

KfK 3015
September 1981

**Dynamische Experimente
zur Abtrennung von
Uranyltricarbonationen
an drei verschiedenen
Anionenaustauschern und
Untersuchung der
Elutionseigenschaften**

J. Haag, Sameh A. Ali
Institut für Radiochemie
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Institut für Radiochemie

Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

KfK 3015

PWA 2/81

DYNAMISCHE EXPERIMENTE ZUR

ABTRENNUNG VON URANYLTRICARBONATIONEN

AN DREI VERSCHIEDENEN ANIONENAUSTAUSCHERN

UND UNTERSUCHUNG DER ELUTIONSEIGENSCHAFTEN

J. Haag, Sameh A. Ali

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

In dynamischen Experimenten wurde die Kapazität, der Dekontaminationsfaktor und der Verteilungskoeffizient für Uranyltricarbonationen an den Anionenaustauschern AG 1-X8, AG 2-X8 und Bio-Rex 5 ermittelt. Als besonders geeignet erwies sich hier der schwächer basische Austauscher Bio-Rex 5.

Als Ersatz für die bisher verwendeten korrosiven Elutionsmittel wurde Salpetersäure erfolgreich eingesetzt. Um das Bersten der Kolonnen durch das freiwerdende CO_2 zu verhindern, wurde die Urelution in der Kolonne von unten nach oben vorgenommen.

Dynamic experiments on the separation of uranium tricarbonate ions on three different anion exchangers and studies of the elution properties

Summary

The capacity, the decontamination factor and the distribution coefficient of uranyl tricarbonate ions on the anion exchangers AG 1-X8, AG 2-X8 and Bio-Rex 5 have been determined in dynamic experiments. In these investigations, the weak base anion exchanger Bio-Rex 5 was proved to be particularly suitable.

Nitric acid was successfully used as eluent instead of the previously used corrosive ones. In order to prevent the disturbance of the column due to the evolution of CO_2 , the elution of uranium was carried out by ascending the eluent through the column.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	Seite
1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	2
2.1 Uranylcarbonatkomplexe	2
2.2 Mechanismus des Ionenaustausches	2
2.3 Beschreibung der Ionenaustauscher	3
3. Versuchsergebnisse und Diskussion	5
3.1 Löslichkeit von Natriumuranyltricarbonat in Natriumcarbonatlösungen	5
3.2 Einfluß der Durchflußgeschwindigkeit auf die Kenngrößen der Austauscherkolonnen	6
3.3 Einfluß der Uranylcarbonatmenge auf die Kolonnenkenngrößen	8
3.4 Das Elutionsverhalten	12
3.5 Diskussion der Ergebnisse	19
4. Experimenteller Teil	20
4.1 Reagenzien, Ionenaustauscherharze	20
4.2 Austauschersäule	20
4.3 Meßgerät	21
4.4 Darstellung von $\text{Na}_4 \left[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3 \right]$	21
4.5 Durchführung der Austauscherexperimente	21
4.6 Uranmessung und Meßfehler	22
5. Literaturverzeichnis	26

1. Einleitung

Bei der naßchemischen Wiederaufarbeitung bestrahlter Brennelemente, in der nahezu ausschließlich der Purex-Prozeß eingesetzt wird, gewinnt die Isolierung der bei der Carbonatwäsche der TBP rückextrahierten α -Strahler Uran, Neptunium und Plutonium, eine zunehmende Bedeutung. Die Abtrennung dieser, in Form löslicher Carbonatverbindungen vorliegenden Elemente, würde zu einer entscheidenden Reduzierung der Entlagerungsproblematik dieses mittelaktiven Abfallstromes (MAW) führen.

Die Carbonatwäsche wird nach jedem Extraktionszyklus, zur Abtrennung der durch Radiolyse gebildeten Zersetzungsprodukte des TBP, Mono- und Dibutylphosphat (MBP und DBP), nachgeschaltet, da DBP mit Plutonium stabile mit Salpetersäure nicht rückextrahierbare Komplexe bildet.

Im Carbonatwaschwasser liegen die genannten Aktinidenelemente als lösliche anionische Carbonatkomplexe der Zusammensetzung $\text{Na}_4[\text{U}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{CO}_3)_3]$ vor (1, 2).

Das Uranyltricarbonat war schon zwischen 1950 und 1960 Gegenstand zahlreicher wissenschaftlicher Untersuchungen. Man benutzte damals die Tatsache, daß Uran (VI) einen stabilen, wasserlöslichen Tricarbonatkomplex bildet, zur Ausbeutung uranarmer Erze in Mexiko und Ungarn. Dazu wurde das feingemahlene Erz mit einer Carbonatlösung gekocht und das gelöste Uranylcarbonat an Ionenaustauschern abgetrennt. Die Elution des Urans erfolgte meist mit Salzsäure oder Kochsalzlösungen, wobei die Korrosivität dieser Medien Probleme verursachte. (3, 4, 5, 6)

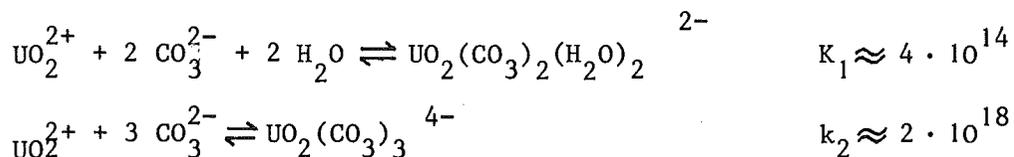
Ziel der vorliegenden Arbeit war es, das Löslichkeitsverhalten von Uran (VI) in Carbonatlösungen, sowie die Möglichkeit der Abtrennung des Uranyltricarbonats an drei verschiedenen Anionenaustauschern, nämlich Bio-Rad AG 1-X8, AG 2-X8 sowie Bio-Rex 5 zu untersuchen. Außerdem sollte, unter Vermeidung der bisher verwendeten korrosiven Elutionsmittel, wie HCl und NaCl-Lösungen, die technisch weniger problematische Salpetersäure erprobt werden.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Uranylcarbonatkomplexe

Wie aus der Literatur zu entnehmen ist, bildet Uran (VI) drei Carbonatverbindungen (5, 7). Dies sind UO_2CO_3 und Salze des Dicarbonato- $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2^{2-}$ sowie des Tricarbonatkomplexes $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$. In Carbonatlösungen liegen lediglich die beiden Komplexverbindungen vor, wobei das UO_2^{2+} zu CO_3^{2-} -Verhältnis für das Verhältnis von Di- zu Tricarbonatkomplex ausschlaggebend ist. Ist das Uran/Carbonatverhältnis größer als 1:3, ist naturgemäß der Tricarbonatkomplex zu einem geringen Teil dissoziiert. Es wurde deshalb mit Lösungen geringen Carbonatüberschusses gearbeitet.

Nach L. A. McClaine, E. P. Bullwinkel und J. C. Huggins (7) ergeben sich folgende Komplexbildungskonstanten:

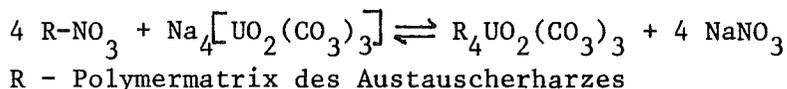


Die Löslichkeiten der Natriumuranylcarbonate und von UO_2CO_3 in Wasser betragen nach der gleichen Quelle:

$\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$:	66 gU/l
$\text{Na}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$:	350 gU/l
UO_2CO_3 :	unlöslich in Wasser

2.2 Mechanismus des Ionenaustausches

Die Fixierung des Uranyltricarbonations an einem Austauscherharz stellt eine Gleichgewichtsreaktion dar:



Der Austausch von Carbonationen aus der Lösung gegen Nitrationen ist eine Konkurrenzreaktion zum Uranylcarbonataustausch.

Die Haftfestigkeit am Austauschere wird um so höher, je höher die elektrochemische Wertigkeit und je geringer der Radius der Ionen ist. Das sich beim Ionenaustausch einstellende Gleichgewicht kann durch den Verteilungskoeffizienten beschrieben werden.

2.3 Beschreibung der Ionenaustauscher

Es wurden für die Austauschereexperimente drei verschiedene Anionenaustauscher unterschiedlicher Basizität benutzt. Diese sind AG 1-X8, AG 2-X8 und Bio-Rex 5. Die von der Firma Bio-Rad zu den Austauschereharzen gemachten Angaben (9) sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1: Austauschere Daten

	AG 1-X8	AG 2-X8	Bio-Rex 5
Polymermatrix R	Phenyläthylen-divinyl-benzol-copolymer		Polyalkenamin
Aktive Gruppe	$\text{RCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3$	$\text{RCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ - $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	$\text{RN}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ und $\text{RN}(\text{CH}_3)_2$
Kapazität in meq/ml	1,4	1,4	2,8
meq/g	3,2	3,2	8,8
Basizität	sehr stark	stark	mäßig
Temperaturbeständigkeit	bis 150 °C	bis 150 °C	bis 60 °C

Die Korngröße der Austauschereharze war 50 - 100 mesh (U.S. Standard), was einem Korndurchmesser von 0,149 bis 0,297 mm entspricht. Die Harze wurden in der Chloridform bezogen, alle Angaben beziehen sich auf diese Form.

Um die Austauschere untereinander vergleichen zu können, werden die Meßwerte entweder auf die Volumeneinheit gequollenen, oder auf die Gewichtseinheit getrockneten Harzes bezogen. Die hierfür ermittelten Daten sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2: Austauscherdaten

	AG 1-X8	AG 2-X8	Bio-Rex 5
1 ml gequollenes Harz entspricht			
ml trockenes Harz	0,60	0,71	0,40
g trockenes Harz	0,44	0,44	0,32

Um die Werte der Tabelle 2 zu erhalten, wurde ein zuvor ermitteltes Volumen gequollenen Austauschers bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, dann das Volumen bestimmt und der Austauscher gewogen.

Das Austauscherverhalten auf chromatographischen Kolonnen wird durch folgende Größen beschreiben (10, 11).

Die Durchbruchskapazität K entspricht der beim Aktivitätsdurchbruch auf dem Austauscher zurückgehaltenen Aktivität.

Die Sättigungskapazität K_s ist erreicht, wenn die Aktivität in Aufgabelösung und Durchlauf gleich sind.

Zur Berechnung des Austauschernutzungsgrades η , der dem Verhältnis von K zu K_s entspricht, wurden die vom Hersteller angegebenen Sättigungskapazitäten benutzt.

Der Dekontaminationsfaktor D ist das Verhältnis der Aktivität der Aufgabelösung zu der des Durchlaufs. Er ist ein Maß für die Güte der Trennung. D ist naturgemäß um so größer, je weiter man von der Durchbruchskapazität entfernt ist.

Der Verteilungskoeffizient q gibt das Verhältnis zwischen dem am Austauscher fixierten Anteil und dem in der Lösung noch befindlichen an. Er ist definiert durch:

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

Da sich die an das Harz gebundene Aktivität nur schwer messen läßt, bestimmt man die Aktivität der flüssigen Phase vor und nach dem Durchlaufen der Austauschersäule. Der Verteilungskoeffizient q ergibt sich dann nach

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

A_v, A_n : Aktivität der flüssigen Phase vor bzw. nach Durchlaufen des Austauschers

V : Volumen der flüssigen Phase

m : Gewicht des getrockneten Harzes

Um die Ergebnisse der Elutionsversuche zahlenmäßig miteinander vergleichen zu können, wird das Retentionsvolumen V_R der jeweiligen Elution angegeben. V_R ist das Elutionsmittelvolumen, das bis zur Erreichung des Maximums der Elutionskurve, vermindert um das Zwischenkornvolumen, benötigt wird.

3. Versuchsergebnisse und Diskussion

3.1 Löslichkeit von Natriumuranyltricarbonat in Natriumcarbonatlösungen

Nach (7) nimmt die Löslichkeit von $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ in wässrigen Lösungen mit steigender Temperatur und Ionenstärke der Lösungen ab.

Die Abhängigkeit der Löslichkeit von Natriumuranyltricarbonat von der Carbonatkonzentration wurde untersucht. Dazu wurden gesättigte $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ -Lösungen mit verschiedenem Überschuß an Na_2CO_3 hergestellt. Hierzu ist zu bemerken, daß die Gleichgewichtseinstellung sehr langsam erfolgt. Um reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen, ist 24-stündiges Rühren bei Raumtemperatur erforderlich. Dies gilt auch für die Ausfällung des Komplexes aus konzentrierten Carbonatlösungen.

Die Urankonzentration wurde durch Messung der α -Aktivität im Flüssigszintillationszähler (siehe 5.6), die Carbonatkonzentration durch Titration mit Salzsäure und Methylorange als Indikator bestimmt. Die ermittelten Werte stimmen mit der in (7) angegebenen Kurve überein.

In Abbildung 1 ist die gefundene Abhängigkeit der Urankonzentration in der Lösung von dem überschüssigen Carbonat dargestellt.

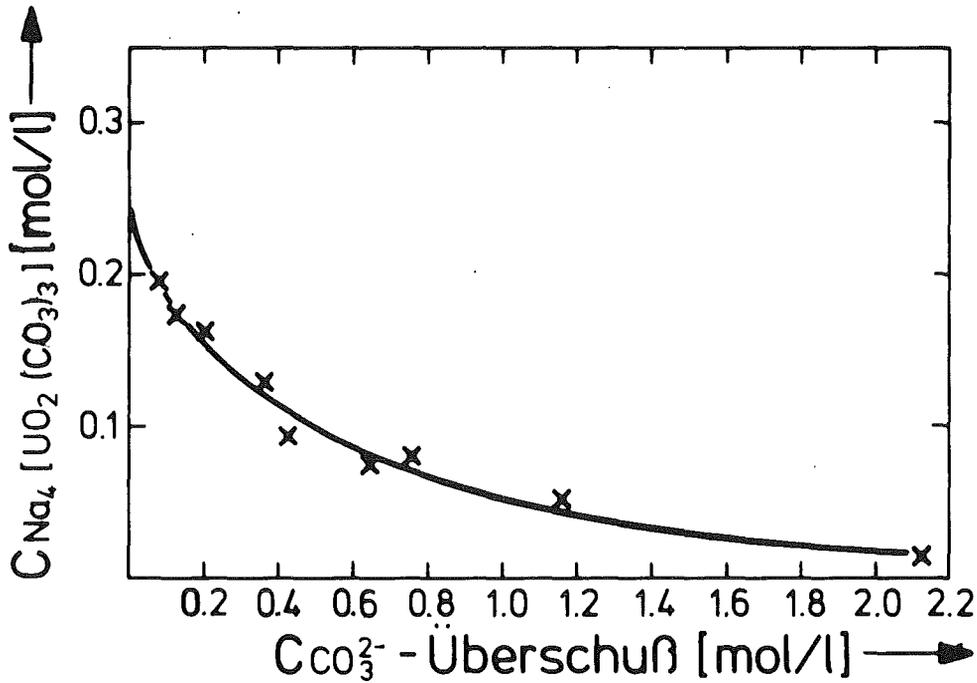


Abbildung 1: Abhängigkeit der Natriumuranyltricarbonatkonzentration in der Lösung

$(C_{Na_4[UO_2(CO_3)_3]})$ in mol/l von dem Carbonatüberschuß

$(C_{CO_3^{2-}})$ in mol/l

3.2 Einfluß der Durchflußgeschwindigkeit auf die Kenngrößen der Austauscherkolonnen

In den ersten Experimenten wurde der Einfluß der Durchflußgeschwindigkeit der uranhaltigen mobilen Phase auf den Verteilungskoeffizienten q , den Dekontaminationsfaktor D und die Durchbruchkapazität K bestimmt. In Tabelle 3 sind einige D - und q -Werte in AG 1-X8, AG 2-X8 und Bio-Rex 5 haltigen Systemen aufgeführt.

Tabelle 3: Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten q und des Dekontaminationsfaktors D von der Durchflußgeschwindigkeit v

Austauscher	Aufgabe $\frac{\text{g U}}{1 \text{ tr. Harz}}$	$v \left[\frac{\text{ml}}{\text{min} \cdot \text{cm}^2} \right]$	D	$q \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \right]$
AG 1-X8	11,0	0,75	21,7	18,8
	17,7	3,23	4,4	4,9
AG 2-X8	56,1	0,75	5,1	12,4
	52,2	2,33	4,4	10,5
	48,4	6,90	3,1	8,6
Bio-Rex 5	17,3	0,60	87,4	180,0
	17,3	1,28	83,4	137,0

Aus der Tabelle geht deutlich hervor, daß mit zunehmender Durchflußgeschwindigkeit die jeweiligen Verteilungskoeffizienten und Dekontaminationsfaktoren abnehmen. Diese Tendenz setzt sich, wie Abbildung 2 zeigt, bei den ermittelten Durchbruchskapazitäten K der untersuchten Austauscher fort.

Aus der großen Abhängigkeit der D-, q- und K-Werte von der Durchflußgeschwindigkeit v der mobilen Phase läßt sich entnehmen, daß die Gleichgewichtseinstellung an diesen Austauschern relativ langsam erfolgt.

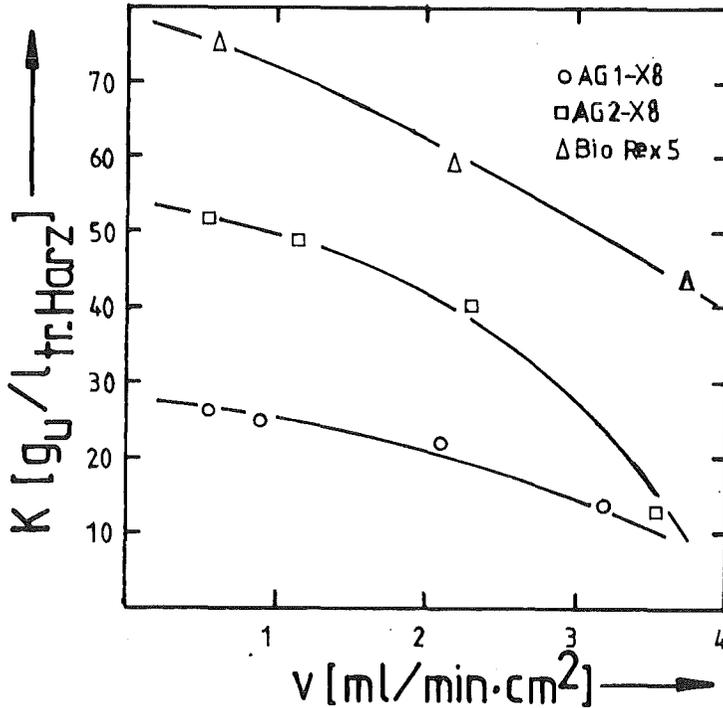


Abbildung 2: Abhängigkeit der Durchbruchskapazität K von der Durchflußgeschwindigkeit v für die Austauschharze AG 1-X8, AG 2-X8 und Bio-Rex 5

3.3 Einfluß der Uranylcarbonatmenge auf die Kolonnenkerngrößen

In den folgenden Experimenten wurde der Einfluß der Uranyltricarbonatmenge auf den Dekontaminationsfaktor D , den Verteilungskoeffizienten q und den Austauschernutzungsgrad η bei konstanter Durchflußgeschwindigkeit v untersucht.

Bei Erreichen der Durchbruchskapazität ist eine vollständige Sättigung des Austauschers noch nicht erreicht. Bei weiterer Uranaufgabe steigt die auf der Kolonne fixierte Uranmenge an. Dies wird durch die Kenngröße Austauschernutzungsgrad η wiedergegeben. Tabelle 4 gibt die Abhängigkeit des Nutzungsgrades der Anionenaustauscher AG 1-X8, AG 2-X8 und Bio-Rex 5 von der aufgegebenen Uranmenge wieder. Die Durchflußgeschwindigkeit v war bei diesen Experimenten $0,75 \text{ ml}/\text{min}\cdot\text{cm}^2$.

Tabelle 4: Abhängigkeit des Austauschernutzungsgrades von der aufgegebenen Uranmenge bei einer Durchflußgeschwindigkeit von $0,75 \text{ ml/min} \cdot \text{cm}^2$

Austauscher	aufgegebene Uranmenge g_u / l tr. Harz	$\eta = \frac{K}{K_s}$
AG 1-X8	11,0	0,07
	42,3	0,18
AG 2-X8	9,7	0,08
	22,7	0,18
	56,1	0,38
Bio-Rex 5	17,3	0,04
	47,1	0,1
	88,3	0,15

Mit steigender Uranyltricarbonatmenge sinken, wie aus den Abb. 3 und 4 ersichtlich, die Dekontaminationsfaktoren D und Verteilungskoeffizienten q bei allen drei Austauscherharzen ab.

Aus den Abb. 3 und 4 wird die Überlegenheit des schwach basischen Anionenaustauschers Bio-Rex 5, gegenüber den Austauschern AG 1-X8 und AG 2-X8, besonders deutlich.

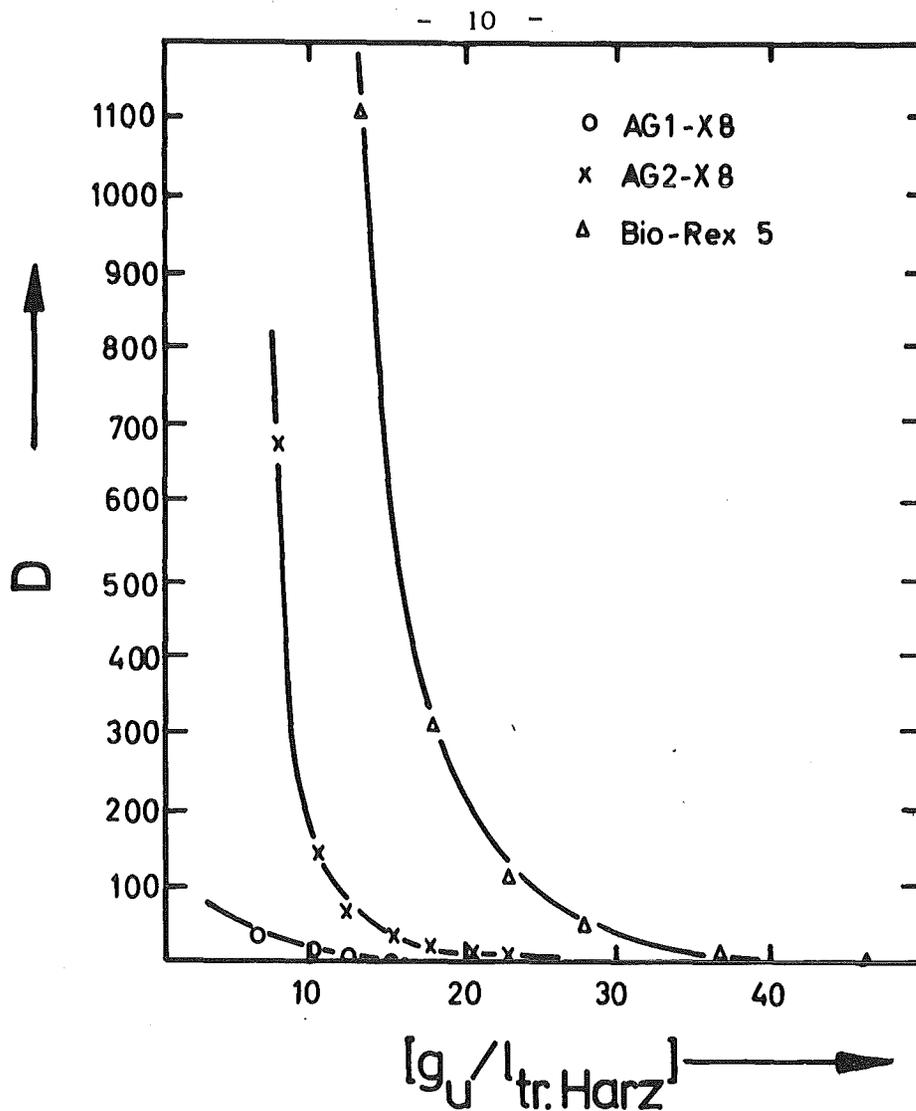


Abbildung 3: Abhängigkeit des Dekontaminationsfaktors D von der angegebenen Uranmenge in g_U/l trockenes Harz für die Austauscher AG 1-X8, AG 2-X8 und Bio-Rex 5 bei einer Durchflußgeschwindigkeit von $0,75 \text{ ml/min} \cdot \text{cm}^2$

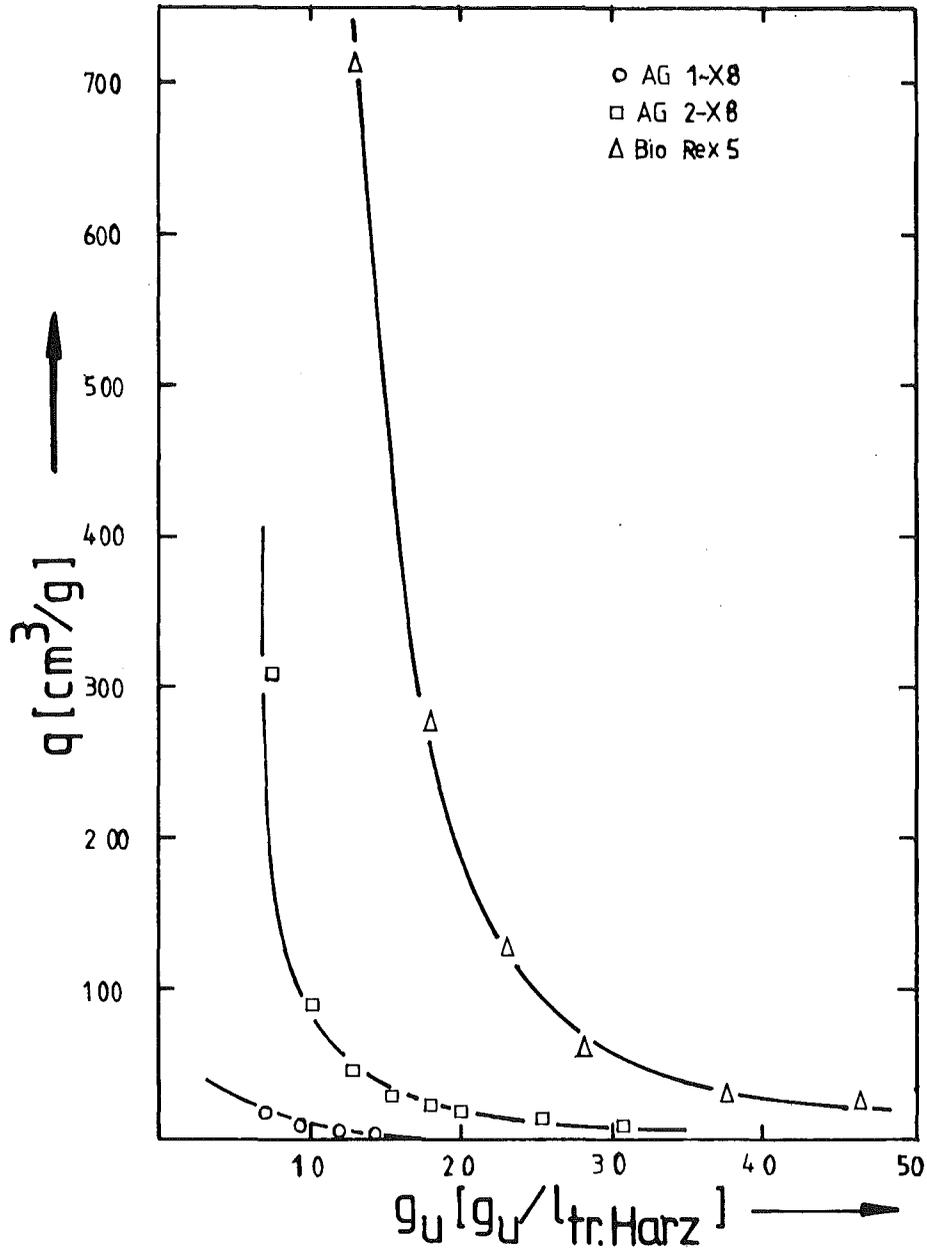


Abbildung 4: Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten q in cm^3/g von der aufgegebenen Uranmenge in g_U/l trockenes Harz für die Austauschresin AG 1-X8, AG 2-X8 und Bio-Rex 5 bei einer Durchfließgeschwindigkeit von $0,75 \text{ ml}/\text{min} \cdot \text{cm}^2$

3.4 Das Elutionsverhalten

Das effektive Verfahren zur Elution, des auf den Austauschern fixierten Urans, ist die Zersetzung des Carbonatkomplexes durch eine Mineralsäure. Aus prozeß-technischen Gründen würde die Salpetersäure ein optimales Elutionsmittel darstellen. Die durch Freisetzung von CO_2 in der Kolonne zu erwartenden Schwierigkeiten, wie z. B. Bildung von CO_2 -Gegendruck oder Bersten der Kolonnen, müßten durch Elution in entgegengesetzter Richtung, von unten nach oben, zu vermeiden sein.

Bereits die ersten Experimente mit niedrigen Salpetersäurekonzentrationen verliefen positiv. Durch schrittweise Erhöhung der HNO_3 -Konzentrationen konnten die Elutionsbedingungen optimiert werden.

In der Abbildung 5 sind die eluierten Urankonzentrationen C_U (in mol/ml) in Abhängigkeit vom Eluatvolumen V (in ml) im AG 1-X8-haltigen System für verschiedene Säurekonzentrationen aufgetragen.

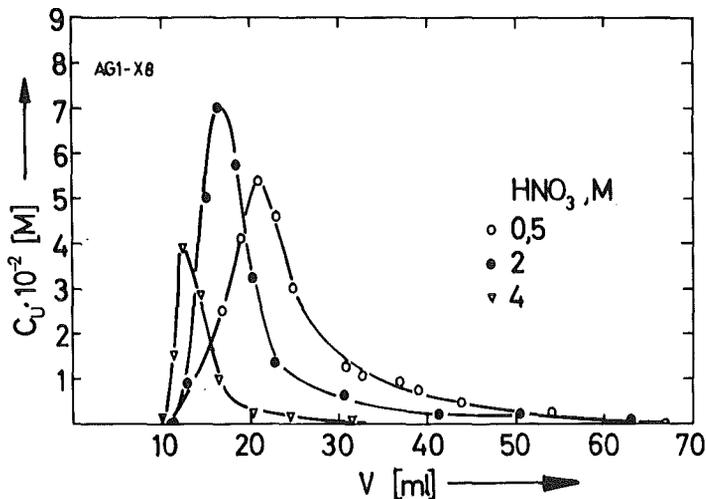


Abbildung 5: Abhängigkeit der Urankonzentration C_U im Eluat vom Eluatvolumen V im AG 1-X8-haltigen System für 0,5, 2 und 4 molare HNO_3

In Abb. 6 ist der eluierte Urananteil A_U , in Prozent der fixierten Uranmenge, in Abhängigkeit vom Eluatvolumen V für das gleiche System dargestellt.

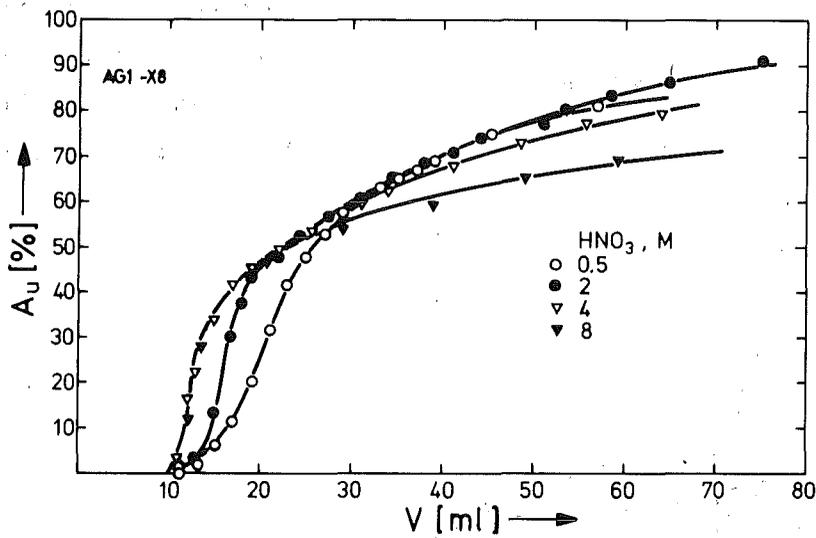


Abbildung 6: Abhängigkeit des eluierten Urananteils A_U vom Eluatvolumen V im AG 1-X8-haltigen System für 0,5, 2, 4 und 8 molare Salpetersäure als Elutionsmittel

In den Abbildungen 7 und 8 sind die entsprechenden Kurven für AG 2-X8-, in 9 und 10 für Bio-Rex 5-haltige Systeme, dargestellt.

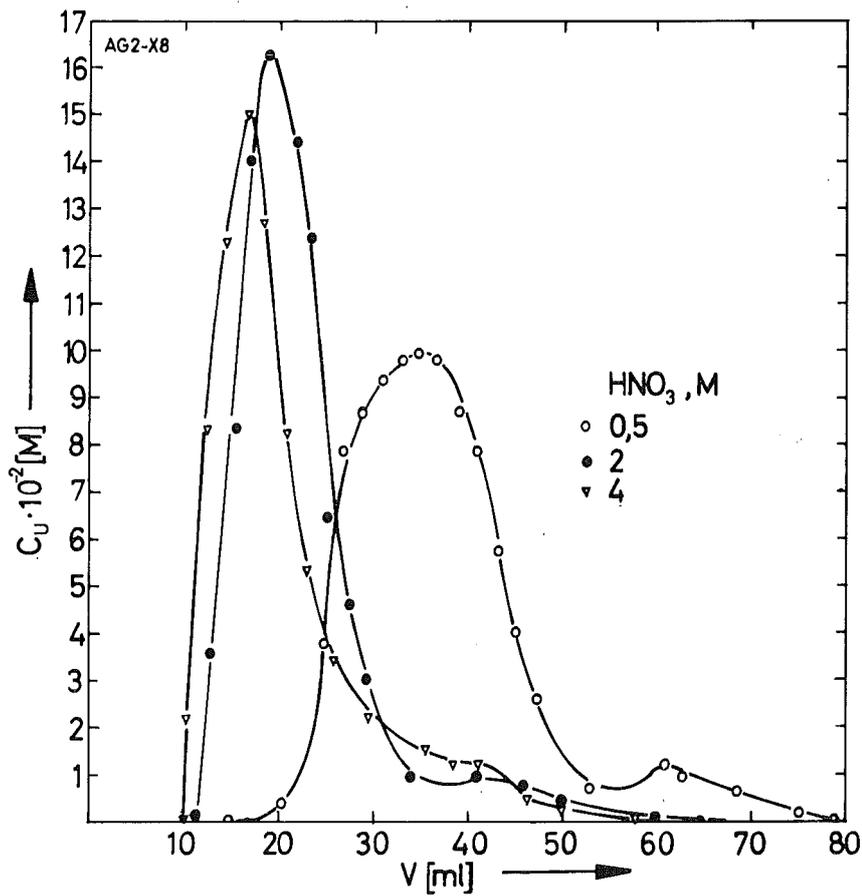


Abbildung 7:
 Abhängigkeit der
 Urankonzentration C_U
 im Eluat vom Eluat-
 volumen V im AG 2-X8-
 haltigen System für
 0,5, 1, 2 und 4 molare
 HNO_3

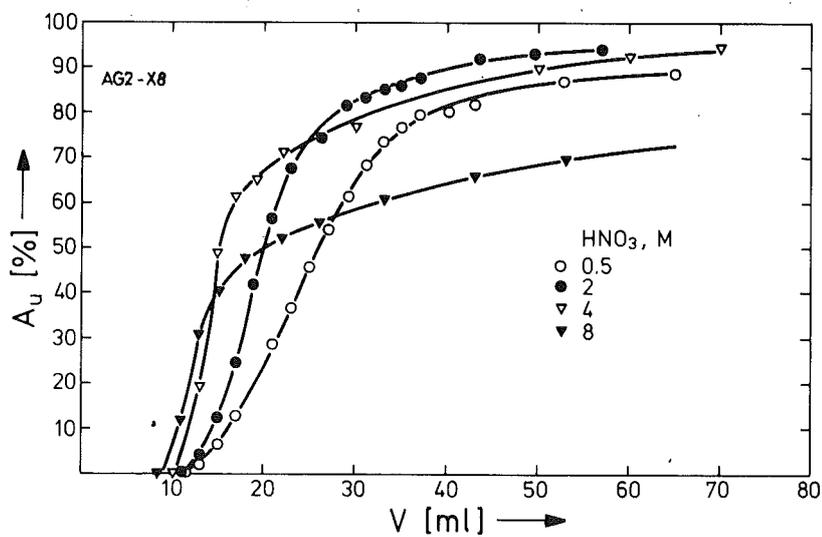


Abbildung 8:
 Abhängigkeit des
 eluierten Uranan-
 teils A_U vom Eluat-
 volumen V im AG 2-X8-
 haltigen System für
 0,5, 2, 4 und 8 mola-
 re HNO_3

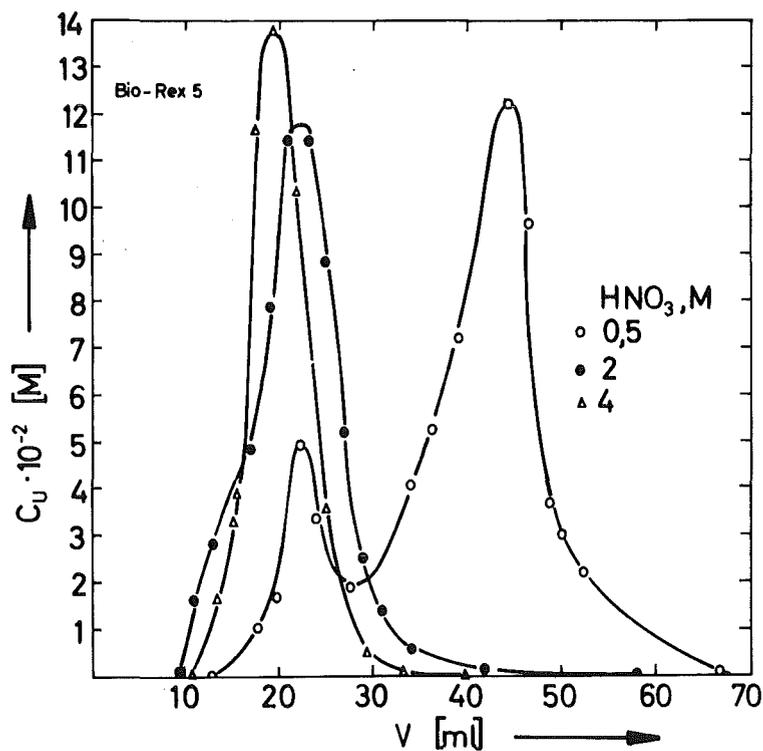


Abbildung 9:

Abhängigkeit der Uran-
konzentration C_U im
Eluat vom Eluatvolumen
 V im Bio-Rex 5-haltigen
System für 0,5, 2 und
4 molare HNO_3

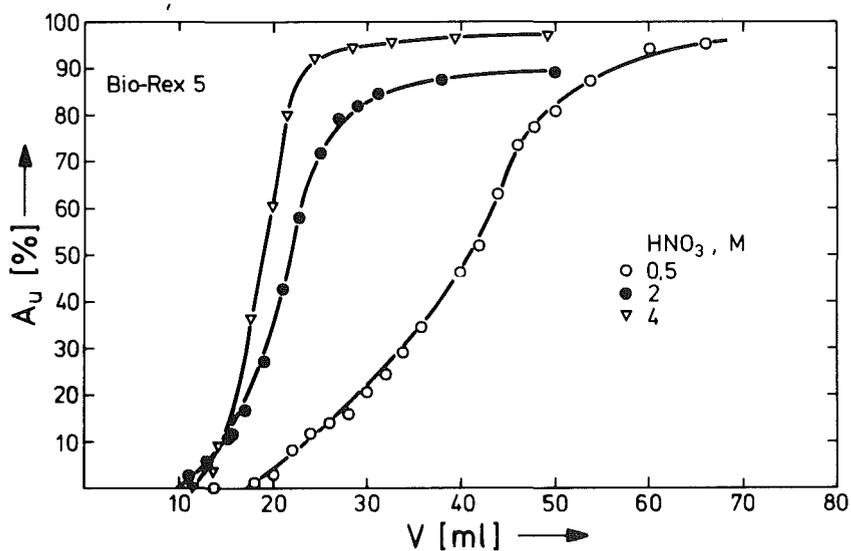


Abbildung 10:

Abhängigkeit des elu-
ierten Urananteils A_U
vom Eluatvolumen V im
Bio-Rex 5-haltigen
System für 0,5, 2
und 4 normale HNO_3

In den Abbildungen 6, 8 und 10 nimmt die Steilheit des Anstiegs und des Abfalls mit zunehmender Salpetersäurekonzentration bis zur 4 molaren Säure zu, was eine hohe Urankonzentration im Eluat bedeutet.

Die aus diesen Kurven berechneten Retentionsvolumina V_R sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Aus der Tabelle geht hervor, daß in den drei Austauschersystemen die 4 molare Säure unter den hier aufgeführten Konzentrationen die günstigsten Werte ergab.

Tabelle 5: Abhängigkeit der Retentionsvolumina V_R von der Salpetersäurekonzentration C_{HNO_3} bei den Austauschern AG 1-X8, AG 2-X8 und Bio-Rex 5

Austauscher	V_R (ml) C_{HNO_3} (mol/l)					
	0,1	0,2	0,5	2	4	8
AG 1-X8	40	15	11	7	3	6
AG 2-X8	X	24	25	9	7	7
Bio-Rex 5	X	X	35	12	10	12

X: keine Elution möglich

Die angegebenen Summen der prozentuellen Urananteile mit zunehmendem Eluatvolumen ermöglichen einen direkten Vergleich der Elutionseffektivität in den einzelnen Austauschersystemen in Abhängigkeit von der Salpetersäurekonzentration in der mobilen Phase.

Um den Unterschied zwischen den einzelnen Austauschern zu veranschaulichen, wurden die unter den günstigsten Elutionsbedingungen (4N HNO_3) erzielten Elutionskurven, bzw. prozentualen Anteile, in den Abbildungen 11 und 12 zusammengefaßt.

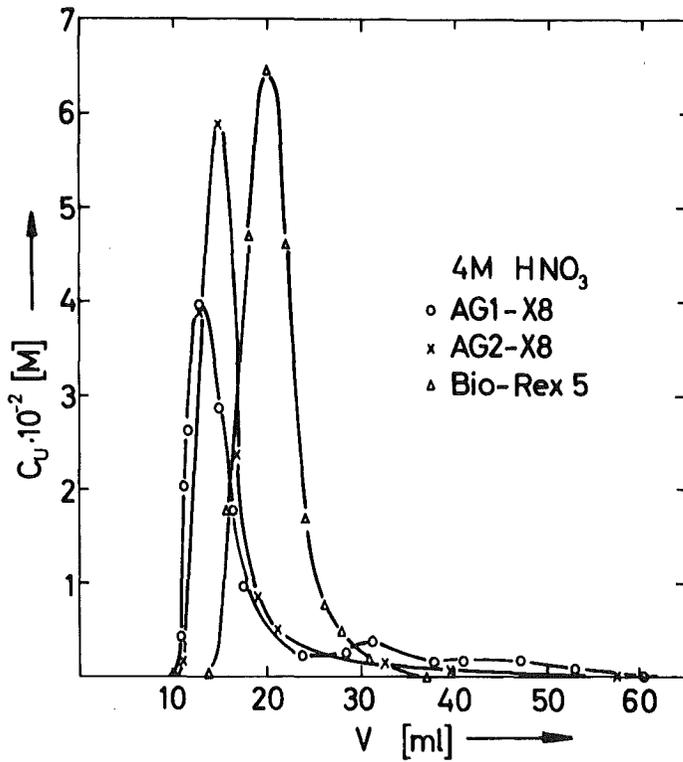


Abbildung 11:

Abhängigkeit der Uran-
konzentration C_U im
Eluat vom Eluatvolumen V
für 4N HNO_3 in AG-1X8-,
AG 2-X8- und Bio-Rex 5-
haltigen Systemen

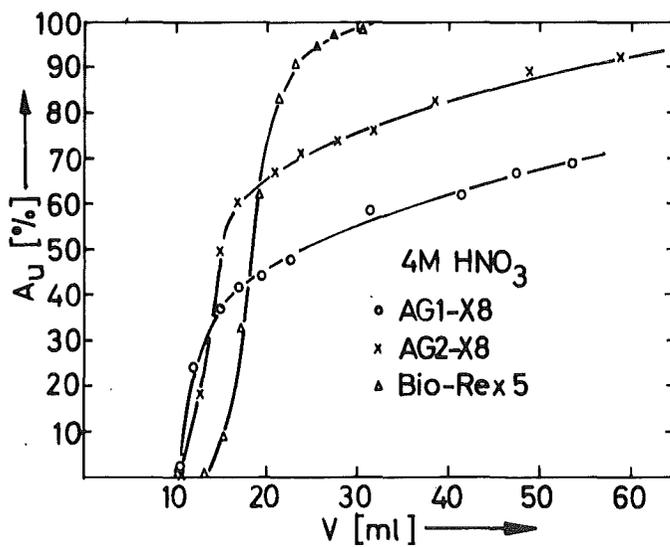


Abbildung 12:

Abhängigkeit des eluier-
ten Urananteils A_U vom
Eluatvolumen V für 4N
 HNO_3 in AG 1-X8-,
AG 2-X8- und Bio-Rex 5-
haltigen Systemen

Die eingangs dieses Abschnitts beschriebenen Folgen einer Elution in herkömmlicher Art, von oben nach unten, wurden in zwei Versuchen bestätigt. In Tabelle 6 wird anhand der Retentionsvolumina V_R der starke Einfluß der Elutionsrichtung demonstriert.

Tabelle 6: Einfluß der Elutionsrichtung auf das Retentionsvolumen V_R

Austauscher	C_{HNO_3} $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$	Elutions- richtung	V_R ml
AG 1-X8	0,5	↓	17,6
		↑	11
AG 2-X8	0,2	↓	52,5
		↑	24

Die höheren Retentionsvolumina bei der Elution von oben nach unten sind auf das aufsteigende CO_2 und der damit verbundenen starken Rückvermischung der flüssigen Phase zurückzuführen. Der CO_2 -Druck steigt mit zunehmender Säurekonzentration derart, daß eine Elution mit über 0,5 molarer HNO_3 unter normalem Druck in dieser Richtung nicht mehr möglich ist.

Mit einer erhöhten Rückvermischung der flüssigen Phase muß auch bei der Elution von unten nach oben gerechnet werden, da dann ein Dichtegradient entgegen der Fließrichtung vorliegt. Bei nicht allzu geringen Durchflußgeschwindigkeiten dürfte dieser Effekt jedoch keine bedeutenden Auswirkungen haben.

Für eine technische Anwendung der Uranyltricarbonatabtrennung durch Anionenaustausch müßte das Harz gegen das Elutionsmittel stabil sein. In Experimentserien wurden Austauscherkolonnen mit Uranyltricarbonat beladen, das Uran mit Salpetersäure eluiert und die Säulen abschließend mit Wasser gewaschen. Die Kolonnen wurden dann wiederholt eingesetzt. Nach Durchführung von jeweils drei Experimentzyklen konnte keine Veränderung der stationären Phase festgestellt werden.

3.5 Diskussion der Ergebnisse

Aus den erzielten Ergebnissen ist deutlich zu entnehmen, daß zur Abtrennung von Uranyltricarbonat aus wässrigen Lösungen der mäßig basische Austauscher Bio-Rex 5 den stark basischen Harzen AG 1-X8 und AG 2-X8, hinsichtlich der Dekontaminationsfaktoren, der erzielbaren Rückhaltekapazität und des Elutionsverhaltens der fixierten Uranylcarbonationen, überlegen ist.

Die Tatsache, daß gerade in Systemen mit dem schwächer basischen Austauscher höhere Uranylverteilungskoeffizienten erzielt wurden, trotz des beim Austausch vorherrschenden relativ hohen pH-Wertes von 10,5, der eine vollständige Dissoziation der aktiven Gruppen des Austauschers nicht erlaubt, kann wie folgt erklärt werden: Die stark basischen Austauscher sind in der Lage auch Anionen schwächerer Säuren, wie z. B. Carbonat, zu binden. Dadurch wird die Uranrückhaltung, wie von M. Urgell und seinen Mitarbeitern ermittelt wurde (3), stark reduziert. Durch die Sorption der Carbonationen nimmt die Dissoziation der Uranyltricarbonationen zu dem nur zweifach negativ geladenen Anionen des Uranyldicarbonats zu. Das $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2^{2-}$ -Ion wird auf Grund seiner Größe und seiner niedrigen Ladung schlechter sorbiert.

Die hohe Selektivität von Bio-Rex 5 setzt sich in seinem Elutionsverhalten fort. Hier ist es, im Gegensatz zu Systemen mit stärker basischen Anionenaustauschern möglich, eine vollständige Elution zu erzielen. Ein zusätzlicher Vorteil ist, daß das eluierte Uran im wesentlichen konzentrierter Form anfällt. Eine mögliche Erklärung dafür ist, daß die stark basischen Austauscher, im Gegensatz zu Bio-Rex 5, die bei der Elution mit Salpetersäure gebildeten Nitratkomplexe des Urans ebenfalls sorbieren. Dieser Effekt wird, wie aus den Ergebnissen hervorgeht, mit zunehmender Salpetersäurekonzentration deutlicher. Nach J. Korkisch (12) bildet das Uranylion, bei Nitratkonzentrationen von 2 bzw. 4 - 6 Mol pro Liter, Nitratkomplexe der Zusammensetzung $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3^-$ sowie $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4^{2-}$. Dieser Effekt macht sich besonders gegen Ende der Elution, bei dem die Urankonzentration gegenüber der der Nitrationen stark abnimmt, bemerkbar.

4. Experimenteller Teil

4.1 Reagenzien, Ionenaustauscherharze

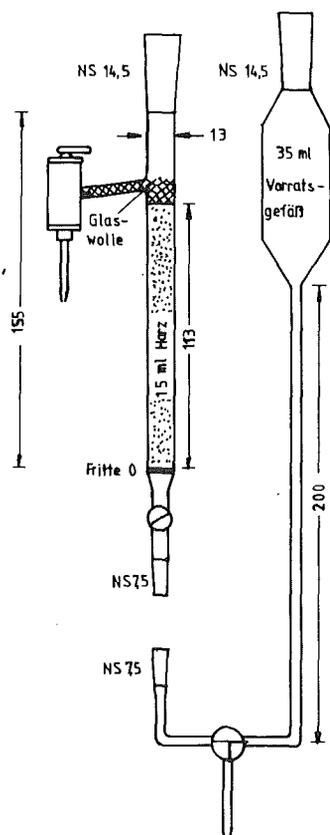
Sämtliche benutzte Chemikalien stammten von der Firma Merck und waren p. a. Qualität. Es konnte daher auf eine weitere Reinigung verzichtet werden.

Die Anionenaustauscherharze waren Produkte der Firma Bio Rad und von der Qualitätsstufe "Analytical Grade", was höchste Qualität und Reinheit garantiert.

Als Szintillatorflüssigkeit wurde eine Mischung aus 10 Teilen Insta-Gel, 6 Teilen Toluol sowie 0,5 Teilen Methanol verwendet. Insta-Gel ist ein Szintillatorcocktail der Firma Packard.

4.2 Austauschersäule

Abbildung 13 zeigt die zur Durchführung der Versuche benutzte Gegenstromsäule.



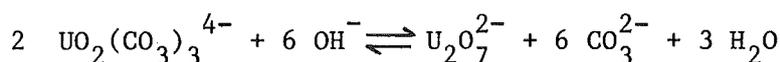
Die Säule erlaubte die Elution von unten nach oben ohne Anlegung eines Druckes oder Sogs, alleine durch den hydrostatischen Druck der Säure.

4.3 Meßgerät

Die Uranaktivität wurde in einem Flüssigszintillationszähler der Firma Packard gemessen, dem Tri-Carb Liquid Scitillation Spectrometer 3255.

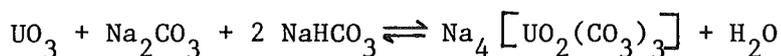
4.4 Darstellung von $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$

Am zweckmäßigsten erfolgt die Natriumuranyltricarbonatdarstellung durch Fällung aus einer konzentrierten Uranylнитratlösung mit einem $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ -Gemisch im Verhältnis 1:0,4 bei $80^\circ - 90^\circ\text{C}$. Der pH-Wert der Lösung darf 10,5 nicht überschreiten, da sonst Hydrolyse zum Diuranat erfolgt. (8)



Auf Grund der guten Wasserlöslichkeit von Natriumuranyltricarbonat wird das Carbonat-Hydrogencarbonat-Gemisch, um eine Verdünnung zu vermeiden, der Lösung fest zugegeben. $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ fällt dabei als sehr feiner, kristalliner, schwer filtrierbarer Niederschlag aus. Nach dem Abdeckantieren der überstehenden Lösung wird der Rückstand dreimal mit gesättigter Na_2CO_3 -Lösung behandelt. Abschließend wird der Niederschlag, um das anhaftende Carbonat zu entfernen, mit wenig destilliertem Wasser und zum Trocknen, mit Aceton gewaschen. Die Trocknung erfolgt im Vakuumexikator über Kieselgel bis zur Gewichtskonstanz (3, 7). Der so behandelte Niederschlag ist, wie die Untersuchungen ergaben, nitratfrei.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von Uranyltricarbonatlösungen ist das Kochen von Uranoxid in einer Carbonat-Hydrogencarbonatlösung.



Dieses Verfahren wird zur Uranerzaufarbeitung benutzt, wobei durch Luftoxidation das Uran vollständig zu U (VI) oxidiert wird.

4.5 Durchführung der Austauschereperimente

Die Säulen wurden jeweils mit 15 ml gequollenem Anionenaustauscher in der Chloridform gefüllt. Anschließend wurden die Kolonnen solange mit 1 normaler Salpetersäure behandelt, bis im Durchlauf keine Chloridionen mehr mit Silbernitrat nachweisbar waren. Abschließend wurde das Harz zur Entfernung

überschüssiger Säure mit destilliertem Wasser, bis der Durchlauf neutral reagierte, gewaschen.

Bei allen hier durchgeführten Experimenten wurde die gleiche Natriumuranyltricarbonat-Stammlösung benutzt. Sie war 0,168 molar an Uran, was einem Urangehalt von 39,98 g Uran pro Liter entspricht. Die Konzentration an freiem Natriumcarbonat betrug 0,02 Mol/l.

Die Uranyltricarbonatlösung wurde aus einer Bürette mit einer Meßgenauigkeit von $\pm 0,06$ % dem Austauscher zugegeben. Der Durchlauf wurde in Fraktionen von 1 bis 2 ml aufgefangen. Nach dem Durchbruch des Urans, der an der Farbe des Durchlaufs gut zu erkennen war, wurde die Säule mit destilliertem Wasser solange gewaschen, bis das Waschwasser uranfrei war. Anschließend konnte mit Salpetersäure verschiedener Konzentrationen von unten nach oben eluiert werden. Das Eluat wurde zunächst in Fraktionen von 2 ml, gegen Ende der Eluation in solchen von 4 - 10 ml aufgefangen. Das Anlegen eines Druckes war nicht nötig, da der hydrostatische Druck der Säure im Vorratsgefäß ausreichte, die Säure durch den Austauscher wandern zu lassen.

4.6 Uranmessung und Meßfehler

Die Urankonzentrationen in den Lösungen wurden mit Hilfe eines Flüssigszintillationszählers ermittelt. Um exakte Werte zu erzielen, wurde das Gerät mit Standards verschiedener Urankonzentration geeicht. In Abbildung 14 sind die jeweils gemessenen Impulse gegen die Urankonzentration aufgetragen. Durch den linearen Verlauf der Eichkurve war es jederzeit möglich, anhand der gemessenen Impulse, den tatsächlichen Urangehalt festzustellen.

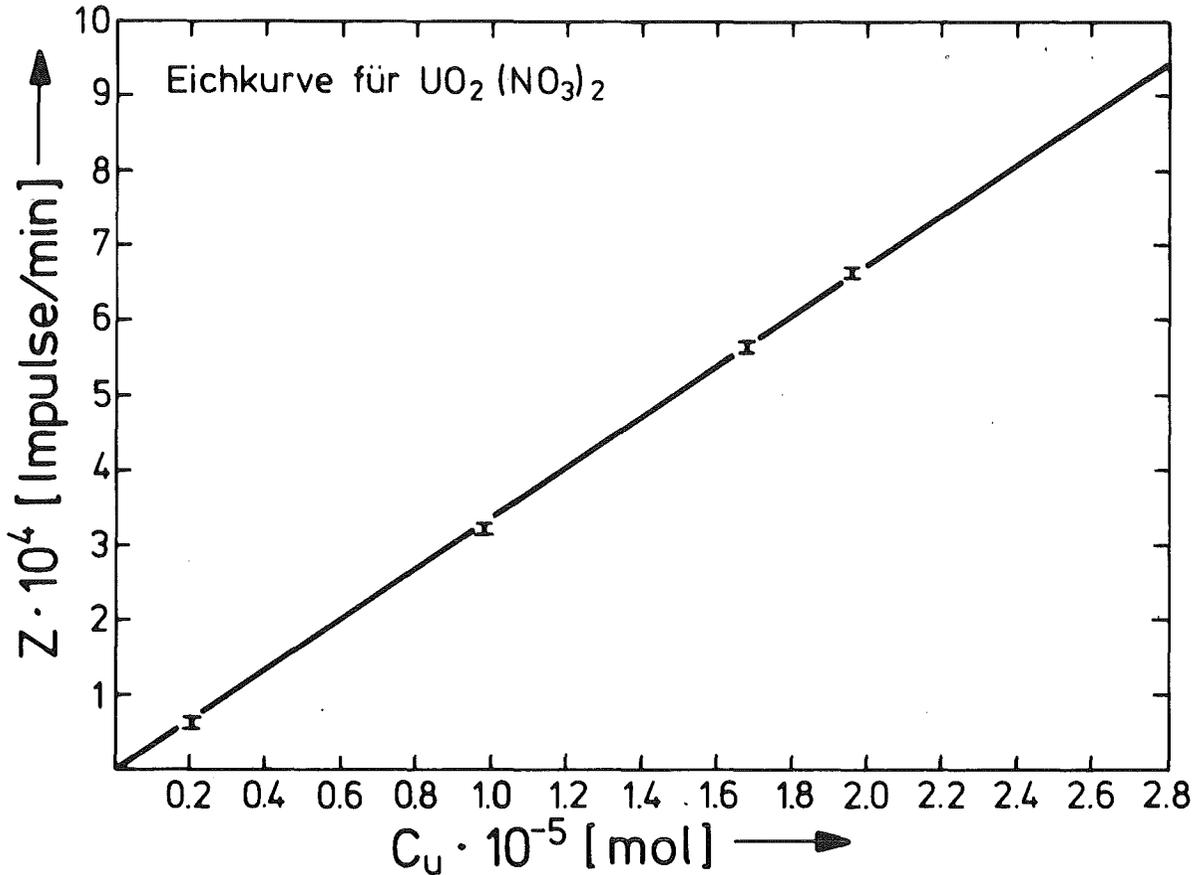


Abbildung 14: Abhängigkeit der Meßrate Z von der Urankonzentration in der Probe C_U

Zur Untersuchung des Einflusses der in Frage kommenden Ionen Na^+ , NO_3^- , CO_3^{2-} und Cl^- auf die Impulsrate, wurden Lösungen gleicher Aktivität und verschiedener Konzentrationen dieser Ionen gemessen. Es zeigte sich, daß Na^+ - und NO_3^- -Ionen bis zu einer Konzentration von 3 Mol/l keinen Einfluß auf das Meßergebnis haben, während Cl^- -Ionen, wie aus Abbildung 15 hervorgeht, eine deutliche Veränderung bewirken. Es wurde aus diesem Grund sorgfältig auf Cl^- -Freiheit der Kolonnen vor Beginn der Experimente geachtet.

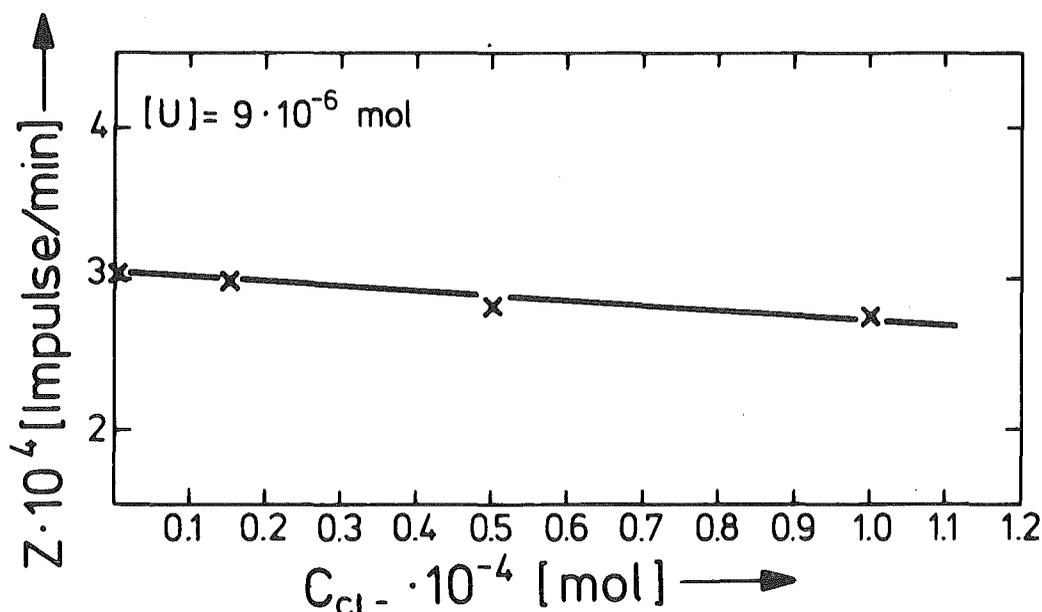


Abbildung 15: Abhängigkeit der Meßrate Z von der Chloridkonzentration C_{Cl^-} für eine Uranmenge von $9 \cdot 10^{-6}$ Mol Uran in der Probe

Carbonationen stören die Messung sowohl durch die gelbe Farbe des Uranylcarbonats, was sich besonders bei größeren Konzentrationen durch eine starke Abnahme der Meßrate bemerkbar macht, als auch durch Bildung eines Niederschlags bei überschüssigem Carbonat in der Meßprobe. Um diese Fehlerquellen auszuschalten, wurde zu jeder Probe vor der Messung 0,1 ml 2molare Salpetersäure gegeben.

Zur Messung wurde jeweils 15,5 ml Szintillatormischung, 0,1 ml 2N HNO_3 und 0,1 ml der zu messenden Probe in ein Meßfläschchen gegeben. Die Nullrate war mit 9 bis 11 Impulse pro Minute genügend klein gegenüber den Meßraten. Bei Impulszahlen in Höhe der dreifachen Nullrate kann das Uran bis zu einer Konzentration von $9 \cdot 10^{-9}$ Mol pro Probe, was $9 \cdot 10^{-5}$ Mol/l entspricht, nachgewiesen werden.

Die Meßzeit betrug jeweils 5 Minuten, die Abweichung der Meßwerte vom Mittelwert war, bei einer Serie von acht Messungen, kleiner als ein Prozent. Da der Fehler der zur Probenbereitung benutzten Eppendorf-Pipetten (0,1 ml) nach Herstellerangaben $\pm 0,5 \%$ beträgt, liegt der Hauptfehler in der Volumenmessung bei der Aufnahme des Durchflusses in graduierte Reagenzgläser. Zur Abschätzung des Fehlers bei dieser Messung wurden aus einer Bürette verschiedene Volumina in die Reagenzgläser gegeben und dort abgelesen. Der

anschließende Vergleich mit dem an der Bürette abgelesenen Volumen ergab eine durchschnittliche Abweichung von $\pm 2,75 \%$.

Bei Anwendung des Fehlerfortpflanzungsgesetzes ergibt sich der Gesamtfehler S_{ges} als Wurzel aus der Summe der Einzelfehlerquadrate S_i^2 . Für die Konzentrationsmessungen der vom Austauscher abgenommenen Lösung ergibt sich danach

$$S_{\text{ges}} = \sqrt{S_i^2} = \sqrt{1^2 + 0,5^2 + 2,75^2} = \pm 2,97 \%$$

Da jedoch eine große Anzahl von Meßpunkten genommen wurde, sind die gezeichneten Elutionskurven von genügender Aussagekraft.

Für die Konzentrationsmessung der Aufgabelösung sowie für die Bestimmung der Uranyltricarbonatlöslichkeitskurve ist der Gesamtfehler kleiner, da hier nur Fehler durch Pipettierung und Uranmessung entstehen.

S_{ges} ergibt sich hier zu:

$$S_{\text{ges}} = \sqrt{1^2 + 0,5^2} = \pm 1,1 \%$$

6. Literaturverzeichnis

- (1) Ullmans Enzyklopädie der technischen Chemie,
Verlag Urban und Schwarzenberg, München-Berlin,
Band 17, S. 781, Band 18, S. 18 (1963)
- (2) C. Keller, Radiochemie, Diesterweg-Salle, Frankfurt, Berlin, München
S. 165 - 167 (1975)
- (3) M. Urgell, J. A. Pérez Bustamente, T. Batuecas Rodriguez, F. de la Cruz,
F. Fernández Cellini,
Extraction of Uranium from Solutions of Sodium Carbonate by Means of
Anionic Exchange with Dowex 1 Resin, Sec. UN Conf. on the Peaceful Uses
of Atomic Energy, Genf, Bd. 3, S. 444 - 464 (1958)
- (4) Jagdish Shankar, D. V. Bhatnagar, T. K. S. Murthy, An Ion Exchange Process
for the Recovery of Uranium from Carbonate Leach Solutions, Int. Conf. on
the Peaceful Uses of Atomic Energy, Genf, Bd. 8, S. 64 - 69 (1955)
- (5) A. Szabo, M. Fodor, P. Felden, F. Molnar, L. Stoker, M. Vigvari,
Data on Chemical Treatment of Hungarian Uranium Ores, Sec. UN Conf. on
the Peaceful Uses of Atomic Energy, Genf, Bd. 3, S. 245 - 248 (1958)
- (6) G. A. Fester, Neue Verfahren der Uranindustrie,
Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, S. 13 (1962)
- (7) L. A. McClaine, E. P. Bullwinkel, J. C. Huggins,
The Carbonate Chemistry of Uranium: Theory and Applications, Int. Conf.
on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Genf, Bd. 8, S. 26 - 32 (1955)
- (8) B. B. Jablonski, D. E. Leyden,
Flow Photometric Monitor for Uranium in Carbonat Solutions,
Analyt. Chem. Vol. 50, Nr. 3, S. 404 (1978)
- (9) Bio Rad Laboratories, Materials, Richmond, California 94804
Materials, Equipment and Systems for Chromatographie, Electrophoresis,
Immunochemistry and HPLC, Katalog E, S. 1 - 18 (1979)

- (10) K. Dorfner, Ionenaustauscher, Eigenschaften und Anwendung, W. de Gruyter u. Co, Berlin (1963)
- (11) János Inczédy, Analytische Anwendung von Ionenaustauschern, Verlag der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest, S. 28 - 31 und 115 - 117 (1979)
- (12) J. Korkisch, Modern Methods for the Separation of Rarer Metal Ions, Pergamon Press, S. 77 - 79, 84 und 97 (1969)