

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

Juli 1977

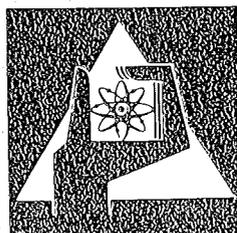
KFK 2304

Institut für Heiße Chemie

Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

**Zur Aufklärung von komplexbildenden  
Radiolyseprodukten des Purex-Systems  
(20% TBP-Dodekan- $\text{HNO}_3$ )**

R. Becker, F. Baumgärtner, L. Stieglitz



**GESELLSCHAFT  
FÜR  
KERNFORSCHUNG M.B.H.**

**KARLSRUHE**

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.  
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

KFK 2304

Institut für Heiße Chemie

PWA-Nr. 54/76

Zur Aufklärung von komplexbildenden Radiolyseprodukten des Purex-Systems (20 % TBP-Dodekan- $\text{HNO}_3$ )

R. Becker, F. Baumgärtner, L. Stieglitz

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe



## Zusammenfassung

Die Lebensdauer des Extraktionssystems TBP-Dodekan- $\text{HNO}_3$ , das man zur Wiederaufarbeitung bestrahlter Kernbrennstoffe im Purex-Prozeß verwendet, wird durch die Entstehung von komplexbildenden Radiolyse- und Hydrolyseprodukten aus Extraktions- und Verdünnungsmittel begrenzt.

Im Rahmen der vorhergehenden Arbeit wurden diese Verbindungen zuerst durch eine Molekulardestillation im Destillationsrückstand angereichert. Dieser Rückstand konnte flüssigchromatographisch in 9 Fraktionen weiter getrennt werden.

Zur Aufklärung ihrer chemischen Zusammensetzung wurden die einzelnen Fraktionen mit einer Kombination von Gaschromatograph und Massenspektrometer gemessen; ergänzend wurden noch IR-Spektren aufgenommen. Danach handelt es sich bei den Komplexbildnern in erster Linie um langkettige saure Phosphatester. In weit geringerem Maße dürften daneben vermutlich noch Polycarbonylverbindungen für die erhöhte Spaltproduktretention von bestrahlten Lösungsmitteln verantwortlich sein.

Die hochmolekularen Bestandteile der Phosphatesterfraktion, die gaschromatographisch nicht erfaßbar waren, konnten gelchromatographisch getrennt und als oligomere Phosphatester identifiziert werden.

## Abstract

On the Identification of Complexing Radiolytic Products of the Purex Systems (20 % TBP-Dodecane-HNO<sub>3</sub>)

The lifetime of the extraction system TPB dodecane-aqueous HNO<sub>3</sub> in the purex process is limited by radiolytic and hydrolytic decomposition of the extracting and diluting agent which is indicated by an increased retention of fission products, especially zirconium. In this work, the radiolytically formed complexing agents responsible for this are enriched (molecular distillation) and separated in several fractions by liquid chromatography. The chemical composition of these fractions was identified by a combination of gas chromatography and mass spectrometry, supplemented by infra-red spectroscopy. As for doubtful complexing agents, they are mainly long-chain phosphoric acid esters, and, to a lesser extent, the existence of polycarbonyl compounds is suspected. The high molecular weight components of the phosphate ester fraction could be separated by gel permeation chromatography and identified as oligomeric phosphate esters.

## Einleitung

Die Wiederaufarbeitung bestrahlter Kernbrennstoffe erfolgt heute durch einen Flüssig-Flüssig-Extraktionsprozeß, den Purex-Prozeß. Als Extraktionsmittel verwendet man dabei Tri-n-butylphosphat, das zu diesem Zweck mit einem aliphatischen Kohlenwasserstoff, in der Regel n-Dodekan, verdünnt wird. Die anorganische Phase besteht aus verdünnter Salpetersäure. Die Lebensdauer dieses Extraktionssystems ist jedoch durch radiolytische und hydrolytische Zersetzung von Extraktions- und Verdünnungsmittel begrenzt. Die Folgen lassen sich grob in ein temporäres und ein bleibendes Erscheinungsbild einordnen. Die Zersetzungsprodukte des TBP können durch eine alkalische Lösungsmittelwäsche wieder aus dem Prozeß beseitigt werden. Ihr störender Einfluß ist daher begrenzt. Daneben bilden sich Produkte zunächst noch unbekannter Natur, die durch eine Karbonatwäsche nicht mehr entfernbar sind. Diese Verbindungen reichern sich mit der Zeit im Extraktionsmittel an. Die Folge sind eine erhöhte Retention von Spaltprodukten, insbesondere Zirkon, Verluste von Uran und Plutonium sowie die Bildung von Emulsionen und Niederschlägen an der Phasengrenze.

Über die Natur dieser Verbindungen gibt es mehrere Hypothesen. Blake, Davis und Schmitt<sup>(1)</sup> vertreten die Ansicht, aliphatische Nitroverbindungen, die sich aus dem Verdünnungsmittel bilden, wären für dieses Extraktionsverhalten bestrahlter Lösungsmittel verantwortlich. In ihrer Enolform könnten diese Verbindungen Zirkon entweder in Form eines Salzes oder eines Adduktes komplex in der organischen Phase binden.

Dagegen sind nach dem Ergebnis von englischen Untersuchungen (2,3) primäre Zersetzungsprodukte mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht für die Komplexbildung verantwortlich. Hydroxansäuren sind diesen Arbeiten nach die Ursache für die erhöhte Zirkonretention von zersetzten Lösungsmitteln. Sie sollen aus den aliphatischen Nitroverbindungen über Sekundärreaktionen wie die Victor-Meier- oder die Nef-Reaktion entstanden sein.

Untersuchungen, die auf diesem Gebiet bisher im Kernforschungszentrum Karlsruhe durchgeführt wurden, weisen dagegen auf saure langkettige und höhermolekulare Phosphatester als mögliche Komplexbildner hin (4,5).

So war es das Ziel dieser Arbeit, mit Hilfe geeigneter analytischer Methoden Beweise für die Richtigkeit einer dieser Vermutungen zu sammeln.

## Experimentelles und Ergebnisse

### a) Anreicherung der Komplexbildner

Für diese Untersuchungen war es zuerst erforderlich, die Komplexbildner, die nur in sehr geringer Konzentration gebildet werden ( $10^{-5}$  M/l), anzureichern.

500 ml einer Mischung von 20 % TBP und 80 % Dodekan wurden dazu mit der gleichen Menge Salpetersäure bestrahlt. Die Salpetersäurekonzentration betrug 0,5 Mol/l, da Untersuchungen gezeigt hatten, daß bei dieser Konzentration besonders günstige Bedingungen zur Bildung der Komplexbildner vorliegen. Bestrahlt wurde in einer Co-60-Quelle mit einer Dosisleistung von 0,6 W/l. Die Temperatur lag bei 30 - 35°C, die anorganische Phase wurde während der Bestrahlung mehrfach gewechselt.

Nach der Bestrahlung wurden die niedermolekularen sauren Zersetzungsprodukte wie Mono- und Dibutylphosphat durch eine alkalische Wäsche zuerst aus der organischen Phase entfernt. Die leichter flüchtigen Bestandteile konnten anschließend durch eine Molekulardestillation bei 90°C und 10<sup>-3</sup> Torr beseitigt werden, während die Komplexbildner im Destillationsrückstand zurückblieben.

Durch die Bestimmung der Zirkon- oder Hafniumretentionszahl war diese Anreicherung einfach zu verfolgen. Diese Zahl gibt an, wie viele Mol Zr oder Hf von 10<sup>9</sup> l bestrahltem Lösungsmittel komplex in der organischen Phase gebunden werden und ist damit ein Maß für die Konzentration der Komplexbildner in der jeweiligen Probe. Die Bestimmungen wurden mit einer Hf 175/181-Aktivität durchgeführt, da Hafnium im Gegensatz zu Zirkon kein aktives Tochternuklid bildet - das vor jeder Messung abgetrennt werden muß -, sich sonst chemisch jedoch dem Zirkon vollkommen gleich verhält.

#### b) Flüssigchromatographische Trennung des Destillationsrückstandes

Das geeignete Verfahren zur weiteren Trennung des Destillationsrückstands war die Flüssigchromatographie. Dabei erwies es sich jedoch in umfangreichen Vorversuchen als unmöglich, selbst durch Kombination verschiedener flüssigchromatographischer Verfahren eine Trennung in Einzelkomponenten zu erreichen. Das erste Ziel war aus diesem Grund eine möglichst weitgehende Auftrennung des Rückstands in Fraktionen mit chemisch weitgehend einheitlicher Zusammensetzung, die anschließend durch geeignete andere analytische Methoden wie GC/MS sowie IR-Spektroskopie identifiziert werden konnten.

Über eine adsorptionschromatographische Trennung ließ sich das Erreichen. Diese Trennung wurde unter erhöhtem Druck ( $\approx 10$  atü) ausgeführt. Zwei Gründe sprachen dafür: Zum einen ließ sich die Trennzeit erheblich verkürzen, außerdem war es möglich, mit feinkörnigeren Säulenfüllmaterialien zu arbeiten, was zu besseren Trennergebnissen führte.

Kieselgel war als stationäre Phase gut geeignet, da es im Gegensatz zu Aluminiumoxid die polaren Bestandteile der Probe nicht irreversibel adsorbierte. Eluiert wurde die Probe mit sieben zunehmend polarer werdenden Lösungsmitteln. Eine pulsationsgedämpfte Pumpe mit konstanter wählbarer Förderleistung sorgte für den Transport des Elutionsmittels.

In Abbildung 1 ist das Ergebnis dieser Trennung aufgetragen.

Es zeigt, welcher Anteil der Ausgangsprobe (in Gew.%) mit dem jeweiligen Lösungsmittel eluiert werden konnte. Zu erwähnen ist, daß einer besseren Auftrennung wegen die mit Dichlormethan, Essigester und Methanol eluierten Verbindungen in zwei getrennten Fraktionen aufgefangen wurden, die hier jedoch zusammen aufgetragen sind.

Die Frage war nun, in welcher dieser Fraktionen eine Anreicherung der Komplexbildner stattgefunden hatte. Darüber konnte die Bestimmung der Hafnium-Verteilungskoeffizienten Auskunft geben. Definiert ist dieser Verteilungskoeffizient  $D$  als

$$D = \frac{[\text{Hf}]_{\text{org}}}{[\text{Hf}]_{\text{anorg}}}$$

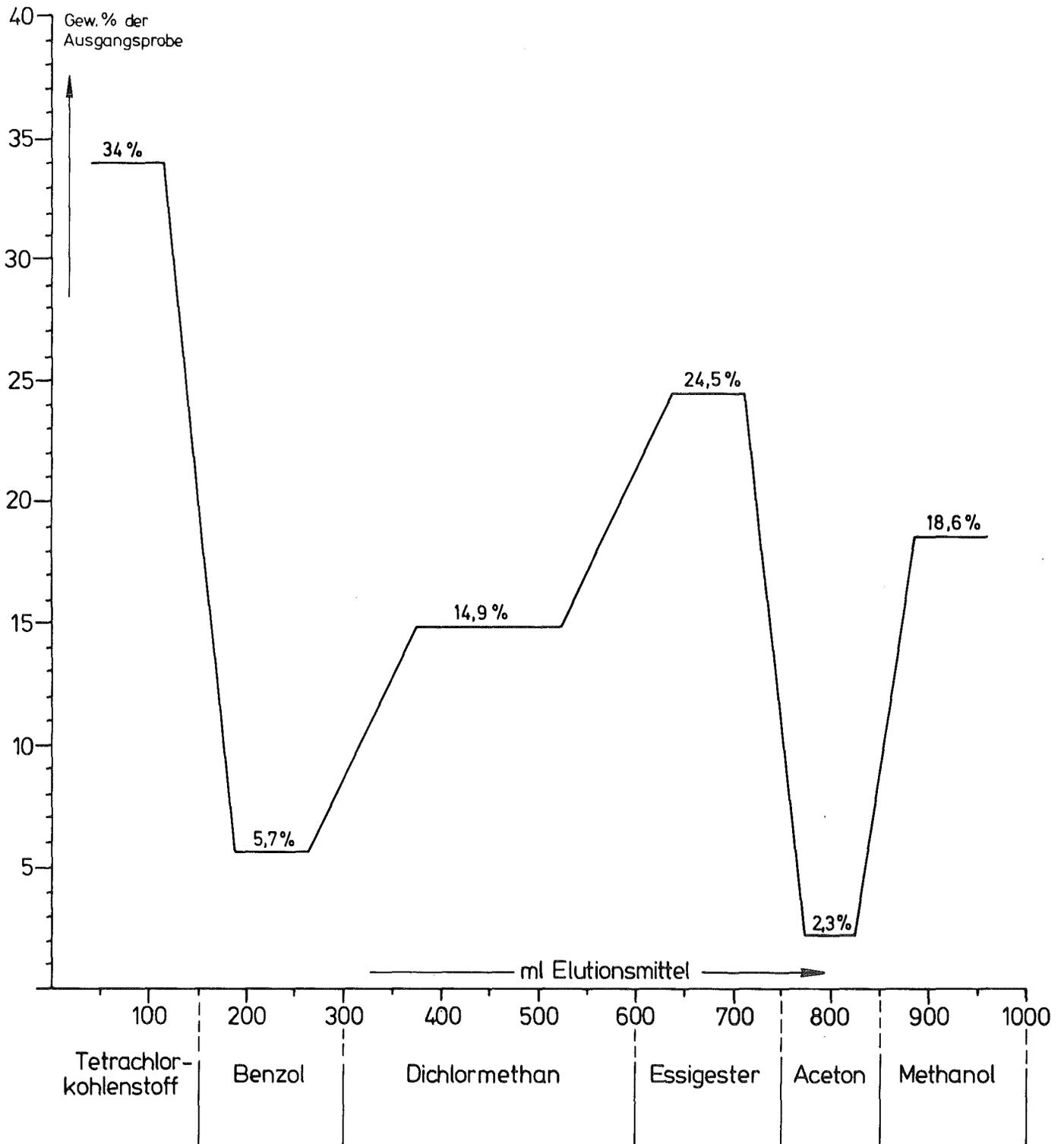


Abb. 1

Zu seiner Bestimmung wurden 10  $\mu$ l einer jeden Fraktion 2 ml einer Mischung von 20 % TBP / 80 % Dodekan zugegeben. Die organische Phase wurde mit 2 ml der Hf-Aktivität, die zuvor von der Chlorid- in die Nitratform überführt worden war, ins Gleichgewicht gebracht. Nach 10 min intensivem Schütteln wurde dann die Aktivität von aliquoten Teilen der organischen und der anorganischen Phase gemessen.

Abbildung 2 zeigt die Verteilungskoeffizienten der einzelnen Fraktionen.

Wie man sieht, konnten die Komplexbildner durch diese Trennung in den beiden Methanolfractionen konzentriert werden. Die Verteilungskoeffizienten der übrigen Fraktionen sind im Vergleich dazu so gering, daß in ihnen mit großer Wahrscheinlichkeit keine Komplexbildner zu finden sein dürften.

#### c) Untersuchung der einzelnen Fraktionen

Zur Aufklärung ihrer chemischen Zusammensetzung wurden alle Fraktionen mit einer Kombination von Gaschromatograph und Massenspektrometer gemessen. Diese Messungen konnten mit einem Varian CH<sub>5</sub>-Massenspektrometer, das mit einem Varian 1700 Aerograph Gaschromatographen gekoppelt war, durchgeführt werden. Die Proben wurden hierfür mit Diazomethan umgesetzt, um durch Bildung der Methylester die Flüchtigkeit von sauren Komponenten zu erhöhen. Ergänzend wurden außerdem IR-Spektren von allen Fraktionen aufgenommen.

Abbildung 3 zeigt die Zusammensetzung aller Fraktionen.

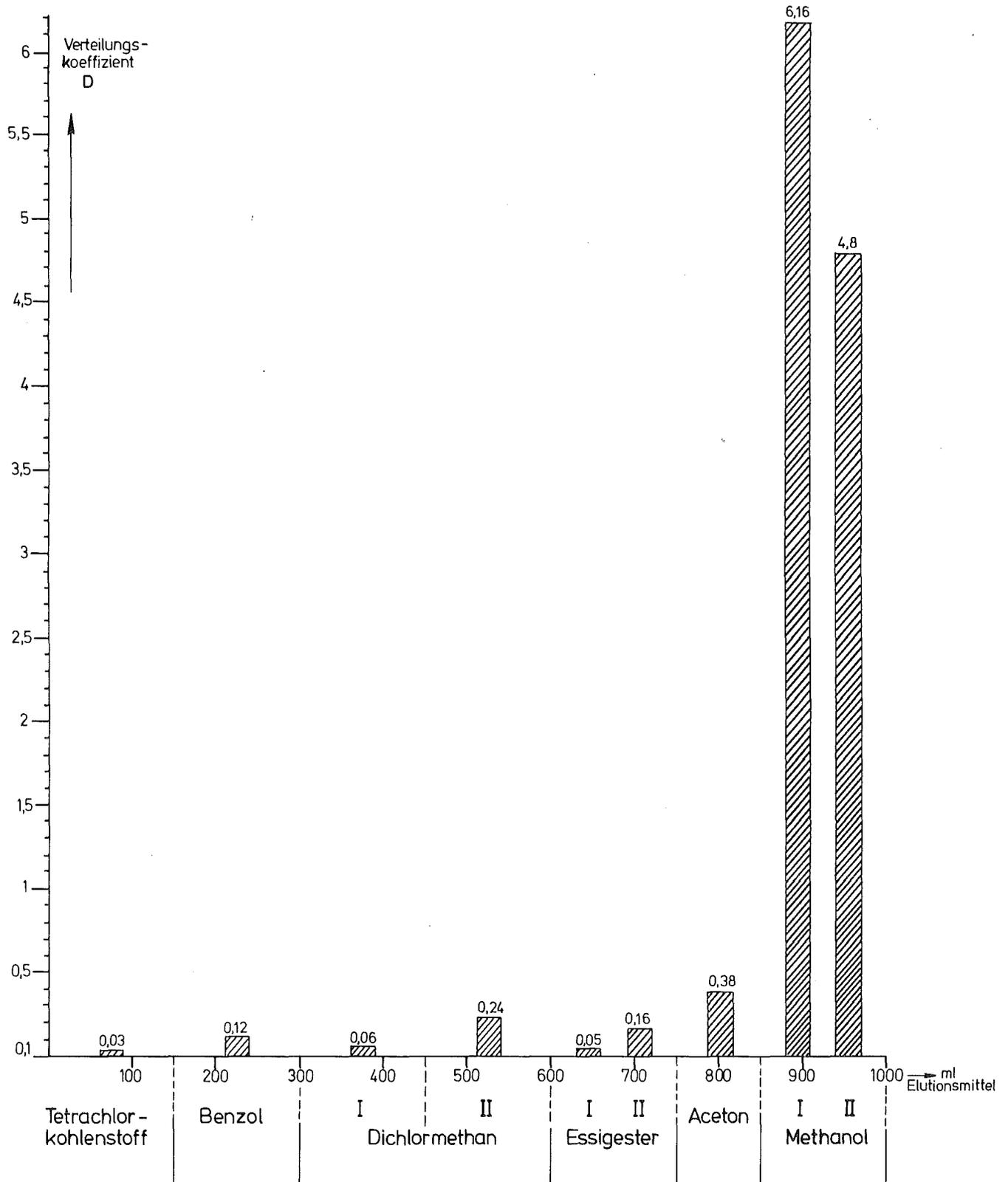


Abb. 2

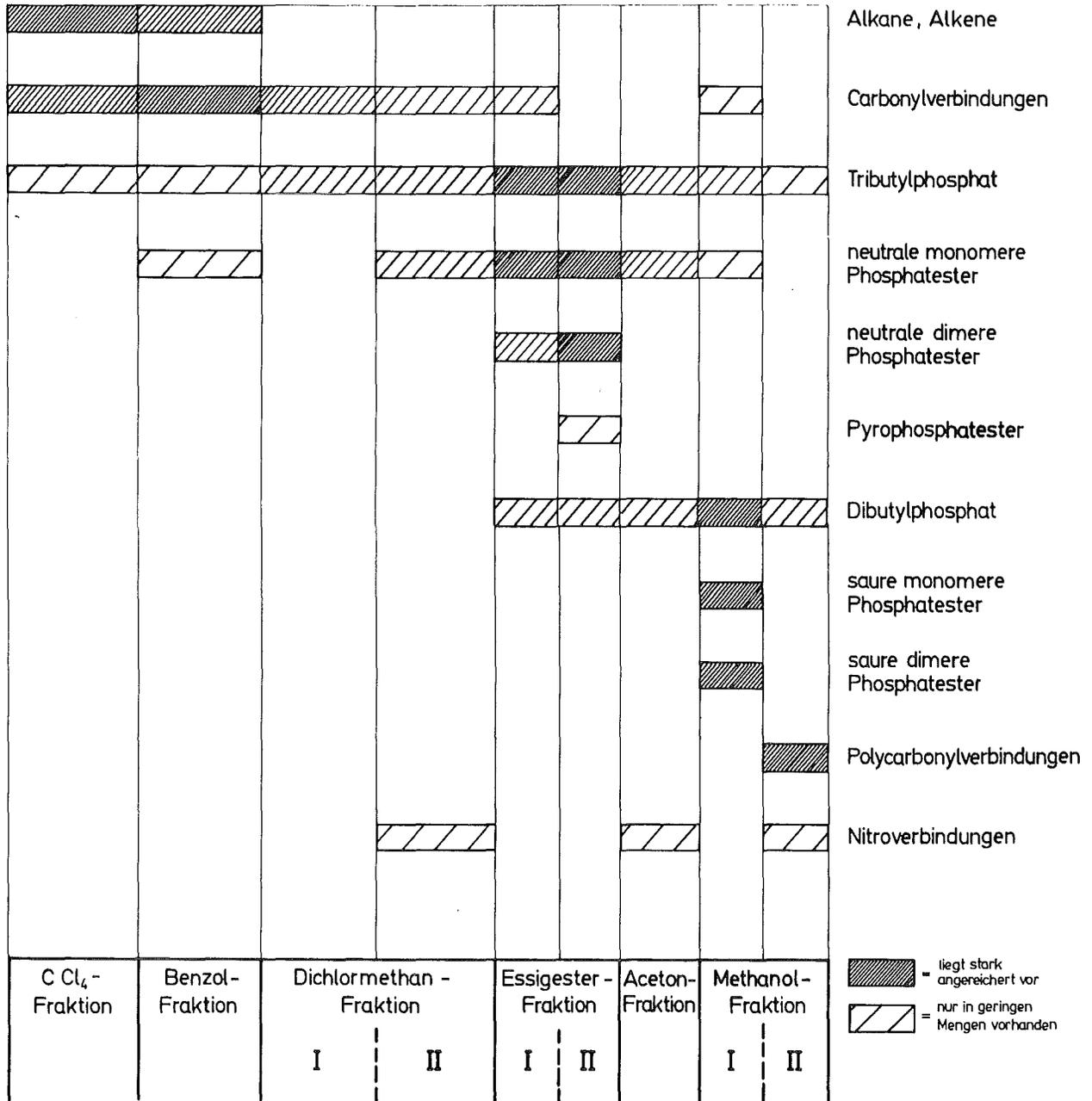


Abb. 3

Nach diesen Ergebnissen lassen sich die neun Fraktionen zu drei Gruppen zusammenfassen.

a) die unpolaren Bestandteile:

Sie stellen mit 45 % knapp die Hälfte der Ausgangsprobe dar und liegen in den ersten drei Fraktionen vor. Bei diesen Verbindungen handelt es sich ausschließlich um Radiolyseprodukte des Verdünnungsmittels wie Alkane, Alkene und Ketone.

b) Zu einer zweiten Gruppe können die vier Fraktionen zusammengefaßt werden, in denen die neutralen Phosphatester vorliegen. Ihr Anteil an der Ausgangsprobe beträgt 35 %. Monomere und dimere Phosphatester sind neben einigen Pyrophosphatestern die Hauptbestandteile dieser Fraktionen. Als dimere Produkte werden solche Verbindungen bezeichnet, die zwei Phosphatestergruppen, verbunden über eine Alkylgruppe, im Molekül besitzen. Bei allen dimeren Verbindungen, die identifiziert werden konnten, handelt es sich um Isomere des dimeren TBP, die wahrscheinlich durch Addition von zwei TBP-Radikalen gebildet wurden.

Bemerkenswert war auch der Nachweis von Pyrophosphatestern. Triester und Tetraester der Pyrophosphorsäure sind chemisch nicht stabil und werden mit der Zeit zu sauren monomeren Phosphaten hydrolysiert.

Auf diesen Vorgang läßt sich vermutlich der bisher nicht erklärbare Anstieg der Retentionszahl bestrahlter Lösungsmittel nach dem Ende der Bestrahlung zurückführen.

c) Die komplexbildenden Radiolyseprodukte, die in den beiden Methanolfractionen vorliegen, stellen mit knapp 20 % Anteil an der Ausgangsprobe die dritte große Gruppe dar. Allerdings sind in diesen 20 % noch beachtliche Mengen von DBP und TBP enthalten, so daß ihr Anteil in Wirklich-

keit niedriger liegt ( $\approx 10 - 15 \%$ ). Bei den Komplexbildnern handelt es sich zum größten Teil um saure langkettige monomere und dimere Phosphatester. Auf diese Zersetzungsprodukte ist die bleibende Verschlechterung von bestrahlten Lösungsmitteln mit all ihren nachteiligen Folgen in erster Linie zurückzuführen.

In geringem Maße tragen daneben vermutlich noch langkettige Polycarbonylverbindungen, die Hauptbestandteile der zweiten Methanolfraktion, zur erhöhten Retention von Spaltprodukten bei. Eine intensive IR-Bande von  $1645 - 1655 \text{ cm}^{-1}$  läßt darauf schließen, daß die Carbonylgruppen überwiegend in der Enolform vorliegen. Sie sind daher in der Lage, mit vierwertigen Metallen stabile Chelatkomplexe zu bilden.

Allerdings dürfte der störende Einfluß dieser Polycarbonylverbindungen, schon auf Grund ihrer geringen Konzentration, klein sein verglichen mit dem der sauren Phosphatester.

Offen bleibt nach diesen Untersuchungen noch, wie groß der Anteil der wenig oder nichtflüchtigen Verbindungen ist, die gaschromatographisch nicht erfaßbar sind, und welche Aussagen über sie möglich sind. Dies ist jedoch nur für die beiden Methanolfractionen von Interesse, da sich allein in ihnen die gesuchten Komplexbildner befinden. Der Anteil der nichtflüchtigen Bestandteile konnte thermogravimetrisch bestimmt werden. Er machte bei der Phosphatesterfraktion  $31,7 \%$  und bei der Fraktion mit den Polycarbonylverbindungen  $19,9 \%$  aus. Im Vergleich dazu betrug dieser Anteil bei der Ausgangsprobe  $14 \%$ .

Bei der Phosphatesterfraktion konnten diese hochmolekularen Bestandteile, da sie rund ein Drittel der Probe darstellen, nicht vernachlässigt werden. Sie wurden daher für weitere Untersuchungen gelchromatographisch getrennt.

Als geeignete stationäre Phase für diese Trennung erwies sich ein Polyvinylacetatgel, THF wurde als Elutionsmittel verwendet. Die Trennsäule wurde mit verschiedenen Phosphatestern geeicht, so daß auf Grund des Elutionsvolumens eine Abschätzung des Molekulargewichts der bei der Trennung erhaltenen Fraktionen möglich war.

Mit dieser Methode konnten die hochmolekularen Bestandteile in zwei Fraktionen getrennt werden, deren Molekulargewichtsverteilung ein Maximum bei einem Molekulargewicht von 800 und 1005 hatte. Dies entspricht ungefähr oligomeren Phosphateestern, die durch Addition von drei bzw. vier TBP-Molekülen entstanden sind. Dafür sprechen auch die IR-Spektren, die lediglich die charakteristischen Absorptionsbanden von Phosphateestern aufweisen.

Zusammenfassend läßt sich folgendes sagen:

- 1) Die Komplexbildner konnten auf Grund ihrer geringen Flüchtigkeit durch eine Molekulardestillation im Destillationsrückstand angereichert werden.
- 2) Dieser Destillationsrückstand wurde flüssigchromatographisch in neun Fraktionen getrennt. Dabei gelang es, die Komplexbildner in zwei polaren Fraktionen zu konzentrieren.
- 3) Die chemische Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen konnte durch ihre Messung mit einer Kombination von Gaschromatograph und Massenspektrometer aufgeklärt werden. Von besonderem Interesse war dabei die Zusammensetzung der beiden Komplexbildnerfraktionen. Es handelte sich hier in erster Linie um langkettige saure Phosphatester. In untergeordnetem Maße dürften daneben auch Polycarbonylverbindungen für die erhöhte Retention von Spaltprodukten verantwortlich sein.

- 4) Thermogravimetrische Messungen zeigten, daß mit Hilfe der Gaschromatographie und Massenspektrometrie die meisten Bestandteile dieser Fraktionen analytisch erfaßt werden konnten.
  
- 5) Die hochmolekularen Bestandteile der Phosphatesterfraktion konnten gelchromatographisch getrennt und als oligomere Phosphatester identifiziert werden.

Mit diesen Untersuchungen konnte erstmals ein wichtiger Schritt zur Aufklärung von prozeßbeeinflussenden, radiolytisch gebildeten Komplexbildnern des Purex-Systems getan werden. Auf Grund dieser Ergebnisse ist es möglich, gezielt Methoden zur routinemäßigen Bestimmung und zur Entfernung dieser Produkte zu entwickeln.

Literatur

- 1) Balke, C.A.; Davis, Jr.; Schmitt, W.  
Nucl.Sci.Eng. 17 (1963) 626
- 2) Lane, E.S.; Nucl.Sci.Eng. 17 (1963) 620
- 3) Huggard, A.J.; Warner, B.F.  
Nucl.Sci.Eng. 17 (1963) 638
- 4) Stieglitz, L.; Intern.Solvent Extraction Conf.,  
Hague 1971, Paper 131
- 5) Becker, R.; Stieglitz, L.; KFK-1373 (1973)