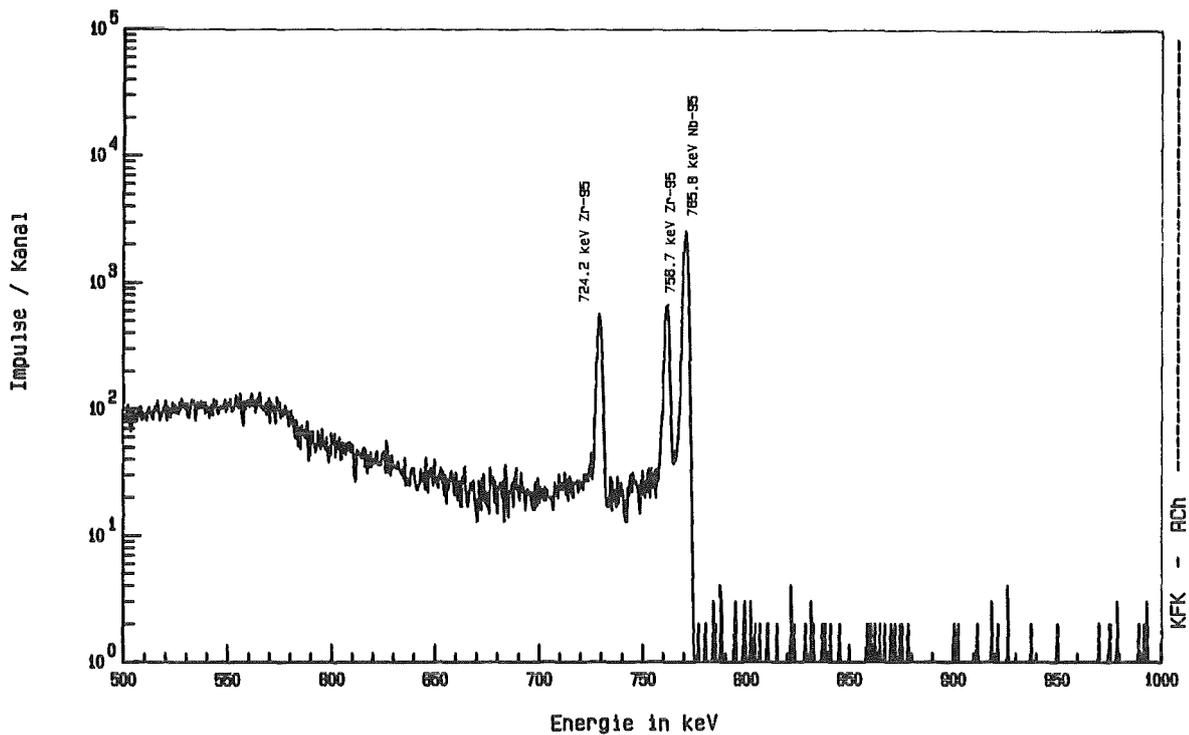


Abbildung 8: γ -Spektrum von $^{95}\text{Zr}/^{95}\text{Nb}$

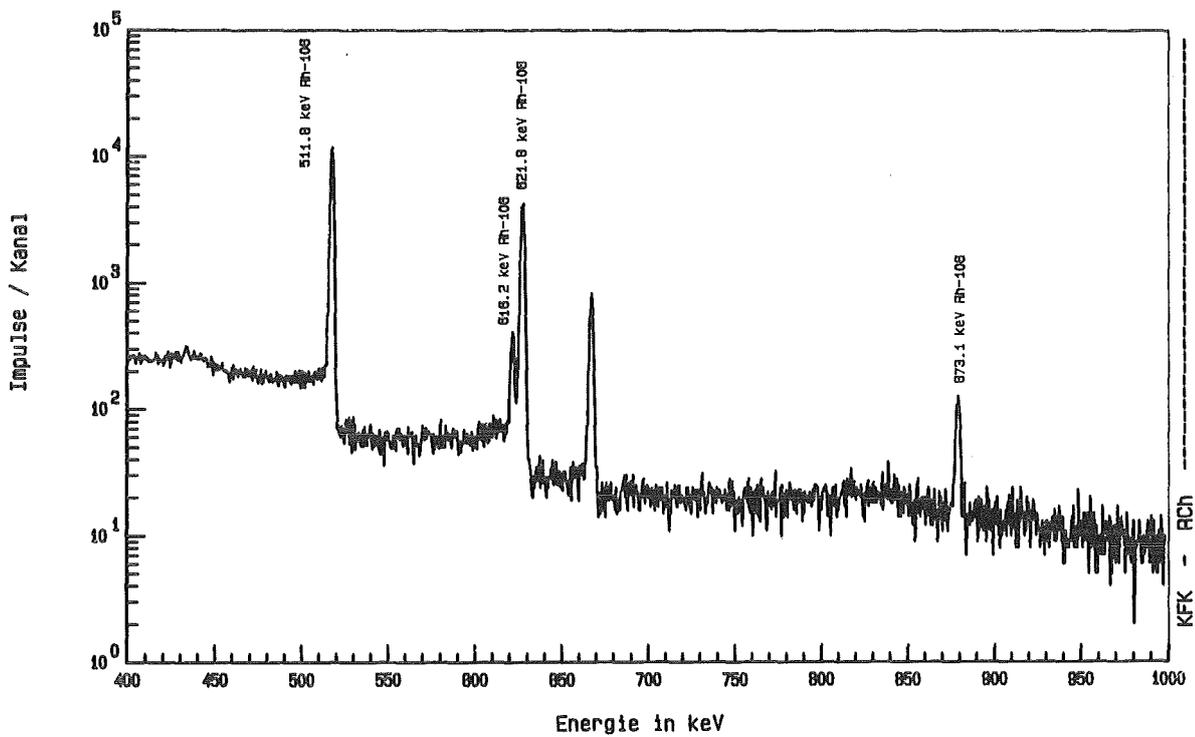


Abbildung 9: γ -Spektrum von $^{106}\text{Ru}/^{106}\text{Rh}$

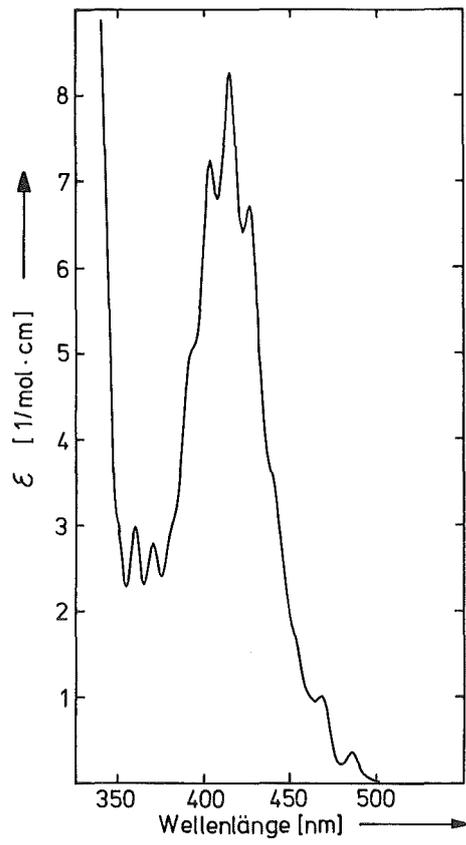


Abbildung 10: UV/VIS-Spektrum des
Uranyl nitrats in
4N HNO_3

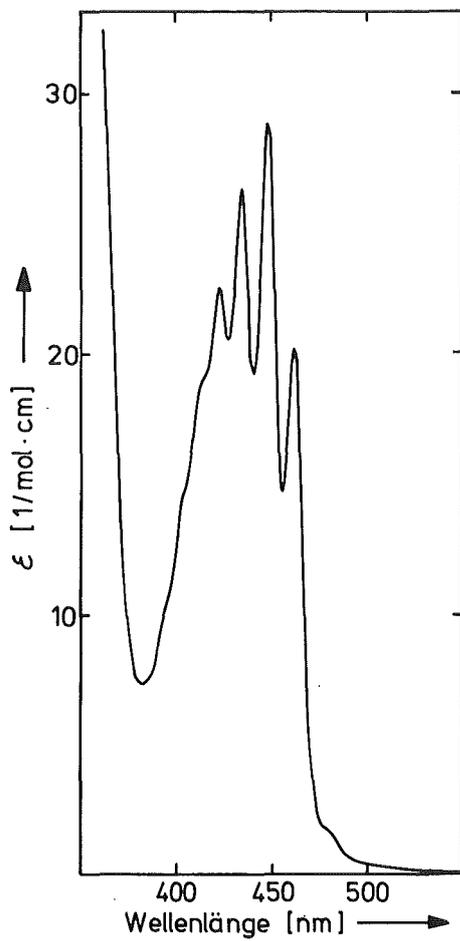


Abbildung 11: UV/VIS-Spektrum des
Natriumuranyltricarbonats

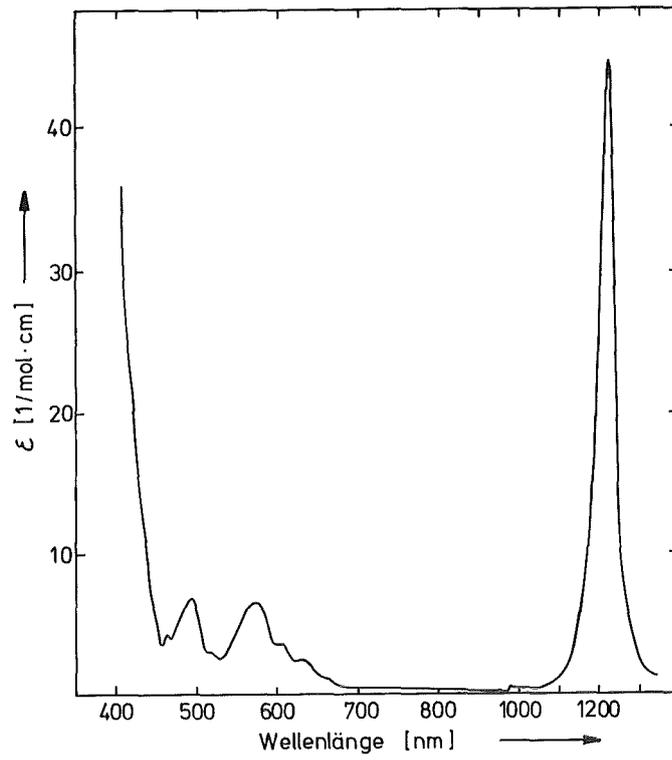


Abbildung 12: VIS/NIR-Spektrum von Neptunylnitrat
in 4N HNO₃

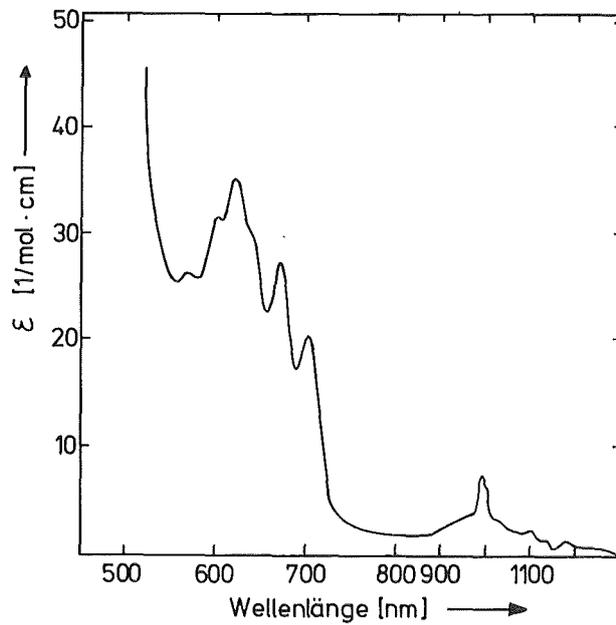


Abbildung 13: VIS/NIR-Spektrum von Neptunyl-
tricarbonat

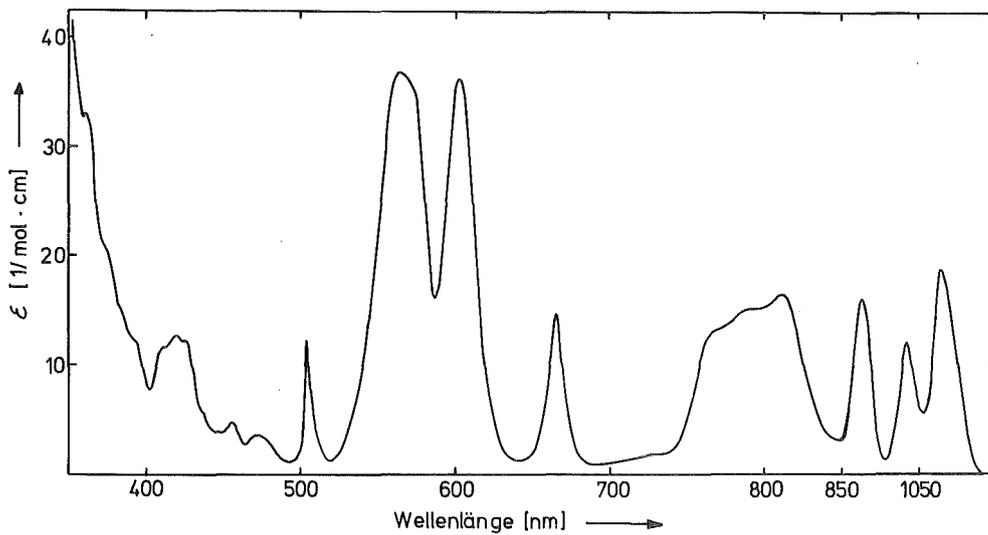


Abbildung 14: VIS/NIR-Spektrum von Pu^{3+} -Nitrat in 1N HNO_3

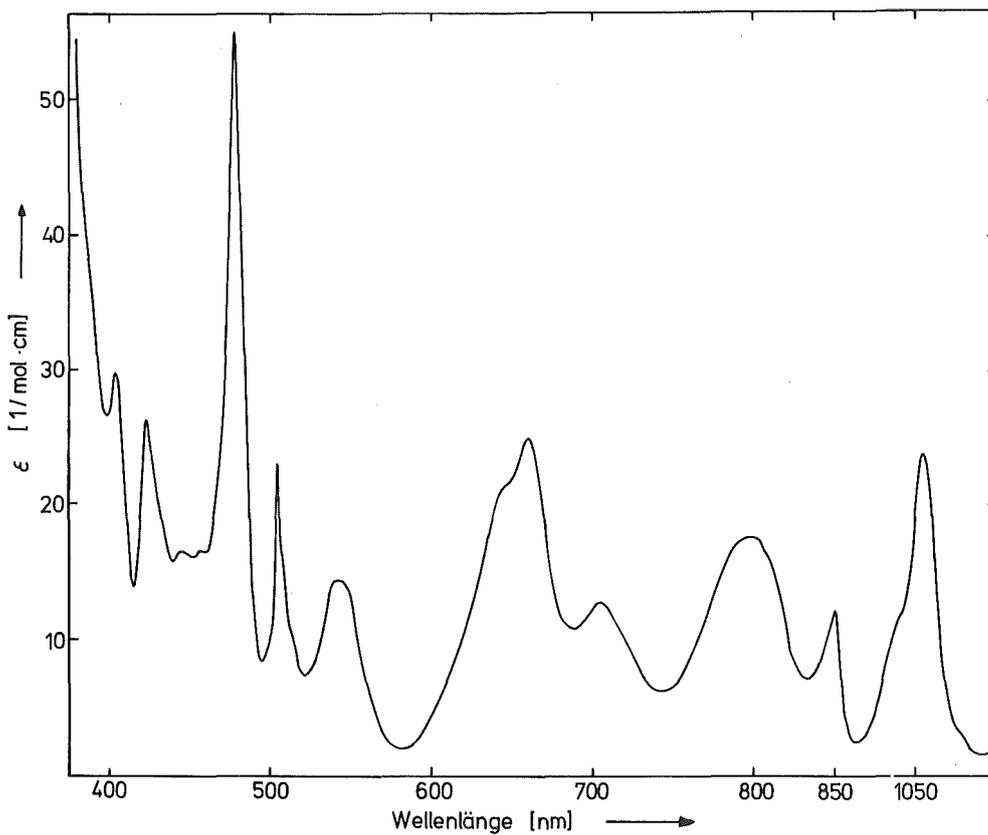


Abbildung 15: VIS/NIR-Spektrum von Pu^{4+} in 2N HClO_4

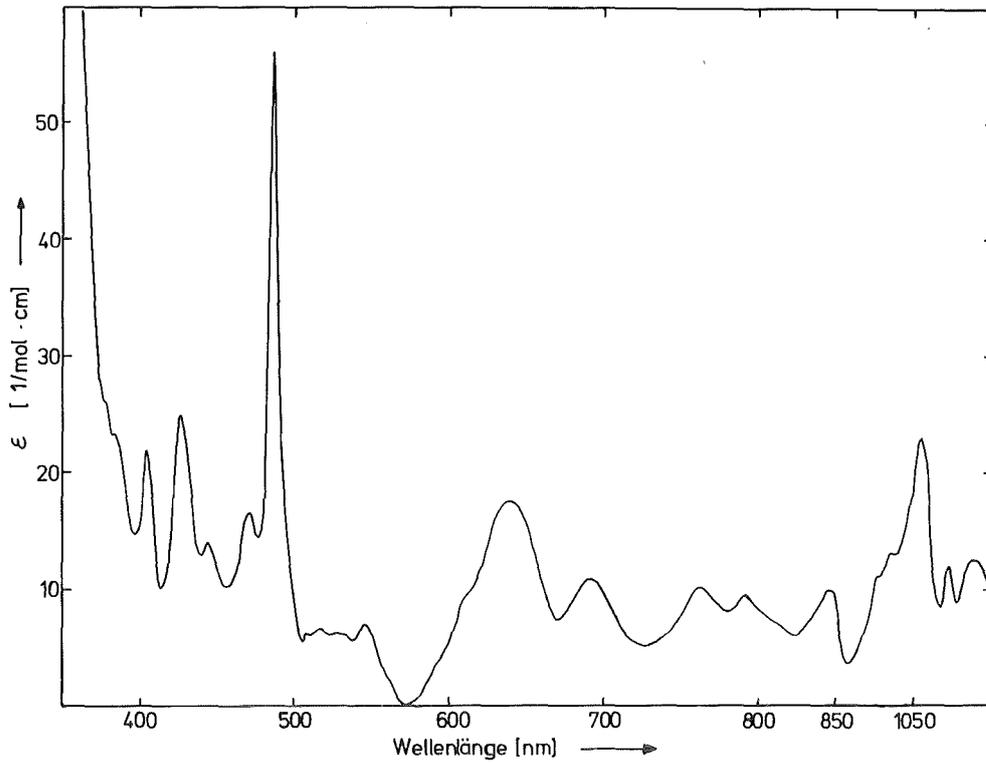


Abbildung 16: VIS/NIR-Spektrum von Pu^{4+} -Carbonat in 1M NaHCO_3 -Lösung

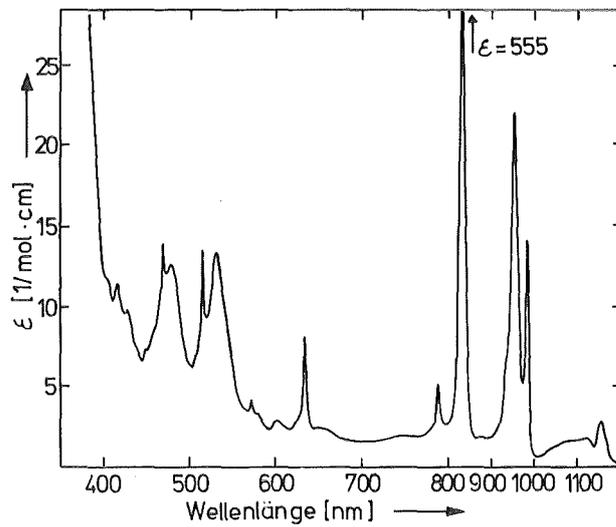


Abbildung 17: VIS/NIR-Spektrum von Plutonylnitrat in 4N HNO_3

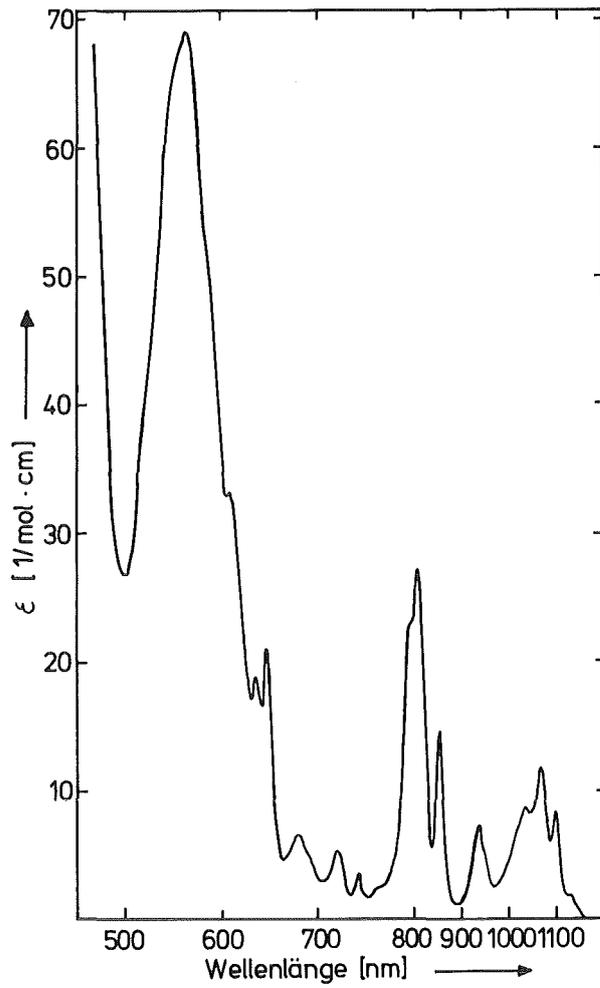


Abbildung 18: VIS/NIR-Spektrum von Plutonyltricarboxylat

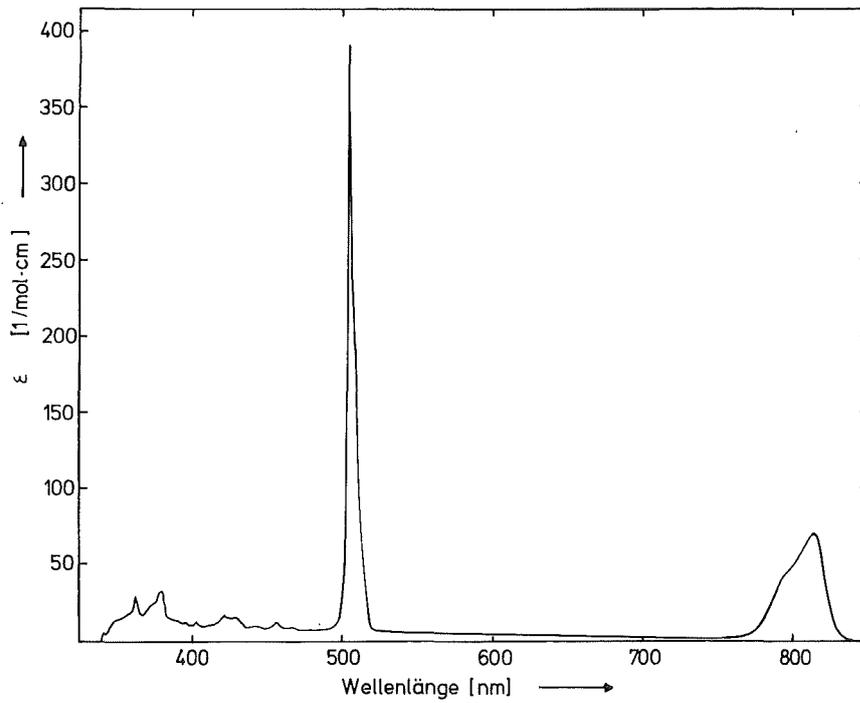


Abbildung 19: UV/VIS/NIR-Spektrum von Am^{3+} -Nitrat in 4N HNO_3

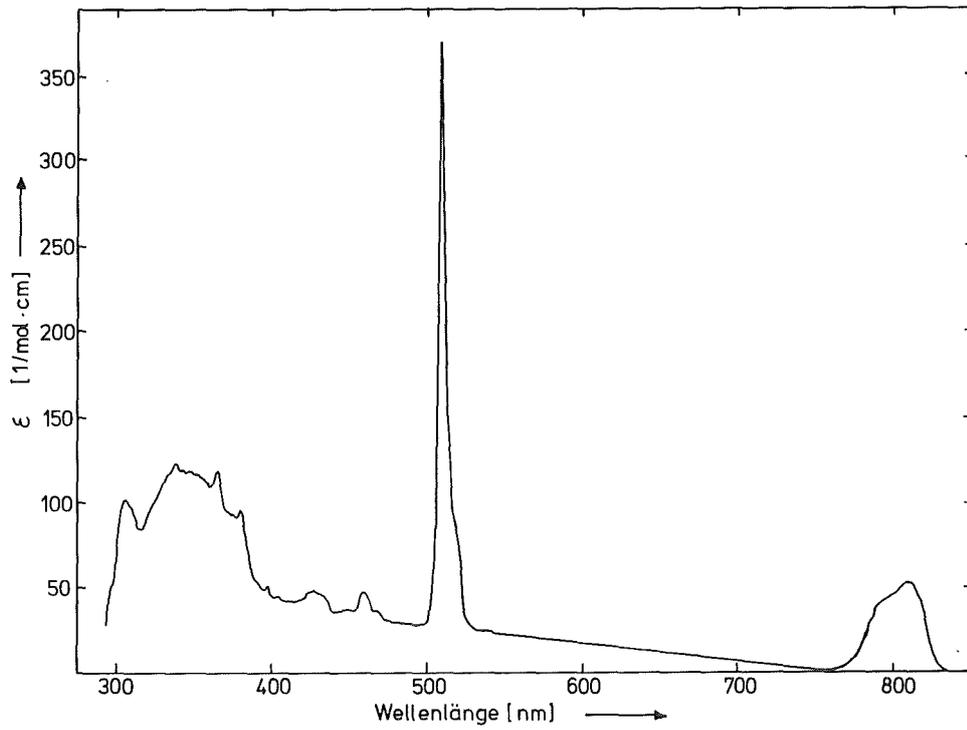


Abbildung 20: UV/VIS/NIR-Spektrum von Am^{3+} -Carbonat in 2,5M Na_2CO_3

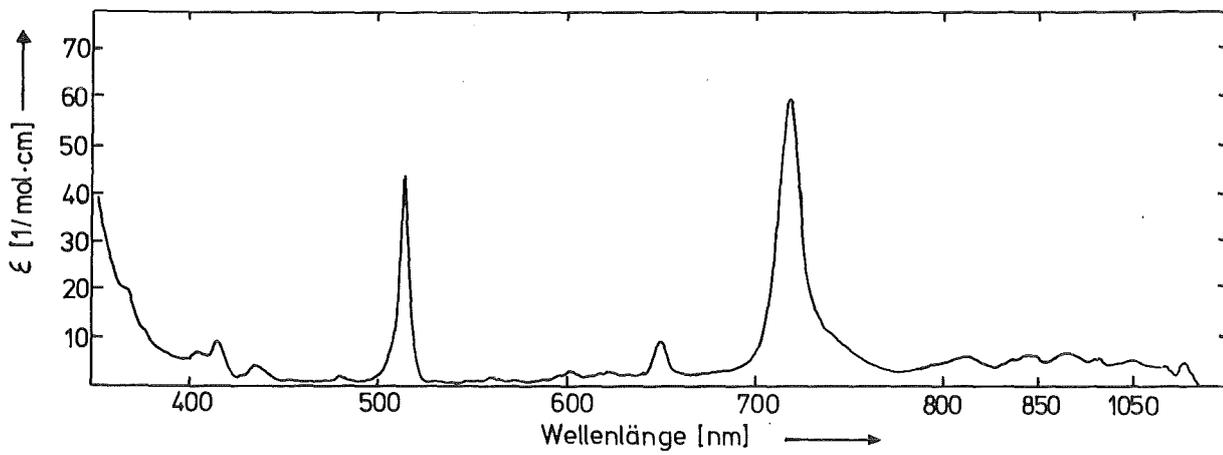


Abbildung 21: UV/VIS/NIR-Spektrum von AmO_2^+ -Nitrat in 0,2M HNO_3

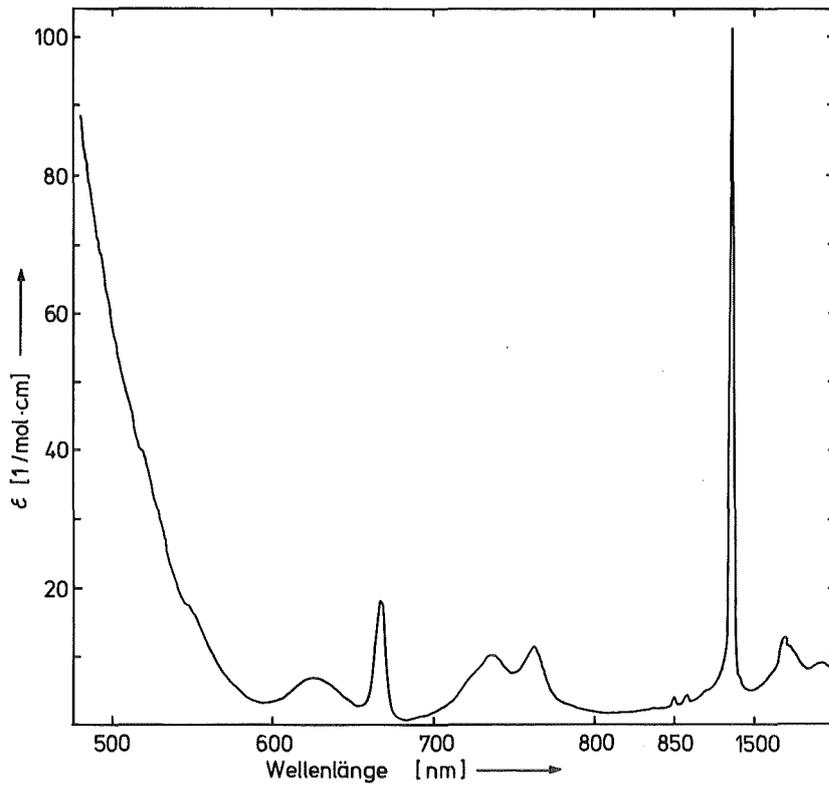


Abbildung 22: UV/VIS/NIR-Spektrum von AmO_2^{2+} -Nitrat in 0,2N HNO_3

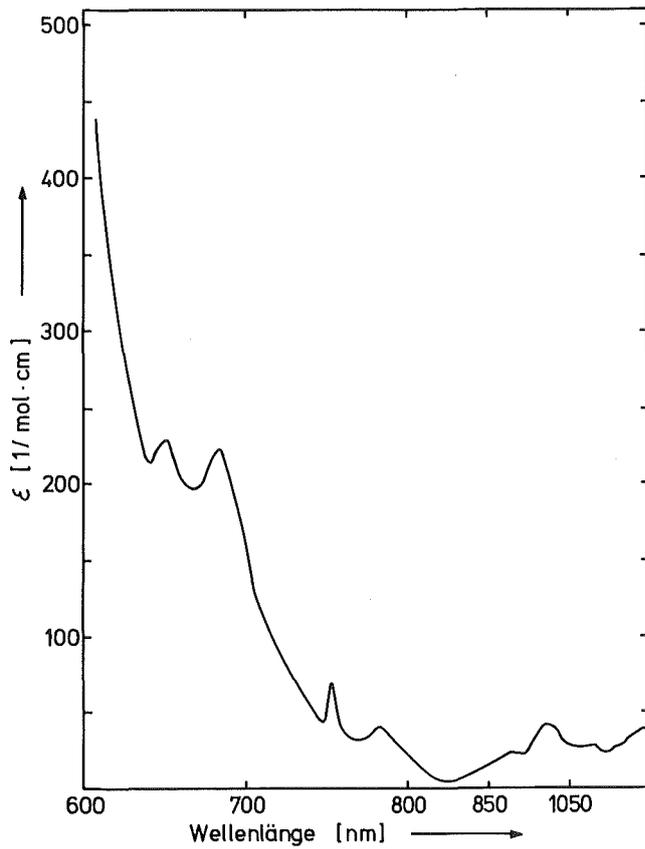


Abbildung 23: UV/VIS/NIR-Spektrum von AmO_2^{2+} -Carbonat

Tabelle 3: Extinktionskoeffizienten von Pu-Ionen in 1M HClO₄
/22/

Wellenlänge [nm]	ϵ [1/mol·cm]			
	Pu ^{III}	Pu ^{IV}	Pu ^V	Pu ^{VI}
600	<u>38</u>	2	2	1
470	3	<u>55</u>	2	11
1130	16	13	<u>22</u>	0
830	5	16	5	<u>555</u>

Zur quantitativen Jodbestimmung wurden die Proben mit verdünnter Salzsäure angesäuert und das Jod mit Hypochlorid vollständig zu Jodat oxidiert. Nach auskochen von überschüssigem Chlor, Zusatz von KJ und Stärke wurde das aus Jodat und Jodid gebildete J₂ mit Thiosulfat bis zur Entfärbung der Jodstärke titriert.

3.5. FEHLERBETRACHTUNG

Konzentrationsmessungen sind spektralphotometrisch recht genau durchzuführen. Zwischen Extinktionen von 0,3 und 1,2 liegt ein Fehlerminimum, die Meßgenauigkeit in diesem Bereich ist besser als 1%.

Die Nachweisgrenzen für die verschiedenen Actinoidenionen sind recht unterschiedlich, sie hängen vom jeweiligen Extinktionskoeffizienten ϵ_{ab} . Bei einer kleinsten noch auszuwertenden Extinktion von 0,001 (Fehler etwa 25%) ergeben sich die in Tabelle 4 aufgeführten Nachweisgrenzen bei Verwendung einer 1 cm Küvette.

Tabelle 4: Nachweisgrenzen für die Spektralphotometrie

Ion	Wellenlänge [nm]	ϵ [1/mol·cm]	C_{\min} [mol/l]
$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	484	28,9	$3 \cdot 10^{-5}$
$\text{UO}_2^{2+}/\text{HNO}_3$	415	8,25	$1 \cdot 10^{-4}$
$\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	620	35,3	$3 \cdot 10^{-5}$
$\text{NpO}_2^{2+}/\text{HNO}_3$	1220	45	$2 \cdot 10^{-5}$
$\text{Pu}(\text{CO}_3)_5^{6-}$	486	56,3	$1 \cdot 10^{-5}$
$\text{Pu}^{4+}/\text{HNO}_3$	470	55	$1 \cdot 10^{-5}$
$\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	565	68,9	$1 \cdot 10^{-5}$
$\text{PuO}_2^{2+}/\text{HNO}_3$	830	555	$1 \cdot 10^{-6}$
$\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$	509	368	$2 \cdot 10^{-6}$
$\text{Am}^{3+}/\text{HNO}_3$	505	387	$2 \cdot 10^{-6}$
AmO_2^{2+} -Carbonat	995	97	$1 \cdot 10^{-5}$
$\text{AmO}_2^{2+}/\text{HNO}_3$	685	225	$4 \cdot 10^{-6}$

Auch die Flüssigszintillationsmessung führt zu gut reproduzierbaren Ergebnissen. Bei 5 min Meßzeit und einer Zählrate von 3000 Imp./min (10 Imp/min Nullrate) liegt die Standardabweichung in einer Serie von 10 Messungen unter einem Prozent. Unter den gewählten Bedingungen liegt die Nachweisgrenze für Uran bei einer Menge von $9 \cdot 10^{-9}$ mol pro Probe bei 0,2 ml Uranlösung in 15,5 ml Szintillator. Allerdings müssen bei der Flüssigszintillationsmessung zur Vermeidung von Quencheffekten die im vorigen Abschnitt genannten Randbedingungen genau beachtet werden. Außerdem ist zu berücksichtigen, daß die Urantöchter ^{231}Th und ^{233}Th durch ihren β -Zerfall im Bereich der Uranmessung einen leicht erhöhten Untergrund hervorrufen. Dies kann bei sehr kleinen Urankonzentrationen zu einer Verfälschung der Meßrate führen, wenn durch einen chemischen Trennschritt (Ionenaustausch) das Uran/Thoriumverhältnis verschoben wurde. Proben mit kleiner Urankonzentration wurden deshalb spektralphotometrisch gemessen. Die FSZ hat jedoch den Vorteil, daß große Probenmengen schnell zu bewältigen sind.

Der γ -Messung mit einem Ge(Li)-Detektor haftet der Nachteil der schlechten Ansprechwahrscheinlichkeit des Detektors an, was bei schwachen Proben zu sehr langen Meßzeiten führt. Kommt, wie bei ^{241}Pu noch eine kleine γ -Ausbeute beim radioaktiven Zerfall hinzu, kann bei schwachen Proben und einer Meßzeit von einer Stunde nur von einer Genauigkeit von 5% ausgegangen werden. Der Vorteil der Konzentrationsbestimmung durch γ -Spektroskopie ist die Unabhängigkeit dieser Methode von der chemischen Zusammensetzung der Probe.

Die größte Fehlerquelle bei den Austauschereperimenten liegt in der Volumenmessung, bei der Aufnahme des Durchflusses in graduierte Meßzylinder. Zur Abschätzung dieses Fehlers wurden aus einer Mikrobürette verschiedene Volumina in 5 ml Meßzylinder gegeben und dort abgelesen. Der anschließende Vergleich mit dem an der Bürette abgelesenen Volumen ergab eine durchschnittliche Abweichung von 2,8%.

Es ergeben sich danach für die Meßergebnisse in dieser Arbeit folgende Fehler:

- Konzentrationsangaben zu höher konzentrierten Lösungen wie Aufgabelösung, Eluate oder Meßwerte aus Löslichkeitsbestimmungen sind auf etwa $\pm 1\%$ genau.
- Rückhaltekapazitäten und Retentionsvolumina sind wegen der relativ ungenauen Volumenmessung und des höheren Meßfehlers bei der Messung kleiner Konzentrationen im Durchbruchgebiet der Säulen nur auf $\pm 4\%$ genau.
- Angaben zu Verteilungskoeffizienten sind, besonders wenn es sich um sehr hohe Werte also um sehr kleine Konzentrationen in der flüssigen Phase handelt, nur auf etwa 10% genau.

4. VERSUCHSERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.1. LÖSLICHKEIT DER CARBONATOKOMPLEXE VON NEPTUNIUM PLUTONIUM UND AMERICIUM IN CARBONATLÖSUNGEN

Um die Löslichkeiten verschiedener Actinoidencarbonatkomplexe in wässrigen Carbonatlösungen zu ermitteln wurden die entsprechenden festen Carbonatverbindungen mit Natriumcarbonatlösungen verschiedener Konzentration in 10 ml Polyäthylenfläschchen geschüttelt und nach 24 Stunden die Actinoidenkonzentration in der wässrigen Phase bestimmt.

Die Löslichkeiten für $\text{Na}_4[\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3]$ und $\text{Na}_4[\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3]$ (Abbildungen 24 und 25) zeigen den vom Uran schon bekannten Verlauf; die Löslichkeiten sinken mit steigender Carbonatkonzentration. Am stärksten ausgeprägt ist dieser Effekt beim Plutonium.

$\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3$ (Abbildung 26) verhält sich Carbonatlösung dagegen umgekehrt, die Löslichkeit steigt mit zunehmender Carbonatkonzentration an. Dies liegt in den hohen Dissoziationskonstanten der Am^{III} -Carbonatkomplexe begründet. Erst bei großen Carbonatkonzentrationen bilden sich wasserlösliche Am-Komplexverbindungen.

4.2. STATISCHE VERSUCHE ZUR KAPAZITÄTSBESTIMMUNG

In den nächsten Experimenten wurde die Kapazität verschiedener Anionenaustauscher für die Carbonatkomplexe von UO_2^{2+} , NpO_2^{2+} , PuO_2^{2+} , Pu^{4+} , Am^{3+} und AmO_2^{2+} für statische Verfahrensweise untersucht. Die Austauscherharze AG1-X8, AG2-X8 und Bio-Rex 5 unterscheiden sich in erster Linie hinsichtlich ihrer Basizität (Vergl. 3.1.).

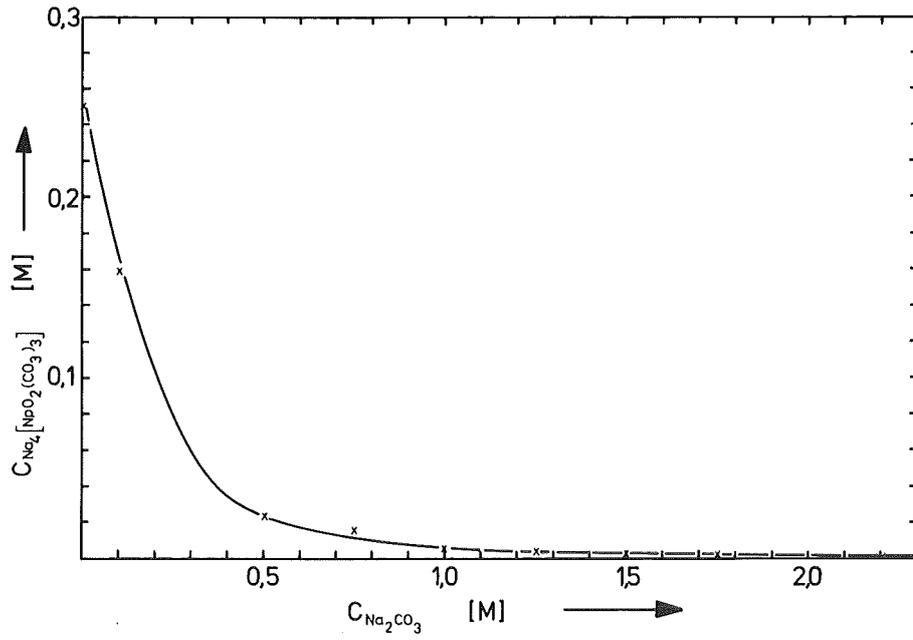


Abbildung 24: Löslichkeit von Neptunyltricarboxylat in Natriumcarbonatlösungen

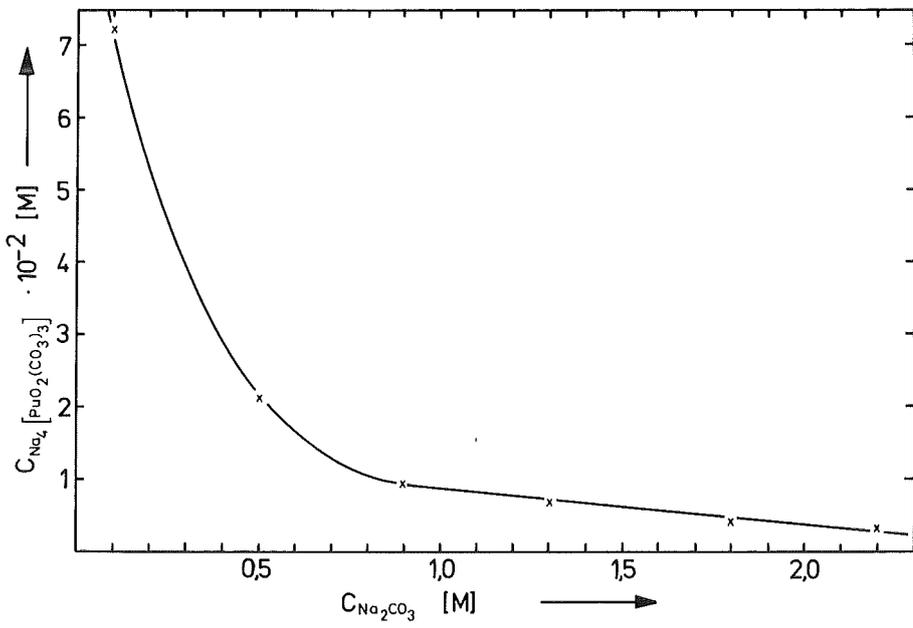


Abbildung 25: Löslichkeit von Plutonylcarbonat in Carbonatlösungen

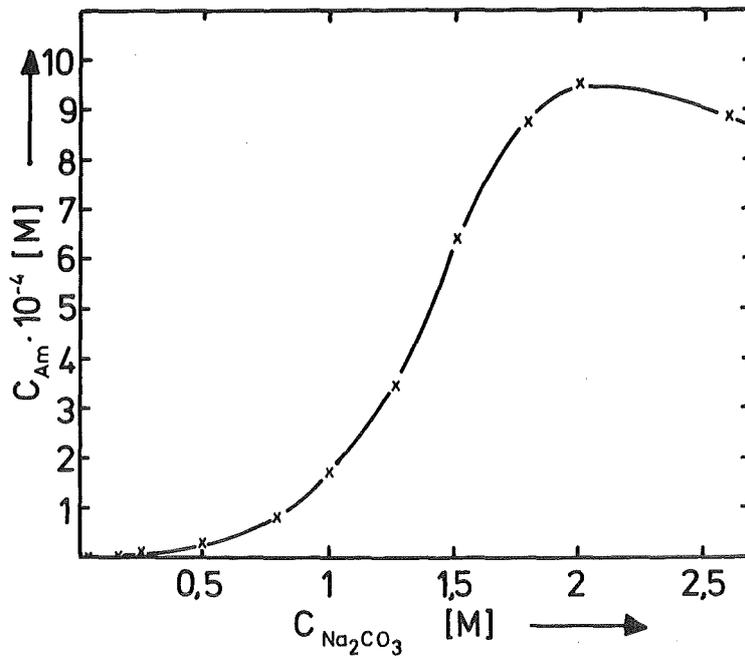


Abbildung 26: Löslichkeit von Am³⁺ in Natriumcarbonatlösungen

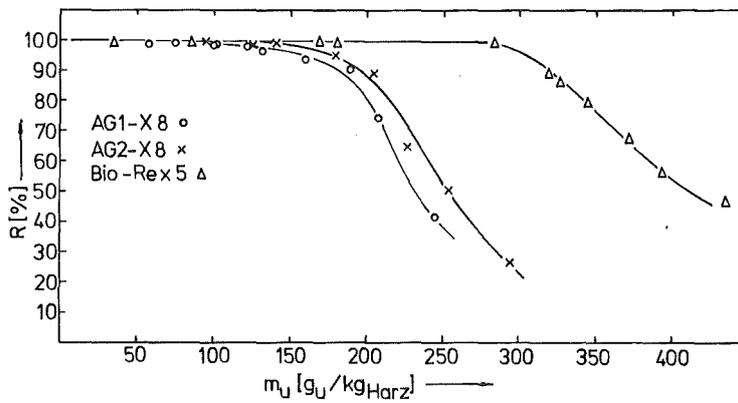


Abbildung 27: Uranyltricarbonatrückhaltung R in Prozent der aufgegebenen Uranmenge m_U in AG1-X8-, AG2-X8- und Bio-Rex 5-haltigen Systemen in statischen Versuchen

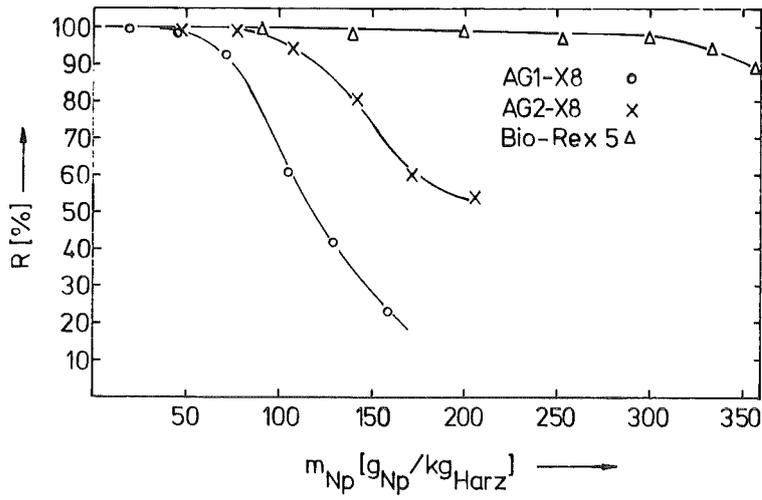


Abbildung 28: Neptunyltricarbonatrückhaltung R in Prozent der aufgegebenen Neptuniummenge m_{Np} in AG1-X8-, AG2-X8- und Bio-Rex 5-haltigen Systemen in statischen Versuchen

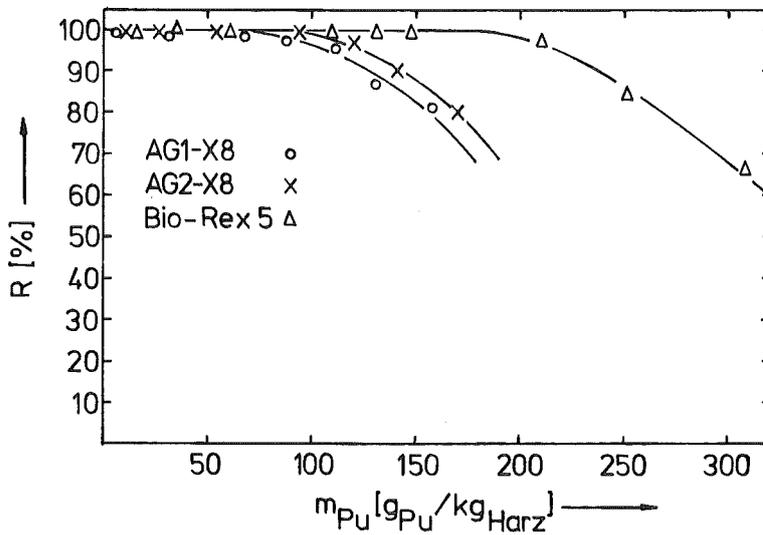


Abbildung 29: Plutonyltricarbonatrückhaltung R in Prozent der aufgegebenen Plutoniummenge m_{Pu} in AG1-X8-, AG2-X8- und Bio-Rex 5-haltigen Systemen in statischen Versuchen

Die Abbildungen 27, 28 und 29 zeigen die Ergebnisse dieser Versuche für die Tricarbonatkomplexe von sechswertigem Uran, Neptunium und Plutonium. Aufgetragen wurde die aufgegebene Actinoidenmenge m in g/kg Harz gegen die Aktivitätsrückhaltung R in % der aufgegebenen Aktivität.

Die höchsten Kapazitäten zeigen alle Harze für das Uranyltricarbonation, wobei das am schwächsten basische Harz Bio-Rex 5 die eindeutig günstigsten Ergebnisse zeigt.

Am geringsten sind die Kapazitäten für den Plutonylcarbonatkomplex. Dies ist eine Folge der relativ leichten Dissoziation der Tri- in die Dicarbonatverbindung. Die freiwerdenden Carbonationen werden teilweise an den Austauscher gebunden, so daß sich das Gleichgewicht stark zum $[\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ -Ion verschiebt. Dieses wird, da nur zweifach negativ geladen, schwächer am Harz fixiert.

Die Kapazitäten für das Neptunylcarbonat liegen bei Bio-Rex 5 in der gleichen Größenordnung wie beim Uran, nämlich bei etwa 290 g/kg Harz, für die stärker basischen Harze sind die Werte des Neptuniums jedoch mit denen des Plutoniums vergleichbar. Dies kann folgendermaßen erklärt werden: Die stark basischen Austauscher sind in der Lage auch die Anionen schwächerer Säuren, zum Beispiel das Carbonation, zu binden. Werden nun Carbonationen der Lösung entzogen, nimmt die Dissoziation des Neptunyltricarbonats zu, das Dicarbonat wird wie im Falle des Plutoniums schlechter vom Harz gebunden. Schwächer basische Harze wie Bio-Rex 5 dagegen sind selektiver, das heißt sie binden bevorzugt die Anionen stärkerer Säuren, freie Carbonationen bleiben in der Lösung. Das Ergebnis zeigt weiterhin, daß die Dissoziationskonstante des $[\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ -Ions zwischen der des entsprechenden Uran- und Plutoniumkomplexes liegen muß, analog der Stellung des Neptuniums im Periodensystem.

Schwierigkeiten ergaben sich bei der Untersuchung des Austauschverhaltens von Pu^{4+} -Carbonatkomplexen. Bedingt durch die extreme Hydrolyseneigung von vierwertigem Plutonium trübten sich sämtliche Aufgabelösungen bald nach Versuchsbeginn. Am stabilsten erwiesen sich Pu-Lösungen in $1\text{M Na}_2\text{CO}_3$, aber auch hier ergab sich eine Hydrolyserate von 3,5% pro Stunde. Dieser Wert wurde durch Absaugen der trüben Lösung über ein Membranfilter mit $0,2\ \mu\text{m}$ Porendurchmesser und Messung der in Lösung verbleibenden Pu-Menge bestimmt.

Mit einer $1,5 \cdot 10^{-2}\text{M Pu}^{\text{IV}}$ -Lösung in $1\text{M Na}_2\text{CO}_3$ konnte eine Plutoniumrückhaltung an Bio-Rex 5 von $21,5\ \text{gPu/kg Harz}$ bei einem Verteilungskoeffizienten q von 6,5 erreicht werden. An den stärker basischen Harzen AG1-X8 und AG2-X8 lag unter gleichen Bedingungen die Kapazität unter $1\ \text{gPu/kg Harz}$. Dieses Ergebnis ist eine Folge des etwa 100-fachen Carbonatüberschusses in der Aufgabelösung (Vergl. 4.3.1.). Die Selektivität der Harze genügt offensichtlich nicht um das Plutonium aus einer Lösung mit derart hohem Carbonatüberschuß zu binden.

Die Ionenaustauschversuche mit Am^{III} führten zu ähnlichen Problemen. Wie Abbildung 27 zeigte, benötigt man eine hohe Carbonatkonzentration um Am^{3+} als Carbonatkomplex in Lösung zu halten. Tabelle 5 gibt die Ergebnisse der Austauscherversuche mit verschiedenen Carbonatkonzentrationen und Harzen wieder.

Tabelle 5: Am-Verteilungskoeffizient q und Am-Rückhaltung R aus Carbonatlösungen verschiedener Konzentration an drei Anionenaustauscherharzen

Harz	$C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ [M]	$C_{\text{Am}^{\text{III}}}$ [M]	q [cm ³ /g]	R [mg/kg Harz]
AG1-X8	2,6	$1 \cdot 10^{-3}$	0	0
	1,5	$9 \cdot 10^{-4}$	1,5	32,4
	0,16	$3 \cdot 10^{-6}$	50,0	51,0
AG2-X8	2,6	$1 \cdot 10^{-3}$	0	0
	1,5	$9 \cdot 10^{-4}$	1,9	43,0
	0,16	$3 \cdot 10^{-6}$	208,0	77,4
Bio-Rex 5	2,6	$1 \cdot 10^{-3}$	0	0
	1,5	$9 \cdot 10^{-4}$	1,7	45,4
	0,16	$3 \cdot 10^{-6}$	416,0	152,4

Aus 2,6M Na_2CO_3 -Lösungen konnte keine Americium-Fixierung an den drei Anionenaustauschern nachgewiesen werden. Lediglich die geringen Americiummengen die in verdünnten Carbonatlösungen löslich sind, lassen sich mit brauchbaren Verteilungskoeffizienten fixieren. In allen Fällen ist der schwächer basische Austauscher Bio-Rex 5 den anderen Harztypen überlegen. Die Ergebnisse für stark basische Harze stimmen mit dem in der Literatur beschriebenen Verhalten der Am^{III} -Carbonate überein /55/, während bisher für schwach basische Austauscher keine Ergebnisse vorlagen.

Gibt man die dunkel rotbraun gefärbten Am^{VI} -Carbonatlösungen auf die Austauscherharze wird die flüssige Phase innerhalb weniger Minuten völlig entfärbt. Außerdem zeigt sich ein hell rosaner Niederschlag von $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3$. Spektralphotometrische Messungen ergaben, daß die Lösungen nach Kontakt mit Ionenaus-

tauscherharzen aus Am^{III} und Spuren von Am^{V} bestehen, Am^{VI} ist nicht mehr nachzuweisen. Spült man nach Trennung von fester und flüssiger Phase den Niederschlag mit Wasser vom Harz ab und säuert nach Vereinigung mit der flüssigen Phase an, kann man die vom Harz nicht fixierte Am-Menge bestimmen. Aus der Differenz zum Am-Gehalt der Aufgabelösung ergibt sich die sorbierte Americiummenge. Sie entspricht den für Am^{III} ermittelten Werten.

4.3. STATISCHE VERSUCHE ZUM EINFLUß VERSCHIEDENER FAKTOREN AUF DIE AUSTAUSCHERDATEN

4.3.1. EINFLUß DER CARBONATKONZENTRATION IN DER AUFGABELÖSUNG UND DES pH-WERTES

In den nächsten Versuchen sollte der Einfluß überschüssigen Carbonats auf die Aktivitätsrückhaltung untersucht werden. Wie schon die Ergebnisse der Ionenaustauschversuche mit Carbonatüberschuß bei Pu^{IV} und Am^{III} vermuten lassen, sind Harzkapazitäten und Verteilungskoeffizienten bei Aufgabelösungen mit hoher Carbonatkonzentration stark herabgesetzt. Abbildung 30 zeigt die Abhängigkeit des Uranverteilungskoeffizienten q vom $\text{U}/\text{CO}_3^{2-}$ -Verhältnis in der Aufgabelösung. Auffällig ist zunächst das starke Absinken von q im Bio-Rex 5-haltigen System. Ein schwach basischer Austauscher dürfte das Anion der relativ schwachen Kohlensäure nicht derart dem Uranyltricarbonat-Anion vorziehen. Es kommt hier ein zweiter Effekt hinzu, mit steigendem pH-Wert nimmt die Dissoziation, und damit die Fähigkeit zum Ionenaustausch, bei einem schwach basischen Harz schnell ab. Die Abbildungen 31 und 32 zeigen diesen Zusammenhang für Bio-Rex 5. Es ist die Uranrückhaltung R in % der aufgegebenen Uranmenge bzw. der Uranverteilungskoeffizient q in cm^3/g für eine Uranaufgabe von 200 gU/kg Harz gegen den pH-Wert aufgetragen. Die Aufgabelösung war 0,02M an Uran und 0,25M an

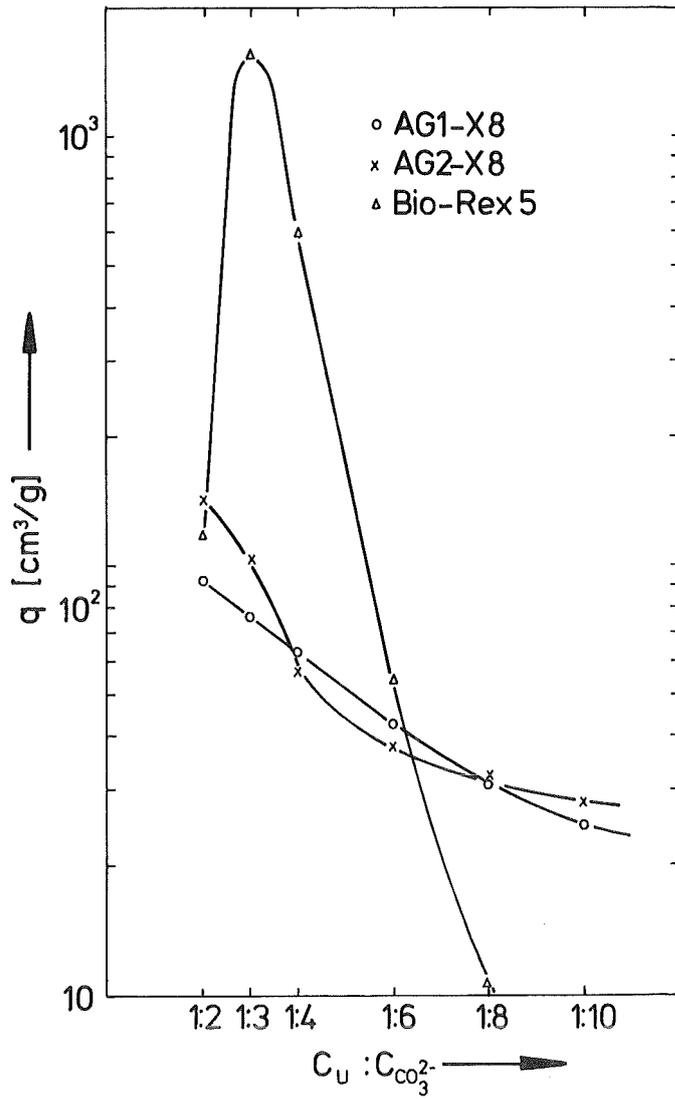


Abbildung 30: Abhängigkeit des Uranylverteilungskoeffizienten q vom Uran/Carbonatverhältnis in der Aufgabelösung in AG1-X8-, AG2-X8- und Bio-Rex 5-haltigen Systemen in statischen Versuchen

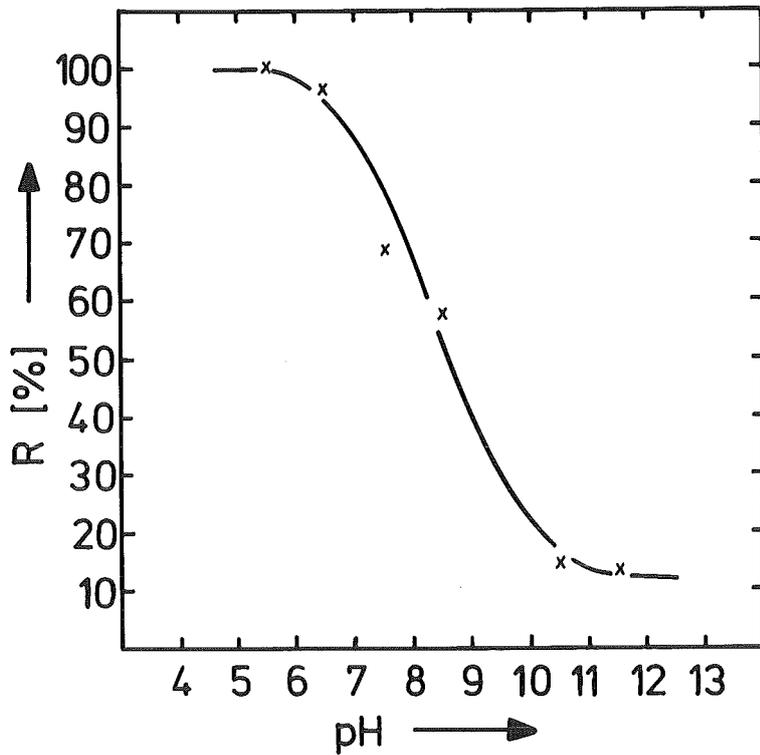


Abbildung 31: Abhängigkeit der Uranrückhaltung R an Bio-Rex 5 in Prozent der aufgegebenen Uranmenge vom pH-Wert der Aufgabelösung

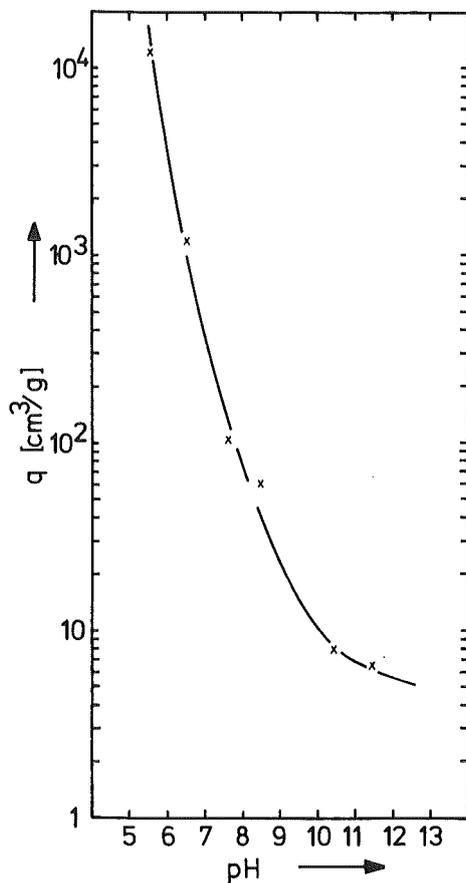


Abbildung 32: Abhängigkeit des Uranylverteilungskoeffizienten q vom pH-Wert der Aufgabelösung im Bio-Rex 5-haltigen System

Na_2CO_3 ($\text{U}:\text{CO}_3^{2-} = 1:12,5$) bei einem pH-Wert von 11,5. Durch Zugabe von HNO_3 wurden die pH-Werte 10,5, 8,5, 7,5, 6,5 und 5,5 eingestellt. Die spektralphotometrische Messung zeigte, daß auch bei pH 5,5 noch der Tricarbonatokomplex des Urans vorliegt. Aus den Abbildungen 32 und 31 geht deutlich hervor wie mit steigendem pH-Wert Kapazität und Verteilungskoeffizient sinken.

Abbildung 30 zeigt noch eine weitere Auffälligkeit. Die stärker basischen Harze binden, im Gegensatz zu Bio-Rex 5, den Uranyltricarbonatokomplex besser als das Tricarbonat. Dies ist ein Indiz für die Dissoziation des Tricarbonatokomplexes in AG1-X8 und AG2-X8-haltigen Medien. Der Verteilungskoeffizient sinkt beim $\text{U}/\text{CO}_3^{2-}$ -Verhältnis 1:3 da der Carbonataustausch in Konkurrenz zum $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2^{2-}$ -Austausch tritt. Würde $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ undissoziiert an das Harz gebunden, müßte sein Verteilungskoeffizient wegen der höheren Ionenladung bei vergleichbarer Ionengröße höher sein als der des Dicarbonatokomplexes.

4.3.2. EINFLUß DER VORÄQUILIBRIERUNG DES ANIONENAUSTAUSCHERS AUF DIE URANRÜCKHALTUNG

Um den Einfluß der Harzvoräquilibrierung auf die Uranrückhaltung zu ermitteln, wurde Bio-Rex 5 in der Cl^- -Form, der Handelsform des Harzes, in eine Glassäule gefüllt und mit 10 Kolonnenvolumen 0,5 molarer Lösungen von HNO_3 , NaHCO_3 bzw. Na_2CO_3 behandelt. Nach Wäsche des Harzes bis zur neutralen Reaktion des Durchlaufes wurde dieses getrocknet und eingewogen. Die Ergebnisse der mit den so vorbehandelten Harzen durchgeführten Ionenaustauschversuche sind in Tabelle 6 zusammengefaßt.

Tabelle 6: Uranrückhaltung und Verteilungskoeffizient von Uranyltricarbonat an Bio-Rex 5 mit verschiedenen Gegenionen, Aufgabelösung: $C_U = 0,02M$, $pH = 9$

Gegenion	Uranauflösung [gU/kgHarz]	C_U nach [M]	Uranrück- haltung [%]	Uranbe- ladung [gU/kg]	q [cm ³ /g]
Cl ⁻	50	$< 5 \cdot 10^{-5}$	100	50	$> 2 \cdot 10^4$
	100	$< 5 \cdot 10^{-5}$	100	100	$> 2 \cdot 10^4$
	150	$< 5 \cdot 10^{-5}$	100	150	$> 2 \cdot 10^4$
	200	$< 5 \cdot 10^{-5}$	100	200	$> 2 \cdot 10^4$
	250	$4 \cdot 10^{-4}$	98	245	$2 \cdot 10^3$
NO ₃ ⁻	100	$< 5 \cdot 10^{-5}$	100	100	$> 2 \cdot 10^4$
	200	$< 5 \cdot 10^{-5}$	100	200	$> 2 \cdot 10^4$
	250	$8 \cdot 10^{-4}$	96	240	$1,1 \cdot 10^3$
HCO ₃ ⁻	100	$< 5 \cdot 10^{-5}$	100	100	$> 2 \cdot 10^4$
	150	$6,6 \cdot 10^{-3}$	68	102	64
	200	$7,5 \cdot 10^{-3}$	63	127	71
CO ₃ ²⁻	50	$2,3 \cdot 10^{-3}$	91	45,5	81
	100	$5,2 \cdot 10^{-3}$	75	75	61
	150	$6,7 \cdot 10^{-3}$	76	101	62
	200	$7,3 \cdot 10^{-3}$	64	129	71

Die Verteilungskoeffizienten für Carbonat- und Hydrogencarbonatform sind nahezu identisch, da beim pH 9 der Aufgabelösung das HCO₃⁻-Ion zu CO₃²⁻ reagiert. In beiden Fällen sind die Verteilungskoeffizienten niedrig, was zeigt, daß die Selektivität zwischen zweiwertigem Carbonat und vierwertigem Uranyltricarbonat nicht sehr gut ist. Dies kann mit der Größe des [UO₂(CO₃)₃]⁴⁻-Ions begründet werden.

Zwischen den mit den einwertigen Ionen NO_3^- und Cl^- voräquilibriumierten Harzen ist ebenfalls kein Unterschied in der Uran-sorption festzustellen. In beiden Fällen wird Uran mit hohem Verteilungskoeffizienten und guter Kapazität gebunden.

4.3.3. EINFLUß DER URANKONZENTRATION IN DER AUFGABELÖSUNG AUF DIE URANRÜCKHALTUNG

Der Verteilungskoeffizient sollte nach der gebräuchlichen Definition konstant und von der Konzentration unabhängig sein. Dies ist jedoch nur in ideal verdünnten Lösungen der Fall, da sich q im Nernst'schen Verteilungsgesetz durch den Quotienten der Aktivitäten a , nicht aber durch den der Konzentrationen c , ergibt. Die Aktivitätskoeffizienten f , die Aktivität und Konzentration nach $a = f \cdot c$ verknüpfen, haben bei Lösungen großer Ionenstärke I sehr kleine Werte, so daß nicht mehr mit Konzentrationen gerechnet werden kann. Für die Ionenstärke einer 0,001M Natriumuranyltricarbonatlösung erhält man:

$$I = 1/2 \sum_i c_i \cdot Z_i^2 = 0,01$$

c_i = Konzentration der
i-ten Ionensorte

Z_i = Ladungszahl der
i-ten Ionensorte

Mit dem Debye-Hückelschen Grenzgesetz ergibt sich daraus der Aktivitätskoeffizient f :

$$\lg f = -0,509 Z^2 \sqrt{I} = -0,81 \quad f = 0,15$$

Für eine 0,0001M Uranylcarbonatlösung erhält man analog ein f von 0,55. Dies macht deutlich, daß selbst bei einer 0,0001M Lösung der Einfluß der Konzentration auf den Verteilungskoeffizienten nicht vernachlässigt werden darf.

Abbildung 33 gibt die gemessenen q-Werte als Funktion der Uranyl-tricarbonatkonzentration in der flüssigen Phase vor dem Ionenaustausch für eine Aufgabe von 200 gUran/kg Harz wieder.

Wie aus Tabelle 7 zu entnehmen ist steigt die Kapazität ebenfalls mit sinkender Urankonzentration.

Tabelle 7: Einfluß der Urankonzentration C_U auf die Uranrückhaltung R

Austauscher	C_U [M]	R [gU/kg Harz]
AG1-X8	$1 \cdot 10^{-2}$	100
	$1,3 \cdot 10^{-3}$	260
	$7 \cdot 10^{-4}$	300
AG2-X8	$1 \cdot 10^{-2}$	130
	$8 \cdot 10^{-3}$	140
	$3 \cdot 10^{-3}$	230
Bio-Rex 5	$5 \cdot 10^{-2}$	240
	$2,6 \cdot 10^{-2}$	280
	$2,3 \cdot 10^{-2}$	300

Wie aus diesen Ergebnissen ersichtlich ist, eignet sich das Verfahren vor allem zur Abtrennung von Aktivitäten aus verdünnten Lösungen. Außerdem wird auch hier die Überlegenheit des schwach basischen Harzes Bio-Rex 5 deutlich.

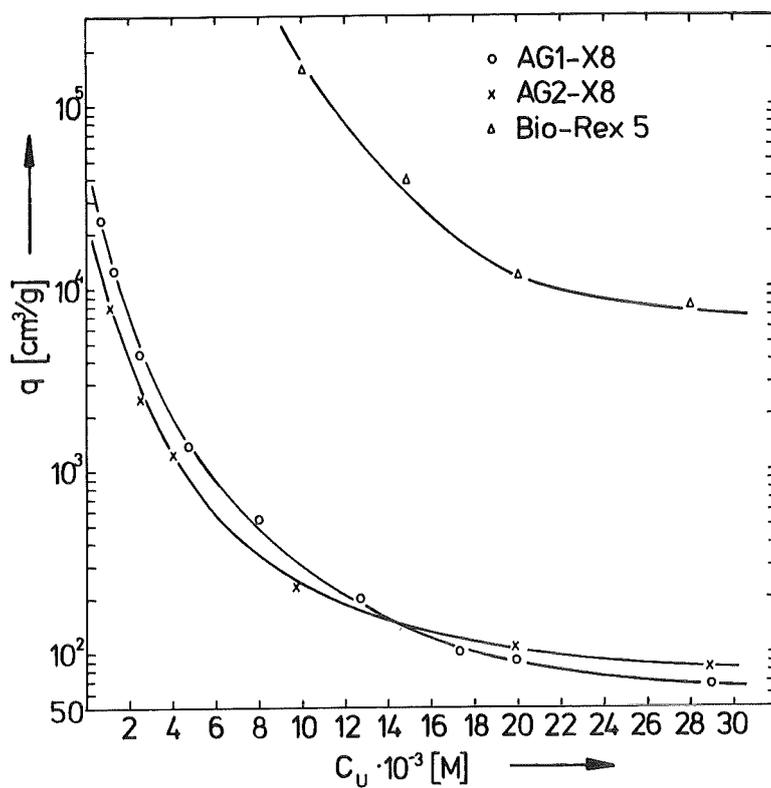


Abbildung 33: Abhängigkeit des Uranylverteilungskoeffizienten q von der Urankonzentration in der Aufgabelösung für AG1-X8-, AG2-X8- und Bio-Rex 5-haltige Systeme in statischen Versuchen

4.3.4. EINFLUß DER VERWEILZEIT AUF DIE AKTIVITÄTSRÜCKHALTUNG

Schwach basische Harze besitzen eine ziemlich schlechte Kinetik. Es wurden deshalb in einer Versuchsreihe die Austauschgeschwindigkeiten von AG1-X8, AG2-X8 und Bio-Rex 5 miteinander verglichen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 34 wiedergegeben. Wie zu erwarten war, stellt sich das Gleichgewicht bei Bio-Rex 5, besonders bei voller Kapazitätsausnutzung, nur langsam ein. Eine Verbesserung der Kinetik durch Temperaturerhöhung wäre denkbar, dadurch steigt jedoch die Gefahr von Reduktions- und Hydrolysereaktionen bei Anwesenheit von Neptunium und Plutonium. Dies wird später anhand dynamischer Experimente diskutiert werden (Abschn. 4.4.1. und 4.4.3.).

4.3.5. EINFLUß ORGANISCHER LÖSUNGSMITTEL UND KOMPLEXBILDNER AUF DIE HARZKAPAZITÄT

Im Hinblick auf eine Verwertbarkeit des Ionenaustauschverfahrens zur Reinigung der Carbonatwaschwässer des Purex-Prozesses interessieren die Auswirkungen von MBP/DBP - Beimengungen, den wichtigsten Degradationsprodukten des TBP, auf die Aktivitätsrückhaltung. In statischen Versuchen wurde dazu die Uranrückhaltung R für verschiedene Uranylcarbonataufgaben und Uran/MBP, DBP-Verhältnisse ermittelt. In Abbildung 35, in der die Uranrückhaltung in % gegen das Uran/MBP, DBP-Verhältnis aufgetragen ist, sind die Ergebnisse dieser Messungen dargestellt. Wie deutlich ersichtlich ist, wird im untersuchten Bereich die Uranabtrennung durch die organischen Komponenten nicht signifikant beeinträchtigt.

Weniger günstig sind die Ergebnisse bei Anwesenheit von Plutonium. Schüttelt man Pu^{4+} -Carbonatlösungen mit MBP/DBP in Kerosin bildet sich ein hellbrauner, schleimiger Niederschlag der auch im Überschuß von Carbonat oder Hydrogencarbonat unlöslich ist. Filtration und Messung der flüssigen Phase ergibt einen Plutoniumanteil im Niederschlag von bis zu 90%. Die in der Lösung

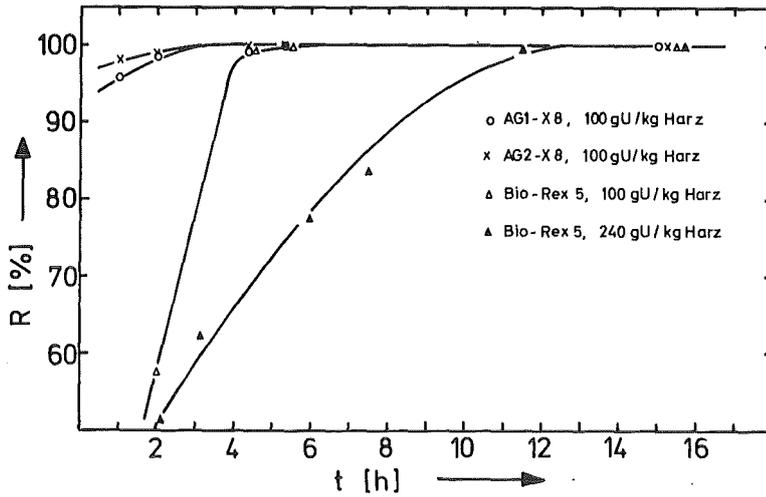


Abbildung 34: Uranrückhaltung R in Prozent der aufgegebenen Uranmenge in Abhängigkeit von der Kontaktzeit zwischen Harz und flüssiger Phase in AG1-X8-, AG2-X8- und Bio-Rex 5-haltigen Systemen für Uranaufgaben von 100 und 240 g_U/Kg_{Harz} in statischen Versuchen

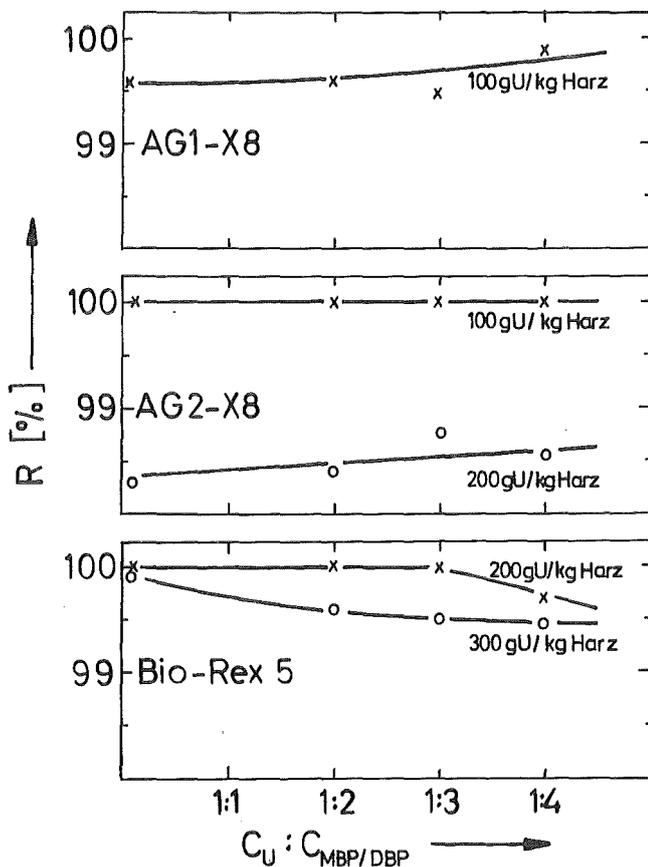


Abbildung 35: Abhängigkeit der Uranyl-rückhaltung R in Prozent der aufgegebenen Uranmenge von MBP/DBP-Zusätzen in der flüssigen Phase für AG1-X8-, AG2-X8- und Bio-Rex 5-haltige Systeme bei verschiedenen Uranaufgaben in statischen Versuchen

verbliebenen Pu-Anteile lassen sich allerdings in gewohnter Weise an Anionenaustauschern fixieren.

PuO_2^{2+} -Carbonatlösungen dagegen verhalten sich analog den Uranyl-tricarbonatlösungen. Es konnte beim Ionenaustausch kein Einfluß durch organische Reagenzien beobachtet werden.

4.3.6. VERTEILUNGSKOEFFIZIENTEN FÜR ZR, RU, CE UND J IN CARBONATMEDIEN AN ANIONENAUSTAUSCHERN

In den folgenden statischen Experimenten wurde das Verhalten der prozeßrelevanten Spaltprodukte im Carbonat- und Austauscherhaltigen Medium untersucht. Wie Tabelle 8 zeigt, werden in dem für die Sorption der Actinoiden interessanten Carbonatkonzentrationsbereich die Spaltnuklide Zr, Ru und Ce nur mit geringer Kapazität und niedrigem Verteilungskoeffizienten sorbiert. Dies dürfte in den zur Bildung von hochgeladenen anionischen Carbonatkomplexen zu niedrigen Natriumcarbonatkonzentrationen der wässrigen Phasen begründet liegen. Allerdings ist zu berücksichtigen, daß diese Versuche mit Gewichtsmengen der genannten Substanzen durchgeführt wurden. Liegen die Spaltprodukte trägerfrei vor, ist durchaus eine weitergehende Sorption denkbar.

Tabelle 8: Statisch ermittelte Kapazität R und Verteilungskoeffizient q für Spaltprodukte in Carbonatlösungen an Anionenaustauscherharzen

$C_{Na_2CO_3}$ [M]	Nuklid	AG1-X8		AG2-X8		Bio-Rex 5	
		$q \left[\frac{cm^3}{g} \right]_R \left[\frac{g}{kg} \right]$					
0,01	Zr ⁴⁺	17	13	9	14	25	3
	RuNO ³⁺	95	8	32	3	300	15
	Ce ³⁺	20	21	6	4	4	4
	Ce ⁴⁺	36	18	43	5	60	42
0,1	Zr ⁴⁺	14	11	22	16	47	27
	RuNO ³⁺	60	7	39	4	110	13
	Ce ³⁺	47	20	50	5	1	1
	Ce ⁴⁺	11	15	52	5	118	48

Jod verhält sich in austauscherhaltigen Carbonatmedien seinem chemischen Verhalten in alkalischen Lösungen entsprechend. Unabhängig vom Austauschertyp und von der Carbonatkonzentration (bis 0,1M) werden 50-60% des Jods gebunden. Die Kapazitäten für AG1-X8 und AG2-X8 ergaben sich dabei zu 140 gJ/kg, für Bio-Rex 5 zu 220 gJ/kg Harz. Der Rückhaltegrad von lediglich bis zu 60% entspricht der Disproportionierung des J₂ in J⁻ und JO⁻ beziehungsweise JO₃⁻ in alkalischen Medien. J⁻ wird dabei vom Harz fixiert, die voluminöseren Ionen bleiben zum größten Teil in der wässrigen Phase.

4.4. DYNAMISCHE VERSUCHE ZUR ACTINOIDENABTRENNUNG AUS CARBONATMEDIEN

4.4.1. URANYLTRICARBONAT

Wie schon in /24/ gezeigt werden konnte, gelingt es, Uranyl-tricarbonat an Anionenaustauscherharzen mit guter Kapazität abzutrennen und das Uran quantitativ in wenigen Kolonnenvolumen mit 4N Salpetersäure zu eluieren. Aus Abbildung 36 in der die Uranrückhaltung R in Prozent der aufgegebenen Uranmenge gegen die aufgegebene Uranmenge m_U in g_U/kg Harz aufgetreten ist, lassen sich die dynamisch ermittelten Durchbruchskapazitäten ablesen. Abbildung 37 zeigt die für die gleichen Systeme ermittelten Uran- Verteilungskoeffizienten für Raumtemperatur. Die nach den statischen Versuchen zu erwartende Überlegenheit des schwach basischen Harzes Bio-Rex 5 wird mit einer Harzkapazität von weit über 200 g_U/kg Harz eindrucksvoll bestätigt.

Die in statischen Versuchen ermittelten, zur vollständigen Gleichgewichtseinstellung nötigen Verweilzeiten sind nicht direkt auf chromatographische Kolonnen übertragbar. Es wurde deshalb die Uranrückhaltung in Abhängigkeit von der Durchflußgeschwindigkeit der mobilen Phase ermittelt. Eine 0,04M Uranyl-tricarbonatlösung wurde dazu bei verschiedenen Tropfgeschwindigkeiten bis zum Durchbruch auf die Harzsäulen aufgegeben. In Abbildung 38 sind die Ergebnisse dieser Experimente dargestellt. Während bei den stärker basischen Harzen AG1-X8 und AG2-X8 Aufgabegeschwindigkeiten von 2 $ml/min \cdot cm^2$ ohne deutliche Kapazitätsverluste möglich sind, muß mit Bio-Rex 5 bei maximal 1,5 $ml/min \cdot cm^2$ gearbeitet werden. Dieser Nachteil wird jedoch durch die wesentlich höhere Kapazität dieses Harzes ausgeglichen.

Da Bio-Rex 5 als schwach basisches Harz nur kleine Durchflußgeschwindigkeiten zuläßt, wurde ein weiterer Versuch an diesem Harz bei 80°C durchgeführt. Durch die Thermostatisierung der

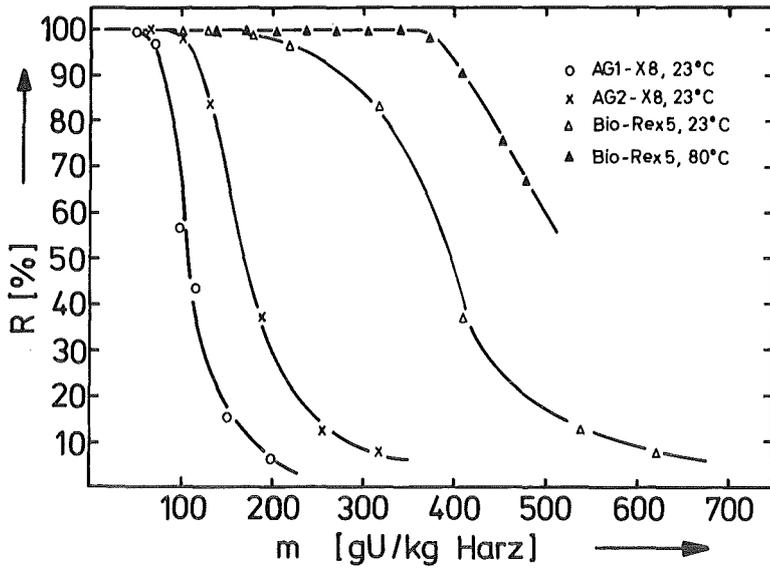


Abbildung 36: Abhängigkeit der dynamischen Uranrückhaltekapazität R in Prozent der aufgegebenen Uranmenge in Abhängigkeit von der aufgegebenen Uranmenge m_U für AG1-X8, AG2-X8 und Bio-Rex 5

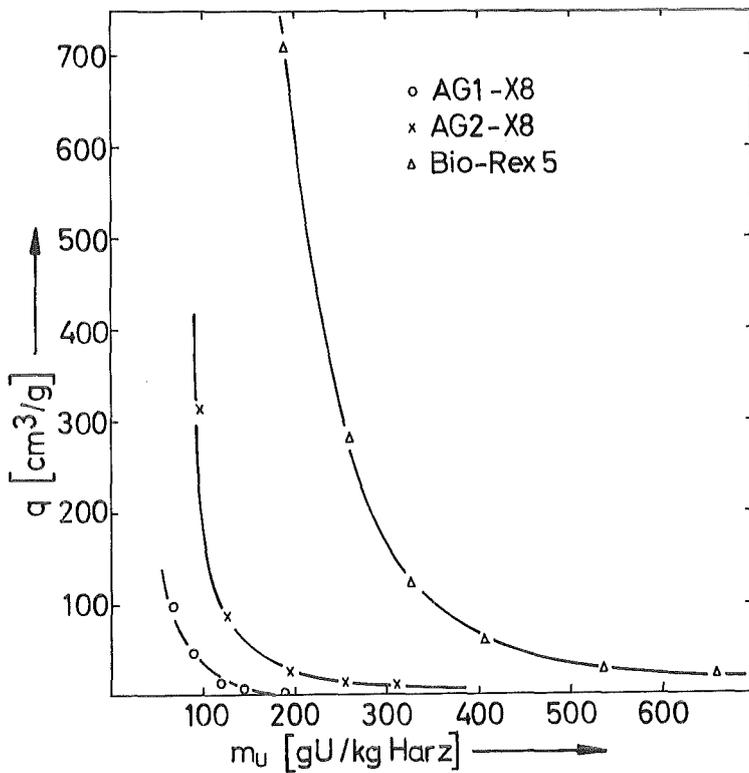


Abbildung 37: Abhängigkeit des dynamisch ermittelten Uranylverteilungskoeffizienten q von der aufgegebenen Uranmenge m_u an AG1-X8, AG2-X8 und Bio-Rex 5

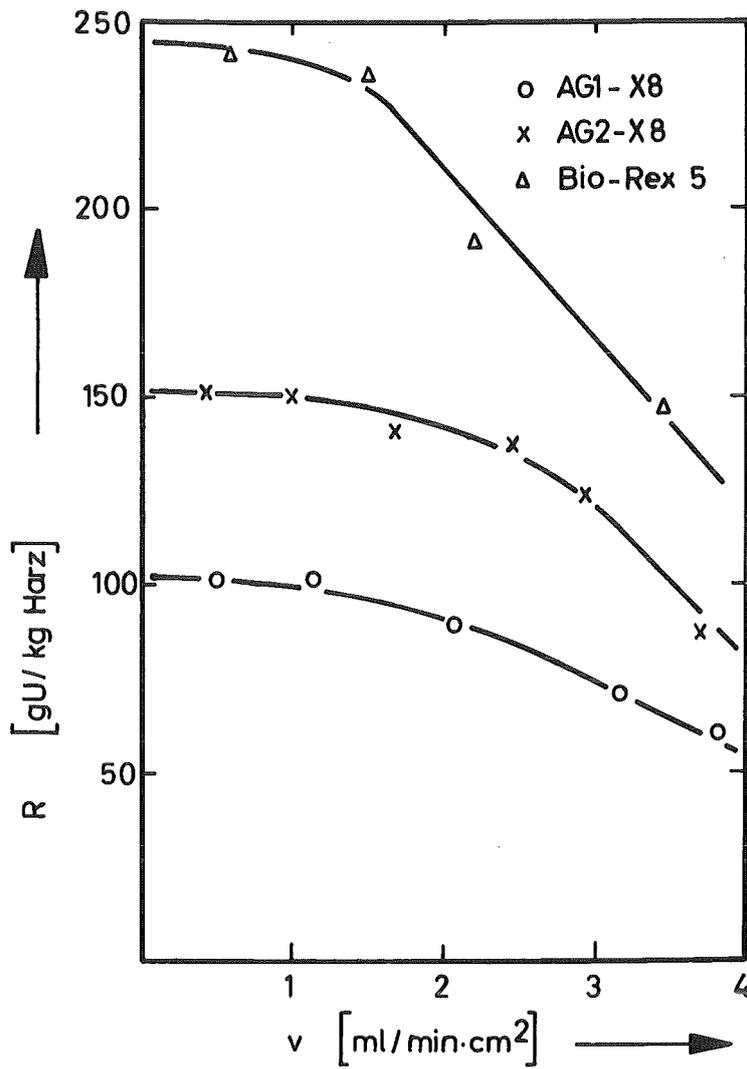


Abbildung 38: Uranrückhaltung R in $\frac{g}{kg}$ Harz in Abhängigkeit von der Durchflußgeschwindigkeit der flüssigen Phase in AG1-X8-, AG2-X8- und Bio-Rex 5-haltigen Systemen

Säule sollte eine Verbesserung der Diffusion der Uranverbindung in das Harzkorn erreichbar sein. Die Erhöhung der Kapazität auf $300 \text{ g}_U/\text{kg}_{\text{Harz}}$ bei einer Durchflußgeschwindigkeit von $1 \text{ ml}/\text{min} \cdot \text{cm}^2$ zeigt ebenfalls Abbildung 36, Auffällig ist das wesentlich schärfere Abknicken der Durchbruchskurve bei erhöhter Temperatur, eine Folge der schnelleren Gleichgewichtseinstellung und damit verbundenen schärferen Uranfront. Der Urandurchbruch besitzt deshalb die gleiche Charakteristik wie bei den stärker basischen Harzen.

Das effektivste Verfahren zur Elution des fixierten Urans ist die Zersetzung des Carbonatkomplexes durch eine Mineralsäure. Es bilden sich dabei positiv geladene Uranylionen und, bei Einsatz von HNO_3 , die Verbindungen $\text{UO}_2(\text{NO}_3)^+$, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ sowie, bei höheren Säurekonzentrationen, anionische UranylNitratokomplexe. Die positiv geladenen und neutralen Verbindungen werden vom Anionenaustauscher nicht mehr fixiert, so daß eine Elution in einer sehr schmalen Bande möglich ist. Im Gegensatz dazu benötigt man für die Verdrängung des $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ durch ein Anion Salzlösungen hoher Konzentration sowie ein großes Lösungsvolumen. Aus prozeßtechnischen Gründen würde die Salpetersäure ein optimales Elutionsmittel darstellen, da sie zum einen nicht korrosiv ist, zum anderen ohnehin im Prozeß eingesetzt wird. Die durch Freisetzung von CO_2 in der Kolonne zu erwartenden Schwierigkeiten, wie Bildung von CO_2 -Gegendruck oder Bersten der Kolonne sind durch Elution von unten nach oben zu vermeiden. In den Abbildungen 39 und 40 sind die Ergebnisse für die Uraelution mit 4N HNO_3 aus AG1-X8-, AG2-X8- und Bio-Rex 5-haltigen Kolonnen dargestellt /24/. Der schwächer basische Austauscher ist den anderen Harztypen auch hier deutlich überlegen. Das Uran kann zu 100% in einer sehr schmalen Bande eluiert werden. Offensichtlich sind die stark basischen Harze in der Lage die anionischen Nitratokomplexe $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3^-$ sowie $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4^{2-}$, die sich in 4-6N HNO_3 bilden, zu binden /56/. Die dazu nötigen höheren Säurekonzentrationen können gegen Ende der Elution, wenn keine Säure mehr

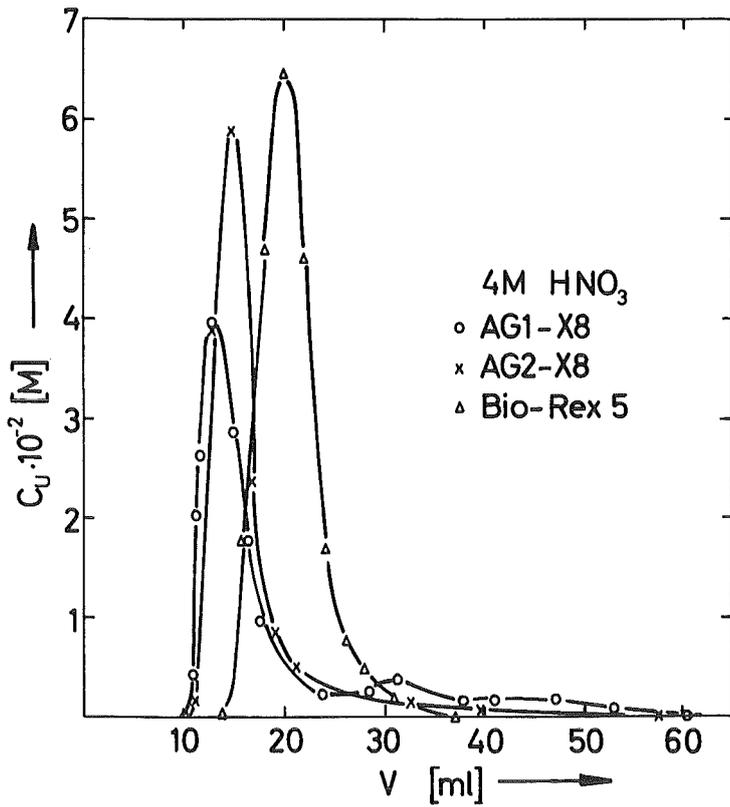


Abbildung 39: Abhängigkeit der Urankonzentration im Eluat Cu vom Eluatvolumen V in AG1-X8-, AG2-X8- und Bio-Rex 5-haltigen Systemen. Elutionsmittel: 4N HNO₃. Kolonnenvolumen: 10 ml /26/

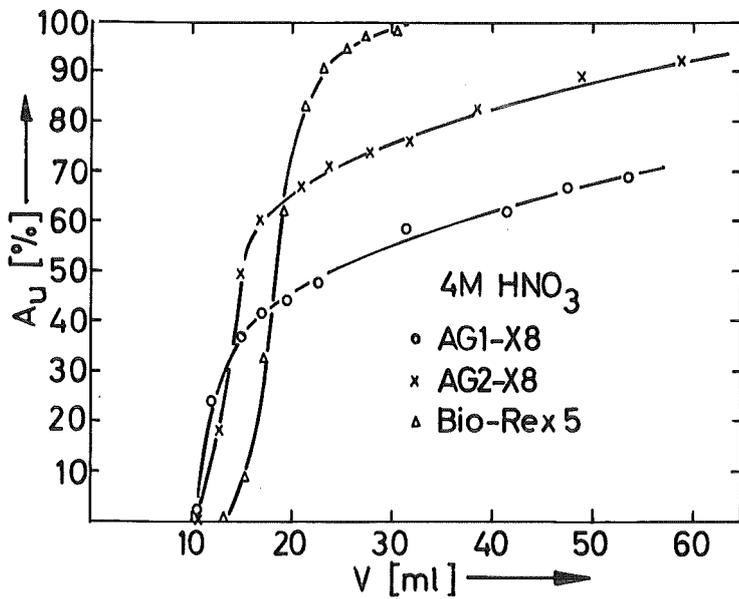


Abbildung 40: Elutionsausbeute A_U in Prozent der fixierten Uranmenge in Abhängigkeit vom Eluatvolumen V in AG1-X8-, AG2-X8- und Bio-Rex 5-haltigen Systemen. Elutionsmittel: 4N HNO₃. Kolonnenvolumen: 10 ml /26/

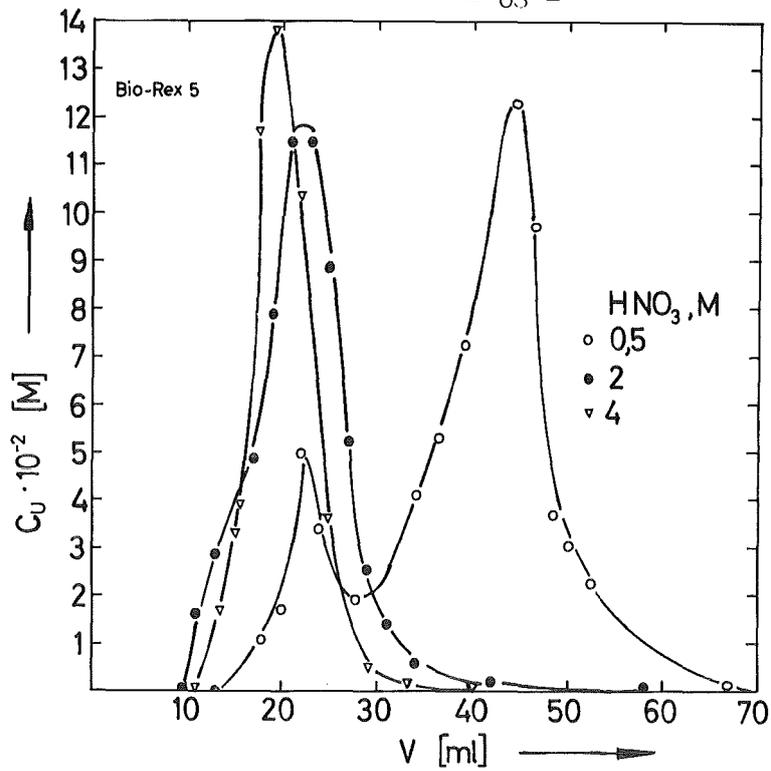


Abbildung 41: Abhängigkeit der Urankonzentration im Eluat C_U vom Eluatvolumen V und der Salpetersäurekonzentration im Bio-Rex 5 System. Kolonnenvolumen: 10 ml /26/

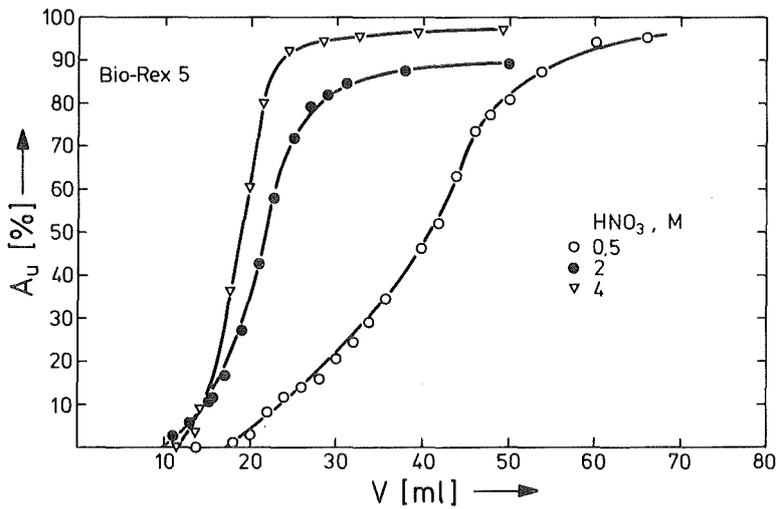


Abbildung 42: Elutionsausbeute A_U in Prozent des fixierten Urans in Abhängigkeit vom Eluatvolumen und der Säurekonzentration im Bio-Rex 5 System. Kolonnenvolumen: 10 ml /26/

zur Zersetzung der Carbonatokomplexe benötigt wird, auftreten.
Die Abhängigkeit der Urelution von der Säurekonzentration ist für Bio-Rex 5 in den Abbildungen 41 und 42 dargestellt /24/. 4N Salpetersäure stellt danach ein optimales Elutionsmittel dar. Mit diesem Elutionsmittel verbunden ist der Vorteil, daß das Eluat direkt in den Purex-Extraktionsprozeß eingespeist werden kann.

4.4.2. NEPTUNIUM

Die folgenden Experimente dienen der Untersuchung des Verhaltens sechswertigen Neptunylcarbonats im Austauschmedium bei dynamischer Verfahrensweise. Im Gegensatz zu Uran unterliegt sechswertiges Neptunium der langsamen Autoreduktion. Ursache hierfür ist eine durch den α -Zerfall erzeugte Radiolyse des Lösungsmittels Wasser, welche unter anderem zur Bildung von H_2O_2 führt /22/.

Wasserstoffperoxid kann seinerseits NpO_2^{2+} zu NpO_2^+ reduzieren. In 2N $HClO_4$ konnte zum Beispiel eine lineare Abnahme der Np^{VI} -Konzentration von 3,1%/100 Stunden spektralphotometrisch nachgewiesen werden, wobei die Reduktion bei fünfwertigem Np stehen bleibt. Np^{3+} und Np^{4+} werden nicht gebildet.

Im Hinblick auf die schlechteren Komplexbildnereigenschaften des NpO_2^+ -Ions ist die Reduktionsrate im Austauschmedium von Interesse, besonders da die untersuchten Harze reduzierende Eigenschaften besitzen. Um diese abschätzen zu können wurde eine mit Bio-Rex 5 gefüllte Säule mit einer aus frisch oxidiertem Neptunium hergestellten $Na_4 NpO_2(CO_3)_3$ -Lösung beladen. Die nach 20 Stunden eluierte Lösung enthielt bereits 12,3% Np^V . In Ionenaustauscherhaltigen Medien findet also eine deutliche beschleunigte Reduktion des sechswertigen Neptuniums statt. Auch hier waren im Eluat keine Np^{3+} - oder Np^{4+} -Ionen nachweisbar. Ein bei der Elution in der Säule auftretender hellgrün gefärbter Ring deutet auf teilweise Reduktion zu Np^{4+} während der Elution

hin. Np^{4+} besitzt in Lösung eine helle, gelbgrüne Farbe, während NpO_2^+ dunkelgrüne Lösungen bildet und diese Farbe auch bei Fixierung auf Ionenaustauschern beibehält. Entsteht auf der Säule Np^{4+} würde dies, da Np^{4+} ein sehr guter Komplexbildner ist, die unvollständige Elution des Neptuniums, die nach längeren Standzeiten der beladenen Säule beobachtet wird, erklären. Wird sofort nach der Beladung eluiert tritt die beschriebene Verfärbung des Harzes nicht auf, außerdem kann mit HNO_3 eine vollständige Desorption erzielt werden.

Nachdem sich in den statischen Versuchen Bio-Rex 5 als geeignetes Austauschermedium für die Neptunylcarbonatabtrennung gezeigt hatte (Vergl. 4.1.), sollte nun die Eignung des Harzes in Bezug auf Kapazität, Verteilungskoeffizient und Elutionseigenschaften bei dynamischer Verfahrensweise überprüft werden. In diesen Versuchen fiel zunächst die starke Abhängigkeit der Durchbruchkapazität K von der Aufgabegeschwindigkeit auf. Bei einer Aufgaberate von $1 \text{ ml/min} \cdot \text{cm}^2$ beträgt K $83,1 \text{ g}_{\text{Np}}/\text{kg}_{\text{Harz}}$, bei $0,1 \text{ ml/min} \cdot \text{cm}^2$ jedoch $400 \text{ g}_{\text{Np}}/\text{kg}_{\text{Harz}}$, was einem Austauscher-nutzungsgrad von 77% entspricht.

Die Abbildungen 43 und 44 zeigen die Elutionskurven für Neptunium mit 4N HNO_3 aus einer mit 400 g/kg beladenen Säule. In dem dargestellten Versuch erfolgte die Elution unmittelbar nach der Beladung, und zwar von unten nach oben. Wie aus den Abbildungen hervorgeht gelingt dabei eine vollständige Neptuniumabtrennung in wenigen Kolonnenvolumen.

Weiterhin zeigen diese Ergebnisse, daß die Autoreduktion des Neptuniums bei nicht zu großen Kontaktzeiten keine Probleme bereitet.

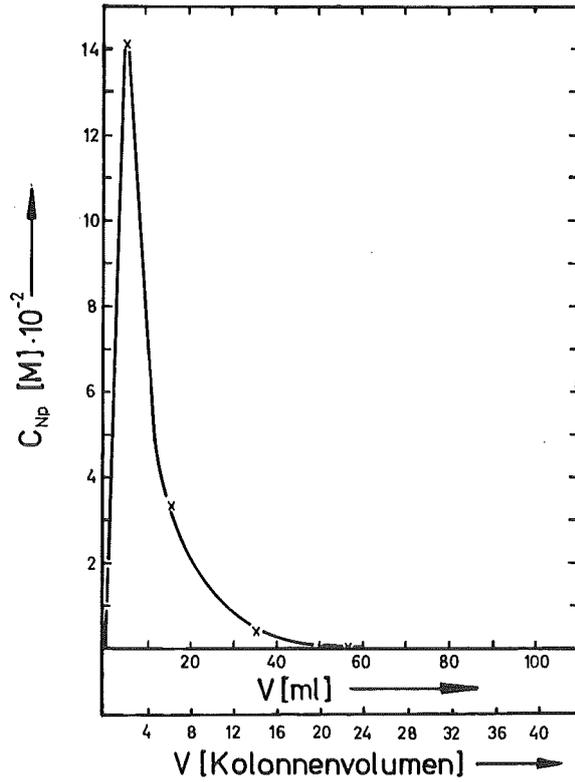


Abbildung 43: Neptuniumkonzentration im Eluat C_{Np} in Abhängigkeit vom Eluatvolumen V im Bio-Rex 5-System
Elutionsmittel: 4N HNO_3

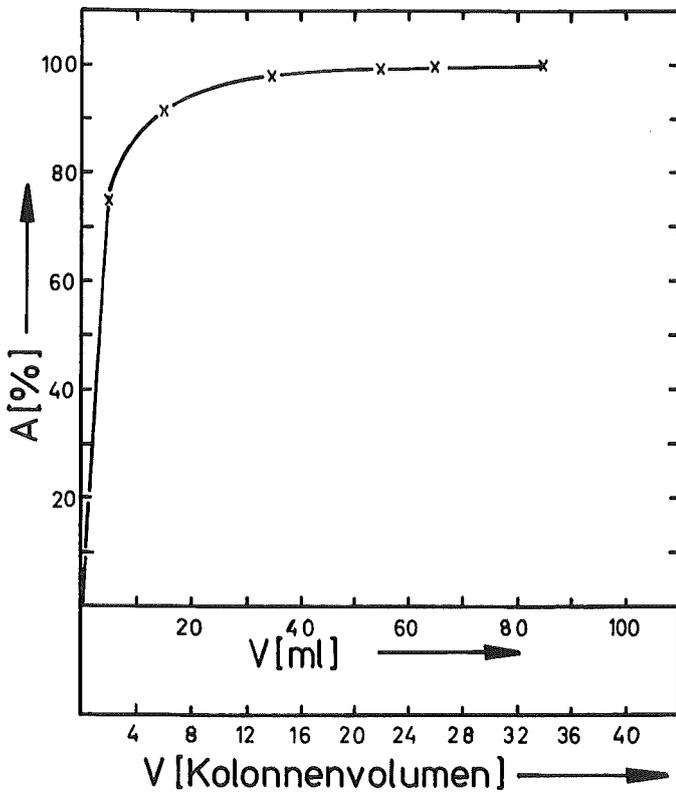


Abbildung 44: Neptuniumelutionsausbeute A in Prozent des fixierten Neptuniums in Abhängigkeit vom Eluatvolumen V im Bio-Rex 5 System
Elutionsmittel: 4N HNO_3

4.4.3. PLUTONIUM

Bereits in den statischen Versuchen, aber auch bei der Untersuchung des Einflusses von MBP/DBP auf die Plutoniumrückhaltung ergab sich, daß lediglich die Carbonatkomplexe von sechswertigem Plutonium für ein Ionenaustauschverfahren geeignet sind. Pu^{4+} stört wegen seiner sehr starken Neigung zur Bildung unlöslicher Hydroxidniederschläge in alkalischen bis schwach sauren Lösungen. Es bieten sich hier zwei Möglichkeiten zur Entfernung vierwertigen Plutoniums an. Zum einen können die Niederschläge abfiltriert und in Salpetersäure gelöst werden. In dieser Form kann das Plutonium an geeigneter Stelle in den Prozeß zurückgeführt werden. Zum anderen besteht die Möglichkeit der Oxidation zu löslichem PuO_2^{2+} -Carbonat mit Peroxodisulfat. Die Reaktion verläuft bei $60-80^\circ\text{C}$ vollständig zu sechswertigem Plutonium wie das UV/VIS-Spektrum zeigt. Nachteilig bei der Oxidation ist das einbringen neuer, dazu korrosiv wirkender Chemikalien, so daß bei Weiterentwicklung zu einem im Purex-Prozeß anwendbaren Verfahren der Filtration den Vorzug gegeben werden muß.

Neue Schwierigkeiten traten bei der ersten Elution einer mit Plutonyltricarbonat beladenen Bio-Rex 5-Säule mit 4N Salpetersäure auf. In 10,7 Kolonnenvolumen konnte, wie die Abbildungen 45 und 46 zeigen, nur 80% der fixierten Aktivität abgetrennt werden. Das Harz verfärbte sich dabei von braun-schwarz nach grün; offensichtlich trat teilweise Reduktion zu vierwertigem Plutonium ein. Pu^{4+} bildet stabile anionische Nitratkomplexe die von Anionenaustauschern sehr stark zurückgehalten werden. Die auf der Säule verbliebenen 20% des Plutoniums konnten nur nach Reduktion zu Pu^{3+} mit Hydroxylammoniumchlorid (H_4ClNO , 0,4M in 4N HNO_3) in Form einer blauen Lösung eluiert werden. Elutionsversuche mit 0,1 und 1N Salpetersäure mißlingen dagegen wegen der dabei notwendigen langen Kontaktzeit des Plutoniums mit dem Harz und der damit verbundenen Reduktion zu Pu^{4+} .

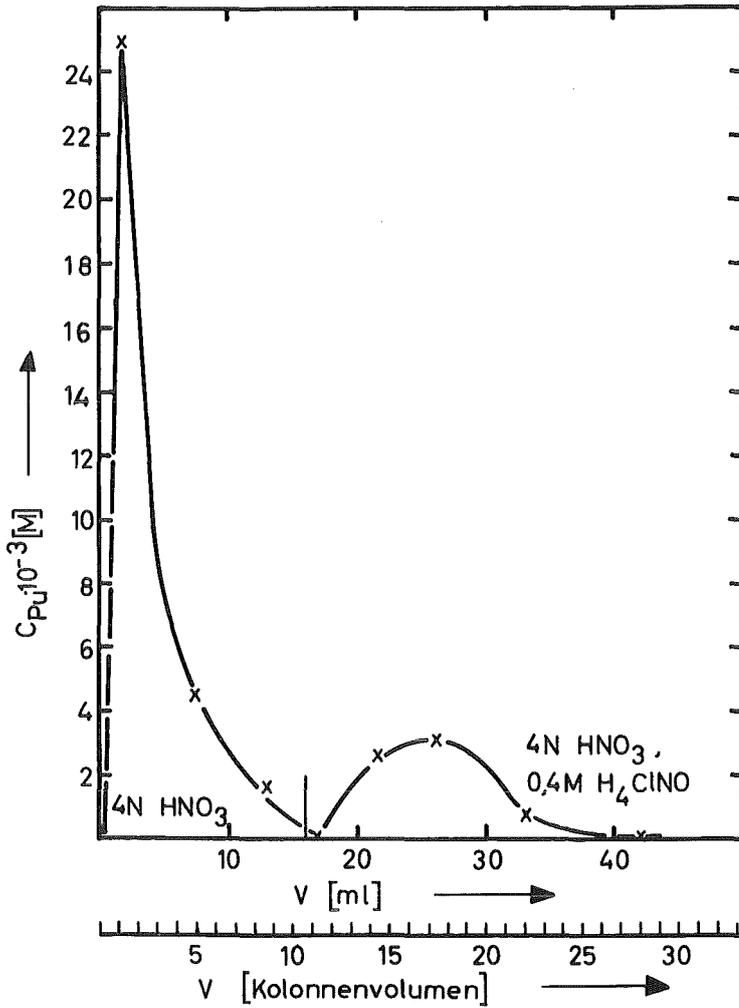


Abbildung 45: Abhängigkeit der Plutoniumkonzentration im Eluat C_{Pu} vom Eluatvolumen bei Raumtemperatur nach vierstündiger Kontaktzeit an Bio-Rex 5

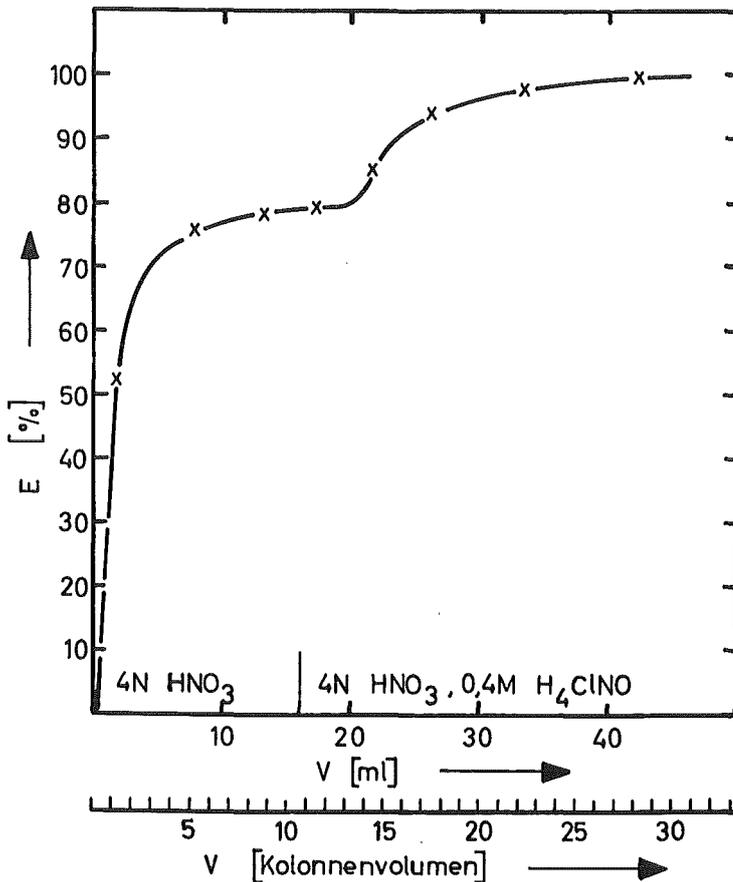


Abbildung 46: Plutoniumelutionsausbeute E in Prozent des fixierten Plutoniums in Abhängigkeit vom Eluatvolumen V bei Raumtemperatur nach vierstündiger Kontaktzeit an Bio-Rex 5

Zur Vermeidung der Bildung vierwertigen Plutoniums wurde in den nächsten Experimenten die Säule bei der Aktivitätsaufgabe und -elution thermostatisiert. Tabelle 9 sowie die Abbildungen 47 bis 54 geben die Ergebnisse dieser Versuchsreihe wieder.

Tabelle 9: Pu^{VI}-Rückhaltung und Elution aus einer Bio-Rex 5-Säule (1g $\hat{=}$ 3ml Harz), Kontaktzeit der Aufgabelösung mit dem Harz: Beginn der Aufgabe bis zum Beginn der Elution 112 min, Elution mit 4N HNO₃ von unten nach oben

T _{Aufg.} [°C]	v _{Aufg.} [ml/min·cm ²]	Durchbruchskapazität [g _{Pu} /kg _{Harz}]	T _{Elution} [°C]	eluiertes Pu-Anteil [%]	V _{80% Pu-Elution} [Kolonnenvolumen]
4	0,54	58	4	100	4,7
25	0,70	67	25	94	5,5
45	1,00	79	45	80	4,5
4	0,60	56	40	100	2,5

Aus diesen Meßwerten geht hervor, daß eine Kühlung der Kolonnen bei der Aktivitätsaufgabe die Plutoniumreduktion wirkungsvoll verhindern kann. Allerdings geht dabei, wie wegen der langsamen Gleichgewichtseinstellung am schwach basischen Harz zu erwarten war, die Kapazität, selbst bei kleiner Aufgabegeschwindigkeit, zurück. Das vergrößerte Eluatvolumen bei gekühlter Kolonne läßt sich dagegen durch eine Beheizung der Kolonne während der Elution vermeiden. Plutoniumverluste treten dabei nicht auf, da unter diesen Bedingungen die Elution so schnell erfolgt, daß die Zeit zu einer merklichen Plutoniumreduktion nicht genügt.

Die Abtrennung von Pu^{VI} aus Carbonatlösungen an Bio-Rex 5 ist, nimmt man teilweise Reduktion in Kauf, auch mit hohen Rückhalte-

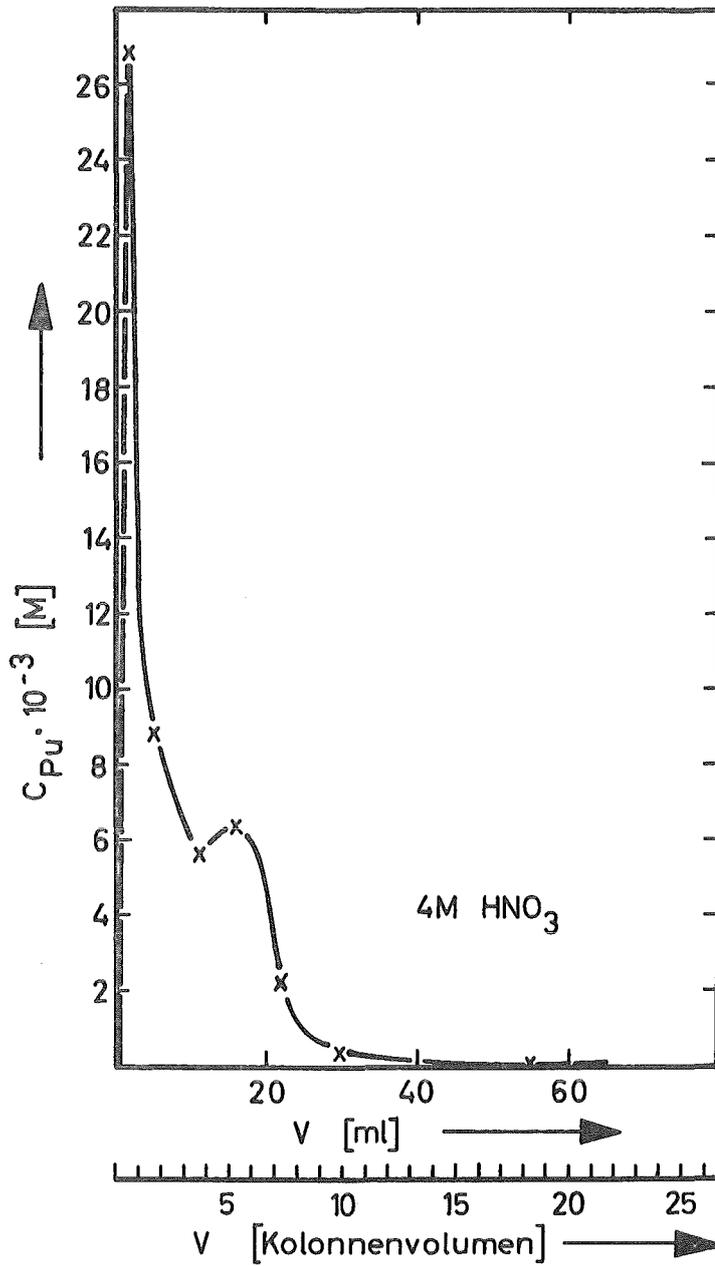


Abbildung 47: Plutoniumkonzentration im Eluat C_{Pu} in Abhängigkeit des Eluatvolumens V für Bio-Rex 5, Temperatur bei Aufgabe und Elution: 4°C

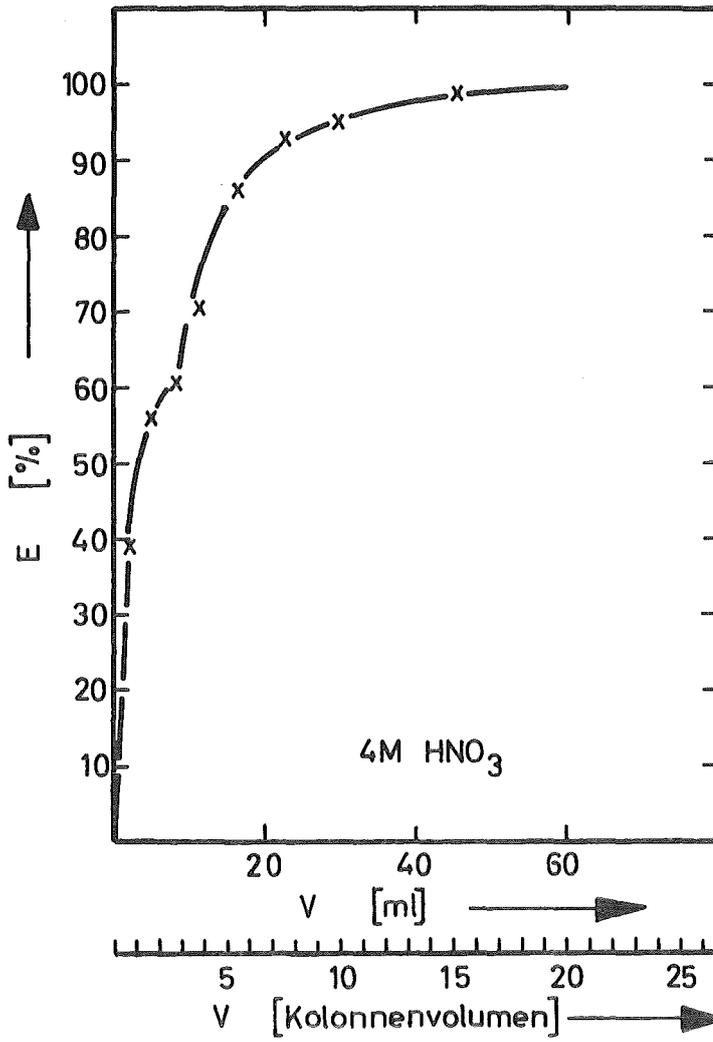


Abbildung 48: Elutionsausbeute E in Prozent der fixierten Plutoniummenge in Abhängigkeit vom Eluatvolumen V, Temperatur bei Aufgabe und Elution: 4°C, Harz: Bio-Rex 5

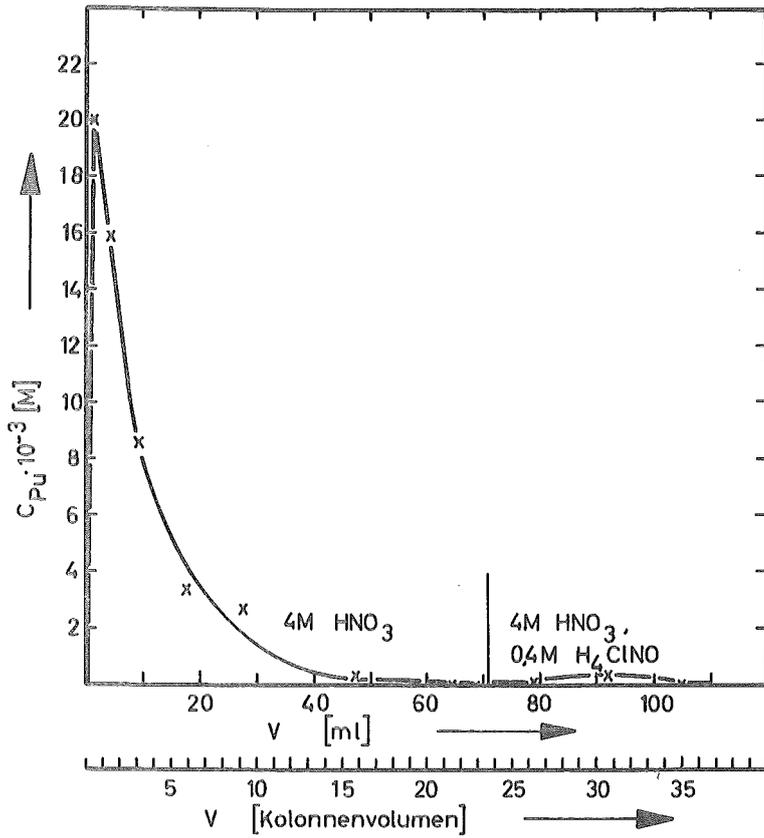


Abbildung 49: Plutoniumkonzentration im Eluat C_{Pu} in Abhängigkeit vom Eluatvolumen V für Bio-Rex 5, 2,5°C bei Aufgabe und Elution

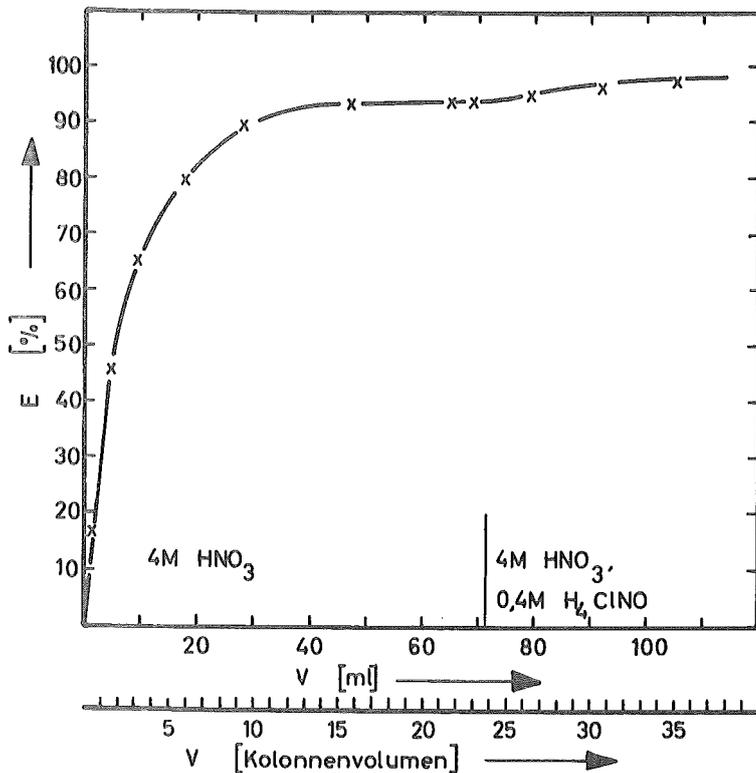


Abbildung 50: Elutionsausbeute E in Prozent des fixierten Plutoniums in Abhängigkeit vom Eluatvolumen V für Bio-Rex 5, 25°C bei Aufgabe und Elution

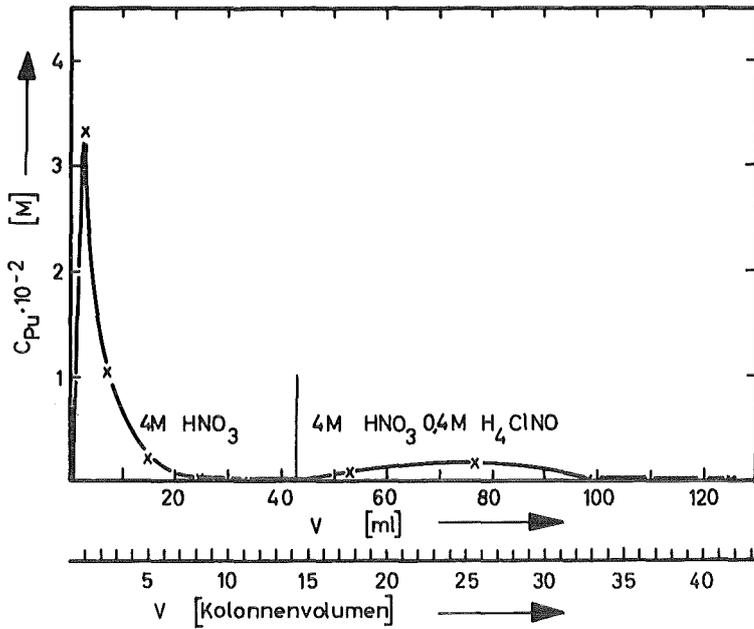


Abbildung 51: Plutoniumkonzentration im Eluat C_{Pu} in Abhängigkeit vom Eluatvolumen V für Bio-Rex 5, $45^{\circ}C$ bei Aufgabe und Elution

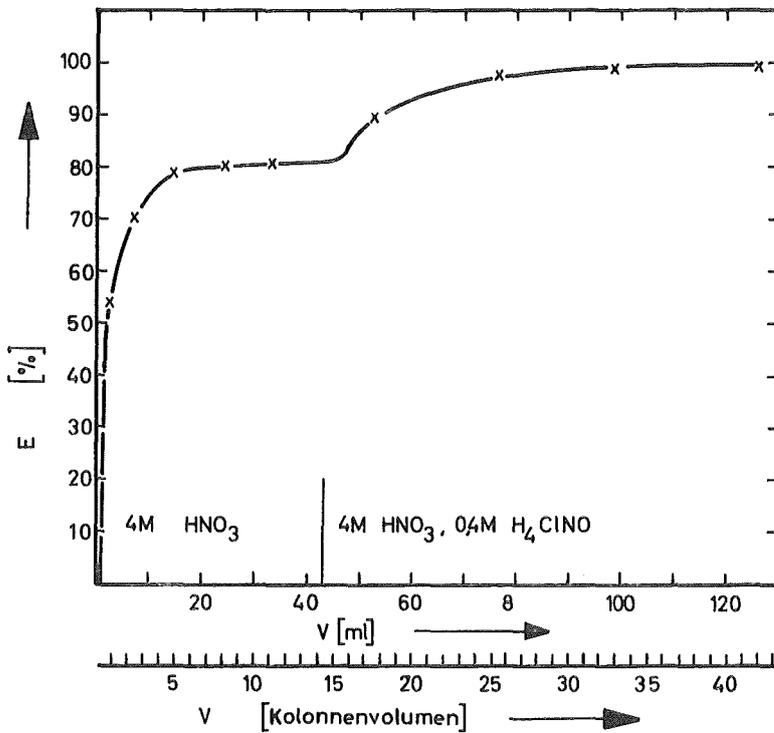


Abbildung 52: Elutionsausbeute E in Prozent des fixierten Plutoniums in Abhängigkeit vom Eluatvolumen V für Bio-Rex 5, $45^{\circ}C$ bei Aufgabe und Elution

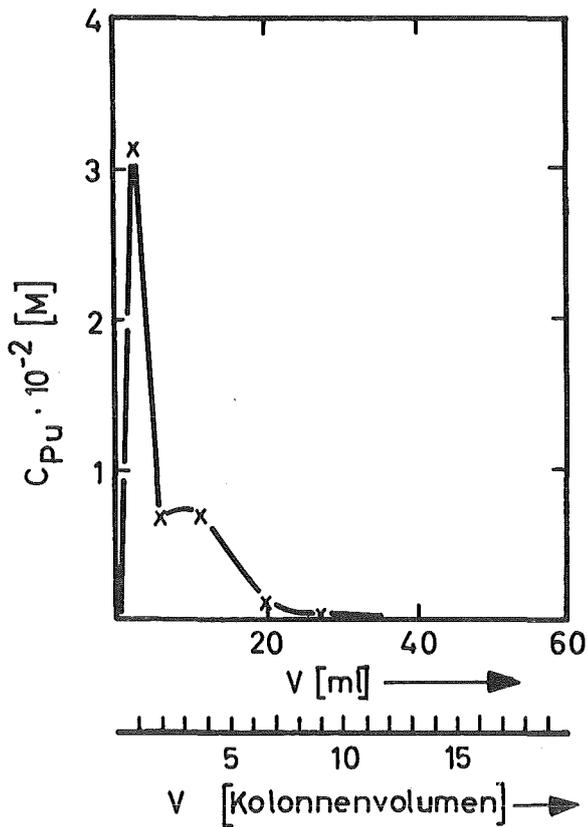


Abbildung 53: Plutoniumkonzentration im Eluat C_{Pu} in Abhängigkeit vom Eluatvolumen V
Harz: Bio-Rex 5
Elutionsmittel: 4N HNO_3
 T_{Aufgabe} : 4°C
 T_{Elution} : 40°C

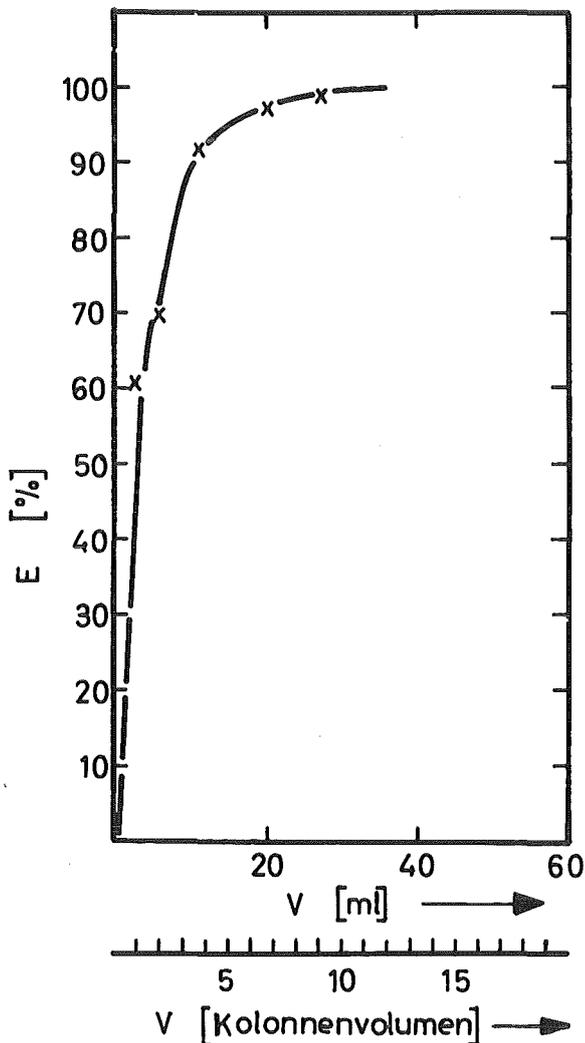


Abbildung 54: Elutionsausbeute E in Prozent des fixierten Plutoniums in Abhängigkeit vom Eluatvolumen V , Harz: Bio-Rex 5
Elutionsmittel 4N HNO_3
 T_{Aufgabe} : 4°C
 T_{Elution} : 40°C

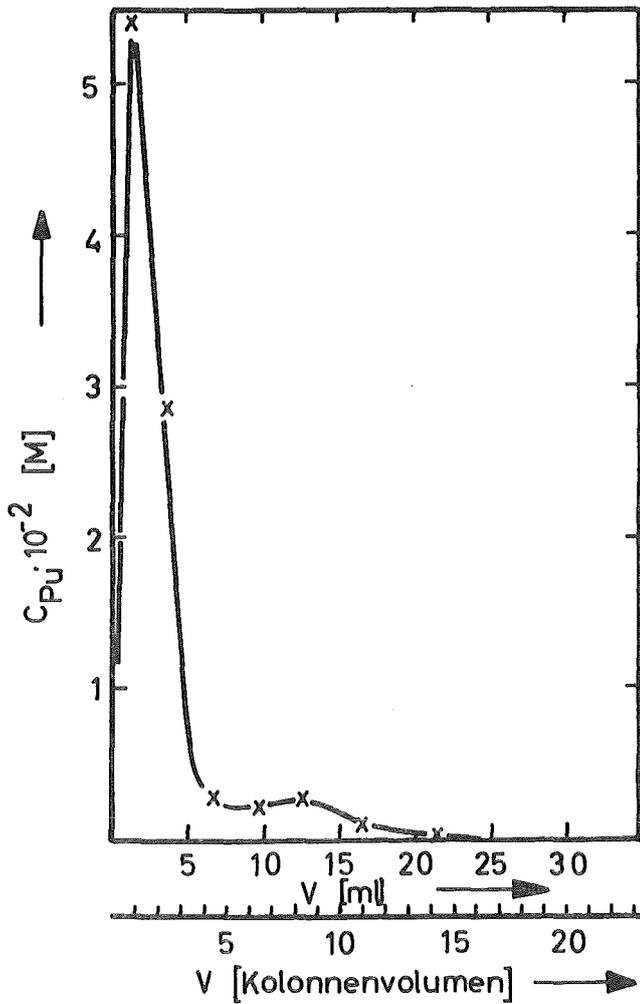


Abbildung 55: Plutoniumkonzentration im Eluat C_{Pu} in Abhängigkeit vom Eluatvolumen V für eine Harzbeladung von $116 \text{ g}_{Pu}/\text{Kg}_{Harz}$, Raumtemperatur, Harz: Bio-Rex 5, Elutionsmittel: $4N \text{ HNO}_3$, $0,4M \text{ H}_4\text{ClNO}$

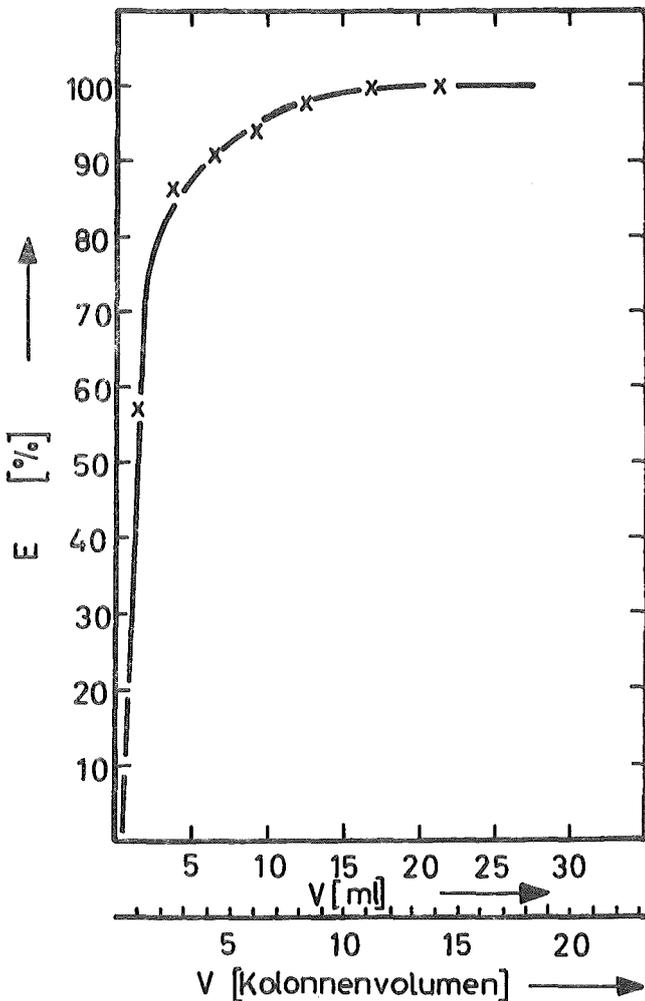


Abbildung 56: Elutionsausbeute E in Prozent des fixierten Plutoniums in Abhängigkeit vom Eluatvolumen V für eine Harzbeladung von $116 \text{ g}_{Pu}/\text{Kg}_{Harz}$ bei Raumtemperatur, Harz: Bio-Rex 5, Elutionsmittel: $4N \text{ HNO}_3$, $0,4M \text{ H}_4\text{ClNO}$

kapazitäten möglich. Eine Aktivitätsaufgabe bei Raumtemperatur mit $0,4 \text{ ml/min}\cdot\text{cm}^2$ führt zu einer Pu-Rückhaltung von $116 \text{ g}_{\text{Pu}}/\text{kg}_{\text{Harz}}$, was mit den in statischen Versuchen erhaltenen Werten gut übereinstimmt. Eine vollständige Elution aus einer derart beladenen Bio-Rex 5-Säule ist durch Reduktion zu Pu^{3+} mit $0,4\text{M}$ Hydroxylammoniumchlorid in 4N Salpetersäure möglich. In den Abbildungen 55 und 56 sind die Elutionskurven aus diesem Versuch dargestellt. H_4ClNO ist jedoch kein unproblematisches Reagenz, es reagiert bekanntlich mit oxidierbaren Substanzen oft sehr heftig. Die vollständige Ausfällung von Plutonium aus der Carbonatlösung vor dem Ionenaustausch muß auch aus diesem Grund bei der Verfahrensentwicklung in Betracht gezogen werden. Die Fällung läßt sich bei vorliegen von Pu^{4+} leicht durch Erwärmung auf etwa 80°C erreichen /55/.

4.4.4. AMERICIUM

Die statischen Versuche (Abschnitt 4.1.) ergaben einen schlechten Verteilungskoeffizienten für Am^{3+} -Carbonate und eine Reduktion von AmO_2^{2+} -Carbonatokomplexen zu dreiwertigem Americium in austauscherhaltigen Medien, wobei Bio-Rex 5 noch die günstigsten Ergebnisse erbrachte. Hiervon, und von den mit PuO_2^{2+} -Carbonatokomplexen in gekühlten Kolonnen gemachten Erfahrungen ausgehend, wurden die nächsten Experimente mit Lösungen von Am^{VI} -Carbonatokomplexen als mobile und Bio-Rex 5 als stationäre Phase in thermostatisierbaren Kolonnen durchgeführt. Im ersten, bei 5°C und einer Durchflußgeschwindigkeit von $1 \text{ ml/min}\cdot\text{cm}^2$ vorgenommenen Versuch befand sich das Americium nahezu vollständig zu Am^{3+} reduziert im Durchlauf der Kolonne. Um die Kontaktzeit zwischen Americium und Harz zu verkürzen, und damit die Reduktionsrate zu verringern, wurde die nächste Am-Abtrennung mit einer Durchflußgeschwindigkeit von $10 \text{ ml/min}\cdot\text{cm}^2$ ausgeführt. Wie Abbildung 57 zeigt können auf diese Art und Weise immerhin $1,5 \text{ g}_{\text{Am}}/\text{kg}_{\text{Harz}}$

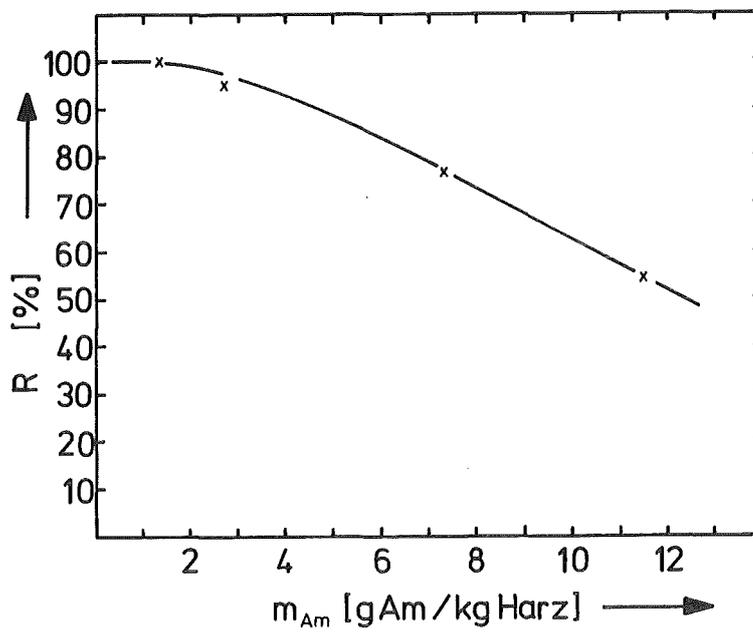


Abbildung 57: Dynamische AmO_2^{2+} -Carbonat-Rückhaltung R in Prozent der aufgegebenen Americium VI-Menge in Abhängigkeit von der aufgegebenen Americiummenge m_{Am} an Bio-Rex 5

vollständig am Harz sorbiert werden. Wiederum liegt das Americium im Durchlauf zu etwa 95% als Am^{3+} vor, 5% sind in der fünfwertigen Oxidationsstufe. Die Elution des fixierten Americiumcarbonats gelingt zu etwa 96% in 2,5 Kolonnenvolumen mit 4N HNO_3 (vergleiche Tabelle 33, Anhang). Im Eluat konnte spektralphotometrisch nur dreiwertiges Americium nachgewiesen werden.

Bedingt durch die geringe Löslichkeit von Am^{3+} in Carbonatlösungen kleiner Konzentration sowie durch die schnelle Reduktion von AmO_2^{2+} in austauscherhaltigen Medien gelingt es nicht, unter den vorgegebenen Bedingungen größere Mengen von Americium an Anionenaustauschern abzutrennen. Im Carbonatwaschwasser des Purex-Prozesses kann Americium allerdings nur in geringsten Mengen vorliegen, da es als dreiwertiges Ion schon in der ersten Extraktionsstufe mit einem Dekontaminationsfaktor von etwa 10^3 in der wässrigen Phase verbleibt /9/. Weitere Americiumabtrennungen aus der organischen Phase finden bei der Pu- und U-Rückextraktion statt, so daß von den im Reaktor gebildeten 50-150 g Am/t LWR-Brennstoff höchstens einige mg/l in der Lösungsmittelwäsche zu finden sind. Wie die Versuchsergebnisse zeigen, werden diese geringen Americiummengen von Bio-Rex 5 vollständig zurückgehalten, die Elution ist nahezu vollständig mit wenigen Kolonnenvolumen 4 normaler Salpetersäure möglich.

4.5. DYNAMISCHE VERSUCHE ZUM VERHALTEN VON SPALTPRODUKTEN IN URANYLTRICARBONATLÖSUNGEN AM ANIONENAUSTAUSCHER

In den nächsten Experimenten wurden die prozeßrelevanten Spaltprodukte Zirkonium, Cer, Ruthenium und Jod in die Uranyltricarbonatlösungen eingebracht, um ihr Verhalten insbesondere ihr Elutionsverhalten, bei dynamischer Verfahrensweise zu untersuchen. Als stationäre Phase diente wiederum Bio-Rex 5, die flüssige Phase bestand aus einer Uranyltricarbonatlösung mit einem

Carbonatüberschuß zur Komplexbildung der Spaltprodukten Zr^{4+} , Ce^{3+} und $Ru(NO)^{3+}$ ($C_U = 0,02M$, $U:CO_3^{2-} = 1:4$). Weiterhin wurden Lösungen von Jod in 0,02M Uranyltricarbonatlösungen eingesetzt. Wie zu erwarten war, wird lediglich ein Teil der aufgegebenen Spaltproduktmenge am Austauscher zurückgehalten, der Rest befindet sich im Durchlauf. Tabelle 10 gibt die fixierten Mengen in $g_{\text{Spaltprodukt}}/kg_{\text{Harz}}$ und den zurückgehaltenen Anteil in Prozent der aufgegebenen Menge für die einzelnen Ionen im Vergleich zur gesamten aufgegebenen Menge wieder.

Tabelle 10: Fixierte Spaltproduktmenge m, Rückhaltung R und aufgegebene Spaltproduktmenge, Harz: Bio-Rex 5

Ion	R [g/kg_{Harz}]	R [%]	aufgegebene Menge [g/kg_{Harz}]
Zr^{4+}	1,9	97,5	1,94
Ce^{3+}	0,029	45,3	0,064
$Ru(NO)^{3+}$	0,63	60,0	1,05
J^- , JO_3^- , JO^-	2,2	59,5	3,70

Vierwertiges Zirkonium wird, wie die Meßwerte zeigen, vom Austauscherharz auch aus verdünnteren Carbonatlösungen recht gut zurückgehalten. Selbst für den Fall, daß das gesamte Zirkonium in das Carbonatwaschwasser gelangt, wird die Kapazität ausreichen um einen Zr-Durchbruch vor Erreichung einer hohen Uranbeladung zu verhindern, da der bestrahlte Kernbrennstoff nach einem Abbrand von 30 000 MWd/t und einer Kühlzeit von einem Jahr nur 0,34 g Zr/100 g U enthält /57/.

Der Cergehalt im Kernbrennstoff beträgt bei gleichem Abbrand und einem Jahr Abklingzeit 0,24 g/100 g U, der Rutheniumgehalt 0,2 g/100 g U /57/. Da diese Elemente als dreiwertige Ionen vorliegen, werden sie in der ersten Extraktionsstufe des Purex-Prozeß weitgehend abgereichert. Bei Verteilungskoeffizienten von 10^{-2} bis 10^{-3} für Cer und 10^{-1} bis 10^{-3} für Ruthenium /9/ zwischen TBP 30% und 3N HNO₃ befinden sich die Hauptmengen dieser Spaltprodukte im wässrigen hochaktiven Abfall. Was in die Carbonatwäsche verschleppt werden kann, wird von Bio-Rex 5 auch fixiert, so daß der Durchlauf von diesen Aktivitätsträgern befreit sein wird.

Nach einem Jahr Kühlzeit befinden sich noch 0,02 g ¹²⁹Jod/100g Uran im Brennstoff. Dieses langlebige ¹²⁹J verteilt sich leicht über alle Stufen des Purex-Prozeßes, so daß auch sein Verhalten bei der Abtrennung der Actinoiden aus dem Carbonatwaschwasser von Interesse ist. Die dynamischen Versuche bestätigen die aus statischen Experimenten gewonnenen Ergebnisse. Bedingt durch die Disproportionierung von Jod in Jodat und Jodid in alkalischen Lösungen wird, wegen der schlechten Jodatrückhaltung, auch bei kleineren Jodmengen keine vollständige Dekontamination erreicht. Die geringe Spaltausbeute von ¹²⁹J von 0,757% und seine lange Halbwertszeit ($1,57 \cdot 10^7$ Jahre) /36/ führen jedoch lediglich zu einem ¹²⁹J-Gehalt von $1,1 \cdot 10^9$ Bq/t Brennstoff (=0,03 Curie/t) bei einem Abbrand von 30 000 Mwd/t Uran /57/, so daß bei einer Anwendung in der Wiederaufarbeitung keine problematischen Jodkonzentrationen im Durchlauf der Austauschersäule zu erwarten sind.

In den Abbildungen 58 bis 61 ist der Konzentrationsverlauf von Uran und Spaltprodukten bei Elution mit 4N HNO₃ für Zr, Ru und Ce, bzw. mit 0,1N und 4N HNO₃ für Jod, dargestellt. Alle untersuchten Spaltprodukte lassen sich gemeinsam mit Uran in einer schmalen Bande mit 4N HNO₃ eluieren.

Versuche mit Säure geringerer Konzentration als Elutionsmittel sollten klären, ob eine Auftrennung zwischen Uran und Spaltprodukten im Elutionsschritt möglich ist. Dies gelang lediglich bei Jod, mit 0,1N HNO₃ konnte ein erheblicher Anteil vor dem Uran abgetrennt werden (Abb. 61). Da hierzu jedoch ein großes Elutionsmittelvolumen benötigt wird, ist es günstiger Actinoiden und Spaltprodukte gemeinsam zu eluieren um sie an geeigneter Stelle erneut in den Purex-Prozeß einzuspeisen.

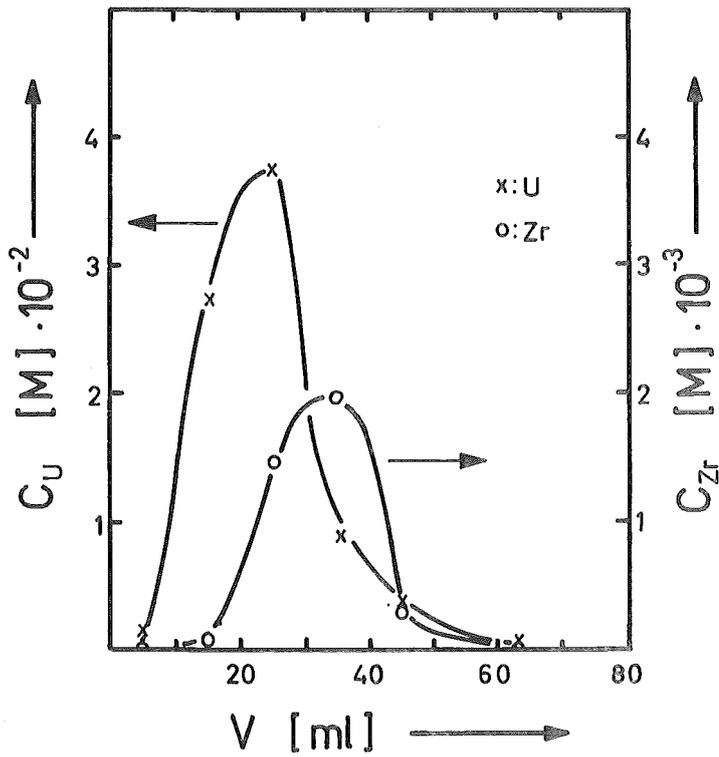


Abbildung 58: Gemeinsame Elution von Zirkonium und Uran, Abhängigkeit der Konzentrationen C vom Eluatvolumen V ,
Kolonnenvolumen: 10 ml
Harz: Bio-Rex 5
Elutionsmittel: 4N HNO_3

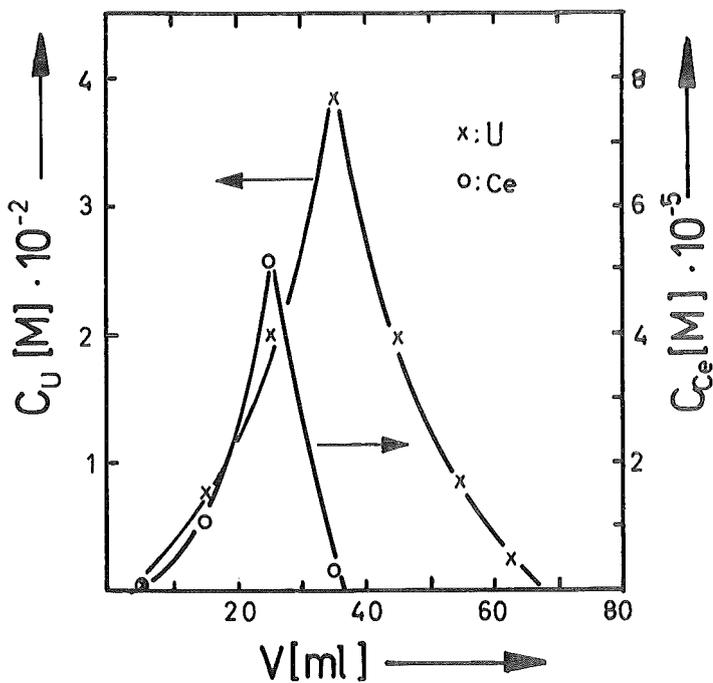


Abbildung 59: Gemeinsame Elution von Cer und Uran, Abhängigkeit der Konzentrationen C vom Eluatvolumen V ,
Kolonnenvolumen: 10 ml
Harz: Bio-Rex 5,
Elutionsmittel: 4N HNO_3

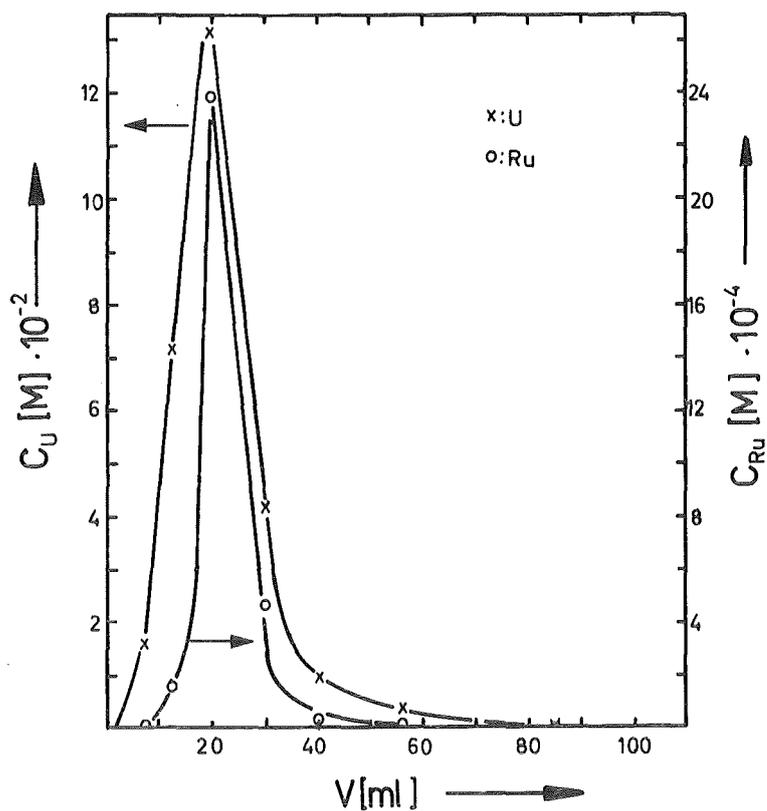


Abbildung 60: Gemeinsame Elution von Ruthenium und Uran, Abhängigkeit der Konzentration C vom Eluatvolumen V , Kolonnenvolumen: 10 ml Harz: Bio-Rex 5 Elutionsmittel: 4N HNO_3

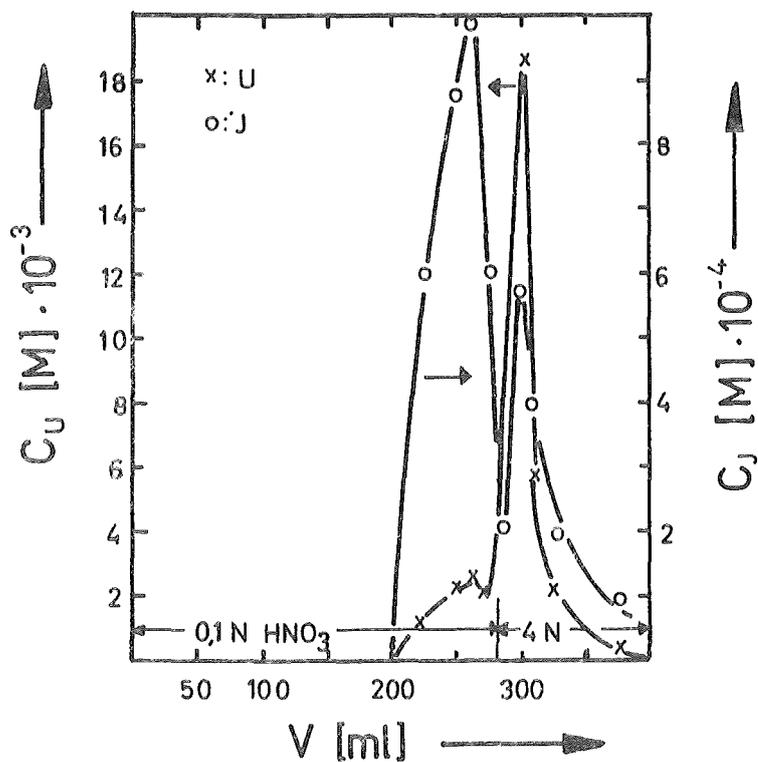


Abbildung 61: Gemeinsame Elution von Jod und Uran, Abhängigkeit der Konzentrationen C vom Eluatvolumen V , Kolonnenvolumen: 10 ml Harz: Bio-Rex 5 Elutionsmittel: 0,1N HNO_3 und 4N HNO_3

5. SCHLUBBETRACHTUNG

Es konnte gezeigt werden, daß die Abtrennung der Carbonatkomplexe sechswertiger Actinoiden an basischen Anionenaustauschern aus spaltproduktthaltigen Carbonatlösungen mit hoher Kapazität und großem Verteilungskoeffizienten, insbesondere auch aus stärker verdünnten Lösungen, möglich ist. Die besten Ergebnisse mit einer Rückhaltekapazität für Uran von über 250 g/kg_{Harz} zeigte dabei das nur mäßig basische Harz Bio-Rex 5.

Eine Einschränkung für die Anwendung dieses Verfahrens liegt in der Wahl der Carbonatkonzentration der flüssigen Phase. Die Carbonatmenge sollte 30% Überschuß bezogen auf die Actinoidencarbonatmenge nicht überschreiten um Kapazitätseinbußen zu vermeiden.

Bei Vorliegen großer Plutonylcarbonatmengen muß die Aktivitätsaufgabe unter Kühlung erfolgen, um die Reduktion zu schwer eluierbarem Pu⁴⁺ zu vermindern.

Americium sowie die Spaltprodukte Zirkonium, Ruthenium und Cer werden, in den im Carbonatwaschwasser zu erwartenden Mengen, ebenfalls von Bio-Rex 5 fixiert. Von Jod läßt sich die Carbonatlösung weitgehend dekontaminieren.

Durch die Degradationsprodukte MBP und DBP wird, nach den Ergebnissen aus statischen Versuchen, die Aktivitätsrückhaltung nicht beeinträchtigt.

Der aus dem Ionenaustauschprozeß gewonnene Durchlauf ist daher praktisch frei von radioaktiven Substanzen und kann direkt der Endbehandlung zugeführt werden.

Die Elution der fixierten Actinoiden gelingt quantitativ in einer schmalen Bande. Als ideales Elutionsmittel hat sich 4N Salpetersäure erwiesen die zur Vermeidung von Störungen durch freiwerdendes CO₂ von unten nach oben durch die Säule

geführt werden muß. Ebenfalls fixierte Spaltprodukte werden mit den Actinoiden gemeinsam eluiert, was eine einfache Rückführung aller Aktivitätsträger in den Purex-Prozeß erlaubt.

Dank der, im Vergleich zu stark basischen Anionenaustauschern, hohen Kapazität des schwächer basischen Harzes Bio-Rex 5 für Uranyltricarbonat fällt der, durch das Verfahren selbst erzeugte Abfall, nämlich der verbrauchte Ionenaustauscher, mengenmäßig nicht ins Gewicht. Durch den Einsatz von Bio-Rex 5 - Kolonnen zur Dekontamination der basischen Carbonatwässer aus der Extraktionsmittelwäsche ist es möglich, neben der Beseitigung bzw. Konzentrierung der in diesen Lösungen befindlichen Aktivitätsträger eine entscheidende Reduzierung der Salzfracht in den gesammelten mittelaktiven Prozeßströmen zu erreichen. Voraussetzung wäre dazu lediglich eine Anpassung der CO_3^{2-} -Konzentration im Carbonatwaschwasser auf das Ionenaustauschverfahren. Zusätzliche Chemikalien müssen, falls ausgefallenes Plutonium abfiltriert wird, nicht in den Prozeß eingebracht werden.

6. LITERATUR

- /1/ Studie "Entsorgungsalternativen", Leiter: K.D. Closs, "Vergleich der verschiedenen Entsorgungsalternativen und Beurteilung ihrer Realisierbarkeit", KfK 3000, September 1980
- /2/ W.B. Lanham, T.C. Runion, Process for Plutonium and Uranium Recovery, ORNL 479 (1949)
- /3/ H. Michealis, Entsorgung, Entwicklung und Stand der Probleme und der Realisation, Sonderdruck Energiewirtschaftliche Tagesfragen, Heft 8, August 1980
- /4/ W. Bechthold, W. Diefenbacher, Untersuchung zur langfristigen Sicherheit bei der Endlagerung radioaktiver Abfälle, Jahresbericht der Abteilung Behandlung radioaktiver Abfälle (ABRA), KfK 2212 (1974)
- /5/ H. Kaiser, H.F. Wagner, Verfügbarkeit von Uran, Erhebungen und Befunde der INFCE-Arbeitsgruppe 1, atomwirtschaft, März 1980, S. 131
- /6/ F.H. Fl-Sweify, über die Isolierung der Transplutonium-elemente aus salz- und komplexbildnerhaltigen Lösungen, KfK 2985 (1980)
- /7/ Sameh A. Ali, U. Berndt, Isolierung von Plutonium aus den Mutterlaugen der Oxalatfällung, PWA-Bericht 37/80, KfK 3018 (1982)
- /8/ E. Walter, Sameh A. Ali, Verhalten des vierwertigen Plutoniums in salpetersaurer, oxalathaltiger Lösung mit verschiedenen Ionenaustauschern, KfK 2805 (1979)
- /9/ G. Koch, Die chemische Aufarbeitung der bestrahlten Kernbrennstoffe, Chemiker Zeitung 101, 64 (1977)

- /10/ L. Stieglitz, W. Ochsenfeld, H. Schmieder, KfK 691
(1968)
- /11/ W. Weishaupt, H. Schmieder, Nucleare Entsorgung, Bd. 1,
(1981) S. 133
- /12/ R.W. Wilkinson, T.F. Williams, The Radiolysis of
Tri-N-Alkyl Phosphates, Chemistry Division U.K.A.E.A.
Research Group, Atomic Energy Research Establishment,
Harwell, AERE-R 3528 (1960)
- /13/ C. Salomon, E. Lopez-Menchero, Stabilite Des Systemes
 HNO_3 -TBP/Diluant, ETR-203 (1967)
- /14/ C.A. Blake Jr., USA Oak Ridge National Laboratory,
EC Rep. ORNL-4212 (1968)
- /15/ H.T. Hahn, E.M. Van der Wall, Complexformation in the
dilute uranyl nitrate-nitric acid-di-butyl-phosphoric
acid-tri-butyl-phosphate-Amsco-system, J. Inorg.
Nucl. Chem. 26, 191 (1964)
- /16/ C.J. Hardy, D. Scargill, Studies on mono- and di-n-
butyl-phosphoric acids III. The extractions of Zr
from nitrate solutions by di-n-phosphoric acid,
J. Inorg. Nucl. Chem. 17, 337 (1961)
- /17/ K.L. Huppert, W. Issel, W. Knoch, Proc. Internat.
Solvent Extraction Conf., Lyon Bd. 3, S. 1997 (1974)
- /18/ G. Höhleln, W. Lins, Die Behandlung radioaktiver
Abfallstoffe, KfK-Nachrichten Jahrg. 13, S. 73
Heft 1-2 (1981)
- /19/ H. Schmieder, H. Goldacker, L. Stieglitz, F. Steinbrunn,
Kerntechnik 18, S. 426 (1976)
- /20/ T.W. Newton, F.B. Baker, Aqueous Oxidation-Reduction
Reactions of Uranium, Neptunium, Plutonium and
Americium, Lanthanide-Actinide Chemistry, American
Chemical Society, Herausgeber P.R. Fields, T. Moeller,
Washington DC (1967)

- /21/ R.J. Lemire, P.R. Tremaine, Uranium and Plutonium Equilibria in Aqueous Solutions to 200°C, J. Chem. Eng. Data, 25, 361 (1980)
- /22/ C. Keller, The Chemistry of the Transuranium Elements, Verlag Chemie, Weinheim (1971)
- /23/ L.A. McClaine, E.P. Bullwinkel, J.C. Huggins, The Carbonate Chemistry of Uranium: Theory and Applications, Int. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Genf, Bd. 8, S. 26 (1955)
- /24/ J. Haag, Sameh A. Ali, Dynamische Experimente zur Abtrennung von Uranyltricarbonationen an drei verschiedenen Anionenaustauschern und Untersuchung der Elutionseigenschaften, KfK 3015 (1981)
- /25/ A.D. Gel'man, A.T. Moskvin, M. Zaitsev, M.P. Mefod'eva, The Complex Compounds of Transuranides, Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem (1967)
- /26/ A.D. Gel'man, L.M. Zaitsev, Zh. Neorgan. Khim. 4, 2688 (1959)
- /27/ A.D. Gel'man, L.M. Zaitsev, Zh. Neorgan. Khim. 3, 1551 (1958)
- /28/ A.D. Gel'man, L.M. Zaitsev, Zh. Neorgan. Khim. 3, 1304 (1958)
- /29/ Gordon, Breach, Plutonium Handbook, Edited by O.J. Wick, New York, London, Paris (1967)
- /30/ L.E. Drabkina, Determination of the Solubility of Ammonium Plutonyl Carbonate in various aqueous Solutions, Radiochemistry USSR, Vol. II No. 3, S. 377, (1960)
- /31/ V.D. Nikol'skii, A.A. Fedulova, Synthesis of Plutonyl Carbonates, Sov. Radiochem. Bd. 5, S. 705 (1963)

- /32/ A.D. Gel'man, A.I. Moskvina, V.P. Zaitseva, Carbonate Compounds of Plutonyl, Sov. Radiochem. Bd. 4, S. 138 (1962)
- /33/ F. Fromage, A. Morgast, Bull. Soc. Chim. France, 2611 (1967)
- /34/ G.A. Burney, Nucl. Appl. 4, 214 (1968)
- /35/ V.M. Chistyakov, V.A. Ermakov, A.D. Mokruosov, A.G. Rykov, Kinetics of Oxidation of Americium(III) by Persulfate Ions in Solutions of Ammonium, Sodium and Potassium Carbonates, Sov. Radiochem. 16, S. 793 (1974)
- /36/ W. Seelmann-Eggebert, G. Pfennig, H. Münzel, H. Klewe-Nebenius, Karlsruher Nuklidkarte, Verlag Gerspach, München, 5. Auflage (1981)
- /37/ T.W. Newton, ERDA Critical Review Series, TID-26506 (1975)
- /38/ A.A. Zaitsev, V.N. Kosiakov, A.G. Rykov, Yu.P. Sobolev, G.N. Yakovlev, Radiokhimiya 7, 562 (1960)
- /39/ J.M. Fletcher, Chemical Principles in the Separation of Fission Products from Uranium and Plutonium by Solvent Extraction, Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Genf, Bd. 9, S. 459 (1956)
- /40/ Gmelins Handbuch der anorg. Chemie, Bd. 42, S. 371 (1958)
- /41/ J.M. Fletcher, F.S. Martin, The Chemistry of Ruthenium, Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Genf, Bd. 7, S. 141 (1955)

- /42/ Gmelins Handbuch der anorg. Chemie, Bd. 63, Erg. Bd.,
S. 339 (1974)
- /43/ D.J. Pruett, The Solvant Extraction Behavior of
Ruthenium, I- The Nitric Acid Tri-n-Butyl Phosphate
System, Radiochimica Acta, 27, S. 115 (1980)
- /44/ J. Doležal, J. Nořvak, Chem. Listy 52, 582 (1958)
- /45/ E. Glůckauf, Theory of Chromatography, Part 9: The
'Theoretical plate' concept in column separations,
Trans. Farady Soc. 51, S. 34 (1955)
- /46/ U. Schindewolf, Ionenaustauscher in der analytischen
Chemie, Angew. Chem. 69 Jahrg. Nr. 7, S. 226 (1957)
- /47/ F. Helfrich, Ionenaustauscher, Bd. 1: Grundlagen (1959)
- /48/ I. Inczėdy, Analytische Anwendung von Ionenaus-
tauschern, Budapest (1964)
- /49/ Bio Rad Laboratories, Materials, Equipment and
Systems for Chromatography, Electrophoresis,
Immunochemistry and HLPC, Katalog E (1979)
- /50/ D.S. Gorbenko-Germanov, V.D. Zaitseva, Radiokhimiya 4,
154 (1962)
- /51/ C.F. Weigel, N.ter Meer, Inorg. Nucl. Chem. Letters 3,
403 (1967)
- /52/ P. Dressler, D. Ertel, Gammaskpektrometrische Bestimmung
der Plutoniumisotopenzusammensetzung in Purex-Prozeß-
lösungen, KfK 2727 (1979)
- /53/ D. Ertel, P. Dressler, Gammaskpektrometrische Bestimmung
von ²³⁷Np in Purex-Prozeßlösungen, KfK 2725 (1979)
- /54/ L.P. Varga, M.J. Reisfeld, L.B. Asprey, Electronic
Spectra of the 5f³ Actinides: U³⁺, Np⁴⁺, Pu⁵⁺, AmO₂²⁺,
the f³ Intermediate Coupling Diagram, J. Chem.
Phys. 53, 250 (1970)

- /55/ C. Keller, D. Fang, Über Carbonatkomplexe des dreiwertigen Americiums sowie des vier- und sechswertigen Urans und Plutoniums, Radiochimica Acta, Bd. 11, Heft 3,4, S. 123 (1969)
- /56/ J. Korkisch, Modern Methodes for the Separation of Rarer Metal Ions, Pergamon Press (1977)
- /57/ C. Keller, K.L. Huppert, Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen, Bild der Wissenschaft, 14 S. 124, (1977)

7. TABELLENANHANG

Tabelle 11*: α -Spektrum von Natururan (Merck) im Flüssigszintillationszähler, $C_U = 0,043M$, $m_U = 2,047mg$

unterer Kanal	0	50	100	150	200	250	300	350	400
oberer Kanal	50	100	150	200	250	300	350	400	450
Impulszahl [Imp/min]	342	240	101	54	362	1042	670	305	70

450	500	550	600	650
500	550	600	650	700
28	16	15	27	30

Tabelle 12: Löslichkeit von $Na_4 [NpO_2(CO_3)_3]$ in Natriumcarbonatlösungen verschiedener Konzentration

Na_2CO_3 -Überschuß [mol/l]	0	0,1	0,5	0,75	1,0	1,25	1,5
$Na_4 [NpO_2(CO_3)_3]$ -Löslichkeit [mol/l]	0,25	0,16	0,023	0,016	0,013	0,009	0,008

1,75	2,2
0,0055	0,0045

* Die Tabellen 11 bis 37 sind Meßergebnisse zu den Abbildungen

Tabelle 13: Löslichkeit von $\text{Na}_4 [\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3]$ in Natriumcarbonatlösungen
verschiedener Konzentration

Na_2CO_3 -Überschuß [mol/l]	0,1	0,5	0,9	1,3	1,8	2,2
$\text{Na}_4 [\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3]$ -Löslichkeit [mol/l]	$7,2 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$9,3 \cdot 10^{-3}$	$6,7 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 14: Löslichkeit von $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3$ in Carbonatlösungen verschiedener
Konzentration

Na_2CO_3 -Überschuß [mol/l]	0,02	0,04	0,16	0,25	0,5	0,8	1,0
Am^{3+} -Carbonat-Löslichkeit [mol/l]	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$7,1 \cdot 10^{-5}$	$1,62 \cdot 10^{-4}$

1,27	1,5	1,8	2,0	2,5
$3,45 \cdot 10^{-4}$	$6,45 \cdot 10^{-4}$	$8,72 \cdot 10^{-4}$	$9,5 \cdot 10^{-4}$	$8,8 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 15: In statischen Versuchen an AG1-X8, AG2-X8 und Bio-Rex 5 zurückgehaltene Uranmenge R in Prozent der aufgegebenen Uranmenge in Abhängigkeit von der aufgegebenen Uranmenge m_U in G_U/Kg_{Harz} für eine $0,03 M Na_4 [UO_2(CO_3)_3]$ -Aufgabelösung;
 $C_U^{nach} [M]$ = Urankonzentration nach der Gleichgewichtseinstellung in mol/l

<u>AG1-X8</u>	$m_U [G_U/Kg_{Harz}]$	$C_U^{nach} [M]$	R[%]
	58	-	100
	76	-	100
	100	$3,0 \cdot 10^{-4}$	99
	110	$3,0 \cdot 10^{-4}$	99
	123	$4,5 \cdot 10^{-4}$	98,5
	131	$7,5 \cdot 10^{-4}$	97,5
	160	$1,8 \cdot 10^{-3}$	94
	208	$7,8 \cdot 10^{-3}$	74
	245	$1,74 \cdot 10^{-2}$	42
<u>AG2-X8</u>	$m_U [G_U/Kg_{Harz}]$	$C_U^{nach} [M]$	R[%]
	95	-	100
	126	$3,0 \cdot 10^{-4}$	99
	141	$1,5 \cdot 10^{-4}$	99,5
	171	$1,7 \cdot 10^{-3}$	94,5
	204	$3,3 \cdot 10^{-3}$	89
	228	$1,05 \cdot 10^{-2}$	65
	254	$1,5 \cdot 10^{-2}$	50
	275	$2,19 \cdot 10^{-2}$	27

<u>Bio-Rex 5</u>	m_U [G_U/Kg_{Harz}]	C_U^{nach} [M]	[R %]
	35	-	100
	76	-	100
	169	-	100
	181	-	100
	283	-	100
	321	$3,6 \cdot 10^{-3}$	88
	326	$3,9 \cdot 10^{-3}$	87
	345	$5,85 \cdot 10^{-3}$	80
	372	$9,9 \cdot 10^{-3}$	67
	393	$1,32 \cdot 10^{-2}$	56
	436	$1,56 \cdot 10^{-2}$	48

Tabelle 16: In statischen Versuchen an AG1-X8, AG2-X8 und Bio-Rex 5 zurückgehaltene Neptuniummenge R in Prozent der aufgegebenen Neptuniummenge in Abhängigkeit von der aufgegebenen Neptuniummenge m_{Np} in G_{Np}/Kg_{Harz} für eine 0,005 M $Na_4 [NpO_2 (CO_3)_3]$ -Aufgabelösung; $C_{Np}^{nach} [M]$ = Neptuniumkonzentration in der flüssigen Phase nach der Gleichgewichtseinstellung in mol/l

<u>AG1-X8</u>	$m_{Np} [G_{Np}/Kg_{Harz}]$	$C_{Np}^{nach} [M]$	R[%]
	21	-	100
	56	$5 \cdot 10^{-5}$	99
	72	$3,75 \cdot 10^{-4}$	92,5
	104	$1,95 \cdot 10^{-3}$	61
	130	$2,90 \cdot 10^{-3}$	42
	158	$3,85 \cdot 10^{-3}$	23
<u>AG2-X8</u>	$m_{Np} [G_{Np}/Kg_{Harz}]$	$C_{Np}^{nach} [M]$	R[%]
	48	-	100
	78	$\sim 2,5 \cdot 10^{-5}$	99,5
	109	$3 \cdot 10^{-4}$	94
	142	$9,5 \cdot 10^{-4}$	81
	171	$1,98 \cdot 10^{-3}$	60,5
	206	$2,3 \cdot 10^{-3}$	54

<u>Bio Rex 5</u>	$m_{Np} [G_{Np} / Kg_{Harz}]$	$C_{Np}^{nach} [M]$	R[%]
	91	-	100
	150	-	100
	200	$5 \cdot 10^{-5}$	99
	253	-	100
	300	$1,0 \cdot 10^{-4}$	98
	333	$2,25 \cdot 10^{-4}$	95,5
	358	$5 \cdot 10^{-4}$	90

Tabelle 17: In statischen Versuchen an AG1-X8, AG2-X8 und Bio-Rex 5 zurückgehaltene Plutoniummenge R in Prozent der aufgegebenen Plutoniummenge in Abhängigkeit von der aufgegebenen Plutoniummenge m_{Pu} in G_{Pu}/Kg_{Harz} für eine 0,008 M $Na_4 [PuO_2(CO_3)_3]$ - Aufgabelösung; $C_{Pu}^{nach}[M]$ = Plutoniumkonzentration in der flüssigen Phase nach der Gleichgewichtseinstellung in mol/l

<u>AG1-X8</u>	$m_{Pu} [G_{Pu}/Kg_{Harz}]$	$C_{Pu}^{nach}[M]$	R[%]
	6	-	100
	12	-	100
	68	$4 \cdot 10^{-5}$	99,5
	89	$1,2 \cdot 10^{-4}$	98,5
	111	$2,8 \cdot 10^{-4}$	96,5
	130	$9,6 \cdot 10^{-4}$	88
	158	$1,44 \cdot 10^{-3}$	82
<u>AG2-X8</u>	$m_{Pu} [G_{Pu}/Kg_{Harz}]$	$C_{Pu}^{nach}[M]$	R[%]
	10	-	100
	28	-	100
	54	-	100
	71	-	100
	95	-	100
	121	$2,4 \cdot 10^{-4}$	97
	140	$8,8 \cdot 10^{-4}$	89
	162	$1,52 \cdot 10^{-3}$	81

<u>Bio-Rex 5</u>	$m_{Pu} [G_{Pu} / Kg_{Harz}]$	$C_{Pu}^{nach} [M]$	R[%]
	16	-	100
	35	-	100
	61	-	100
	110	-	100
	131	-	100
	148	-	100
	211	$8 \cdot 10^{-5}$	99
	252	$1,2 \cdot 10^{-3}$	85
	308	$2,64 \cdot 10^{-3}$	67

Tabelle 18: Abhängigkeit des Uranylverteilungskoeffizienten q [cm^3/G] vom Uran- zu Carbonatverhältnis in der Aufgabelösung, statisch C_U^{nach} [M] = Urankonzentration in der flüssigen Phase nach der Gleichgewichtseinstellung in mol/l. Urankonzentration in der Aufgabelösung = 0,02 M
Aufgabemenge: 200G_U

Harz	$C_U:C_{\text{CO}_3^{2-}}$	C_U^{nach} [M]	q [cm^3/G]
AG1-X8	1: 2	$2,34 \cdot 10^{-3}$	93
	1: 3	$2,76 \cdot 10^{-3}$	77
	1: 4	$3,23 \cdot 10^{-3}$	64
	1: 6	$4,30 \cdot 10^{-3}$	45
	1: 8	$5,62 \cdot 10^{-3}$	31,5
	1:10	$6,51 \cdot 10^{-3}$	25,5
AG2-X8	1: 2	$1,57 \cdot 10^{-3}$	145
	1: 3	$2,10 \cdot 10^{-3}$	105
	1: 4	$3,58 \cdot 10^{-3}$	56,5
	1: 6	$4,94 \cdot 10^{-3}$	37,5
	1: 8	$5,56 \cdot 10^{-3}$	32
	1:10	$6,06 \cdot 10^{-3}$	28,3
Bio-Rex 5	1: 2	$1,89 \cdot 10^{-3}$	118
	1: 3	$1,6 \cdot 10^{-4}$	1540
	1: 4	$4 \cdot 10^{-4}$	602
	1: 6	$3,66 \cdot 10^{-3}$	55
	1: 8	$1,08 \cdot 10^{-2}$	10,5
	1:10	$1,44 \cdot 10^{-2}$	4,8

Tabelle 19: Abhängigkeit der Uranrückhaltung R und des Verteilungskoeffizienten q vom pH-Wert der Aufgabelösung, statisch; Harz: Bio-Rex 5 Aufgabelösung:
 $C_U = 0,02 \text{ M}$ Aufgabemenge: $m_U: 200 \text{ g}_U / \text{Kg}_{\text{Harz}}$
 $C_U^{\text{nach}} [\text{M}]$ = Urankonzentration in der flüssigen Phase nach der Gleichgewichtseinstellung in mol/l

pH-Wert	$C_U^{\text{nach}} [\text{M}]$	R[%]	q[cm ³ /G]
5,5	$5 \cdot 10^{-5}$	99,8	12060
6,5	$6 \cdot 10^{-4}$	97	1198
7,5	$6,2 \cdot 10^{-3}$	69	99,3
8,5	$8,4 \cdot 10^{-3}$	58	62,0
10,5	$1,70 \cdot 10^{-2}$	15	7,6
11,5	$1,72 \cdot 10^{-2}$	14	6,8

Tabelle 20: Abhängigkeit des Uranylverteilungskoeffizienten q von der Urankonzentration in der Aufgabelösung C_U^{vor} in AG1-X8, AG2-X8- und Bio-Rex 5-haltigen Systemen, statisch.

Uraufgabe: $200 \text{ G}_U/\text{Kg}_{\text{Harz}}$

C_U^{vor} [M]: Uranyltricarbonatkonzentration in der Aufgabelösung in mol/l

C_U^{nach} [M]: Urankonzentration in der flüssigen Phase nach der Gleichgewichtseinstellung in mol/l

V [ml]: Volumen der flüssigen Phase

m_{Harz} [G]: Harzgewicht

Harz	C_U^{vor} [M]	C_U^{nach} [M]	V [ml]	m_{Harz} [G]	q [cm ³ /G]
AG1-X8	0,0007	$3,5 \cdot 10^{-5}$	68,4	0,0570	$2,3 \cdot 10^4$
	0,0008	$5,8 \cdot 10^{-5}$	50,1	0,0477	$1,34 \cdot 10^4$
	0,0013	$6,2 \cdot 10^{-5}$	26,4	0,0409	$1,30 \cdot 10^4$
	0,0024	$1,77 \cdot 10^{-4}$	19,4	0,0555	$4,40 \cdot 10^3$
	0,0047	$5,5 \cdot 10^{-4}$	10,0	0,0562	$1,35 \cdot 10^3$
	0,0078	$1,22 \cdot 10^{-3}$	6,9	0,0643	580
	0,0081	$1,27 \cdot 10^{-3}$	8,5	0,0820	560
	0,0127	$3,16 \cdot 10^{-3}$	9,1	0,1381	200
	0,0173	$6,06 \cdot 10^{-3}$	6,9	0,1424	90,1
	0,0200	$6,35 \cdot 10^{-3}$	5,9	0,1397	90,3
	0,0290	$8,55 \cdot 10^{-3}$	4,4	0,1508	69,8
AG2-X8	0,0013	$9,6 \cdot 10^{-5}$	29,8	0,0461	$8,1 \cdot 10^3$
	0,0025	$3,0 \cdot 10^{-4}$	17,7	0,0527	$2,5 \cdot 10^3$
	0,0040	$5,6 \cdot 10^{-4}$	9,2	0,0436	$1,3 \cdot 10^3$
	0,0100	$2,72 \cdot 10^{-3}$	8,3	0,0992	225
	0,0200	$5,53 \cdot 10^{-3}$	6,4	0,1528	110
	0,0290	$7,39 \cdot 10^{-3}$	4,3	0,1496	84,4

Harz	C_U^{vor} [M]	C_U^{nach} [M]	V [ml]	m_{Harz} [G]	q [cm ³ /G]
Bio-Rex 5	0,006	-	45,8	0,0327	$>2 \cdot 10^5$
	0,010	$\sim 5 \cdot 10^{-6}$	7,6	0,0901	$\sim 1,6 \cdot 10^5$
	0,015	$2 \cdot 10^{-5}$	8,4	0,1493	$4,1 \cdot 10^4$
	0,020	$7 \cdot 10^{-5}$	7,1	0,1688	$1,2 \cdot 10^4$
	0,028	$1,0 \cdot 10^{-4}$	5,3	0,1758	$8,4 \cdot 10^3$

Tabelle 21: Abhängigkeit der Uranrückhaltung R in Prozent der aufgegebenen Uranmenge von der Verweilzeit t (in Stunden), der flüssigen Phase am Harz in AG1-X8-, AG2-X8- und Bio-Rex 5-haltigen Systemen, statisch Uranyltricarbonatkonzentration in der Aufgabelösung $c_U^{vor} = 0,02M$

$c_U^{nach}[M]$ = Urankonzentration in der flüssigen Phase nach der Zeit t in mol/l

Harz	Uranauflage [G _U /Kg _{Harz}]	t[h]	$c_U^{nach}[M]$	R[%]
AG1-X8	100	1	$8,6 \cdot 10^{-4}$	95,7
		2	$3,0 \cdot 10^{-4}$	98,5
		4,3	$1,0 \cdot 10^{-4}$	99,5
		5,3	-	100
		15	-	100
AG2-X8	100	1	$4,0 \cdot 10^{-4}$	98
		2	$2,1 \cdot 10^{-4}$	99
		4,3	$1,0 \cdot 10^{-4}$	99,5
		5,3	-	100
		15	-	100
Bio-Rex 5	100	1	$1,32 \cdot 10^{-2}$	34
		2	$8,5 \cdot 10^{-3}$	57,5
		4,3	$2,6 \cdot 10^{-4}$	98,7
		5,3	-	100
		15	-	100
	240	2	$9,8 \cdot 10^{-3}$	51
		3	$7,6 \cdot 10^{-3}$	62
		6	$4,6 \cdot 10^{-3}$	77
		7,5	$3,3 \cdot 10^{-3}$	83,5
		11,5	$1 \cdot 10^{-4}$	99,5
		15	-	100

Tabelle 22: Abhängigkeit der Uranrückhaltung R in Prozent der aufgegebenen Uranmenge von MBP/DBP-Zusätzen, statisch, für AG1-X8, AG2-X8 und Bio-Rex 5, Uranyltricarbonat-konzentration in der Aufgabelösung $C_U^{vor} = 0,02M$
 $C_U^{nach} [M]$ = Urankonzentration in der flüssigen Phase nach der Gleichgewichtseinstellung in mol/l

Harz	Uranaufgabe [G _U /Kg _{Harz}]	$C_U^{vor} : C_{MBP/DBP}$	C_U^{nach}	R[%]
AG1-X8	100	1:0,1	$8 \cdot 10^{-5}$	99,6
		1:2	$7 \cdot 10^{-5}$	99,6
		1:3	$1 \cdot 10^{-4}$	99,5
		1:4	$2 \cdot 10^{-5}$	99,9
AG2-X8	100	1:0,1	-	100
		1:2	-	100
		1:3	-	100
		1:4	-	100
	200	1:0,1	$3,4 \cdot 10^{-4}$	98,3
		1:2	$3,2 \cdot 10^{-4}$	98,4
		1:3	$2,5 \cdot 10^{-4}$	98,75
		1:4	$2,9 \cdot 10^{-4}$	98,56
Bio-Rex 5	200	1:0,1	-	100
		1:2	-	100
		1:3	-	100
		1:4	$1 \cdot 10^{-4}$	99,5
	250	1:0,1	$2 \cdot 10^{-5}$	99,9
		1:2	$9 \cdot 10^{-5}$	99,6
		1:3	$1 \cdot 10^{-4}$	99,5
		1:4	$1,2 \cdot 10^{-4}$	99,4

Tabelle 23: Dynamisch ermittelte Uranrückhaltung R in Prozent der aufgegebenen Uranmenge und Uranverteilungskoeffizient q in cm^3/G an AG1-X8, AG2-X8 und Bio-Rex 5 bei Raumtemperatur, 0,5g Harz.
 Aufgabelösung: $0,02\text{M Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$
 Aufgabegeschwindigkeit $v = 1\text{ml}/\text{min}\cdot\text{cm}^2$

Harz	Fraktion	V[ml]	C_U^{nach} [M]	Uranaufgabe [G _U /Kg _{Harz}]	R[%]	q[cm^3/G]
AG1-X8	1	9	-	52	100	$>2\cdot 10^4$
	2	3	0,0039	70	97	100
	3	4	0,0079	95	57	49
	4	4	0,0150	120	49	15
	5	5	0,0175	150	15	7
	6	7,5	0,0190	195	7	3
AG2-X8	1	11	-	65	100	$>2\cdot 10^4$
	2	6	0,0019	100	98,5	320
	3	5	0,0067	130	84	88
	4	10	0,0014	190	38	25
	5	11	0,0174	255	12	13
	6	10	0,0180	315	8,5	10
Bio-Rex 5	1	22	-	130	100	$>4\cdot 10^4$
	2	8,5	-	180	100	$>6\cdot 10^4$
	3	7	0,0042	220	98	280
	4	17	0,0093	320	84	125
	5	15	0,0136	410	37	65
	6	22	0,0172	540	13	30
	7	13	0,0179	620	9	25

Tabelle 24: Dynamisch ermittelte Uranrückhaltung R in Prozent der aufgegebenen Uranmenge m_U an Bio-Rex 5 bei 80°C, 0,8g Harz.

Aufgabelösung: 0,038M $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$

Aufgabegeschwindigkeit $v = 1\text{ml}/\text{min}\cdot\text{cm}^2$

Fraktion je 0,3 ml	c_U^{nach} [M]	m_U [G _U /Kg _{Harz}]	R [%]
1	-	34	100
2	-	68	100
3	-	101	100
4	-	136	100
5	-	170	100
6	-	204	100
7	-	238	100
8	-	272	100
9	-	306	100
10	-	340	100
11	0,0015	375	99,7
12	0,01	408	90,6
13*	0,02	443	76,2
14	0,01	-	68,1
15	0,001	-	

* Ab Fraktion 13 Aufgabe von Wasser auf die Säule

Tabelle 25: Abhängigkeit der Urankapazität R in G_U/Kg_{Harz} von der Durchflußgeschwindigkeit v in $ml/min \cdot cm^2$ für AG1-X8, Ag2-X8 und Bio-Rex 5.

Aufgabelösung: $0,04M Na_4[UO_2(CO_3)_3]$

AG1-X8

$v [ml/min \cdot cm^2]$	0,50	1,51	2,05	3,15	3,83
$R [G_U/Kg_{\text{Harz}}]$	101	103	89	72	61

AG2-X8

$v [ml/min \cdot cm^2]$	0,42	1,00	1,65	2,45	2,95	3,70
$R [G_U/Kg_{\text{Harz}}]$	152	151	142	138	125	87

Bio-Rex 5

$v [ml/min \cdot cm^2]$	0,60	1,50	2,20	3,48
$R [G_U/Kg_{\text{Harz}}]$	241	236	191	148

Tabelle 26: Elution von Neptunium mit 4N HNO₃ aus einer mit

400g_{Np}/Kg_{Harz} beladenen Kolonne.

Harz: 1g Bio-Rex 5

Kolonnenvolumen: 2,5 ml

C_{Np} [M] = Neptuniumkonzentration im Eluat in mol/l

A_{Np} [%] = eluierter Neptuniumanteil in Prozent des fixierten Neptuniums

Fraktion	V[ml]	C _{Np} [M]	A _{Np} [%]
1	10,5	0,1415	74,5
2	10	0,0341	91,6
3	30	0,0045	98,3
4	10	5,81·10 ⁻⁴	98,5
5	10	3,82·10 ⁻⁴	98,7
6	30	4,39·10 ⁻⁴	99,4
7	30	2,08·10 ⁻⁴	99,7
8	20	8 ·10 ⁻⁵	99,8

Tabelle 27: Plutonium^{VI}-Carbonat Fixierung und Elution, dynamisch

Harz: 0,5g Bio-Rex 5, Kolonnenvolumen: 1,5 ml

Aufgabelösung: Plutonyltricarbonat, $5,8 \cdot 10^{-3}$ M

Aufgabegeschwindigkeit: $0,75 \text{ ml/min} \cdot \text{cm}^2$

Beladung: $78 \text{ g}_{\text{Pu}} / \text{Kg}_{\text{Harz}}$ bei Raumtemperatur

Elution: mit 4N HNO₃ bzw. 4N HNO₃, 0,4M H₄ClNO bei Raumtemperatur

C_{Pu} [M]: Plutoniumkonzentration im Durchlauf in mol/l

R[%], E[%]: Zurückgehaltener bzw. eluierter Plutoniumanteil in Prozent des aufgegebenen bzw. fixierten Plutoniums

Fraktion	V[ml]	C _{Pu} [M]	R[%], E[%]
1 Aufgabe	2,8	-	100
2	7,0	-	100
3	4,7	$1,0 \cdot 10^{-5}$	99,9
4	8,9	$2,8 \cdot 10^{-5}$	99,8
5	4,6	$5,1 \cdot 10^{-5}$	99,6
6 Wäsche (H ₂ O)	5,0	-	
7 Elution mit	3,5	$2,50 \cdot 10^{-2}$	54
8 4N HNO ₃	8,0	$4,46 \cdot 10^{-3}$	76
9	3,0	$1,62 \cdot 10^{-3}$	79
10	5,2	$1,56 \cdot 10^{-4}$	79,5
11 4N HNO ₃ +	3,3	$2,70 \cdot 10^{-3}$	85
12 0,4M H ₄ ClNO	4,6	$3,17 \cdot 10^{-3}$	94
13	8,0	$8,1 \cdot 10^{-4}$	98
14	10,3	$2,4 \cdot 10^{-4}$	99,5

Tabelle 28: Plutonium^{VI}-Carbonat Fixierung und Elution, dynamisch

Harz: 0,5g Bio-Rex, Kolonnenvolumen: 1,5 ml

Aufgabelösung: Plutoniumtricarbonat, $9,91 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

Aufgabegeschwindigkeit: $0,54 \text{ ml/min} \cdot \text{cm}^2$, 112 min

Kontaktzeit

Beladung: $57,9 \text{ G}_{\text{Pu}} / \text{Kg}_{\text{Harz}}$ bei 4°C

Elution: mit 4N HNO_3 bei 4°C

C_{Pu} [M]: Plutoniumkonzentration im Durchlauf in mol/l

R[%], E[%]: Zurückgehaltener bzw. eluierter Plutoniumanteil in Prozent des aufgegebenen bzw. fixierten Plutoniums

Fraktion	v[ml]	C_{Pu} [M]	R[%], E[%]
1 Aufgabe	5,5	-	100
2	5,5	$2 \cdot 10^{-6}$	100
3	5,2	-	100
4	3,4	$1,1 \cdot 10^{-4}$	99,8
5	2,5	$4,8 \cdot 10^{-4}$	99,2
6 Wäsche	5,3	$4,2 \cdot 10^{-4}$	
7 (H ₂ O)	7,1	-	
8 Elution	3,1	$2,686 \cdot 10^{-2}$	38,9
9 (4N HNO ₃)	4,2	$8,85 \cdot 10^{-3}$	56,2
10 (4 ^o C)	2,6	$4,17 \cdot 10^{-3}$	61,3
11	3,6	$5,61 \cdot 10^{-3}$	70,0
12	5,3	$6,43 \cdot 10^{-3}$	86,6
13	7,0	$2,19 \cdot 10^{-3}$	93,7
14	7,0	$3,3 \cdot 10^{-4}$	94,8
15	44,0	$2,4 \cdot 10^{-4}$	99,8

Tabelle 29: Plutonium^{VI}-Carbonat Fixierung und Elution, dynamisch

Harz: 0,5g Bio-Rex 5, Kolonnenvolumen: 1,5 ml

Aufgabelösung: Plutonyltricarbonat; $8,28 \cdot 10^{-3} \text{M}$

Aufgabegeschwindigkeit: $0,71 \text{ ml/min} \cdot \text{cm}^2$, 114 min

Kontaktzeit

Beladung: $66,9 \text{ g}_{\text{Pu}} / \text{Kg}_{\text{Harz}}$ bei 25°C

Elution: mit 4N HNO_3 bzw. 4N $\text{HNO}_3 / 0,4\text{M H}_4\text{ClNO}$ bei 25°C

C_{Pu} [M]: Plutoniumkonzentration im Durchlauf in mol/l

R[%], E[%]: Zurückgehaltener bzw. eluierter Plutoniumanteil in Prozent des aufgegebenen bzw. fixierten Plutoniums.

Fraktion	V[ml]	C_{Pu} [M]	R[%], E[%]
1 Aufgabe	7,9	-	100
2	8,3	-	100
3	9,1	-	100
4	5,3	-	100
5 Wäsche	4,1	$2,55 \cdot 10^{-4}$	99,6
6 (H_2O)	14,1	$1,3 \cdot 10^{-5}$	
7 Elution	2,1	$1,997 \cdot 10^{-2}$	16,9
8 (4N HNO_3)	4,6	$1,585 \cdot 10^{-2}$	46,2
9	5,5	$8,63 \cdot 10^{-3}$	65,3
10	10,3	$3,40 \cdot 10^{-3}$	79,4
11	9,6	$2,77 \cdot 10^{-3}$	90,1
12	30,0	$3,37 \cdot 10^{-4}$	94,2
13	5,2	$8,7 \cdot 10^{-5}$	94,4
14 (4N HNO_3 +	3,7	$1,14 \cdot 10^{-4}$	94,6
15 4M H_4ClNO)	16,3	$9,8 \cdot 10^{-5}$	95,2
16	9,7	$2,21 \cdot 10^{-4}$	96,1
17	17,0	$1,4 \cdot 10^{-4}$	97,0

Tabelle 30: Plutonium^{VI}-Carbonat Fixierung und Elution, dynamisch

Harz: 1g Bio-Rex 5, Kolonnenvolumen: 3 ml

Aufgabelösung: Plutonyltricarbonat, $9,76 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

Aufgabegeschwindigkeit: $1 \text{ ml/min} \cdot \text{cm}^2$, 110 min Kontaktzeit

Beladung: $78,6 \text{ g}_{\text{Pu}} / \text{Kg}_{\text{Harz}}$ bei 45°C

Elution: mit 4N HNO_3 bzw. $4\text{N HNO}_3 / 0,4\text{M H}_4\text{ClNO}$ bei 45°C

C_{Pu} [M]: Plutoniumkonzentration im Durchlauf in mol/l

R[%], E[%]: Zurückgehaltener bzw. eluierter Plutoniumanteil in Prozent des aufgegebenen bzw. fixierten Plutoniums

Fraktion	V[ml]	C_{Pu} [M]	R[%], E[%]
1 Aufgabe	4,3	$7,5 \cdot 10^{-5}$	100
2	6,0	-	100
3	7,4	-	100
4	10,1	-	100
5	7,9	$2,42 \cdot 10^{-4}$	99,3
6 Wäsche	6,0	-	
7 (H ₂ O)	7,0	-	
8 Elution	4,7	$3,35 \cdot 10^{-2}$	54,2
9 (4N HNO ₃)	4,5	$1,053 \cdot 10^{-2}$	70,5
10	10,7	$2,31 \cdot 10^{-3}$	79,0
11	9,3	$4,7 \cdot 10^{-4}$	80,5
12	7,4	$2,0 \cdot 10^{-4}$	81,0
13 (4N HNO ₃ +	31,5	$8,1 \cdot 10^{-4}$	89,8
14 0,4M H ₄ ClNO)	16,9	$1,42 \cdot 10^{-3}$	98,1
15	27,3	$1,1 \cdot 10^{-4}$	99,1
16	26,6	$1,1 \cdot 10^{-5}$	99,2

Tabelle 31: Plutonium^{VI}-Carbonat Fixierung und Elution, dynamisch

Harz: 1g Bio-Rex 5, Kolonnenvolumen 3 ml

Aufgabelösung: Plutonyltricarbonat, $9,91 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

Aufgabegeschwindigkeit: $0,56 \text{ ml/min} \cdot \text{cm}^2$, 116 min Kontaktzeit

Beladung: $56 \text{ gPu/Kg}_{\text{Harz}}$ bei 4°C

Elution: mit 4N HNO_3 bei 40°C

C_{Pu} [M]: Plutoniumkonzentration im Durchlauf in mol/l

R[%], E[%]: Zurückgehaltener bzw. eluierter Plutoniumanteil in Prozent des aufgegebenen bzw. fixierten Plutoniums

Fraktion	V[ml]	C_{Pu} [M]	R[%], E[%]
1 Aufgabe	5,5	-	100
2	5,9	-	100
3	3,0	$2 \cdot 10^{-5}$	100
4	5,0	$2,6 \cdot 10^{-5}$	99,9
5	5,6	$2,72 \cdot 10^{-3}$	93,8
6 Wäsche	4,0	-	
7 (H ₂ O)	8,0	-	
8 Elution	4,5	$3,15 \cdot 10^{-2}$	61,0
9 (4N HNO ₃)	3,0	$6,89 \cdot 10^{-3}$	69,9
10	7,0	$7,34 \cdot 10^{-3}$	92,0
11	9,6	$1,31 \cdot 10^{-3}$	97,4
12	6,0	$6,2 \cdot 10^{-4}$	99,0

Tabelle 32: Plutonium-Elution mit $\text{HNO}_3/\text{H}_4\text{ClNO}$ aus einer Bio-

Rex 5-Säule mit hoher Plutoniumbeladung

Harz: 5g Bio-Rex 5,

Kolonnenvolumen: 1,5 ml

Aufgabelösung: Plutonyltricarbonat, $5,8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

Aufgabegeschwindigkeit: $0,7 \text{ ml/min} \cdot \text{cm}^2$

Beladung: $116 \text{ g}_{\text{Pu}}/\text{Kg}_{\text{Harz}}$ bei Raumtemperatur

Elution: mit $4\text{N HNO}_3/0,4\text{M H}_4\text{ClNO}$ bei Raumtemperatur

C_{Pu} [M]: Plutoniumkonzentration im Durchlauf in mol/l

R[%], E[%]: Zurückgehaltener bzw. eluierter Plutoniumanteil in Prozent des aufgegebenen bzw. fixierten Plutoniums

Fraktion	V[ml]	C_{Pu} [M]	R[%], E[%]
1 Aufgabe	42	$\sim 2 \cdot 10^{-6}$	100
2 Wäsche	5	-	
3 (H_2O)	5	-	
4 Elution	2,5	$5,48 \cdot 10^{-2}$	57
5 ($4\text{N HNO}_3/$	2,5	$2,89 \cdot 10^{-2}$	87
6 $0,4\text{M H}_4\text{ClNO}$)	3,0	$3,2 \cdot 10^{-3}$	91
7	3,0	$2,4 \cdot 10^{-3}$	94
8	3,0	$3,1 \cdot 10^{-3}$	98
9	5,0	$9,6 \cdot 10^{-4}$	100
10	5,0	$\sim 2 \cdot 10^{-4}$	100

Tabelle 33: Americiumfixierung und -elution bei 5^oC

Harz: 0,5g Bio-Rex 5,

Kolumnenvolumen: 1,5 ml

Aufgabelösung: Am^{VI}-Carbonat, $1,85 \cdot 10^{-3}$ M

Aufgabegeschwindigkeit: 10,2 ml/min·cm²

Elution: mit 4N HNO₃

m_{Am} : Americiumaufgabe in g_{Am}/Kg_{Harz}

C_{Am} [M]: Americiumkonzentration im Durchlauf in mol/l

R[%], E[%]: Zurückgehaltener bzw. eluierter Americiumanteil in Prozent des aufgegebenen bzw. fixierten Americiums.

Fraktion	V[ml]	m_{Am} [g _{Am} /Kg _{Harz}]	C_{Am} [M]	R[%], E[%]
1 Aufgabe	1,5	1,3	-	100
2	4,5	2,7	$5,22 \cdot 10^{-4}$	94
3	10,3	7,3	$6,23 \cdot 10^{-4}$	76
4	9,4	11,5	$8,54 \cdot 10^{-4}$	55
5 Wäsche	5		$1 \cdot 10^{-6}$	
6 (H ₂ O)	5		-	
7 Elution	17,5		$1,036 \cdot 10^{-3}$	96,0
8 (4N HNO ₃)	11		$2 \cdot 10^{-5}$	97,2
9	12,5		-	

Tabelle 34: Gemeinsame Abtrennung und Elution von Zirkonium und Uran

Harz: 3g Bio-Rex 5

Kolumnenvolumen: 10 ml

Beladung: $75 \text{g}_U / \text{Kg}_{\text{Harz}}$, $1,9 \text{g}_{\text{Zr}} / \text{Kg}_{\text{Harz}}$

Elutionsmittel: 4N HNO_3

Fraktion	V[ml]	C_U [M]	C_{Zr} [M]
1 Aufgabe	20	-	-
2	45	-	-
3 Wäsche (H_2O)	30	-	$5 \cdot 10^{-5}$
4 Elution	10	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-5}$
5 (4N HNO_3)	10	$2,76 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$
6	10	$3,75 \cdot 10^{-2}$	$1,48 \cdot 10^{-3}$
7	10	$9,0 \cdot 10^{-3}$	$1,97 \cdot 10^{-3}$
8	10	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$
9	25	$8 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 35: Gemeinsame Abtrennung und Elution von Cer und Uran

Harz: 3g Bio-Rex 5

Kolonnenvolumen: 10 ml

Beladung: $75 \text{ g}_U / \text{Kg}_{\text{Harz}}$, $29 \text{ mg}_{\text{Ce}^{\text{III}}} / \text{Kg}_{\text{Harz}}$

Elutionsmittel: 4N HNO_3

Fraktion	V[ml]	C_U [M]	C_{Ce} [M]
1 Aufgabe	20	-	-
2	20	-	-
3	10	-	$5,6 \cdot 10^{-6}$
4	5	-	$4,2 \cdot 10^{-5}$
5 Wäsche	20	-	$1,8 \cdot 10^{-5}$
6 (H_2O)	20	-	$9 \cdot 10^{-6}$
7 Elution	10	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$\sim 1 \cdot 10^{-6}$
8 (4N HNO_3)	10	$8,2 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$
9	10	$2,04 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$
10	10	$3,90 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-6}$
11	10	$1,98 \cdot 10^{-2}$	-
12	10	$9,0 \cdot 10^{-3}$	-
13	6	$2,3 \cdot 10^{-3}$	-

Tabelle 36: Gemeinsame Abtrennung und Elution von Ruthenium und Uran

Harz: 5g Bio-Rex 5,

Kolumnenvolumen: 15 ml

Beladung: $110\text{g}_u/\text{Kg}_{\text{Harz}}$, $630\text{mg}_{\text{Ru}}/\text{Kg}_{\text{Harz}}$

Elutionsmittel: 4N HNO_3

Fraktion	V[ml]	C_u [M]	C_{Ru} [M]
1 Aufgabe	45	-	-
2	45	-	$5,28 \cdot 10^{-5}$
3	15	-	$6,07 \cdot 10^{-4}$
4 Wäsche	30	-	$2,05 \cdot 10^{-4}$
5 (H_2O)	30	-	$7,26 \cdot 10^{-5}$
6 Elution	5	-	-
7 (4N HNO_3)	5	$1,62 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-5}$
8	5	$7,19 \cdot 10^{-2}$	$1,58 \cdot 10^{-4}$
9	10	$1,317 \cdot 10^{-1}$	$2,39 \cdot 10^{-3}$
10	10	$4,22 \cdot 10^{-2}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$
11	10	$9,29 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$
12	23	$3,73 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$
13	34	$1,69 \cdot 10^{-3}$	-

Tabelle 37: Gemeinsame Abtrennung und Elution von Jod und

Uran

Harz: 5g Bio-Rex 5, Kolonnenvolumen: 15 ml

Beladung: $50g_U/Kg_{Harz}$, $2,2g_J/Kg_{Harz}$

Elutionsmittel: 0,1N und 4N HNO_3

Fraktion	V[ml]	C_U [M]	C_J [M]
1 Aufgabe	40	-	$3,6 \cdot 10^{-4}$
2	15	-	$2,04 \cdot 10^{-3}$
3 Wäsche	30	-	$4,2 \cdot 10^{-4}$
4 (H_2O)	30	-	-
5 Elution	10	-	-
6 (0,1N HNO_3)	30	-	-
7	50	-	-
8	60	-	-
9	50	-	-
10	50	$1,15 \cdot 10^{-3}$	$6,1 \cdot 10^{-4}$
11	10	$2,23 \cdot 10^{-3}$	$8,7 \cdot 10^{-4}$
12	10	$2,72 \cdot 10^{-3}$	$9,9 \cdot 10^{-4}$
13	10	$2,15 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-4}$
14 (4N HNO_3)	10	$5,90 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$
15	10	$1,87 \cdot 10^{-2}$	$5,9 \cdot 10^{-4}$
16	10	$5,63 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$
17	15	$2,17 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
18	50	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-5}$