

KfK 3853
Januar 1985

**Sorptionsverhalten
und -mechanismus der
Uranylperoxocarbonatkomplexe
in wässrigen,
anionenaustauscherhaltigen
Systemen**

S. Wukovnic
Institut für Radiochemie

Kernforschungszentrum Karlsruhe

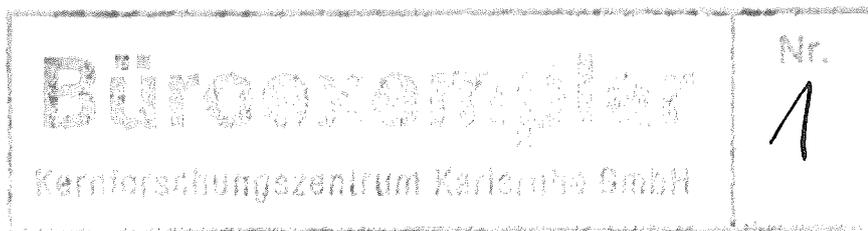
KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie

KfK 3853

Sorptionsverhalten und -mechanismus der Uranylperoxocarbonato-
komplexe in wässrigen, anionenaustauscherhaltigen Systemen ⁺)

Siegfried Wukovnic



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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

ZUSAMMENFASSUNG

Ausgehend von der Problematik der Rezyklierung von Kernbrennstoffrückständen, wie sie nach dem alkalischen Aufschluß von bestrahlten Brennelementtargets aus mit Aluminium legiertem hoch angereichertem Uran in Spaltnuklidproduktionsanlagen anfallen, wurde basierend auf der komplexierenden Uranauflösung im wasserstoffperoxidhaltigen Carbonatmedium ein extraktionschromatographisches Dekontaminationsverfahren entwickelt.

In statischen und dynamischen Verteilungsexperimenten wurde der Einfluß prozeßrelevanter Parameter, wie das Uran : Carbonat : Wasserstoffperoxidverhältnis, die Kontaktzeit, Wasserstoffionenaktivität, Uranbeladung, Vernetzung, Korngröße und Vorequilibration auf die Sorption der gebildeten Uranylperoxocarbonatkomplexe an einem stark basischen Austauscher mit funktionellen quarternären Amingruppen (AG 1) untersucht.

Unter Zuhilfenahme von UV-Vis-, Infrarot- und Laser-Raman-Spektroskopie, Flüssigszintillationszählung sowie gravimetrischen und maßanalytischen Methoden wurden die stöchiometrischen Koeffizienten der am Austauscher fixierten Uranylperoxocarbonatspezies bestimmt.

Aus dem Verlauf der Verteilungsgleichgewichtskurven unter Veränderung der Versuchsbedingungen konnte der Uransorptionsmechanismus am Austauscher geklärt werden. Es konnte gezeigt werden, daß Uran in Form von dimeren Diuranylmonoperoxocarbonatkomplexen am Ionenaustauscherharz mit Verteilungskoeffizienten bis zu 200.000ml/g gebunden wird. Der erste Schritt zur Bildung des Dimeren dürfte die Sorption eines Uranyltricarbonatanions sein, welches mit dem

im Überschuß befindlichen monomeren Peroxokomplex dimerisiert.

In weiteren Experimenten wurden die Löslichkeit und die Austauschgleichgewichte der Spaltnuklide Cer, Niob, Ruthenium und Zirkonium unter prozeßrelevanten Bedingungen untersucht.

Ausgehend von den erzielten Daten wurden optimierte Prozeßbedingungen ermittelt, mit dem Ziel, die Uranrückhaltung an AG 1-Austauscherkolonnen zu minimieren, sodaß der stationären Phase genügend funktionelle Gruppen zur Sorption der noch in Lösung befindlichen Spaltproduktspezies verbleiben.

In abschließenden Versuchen wurde die Möglichkeit der extraktionschromatographischen Urandekontamination in wasserstoffperoxidhaltigen Carbonatmedien an AG 1-Kolonnen demonstriert; so wurden nach einem Kolonnendurchlauf einer spaltprodukthaltigen 0,02m Uranylperoxocarbonatlösung 98% des Niobs, 85% des Rutheniums, 73% des Zirkoniums sowie 16% des Cers auf der Säule abgetrennt.

Behavior and Mechanism of Sorption of Uranylperoxocarbonato-Complexes on Anion Exchanger Systems

Abstract

Faced with the problems of recycling nuclear fuel residues remaining in fission nuclide production plants after alkaline extraction of irradiated fuel element targets from aluminum alloyed highly enriched uranium, we developed a method of decontamination by extraction chromatography on the basis of the complexing dissolution of uranium in a hydrogen peroxide bearing carbonate medium.

In static and dynamic distribution experiments the influence was investigated of process relevant parameters, such as the uranium:carbonate:hydrogen peroxide ratio, contact time, hydrogen ion activity, uranium loading, cross linkage, grain size, and preequilibration, on the sorption of the uranyl peroxocarbonato complexes formed on a strongly basic exchanger with functional quaternary amine groups (AG 1).

With the help of the UV-Vis, infrared and laser Raman spectroscopy, liquid scintillation counting, and gravimetric methods as well as volumetric analysis the stoichiometric coefficients were determined for the uranyl peroxocarbonato species fixed on the exchanger.

It was possible to understand the mechanism underlying uranium sorption on the exchanger from the course of the distribution equilibrium curves while varying the experimental conditions. It has been demonstrated that uranium is bound to the ion exchanger resin as dimeric diuranyl monoperoxocarbonato complexes with distribution coefficients of up to 200,000 ml/g. The first step in the formation of the dimer should be the sorption of an uranyl tricarbonate anion which dimerizes with the monomeric peroxo complex present in excess.

In further experiments the solubility and the exchange equilibria were studied of the fission nuclides cerium, niobium, ruthenium and zirconium under process relevant conditions.

Starting from the data obtained optimized process conditions were determined with the objective of minimizing uranium retention on the AG 1 exchanger columns so that a sufficient number of functional groups are left in the stationary phase for sorption of the fission product species still contained in the solution.

In concluding experiments the possibility was demonstrated of uranium decontamination by extraction chromatography in hydrogen peroxide bearing carbonate media on AG 1 columns; after one passage through the column of a fission product containing 0.02 M uranyl peroxocarbonato solution 98 % of niobium, 85 % of ruthenium, 73 % of zirconium, and 16 % of cerium were separated on the column.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
ZUSAMMENFASSUNG	
1. EINLEITUNG	1
1.1. Allgemeine Problematik	1
1.2. Aufgabenstellung	6
2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN	88
2.1. Chemisches Verhalten von Uran(VI) in wässrigen, basischen Medien	8
2.1.1. Uranylcarbonatkomplexe	9
2.1.2. Uranylperoxocarbonatkomplexe	11
2.2. Chemisches Verhalten der Spaltprodukte im wasserstoffperoxidhaltigen Carbonatmedium	13
2.3. Ionenaustausch	15
3. EXPERIMENTELLER TEIL	17
3.1. Reagenzien, Ionenaustauscher	17
3.2. Darstellung der Uranylcarbonato- bzw. Uranylperoxocarbonatkomplexe	17
3.2.1. Natriumuranyltricarbonat	17
3.2.2. Natriumuranylperoxodicarbonat	18
3.3. Herstellung der Spaltproduktlösungen	19
3.4. Durchführung der Austauschexperimente	20
3.4.1. Statische Austauschversuche	20
3.4.2. Dynamische Austauschversuche	21
3.5. Aktivitäts- und Konzentrationsmessung	22
3.5.1. Flüssigszintillationszählung	22
3.5.2. γ -Spektrometrie	22
3.5.3. UV-Vis-Spektroskopie	24
3.5.4. Infrarotspektroskopie	24
3.5.5. Laser-Raman-Spektroskopie	24
3.5.6. Röntgenfluoreszenzanalyse	25

	Seite
3.5.7. Gravimetrische und cerimetrische Uranbestimmung	25
3.5.8. Carbonatbestimmung	26
3.5.9. Bestimmung des Peroxidgehaltes	27
3.6. Fehlerbetrachtung	27
4. VERSUCHSERGEBNISSE UND DISKUSSION	33
4.1. Löslichkeit der Uranylperoxocarbonatkomplexe	33
4.2. Statisches Austauschverhalten der Uranylperoxocarbonatkomplexe	33
4.2.1. Einfluß von Parameterveränderungen in der wässrigen Phase auf die Sorptionskinetik	35
4.2.2. Einfluß von Parameterveränderungen in der festen Phase auf die Sorptionskinetik	42
4.2.3. Einfluß der Austauscherbeladung und der Temperatur auf die Sorptionskinetik	45
4.2.4. Verteilungskoeffizienten und Durchbruchkurven der Uranylperoxocarbonate im Austauschgleichgewicht an AG 1	49
4.3. Aufklärung der am Austauscher fixierten Komplexspezies	55
4.3.1. Nachweis der Uranylgruppe in den Peroxocarbonatkomplexen des Urans	56
4.3.2. Bestimmung des Uran : Carbonat : Wasserstoffperoxidverhältnisses der fixierten Uranylperoxocarbonate	61
4.4. Erstellung eines Komplexgleichgewichtsystems zur Bildung von Uranylperoxocarbonatdimeren und Diskussion des Ionenaustauschmechanismus	65
4.5. Dynamisches Austauschverhalten der Uranylperoxocarbonatkomplexe	69
4.6. Untersuchung der Verteilungsgleichgewichte von Cer, Niob, Ruthenium, Zirkonium	80
4.7. Dynamische Austauschversuche mit Uran/Spaltproduktmischungen	84

	Seite
5. SCHLUSSBETRACHTUNG	87
6. LITERATURVERZEICHNIS	88
7. TABELLENANHANG	94

1. EINLEITUNG

1.1. ALLGEMEINE PROBLEMATIK

Die Kernbrennstoffrezyklierung aus den Rückständen von bestrahlten, kurz abgekühlten Brennelementtargets vom Typ MTR¹⁾, wie sie in Anlagen zur Produktion von kürzerlebigen Spaltprodukten wie vor allem Spaltmolybdän-99 anfallen, stellt auf Grund der kurzen Brennstoffabklingzeiten und der dadurch erhöhten Emissionsgefahr von flüchtigen Spaltprodukten sowohl besondere Anforderungen an die Abgasbehandlung als auch an die Prozeßführung.

In Abbildung 1 ist eine vereinfachte schematische Darstellung des gesamten Molybdän-99-produktionsprozesses und der anschließenden Kernbrennstoffrezyklierung, wie sie im Institut für Radiochemie entwickelt und demonstriert wurden, wiedergegeben /1/. Die plattenförmigen Ausgangstargets bestehen aus einer mit Aluminium umhüllten Uran/Aluminiumlegierung der ungefähren Zusammensetzung UAl_3 ; wegen des schwankenden Aluminiumgehaltes in der Verbindung wird meist die Bezeichnung UAl_x verwendet. Um möglichst hohe Spaltausbeuten zu erzielen wird auf 90-93% angereichertes Uran-235 eingesetzt. Die einzelnen Platten werden gemeinsam in einem Einsatz bei thermischen Neutronenflüssen von ca. $1 \cdot 10^{14} \text{ n/sec} \cdot \text{cm}^2$ unter Zwangskühlung fünf bis zehn Tage in einem Kernreaktor bestrahlt. Um die Zerfallsverluste des gewünschten Nuklids zu minimieren, werden die Targets nach einer Mindestabkühlzeit von etwa zwölf Stunden zur Aufarbeitungsanlage transportiert.

Als erster chemischer Schritt dient in der Regel ein alkalischer Aufschluß der Targets in 3-6M NaOH bzw. KOH; dabei gehen der Hauptbestandteil der Platte, das Aluminium, und die in diesem Medium löslichen Spaltprodukte, wie die Alkali-

1) Material Testing Reactor

und Erdalkalitionen, sowie Antimon, Jod, Tellur, Zinn und Molybdän in Lösung. In einem extraktionschromatographischen Prozeß wird das Molybdän aus dem Filtrat mit sehr hoher chemischer Reinheit isoliert. Die flüchtigen Spaltprodukte, deren Hauptaktivitätsträger das Xenon-133 ist, verlassen gemeinsam mit dem beim Aufschluß gebildeten Wasserstoff, von einem ständig zudosiertem Stickstoffstrom getrieben, den Rückflußkühler am oberen Ende des Auflösegefäßes. Dieser Abgasstrom durchwandert einen auf 400⁰C aufgeheizten CuO-Ofen, wobei der Wasserstoff zu Wasser oxidiert wird. Das gebildete Wasser wird in einer Kondensationsvorrichtung aufgefangen, während die Spaltgase gemeinsam mit dem Treibgas Stickstoff in vorevakuierten Edelstahltanks zwischengelagert werden und nach einer Abklingzeit von drei Wochen zur chromatographischen Xenonverzögerung durch Aktivkohle-Schüttbettfilter geleitet werden.

Der unlösliche Rückstand im Auflöser enthält etwa 99% des anfänglich bestrahlten Urans als Alkalidiuranat und Urandioxid, sowie einzelne gröbere Uranaluminidpartikel, die aufgrund ihrer geringeren Oberfläche nicht vollständig aufgeschlossen wurden, gemeinsam mit den unlöslichen Spaltproduktspezies. Den höchsten Strahlungsdosisleistungsbeitrag liefern hier vor allem die Spaltisotope des Niobs, Rutheniums, Zirkoniums und der Lanthanoide.

Die möglichst rasche Dekontamination und erneute Rückführung des Kernbrennstoffs in den Bestrahlungskreislauf ist aus wirtschaftlichen und sicherheitstechnischen Aspekten dringend notwendig. Durch die Rezyklierung des hoch angereicherten Uran-235 werden die Kernbrennstoffanschaffungskosten und die Objektsicherungsmaßnahmen minimiert.

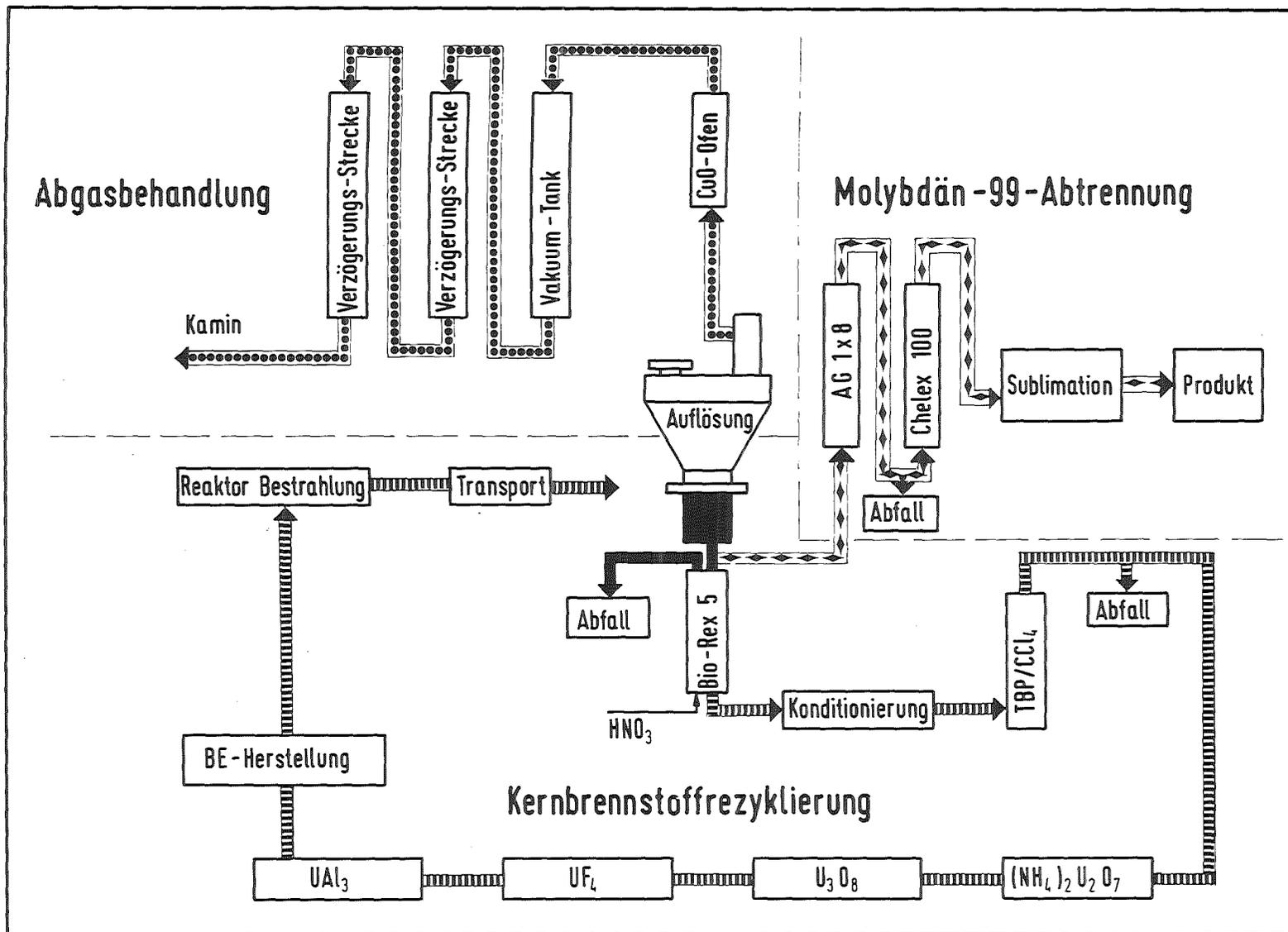


Abbildung 1: Molybdän-99-produktionsprozeß mit anschließender Kernbrennstoffzyklisierung

Die direkte Übernahme der industriell angewandten Flüssig/Flüssigextraktion des Kernbrennstoffs im Tributylphosphat/Kerosingemisch (Purex-Prozeß) /2/ für die Rezyklierung der im Rahmen der Molybdänproduktion anfallenden Uranrückstände erweist sich aus folgenden Gründen als nicht zweckmäßig:

- Die Anwesenheit nicht umgesetzter Uranaluminidpartikel im Rückstand verursacht bei der salpetersauren Auflösung durch die Freisetzung der flüchtigen Spaltprodukte Jod und Xenon in der stickoxidhaltigen Atmosphäre einen erheblichen zusätzlichen Aufwand bei der Abgasbehandlung. Während für die Jodrückhaltung auf mehrere leistungsfähige Absorber zurückgegriffen werden kann /3,4,5/, erhöht sich der Aufwand zur Xenonverzögerung auf Grund der im Auflöserabgas vorhandenen Stickoxide erheblich. So kann mit Rücksicht auf die Brandgefahr der Einsatz von Schüttbett-Kohlefilterstrecken erst nach quantitativer Abtrennung der Stickoxide erfolgen. Eine Möglichkeit hierfür bietet die Tieftemperatur-Rückhaltung der Stickoxide an hochkonzentrierter Salpetersäure /6/.
- Die Abgaskontrolle der beim Purex-Prozeß üblicherweise eingesetzten Mischabsetzer ist auf Grund ihrer Konstruktion erheblich schwieriger als bei der wesentlich einfacheren extraktionschromatographischen Verfahrensweise.

Einen entscheidenden Durchbruch bietet die Festbettextraktion /7,8,9/; sie basiert auf der Fixierung des Extraktionsmittels, in diesem Fall Tributylphosphat in einer angepassten Matrix eines Polystyrol/Divinylbenzol - Copolymerisats. Die Extraktion des Urans erfolgt nach dem gleichen Mechanismus wie im Purex-Prozeß an der stationären, tributylphosphathaltigen Phase. Hauptnachteil dieses Systems ist die Notwendigkeit einer sauren Prozeßführung, sowie die

Tatsache, daß die Hauptkomponente im Prozeßstrom, das Uran, zurückgehalten wird, während die Spaltprodukte, die lediglich ca. 1% der Masse bilden, im Kolonnendurchlauf und in den Waschphasen verteilt zurückbleiben.

Die Vermeidung der genannten Nachteile wird durch die basische Rezyklierung, welche als das zur Zeit fortschrittlichste Verfahren bezeichnet werden kann, erreicht /10/. Hier wird der Uranrückstand in einem Hydrogencarbonat/Carbonatgemisch aufgelöst und die entstehenden, durch Spaltnuklide stark verunreinigten anionischen Uranyltricarbonatkomplexe, $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$, über eine Ionenaustauschersäule geleitet. Durch Einstellung eines Uran : Carbonatverhältnisses von 1 : 5 bis 1 : 8 in der Aufgabelösung wird die Uranrückhaltung stark reduziert, während die überwiegend in Form von Carbonatokomplexen vorliegenden Spaltprodukte auf der Kolonne zurückgehalten werden.

Ein wichtiger Aspekt bei der Carbonatauflösung ist die Notwendigkeit eines nachgeschalteten Abtrennschrittes für das in Form löslicher Carbonatkomplexe verschiedener Zusammensetzung mit aufgelöste vierwertige Plutonium. Die quantitative Abtrennung aus dem zu rezyklierenden Kernbrennstoff ist mit Rücksicht auf die Kontaminationsgefahr durch das extrem radiotoxische Plutonium beim anschließenden offenen Umgang mit dem hoch angereicherten Uran während des Targetierungsprozesses von größter Bedeutung.

Eine Möglichkeit zur wirksamen Plutonium-Vorabtrennung bietet die Uranauflösung in wasserstoffperoxidhaltiger

Carbonatlösung. Während das Uran in Form von Uranylperoxocarbonatokomplexen, $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OO})]^{4-}$ bzw. $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OOH})]^{3-}$, in Lösung geht /11,12,13/, bildet Plutonium unlösliche basische Plutonium(IV)peroxide /14/. Ein weiterer Vorteil der Carbonatauflösung in Gegenwart von Wasserstoffperoxid liegt in der geringen Löslichkeit der prozeßrelevanten Spaltprodukte Cer und Zirkonium /15/.

1.2. AUFGABENSTELLUNG

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Möglichkeit der Entwicklung eines extraktionschromatographischen Dekontaminationsverfahrens von durch Spaltprodukte stark verunreinigten uranhaltigen Rückständen unter Nutzung der eingangs erwähnten Vorzüge des wasserstoffperoxidhaltigen Carbonatsystems. Folgende Untersuchungen sollten durchgeführt werden:

- In statischen Experimenten sollte der Einfluß der Uran-, Carbonat- und Wasserstoffperoxidkonzentration, der Wasserstoffionenaktivität sowie der Uranbeladung, Vernetzung, Korngröße und Vorequilibration des verwendeten stark basischen Anionenaustauscherharzes AG 1 und der Temperatur auf das Uransorptionsverhalten untersucht werden.
- Anhand der erzielten Daten sollte der Ionenaustauschmechanismus der in diesem System gebildeten Uranylperoxocarbonatokomplexe geklärt werden.

- Im Anschluß sollte das Austauschverhalten der prozeß-relevanten Spaltprodukte Cer, Niob, Ruthenium und Zirkonium erfaßt werden.
- Ausgehend von optimierten Bedingungen sollten in dynamischen, extraktionschromatographischen Experimenten Kolonnenrückhaltedaten sowohl für die Spaltprodukte als auch für die Uranylperoxocarbonatospezies ermittelt werden.

2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

2.1. CHEMISCHES VERHALTEN VON URAN(VI) IN WÄSSRIGEN,
BASISCHEN MEDIEN

Uranylionen unterliegen ab pH-Werten >3 der Hydrolyse und fallen in komplexbildnerfreien Systemen in Gegenwart von Alkalihydroxid aus /16,17/. Eine Möglichkeit, sie im basischen Medium in Lösung zu stabilisieren, ist u.a. durch die Bildung von Carbonato-, Peroxocarbonato- und Peroxokomplexen gegeben. In Tabelle 1 sind die löslichen Uranspezies in den drei erwähnten Systemen angeführt.

Tabelle 1: Im basischen Medium lösliche anorganische Uranylkomplexe

pH	Uranylcarbonato-Komplexe	Uranylperoxocarbonato-Komplexe	Uranylperoxo-Komplexe
14			$[\text{UO}_2(\text{OO})_3]^{4-}$
13			
12			$[\text{UO}_2(\text{OO})_2(\text{OOH})]^{3-}$
11		$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OO})]^{4-}$	$[\text{UO}_2(\text{OO})_2]^{2-}$
10			$[(\text{UO}_2)_2(\text{OO})_2(\text{OH})_2]^{2-}$
9	$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$	$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OOH})]^{3-}$	
8	$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$	$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)(\text{OO})]^{2-}$	
7			$[(\text{UO}_2)_2(\text{OO})_2\text{OH}]^{-}$

In der ersten Spalte der Tabelle sind die relevanten Uranylcarbonatkomplexe angegeben /18,19/. Wird der Uranrückstand im Überschuß von Hydrogencarbonat/Carbonat gelöst, so liegt nur der Tricarbonatkomplex vor. Erst bei Carbonatunterstöchiometrie wird der Uranyldicarbonatkomplex gebildet. Es gibt jedoch einen Hinweis in der neueren Literatur, daß dieser in trimerer Form als $[(UO_2)_3(CO_3)_6]^{6-}$ vorliegt /20/.

In der mittleren Spalte sind die löslichen Peroxocarbonatkomplexe des Urans angeführt /14,21,22,23/. Daraus geht hervor, daß abhängig vom pH-Wert und der Carbonationenkonzentration durchwegs monomere Uranylkomplexe mit unterschiedlicher Ladung gebildet werden. Bei Auflösung des anfangs beschriebenen Uranrückstandes im wasserstoffperoxidhaltigen Hydrogencarbonat/Carbonatmedium entsteht überwiegend der dreifach negativ geladene Uranylhydroperoxodicarbonatkomplex.

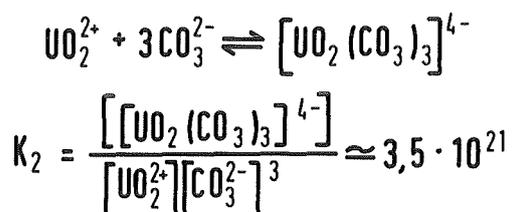
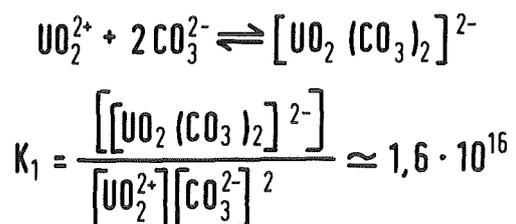
In der dritten Spalte der Tabelle sind einige der insbesondere bei hohen pH-Werten sehr gut löslichen Uranylperoxospezies angegeben /24,25,26,27,28/.

In den folgenden Abschnitten wird auf die beiden carbonathaltigen Komplextypen, die reinen Carbonato- und die Peroxocarbonatospezies, näher eingegangen.

2.1.1. URANYLCARBONATOKOMPLEXE

Sechswertiges Uran bildet drei intensiv gelbe Carbonatverbindungen. Diese sind wasserunlösliches $UO_2(CO_3)$ und Salze des Dicarbonato- sowie des Tricarbonatkomplexes, $[UO_2(CO_3)_2]^{2-}$ bzw. $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$, wobei in Carbonatlösungen vorwiegend nur diese beiden Komplexformen vorlie-

gen. Das Uran : Carbonatverhältnis ist dafür ausschlaggebend, in welcher Verbindung das Uran vorliegt. Ist das Verhältnis Carbonat : Uran größer als 3 : 1, liegt, wie die folgenden Komplexbildungskonstanten K_1 und K_2 zeigen, praktisch ausschließlich der Tricarbonatkomplex vor /29/.



Die Löslichkeiten der Natriumuranylcarbonate in Wasser betragen /30/:

$\text{Na}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]$:	350g Uran/l
$\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$:	66g Uran/l

Wie aus Abbildung 6, Abschnitt 4.1., ersichtlich, nimmt die Löslichkeit von Natriumuranyltricarbonat mit zunehmender Carbonatkonzentration ab.

2.1.2. URANYLPEROXOCARBONATOKOMPLEXE

Wird zu Uranyltricarbonatlösungen Wasserstoffperoxid zugegeben, bilden sich monomere Uranylperoxocarbonate mit den angegebenen Gleichgewichtskonstanten K_3 bzw. K_4 /14,21/.



$$K_3 = \frac{[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OOH})]^{3-} [\text{HCO}_3^-]}{[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-} [\text{H}_2\text{O}_2]} \approx 1,6 \cdot 10^2$$



$$K_4 = \frac{[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OO})]^{4-} [\text{H}^+]}{[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OOH})]^{3-}} \approx 2,5 \cdot 10^{-11}$$

Aus K_4 kann errechnet werden, daß ab etwa $\text{pH} \geq 10,6$ der vierfach negativ geladene Uranylmonoperoxodicarbonatkomplex in Lösung vorhanden ist, während bei niedrigeren pH-Werten die dreifach negativ geladene Hydroperoxoform vorliegt.

Bei pH-Werten ≤ 7 überwiegt, wie in Tabelle 1 angegeben, die dimere Peroxouransäure. Im Überschuß von Alkalihydroxid wird das Carbonat bei Vorhandensein von genügend Wasserstoffperoxid schrittweise durch Peroxogruppen bis hin zur Bildung von $[\text{UO}_2(\text{OO})_3]^{4-}$ ersetzt /22/.

Unter Verwendung der aus der Literatur erhaltenen Dissoziationskonstanten für H_2O_2 /31/ und HCO_3^- /32/ läßt sich die Bildungskonstante für den oben genannten Uranylhydroperoxodicarbonatkomplex errechnen.



$$K_5 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OOH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}_2]} \approx 1,8 \cdot 10^{-12}$$



$$K_6 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \approx 4,2 \cdot 10^{-11}$$

$$K_7 = \frac{[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OOH})]^{3-}}{[\text{UO}_2^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]^2[\text{OOH}^-]} = \frac{K_2 \cdot K_3 \cdot K_6}{K_5} \approx 1,3 \cdot 10^{25}$$

Die Stabilitätskonstante für den vierfach negativ geladenen Uranylperoxodicarbonatkomplex läßt sich unter Berücksichtigung von

$$K_8 = \frac{[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-} \cdot [\text{OO}^{2-}]}{[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OO})]^{4-}} \approx 10^{-22} \quad /25/$$

$$K_9 = \frac{[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-} [\text{OOH}^-]}{[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OOH})]^{3-}} \approx 1 \cdot 10^{-7} \quad /25/$$

wie folgt berechnen:

$$K_{10} = \frac{[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OO})]^{4-}}{[\text{UO}_2^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]^2[\text{OO}^{2-}]} = \frac{K_7 \cdot K_9}{K_8} \approx 10^{40}$$

Aus K_1 kann unter Berücksichtigung von K_8 abgeschätzt werden:

$$K_{10} = \frac{K_1}{K_8} \approx 10^{38}$$

Aus dem Vergleich mit dem oben erhaltenen Wert für K_{10} wird ersichtlich, daß die berechneten Komplexbildungskonstanten nur grob in ihren Größenordnungen stimmen, was sowohl auf die teilweise fehlende Angabe von Temperatur und Ionenstärke als auch auf unzureichende Genauigkeit der angegebenen Werte in der Literatur zurückzuführen ist.

Die Löslichkeit der Peroxouranspezies wird in Abschnitt 4.1. behandelt.

2.2. CHEMISCHES VERHALTEN DER SPALTPRODUKTE IM WASSER- WASSERSTOFFPEROXIDHALTIGEN CARBONATMEDIUM

Nach einer Abklingzeit von einigen Wochen wird der Hauptanteil der γ -Aktivität im Rückstand des alkalischen Aufschlusses der bestrahlten UAl_x -Targets von folgenden Spaltprodukten hervorgerufen /33/:

Ce-141 ($t_{1/2}=32,5d$)

Ce-144 ($t_{1/2}=285d$)/Pr-144($t_{1/2}=17,3m$)

Ru-103 ($t_{1/2}=39,4d$)

Ru-106 ($t_{1/2}=368d$)/Rh-106 ($t_{1/2}=30s$)

Zr-95 ($t_{1/2}=64,0d$)/Nb-95 ($t_{1/2}=35,0d$).

Es interessierte daher insbesondere das Verhalten der Elemente Cer, Niob, Ruthenium und Zirkonium im zu untersuchenden wasserstoffperoxidhaltigen Carbonatmedium:

- Cer, das im alkalischen Aufschlußrückstand als Cer(III)-hydroxid vorliegt, wird im basischen Medium durch H_2O_2 zu Cer(IV) oxidiert und fällt, im Gegensatz zum Carbonatsystem, wo sich lösliche Cer(III)carbonatokomplexe bilden /34/, als basisches Peroxid wechselnden Peroxidgehalts aus. Erst bei sehr hohen Kaliumcarbonatkonzentrationen wird eine partielle Löslichkeit der Cer(IV)peroxide beobachtet, welche zur colorimetrischen Cerbestimmung genutzt werden kann /35/. In der Literatur werden die Peroxoniederschläge analog hydratisierten Cer(IV)hydroxiden, in denen eine oder mehrere OH^- -Gruppen durch OOH^- -Gruppen ersetzt sind, betrachtet /36/.
- Ruthen liegt als drei- bzw. vierwertiges Hydroxid im aufzulösenden Aufschlußrückstand vor. Aus der Literatur sind zwar keine im basischen lösliche Peroxo- bzw. Carbonatokomplexe bekannt, es konnte jedoch bei den in den Experimenten eingesetzten Nitrosylrutheniumionen $Ru(NO)^{3+}$ bzw. $Ru(NO)^{4+}$ eine Löslichkeit von etwa $1,3 \cdot 10^{-4}$ Mol/l in den beschriebenen wasserstoffperoxidhaltigen Carbonatmedien festgestellt werden.
- Zirkonium liegt im vierwertigen Zustand vor und bildet lösliche Carbonatokomplexe verschiedenen Carbonatgehalts bis zu $Zr(CO_3)_5^{6-}$ /37/; diese werden bei Anwesenheit von Wasserstoffperoxid unter Bildung von Perzirkonaten ausgefällt /15/.
- Niob liegt in basischen wasserstoffperoxidhaltigen Systemen in der fünfwertigen Oxidationsstufe als leicht lösliches Perniobat mit der Formel NbO_8^{3-} vor /36/.

2.3. IONENAUSTAUSCH

Ionenaustauscher sind hochvernetzte Polyelektrolyte, in denen verschiedene Ionen gegen solche gleichen Ladungsvorzeichens in wässriger Lösung ausgetauscht werden können. Die Affinität des Austauschers zu den jeweiligen Ionen hängt vom Harztyp sowie der Ladungsdichte und Ionenladung der auszutauschenden Nuklide ab.

Das Konzentrationsverhältnis der absorbierten Ionen am Austauscher und in der Lösung, hier ausgedrückt durch das Verhältnis ihrer (Radio-)Aktivitäten, wird durch den Verteilungskoeffizienten K_D beschrieben /38/.

$$K_D = \frac{\text{Aktivität am Harz}}{\text{Aktivität in der flüss. Phase}} \cdot \frac{\text{Volumen der flüss. Phase} \left[\frac{\text{ml}}{\text{g}} \right]}{\text{Gewicht des Harzes}} \quad 2.1.$$

Da sich der an den Austauscher gebundene Anteil nur recht schwer messen läßt, wird die Aktivität der flüssigen Phase vor und nach dem Austauschexperiment bestimmt. Der Verteilungskoeffizient ergibt sich dann nach /39/:

$$K_D = \frac{(A_v - A_n) \cdot V}{A_n \cdot M} \left[\frac{\text{ml}}{\text{g}} \right] \quad 2.2.$$

mit A_v, A_n = Aktivität der flüssigen Phase vor bzw. nach dem Ionenaustausch

V = Volumen der flüssigen Phase

M = Gewicht des getrockneten Austauschers

Eine weitere wichtige Kenngröße ist die Rückhaltung R . Sie gibt an, welcher Anteil eines auszutauschenden Nuklids am Austauscherharz sorbiert wird und wird für statische und dynamische Experimente wie folgt berechnet:

$$\text{statisch: } R = \left(1 - \frac{A_n}{A_v} \right) \cdot 100 [\%] \quad 2.3.$$

$$\text{dynamisch: } R = \left(1 - \frac{\sum_i A_{n,i} \cdot V_i}{\sum_i A_{v,i} \cdot V_i} \right) \cdot 100 \text{ [\%]} \quad 2.4.$$

- mit $A_{n,i}$ = Aktivität im iten Kolonnendurchlauf
- $A_{v,i}$ = Aktivität in der iten Aufgabelösung
- V_i = Volumen der iten Fraktion
- i = Fraktionsnummer

Bei säulenchromatographischen Trennoperationen ist vor allem die Durchbruchskapazität D von Bedeutung. Sie gibt die maximale Nuklidbeladung, bei der eine quantitative Rückhaltung des auszutauschenden Ions noch möglich ist, an.

3. EXPERIMENTELLER TEIL

3.1. REAGENZIEN, IONENAUSTAUSCHER

Sämtliche Chemikalien stammten von der Firma Merck und waren p.A. Qualität. Es konnte daher auf eine weitere Reinigung verzichtet werden.

Der verwendete Anionenaustauscher AG 1X8 ist ein Produkt der Firma Bio-Rad der Qualitätsstufe "Analytical Grade" und wurde in Chloridform geliefert. Es handelt sich hier um ein stark basisches Anionenaustauscherharz, bei dem quartäre Amine ($R-CH_2-\overset{+}{N}(CH_3)_3$) als funktionelle Gruppen an eine Styrol-Divinylbenzol-Copolymermatrix gebunden sind. Die Korngröße betrug 50-100 dry mesh U.S. Standard, was einem feuchten Korndurchmesser von 0,18-0,42mm gleichkommt. In einigen Versuchen wurden auch die geringer vernetzten Austauschertypen AG 1X2 und AG 1X4 verwendet sowie die Korngröße auf 20-50 dry mesh (=0,30-0,85mm feuchter Korndurchmesser) gesteigert. Zur Erreichung der jeweils benötigten Vorequilibration des Harzes wurde dieses auf einer extraktionschromatographischen Säule mit 1M Lösungen der jeweiligen Natriumsalze bis zur vollständigen Chloridverdrängung behandelt.

3.2. DARSTELLUNG DER URANYLCARBONATO- BZW. URANYLPEROXO-CARBONATOKOMPLEXE

3.2.1. NATRIUMURANYLTRICARBONAT /40/

Zu einer wässrigen Lösung von Uranyl nitrat wurde unter Rühren feinpulvriges Natriumcarbonat gegeben. Dabei fiel zunächst ein gelber Niederschlag aus, der sich bei weiterer Carbonatzugabe wieder löste. Es entstand eine intensiv

gelbe Lösung, aus der durch Zugabe von Ethanol Natriumuranyltricarbonat ausgefällt wurde. Der Niederschlag wurde abfiltriert, zur Entfernung des überschüssigen Natriumcarbonats mit 70% Ethanol gewaschen und mit abs. Ethanol und anschließend mit Diethylether getrocknet. Zur Bestimmung des Carbonatgehaltes wurde eine abgemessene wässrige Lösung des Uranyltricarbonats mit einem definiertem Überschuß an Salpetersäure versetzt, das gebildete CO_2 verkocht und anschließend die überschüssige Säure mit Natronlauge bei Raumtemperatur zurücktitriert. Der Vergleich mit der im Flüssigszintillationszähler gemessenen Urankonzentration ergab ein Uran : Carbonatverhältnis von 1 : 3.

3.2.2. NATRIUMURANYLPEROXODICARBONAT

Zu einer Natriumuranyltricarbonatlösung wurde im benötigten stöchiometrischen Verhältnis Wasserstoffperoxidlösung zugegeben, gerührt und 20 Minuten bei Zimmertemperatur stehen gelassen.

Festes Natriumuranylperoxodicarbonat, wie es zur Untersuchung des Löslichkeitsverhaltens der Uranylperoxocarbonatkomplexe und zur Aufnahme der Infrarotspektren verwendet wurde, konnte wie folgt hergestellt werden:

Zu 10ml 0,4 M Uranylnitratlösung wurden 12ml 2 M Natriumcarbonatlösung und 1,2ml 30% Wasserstoffperoxid zugegeben und unter Rühren 15ml Methanol aus einer Bürette zutropfen gelassen /22/. Hierbei sei bemerkt, daß bei Zugabe von größeren Mengen Methanol bereits überschüssiges Natriumcarbonat auszufallen beginnt. Anschließend wurde die abgeschiedene dunkelrote, dickflüssige untere Phase abgetrennt, mit Methanol mehrmals gewaschen und der entstandene Niederschlag nach Waschen mit Diethylether trocknen gelassen. Zur Bestimmung der Summen-

formel des ausgefällten Uranylperoxocarbonats wurde nach Auflösen des Niederschlages in Wasser der Gehalt an Peroxid durch Titration mit Kaliumpermanganat, der Urangehalt durch Flüssigszintillationszählung und der Carbonatanteil durch Bestimmung der Gesamtalkalität festgelegt. Aus diesen Daten wurde der Niederschlag als $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OO})]$ identifiziert.

3.3. HERSTELLUNG DER SPALTPRODUKTLÖSUNGEN

Die Bestimmung der Verteilungskoeffizienten der Spaltnuklide am Anionenaustauscher erfolgte nach Zugabe von Spaltproduktindikatoren zur jeweiligen Carbonat/Wasserstoffperoxidaufgabelösung. Die zugesetzten radioaktiven Indikatorlösungen stammten aus Prozeßlösungen der Wiederaufarbeitung abgebrannter MTR-Brennstofftargets.

Bei den Experimenten zur dynamischen Uran/Spaltprodukttrennung wurde der Spaltproduktgehalt in den uranhaltigen Lösungen durch Zugabe von mit radioaktiven Indikatoren versetzten inaktiven Isotopen von Cer, Niob, Ruthenium und Zirkonium auf einen simulierten Uranabbrand von ca. 1% und einer Abkühlzeit von etwa 4 Wochen gebracht. Folgende molare Uran : Spaltproduktverhältnisse wurden hierbei eingestellt:

U : Ce = 1 : 0,002
U : Nb = 1 : 0,0004
U : Ru = 1 : 0,0008
U : Zr = 1 : 0,004

Zur Erstellung des Spaltproduktsimulats wurde eine 0,021M $\text{Ce(III)(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /0,0087M RuCl_3 /0,039M ZrOCl_2 -Lösung in 0,02M Salpetersäure sowie eine 0,035M Peroxonioatlösung, welche durch Aufschluß von Nb_2O_5 und Aufnahme des Rückstandes in $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ erhalten wurde, hergestellt.

Die so erstellten Lösungen wurden nach Versetzen mit den jeweiligen Spaltproduktindikatoren und Zugabe von Wasserstoffperoxid zur Einstellung einer einheitlichen Oxidationsstufe erwärmt, einige Tage stehen gelassen und anschließend im entsprechenden Verhältnis den Uranylperoxocarbonatlösungen zugesetzt. Nach Abzentrifugieren der ausgefallenen Anteile konnte die Aufgabe der so erstellten Lösungen auf die jeweiligen Anionenaustauschersäulen erfolgen. Die relative Bestimmung der Spaltproduktkonzentrationen erfolgte mittels γ -Spektrometrie.

3.4. DURCHFÜHRUNG DER AUSTAUSCHEXPERIMENTE

3.4.1. STATISCHE AUSTAUSCHVERSUCHE

Zur Durchführung der statischen Experimente wurden vom bei 50°C zur Gewichtskonstanz getrockneten Austauscherharz jeweils etwa 200mg in Polyethylenphiolen eingewogen. Nach Zugabe einer berechneten und abgemessenen Menge der wässrigen Phase wurde in einer Schüttelmaschine bei Zimmertemperatur über entsprechende Zeiten innig gemischt. Die Aktivität der wässrigen Phase wurde anschließend nach Entnahme von jeweils zwei Proben bestimmt. Bei den kinetischen Untersuchungen wurde für jede Gleichgewichtseinstellungszeit ein separater Ansatz gemacht.

3.4.2. DYNAMISCHE AUSTAUSCHVERSUCHE

1g des trockenen, entsprechend vorequilibrierten Austauschharzes wurde in Wasser 15 Minuten quellen gelassen, in eine Glassäule mit 0,7cm Durchmesser eingebracht und das Zwischenkornvolumen mit Luft ausgeblasen. Das Kolonnenvolumen betrug 2,7ml. Die Aufgabe der auszutauschenden Lösungen erfolgte anschließend von unten nach oben, um durch den beim Austausch entstehenden Sauerstoff, welcher aus der partiellen Wasserstoffperoxidzerersetzung resultiert, keine Störung des Durchsatzes in der Kolonne hervorzurufen. Die Aufgabe der Lösungen erfolgte durch eine Membranpumpe mit $1\text{ml}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$, was einer Aufgabegeschwindigkeit von etwa 9 Kolonnenvolumina pro Stunde entsprach. Die Fraktionsabnahme erfolgte in Chargen von 5 bis 10ml. Die Fraktionsvolumina wurden nach Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Durchlaufs gravimetrisch ermittelt. Der Urangehalt in den Durchläufen wurde in spaltproduktfreien Systemen durch Flüssigszintillationszählung, ansonsten durch Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt. Die relativen Spaltnuklidkonzentrationen in den einzelnen Fraktionen wurden mittels γ -Spektrometrie erhalten. Die Volumina und Nuklidkonzentrationen der jeweils ersten Fraktionen wurden im Hinblick auf das Kolonnentotvolumen, d.h. das Volumen des vor der Aufgabe an das Harz gebundenen Wassers, korrigiert.

Auch bei den durchgeführten sauren Elutionsversuchen erfolgte die Aufgabe der Elutionslösung von unten nach oben, um eine Verstopfung bzw. Bersten der Kolonne durch das freiwerdende CO_2 zu verhindern.

3.5. AKTIVITÄTS- UND KONZENTRATIONSMESSUNG

3.5.1. FLÜSSIGSZINTILLATIONSZÄHLUNG

Die relativen α -Aktivitäten der Uranproben wurden in einem Flüssigszintillationszähler der Firma Packard, Typ Tri-Carb Scintillation Spectrometer 3255, bestimmt. Hierbei wurden im Polyethylenmeßfläschchen 0,2ml der zu bestimmenden Uranlösung mit 0,2ml 1M Salpetersäure angesäuert, mit 16ml Szintillationslösung geschüttelt und im Szintillationszähler gemessen. Die Szintillationslösung bestand aus 10 Teilen Insta-Gel (Szintillationscocktail der Fa. Packard), 6 Teilen Toluol und 0,5 Teilen Methanol. Es ist dabei zu beachten, daß Nitratkonzentrationen von über 4M zu einer deutlichen Quencherhöhung führen. In Abbildung 2 ist das α -Spektrum von Natururan, wie es im Flüssigszintillationszähler erhalten wird, wiedergegeben. Die Messungen erfolgten, um ein günstiges Peak zu Untergrundverhältnis zu erzielen, zwischen den Kanälen 180 und 450. Unter Einhaltung der genannten Bedingungen wird für Urankonzentrationen unter 0,1 Mol/l eine lineare Beziehung zwischen Urangehalt und Impulsrate erreicht. Messungen bei höheren Urankonzentrationen führen zu unverhältnismäßig niedrigeren Zählraten.

3.5.2. γ -SPEKTROMETRIE

Die Aktivitätsmessung der spaltprodukt haltigen Proben erfolgte im 10ml-Polyethylenfläschchen mit einem Reinstgermaniumdetektor mit nachgeschaltetem Vielkanakanalysator der Firma Canberra. Die Auflösung des Systems betrug 1,9keV bei 1332keV. Die Konzentrationen der einzelnen Nuklide wurden aus den erhaltenen Impulszahlen durch Vergleich mit Standardlösungen ermittelt. In Abbildung 3 ist ein typisches Spaltproduktspektrum eines der verwendeten Spaltproduktgemische wiedergegeben.

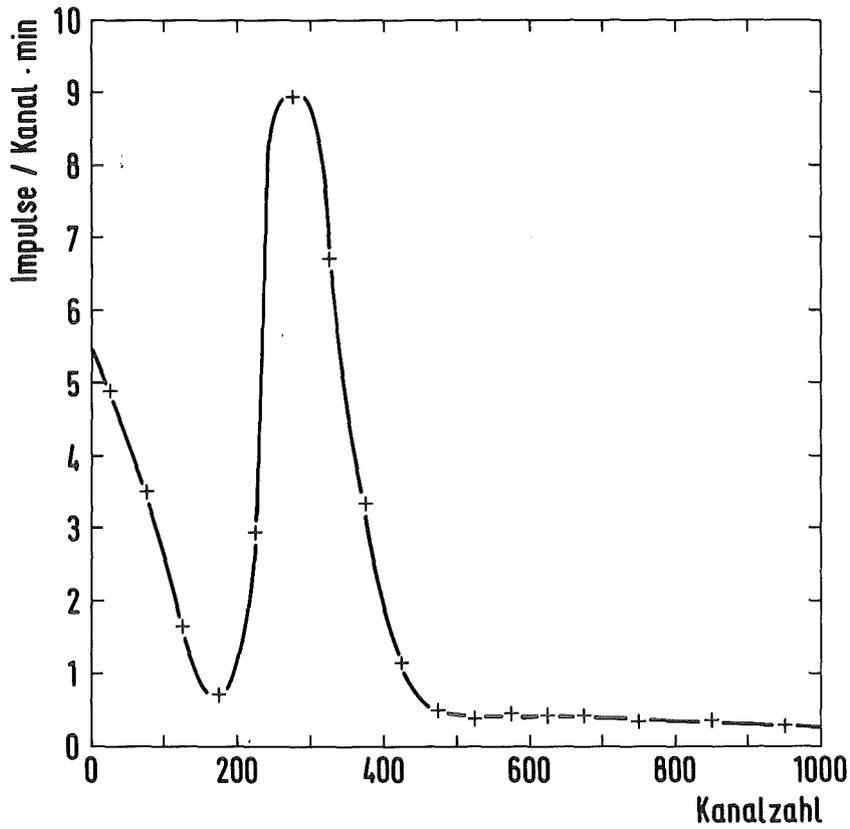


Abbildung 2: α -Spektrum von Natururan im Flüssigszintillationszähler

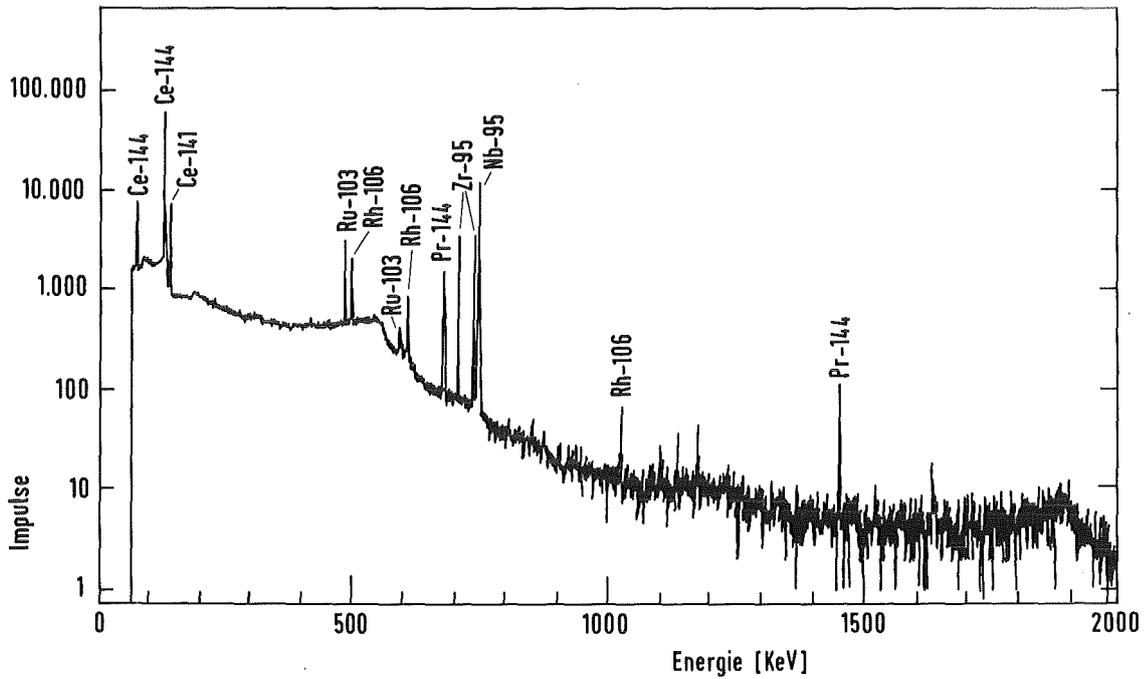


Abbildung 3: γ -Spektrum eines typischen Spaltproduktgemisches

3.5.3. UV-Vis-SPEKTROSKOPIE

Absorptionsspektren im Wellenlängenbereich von 200 bis 1300nm wurden mit einem Spektralphotometer der Firma Beckman, Typ UV 5270, aufgenommen. Die zu untersuchenden Lösungen konnten in Glasküvetten von 1 bis 10mm Schichtdicke vermessen werden, da sowohl Carbonationen als auch Wasserstoffperoxid im untersuchten Wellenlängenbereich nicht absorbieren.

3.5.4. INFRAROTSPEKTROSKOPIE

Infrarotspektren der zu untersuchenden Uransalze im Wellenzahlenbereich von 200 bis 4000cm^{-1} wurden mit einem IR-Spektrometer der Firma Perkin Elmer, Typ PE 599, aufgenommen. Hierzu wurden die getrockneten Uranproben mit trockenem Kaliumbromid im Verhältnis von etwa 1 : 20 im Achatmörser fein verrieben und dünne Tabletten von ca. 0,5mm Dicke gepreßt. Diese wurden im Spektrometer gegen Luft unter Verwendung eines Vergleichsstrahlabschwächers vermessen.

3.5.5. LASER-RAMAN-SPEKTROSKOPIE

Raman-Spektren von wässrigen Lösungen der Uranylcarbonato- bzw. Uranylperoxocarbonatokomplexe wurden in einem Laser-Raman-Spektrometer der Firma Jobin Yvon, ISA, Typ Ramanor U 1000 mit angeschlossener automatischer Datenverarbeitung, gemessen. Zur Anregung wurde die 514nm Linie eines Argonionenlasers der Firma Spektra Physics verwendet.

3.5.6. RÖNTGENFLUORESZENZANALYSE

In spaltproduktthaltigen, wässrigen Lösungen wurde der Urangehalt nach Ansäuern mit Salpeter- bzw. Schwefelsäure mittels Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt. Dazu wurde ein wellenlängendispersives Gerät der Firma Siemens, Typ SRS, mit einem LiF 110 Analysatorkristall verwendet. Nach Zugabe einer bekannten Menge an Thoriumnitrat als internen Standard wurden die Proben in Polyethylenmeßfläschchen gemessen.

3.5.7. GRAVIMETRISCHE UND CERIMETRISCHE URANBESTIMMUNG

Die gravimetrische Bestimmung der Absolutkonzentrationen in den Uranausgangslösungen wurde wie folgt durchgeführt /41,42/: Ein abgemessenes Volumen der zu bestimmenden Uranyltricarbonatlösung wurde mit dreifachem Überschuß an Schwefelsäure (bezogen auf das Carbonat) versetzt und zur vollständigen Vertreibung des Kohlendioxids aufgeköcht. Anschließend wurde frische, carbonatfreie Ammoniaklösung bis zum Umschlag von Methylrot zugegeben, der gebildete Niederschlag abfiltriert, mit ca. 2% Ammoniumnitratlösung gewaschen, getrocknet und zwölf Stunden bei 900°C zu U_3O_8 geglüht. Die Vollständigkeit der Uranfällung wurde mittels Flüssigszintillationszählung des Filtrats überprüft.

Zum Vergleich wurde die Absolutkonzentrationsbestimmung von Uran auch cerimetrisch durchgeführt /43/: 5 bis 10ml der zu bestimmenden Uranylösung wurden mit ca. 100ml 0,5M Schwefelsäure angesäuert und langsam durch einen Reduktor nach Jones (Säule, gefüllt mit gekörntem Zink mit 1 bis 2% Quecksilberanteil) geleitet und gut mit 1N Schwefelsäure nachgewaschen. Die so erhaltene Uran(IV)-

Lösung wurde sodann zur Oxidation durch Luft von eventuell vorhandenem Uran(III) kräftig geschüttelt und mit schwefelsaurer 0,1M Cer(IV)sulfatlösung gegen Ferroin titriert. Die so erhaltenen Ergebnisse stimmten sehr gut mit den gravimetrisch ermittelten überein.

3.5.8. CARBONATBESTIMMUNG /44/

Zur Bestimmung der Gesamtalkalität wurde eine abgemessene Menge der zu bestimmenden Lösung mit 0,1M Salpetersäure in der Kälte bis zum Umschlag von Methylorange titriert; anschließend wurde kurz aufgeköcht, um die Kohlensäure vollständig zu vertreiben, und die wieder abgekühlte Lösung von neuem mit zwei Tropfen Methylorange versetzt und zu Ende titriert.

Zur Festlegung ob ein Hydroxyl- bzw. Hydrogencarbonatanteil in Lösung existierte, wurde ein abgemessenes Volumen 0,1n Natronlauge zugegeben, durch Zugabe eines Überschusses an Bariumnitratlösung das Carbonat ausgefällt und langsam unter intensivem Rühren mit 0,05M Oxalsäure gegen Phenolphthalein zurücktitriert. Wurde mehr als dem zugegebenen Anteil an Natronlauge entsprach rücktitriert, befand sich ein entsprechender Überschuß an Hydroxylionen in der Ausgangslösung. Wurde weniger verbraucht, konnte anhand des Differenzbetrages auf den Hydrogencarbonatanteil rückgerechnet und unter Berücksichtigung des erhaltenen Wertes für die Gesamtalkalität der Gesamtcarbonatgehalt in der Lösung bestimmt werden. Bei den Carbonatbestimmungen wurde ausschließlich carbonatfreie Natronlauge und CO_2 -freies Wasser verwendet.

Bei der Bestimmung des Carbonatgehaltes in uranhaltigen Lösungen wurde der Umschlagpunkt bei der Titration der Gesamtalkalität mit Hilfe einer Glaselektrode ermittelt. Zur Bestimmung eines eventuellen Hydrogencarbonat- bzw. Hydroxylgehaltes wurde nach Zugabe eines kleinen, abgemessenen Volumens an Natronlauge mit überschüssiger Bariumnitratlösung das Uranyltricarbonat bzw. das Carbonat ausgefällt, abfiltriert, mit verdünnter Bariumnitratlösung gewaschen und die vereinigten Filtrate mit 0,05M Oxalsäure gegen Phenolphthalein rücktitriert.

3.5.9. BESTIMMUNG DES PEROXIDGEHALTES /45/

Abgemessene Volumina der Probelösungen wurden nach Verdünnung auf 50ml mit 10ml Schwefelsäure (1 : 4) versetzt und die Lösung mit 0,02M Kaliumpermanganatlösung in der Kälte titriert. Sowohl der Gehalt an Wasserstoffperoxid als auch der komplexgebundene Peroxidanteil in den Uranylperoxocarbonatkomplexen konnte auf diese Weise bestimmt werden.

3.6. FEHLERBETRACHTUNG

Die Absolutkonzentrationen von Uran, Gesamtcarbonat und Wasserstoffperoxid wurden maßanalytisch mit einer Genauigkeit $\geq 2\%$ erfaßt. Daraus konnte für die ermittelten Verhältnisse der stöchiometrischen Koeffizienten der am Austauscher fixierten Uranylperoxocarbonatspezies (siehe Abschnitt 4.3.) ein Fehler $\leq 5\%$ abgeschätzt werden.

Die Fehler der statisch ermittelten Verteilungskoeffizienten und Uranrückhaltungen am Anionenaustauscher wurden nach dem Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz errechnet, das wie folgt lautet /46/:

$$\sigma = \sqrt{\sum_n \left(\frac{\delta F}{\delta x_n}\right)^2 \cdot \sigma_n^2} \quad 3.1.$$

mit σ = Standardabweichung

F = fehlerbehaftete Funktion

x_n = fehlerbehaftete Variable in der Funktion

σ_n = Standardabweichung der Variablen x_n

In Gleichung 3.1. wird die Definitionsgleichung des Verteilungskoeffizienten K_D , wobei statt der Aktivitäten die jeweiligen Nettoimpulszahlen der Lösungen bei konstanten Meßzeiten verwendet werden, eingesetzt (siehe Abschnitt 2.3., Gleichung 2.2.). Man erhält für die Standardabweichung des Verteilungskoeffizienten σ_{K_D} :

$$\sigma_{K_D} = \sqrt{\left(\frac{\delta K_D}{\delta I_V}\right)^2 \cdot \sigma_{I_V}^2 + \left(\frac{\delta K_D}{\delta I_n}\right)^2 \cdot \sigma_{I_n}^2 + \left(\frac{\delta K_D}{\delta V}\right)^2 \cdot \sigma_V^2 + \left(\frac{\delta K_D}{\delta M}\right)^2 \cdot \sigma_M^2} \quad 3.2.$$

mit I_V = Nettoimpulszahl der Ausgangslösung

I_n = Nettoimpulszahl der Lösung nach dem Ionenaustausch

V = Volumen der überstehenden Lösung in ml

M = Gewicht des eingesetzten Ionenaustauschers in g

$\sigma_{I_V, I_n, V, M}$ = zu I_V, I_n, V, M gehörige Standardfehler

Setzt man in Gleichung 3.2. für K_D

$$K_D = \frac{I_V - I_n}{I_n} \cdot \frac{V}{M} \quad 2.2.$$

und für die einzelnen Standardabweichungen

$$\sigma_{I_v} = \sqrt{I_v + 2I_0} \quad 3.3.$$

$$\sigma_{I_n} = \sqrt{I_n + 2I_0} \quad 3.4.$$

$$\sigma_V = \frac{F_V}{100} \cdot V \quad 3.5.$$

$$\sigma_M = \frac{F_M}{100} \cdot M \quad 3.6.$$

wobei I_0 für die Impulszahl des Untergrundes steht und F_V und F_M die prozentualen Fehler der Volumenmessung und der Harzeinwaage sind, erhält man

$$\sigma_{K_D} = \sqrt{\frac{V^2}{I_n^2 \cdot M^2} \cdot (I_v + 2I_0) + \frac{I_v^2 \cdot V^2}{I_n^4 \cdot M^2} \cdot (I_n + 2I_0) + \left(\frac{I_v}{I_n} - 1\right)^2 \cdot \frac{V^2}{M^2} \cdot \frac{F_V^2 + F_M^2}{10.000}} \quad 3.7.$$

Bei Einsetzen von

$$I_n = \frac{I_v}{K_D \cdot \frac{M}{V} + 1} \quad 3.8.$$

in Gleichung 3.7. wird die Standardabweichung als Funktion des Verteilungskoeffizienten K_D erhalten:

$$\sigma_{K_D} = \sqrt{\frac{\left(K_D \cdot \frac{M}{V} + 1\right)^2}{I_v^2} \cdot \frac{V^2}{M^2} \cdot (I_v + 2I_0) + \frac{\left(K_D \cdot \frac{M}{V} + 1\right)^4}{I_v^2} \cdot \frac{V^2}{M} \cdot \left(\frac{I_v}{K_D \cdot \frac{M}{V} + 1} + 2I_0\right) + K_D^2 \cdot \frac{F_V^2 + F_M^2}{10.000}} \quad 3.9.$$

Daraus kann der prozentuelle Standardfehler F_{K_D} berechnet werden:

$$F_{K_D} = \frac{\sigma_{K_D}}{K_D} \cdot 100 \quad 3.10.$$

Analog wurde die Fehlerrechnung für die prozentuellen Uranrückhaltungen R durchgeführt. Mit

$$R = \frac{I_V - I_N}{I_V} \cdot 100 \quad 2.3.$$

erhält man nach Einsetzen in Gleichung 3.1. unter Berücksichtigung der Gleichungen 3.3. und 3.4. die Standardabweichung der Rückhaltung σ_R :

$$\sigma_R = 100 \cdot \sqrt{\frac{I_n^2}{I_V^4} \cdot (I_V + 2I_0) + \frac{1}{I_V^2} \cdot (I_n + 2I_0)} \quad 3.11.$$

und nach Einsetzen von

$$I_n = \left(1 - \frac{R}{100}\right) \cdot I_V \quad 3.12.$$

in Gleichung 3.11. wird wieder die Standardabweichung als Funktion der Rückhaltung R erhalten:

$$\sigma_R = 100 \cdot \sqrt{\frac{\left(1 - \frac{R}{100}\right)^2}{I_V^2} \cdot (I_V + 2I_0) + \frac{1}{I_V^2} \cdot \left[\left(1 - \frac{R}{100}\right) \cdot I_V + 2I_0\right]} \quad 3.13.$$

Analog zu Gleichung 3.10. lautet auch hier der prozentuelle Fehler F_R :

$$F_R = \frac{\sigma_R}{R} \cdot 100 \quad 3.14.$$

Die Abbildungen 4 und 5 geben die prozentuellen Standardabweichungen als Funktion der durch Flüssigszintillationszählung ermittelten Verteilungskoeffizienten bzw. Uranrückhaltungen wieder. Hierbei wurden repräsentativ für die Impulszahlen der Ausgangslösung I_V bzw. des Untergrundes I_0 120.000 bzw. 550, entsprechend einer 60-minütigen Messung

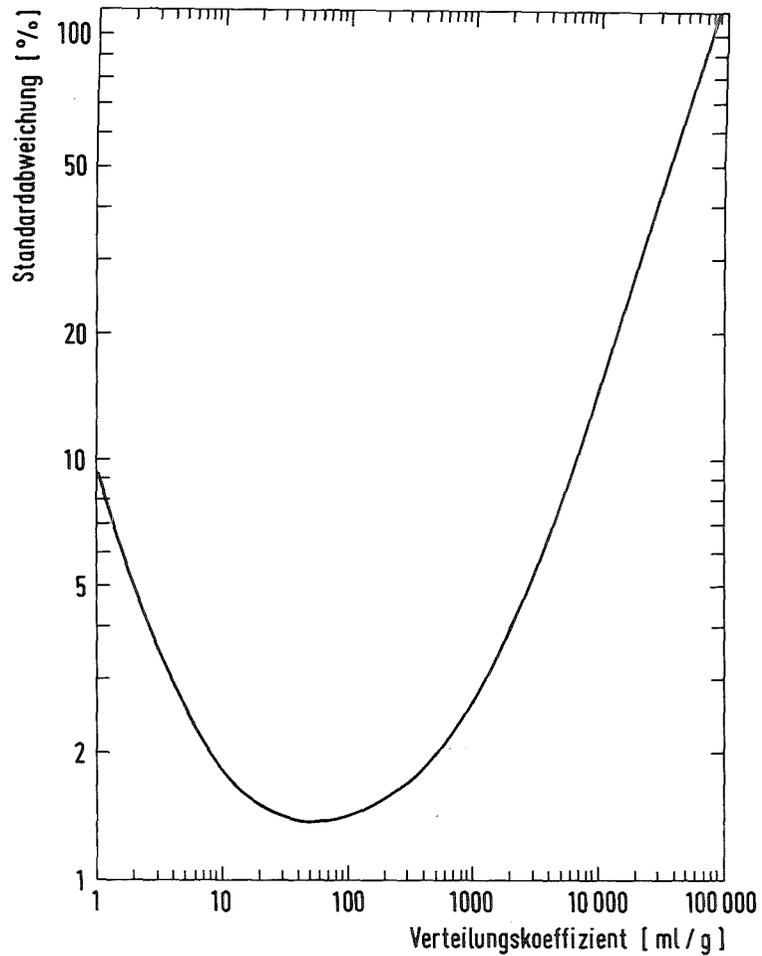


Abbildung 4: Standardfehler in Abhängigkeit vom Verteilungskoeffizienten bei den statischen Austauschversuchen mit Natururan

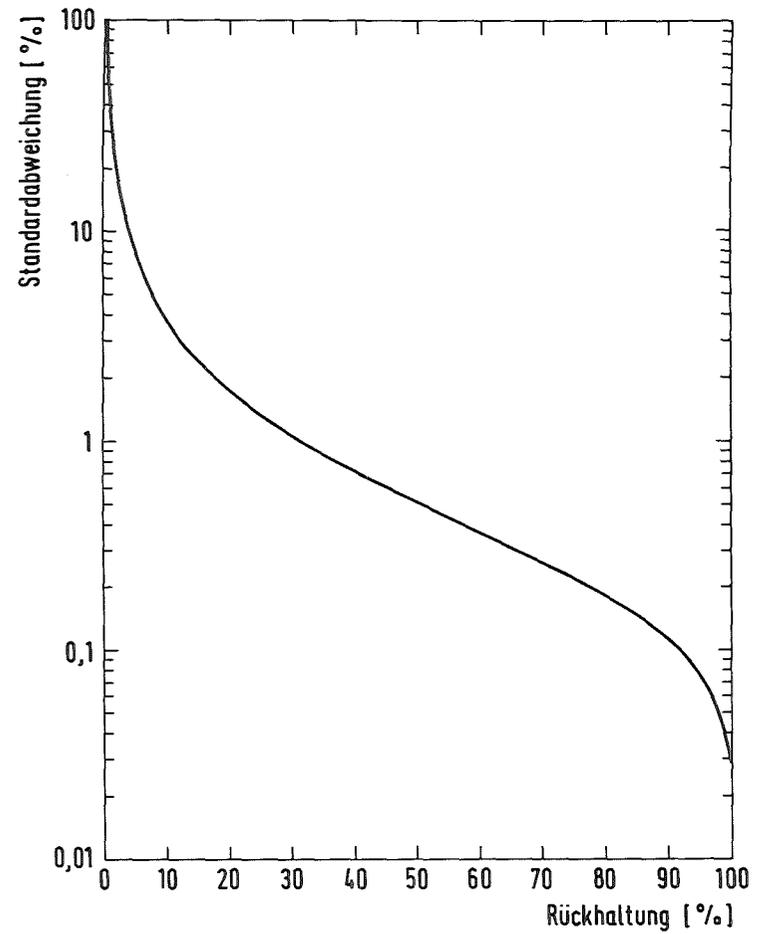


Abbildung 5: Standardfehler in Abhängigkeit von der Uranrückhaltung bei den statischen Austauschversuchen mit Natururan

am Flüssigszintillationszähler in die Berechnung eingebracht. Die Fehler für die Volumenmessung und Harzeinwaage wurden mit 1% bzw. 0,5% ermittelt. Wie aus den Abbildungen ersichtlich wird der Fehler bei hohen Verteilungskoeffizienten und geringen Rückhaltungen sehr groß.

Um die Zählraten bzw. das Peak : Untergrundverhältnis bei der Flüssigszintillationszählung zu erhöhen und so den statistischen Fehler zu vermindern, wurden einige Experimente mit hoch angereichertem Uran-235 durchgeführt.

Nicht berücksichtigt wird in dieser Fehlerbetrachtung der Einfluß eventueller Inhomogenitäten des Ionenaustauschers. Zu beachten ist auch der Umstand, daß in der Verteilungskurve der K_D -Werte der Wert für den häufigsten und mittleren Verteilungskoeffizient nicht übereinstimmt, d.h. insbesondere bei hohen K_D -Werten keine symmetrische Verteilung vorliegt. Die in den Abbildungen 4 und 5 enthaltenen errechneten Aussagen über Fehlergrößen stimmen jedoch mit den experimentellen Erfahrungen ausgezeichnet überein.

Bei der Bestimmung der Spaltproduktverteilungskoeffizienten am Anionenaustauscher AG 1 wurde der Fehler analog nach Gleichung 3.9. bzw. 3.10. bestimmt. Die zu den Meßwerten gehörigen Standardfehler sind im Tabellenanhang angeführt.

Die Fehler in den dynamischen Experimenten entsprachen erfahrungsgemäß in ihren Größenordnungen den oben angegebenen. Ihre mathematische Behandlung erscheint jedoch schwierig, da hier unter anderem auch schwer quantifizierbare Faktoren, wie z. B. Kanalbildung in der Säule, Schwankungen in der Aufgabegeschwindigkeit (insbesondere durch Gasbildung in der Säule bedingt), etc., erheblichen Einfluß auf den jeweiligen Nukliddurchbruch haben können.

4. VERSUCHSERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.1. LÖSLICHKEIT DER URANYLPEROXOCARBONATOKOMPLEXE

Zur Ermittlung der Löslichkeit von Uran im wasserstoffperoxidhaltigen Carbonatmedium wurde festes Natriumuranylperoxocarbonat (Darstellung siehe Abschnitt 3.2.2.) mit Natriumcarbonatlösungen verschiedener Konzentrationen über sechs Stunden in 10ml-Polyethylenfläschchen geschüttelt und anschließend der Niederschlag abzentrifugiert. Mittels Flüssigszintillationszählung wurde die Urankonzentration in den überstehenden Lösungen bestimmt. In Abbildung 6 ist die Löslichkeit der Uranylperoxocarbonatkomplexe gegen die überschüssige Carbonatkonzentration aufgetragen. Auffallend ist die hohe Löslichkeit der Peroxocarbonatspezies von etwa 470g Uran/l bei Nichtvorhandensein von Carbonatüberschuß. Es sei bemerkt, daß keine relevante Änderung der Löslichkeit durch Anwesenheit von Wasserstoffperoxidüberschuß in Lösung festzustellen war. Zum Vergleich wird in Abbildung 6 auch die der Literatur entnommene Löslichkeitskurve für Natriumuranyltricarbonat gezeigt /47/.

4.2. STATISCHES AUSTAUSCHVERHALTEN DER URANYLPEROXOCARBONATOKOMPLEXE

Überraschenderweise zeigte sich, daß die Sorptionsgeschwindigkeit von Uranylperoxocarbonatokomplexen an Anionenaustauschern sehr gering ist. In der Folge sollte der Mechanismus dieser verlangsamten Kinetik aufgeklärt werden. Dazu wurden die Einflüsse der Uran-, Wasserstoffperoxid- und Carbonatkonzentration, des pH-Wertes, der Temperatur und Austauscherbeladung, sowie der Vorequilibration,

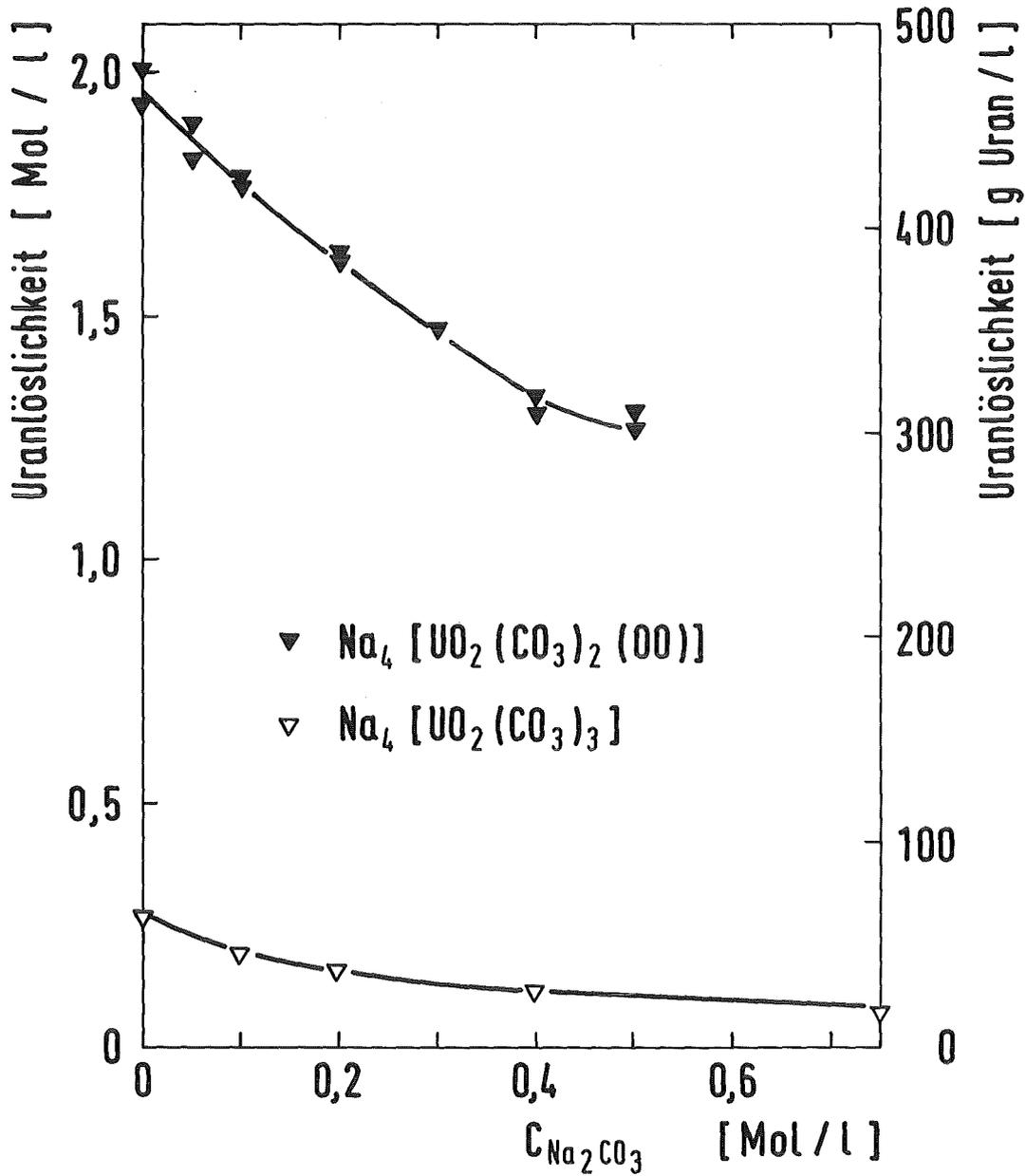


Abbildung 6: Löslichkeit von Natriumuranyltricarbonat und Natriumuranylperoxodicarbonat in Abhängigkeit vom Natriumcarbonatüberschuß

Vernetzung und Korngröße des verwendeten Austauschers AG 1 auf die Sorptionsgeschwindigkeit untersucht. Schließlich wurden auch die Verteilungskoeffizienten und Rückhaltekurven der Uranylperoxocarbonatspezies im Gleichgewichtszustand ermittelt und mit denen der Uranyltricarbonatkomplexe verglichen. In den Austauschexperimenten wurden weitestgehend folgende Bedingungen eingehalten:

Urankonzentration = 0,02 Mol/l

Molverhältnis Uran:Carbonat:Wasserstoffperoxid = 1 : 3 : 1

pH \approx 8,6

Austauscherbeladung = 100g Uran/kg Austauscher

Anionenaustauscher = AG 1X8, 50-100mesh, Chloridform

4.2.1. EINFLUSS VON PARAMETERVERÄNDERUNGEN IN DER WÄSSRIGEN PHASE AUF DIE SORPTIONSKINETIK

In ersten kinetischen Experimenten wurden die Konzentrationen von Uran, Carbonat und Wasserstoffperoxid sowie der pH-Wert in den Ausgangslösungen variiert.

Wie aus den Abbildungen 7 und 8 ersichtlich, sinkt die Sorptionsgeschwindigkeit der Uranylperoxocarbonatspezies am Austauscher AG 1X8 mit zunehmender Wasserstoffperoxidkonzentration drastisch. Aus dem teilweise stufenförmigen Verlauf der Sorptionskurven kann auf das Vorhandensein von mehreren, konkurrierenden geschwindigkeitsbestimmenden Faktoren für den Austausch in diesem System geschlossen werden. Interessant sind auch die im Gleichgewicht erreichten hohen Verteilungskoeffizienten $>100.000\text{ml/g}$ der Uranylperoxospezies bei Uran : Wasserstoffperoxidverhältnissen von 1 : 0,5 und 1 : 0,75 sowie die schnelle Sorption der Uranyltricarbonat am Austauscherharz.

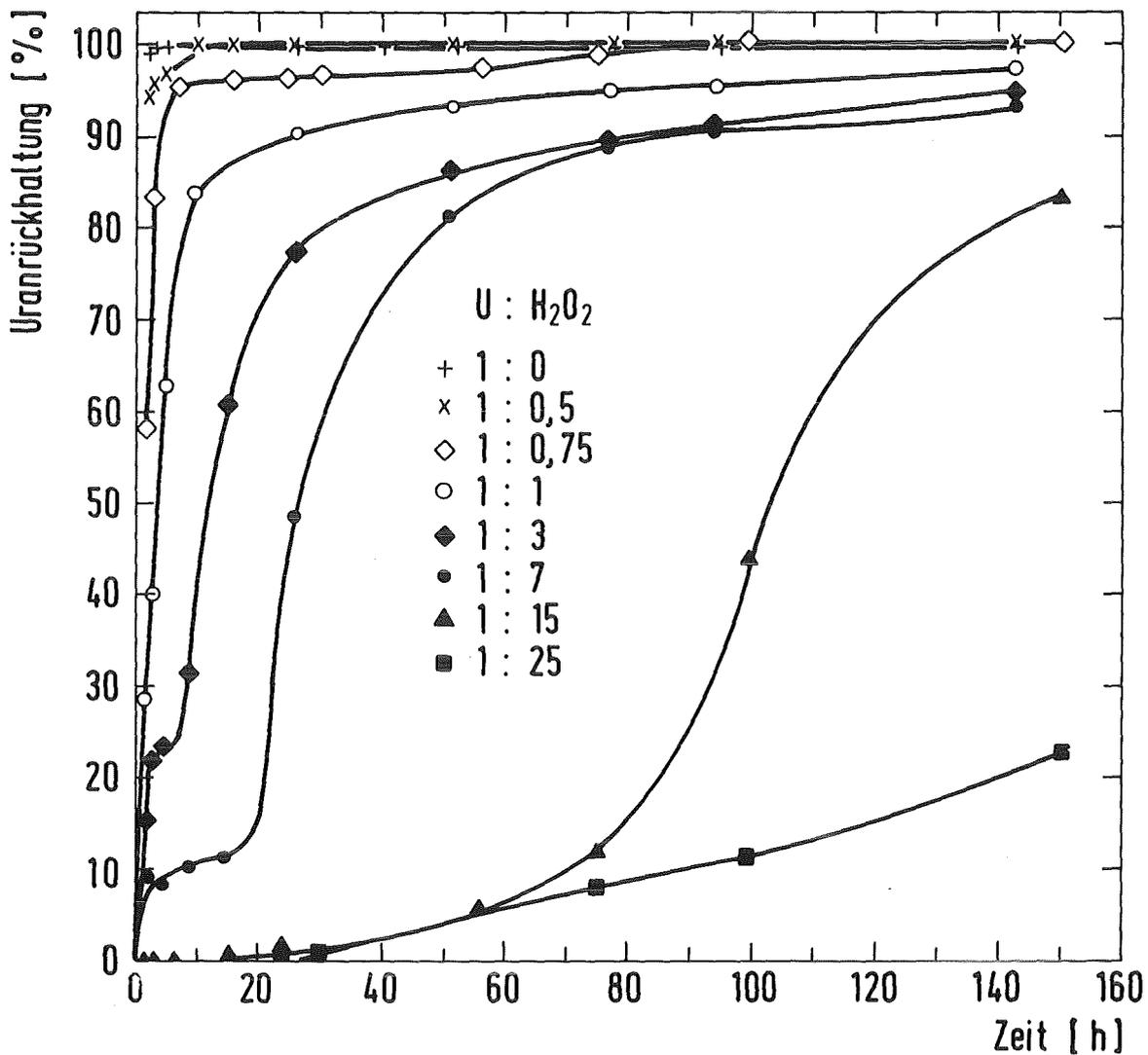


Abbildung 7: Abhängigkeit der Rückhaltung der Uranylperoxo-carbonatkomplexe an AG 1X8 von der Kontaktzeit der Aufgabelösung mit dem Austauscher bei verschiedenen molaren Uran : Wasserstoffperoxid-aufgabeverhältnissen
Urankonzentration = 0,02 Mol/l
Molverhältnis Uran : Carbonat = 1 : 3
pH ≈ 8,6
Austauscherbeladung = 100g Uran/kg Austauscher
Anionenaustauscher = AG 1X8, 50-100mesh,
Chloridform

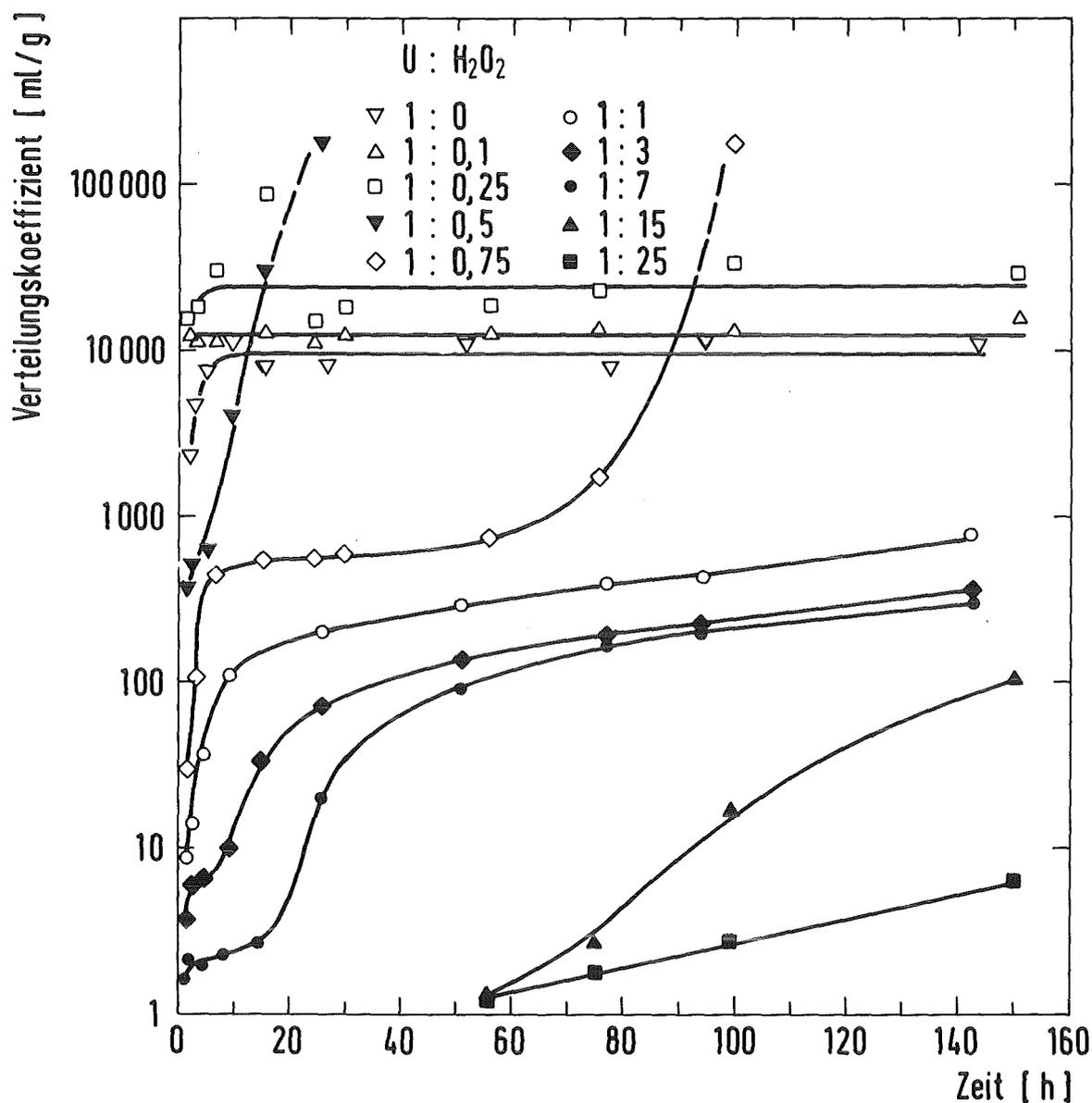


Abbildung 8: Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten der Uranylperoxocarbonatkomplexe an AG 1 von der Kontaktzeit der Aufgabelösung mit dem Austauscher bei verschiedenen molaren Uran : Wasserstoffperoxidverhältnissen

Urankonzentration = 0,02 Mol/l
Molverhältnis Uran : Carbonat = 1 : 3
pH ≈ 8,6
Austauscherbeladung = 100g Uran/kg Austauscher
Anionenaustauscher = AG 1X8, 50-100mesh,
Chloridform

Aus Abbildung 9 geht hervor, daß mit Vergrößerung der Urankonzentration in Lösung die Sorptionsgeschwindigkeit zunimmt, bzw. unter genannten Bedingungen die Gleichgewichtseinstellung bei einer Urankonzentration von 0,1 Mol/l im Gegensatz zu den verdünnteren Lösungen schnell vonstatten geht.

Der Einfluß der Carbonationen auf die Austauschgeschwindigkeit wird in den Abbildungen 10 und 11 wiedergegeben. Bei diesen Versuchen wurde der pH-Wert der Lösungen durch Verwendung von Ammoniumcarbonat konstant gehalten. Bei den Lösungen ohne Ammoniumcarbonatüberschuß wurde der erforderliche pH-Wert von 9,2 durch Zugabe von Natronlauge eingestellt; um die Unterschiede in der Uransorptionsgeschwindigkeit unter den einzelnen Bedingungen besser aufzeigen zu können, wurde hier ein Uran : Wasserstoffperoxidverhältnis von 1 : 15 konstant gehalten.

Wie aus Abbildung 10 zu entnehmen ist, nimmt die Uransorptionsgeschwindigkeit mit steigender Carbonatkonzentration in Lösung zu. Bei höheren Carbonatüberschüssen kommt es durch die Konkurrenz der Carbonationen um die funktionellen Gruppen am Austauscher zu einer Verminderung der Uranrückhaltung. Ebenfalls wird in Gegenwart höherer Carbonationenkonzentration die Peroxogruppe im Uranylkomplex partiell verdrängt und das Gleichgewicht zur Uranyltricarbonatospezies hin verschoben (siehe Abschnitt 2.1.2.). Das frei in Lösung befindliche Wasserstoffperoxid zersetzt sich langsam, wodurch der Anteil an Uranyltricarbonatokomplexen am Austauscher zunimmt. Aufgrund der niedrigeren Verteilungskoeffizienten des Tricarbonatokomplexes nimmt die Uranrückhaltung allmählich ab.

In Abbildung 11 sind die Verteilungskoeffizienten der Uranylperoxocarbonatokomplexe in Abhängigkeit vom Ammonium-

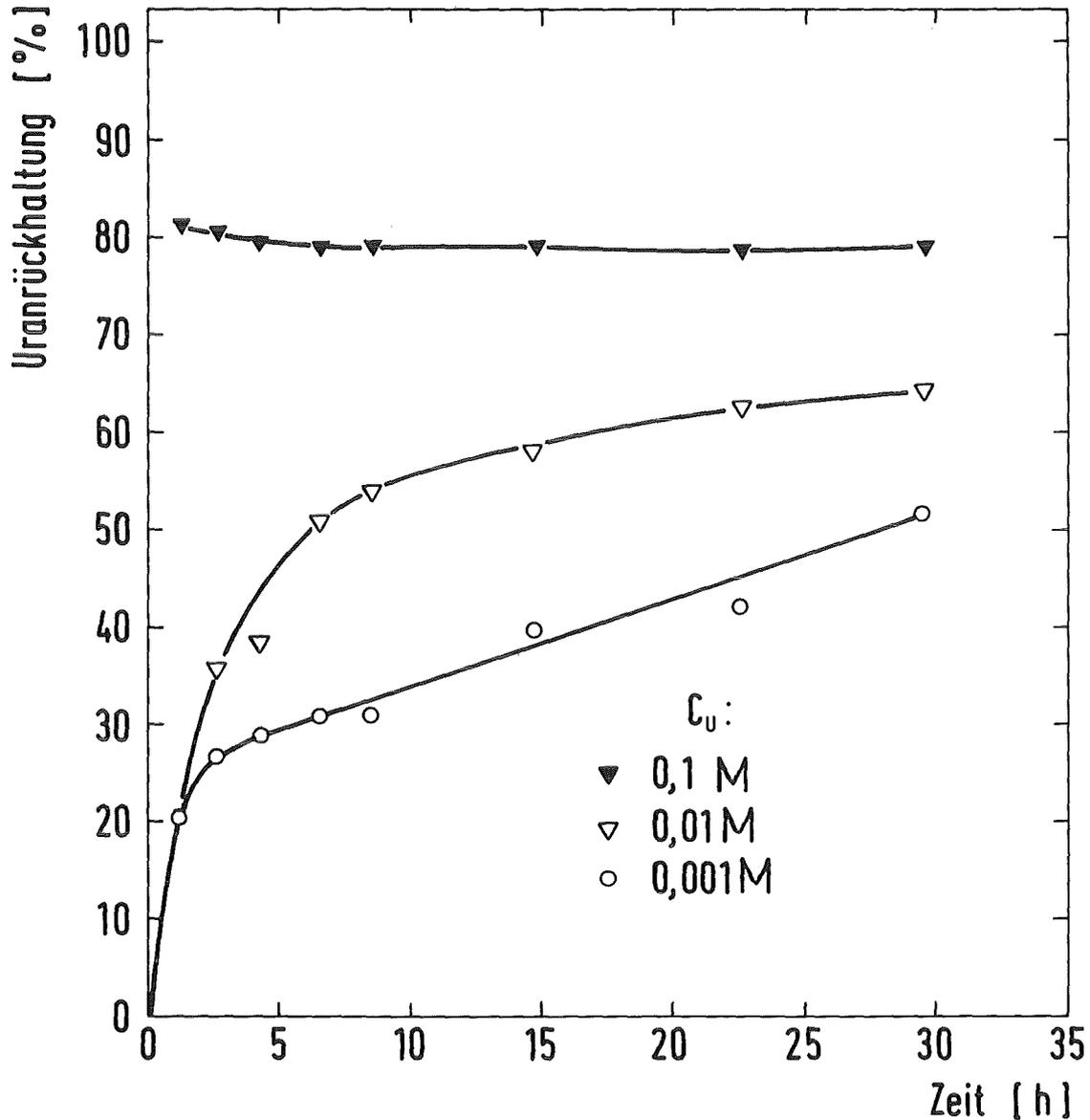


Abbildung 9: Rückhaltung der Uranylperoxocarbonatokomplexe an AG 1 in Abhängigkeit von der Kontaktzeit mit dem Austauscher bei verschiedenen Urankonzentrationen in der Aufgabelösung
Urankonzentrationen = 0,001, 0,01 und 0,1 Mol/l
Molverhältnis Uran : Carbonat : Wasserstoffperoxid =
= 1 : 3 : 1
Austauscherbeladung = 100g Uran/kg Austauscher
Anionenaustauscher = AG 1X8, 50-100mesh,
Chloridform

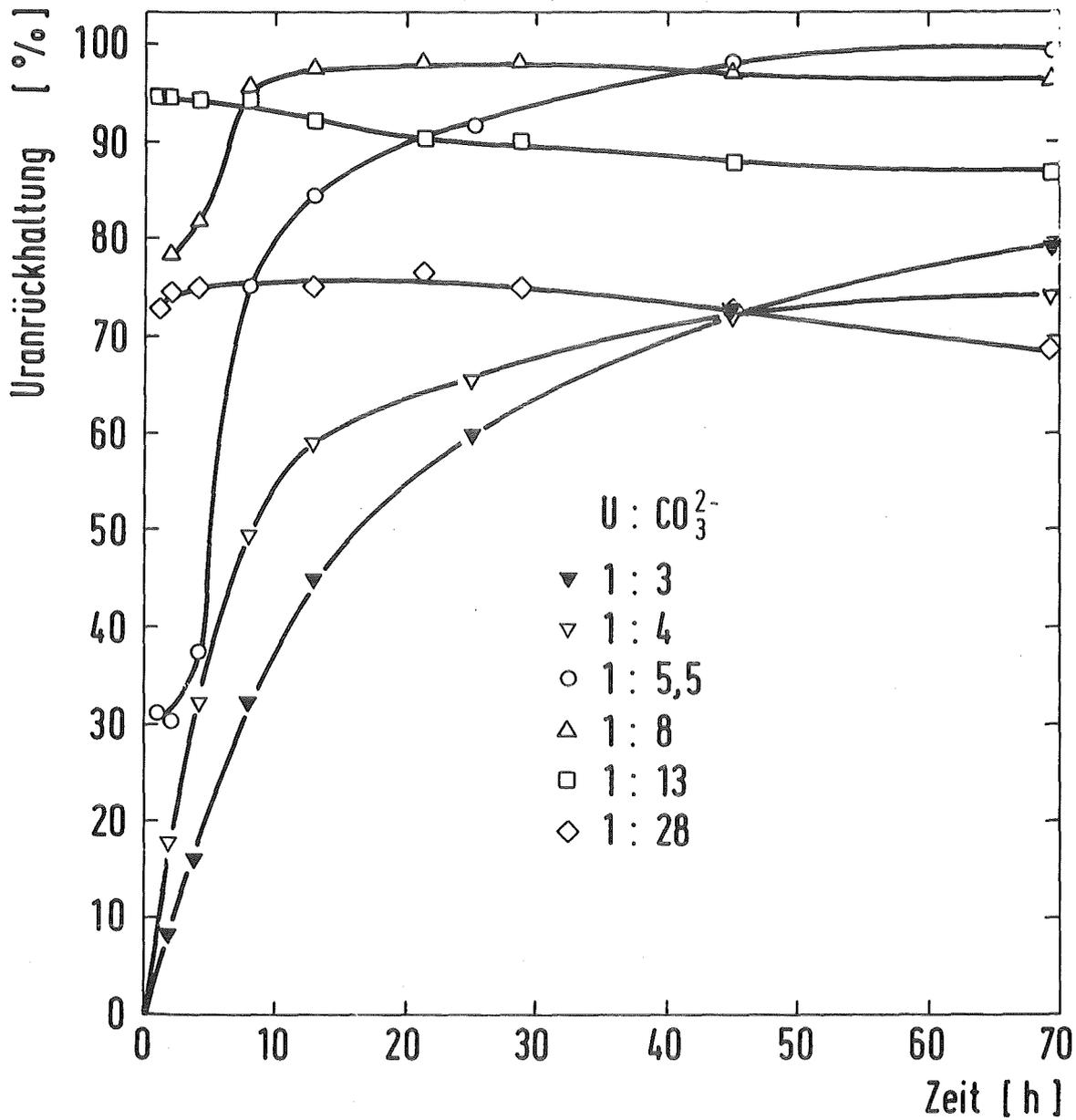


Abbildung 10: Rückhaltung der Uranylperoxocarbonatkomplexe an AG 1 in Abhängigkeit von der Kontaktzeit mit dem Austauscher bei verschiedenen molaren Uran : Carbonatverhältnissen in der Aufgabelösung
 Urankonzentration = 0,02 Mol/l
 Molverhältnis Uran : Wasserstoffperoxid = 1 : 15
 pH = 9,2
 Austauscherbeladung = 100g Uran/kg Austauscher
 Anionenaustauscher = AG 1X8, 50-100mesh,
 Chloridform

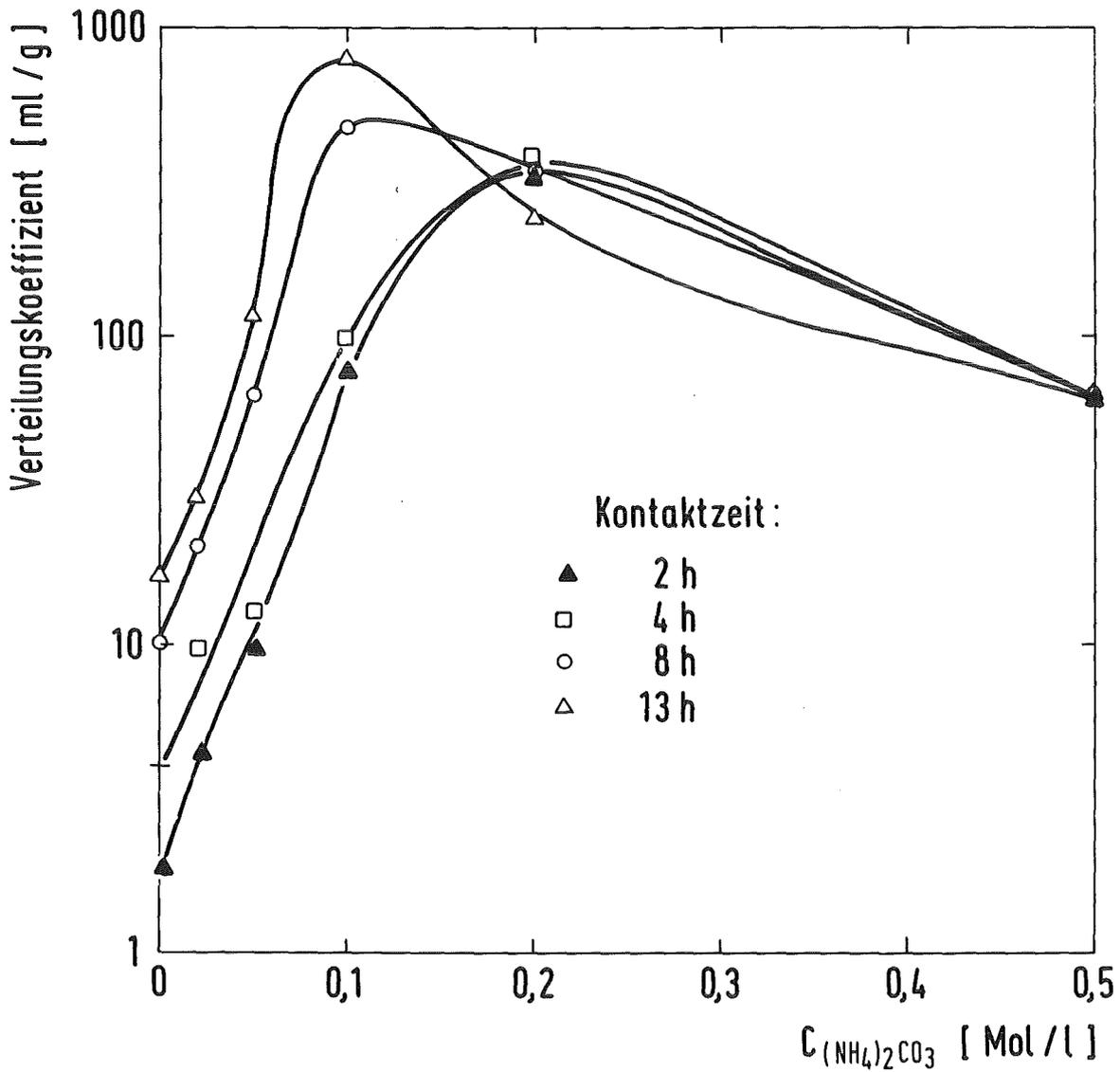


Abbildung 11: Verteilungskoeffizienten der Uranylperoxo-carbonatkomplexe an AG 1 in Abhängigkeit von der Carbonatkonzentration bei verschiedenen Kontaktzeiten der Aufgabelösung mit dem Austauscher
Urankonzentration = 0,02 Mol/l
Molverhältnis Uran : Wasserstoffperoxid = 1 : 15
pH = 9,2
Austauscherbeladung = 100g Uran/kg Austauscher
Anionenaustauscher = AG 1X8, 50-100mesh,
Chloridform

carbonatüberschuß bei verschiedenen Gleichgewichtseinstellungszeiten dargestellt. Der starke Abfall der Verteilungskoeffizienten bei geringen Carbonatüberschüssen ist durch die unter diesen Bedingungen verlangsamte Reaktionskinetik verursacht, während der Abfall der Verteilungskoeffizienten bei hohen Carbonatüberschüssen auf die Verdrängung der Uranspezies vom Austauscher zurückzuführen ist.

Die pH-Abhängigkeit der Austauschkinetik an AG 1 wird in Abbildung 12 wiedergegeben. Die pH-Einstellung erfolgte durch Zugabe von Natronlauge bzw. Salpetersäure zur 0,02M $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ /0,02M H_2O_2 -Ausgangslösung. Aus der Abbildung ist zu entnehmen, daß die Sorptionsgeschwindigkeit der Uranylperoxocarbonatkomplexe mit steigenden pH-Werten zunimmt.

4.2.2. EINFLUSS VON PARAMETERVERÄNDERUNGEN IN DER FESTEN PHASE AUF DIE SORPTIONSKINETIK

In diesen Experimenten wurde der Einfluß verschiedener Parameter des Anionenaustauschers, wie Vernetzung, Korngröße und Vorequilibration, auf die Sorptionskinetik der Uranylperoxocarbonatkomplexe untersucht.

In Abbildung 13 ist die Uranrückhaltung der Uranylperoxospezies an AG 1 in Abhängigkeit von der Kontaktzeit bei den Austauschervernetzungsgraden X2, X4 und X8 aufgetragen. Die untersuchten Vernetzungen entsprechen einem Anteil an Divinylbenzol an der Polymermatrix von 2%, 4% und 8%. Es ist ersichtlich, daß die Sorption beim stärker vernetzten und somit "feinporigeren" AG 1X8 wesentlich langsamer vor sich geht als bei den geringer vernetzten Harztypen AG 1X4 und AG 1X2. Hieraus kann auf das Vorliegen einer voluminösen Komplexspezies am Austauscher und auf eine diffusionskontrollierte Kinetik unter

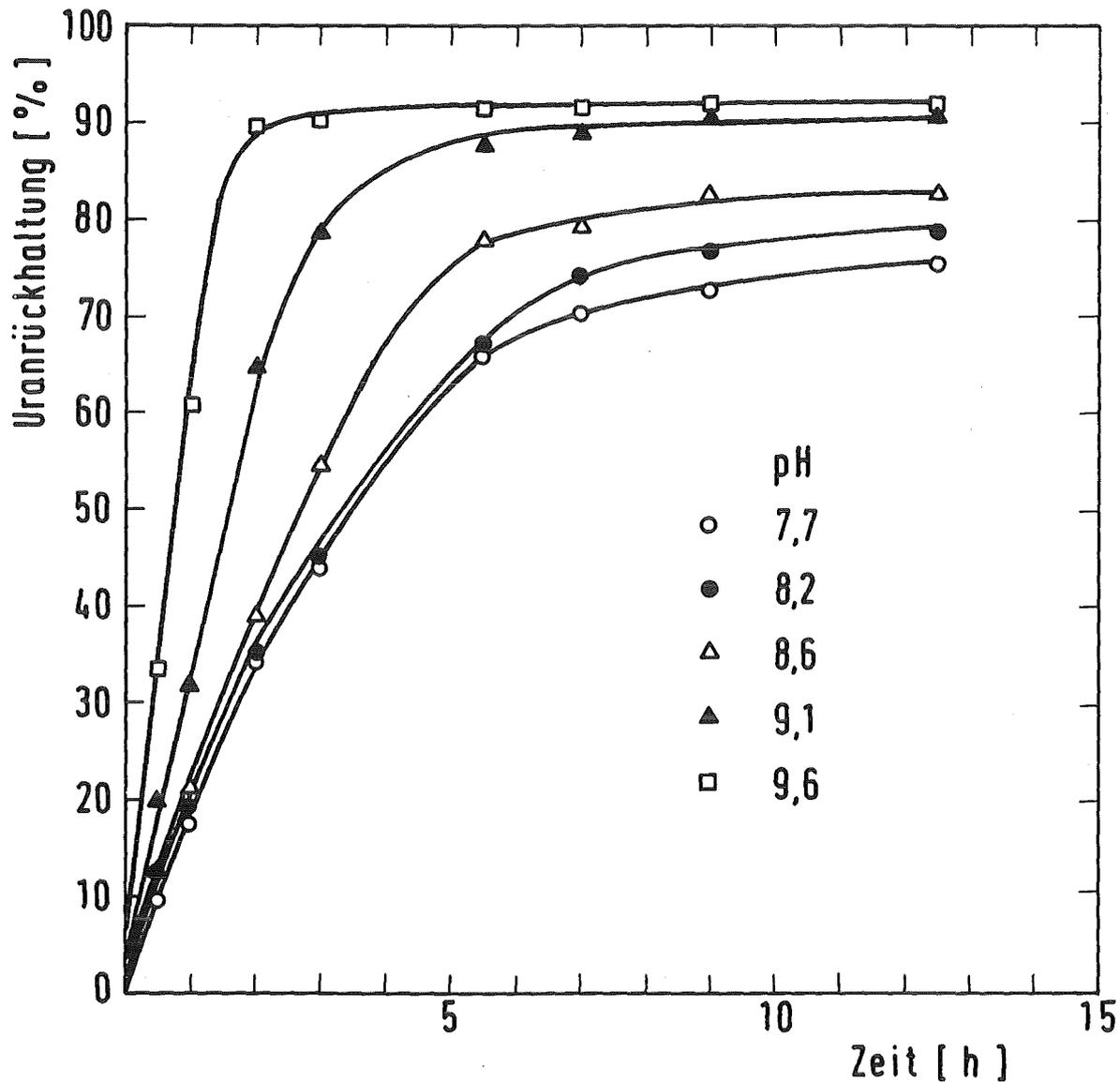


Abbildung 12: Abhängigkeit der Rückhaltung der Uranylperoxo-carbonatokomplexe an AG 1 von der Kontaktzeit der Aufgabelösung mit dem Austauscher bei verschiedenen pH-Werten der Ausgangslösungen
Urankonzentration = 0,02 Mol/l
Molverhältnis Uran : Carbonat : Wasserstoffperoxid = 1 : 3 : 1
pH-Einstellung mittels HNO_3 bzw. NaOH
Austauscherbeladung = 100g Uran/kg Austauscher
Anionenaustauscher = AG 1X8, 50-100mesh,
Chloridform

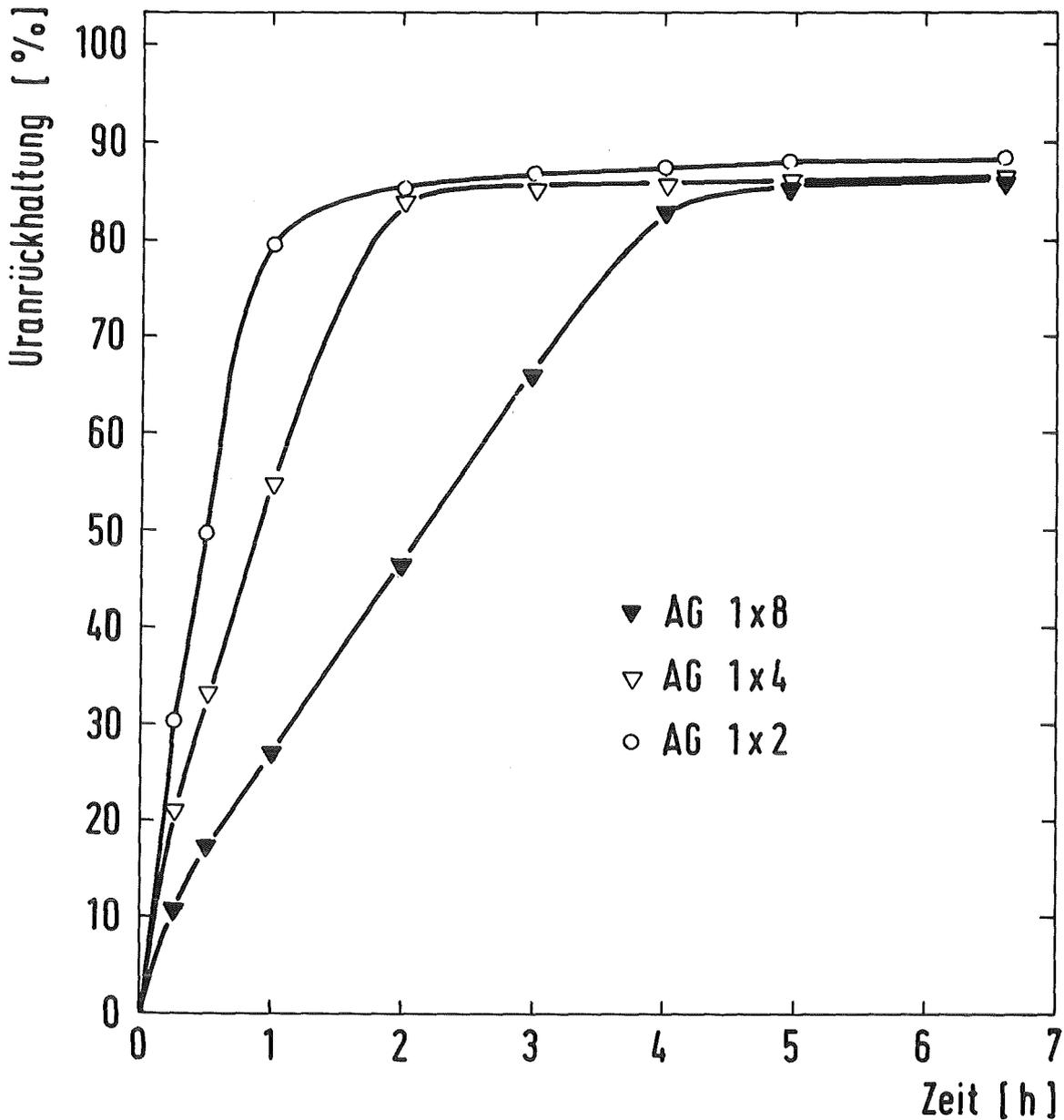


Abbildung 13: Rückhaltung der Uranylperoxocarbonatkomplexe an AG 1 in Abhängigkeit von der Kontaktzeit der Aufgabelösung mit dem Austauscher unter Variation des Vernetzungsgrades des Austauscherharzes
Urankonzentration = 0,02 Mol/l
Molverhältnis Uran : Carbonat : Wasserstoffperoxid = 1 : 3 : 1
pH \approx 8,6
Austauscherbeladung = 100g Uran/kg Austauscher
Anionenaustauscher = AG 1X8, AG 1X4 und AG 1X2, 50-100mesh, Chloridform

angegebenen Bedingungen am stark vernetzten Harz geschlossen werden.

Entsprechend sinkt, wie aus Abbildung 14 ersichtlich, wo die Rückhaltung der Uranylperoxocarbonatkomplexe an AG 1 in Abhängigkeit von der Kontaktzeit der flüssigen Phase mit dem Austauscher aufgetragen ist, die Sorptionsgeschwindigkeit der Uranylperoxospezies bei Vergrößerung der Austauscherkorngröße von 50-100mesh auf 20-50mesh.

Von großer Bedeutung für die Austauschkinetik ist auch die Vorequilibration der stationären Phase. Aus Abbildung 15 ist zu entnehmen, daß ein mit Natriumcarbonat bzw. mit Natronlauge vorequilibrierter Austauscher die Peroxocarbonate wesentlich schneller sorbiert als ein in Nitrat-, Sulfat- oder Chloridform vorliegendes Harz. Dieses ist darauf zurückzuführen, daß carbonat- oder hydroxylbeladene stationäre Phase beim Ionenaustausch Carbonat- bzw. Hydroxylionen freisetzt; durch den so entstehenden Carbonatüberschuß bzw. durch die Erhöhung des pH-Wertes wird die Sorption, wie schon in Abschnitt 4.2.1. beschrieben, beschleunigt. Überschüsse an Wasserstoffperoxid bewirken auch hier eine Verlangsamung der Sorptionskinetik, deren Ursache in Abschnitt 4.4. diskutiert wird. Liegt der Austauscher in Perchloratform vor, so werden aus Grund der hohen Affinität des Perchlorations zum Harz die Uranylkomplexe kaum aufgenommen.

4.2.3. EINFLUSS DER AUSTAUSCHERBELADUNG UND DER TEMPERATUR AUF DIE SORPTIONSKINETIK

Wie aus Abbildung 16, in der die Uransorptionskinetik bei verschiedenen Harzbeladungen aufgetragen ist, hervorgeht, steigt in den ersten Stunden die Sorptionsgeschwindigkeit mit niedrigerer Aufgabebeladung. Mit fortschreitender Kontaktzeit verlangsamt sich die Uranaufnahmegeschwindigkeit jedoch deutlicher

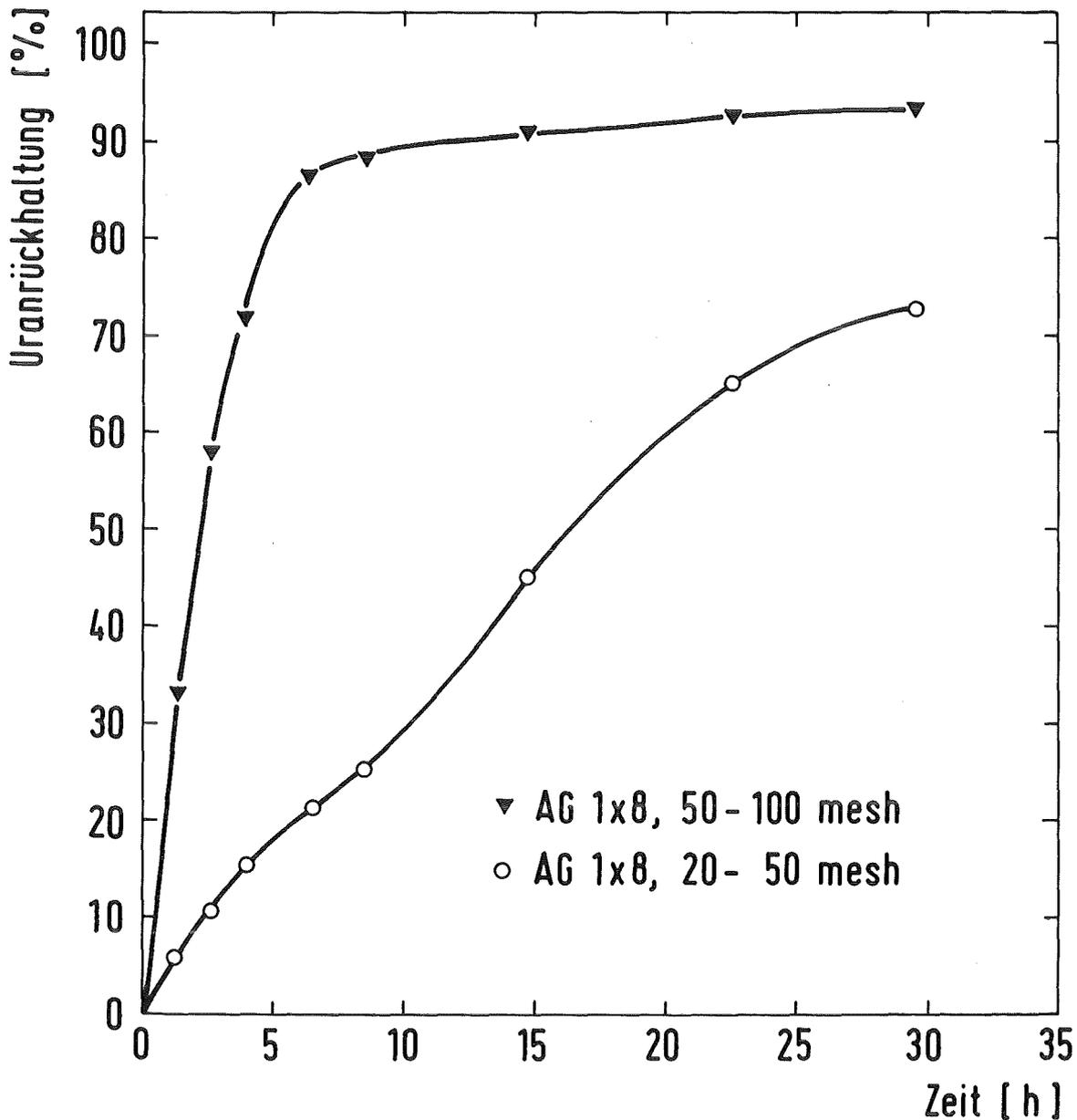


Abbildung 14: Rückhaltung der Uranylperoxocarbonatokomplexe an AG 1 in Abhängigkeit von der Kontaktzeit der Aufgabelösung mit dem Austauscher unter Variation der Austauscherkorngröße
Urankonzentration = 0,02 Mol/l
Molverhältnis Uran : Carbonat : Wasserstoffperoxid = 1 : 3 : 1
pH \approx 8,6
Austauscherbeladung = 100g Uran/kg Austauscher
Anionenaustauscher = AG 1X8, 50-100 und 20-50 mesh, Chloridform

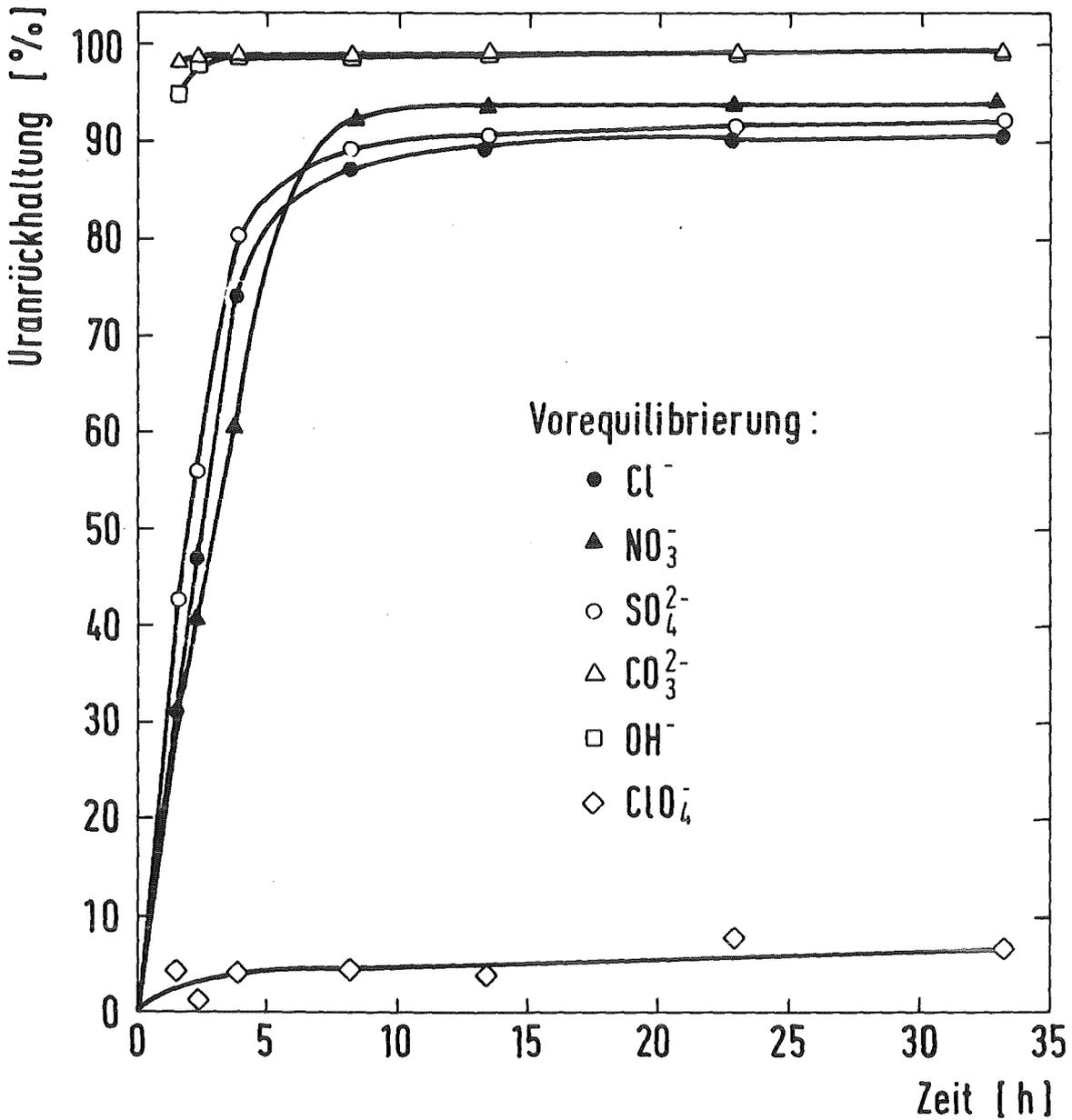


Abbildung 15: Abhängigkeit der Rückhaltung der Uranylperoxo-carbonatkomplexe an AG 1 von der Kontaktzeit der Aufgabelösung mit dem Austauscher bei verschiedener Vorequilibration des Austauscherharzes

Urankonzentration = 0,02 Mol/l

Molverhältnis Uran : Carbonat : Wasserstoffperoxid = 1 : 3 : 1

pH der Aufgabelösung = 8,6

Austauscherbeladung = 100g Uran/kg Austauscher

Anionenaustauscher = AG 1X8, 50-100mesh

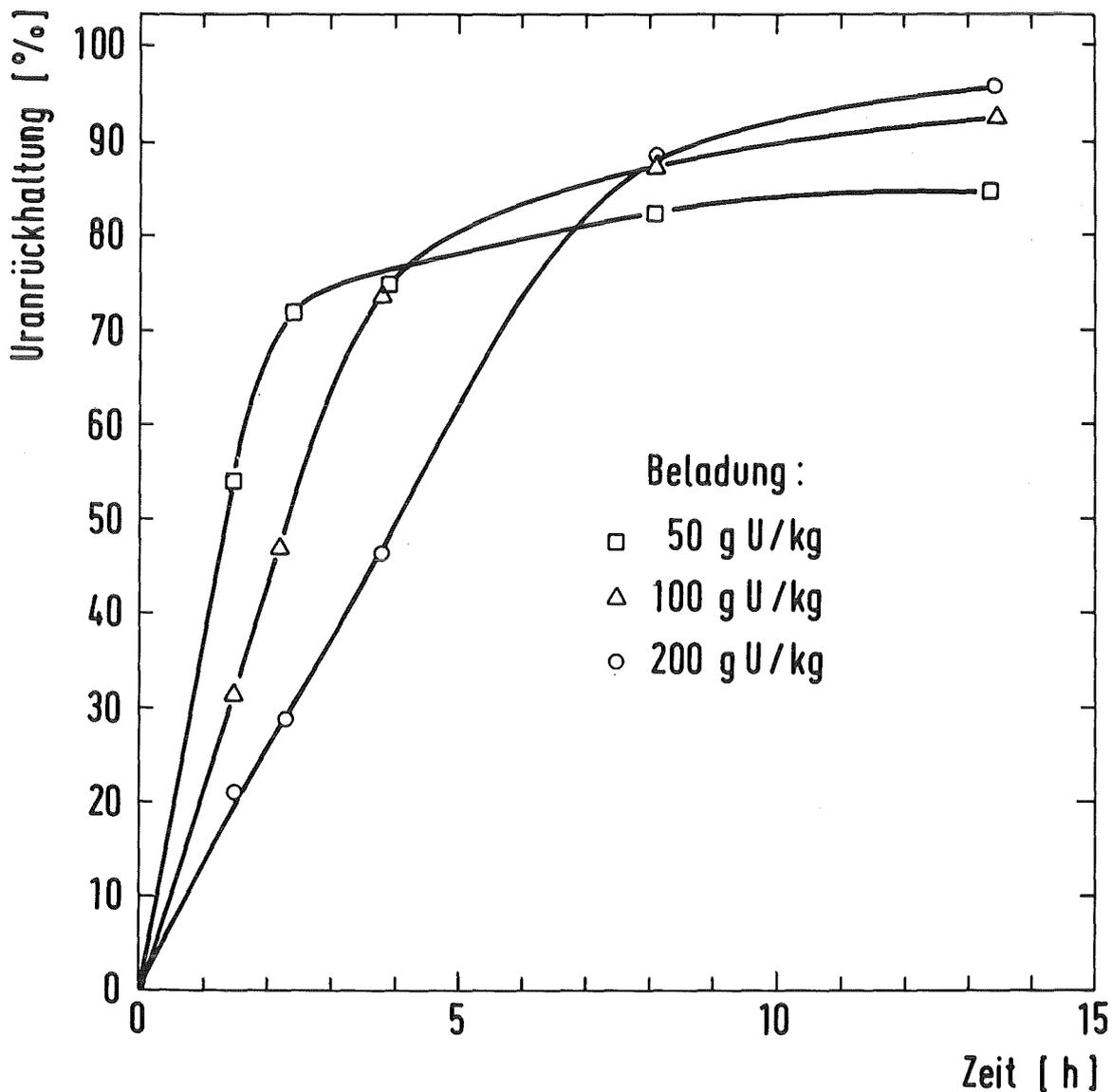


Abbildung 16: Rückhaltung der Uranylperoxocarbonatokomplexe an AG 1 in Abhängigkeit von der Kontaktzeit der Aufgabelösung mit dem Austauscher bei verschiedenen Uranbeladungen des Anionenaustauschers
Urankonzentration = 0,02 Mol/l
Molverhältnis Uran : Carbonat : Wasserstoffperoxid = 1 : 3 : 1
pH \approx 8,6
Austauscherbeladung = 50g/100g/200g Uran/kg Austauscherharz
Anionenaustauscher = AG 1X8, 50-100mesh Chloridform

als bei höheren Uranaufgabebeladungen. Die Ursache hierfür dürfte in der Wegnahme der im Komplex gebundenen Carbonationen durch den Austauscher liegen, was zu einer partiellen Entladung der Peroxospezies führt und deren schlechtere Sorption bedingt.

Eine Unterstützung dieser Erklärung gaben vergleichende Untersuchungen über die Sorptionsgeschwindigkeit der Uranylperoxocarbonatspezies bei vergleichbaren Bedingungen, jedoch mit Verwendung von mit Carbonat vorequilibriertem Austauscher, wo der Entzug komplexgebundener Carbonationen durch das Harz vermieden wird. Wie aus Abbildung 17 ersichtlich führt hier eine Verringerung der Aufgabebeladung, im Gegensatz zu den vorausgegangen Experimenten, zu keiner vorzeitigen Verlangsamung der Uransorptionskinetik. In diesen Ansätzen wurde das Uran : Wasserstoffperoxidverhältnis mit 1 : 1,5 konstant gehalten.

In weiteren statischen Versuchen wurde der Einfluß der Temperatur auf die Sorptionskinetik untersucht. In Abbildung 18 ist die prozentuelle Uranrückhaltung bei 0^o, 20^o und 40^oC gegen die Kontaktzeit aufgetragen. Aus den erzielten Daten geht hervor, daß eine Erhöhung der Austauschtemperatur besonders während der ersten Kontaktstunden eine deutliche Beschleunigung der Austauschkinetik bewirkt. Nach Sorption von etwa 85% der in der wässrigen Phase befindlichen Uranspezies tritt eine deutliche Verflachung der Sorptionskurven ein.

4.2.4. VERTEILUNGSKOEFFIZIENTEN UND DURCHBRUCHSKURVEN DER URANYLPEROXOCARBONATE AN AG 1 IM AUSTAUSCHGLEICHGEWICHT

In statischen Experimenten wurden die Verteilungskoeffizienten der Uranylperoxospezies an AG 1 bei einem Uran : Carbonataufgabeverhältnis von 1 : 3 nach einer Gleichgewichtseinstellungszeit von 10 Tagen in Abhängigkeit vom Uran : Wasserstoffperoxid-aufgabeverhältnis bei einer Beladung von 100g Uran/kg Aus-

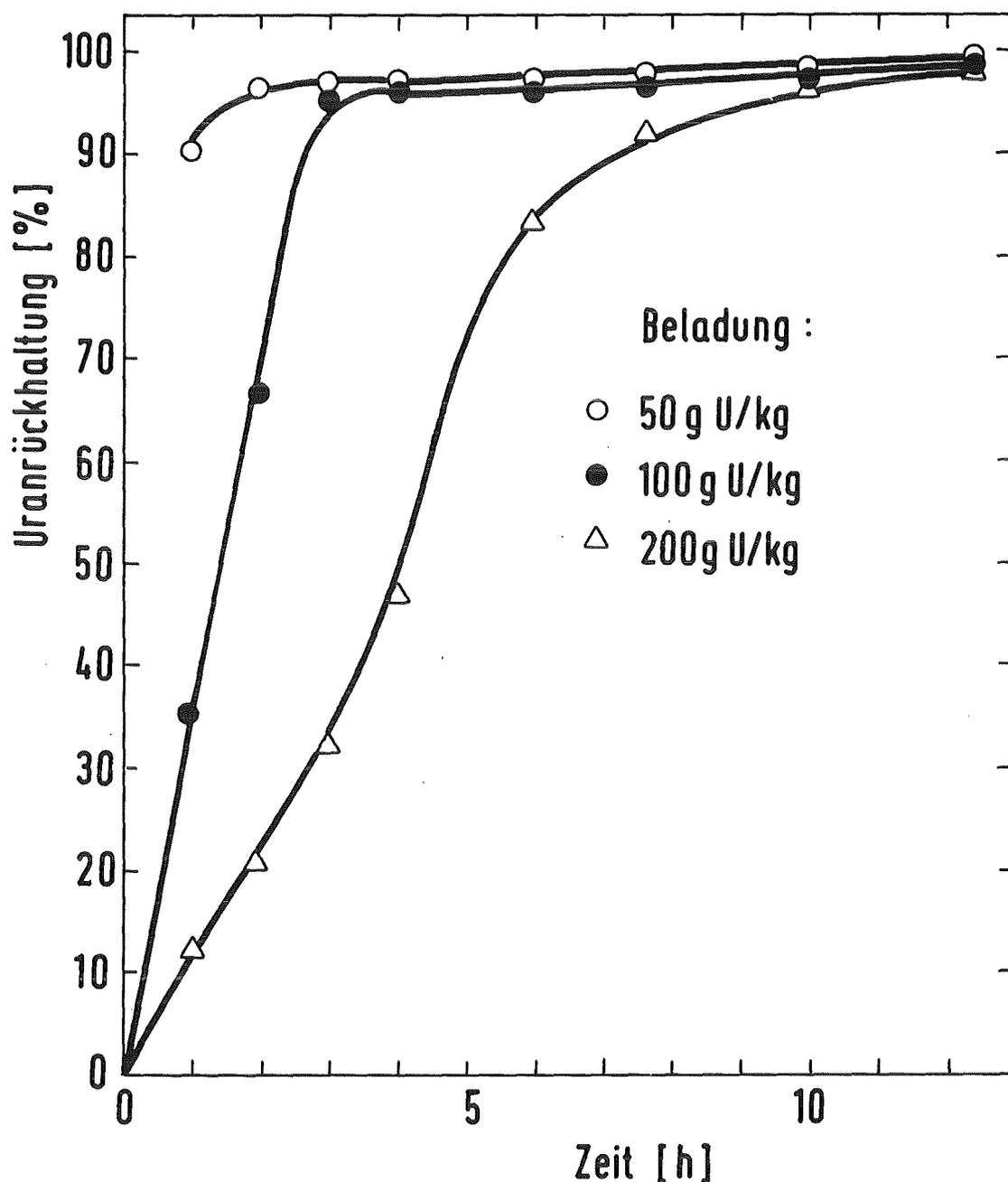


Abbildung 17: Rückhaltung der Uranylperoxocarbonatkomplexe an AG 1 in Abhängigkeit von der Kontaktzeit mit dem Austauscher bei verschiedenen Uranbeladungen des carbonatvorequibrierten Austauschers
Urankonzentration = 0,02 Mol/l
Molverhältnis Uran : Carbonat : Wasserstoffperoxid = 1 : 3 : 1,5
pH der Ausgangslösung = 8,6
Austauscherbeladung = 50g/100g/200g Uran/kg Austauscherharz
Anionenaustauscher = AG 1X8, 50-100mesh
Carbonatform

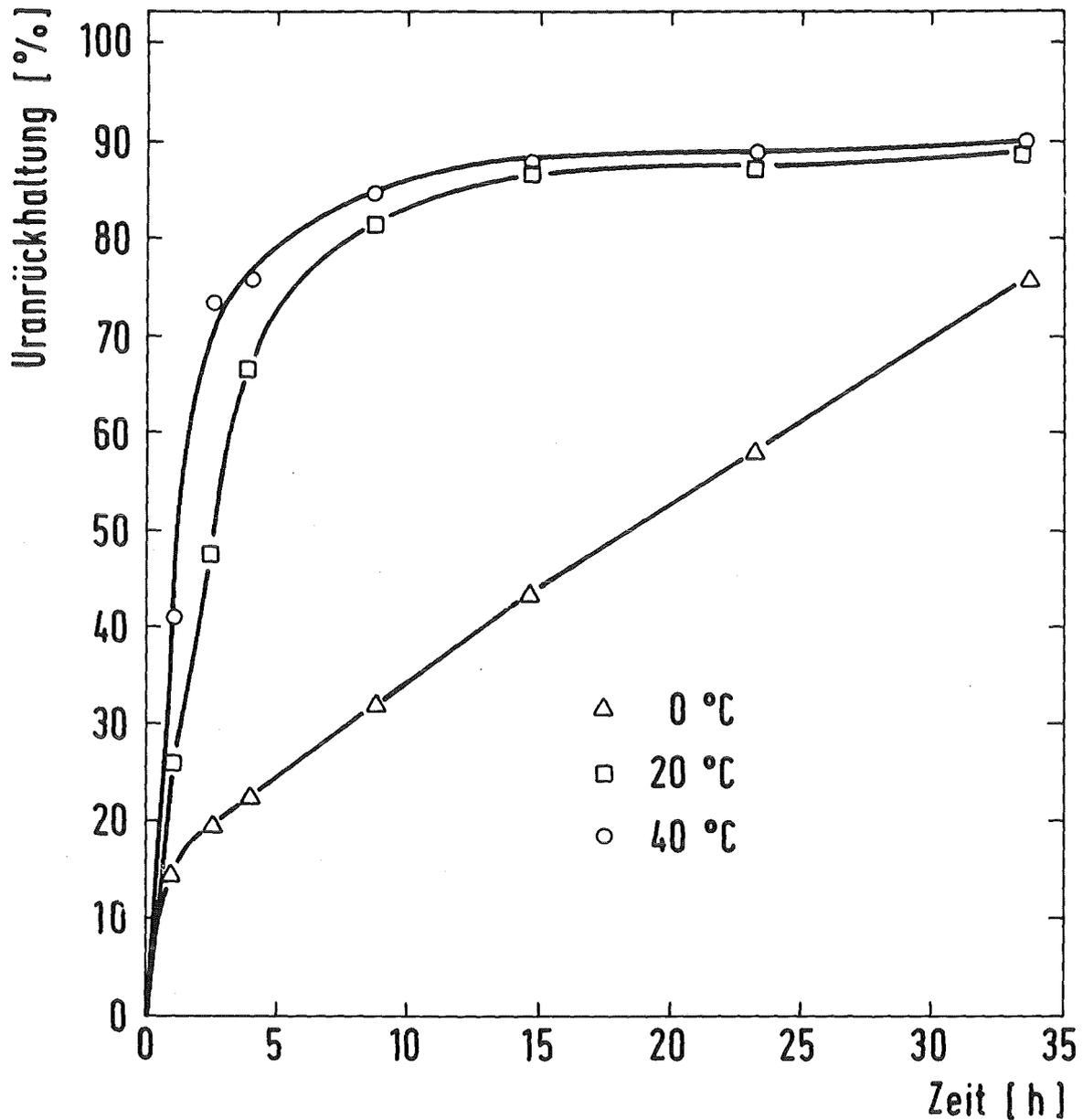


Abbildung 18: Abhängigkeit der Rückhaltung der Uranylperoxo-carbonatkomplexe an AG 1 von der Kontaktzeit der Aufgabelösung mit dem Austauscher bei 0°C, 20°C und 40°C

Urankonzentration = 0,02 Mol/l

Molverhältnis Uran : Carbonat : Wasserstoffperoxid = 1 : 3 : 1

pH ≈ 8,6

Austauscherbeladung = 100g Uran/ kg Austauscher

Anionenaustauscher = AG 1X8, 50-100mesh,

Chloridform

tauscher bestimmt. Die Urankonzentrationen vor und nach dem Austausch wurden mittels Flüssigszintillationszählung ermittelt. Um die Zählraten zu erhöhen und so den statistischen Fehler bei den zu erwartenden hohen Verteilungskoeffizienten zu verringern, wurde hoch angereichertes Uran-235 eingesetzt. In Abbildung 19 sind die Verteilungskoeffizienten der 0,02M Uranyltricarbonato- bzw. Peroxocarbonatkomplexe an AG 1X8 in Abhängigkeit vom Uran : Peroxidverhältnis in der Aufgabelösung aufgetragen. Die Standardabweichungen wurden hierbei nach Gleichung 3.7. in Abschnitt 3.6. ermittelt. Aus der Abbildung geht hervor, daß bei einem Uran : Wasserstoffperoxidverhältnis von 1 : 0,5 das Maximum der Verteilungskoeffizienten erreicht wird, was für einen am Austauscher gebundenen Komplex mit einem Uran : Peroxidverhältnis von 2 : 1 spricht. Das Absinken der Verteilungskoeffizienten bei höheren Uran : Wasserstoffperoxidverhältnissen dürfte wohl auf die partielle Bindung von Komplexen mit einem Uran : Peroxidverhältnis von 1 : 1 sowie auf noch nicht erfolgte Gleichgewichtseinstellung zurückzuführen sein.

In Abbildung 20 ist die Rückhaltung der Uranylcarbonato- und Uranylperoxocarbonatkomplexe gegen die Austauscherbeladung nach erfolgter Gleichgewichtseinstellung aufgetragen. Um die Aufnahmekinetik zu beschleunigen wurde der verwendete Austauscher AG 1X8 mit Carbonationen vorequilibriumiert. Die Gleichgewichtseinstellungszeit betrug sieben Tage. Wie aus der Abbildung ersichtlich, liegt die statische Durchbruchskapazität der Tricarbonatkomplexe bei etwa 140g Uran/kg Austauscher, während sie bei den Peroxokomplexen bei 180g Uran/kg Harz liegt. Auffallend ist, daß sich bei hohen Aufgabeladungen, d.h. großen Austauscher-nutzungsgraden, die Uranrückhaltung der Peroxocarbonat-spezies und des Uranyltricarbonats wieder nähert, was auf etwa gleich hohe spezifische Ladung bei beiden Komplexspezies schließen läßt.

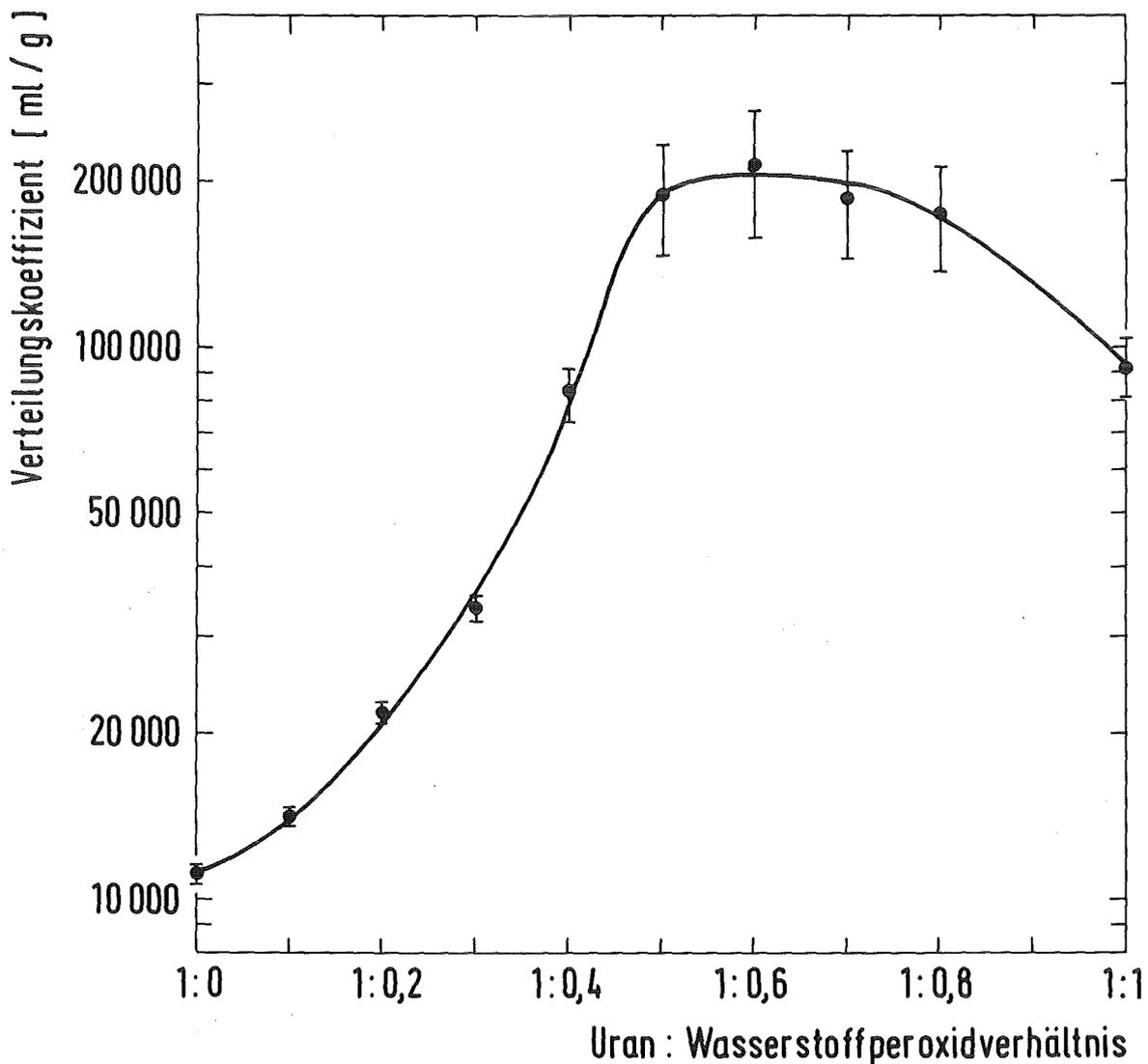


Abbildung 19: Verteilungskoeffizienten der Uranylcarbonato- bzw. Uranylperoxocarbonatokomplexe an AG 1 in Abhängigkeit vom Uran : Wasserstoffperoxidverhältnis nach Erreichen des Austauschgleichgewichtes

Urankonzentration = 0,02 Mol/l

Molverhältnis Uran : Carbonat = 1 : 3

Austauscherbeladung = 100g Uran/kg Austauscher

Kontaktzeit = 10 Tage

Anionenaustauscher = AG 1X8, 50-100mesh,

Chloridform

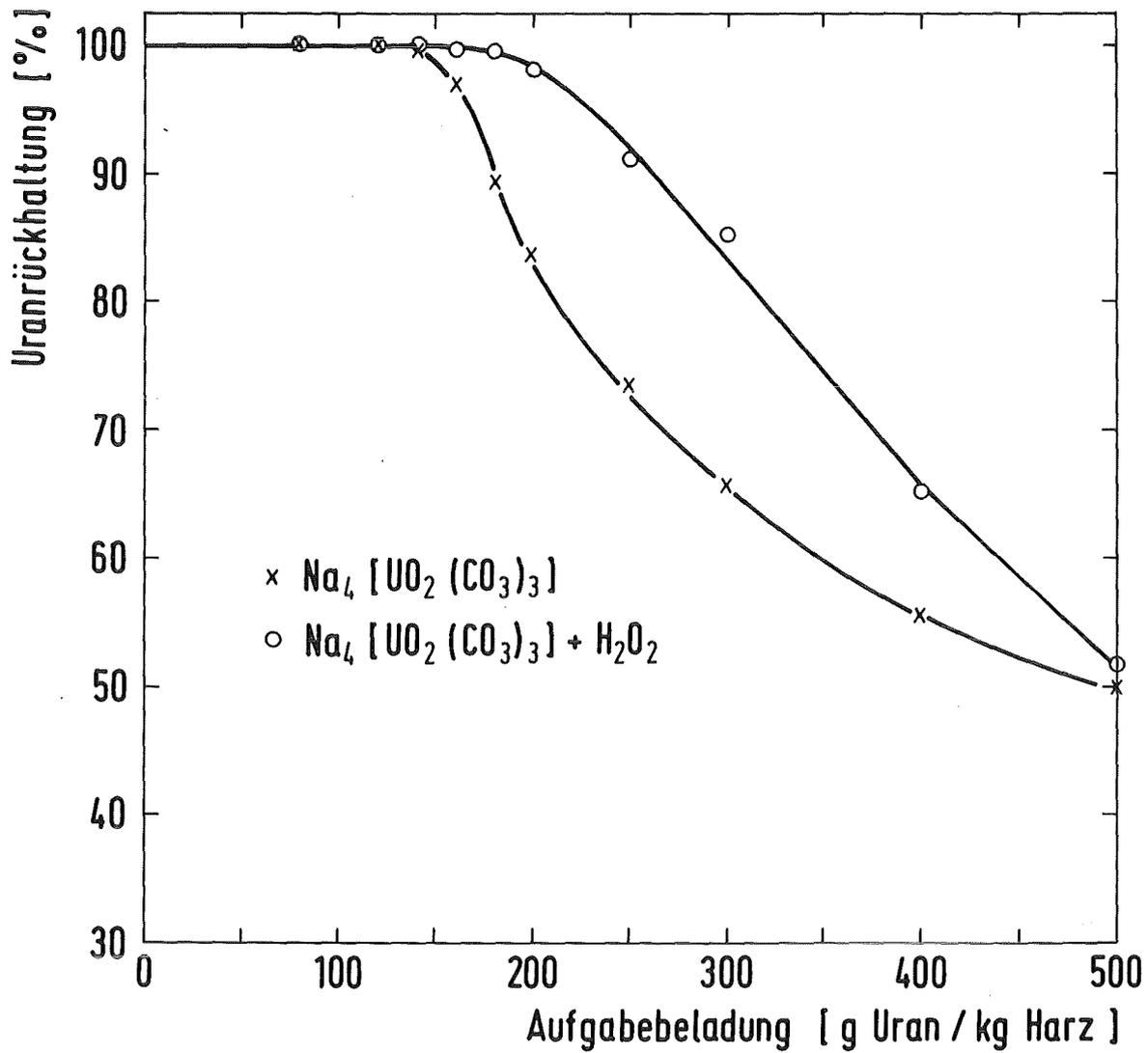


Abbildung 20: Statistisch ermittelte Rückhaltungen von Uranylcarbonato- und Uranylperoxocarbonatkomplexen an AG 1 in Abhängigkeit von der aufgegebenen Uranmenge
Urankonzentration = 0,02 Mol/l
Molverhältnis Uran : Carbonat : Wasserstoffperoxid = 1 : 3 : 0 bzw. 1 : 3 : 1
Kontaktzeit = 7 Tage
Anionenaustauscher = AG 1X8, 50-100mesh, Carbonatform

4.3. AUFKLÄRUNG DER AM AUSTAUSCHER FIXIERTEN KOMPLEXSPEZIES

Wie in den vorhergegangenen Abschnitten beschrieben, werden Uranylperoxocarbonatkomplexe nur extrem langsam am Anionenaustauscher AG 1 gebunden. Für die verzögerte Sorption scheinen hierbei verschiedene Faktoren ausschlaggebend: Einerseits spricht die starke Abhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit von der chemischen Umgebung und die beobachtbare leichte Sauerstofffreisetzung beim Austauschprozeß für eine Umbildungsreaktion der Uranylperoxocarbonate am Austauscher; - andererseits liegt, wie aus der unverkennbaren Abhängigkeit der Sorptionskinetik vom Vernetzungsgrad der stationären Phase hervorgeht, offensichtlich ein wesentlich voluminöseres Molekül vor, als es der monomere Uranyltricarbonatkomplex darstellt. Auffallend sind auch die im Austauschgleichgewicht erreichten Erhöhungen der Verteilungskoeffizienten der Uranylperoxospezies gegenüber denen der Uranyltricarbonatkomplexe am Anionenaustauscher. Diese Tatsachen widerlegen die Annahme, daß die monomeren Uranylperoxocarbonatkomplexe am Austauscher als solche zurückgehalten werden. Diese müßten auf Grund der geringeren Ionenladung niedrigere statt höhere Verteilungskoeffizienten am Anionenaustauscher aufweisen. Ein weiteres Indiz für eine Umbildungsreaktion an der stationären Phase sind die in Abschnitt 4.3. festgestellten maximalen Verteilungskoeffizienten bei einem Uran : Peroxidverhältnis von 2 : 1, wodurch, übereinstimmend mit den oben erwähnten Beobachtungen auf eine am Harz fixierte dimere Spezies mit einem Uran : Peroxidverhältnis von 2 : 1 geschlossen werden kann. Zur Überprüfung der hier gemachten Annahmen wurden in anschließend durchgeführten Experimenten die stöchiometrischen Koeffizienten der am Anionenaustauscher fixierten Uranylcarbonato- und Uranylperoxocarbonatkomplexe bestimmt.

4.3.1. NACHWEIS DER URANYLGRUPPE IN DEN PEROXOCARBONATO-KOMPLEXEN DES URANS

Aufgrund der drastischen Änderung der UV/Vis-Spektren der Uranylperoxocarbonatokomplexe gegenüber denen der Uranyltricarbonatspezies wurden in einer neueren Arbeit Zweifel an der Existenz der Uranylgruppe in den Peroxocarbonatokomplexen geäußert /48/. Diese konnten im Rahmen dieser Arbeit durch spektroskopische Untersuchungen im infraroten und visuellen Bereich sowie durch Laser-Raman-Spektroskopie beseitigt werden.

In den Abbildungen 21 und 22 sind die Absorptionsspektren der Uranylcarbonato- und Uranylperoxocarbonatokomplexe im UV/Vis-Bereich wiedergegeben. Zwar ändert sich das Spektrum der Peroxocarbonatspezies gegenüber der Carbonatform sehr stark, doch könnten die Absorptionsschultern zwischen 400 und 470nm aufgrund ihrer Lage und Extinktion durchaus der Uranylgruppe zugeordnet werden /49/.

Die Infrarotspektren der Uranylcarbonato- bzw. Peroxocarbonatokomplexe sind in den Abbildungen 23 und 24 aufgeführt. Sowohl die Carbonato- als auch die Peroxocarbonatform des Urans zeigt in den Spektren eine der assymetrischen Streckschwingung der Uranylgruppe zuzuzählende Bande bei etwa 850cm^{-1} . Die Zuordnung der jeweiligen Banden ist aus Tabelle 2 ersichtlich. Die in Abbildung 24 neu auftretende Bande bei 420cm^{-1} konnte jedoch nicht zugeordnet werden.

In den Abbildungen 25 und 26 sind die Laser-Raman-Spektren wässriger Uranylcarbonato- bzw. Uranylperoxocarbonatolösungen enthalten. Auch hier tritt sowohl bei den Carbonato- als auch bei den Peroxocarbonatokomplexen der der symmetrischen Uranylstreckschwingung entsprechende Peak bei ca. 810cm^{-1} auf. Die Peakzuordnungen dieser Spektren können ebenfalls aus Tabelle 2 entnommen werden.

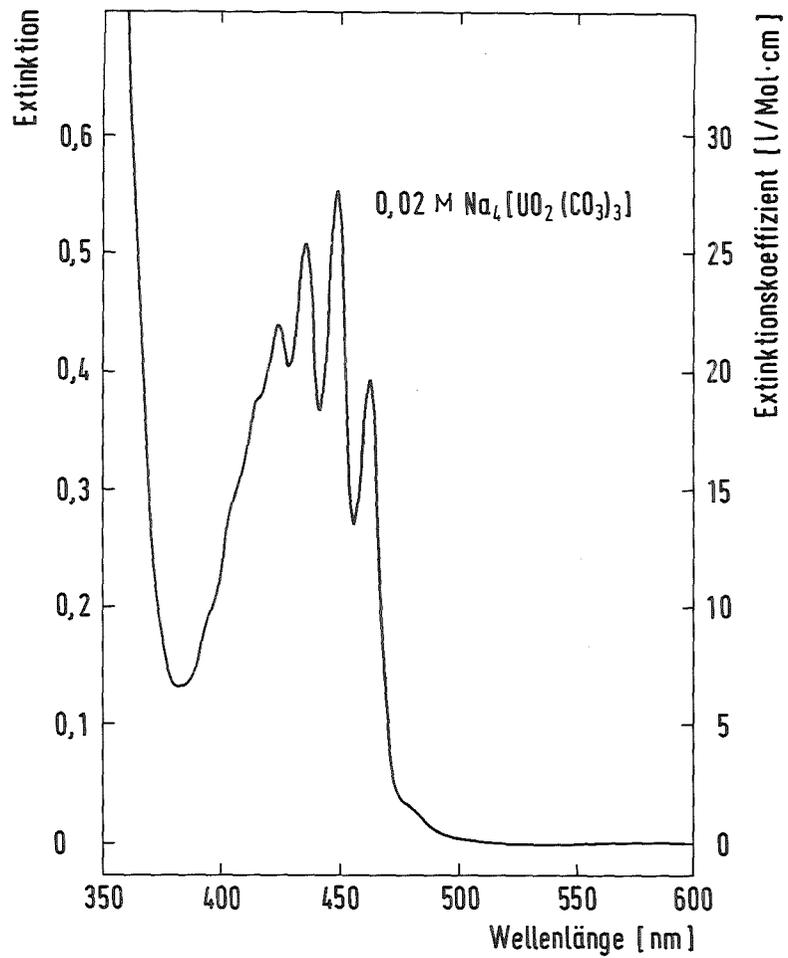


Abbildung 21: UV-Vis-Spektrum von Natrium-uranyltricarbonat

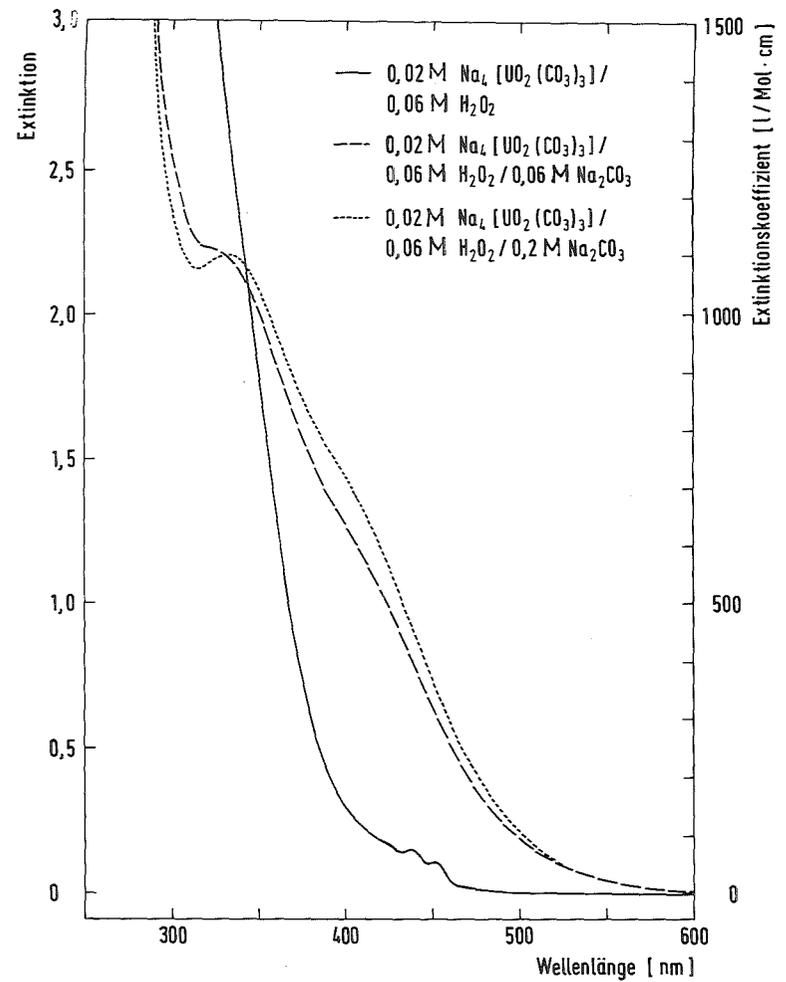


Abbildung 22: UV-Vis-Spektrum der Uranyl-peroxocarbonatkomplexe

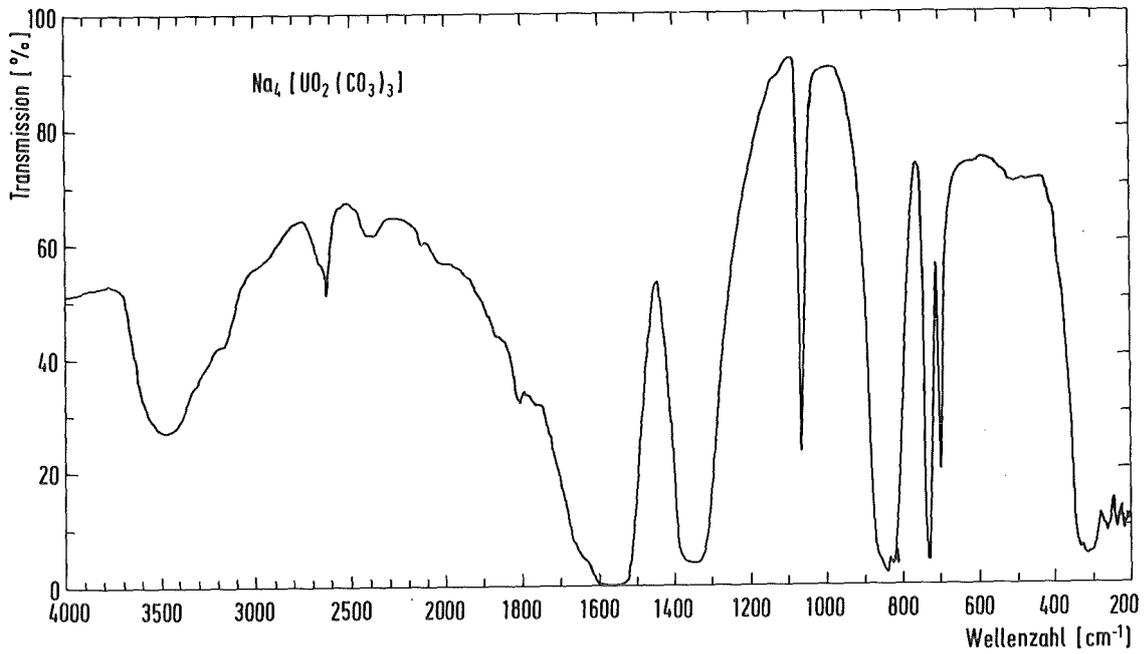


Abbildung 23: Infrarotspektrum von Natriumuranyltricarbonat

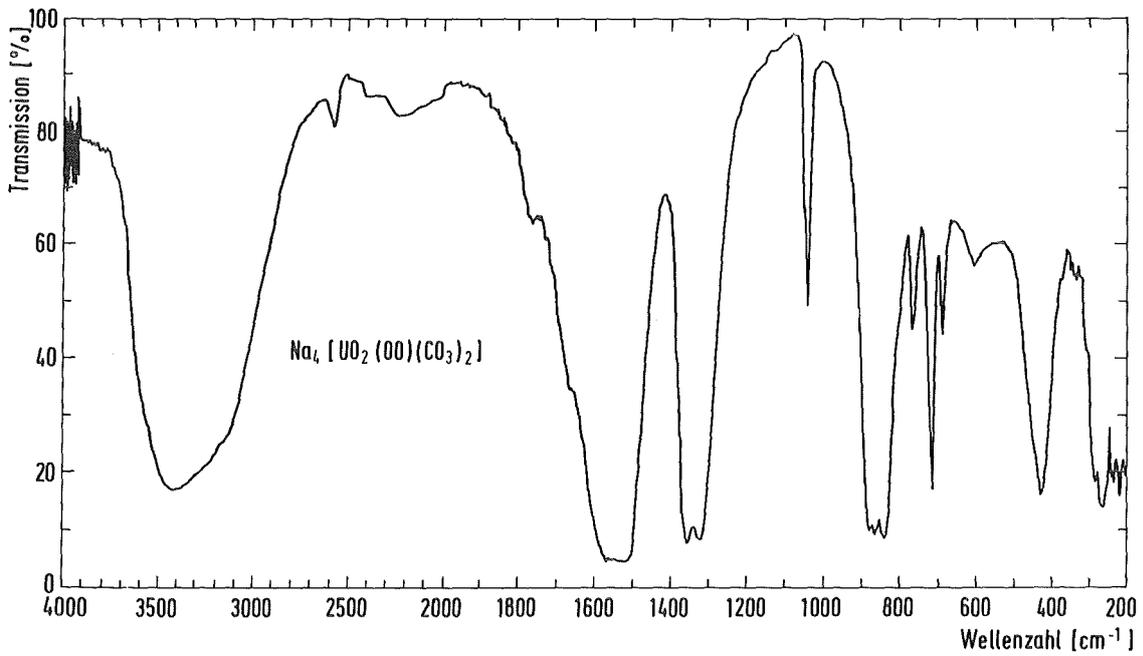


Abbildung 24: Infrarotspektrum von Natriumuranylperoxodicarbonat

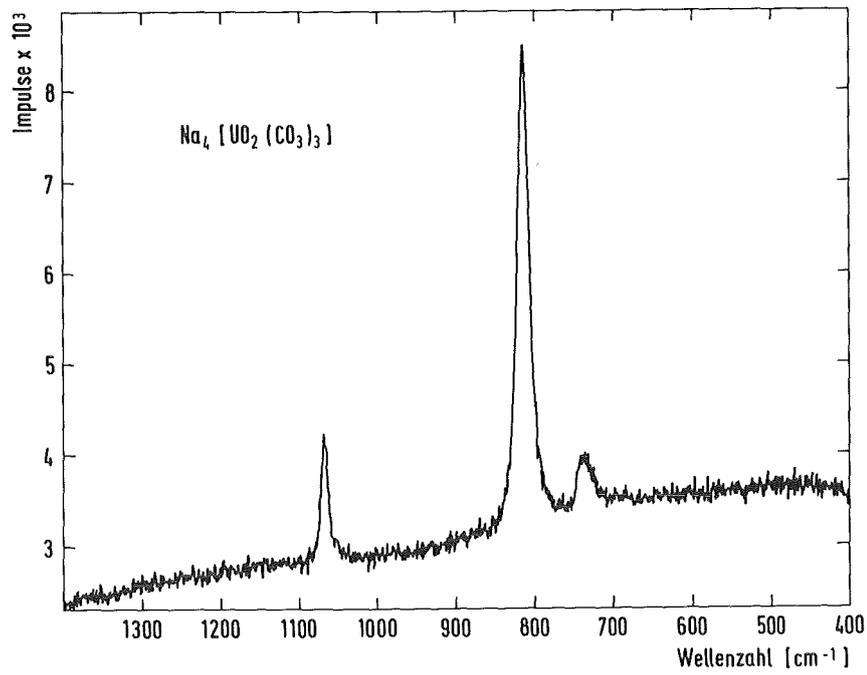


Abbildung 25: Laser-Ramanspektrum von Natriumuranyltricarbonat

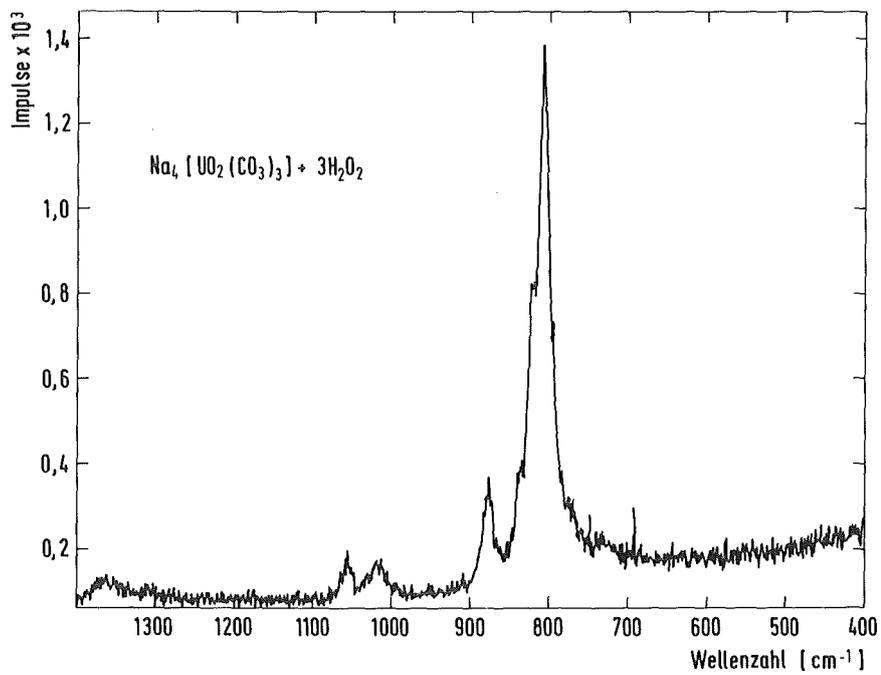


Abbildung 26: Laser-Ramanspektrum von Natriumuranylperoxo-
carbonat

Tabelle 2: Banden- bzw. Peakzuordnungen für die Infrarot- und Ramanspektren der Uranylcarbonato- und Uranylperoxocarbonatokomplexe /49,50,51,52,53/

Wellenzahl (cm ⁻¹)	Zuordnung		
3500	H ₂ O-Streckschwingung	IR	Na ₄ [UO ₂ (CO ₃) ₃] in KBr
	H ₂ O-Brücken		
2400	H ₂ O		
1520-1600	H ₂ O-Deformationsschwingung		
	CO ₃ ²⁻ -sym. Streckschwingung		
1350	CO ₃ ²⁻ -Deformationsschwingung		
1060	CO ₃ ²⁻ -assym. Streckschwingung		
840	UO ₂ ²⁺ -assym. Streckschwingung		
730	CO ₃ ²⁻ -Deformationsschwingung	RAMAN	0,2 M Na ₄ [UO ₂ (CO ₃) ₃]
700	UO ₂ ²⁺ -CO ₃ ²⁻ -Ringdeformationsschwingung		
1070	CO ₃ ²⁻ -assym. Streckschwingung		
815	UO ₂ ²⁺ -sym. Streckschwingung	IR	Na ₄ [UO ₂ (CO ₃) ₂ (OO)] · xH ₂ O in KBr
738	CO ₃ ²⁻ -Deformationsschwingung		
3400	H ₂ O-Streckschwingung		
	H ₂ O-Brücken		
2200	H ₂ O		
1500-1600	H ₂ O-Deformationsschwingung		
	CO ₃ ²⁻ -sym. Streckschwingung		
1320-1360	CO ₃ ²⁻ -Deformationsschwingung		
1040	CO ₃ ²⁻ -assym. Streckschwingung		
860	UO ₂ ²⁺ -assym. Streckschwingung		
770	UO ₂ ²⁺ -O ₂ ²⁻ -Ringdeformationsschwingung		
720	CO ₃ ²⁻ -Deformationsschwingung	RAMAN	0,2 M Na ₄ [UO ₂ (CO ₃) ₃] + 0,6 M H ₂ O ₂
690	UO ₂ ²⁺ -CO ₃ ²⁻ -Ringdeformationsschwingung		
420	—		
1056	CO ₃ ²⁻ -assym. Streckschwingung		
1019	—	RAMAN	0,2 M Na ₄ [UO ₂ (CO ₃) ₃] + 0,6 M H ₂ O ₂
878	UO ₂ ²⁺ -sym. Streckschwingung		
733	CO ₃ ²⁻ -Deformationsschwingung		

4.3.2. BESTIMMUNG DES URAN : CARBONAT : WASSERSTOFFPEROXID- VERHÄLTNISSES DER FIXIERTEN URANYLPEROXOCARBONATE

Zur Klärung der stöchiometrischen Koeffizienten der am Austauscher gebundenen Komplexspezies wurden, wie in Tabelle 3 angeführt, wässrige Uranyltricarbonat- und Uranylperoxocarbonatlösungen auf 1,5g AG 1X2 mit einer Beladung von 50g Uran/kg Austauscher statisch in Kontakt gebracht. Um zu vermeiden, daß der wässrigen Phase Carbonationen entzogen werden, wurde die feste Phase vor dem Experiment mit Natriumsulfat vorequilibriumiert. Sulfationen werden vom Austauscher bevorzugter als Carbonationen zurückgehalten, jedoch wesentlich geringer als die Uranspezies. Um eine möglichst schnelle Fixierung der Uranspezies zu erzielen, wurde ein Harz geringer Vernetzung gewählt. Nach einer Gleichgewichtseinstellungszeit von 4 Tagen wurde die feste Phase von der überstehenden Lösung in einer Säule getrennt und mit 50ml 0,02M Natriumsulfatlösung zur Verdrängung von eventuell noch vorhandenen, am Austauscher gebundenen Carbonationen gewaschen. Hierbei konnte die Bildung von Uranylperoxosulfaten aufgrund deren wesentlich geringeren Stabilität vernachlässigt werden /54/.

In den vereinigten wässrigen Phasen wurden die vorhandenen Carbonate und Hydrogencarbonate maßanalytisch bestimmt und mittels Flüssigszintillationszählung bzw. Kaliumpermanganat die Uran- und Peroxidfreiheit überprüft. In einer Blindprobe, in der 0,03M Natriumcarbonatlösung auf den Austauscher gegeben wurde konnte gezeigt werden, daß bei gegebener Versuchsdurchführung keine Carbonationen von der stationären Phase sorbiert werden. Aus den erhaltenen Werten für den Gesamtcarbonatgehalt der überstehenden Lösungen konnte aus dem Vergleich mit der Carbonatmenge in den Aufgabelösungen auf das Uran : Carbonatverhältnis in den am Harz fixierten Uranylkomplexen zurückgerechnet werden. Von Bedeutung ist die Tatsache, daß

Tabelle 3: Stöchiometrische Koeffizienten der an AG 1 fixierten Uranylcarbonato- und Uranylperoxo-carbonatokomplexe

Nr.	Aufgabelösung	Verhältnis der stöchiometrischen Koeffizienten $UO_2^{2+} : CO_3^{2-} : O_2^{2-}$	Vorschlag für am Austauscher fixierte Komplexspezies
1	0,02 M $Na_4 [UO_2(CO_3)_3]$	1 : 2,71 : 0	77% $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ 23% $[UO_2(CO_3)_2]^{2-}$
2		1 : 2,75 : 0	
3		1 : 2,73 : 0	
4		1 : 2,89 : 0	
5	0,02 M $Na_4 [UO_2(CO_3)_3]$	1 : 3,00 : 0	$[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$
6		1 : 3,02 : 0	
7		1 : 3,05 : 0	
8		1 : 2,94 : 0	
9	0,02 M $Na_4 [UO_2(CO_3)_3]$	1 : 1,91 : 0,60	82% $[(UO_2)_2(OO)(CO_3)_4]^{6-}$ 18% $[(UO_2)(OOH)(CO_3)_2]^{3-}$
10		1 : 1,95 : 0,60	
11		1 : 1,87 : 0,58	
12		1 : 1,93 : 0,58	
13	0,02 M $Na_4 [UO_2(CO_3)_3]$	1 : 2,48 : 0,54	93% $[(UO_2)_2(OO)(CO_3)_5]^{8-}$ 7% $[(UO_2)(OOH)(CO_3)_2]^{3-}$
14		1 : 2,41 : 0,57	
15		1 : 2,47 : 0,48	
16		1 : 2,43 : 0,55	

pro Mol aufgebener Uranylperoxocarbonatkomplexe ein Mol Hydrogencarbonat freigesetzt wurde.

Zur Bestimmung des Uran : Peroxidverhältnisses wurden die Uranylkomplexe mit 1M Schwefelsäure quantitativ eluiert und im Eluat durch Titration mit Kaliumpermanganatlösung der Peroxidgehalt ermittelt. Die vollständige Elution des Urans wurde mittels Flüssigszintillationszählung überprüft.

Die so ermittelten Uran : Carbonat : Peroxidverhältnisse sind in Tabelle 3 wiedergegeben. In der Tabelle sind auch die auf Grund der erzielten Daten jeweils anzunehmenden Formeln der am Austauscher fixierten Uranspezies angegeben.

Es zeigt sich, wie aus der Tabelle in den Versuchen Nr. 1-4 ersichtlich, daß bei Aufgabe von Natriumuranyltricarbonatlösung nur etwa 77% des Urans in Form des Tricarbonatkomplexes fixiert wird; der Rest liegt offenbar als Dicarbonatkomplex vor. In Gegenwart eines Carbonatüberschusses (Tabelle 3, Nr. 5-8) wird das Uran vollständig als Uranyltricarbonatkomplex am Austauscher gebunden.

Bei Aufgabe einer mit Wasserstoffperoxid versetzten Uranyltricarbonatlösung auf den Austauscher stellte sich, wie aus Tabelle 3, Ansätze Nr. 9-12, ersichtlich, ein durchschnittliches Uran : Carbonat : Peroxidverhältnis von

1 : 1,92 : 0,59 ein. Hieraus wurde, in Obereinstimmung mit den zu Beginn des Abschnitts 4.3. gemachten Annahmen, auf die Bildung eines dimeren Komplexes mit der Formel

$[(UO_2)_2(OO)(CO_3)_4]^{6-}$ geschlossen. Aus den erhöhten Peroxidwerten konnte auf einen Monomeranteil von etwa 18% rückgerechnet werden.

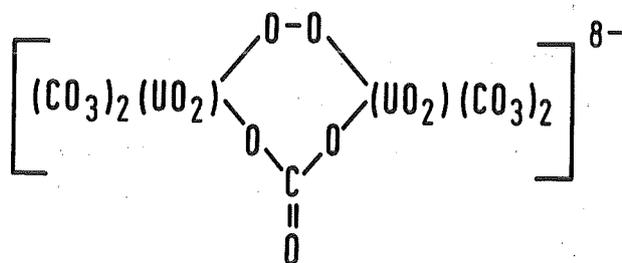
Analog wurde bei der Aufgabe von Uranylperoxocarbonatlösungen auf den Austauscher in Gegenwart von Carbonatüberschuß, wie in Tabelle 3 unter Nr. 13-16 angeführt,

auf ein dimeres $[(UO_2)_2(OO)(CO_3)_5]^{8-}$ -Ion geschlossen; auch hier konnte aus den leicht überstöchiometrischen Peroxidwerten ein Monomeranteil von ca. 7% errechnet werden.

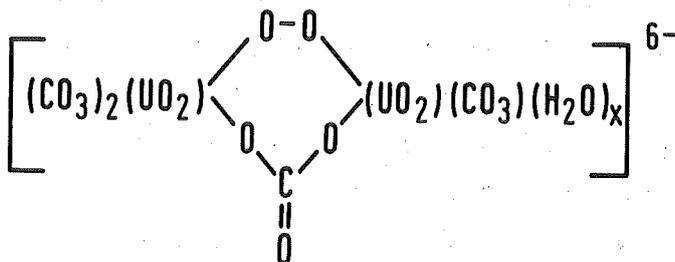
Die in den Ansätzen mit den Peroxouranspezies leicht unter den theoretischen

Wert verringerten Carbonatanteile der fixierten Komplexe sind höchstwahrscheinlich auf eine partielle Verdrängung der Carbonationen beim Waschen des Austauschers mit 0,02M Natriumsulfatlösung zurückzuführen.

In Analogie zu bereits aufgeklärten dimeren Uranylperoxo-oxalato- /55/, Uranylperoxosulfato- /54/, Uranylperoxo-nitrato- /56/, Uranylperoxohalogeno- /57,58/ und Uranylperoxohydroxokomplexen /59/ wurde die Annahme gemacht, daß in den fixierten dimeren Peroxocarbonatokomplexen die beiden Uranylgruppen über eine Peroxidbrücke miteinander verbunden sind. Es könnten daher, unter der Annahme, daß sechs äquatoriale Koordinationsstellen pro Uranylion vorhanden sind und sowohl Carbonat- als auch Peroxidionen zweizählige Liganden darstellen, folgende Vorschläge für die Konfiguration der beiden neuen Komplexspezies gemacht werden:



bzw.



4.4. ERSTELLUNG EINES KOMPLEXGLEICHGEWICHTSYSTEMS ZUR
BILDUNG VON URANYLPEROXOCARBONATDIMEREN UND
DISKUSSION DES IONENAUSTAUSCHMECHANISMUS

Nach der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Bestimmung der fixierten Uranylperoxocarbonatspezies wurden, wie in Abbildung 27 dargestellt, Bildungsreaktionen für diese vorgeschlagen. Die in der wässrigen Phase vorhandenen monomeren Uranylperoxokomplexe wurden bereits von Komarov e.a. beschrieben /14,21/. Die Bildung der am Austauscher fixierten dimeren Komplexspezies, $[(UO_2)_2(OO)(CO_3)_4]^{6-}$ und $[(UO_2)_2(OO)(CO_3)_5]^{8-}$, läßt sich am besten ausgehend vom Uranylhydroperoxodicarbonatkomplex, $[(UO_2)(OOH)(CO_3)_2]^{3-}$, formulieren. Hierbei wird Wasserstoffperoxid freigesetzt, welches sich, wie auch bei den Austauschexperimenten beobachtet, an der stationären Phase unter Sauerstoffbildung zersetzt. Bei niedrigen pH-Werten bzw. geringen Uran- und Carbonatkonzentrationen sowie bei Wasserstoffperoxidüberschüssen in der Aufgabelösung kann, wie aus der Abbildung ersichtlich, die Bildung der am Harz fixierten dimeren Komplexe durch entsprechende Gleichgewichtsverschiebung behindert werden. Die monomeren Uranspezies mit vergleichbar niedriger spezifischer Ladung, die durch den Entzug von komplexgebundenen Carbonationen durch den Austauscher noch weiter verringert wird, werden nur im geringen Ausmaß am Harz fixiert. Eine weitere Ursache für die verlangsamte Sorptionskinetik der Uranylperoxocarbonatkomplexe ist ihr großes Volumen und die dadurch bedingte langsame Diffusion im Austauscherkorn. So kommt es, wie in Abschnitt 4.2.2. beschrieben zu einer erheblichen Verlangsamung der Sorptionsdynamik bei hohen Vernetzungsgraden des Austauscherharzes.

Die im Vergleich zu den Tricarbonatkomplexen höheren Verteilungskoeffizienten der Uranylperoxospezies im Gleichgewicht sind darauf zurückzuführen, daß eine Dimerisation zwischen einer am Austauscher fixierten Uranylspezies mit

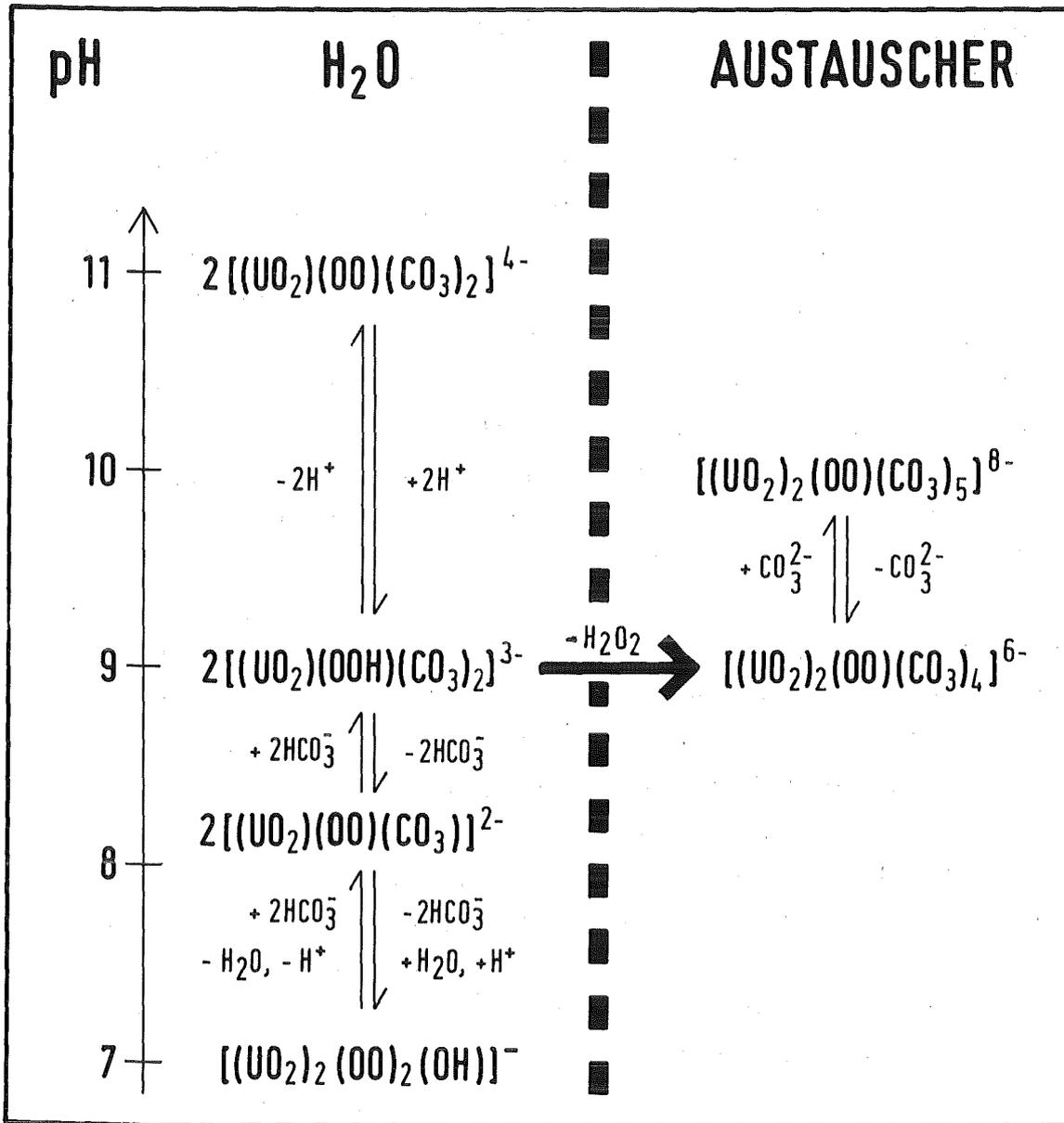


Abbildung 27: Komplexgleichgewichtssystem zur Bildung von Uranylperoxocarbonatodimeren am Anionenaustauscher AG 1; die in der wässrigen Phase vorliegenden Komplexe wurden der Literatur entnommen /14,21/

einer zweiten, noch in Lösung befindlichen, erfolgt. Der Mechanismus des Ionenaustausches unter Bildung dimerer Uranylperoxocarbonatospezies könnte hierbei, wie auch in Abbildung 28 dargestellt, folgendermaßen beschrieben werden: Als erster Schritt dürfte eine Fixierung der reinen Uranyltricarbonatkomplexe stattfinden, die, wie aus der Gleichgewichtskonstante K_3 in Abschnitt 2.1.2. zu ersehen ist, bei einem Uran : Carbonat : Wasserstoffperoxidverhältnis von 1 : 3 : 1 zu etwa 7% vorliegen. Als nächster Schritt müßte die Dimerisation mit einem in der Umgebung befindlichen Uranylperoxocarbonatanion erfolgen. Die weitere Sorption dürfte wieder über das erneut im Gleichgewicht befindliche Uranyltricarbonatanion verlaufen, u.s.w. Eine Bestätigung dieser Annahme bieten unter anderem folgende experimentell ermittelten bzw. beobachtete Fakten:

- Die hohe Abhängigkeit der Austauschkinetik vom Uran : Wasserstoffperoxidverhältnis:
Ein überstöchiometrischer Wasserstoffperoxidanteil bewirkt, wie aus Abbildung 8 zu entnehmen ist, eine drastische Verlangsamung der Austauschkinetik. Diese dürfte darauf zurückzuführen sein, daß das Uranyltricarbonat/Uranylperoxocarbonatgleichgewicht stark zugunsten der Peroxoform verschoben ist und nur ein minimaler Anteil der primären Sorptionskomponente, des Uranyltricarbonatkomplexes, in der Lösung vorliegt. Erst wenn nach längerem Stehen sich das überschüssige Wasserstoffperoxid allmählich zersetzt hat, setzt eine merkliche Sorption des Urans ein. Wird hingegen ein dimerenstöchiometrisches Uran : Wasserstoffperoxidaufgabeverhältnis von 2 : 1 eingehalten, so werden die für die Peroxospezies typischen extrem hohen Verteilungskoeffizienten bereits nach relativ kurzer Zeit erreicht.
- Der beschleunigende Einfluß in Lösung vorhandenen überstöchiometrischen Carbonatanteils:
Durch überschüssige Carbonationen wird der Anteil an

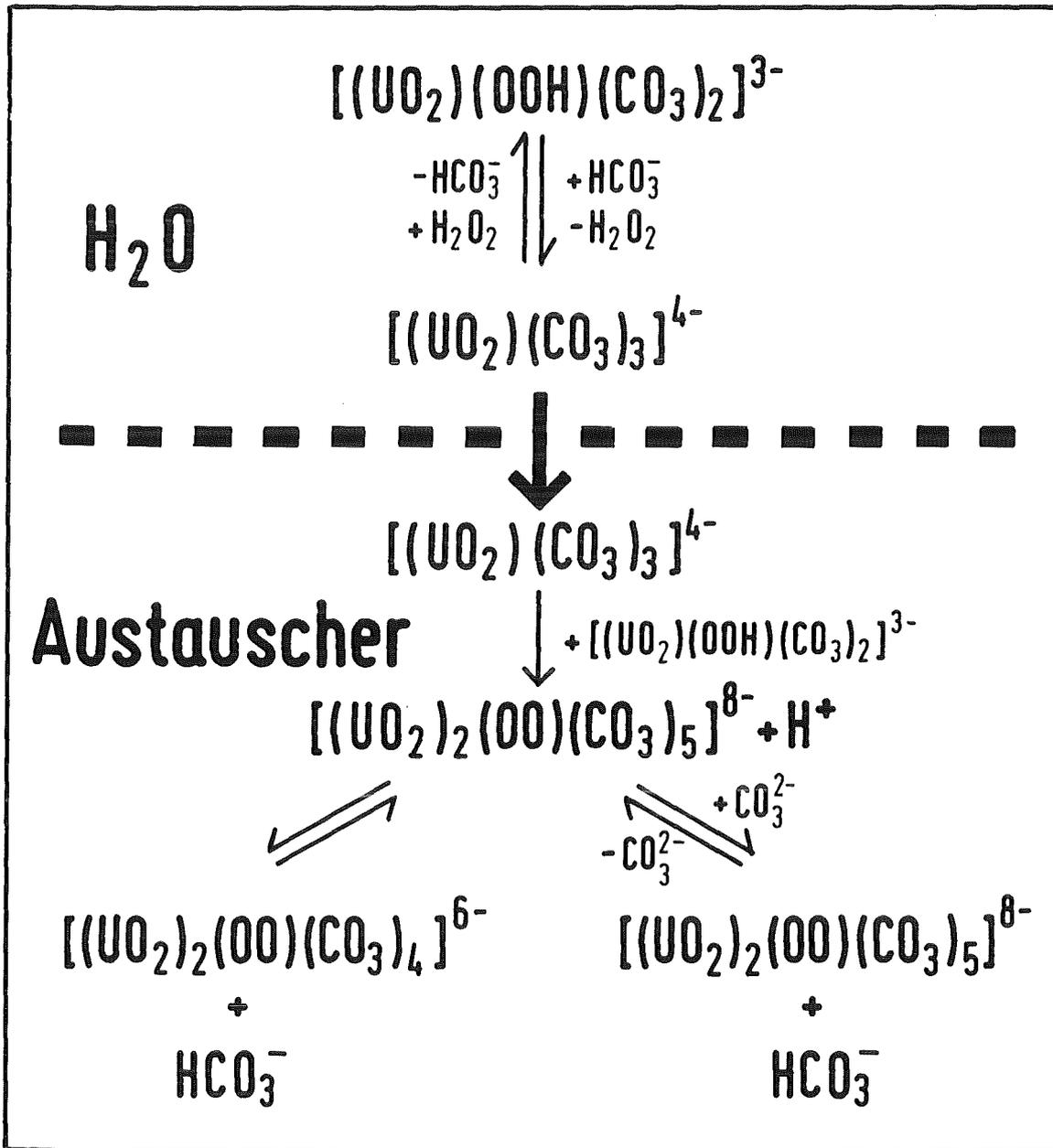


Abbildung 28: Sorptionsmechanismus der Uranylperoxocarbonato-komplexe an AG 1 unter Ausbildung dimerer Komplexspezies

an Uranyltricarbonatanionen in der Lösung erhöht und somit eine Sorptionsbeschleunigung hervorgerufen.

- Die bei dynamischen Experimenten beobachtete langsame Sauerstofffreisetzung an den Harzkörnchen bei Aufgabe der an sich sehr stabilen Uranylperoxocarbonatlösungen mit einem Uran : Wasserstoffperoxidverhältnis von 1 : 1: Ein solcher Effekt konnte dagegen in Systemen mit dem dimerenstöchiometrischen Uran : Peroxidverhältnis von 1 : 0,5 nicht beobachtet werden.

In Abbildung 28 ist eine schematische Darstellung des hier angenommenen Austauschmechanismus wiedergegeben.

4.5. DYNAMISCHES AUSTAUSCHVERHALTEN DER URANYLPEROXO-CARBONATOKOMPLEXE

Die in statischen Experimenten beobachtete extrem langsame Sorptionskinetik in austauscherhaltigen Uranylperoxocarbonatsystemen zeigt eine interessante Perspektive auf: Aufbauend auf dieses kinetische Verhalten rückt die Entwicklung eines Uran/Spaltproduktseparationsverfahrens in den Bereich des Möglichen; eine Voraussetzung dafür ist jedoch ein erheblich schnelleres Sorptionsverhalten der wichtigsten in Frage kommenden Spaltprodukte. In den anschließenden Experimenten wurde der Einfluß verschiedener Prozeßparameter, wie Kolonnendurchflußgeschwindigkeit, Uran : Carbonat : Wasserstoffperoxidverhältnis und Austauscherkorngröße auf den Verlauf der dynamischen Urandurchbruchskurven untersucht.

In Abbildung 29 sind die Urandurchbruchskurven einer Uranylperoxocarbonatlösung bei einem Uran : Carbonat : Wasserstoffperoxidverhältnis von 1 : 3 : 1 bei verschiedenen Aufgabegeschwindigkeiten dargestellt. Aus der Abbildung

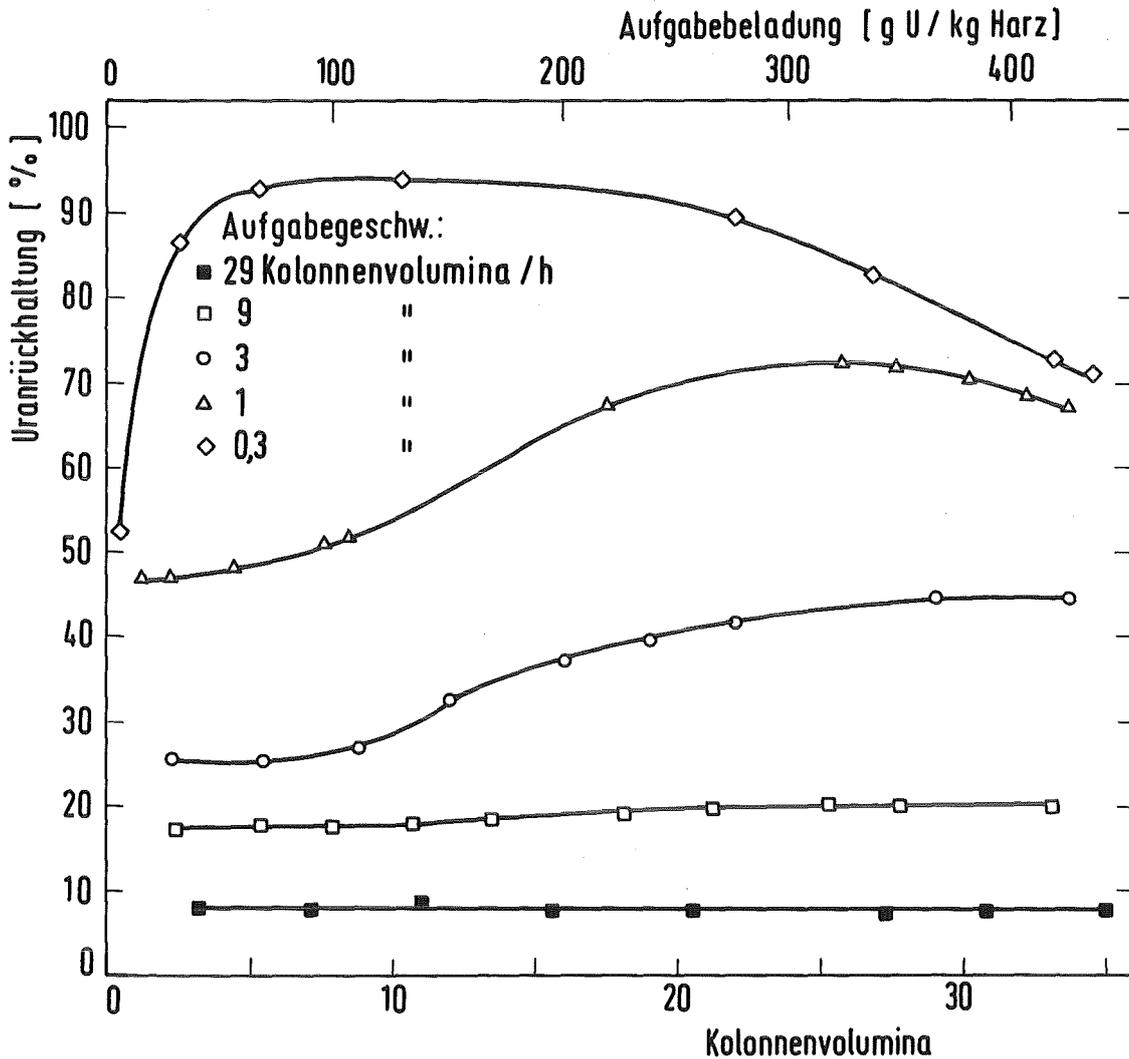


Abbildung 29: Dynamische Aufgabe der Uranylperoxocarbonatkomplexe auf eine extraktionschromatographische Kolonne: Uranrückhaltung an AG 1 in Abhängigkeit vom Aufgabevolumen bei verschiedenen Durchfließgeschwindigkeiten der wässrigen Phase durch die Ionenaustauschersäule
Uranausgangskonzentration = 0,02 Mol/l
Molverhältnis Uran : Carbonat : Wasserstoffperoxid = 1 : 3 : 1
pH ≈ 8,6
Anionenaustauscher = AG 1X8, 50-100mesh, Chloridform
Kolonnengröße = 0,7x7cm, 1g Austauscher

geht der unverkennbare Einfluß der Kontaktzeit zwischen der Aufgabelösung und der stationären Phase deutlich hervor. Erfolgt die Aufgabe mit langsamer Geschwindigkeit, lassen sich die einzelnen Sorptionsphasen erkennen. So entzieht zu Beginn der Aufgabe der Austauscher Carbonationen aus der dynamischen Phase. Durch den sinkenden Carbonatgehalt wird die Sorptionsgeschwindigkeit der Uranylperoxocarbonatkomplexe weiter verlangsamt, was eine Verringerung der Uranrückhaltung nach sich zieht. Bei Erreichen einer gewissen Carbonatsättigung des Austauschers und somit einer höheren Verfügbarkeit von Carbonationen im System wird, wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben, die Sorption der Uranylperoxospezies beschleunigt und es setzt ein Anstieg der Uranrückhaltung ein. Übersteigt schließlich die Uranbeladung des Austauschers dessen Durchbruchskapazität, kommt es wieder zu erhöhten Urandurchbrüchen und somit zu einer verringerten Rückhaltung der Urankomplexe. Erfolgt dagegen die Austauscherbeladung bei höheren Durchflußgeschwindigkeiten, so verflacht dieser Effekt bis hin zu konstanten Durchbruchswerten.

Besonders anschaulich wird die einsetzende Verarmung des Urans in der dynamischen Phase bei langsamen Aufgabegeschwindigkeiten in Abbildung 30 verdeutlicht, in der die Urankonzentration im Durchlauf der jeweiligen Beladexperimente gegen das Aufgabevolumen aufgetragen ist.

In den anschließenden Experimenten galt es, im Hinblick auf die angestrebte Entwicklung eines Uran/Spaltproduktseparationsverfahrens, die Uranaufgabebedingungen dahingehend zu optimieren, daß eine möglichst geringe Uranfixierung in der stationären Phase erreicht wird.

In Abbildung 31 ist die an AG 1X8-Kolonnen erzielte Uranrückhaltung bei verschiedenen Wasserstoffperoxidgehalten bzw. Uran : Wasserstoffperoxidverhältnissen aufgetragen. Erfolgt die Aufgabe von reinen Uranyltricarbonatlösungen,

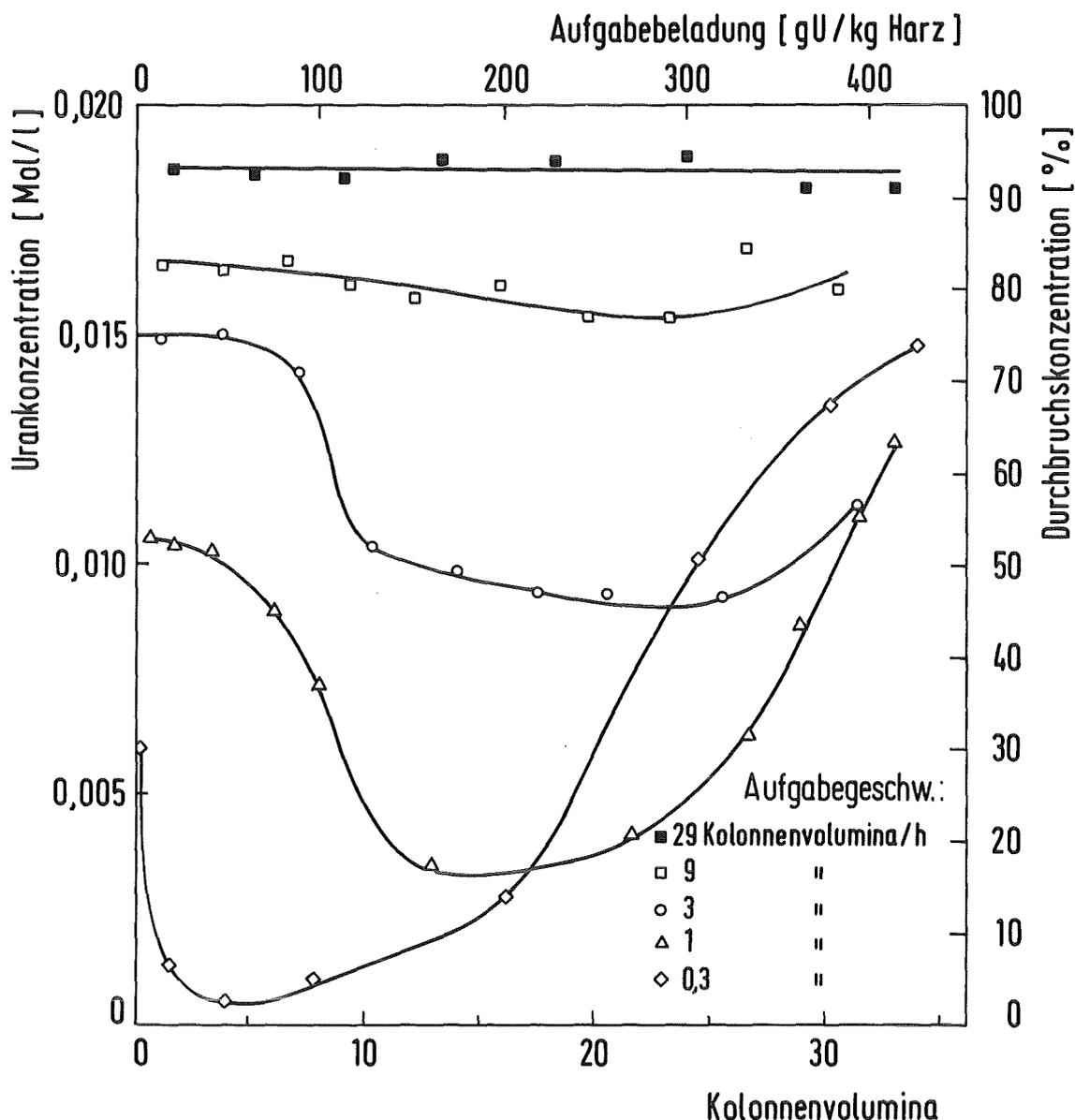


Abbildung 30: Dynamische Aufgabe der Uranylperoxocarbonatkomplexe auf eine extraktionschromatographische Kolonne: Urankonzentrationen im Durchlauf einer AG 1-Säule in Abhängigkeit vom Aufgabevolumen bei verschiedenen Aufgabegeschwindigkeiten der dynamischen Phase

Uranaustragungskonzentration = 0,02 Mol/l

Molverhältnis Uran : Carbonat : Wasserstoffperoxid = 1 : 3 : 1

pH ≈ 8,6

Anionenaustauscher = AG 1X8, 50-100mesh, Chloridform

Kolonnengröße = 0,7x7cm, 1g Austauscher

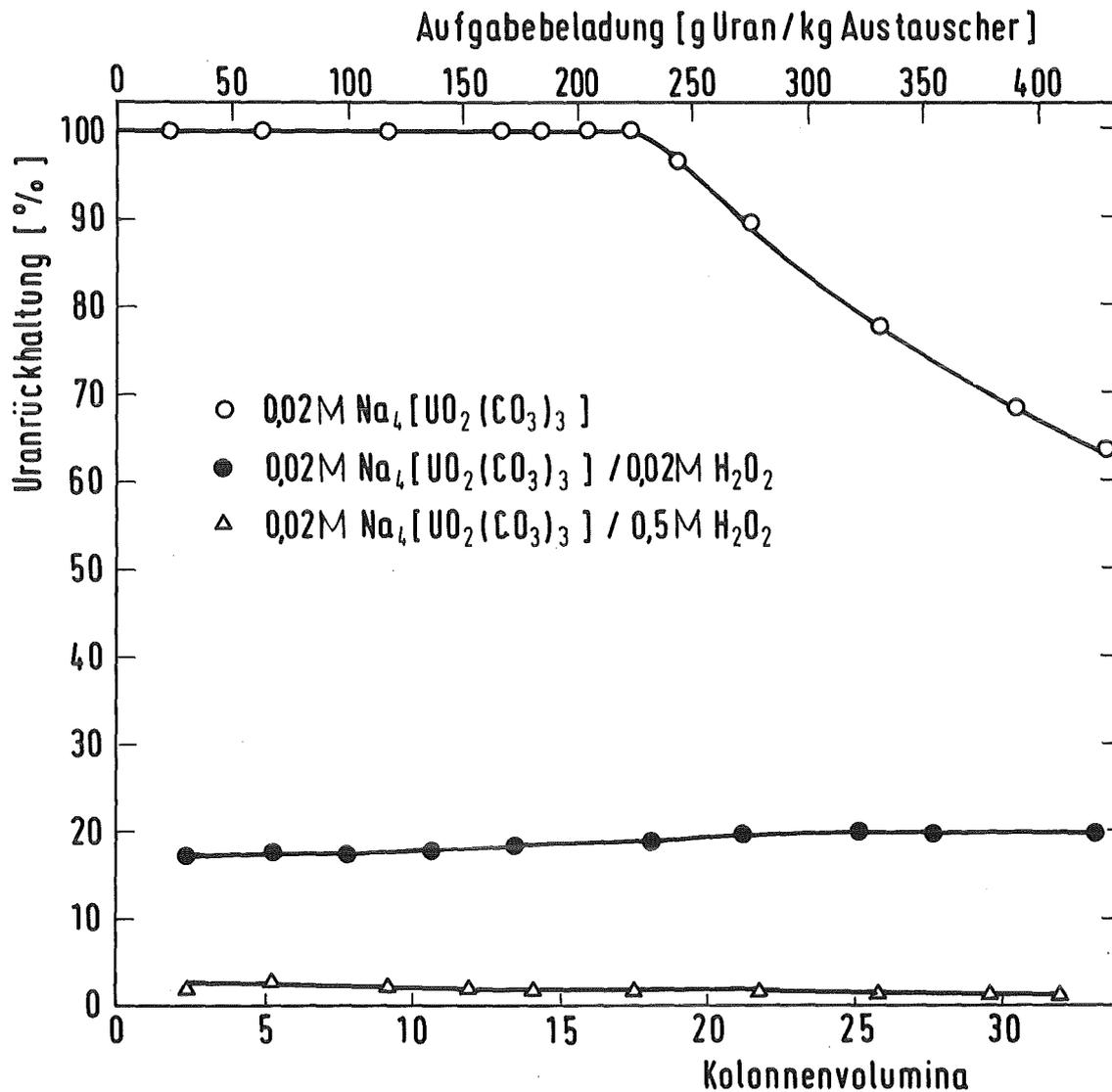


Abbildung 31: Abhängigkeit der dynamischen Uranrückhaltung von Uranylcarbonato- und Uranylperoxocarbonato-komplexen an AG 1 von der aufgegebenen Uranmenge für verschiedene Uran : Wasserstoffperoxidverhältnisse in der dynamischen Phase
 Uranausgangskonzentration = 0,02 Mol/l
 Molverhältnis Uran : Carbonat = 1 : 3
 Anionenaustauscher = AG 1X8, 50-100mesh, Chloridform
 Kolonnengröße = 0,7x7cm, 1g Austauscher
 Aufgabegeschwindigkeit = 1ml/cm²·min =
 = 8,6 Kolonnenvolumina/h

wird das Uran quantitativ bis zu einer Durchbruchskapazität von etwa 220g Uran/kg Austauscher zurückgehalten. Bei einem Uran : Carbonat : Wasserstoffperoxidverhältnis von 1 : 3 : 1 wird bei gleicher Aufgabegeschwindigkeit von $1\text{ml}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ die Uranrückhaltung deutlich reduziert. Erheblich günstigere Prozeßbedingungen lassen sich, wie aus der Abbildung ersichtlich, mit einem Uran : Carbonat : Wasserstoffperoxidverhältnis von 1 : 3 : 25 erreichen. Die hier erzielte sehr geringe Uranrückhaltung bietet günstige Voraussetzung für das angestrebte Trennverfahren im untersuchten Konzentrationsbereich.

Für den praktikablen Einsatz galt es, den Einfluß eines eventuell in der Lösung vorhandenen Carbonatüberschusses auf die Uranrückhaltung an AG 1 zu klären. In Abbildung 32 sind die Uranrückhaltedaten aus einer Lösung mit einem Uran : Carbonat : Wasserstoffperoxidverhältnis von 1 : 6 : 25 aufgetragen. Aus Anschaulichkeitsgründen wurde die vergleichbare Kurve bei einem Uran : Carbonatverhältnis von 1 : 3 erneut mit aufgenommen. In Übereinstimmung mit den statisch ermittelten Beobachtungen bewirkt die Gegenwart von freien Carbonationen eine Beschleunigung der Dimerisation am Austauscher und somit eine unerwünschte Erhöhung der Uranrückhaltung.

Dem Anstieg der Uransorption an der stationären Phase ließe sich mit der Anwendung von Kolonnenfüllungen grösserer Körnung begegnen, wie aus Abbildung 33, in der die dynamischen Rückhaltekurven an AG 1X8, 20-50mesh, und vergleichenderweise an AG 1X8, 50-100mesh, in Gegenwart eines Carbonatüberschusses aufgetragen sind, entnommen werden kann.

Ein wichtiger Aspekt bei der praktischen Prozeßführung ist die Rückgewinnung von am Austauscher zurückgehaltenen

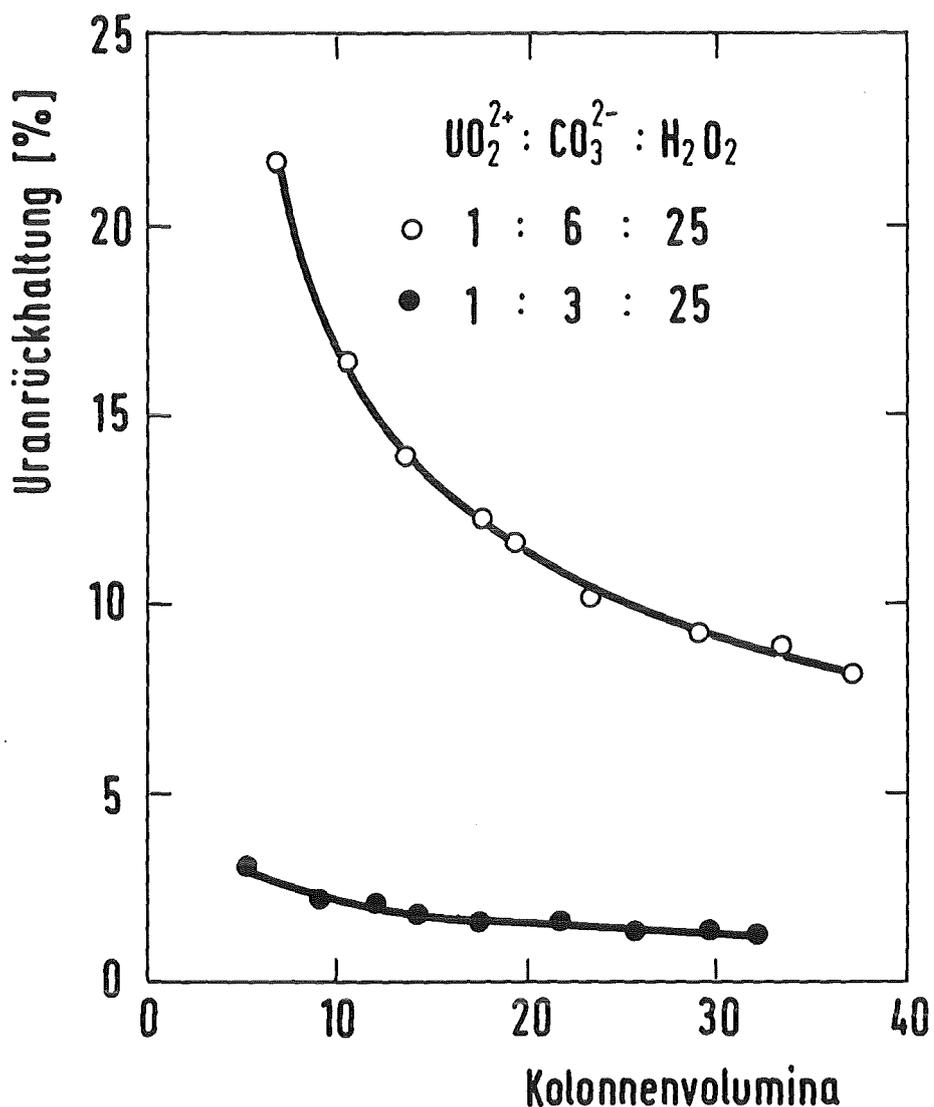


Abbildung 32: Abhängigkeit der Rückhaltung von Uranylperoxo-carbonatokomplexen an einer AG 1-Kolonne vom Aufgabevolumen bei verschiedenen Uran : Carbonatverhältnissen in der dynamischen Phase
Uran aufgabekonzentration = 0,02 Mol/l
Molverhältnis Uran : Wasserstoffperoxid = 1 : 25
Anionenaustauscher = AG 1X8, 50-100mesh, Chloridform
Kolonnengröße = 0,7x7cm, 1g Austauscher
Aufgabegeschwindigkeit = $1\text{ml}/\text{cm}^2 \cdot \text{min} = 8,6$ Kolonnenvolumina/h

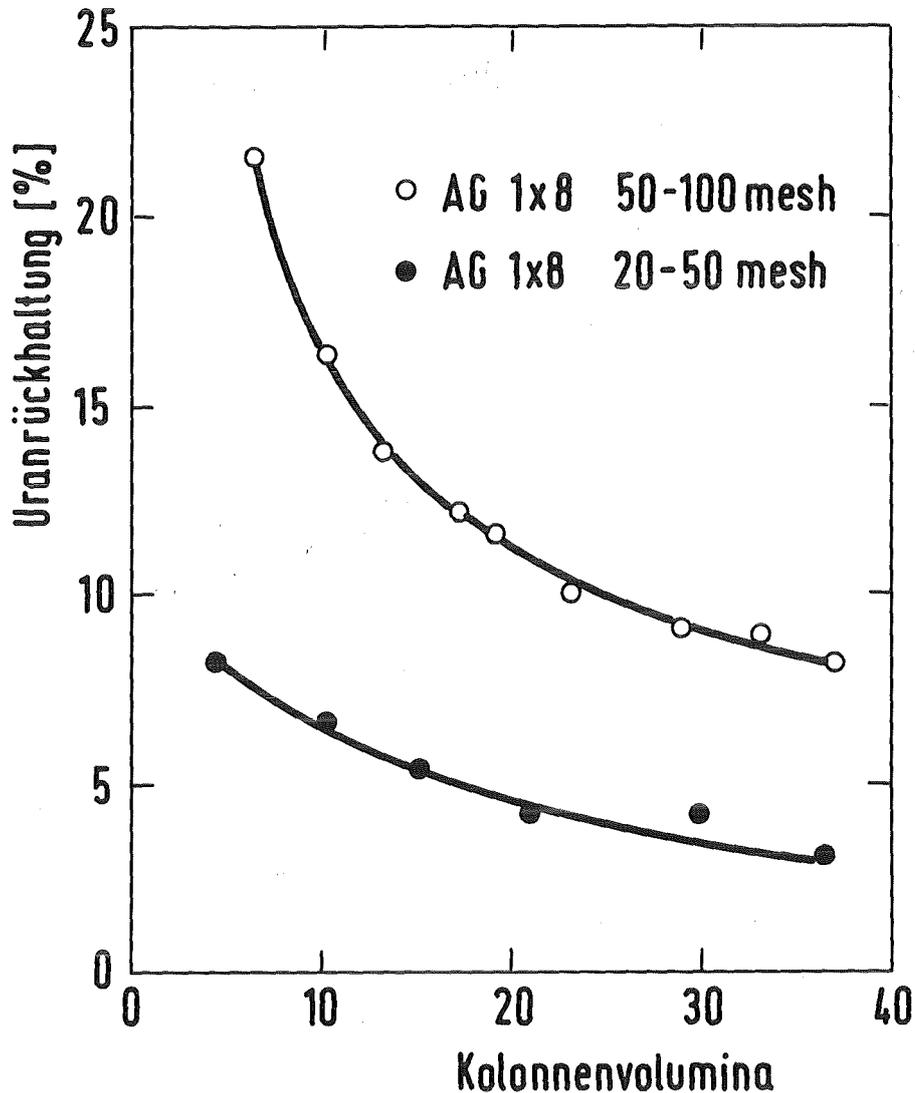


Abbildung 33: Abhängigkeit der dynamischen Rückhaltung von Uranylperoxocarbonatokomplexen an einer AG 1-Säule in Gegenwart von Carbonatüberschuß vom Aufgabevolumen der dynamischen Phase unter Variation der Austauscherkorngröße
Uranauflösekonzentration = 0,02 Mol/l
Molverhältnis Uran : Carbonat : Wasserstoffperoxid = 1 : 6 : 25
Anionenaustauscher = AG 1X8, Chloridform
Kolonnengröße = 0,7x7cm, 1g Austauscher
Aufgabegeschwindigkeit = $1\text{ml}/\text{cm}^2 \cdot \text{min} = 8,6 \text{ Kolonnenvolumina/h}$

Uranylperoxocarbonatokomplexen. In Abbildung 34 sind die Uranelutionskurven mit 4M Salpetersäure, 4M Perchlorsäure, 2M Schwefelsäure, 2M Natriumcarbonat und 4M Natronlauge dargestellt. In Abbildung 35 sind die hierbei erzielten Elutionsausbeuten mit den verschiedenen Elutionsmitteln in Abhängigkeit von der Menge der Elutionslösung, ausgedrückt in Kolonnenvolumina, aufgetragen. Vollständige Elution innerhalb des untersuchten Bereiches an Elutionsmittelvolumen konnte nur bei Verwendung von Schwefelsäure als Elutionsmittel erreicht werden, was auf die Bildung löslicher Uranylperoxosulfatokomplexe im sauren Medium zurückzuführen ist. Bei Elution mit Perchlorsäure bzw. Salpetersäure kommt es offensichtlich zu partiellen Ausfällungen von UO_4 am Austauscher und somit zu einer Verringerung der Elutionsausbeuten; die erhöhte Elutionsgeschwindigkeit bei Verwendung von Perchlorsäure während der ersten Kolonnenvolumina ist auf die extrem hohe Affinität der Perchlorationen zum Austauscher zurückzuführen. Wird Natriumcarbonat bzw. Natriumhydroxid als Elutionsmittel verwendet, verläuft die Verdrängung der Uranylperoxocarbonatokomplexe vom Austauscher nur sehr langsam, da Hydroxyl- bzw. Carbonationen wesentlich niedrigere Verteilungskoeffizienten an AG 1 aufweisen als die Peroxouranspezies, und das komplexgebundene Carbonat, im Gegensatz zur sauren Elution, nicht zerstört wird.

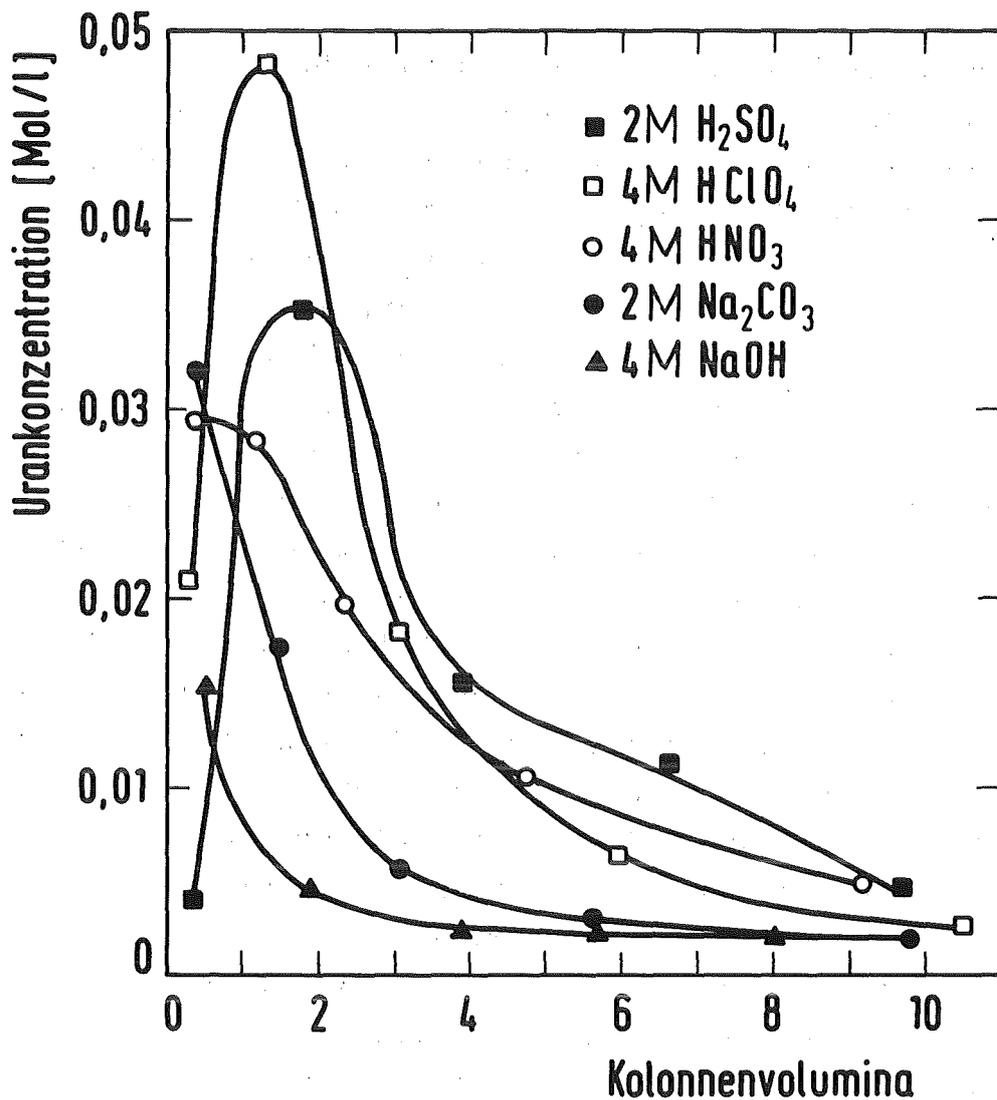


Abbildung 34: Elution der Uranylperoxocarbonatkomplexe von einer AG 1-Kolonnen mit verschiedenen Elutionsmitteln: Urankonzentration im Eluat in Abhängigkeit vom Eluatvolumen
Austauscherbeladung zu Beginn der Elution = 100g Uran/kg Austauscher
Anionenaustauscher = AG 1X8, 50-100mesh, Chloridform, uranbeladen
Kolonnengröße = 0,7x7cm, 1g Austauscher
Elutionsgeschwindigkeit = 1ml/cm²·min = 8,6 Kolonnenvolumina/h
Elutionsmittel = 2M H₂SO₄, 4M HClO₄, 4M HNO₃, 2M Na₂CO₃, 4M NaOH

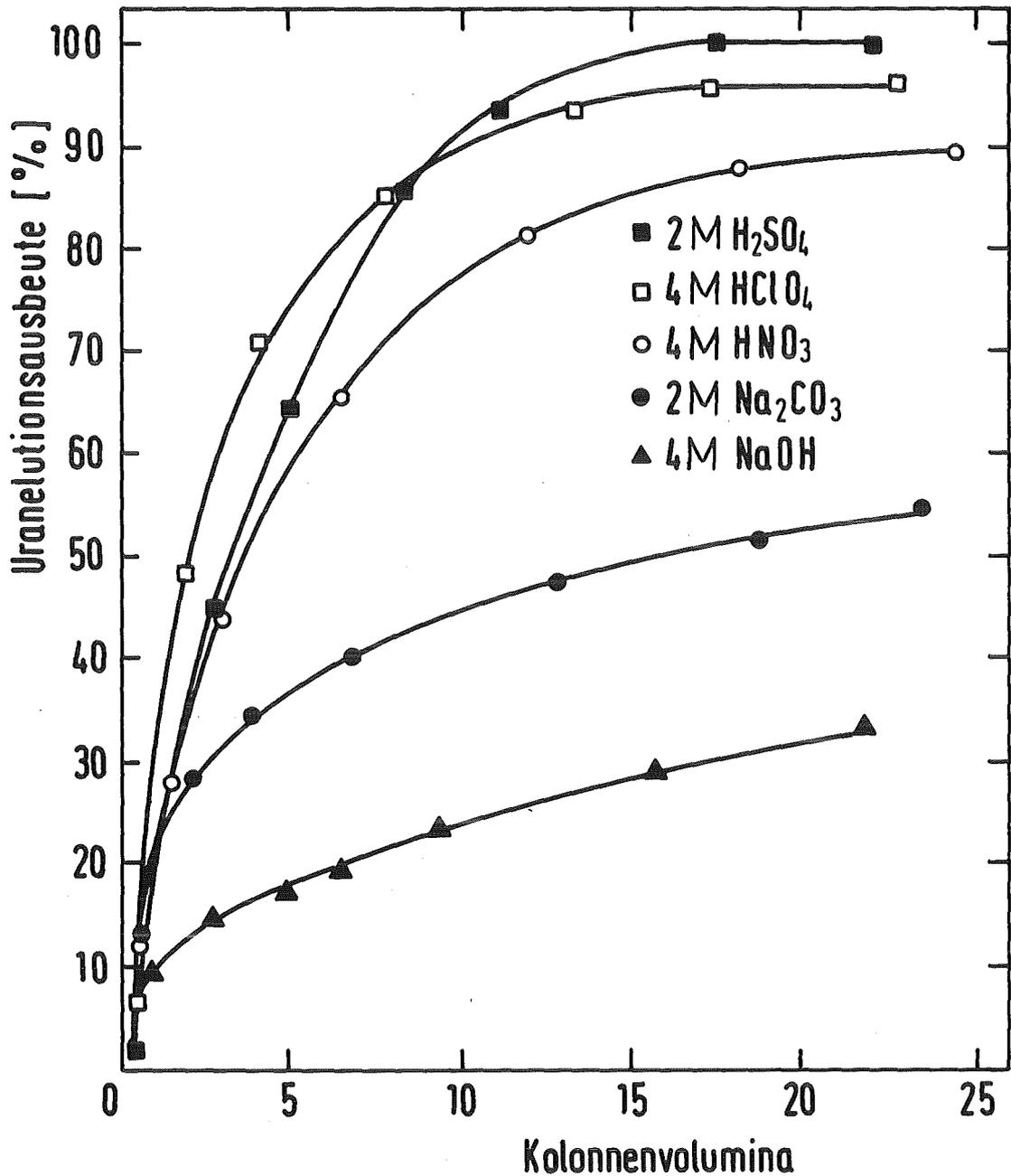


Abbildung 35: Elution der Uranylperoxocarbonatkomplexe von einer AG-1-Kolonne mit verschiedenen Elutionsmitteln: Elutionsausbeute des fixierten Urans in Abhängigkeit vom Eluatvolumen

Austauscherbeladung zu Beginn der Elution =

= 100g Uran/kg Austauscher

Anionenaustauscher = AG 1X8, 50-100mesh,

Chloridform, uranbeladen

Kolonnengröße = 0,7x7cm, 1g Austauscher

Elutionsgeschwindigkeit = 1ml/cm²·min =

8,6 Kolumnenvolumina/h

Elutionsmittel = 2M H₂SO₄, 4M HClO₄, 4M HNO₃,

2M Na₂CO₃, 4M NaOH

4.6. UNTERSUCHUNG DER VERTEILUNGSGLEICHGEWICHTE VON CER, NIOB, RUTHENIUM, ZIRKONIUM

Vor Aufnahme der Verteilungsexperimente wurde die Löslichkeit der schwerer löslichen Spaltnuklide Cer, Ruthenium und Zirkonium einmal in einem fremdnuklidfreien Gemisch von 0,1M Natriumcarbonat/0,1M Wasserstoffperoxid und zum anderen in einer Lösung bestehend aus 1m Wasserstoffperoxid und 0,02-0,1M Natriumuranyltricarbonat, sowie einem Spaltproduktgemisch, mit Hilfe radioaktiver Indikatoren untersucht. Dabei wurden folgende Werte ermittelt:

- In der uranfreien Lösung lag die Cerkonzentration unter 10^{-7} Mol/l; in den uranhaltigen geträgerten Spaltproduktlösungen, wie sie in Abschnitt 3.3. beschrieben sind, stellte sich jedoch nach dem Abzentrifugieren des Niederschlages eine Cerkonzentration von $8-9 \cdot 10^{-6}$ Mol/l ein. Die geringfügig höhere Löslichkeit des Cers in diesem Gemisch könnte auf eine eventuelle Mischkomplexbildung mit einer anderen, noch in Lösung befindlichen Kationenspezies zurückzuführen sein.
- Die Löslichkeit des eingesetzten dreiwertigen Rutheniums lag sowohl in der reinen Carbonat/Wasserstoffperoxidlösung als auch im Uran/Spaltproduktgemisch stets zwischen $1,1 \cdot 10^{-4}$ und $1,5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l.
- Die Zirkoniumlöslichkeit betrug in der uranfreien Lösung ca. $1 \cdot 10^{-4}$ Mol/l, während sie in den Uran/Spaltproduktgemischen bei $1,5 \cdot 10^{-5}$ Mol/l lag. Der niedrigere Wert dürfte auf Mitfällungen am Cer(IV)niederschlag zurückzuführen sein.

In statischen Experimenten wurden die wichtigsten Daten für die Beschreibung des Verhaltens der Spaltprodukte Cer, Niob, Ruthenium und Zirkonium im wasserstoffperoxidhaltigen Carbonatsystem am Anionenaustauscher AG 1 mit Hilfe eines Spaltproduktindikatorgemisches ermittelt. Die Natriumcarbonat- und die Wasserstoffperoxidkonzentration war jeweils 0,1 Mol/l. Nach Einstellen des entsprechenden pH-Wertes mit Salpetersäure und anschließendem Zentrifugieren der Lösung, wobei ein Großteil der Ceraktivität abgetrennt werden konnte, wurde die spaltproduktthaltige Lösung mit dem Austauscher in Kontakt gebracht. In Abbildung 36 sind die Verteilungskoeffizienten der oben genannten Nuklide an AG 1 in Abhängigkeit vom pH-Wert aufgetragen. Sie liegen für die untersuchten Spaltprodukte im relevanten pH-Bereich von 8 bis 9 durchwegs zwischen 120 und 400ml/g - genügend hoch für deren extraktionschromatographische Abtrennung an AG 1. Aufgrund der extremen Schwerlöslichkeit des Cers selbst in Tracerkonzentrationen wurde es in diesem Experiment nicht berücksichtigt.

Nach Feststellung der ausreichend hohen Spaltproduktfixierung kommt der Austauschkinetik eine Schlüsselstellung zu. Nur im Falle einer genügend schnellen Kinetik, im Gegensatz zur extrem langsamen des Urans, kann eine wirksame Trennung im wasserstoffperoxidhaltigen Carbonatsystem erreicht werden. In Abbildung 37 sind die statisch ermittelten Verteilungskoeffizienten der Spaltprodukte Niob, Ruthenium und Zirkonium in Abhängigkeit von der Kontaktzeit aufgetragen. Aus der Abbildung geht hervor, daß bereits nach einer Kontaktzeit von maximal 15 Minuten die vollständige Gleichgewichtseinstellung zwischen der jeweiligen Spaltproduktspezies und dem Austauscher erfolgt ist. Die erzielten Daten wurden in vergleichenden Experimenten sowohl unter Anwendung eines Austauschers mit einer größeren Körnung von 20-50mesh als auch in geträgerten Systemen im Rahmen der Fehlergrenzen bestätigt.

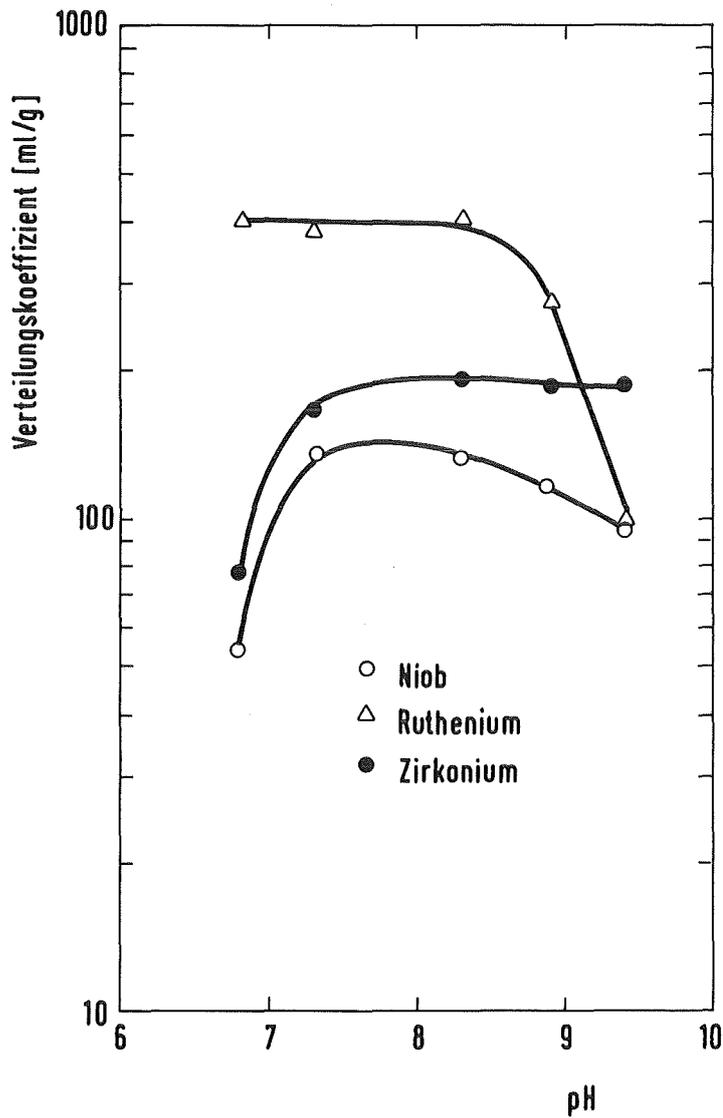


Abbildung 36: Spaltproduktverteilungskoeffizienten an AG 1
im wasserstoffperoxidhaltigen Carbonatmedium
in Abhängigkeit vom pH-Wert
Natriumcarbonatkonzentration = 0,1 Mol/l
Wasserstoffperoxidkonzentration = 0,1 Mol/l
Spaltproduktkonzentrationen $<10^{-7}$ Mol/l
pH-Einstellung mittels HNO_3
Anionenaustauscher = AG 1X8, 50-100mesh,
Chloridform
Austauscherbeladung = 40ml Lösung/ g Austauscher

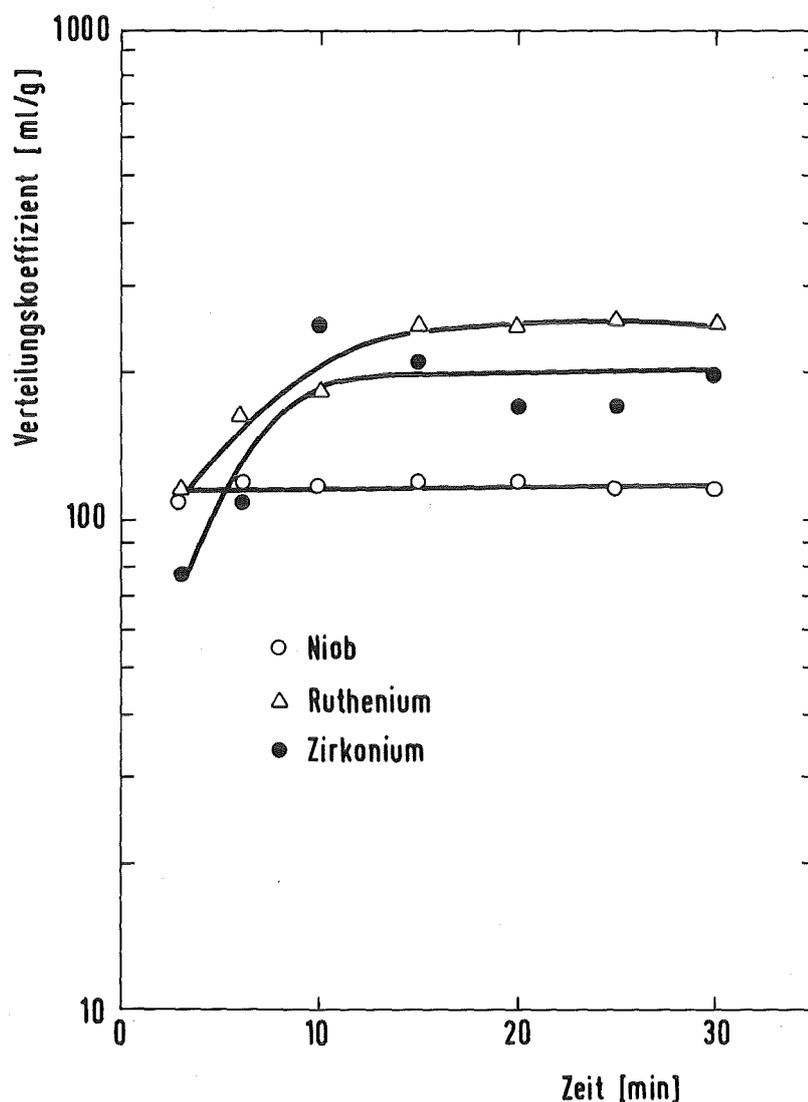


Abbildung 37: Spaltproduktverteilungskoeffizienten an AG 1 im wasserstoffperoxidhaltigen Carbonatmedium in Abhängigkeit von der Kontaktzeit der Aufgabelösung mit dem Austauscher
Natriumcarbonatkonzentration = 0,1 Mol/l
Wasserstoffperoxidkonzentration = 0,1 Mol/l
Spaltproduktkonzentrationen $<10^{-7}$ Mol/l
pH = 9,0
Anionenaustauscher = AG 1X8, 50-100mesh,
Chloridform
Austauscherbeladung = 40ml Lösung/g Austauscher

4.7. DYNAMISCHE AUSTAUSCHVERSUCHE MIT URAN/SPALTPRODUKT- MISCHUNGEN

Im Anschluß an die dynamischen und statischen Austauschexperimente mit Uran und den Spaltprodukten Cer, Niob, Ruthenium und Zirkonium wurden Uran/Spaltnuklidgemische, zu welchen inaktive Spaltproduktträger zur Erreichung eines simulierten Abbrandes von 1% zugesetzt wurden (siehe Abschnitt 3.3.), dargestellt. Die Urankonzentrationen in den Ausgangslösungen lagen zwischen 0,02 und 0,1 Mol/l, der Wasserstoffperoxidgehalt betrug 1 Mol/l, während das Uran : Carbonatverhältnis bei 1 : 3 konstant gehalten wurde. In Tabelle 4 sind die Ausgangskonzentrationen der Uran/Spaltproduktgemische vor bzw. nach Abzentrifugieren der unlöslichen Bestandteile, sowie der aus der Fällung resultierende Dekontaminationsfaktor zusammengestellt.

Die beschriebenen, bereits vom Großteil der Cer- und Zirkoniumaktivität befreiten Ausgangslösungen wurden anschließend durch AG 1-Kolonnen geleitet. In Abbildung 38 sind die Durchbruchkurven der jeweiligen Nuklide bei einer Urankonzentration in der Aufgabelösung von 0,02 Mol/l aufgetragen. Die Anwesenheit von Uran bewirkt eine spürbare Reduzierung der Spaltproduktrückhaltung am Austauscher. Die Ursache dieses an sich bekannten Effektes ist auf die wenn auch im geringen Maßstab auftretende, Sorption der Uranylperoxocarbonatspezies zurückzuführen. Aufgrund des hohen Uranüberschusses in Lösung bewirkt eine, wenn auch nur wenige Prozente betragende, Uranrückhaltung eine Reduzierung der Spaltproduktsorption, wobei zu der üblichen Kapazitätsausschöpfung des Austauschers wahrscheinlich eine Sperrung der Austauscherporen durch die großvolumigen Peroxocarbonatspezies des Urans hinzutritt. Aus dem Experiment geht hervor, daß bei Aufgabe von 30 Kolonnenvolu-

mina 98% des Niobs, 85% des Rutheniums, 73% des Zirkoniums und 16% des Cers bei einer Uranrückhaltung von 2% auf der Kolonne zurückgehalten werden. Die reduzierte Cerrückhaltung kann durch Einstellung geeigneter Bedingungen während des Löseprozesses zumindest ausgeglichen werden. In Tabelle 4 sind die erzielbaren Dekontaminationsfaktoren bei den Urankonzentrationen von 0,02 und 0,1 Mol/l zusammengestellt. Daraus geht hervor, daß zur Erzielung höherer Urandekontaminationsfaktoren eine möglichs hohe Konzentration der zu lösenden Spaltprodukte bis auf Niob angestrebt werden sollte. Diese Bedingung läßt sich durch Trägerzusatz erfüllen.

Tabelle 4: Auf einen simulierten Abbrand von 1% geträgerte Uran/Spaltproduktmischungen im wasserstoffperoxidhaltigen Carbonatmedium

Uran-Konzentration [Mol/l]	Spaltprodukt	Spaltprodukt-Konzentration vor Zentrifugation [Mol/l]	Spaltprodukt-Konzentration nach Zentrifugation [Mol/l]	Dekontaminationsfaktor
0,02	Cer	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-6}$	5
	Niob	$8,0 \cdot 10^{-6}$	$6,3 \cdot 10^{-6}$	1,3
	Ruthenium	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	1
	Zirkonium	$7,6 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	5
0,1	Cer	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-6}$	26
	Niob	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	1,3
	Ruthenium	$8 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$	1
	Zirkonium	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	25

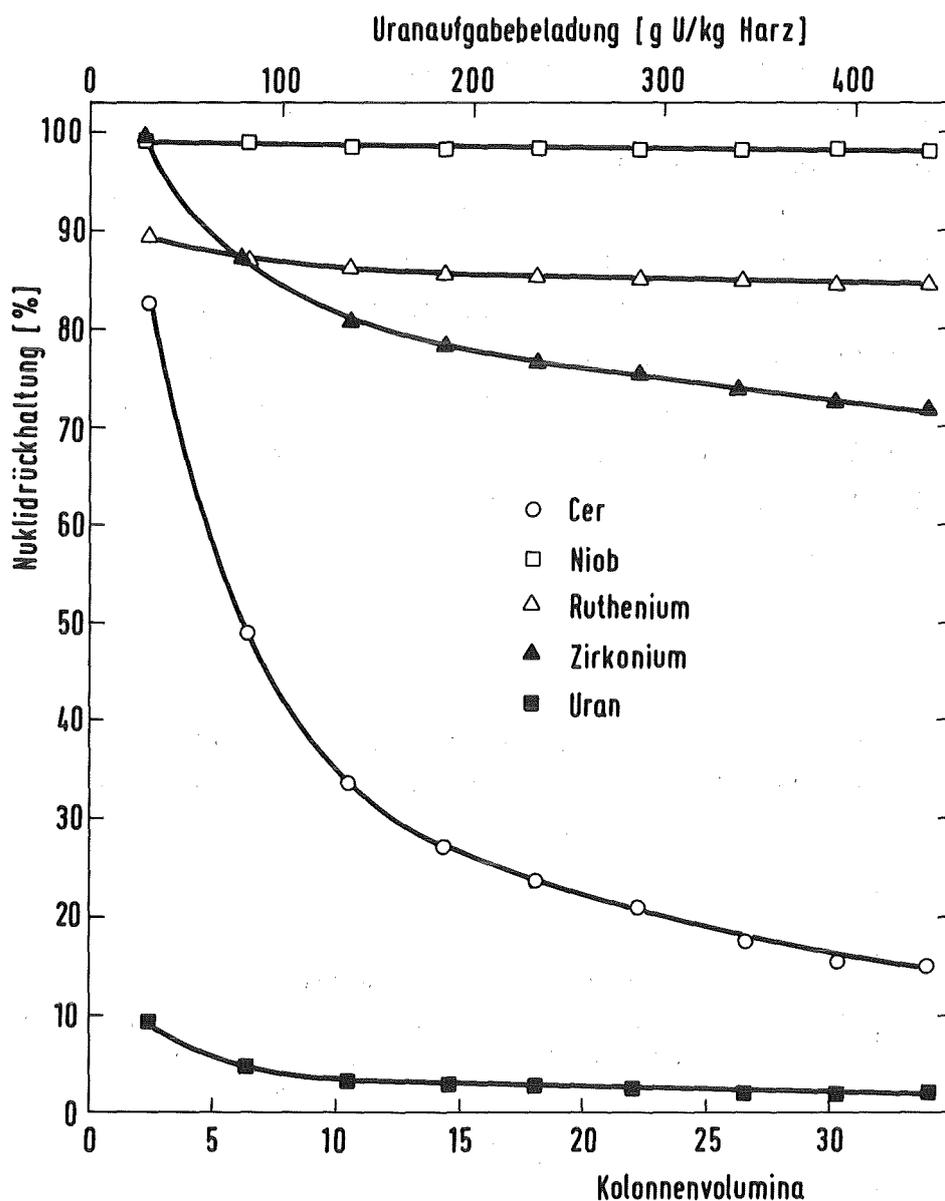


Abbildung 38: Dynamische Nuklidrückhaltung eines Uran/Spaltproduktgemisches an einer AG 1-Kolonne in Abhängigkeit vom Aufgabevolumen
 Uranaufgabekonzentration = 0,02 Mol/l
 Molverhältnis Uran : Carbonat : Wasserstoffperoxid = 1 : 3 : 50
 Spaltproduktkonzentrationen siehe Tabelle 4
 Anionenaustauscher = AG 1X8, 50-100mesh, Cl⁻-Form
 Kolonnengröße = 0,7x7cm, 1g Austauscher
 Aufgabegeschwindigkeit = 1ml/cm²·min = 8,6 Kolumnenvolumina/h

5. SCHLUSSBETRACHTUNG

Das bei der Auflösung von Uranoxiden bewährte Carbonat/Wasserstoffperoxidgemisch diente in dieser Arbeit zugleich als Löse- und Dekontaminationsmedium für, durch Spaltprodukte stark verunreinigte, uranhaltige basische Aufschlußrückstände von MTR-Brennelementen, wie sie bei der Spaltnuklidproduktion anfallen.

Die erzielten dynamischen Separationsergebnisse können als erster Schritt zur Einführung einer neuen Prozeßvariante zur Aufarbeitung kurz abgekühlter hoch angereicherter Urantargetrückstände angesehen werden. Hier gelang es in verdünnten Lösungen bis zu Urankonzentrationen von 5g Uran/l eine wirksame Dekontamination der prozeßrelevanten Spaltprodukte Niob, Ruthenium und Zirkonium zu erreichen.

In zukünftigen Untersuchungen soll die Anwendung dieses Verfahrens auf höhere Urankonzentrationen erweitert werden. Dazu müßten Austauschbedingungen ermittelt werden, bei denen die mit der Spaltnuklidisorption konkurrierende partielle Uranrückhaltung deutlich niedriger als an AG 1 ist.

Ein erfolgversprechender Weg hierzu dürfte die Erschwerung der Diffusion der anionischen Uranspezies in den Poren der stationären Phase sein. Dazu erscheinen folgende Möglichkeiten praktikabel:

- Auswahl von Austauschern mit hohen Vernetzungsgraden bzw. kleinen Hohlräumen
- Vergrößerung der organischen Reste an den funktionellen quarternären Amingruppen des Austauscherharzes, wie z.B. bei AG 2 ($R-CH_2-\overset{+}{N}(CH_3)_2(C_2H_4OH)$) im Vergleich zu AG 1 ($R-CH_2-\overset{+}{N}(CH_3)_3$). Hier müßten die voluminöseren Ethylalkoholgruppen eine Reduzierung des Porenvolumens bewirken.

6. LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ Sameh A. Ali, H.J. Ache, Fourth International Symposium on Radiopharmaceutical Chemistry, Abstracts, Jülich, (1982), p. 168-169
- /2/ W.B. Lauham, T.C. Runion, Report ORNL-479, (1949)
- /3/ J.G. Wilhelm, H. Schüttelkopf, CONF-720823, (1972)
- /4/ D.T. Pence, F.A. Duce, W.J. Maeck, CONF-720823, (1972), p.417
- /5/ J.G. Wilhelm, J. Furrer, E. Schultes, CONF-760822, (1977), p. 447
- /6/ E. Henrich, R. Hüfner, IAEA-CN-43/447, International Conference on Radioactive Waste Management, Seattle, (1983)
- /7/ R. Kroebel, A. Maier, Proceedings of the International Solvent Extraction Conference, Lyon, (1974), 35, p. 2095-2107
- /8/ W. Ochsenfeld, J. Schön, D. Smits, E. Tullius, Kerntechnik, 18, (1976), No. 6
- /9/ H. Eschrich, W. Ochsenfeld, Separation Science and Technology, 15, (1980), p. 697-732
- /10/ Sameh A. Ali, Topical Meeting on Reprocessing and Waste Management, Jackson Hole, (1984)
- /11/ J.B. Hiskey, Trans. Inst. Min. Metall., Sec. C, 89, (1980), p. 145-152

- /12/ G.G. Hunkin, T.P. Fife, J.R. Stano, Australian patent document 75/85411/A/, (1975)
- /13/ E.V. Komarov, Russ. J. of Inorg. Chem., 4, (1959), p. 591-596
- /14/ M.S. Milyukova, N.I. Gusev, I.G. Sentyurin, I.S. Sklyarenko, "Analytical Chemistry of Plutonium", Acad. of Sc. of the U.S.S.R., Israel Prog. for Sc. Trans., Jerusalem, (1967)
- /15/ M. Bachelet, G. Bouissières, Bull. de la Soc. Chim. de France, 11, (1944), p. 169-171
- /16/ Gmelin Handbook of Inorg. Chem., 8th Ed., Suppl. Vol. D1, Uranium, (1984), p. 98 ff.
- /17/ B. Težak, Proceedings of the 1st International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, (1955), 7, p. 401-406
- /18/ L.A. Mc Claine, E.P. Bullwinkel, J.C. Huggins, Proceedings of the first International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, (1955), 8, p. 26
- /19/ J.P. Scanlan, J. of Inorg. and Nucl. Chem., 39, (1977), p. 635-639
- /20/ L. Ciavatta, D. Ferri, F. Salvatore, Inorg. Chem., 20, (1981), p. 463-467
- /21/ E.V. Komarov, L.D. Preobrazhenskaya, A.M. Gurevich, Russ. J. of Inorg. Chem., 4, (1959), p. 751-754

- /22/ A.M. Gurevich, L.P. Polozhenskaya, Radiokhimiya, 5, (1963), p. 592-602
- /23/ P. Souchay, H. Martin-Frère, Bull. de la Soc. Chim. France, (1965), p. 2874-2881
- /24/ A.M. Gurevich, E.V. Komarov, Russ. J. of Inorg. Chem., 4, (1959), p. 590,591
- /25/ A.M. Gurevich, Radiokhimiya, 3, (1961), p. 321-338
- /26/ J.A. Connor, E.A.V. Ebsworth, Adv. in Inorg. and Radiochem., 6, p. 344 ff.
- /27/ H. Martin-Frère, Bull. de la Soc. Chim. France, (1965), p. 2860-2868
- /28/ H. Martin-Frère, Bull. de la Soc. Chim. France, (1965), p. 2868-2874
- /29/ A.E. Martell, R.M. Smith, Critical Stability Constants, 5, 1st Suppl., (1982)
- /30/ J. Haag, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), (1982), p. 9
- /31/ Gmelins Handbuch der Anorg. Chemie, Lfg. 7, Syst.-Nr. 3, Sauerstoff, (1966), p. 2258-2260
- /32/ Gmelins Handbuch der Anorg. Chemie, 8. Aufl., Erg.-Bd. C3, Kohlenstoff, (1973), p. 2258-2260
- /33/ W. Seelmann-Eggebert, G. Pfennig, H. Klewe-Nebenius, Karlsruher Nuklidkarte, Verl. Gerspach, München, 5. Aufl., (1981)

- /34/ Su Chan, Shi I-i, Russ. J. of Inorg. Chem., 5, (1960), p. 178-182
- /35/ W. Fresenius, G. Jander, Handbuch der Anal. Chemie, 3. Teil, Bd. IIIaB/IIIb, 2. Aufl., Springer Verl., (1956), p. 356 ff.
- /36/ O.A. Songina, Rare Metals, 3rd Ed., Israel Prog. for Sc. Trans., Jerusalem, (1970)
- /37/ E.M. Larsen, Adv. in Inorg. and Radiochem., 13, (1970), p. 1-73
- /38/ A. Ohyoshi, A. Jyo, T. Shinohara, E. Ohyoshi, Radiochem. and Radioanal. Letters, 6, (1971), p. 121 ff.
- /39/ A. Ohyoshi, A. Jyo, T. Kanaya, T. Shinohara, Radiochem. and Radioanal. Letters, 7, (1971), p. 7 ff.
- /40/ J. Haag, Dissertation, Universität Krallsruhe (TH), (1982), p. 17
- /41/ Gmelin Handbook of Inorg. Chem., 8th Ed., Suppl. Vol. A7, Uranium, (1982), p. 23 ff.
- /42/ I.M. Kolthoff, P.J. Elving, Treat. on Anal. Chem., Part II, Vol. 9, Intersc. Publ., (1962), p. 74 ff.
- /43/ G. Jander, Die chemische Analyse, 33. Band, Neuere maßAnal. Meth., 4. Aufl., F. Enke Verl., Stuttgart, (1956), p. 94,95
- /44/ G. Jander, K.F. Jahr, H. Knoll, Maßanalyse, 13. Aufl., W. de Gruyter, (1973), p. 178-180

- /45/ W. Fresenius, G. Jander, Handbuch der Anal. Chemie, 3. Teil, Bd. VIa α , Springer Verl., (1953), p. 194 ff.
- /46/ W. Leupold, R. Conrad, S. Völkel, G. Große, R. Fucke, H. Nickel, H. Mende, Analysis für Ingenieure, 13. Aufl., Verl. H. Deutsch, (1978), p. 508
- /47/ J. Haag, Sameh A. Ali, Report-KfK 3015, (1981), p. 6
- /48/ K. Nash, M.E. Noon, S. Fried, J.C. Sullivan, Inorg. and Nucl. Chem. Letters, 16, (1980), p. 33-35
- /49/ Gmelin Handbook, of Inorg. Chem., 8th Ed., Suppl. Vol. A5, Uranium, (1982), p. 124 ff.
- /50/ Kazuo Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorg. and Coordination Compounds, 3rd Ed., Wiley Intersc. Publ., (1978)
- /51/ D.S. Gorbenko-Germanov, R.A. Zenkova, Opt. and Spect., 3, (1965), p. 467-469
- /52/ L. Maya, G.M. Begun, J. of Inorg. and Nucl. Chem., 43, (1981), p. 2827-2832
- /53/ N.W. Alcock, J. of the Chem. Soc. (A), (1968), p. 1588-1594
- /54/ A.M. Gurevich, N.A. Susorova, Radiokhimiya, 14, p. 831-836
- /55/ R.N. Shchelokov, N.A. Golubkova, Koord. Khim., 8, (1982), p. 176-182

- /56/ A.M. Gurevich, L.D. Preobrazhenskaya, E.V. Komarov,
N.P. Osicheva, Radiokhimiya, II, (1960), p. 32-43
- /57/ A.M. Gurevich, N.A. Susorova, Radiokhimiya, 10,
(1967), p. 211-221
- /58/ R.N. Shchelokov, I.M. Orlova, A.V. Sergeev, A.G.
Beirakov, Koord. Khim., 7, (1981), p. 1062-1064
- /59/ I.I. Chernyaev, Complex Compounds of Uranium, Israel
Prog. for Sc. Trans., Jerusalem, (1966), p. 38-54

7. TABELLENANHANG ¹⁾

Tabelle 5: α -Spektrum von Natururan im Flüssigszintillationszähler

Kanalzahl	$\frac{\text{Impulse}}{\text{min}}$	$\frac{\text{Impulse}}{\text{Kanal} \cdot \text{min}}$	Aufgabedaten
1 - 50	244,8	4,90	Urankonzentration = 0,02 Mol/l Messzeit = 10 min
50 - 100	178,8	3,51	
100 - 150	83,4	1,64	
150 - 200	37,3	0,73	
200 - 250	150,8	2,96	
250 - 300	455,8	8,94	
300 - 350	342,8	6,72	
350 - 400	170,2	3,34	
400 - 450	58,4	1,15	
450 - 500	25,4	0,50	
500 - 550	19,6	0,38	
550 - 600	23,0	0,45	
600 - 650	21,4	0,42	
650 - 700	21,2	0,42	
700 - 800	34,4	0,34	
800 - 900	36,6	0,36	
900 - 1000	29,6	0,29	

1) Die Tabellen 5 bis 25 sind Meßergebnisse zu den Abbildungen

Tabelle 6: Löslichkeit von Natriumuranylperoxodicarbonat
in Abhängigkeit vom Natriumcarbonatüberschuß

Natrium- carbonat- überschuß [Mol/l]	Uran- löslichkeit [Mol/l]	Uran- löslichkeit [g U-238/l]
0	1,93	459
0	2,00	477
0,05	1,89	449
0,05	1,82	434
0,1	1,76	419
0,1	1,78	424
0,2	1,62	386
0,2	1,63	389
0,3	1,47	351
0,3	1,47	351
0,4	1,33	316
0,4	1,30	311
0,5	1,30	311
0,5	1,27	303

Tabelle 7: Abhängigkeit der Rückhaltung und der Verteilungskoeffizienten der Uranylperoxocarbonatkomplexe an AG 1X8 von der Kontaktzeit der Aufgabelösung mit dem Austauscher bei verschiedenen molaren Uran : Wasserstoffperoxidaufgaberhältnissen

Urankonzentration = 0,02 Mol/l

Molverhältnis Uran : Carbonat = 1 : 3

pH ≈ 8,6

Austauscherbeladung = 100g Uran/kg Austauscher

Anionenaustauscher = AG 1X8, 50-100mesh, Chloridform

$c_U : c_{H_2O_2}$: Uran : Wasserstoffperoxidaufgaberhältnis

t : Kontaktzeit der Aufgabelösung mit dem Austauscher

R : Uranrückhaltung

K_D : Uranverteilungskoeffizient

$c_U : c_{H_2O_2}$	t [h]	R [%]	K_D [ml/g]
1 : 0	2,1	99,1	2.270
	3,0	99,5	4.510
	5,2	99,7	7.600
	9,7	99,8	11.500
	15,5	99,7	8.100
	26,2	99,7	7.900
	51,5	99,8	10.900
	77,6	99,7	8.000
	94,5	99,8	11.500
	143,0	99,8	10.700

$c_U : c_{H_2O_2}$	t [h]	R [%]	K_D [ml/g]
1 : 0,1	1,8	99,8	12.000
	3,3	99,8	11.000
	6,8	99,8	11.000
	15,6	99,8	13.100
	24,3	99,8	11.200
	30,0	99,8	12.700
	56,1	99,8	12.500
	75,3	99,8	13.900
	99,6	99,8	13.400
	150,6	99,9	16.800
1 : 0,25	1,7	99,9	15.200
	3,2	99,9	18.000
	6,7	99,9	30.400
	15,5	100,0	85.000
	24,2	99,9	15.000
	29,9	99,9	17.900
	56,0	99,9	18.500
	75,2	99,9	22.600
	99,5	99,9	34.500
	150,5	99,9	29.100
1 : 0,5	1,8	94,4	359
	2,8	95,8	488
	4,9	96,7	622
	9,4	99,5	4.030
	15,3	99,9	29.300
	25,8	100,0	100.000
	51,3	100,0	100.000
	77,3	99,9	41.000
	94,3	100,0	100.000
	143,0	100,0	100.000

$c_U : c_{H_2O_2}$	t [h]	R [%]	K_D [ml/g]
1 : 0,75	1,6	58,0	29
	3,1	83,5	106
	6,6	95,4	433
	15,4	96,2	528
	24,1	96,4	556
	29,8	96,5	573
	55,9	97,3	753
	75,1	98,8	1.710
	99,4	100,0	100.000
	150,4	100,0	100.000
1 : 1	1,6	28,7	8,5
	2,5	40,1	14,1
	4,7	63,0	36,0
	9,2	83,9	110
	25,9	90,3	197
	51,0	93,2	291
	77,1	94,9	388
	94,0	95,3	425
	142,5	97,3	762
	1 : 3	1,4	15,0
2,3		21,9	5,9
4,5		23,5	6,5
9,0		31,3	9,7
14,8		60,8	32,8
25,8		77,2	71,6
50,8		86,4	134
76,9		89,6	182
93,8		91,0	213
142,4		93,3	295

$c_U : c_{H_2O_2}$	t [h]	R [%]	K_D [ml/g]
1 : 7	1,2	7,2	1,6
	2,1	9,0	2,1
	4,3	8,2	1,9
	8,8	10,0	2,3
	14,6	11,3	2,7
	25,5	48,5	20,0
	50,6	81,1	90,6
	76,7	89,5	180
	93,6	90,5	203
	142,1	94,6	370
1 : 15	1,5	0	0
	3,0	0	0
	6,5	0	0
	15,2	0,6	0,1
	24,0	1,8	0,4
	29,7	1,1	0,2
	55,7	5,9	1,3
	75,0	11,9	2,8
	99,3	44,1	16,6
	150,3	83,5	106
1 : 25	1,4	0	0
	2,9	0	0
	6,4	0	0
	15,1	0	0
	23,9	0	0
	29,6	0	0
	55,6	5,3	1,2
	74,9	7,8	1,8
	99,2	11,2	2,7
	150,2	22,7	6,2

Tabelle 8: Rückhaltung der Uranylperoxocarbonatkomplexe an AG 1 in Abhängigkeit von der Kontaktzeit mit dem Austauscher bei verschiedenen Urankonzentrationen in der Aufgabelösung

Urankonzentrationen = 0,001, 0,01 und 0,1 Mol/l
Molverhältnis Uran : Carbonat : Wasserstoffperoxid = 1 : 3 : 1
Austauscherbeladung = 100g Uran/kg Austauscher
Anionenaustauscher = AG 1X8, 50-100mesh, Chloridform

t : Kontaktzeit der Aufgabelösung mit dem Austauscher
 c_U : Urankonzentration in der Aufgabelösung
R : Uranrückhaltung

t [h]	R [%] ($c_U=0,001M$)	R [%] ($c_U=0,01M$)	R [%] ($c_U=0,1M$)
1,3	20,3	21,0	81,1
2,4	26,7	35,6	81,0
4,2	28,8	38,4	79,4
6,5	30,9	50,9	78,8
8,5	31,0	54,0	78,8
14,7	39,6	58,0	79,2
22,5	42,1	62,7	78,6
29,5	51,8	64,3	79,1

Tabelle 9: Rückhaltungen und Verteilungskoeffizienten der Uranylperoxocarbonatkomplexe an AG 1 in Abhängigkeit von der Kontaktzeit mit dem Austauscher bei verschiedenen molaren Uran : Carbonatverhältnissen in der Aufgabelösung

Urankonzentration = 0,02 Mol/l

Molverhältnis Uran : Wasserstoffperoxid = 1 : 15

pH = 9,2

Austauscherbeladung = 100g Uran/kg Austauscher

Anionenaustauscher = AG 1X8, 50-100mesh, Chloridform

$c_U : c_{CO_3^{2-}}$: Uran : Carbonataufgabeverhältnis

$c_{(NH_4)_2CO_3}$: Konzentration an Ammoniumcarbonat in Lösung

t : Kontaktzeit der Aufgabelösung mit dem Harz

R : Uranrückhaltung

K_D : Uranverteilungskoeffizient

$c_U : c_{CO_3^{2-}}$	$c_{(NH_4)_2CO_3}$	t [h]	R [%]	K_D [ml/g]
1 : 3	0	2,1	8,3	1,9
		4,1	16,1	4,0
		8,0	32,3	10,1
		13,0	44,8	17,1
		25,2	59,7	31,2
		44,9	71,8	53,6
		69,5	79,4	80,9

$c_U : c_{CO_3^{2-}}$	$c_{(NH_4)_2CO_3}$ [Mol/l]	t [h]	R [%]	K_D [ml/g]
1 : 4	0,02	2,1	17,8	4,6
		4,1	32,2	10,0
		8,0	49,5	20,7
		13,0	58,8	30,0
		25,2	65,3	39,6
		44,9	69,4	47,7
		69,5	74,1	60,3
1 : 5,5	0,05	1,1	31,1	9,5
		2,1	30,3	9,1
		4,1	37,6	12,7
		8,0	75,0	63,3
		13,0	84,6	116
		25,2	91,8	236
		44,9	98,2	1.130
69,5	99,1	2.250		
1 : 8	0,1	1,1	73,1	57,3
		2,1	78,3	76,1
		4,1	81,9	95,5
		8,0	95,7	470
		13,0	97,4	794
		21,3	98,0	1.010
		28,8	97,9	971
		44,9	97,1	704
69,5	96,5	577		

$c_U : c_{CO_3^{2-}}$	$c_{(NH_4)_2CO_3}$ [mol/l]	t [h]	R [%]	K_D [ml/g]
1 : 13	0,2	1,1	94,5	360
		2,1	94,3	347
		4,1	94,5	360
		8,0	94,2	342
		13,0	92,0	242
		21,3	90,2	195
		28,8	90,1	191
		44,9	87,8	152
		69,5	86,7	137
1 : 28	0,5	1,1	72,6	55,7
		2,1	74,3	60,7
		4,1	75,0	63,3
		8,0	75,5	64,9
		13,0	75,0	63,1
		21,3	76,5	68,6
		28,8	74,9	62,9
		44,9	72,2	54,6
		69,5	68,5	45,9

Tabelle 10: Abhängigkeit der Rückhaltung der Uranylperoxo-carbonatkomplexe an AG 1 von der Kontaktzeit der Aufgabelösung mit dem Austauscher bei verschiedenen pH-Werten der Ausgangslösungen

Urankonzentration = 0,02 Mol/l

Molverhältnis Uran : Carbonat : Wasserstoffperoxid = 1 : 3 : 1

Austauscherbeladung = 100g Uran/kg Austauscher

Anionenaustauscher = AG 1X8, 50-100mesh, Chloridform

t : Kontaktzeit der Aufgabelösung mit dem Austauscher

R : Uranrückhaltung

t [h]	R [%] (pH=7,7)	R [%] (pH=8,2)	R [%] (pH=8,6)	R [%] (pH=9,1)	R [%] (pH=9,6)
0,5	9,8	12,5	12,8	19,9	33,3
1,0	17,7	19,2	21,1	31,7	60,7
2,0	34,3	34,4	38,8	64,8	89,5
3,0	44,0	45,1	54,5	78,6	90,1
5,5	65,8	67,6	77,9	87,7	91,4
7,0	70,5	74,1	79,4	88,9	91,5
9,0	72,8	76,4	82,7	90,7	91,9
12,5	75,4	78,6	82,7	90,8	92,6

Tabelle 11: Rückhaltung der Uranylperoxocarbonatkomplexe an AG 1 in Abhängigkeit von der Kontaktzeit der Aufgabelösung mit dem Austauscher unter Variation des Vernetzungsgrades des Austauscherharzes

Urankonzentration = 0,02 Mol/l

Molverhältnis Uran : Carbonat : Wasserstoffperoxid = 1 : 3 : 1

Austauscherbeladung = 100g Uran/kg Austauscher

Anionenaustauscher = AG 1X8/AG 1X4/AG 1X2, 50-100mesh,
Chloridform

t : Kontaktzeit der Aufgabelösung mit dem Austauscher

R : Uranrückhaltung

t [h]	R [%] (AG 1X2)	R [%] (AG 1X4)	R [%] (AG 1X8)
0,25	30,3	21,0	10,8
0,5	49,5	32,9	17,0
1,0	79,4	54,8	26,6
2,0	85,1	84,1	46,2
3,0	86,6	85,0	65,9
4,0	87,1	85,6	83,0
4,9	87,8	86,0	85,2
6,6	88,3	86,7	86,6

Tabelle 12: Rückhaltung der Uranylperoxocarbonatkomplexe an AG 1 in Abhängigkeit von der Kontaktzeit der Aufgabelösung mit dem Austauscher unter Variation der Austauscherkorngroße

Urankonzentration = 0,02 Mol/l

Molverhältnis Uran : Carbonat : Wasserstoffperoxid = 1 : 3 : 1

pH ≈ 8,6

Austauscherbeladung = 100g Uran/kg Austauscher

Anionenaustauscher = AG 1X8, 50-100/20-50mesh, Chloridform

t : Kontaktzeit der Aufgabelösung mit dem Austauscher

R : Uranrückhaltung

t [h]	R [%] (20-50mesh)	R [%] (50-100mesh)
1,3	5,9	32,9
2,6	10,4	58,0
4,2	15,3	71,7
6,5	21,3	86,2
8,5	25,3	87,8
14,7	45,2	90,6
22,5	65,1	92,3
29,5	72,6	93,0
48,0	78,7	94,3

Tabelle 13: Abhängigkeit der Rückhaltung der Uranylperoxo-carbonatkomplexe an AG 1 von der Kontaktzeit der Aufgabelösung mit dem Austauscher bei verschiedener Vorequilibration des Austauscherharzes

Urankonzentration = 0,02 Mol/l

Molverhältnis Uran : Carbonat : Wasserstoffperoxid = 1 : 3 : 1

pH der Aufgabelösung 8,6

Austauscherbeladung = 100g Uran/kg Austauscher

Anionenaustauscher = AG 1X8, 50-100mesh

t : Kontaktzeit der Aufgabelösung mit dem Austauscher

R : Uranrückhaltung

t [h]	Austauschervorequilibration					
	CO_3^{2-}	SO_4^{2-}	OH^-	NO_3^-	ClO_4^-	Cl^-
	R [%]	R [%]	R [%]	R [%]	R [%]	R [%]
1,5	98,2	42,6	94,9	31,1	4,1	31,4
2,3	98,7	56,0	97,6	40,2	0,9	47,0
3,8	98,9	80,3	98,5	60,5	4,1	74,2
8,1	98,6	89,1	98,6	92,7	4,2	87,4
13,4	99,3	90,3	98,5	93,3	3,5	89,0
22,9	99,3	91,3	98,9	93,6	7,5	90,7
33,2	99,5	91,9	99,2	94,2	6,3	91,1
50,4	99,4	93,2	99,3	94,3	6,4	94,9

Tabelle 14: Rückhaltung der Uranylperoxocarbonatkomplexe an AG 1 in Abhängigkeit von der Kontaktzeit der Aufgabelösung mit dem Austauscher bei verschiedenen Uranbeladungen des Anionenaustauschers

Urankonzentration = 0,02 Mol/l

Molverhältnis Uran : Carbonat : Wasserstoffperoxid = 1 : 3 : 1

pH ≈ 8,6

Austauscherbeladung = 50g/100g/200g Uran/kg Austauscher

Anionenaustauscher = AG 1X8, 50-100mesh, Chloridform

t : Kontaktzeit der Aufgabelösung mit dem Austauscher

R : Uranrückhaltung

B : Uranaufgabeladung des Austauschers in g Uran/kg Harz

t [h]	R [%] (B=50g/kg)	R [%] (B=100g/kg)	R [%] (B=200g/kg)
1,5	54,7	31,4	21,0
2,3	72,5	47,0	28,8
3,8	74,8	74,2	46,3
8,1	82,6	87,4	88,1
13,4	84,1	89,0	92,3
22,9	84,4	90,7	92,3
33,2	85,7	91,1	93,4

Tabelle 15: Rückhaltung der Uranylperoxocarbonatokomplexe an AG 1 in Abhängigkeit von der Kontaktzeit mit dem Austauscher bei verschiedenen Uranbeladungen des carbonatvorequilibrierten Austauschers

Urankonzentration = 0,02 Mol/l

Molverhältnis Uran : Carbonat : Wasserstoffperoxid = 1 : 3 : 1,5

pH ≈ 8,6

Austauscherbeladungen = 50g/100g/200g Uran/kg Austauscher

Anionenaustauscher = AG 1X8, 50-100mesh, Carbonatform

t : Kontaktzeit der Aufgabelösung mit dem Austauscher

R : Uranrückhaltung

B : Uranaufgabeladung des Austauschers in g Uran/kg Harz

t [h]	R [%] (B=50g/kg)	R [%] (B=100g/kg)	R [%] (B=200g/kg)
1,0	90,3	35,4	12,4
2,0	96,3	66,6	20,0
3,0	96,5	95,2	32,0
4,0	96,7	95,8	46,3
6,0	96,8	96,2	83,8
7,6	97,2	96,6	92,1
10,0	98,0	97,0	96,0
12,4	99,1	97,6	97,2

Tabelle 16: Abhängigkeit der Rückhaltung der Uranylperoxo-carbonatkomplexe an AG 1 von der Kontaktzeit der Aufgabelösung mit dem Austauscher bei 0°C, 20°C und 40°C

Urankonzentration = 0,02 Mol/l

Molverhältnis Uran : Carbonat : Wasserstoffperoxid = 1 : 3 : 1

pH ≈ 8,6

Austauscherbeladung = 100g Uran/kg Austauscher

Anionenaustauscher = AG 1X8, 50-100mesh, Chloridform

t : Kontaktzeit der Aufgabelösung mit dem Austauscher

R : Uranrückhaltung

T : Temperatur

t [h]	R [%] (T=0°C)	R [%] (T=20°C)	R [%] (T=40°C)
0,9	14,2	26,1	41,0
2,4	20,0	47,4	73,3
3,9	22,0	66,1	75,7
8,4	31,8	81,7	84,6
14,7	43,3	86,7	87,7
23,2	58,3	87,3	88,8
33,5	75,5	89,2	90,0

Tabelle 17: Verteilungskoeffizienten der Uranylcarbonato- bzw. Uranylperoxocarbonatokomplexe an AG 1 in Abhängigkeit vom Uran : Wasserstoffperoxidverhältnis nach Erreichen des Austauschgleichgewichtes

Urankonzentration = 0,02 Mol/l
 Molverhältnis Uran : Carbonat = 1 : 3
 Austauscherbeladung = 100g Uran/kg Austauscher
 Kontaktzeit = 10 Tage
 Anionenaustauscher = AG 1X8, 50-100mesh, Chloridform

$c_U : c_{H_2O_2}$: Molares Aufgabeverhältnis Uran : Wasserstoffperoxid
 K_D : Uranverteilungskoeffizient
 σ_{K_D} : Standardfehler des Uranverteilungskoeffizienten berechnet nach Gleichung 3.7.

$c_U : c_{H_2O_2}$	K_D [ml/g]	σ_{K_D} [ml/g]
1 : 0,0	11.000	286
1 : 0,1	14.100	420
1 : 0,2	21.800	852
1 : 0,3	33.600	1.780
1 : 0,4	82.700	9.130
1 : 0,5	188.000	43.700
1 : 0,6	212.000	55.200
1 : 0,7	184.000	41.900
1 : 0,8	174.000	37.600
1 : 1,0	91.700	11.100

Tabelle 18: Statisch ermittelte Rückhaltungen von Uranyl-carbonato- und Uranylperoxocarbonatokomplexen an AG 1 in Abhängigkeit von der aufgegebenen Uranmenge

Urankonzentration = 0,02 Mol/l
 Molverhältnis Uran : Carbonat : Wasserstoffperoxid = 1 : 3 : 1
 bzw. 1 : 3 : 0
 Anionenaustauscher = AG 1X8, 50-100mesh, Carbonatform
 Kontaktzeit = 7 Tage

B : Uranaufgabeladung des Austauschers in g Uran/kg Harz
 R : Uranrückhaltung

B [g/kg]	R [%]	
	$\text{Na}_4 \text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$	$\text{Na}_3 \text{UO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OOH})$
80	99,9	99,9
120	99,8	99,9
140	99,5	99,8
160	97,0	99,5
180	89,4	99,3
200	83,7	98,0
250	73,5	91,0
300	65,7	85,2
400	55,5	65,1
500	49,9	51,6

Tabelle 19: Dynamische Aufgabe der Uranylperoxocarbonato-
komplexe auf eine extraktionschromatographische
Kolonne: Uranrückhaltung und Urankonzentrationen
im Durchlauf in Abhängigkeit vom Aufgabevolumen
bei verschiedenen Aufgabegeschwindigkeiten der
dynamischen Phase

Urankonzentration = 0,02 Mol/l

Molverhältnis Uran : Carbonat : Wasserstoffperoxid = 1 : 3 : 1

pH ≈ 8,6

Anionenaustauscher = AG 1X8, 50-100mesh, Chloridform

Kolonnengröße = 0,7X7cm

v : Durchflußgeschwindigkeit

V_{Kol} : aufgegebene Kolonnenvolumina

B : Uranaufgabebeladung des Austauschers in g Uran/kg Harz

c_U : Urankonzentration nach Passieren der Kolonne

R : Uranrückhaltung

v [ml/cm ² ·min]	V_{Kol}	B [g/kg]	c_U [mMol/l]	R [%]
3,4	3,1	45	18,6	7,1
	7,0	95	18,5	7,4
	11,0	147	17,9	8,5
	15,6	205	18,8	7,8
	20,5	269	18,8	7,4
	27,2	355	18,9	6,9
	30,8	400	18,2	7,2
	35,0	455	18,2	7,4

v [ml/cm ² .min]	V_{K01}	B [g/kg]	c_U [mMol/l]	R [%]
1,0	2,3	34	16,5	17,2
	5,3	72	16,4	17,6
	7,8	105	16,6	17,4
	10,7	142	16,1	17,9
	13,5	178	15,8	18,5
	18,1	233	16,1	18,8
	21,2	278	15,4	19,5
	25,2	328	15,4	20,0
	27,7	361	16,9	19,6
	33,2	432	16,0	19,7
0,36	2,2	28	14,9	25,4
	5,4	70	15,0	25,3
	8,7	112	14,2	26,7
	11,9	153	10,4	32,4
	16,0	204	9,9	37,0
	19,0	243	9,4	39,3
	22,0	281	9,4	41,4
	29,0	372	9,3	44,3
	33,7	432	11,3	44,2
0,13	1,2	16	10,6	47,0
	2,2	28	10,4	47,0
	4,4	56	10,3	48,1
	7,6	97	9,0	51,0
	8,4	108	7,4	52,0
	17,5	225	3,5	67,1
	25,7	329	4,1	71,6
	27,6	354	6,3	71,4
	30,2	386	8,7	70,2
	32,2	413	11,1	68,5
	33,7	433	12,7	67,0

v [ml/cm ² ·min]	V_{K01}	B [g/kg]	c_U [mMol/l]	R [%]
0,04	0,4	6	9,5	52,4
	2,5	32	1,3	86,2
	5,3	68	0,5	92,1
	10,3	132	1,0	93,5
	22,0	281	2,8	89,5
	26,8	343	10,2	82,2
	33,2	426	13,5	72,6
	34,5	442	14,8	70,9

Tabelle 20: Abhängigkeit der dynamischen Uranrückhaltung von Uranylcarbonato- und Uranylperoxocarbonato-komplexen an AG 1 von der aufgegebenen Uranmenge für verschiedene Uran : Wasserstoffperoxidverhältnisse in der dynamischen Phase

Urankonzentration = 0,02 Mol/l

Molverhältnis Uran : Carbonat = 1 : 3

Anionenaustauscher = AG 1X8, 50-100mesh, Chloridform

Kolonnengröße = 0,7cmX7cm

Aufgabegeschwindigkeit = 1,0ml/cm²·min

$c_U : c_{H_2O_2}$: Molverhältnis Uran : Wasserstoffperoxid in der Aufgabelösung

V_{Kol} : aufgegebene Kolonnenvolumina

B : Uranaufgabebelastung des Austauschers in g Uran/kg Harz

R : Uranrückhaltung

$c_U : c_{H_2O_2}$	V_{Kol}	B [g/kg]	R [%]
1 : 25	2,3	29	2,0
	5,2	67	3,1
	9,1	117	2,2
	11,9	152	2,1
	14,1	181	1,8
	17,5	224	1,7
	21,8	279	1,6
	25,8	331	1,3
	29,6	379	1,3
	32,0	410	1,3

$c_U : c_{H_2O_2}$	V_{K01}	B [g/kg]	R [%]
1 : 1	2,3	34	17,2
	5,3	72	17,6
	7,8	105	17,4
	10,7	142	17,9
	13,5	178	18,5
	18,1	233	18,8
	21,2	278	19,5
	25,2	328	20,0
	27,7	361	19,6
	33,2	432	19,7
1 : 0	1,9	24	100,0
	4,9	62	100,0
	9,2	118	100,0
	13,0	167	100,0
	14,4	185	100,0
	15,9	204	100,0
	17,4	223	100,0
	19,0	243	96,4
	21,5	276	89,5
	25,9	332	77,7
	30,5	391	68,4
	33,6	430	63,4
	35,0	448	61,4

Tabelle 21: Abhängigkeit der dynamischen Rückhaltung von Uranylperoxocarbonatokomplexen an einer AG 1-Säule in Gegenwart von Carbonatüberschuß vom Aufgabevolumen der dynamischen Phase unter Variation der Austauscherkorngröße

Urankonzentration = 0,02 Mol/l
Molverhältnis Uran : Carbonat : Wasserstoffperoxid = 1 : 6 : 25
Anionenaustauscher = AG 1X8, 20-50/50-100mesh, Chloridform
Kolonnengröße = 0,7X7cm
Aufgabegeschwindigkeit = 1,0ml/cm²·min

mesh : Korngröße des Austauschers in dry mesh, U.S.-Standard
V_{Kol} : aufgegebene Kolonnenvolumina
R : Uranrückhaltung auf der Kolonne

mesh	V _{Kol}	R [%]
50-100	6,3	21,6
	10,3	16,3
	13,3	13,8
	17,3	12,2
	19,1	11,6
	23,3	10,1
	28,9	9,1
	33,2	8,9
	37,1	8,2

mesh	V_{K01}	R [%]
20-50	4,6	8,2
	10,2	6,6
	15,4	5,3
	21,1	4,1
	30,1	4,0
	36,9	3,1
	43,8	2,3

Tabelle 22: Elution der Uranylperoxocarbonatkomplexe von einer AG 1-Kolonnen mit verschiedenen Elutionsmitteln: Elutionsausbeute des fixierten Urans und Urankonzentration im Eluat in Abhängigkeit vom Eluatvolumen

Austauscherbeladung = 100g Uran/kg Austauscher

Anionenaustauscher = AG 1X8, 50-100mesh, Chloridform, im statischen Ansatz mit Uranylperoxocarbonatkomplexen beladen

Kolonnengröße = 0,7X7cm, 1g Austauscher

Elutionsgeschwindigkeit = 1ml/cm²·min

Elutionsmittel = 4M HNO₃, 4M HClO₄, 2M H₂SO₄, 4M NaOH, 2M Na₂CO₃

V_{Ko1} : eluierte Kolonnenvolumina

c_U : Urankonzentration in der jeweiligen Fraktion

E1 : Elutionsausbeute

Elutionsmittel	V _{Ko1}	c _U [mMol/l]	E1 [%]
4M HNO ₃	0,7	29,5	12,3
	1,6	28,3	27,7
	3,0	19,7	43,9
	6,5	10,6	65,7
	11,9	4,9	81,4
	18,1	1,8	88,0
	24,4	0,5	89,8
	28,4	0,3	90,5

Elutions- mittel	V_{K01}	c_U [mMol/l]	E1 [%]
4M $HClO_4$	0,5	20,8	6,4
	2,0	48,3	48,0
	4,1	18,3	70,9
	7,8	6,4	85,0
	13,2	2,7	93,6
	17,2	1,0	95,9
	22,7	0,1	96,4
	24,9	0,1	96,4
	26,7	0,1	96,6
2M H_2SO_4	0,7	4,0	1,7
	2,8	35,2	44,8
	5,0	15,3	64,5
	8,2	11,1	85,7
	11,1	4,7	93,6
	17,4	1,7	100,0
	22,0	0	100,0
	26,0	0	100,0
	28,5	0	100,0
4M NaOH	1,0	15,3	9,1
	2,8	4,7	14,3
	4,9	2,3	17,0
	6,5	2,3	19,3
	9,4	2,3	23,2
	15,5	1,6	28,9
	21,8	1,3	33,6
	25,9	1,0	36,1
	34,6	0,9	40,7

Elutions- mittel	V_{K01}	c_U [mMol/l]	E1 [%]
2M Na_2CO_3	0,7	32,0	13,0
	2,2	17,3	28,6
	3,9	5,7	34,3
	6,8	3,5	40,2
	12,8	2,0	47,5
	18,7	1,2	51,6
	23,5	1,1	54,8
	30,4	0,7	57,5
	32,9	0,8	58,6

Tabelle 23: Spaltproduktverteilungskoeffizienten an AG 1
im wasserstoffperoxidhaltigen Carbonatmedium
in Abhängigkeit vom pH-Wert

Natriumcarbonatkonzentration = 0,1 Mol/l

Wasserstoffperoxidkonzentration = 0,1 Mol/l

Spaltproduktkonzentrationen $< 10^{-7}$ Mol/l

pH-Einstellung mittels HNO_3

Anionenaustauscher AG 1X8, 50-100mesh, Chloridform

Austauscherbeladung = 40ml Lösung pro g Austauscher

Kontaktzeit = 2 Stunden

Standardfehlerermittlung für die Verteilungskoeffizienten K_D
nach Gleichung 3.7.

pH	K_D [ml/g] Niob	K_D [ml/g] Ruthenium	K_D [ml/g] Zirkonium
6,8	43 ± 3	400 ± 40	79 ± 6
7,3	135 ± 8	387 ± 38	167 ± 12
8,3	132 ± 8	415 ± 44	191 ± 14
8,9	117 ± 8	275 ± 22	185 ± 13
9,4	995 ± 6	102 ± 7	185 ± 13

Tabelle 24: Spaltproduktverteilungskoeffizienten an AG 1
im wasserstoffperoxidhaltigen Carbonatmedium
in Abhängigkeit von der Kontaktzeit der Auf-
gabelösung mit dem Austauscher

Natriumcarbonatkonzentration = 0,1 Mol/l

Wasserstoffperoxidkonzentration = 0,1 Mol/l

Spaltproduktkonzentrationen $<10^{-7}$ Mol/l

pH = 9,0

Anionenaustauscher = AG 1X8, 50-100mesh, Chloridform

Austauscherbeladung = 40ml Lösung pro g Austauscher

t : Kontaktzeit

K_D : Verteilungskoeffizient (Standardabweichung nach
Gleichung 3.7.)

t [min]	K_D [ml/g] Niob	K_D [ml/g] Ruthenium	K_D [ml/g] Zirkonium
3	112 ± 7	114 ± 9	77 ± 13
6	118 ± 19	166 ± 33	108 ± 25
10	117 ± 19	181 ± 35	252 ± 110
15	122 ± 19	250 ± 53	212 ± 62
20	123 ± 19	248 ± 51	169 ± 32
25	116 ± 18	263 ± 55	173 ± 32
30	114 ± 18	265 ± 57	198 ± 41

Tabelle 25: Dynamische Nuklidrückhaltung eines Uran/Spaltproduktgemisches an einer AG 1-Kolonne in Abhängigkeit vom Aufgabevolumen

Urankonzentration = 0,02 Mol/l

Molverhältnis Uran : Carbonat : Wasserstoffperoxid = 1 : 3 : 50

Spaltproduktkonzentrationen: siehe Tabelle 4

Anionenaustauscher = AG 1X8, 50-100mesh, Chloridform

Kolonnengröße = 0,7X7cm

Aufgabegeschwindigkeit = 1ml/cm²·min

V_{Ko1} : aufgegebene Kolonnenvolumina

B : Uranaufgabebeladung des Austauschers in g Uran/kg Harz

R : Rückhaltung des jeweiligen Nuklids am Austauscher

V _{Ko1}	B [g/kg]	R [%] Cer	R [%] Niob	R [%] Ruthenium	R [%] Zirkonium	R [%] Uran
2,4	31	82,5	99,2	89,4	99,5	9,2
6,4	81	49,1	98,7	86,9	87,0	4,7
10,5	134	33,8	98,4	86,2	80,6	3,0
14,4	183	27,1	98,3	85,6	78,2	3,1
18,1	230	23,8	98,2	85,2	76,8	2,7
22,3	283	21,0	98,1	85,0	75,2	2,4
26,6	338	17,4	98,1	84,8	73,4	2,1
30,3	385	15,6	98,0	84,6	72,5	2,2
34,0	432	13,9	98,0	84,5	71,3	2,2
35,4	449	13,4	98,0	84,5	71,0	2,1