

KfK 3836
November 1984

Kinetische Untersuchungen zur Hydrolyse von Tributylphosphat im Purex-System

R. Becker, L. Stieglitz, H. Bautz
Institut für Heiße Chemie
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Heiße Chemie

Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

KfK 3836

PWA 76/84

Kinetische Untersuchungen zur Hydrolyse von
Tributylphosphat im Purex-System

R. Becker, L. Stieglitz, H. Bautz



Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit untersucht den hydrolytischen Abbau von Tributylphosphat unter dem Einfluß von Salpetersäure. Dabei wurde die Zersetzung in wäßrigen Lösungen mit unterschiedlichen Säurekonzentrationen und in organisch-wäßrigen Mischphasensystemen betrachtet. Die experimentellen Randbedingungen, die wir gewählt haben, sollen eine Übertragung der Ergebnisse auf die Gegebenheiten des Purex-Prozesses ermöglichen.

Die Einphasenexperimente in wäßrigen Systemen wurden bei Temperaturen von 50° C, 75° C und 90° C mit Säurekonzentrationen zwischen 0,5 M/l und 6 M/l sowie mit reinem Wasser durchgeführt. Aus dem Arrhenius-Plot konnte für die Hydrolysekonstanten k_1 , k_2 und k_3 die Temperaturabhängigkeit und die Aktivierungsenergie ermittelt werden. Außerdem lag im untersuchten Konzentrationsbereich bei diesen Konstanten eine lineare Abhängigkeit von der HNO_3 -Konzentration vor. Die Zugabe von Uran(VI) brachte keine signifikante Änderung der Hydrolysekonstanten.

Die Mischphasenexperimente wurden bei Temperaturen von 23,5° C, 50° C und 75° C mit 0,5 M/l HNO_3 und 3 M/l HNO_3 durchgeführt. Für die Konstante k_1 wurde die Temperaturabhängigkeit und die Aktivierungsenergie bestimmt. Bei der Reaktion handelt es sich offenbar um eine Reaktion 1. Ordnung in Bezug auf die HNO_3 -Konzentration.

Nach dem Zusatz von Uran(VI) [≈ 35 g/l(org.)] bzw. Zirkon [1 g/l (aq)] stieg die Hydrolysegeschwindigkeit deutlich an. Ein Einfluß der HNO_3 -Konzentration war unter diesen Bedingungen nicht mehr feststellbar.

Außerdem wurde die Monobutylphosphatbildung im Mischphasensystem verfolgt. Bei der üblichen Versuchsdauer von ≈ 14 Tagen traten meßbare H_2MBP -Konzentrationen nur in der wäßrigen Phase bei dem Vorliegen von entsprechend hohen wäßrigen HDBP-Konzentrationen auf.

Kinetic Investigation of TBP-Hydrolysis in the Purex System

Abstract

This investigation deals with the hydrolytic degradation of tributylphosphate by the influence of nitric acid. The decomposition was studied in aqueous solutions containing different concentrations of nitric acid as well as in organic-aqueous mixed phase systems. The experimental conditions were selected to allow a transfer of the results to the requirements of the Purex-Process.

Single phase experiments in aqueous systems were carried out at 50° C, 75° C and 90° C with nitric acid concentrations between 0,5 M/l and 6 M/l and with pure water. The temperature dependence of the hydrolysis rate constants k_1 , k_2 and k_3 and the activation energy could be determined from the Arrhenius-plot. Besides in the concentration range investigated linear dependence of the rate constants on the acid concentration was found. The addition of uranium(VI) did not lead to a significant change of the rate constants.

Mixed phase experiments were performed at 23.5° C, 50° C and 75° C with nitric acid concentrations of 0,5 M/l and 3 M/l. For the rate constant k_1 the temperature dependence and the activation energy were evaluated. The reaction seems to be a first order reaction with respect to the acid concentration.

After the addition of uranium (VI)[≈ 35 g/l (org.)] or zirconium[1g/l(aq.)] the hydrolytic reaction rate was significantly increased. Under these conditions an influence of the nitric acid concentration could not be noticed.

The formation of monobutyl phosphoric acid in mixed phase systems was also investigated. During the usual experimental time of ≈ 14 days measurable H_2MBP concentrations were only found in the aqueous phase provided that there was a sufficient aqueous HDBP concentration.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Überblick über die vorliegenden Untersuchungen	2
2.1 Reaktionsmechanismus der Hydrolyse	2
2.1.1 Säurekatalysierte Hydrolyse	2
2.1.2 Alkalische Hydrolyse	3
2.1.3 pH-Abhängigkeit der Hydrolyse	4
2.2 TBP-Hydrolyse in wäßriger Phase	5
2.3 TBP-Hydrolyse in der organischen Phase bzw. in organisch/wäßrigen Mischphasen	5
3. Experimentelle Untersuchung	14
3.1 Eingesetzte Chemikalien	14
3.2 Versuchsablauf	14
3.3 Analytik	15
4. Ergebnisse	17
4.1 Einphasenhydrolyse	17
4.1.1 Einfluß von Temperatur und Säurekonzentration	17
4.1.2 Einfluß von Uran auf die TBP-Zersetzung in wäßriger Phase	23
4.2 Mischphasenhydrolyse	25
4.2.1 Einfluß von Temperatur und HNO ₃ -Konzentration	25
4.2.2 Einfluß von Uran und Zirkon	27
4.2.3 Bildung von Monobutylphosphat bei der Mischphasenhydrolyse	31
5. Literaturverzeichnis	34
6. Abbildungen	36 - 53

1. Einleitung

Die Verwendung von Tributylphosphat als Extraktionsmittel bei der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen ist unter anderem auf seine große Stabilität gegenüber chemischen Zersetzungsreaktionen zurückzuführen. Bei Raumtemperatur wird es weder von reduzierenden noch von oxidierenden Reagenzien merklich angegriffen. Der hydrolytische Abbau ist unter diesen Bedingungen ebenfalls äußerst gering.

Trotzdem kann unter den Prozeßgegebenheiten neben dem strahlungsbedingten auch ein merklicher chemischer TBP-Abbau stattfinden. Er führt über die stufenweise Bildung der sauren Ester Dibutylphosphat und Monobutylphosphat zum Endprodukt Phosphorsäure.

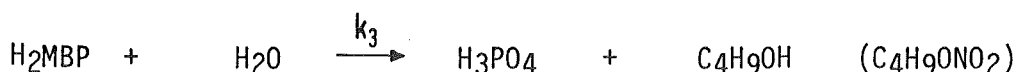
Die prozeßtechnischen Probleme, die durch das Auftreten dieser Abbauprodukte hervorgerufen werden können, wurden bereits in mehreren Veröffentlichungen ausführlich diskutiert [1-4]. Es muß hier nicht näher darauf eingegangen werden. In erster Linie handelt es sich um die Bildung von stabilen Uran-, Plutonium- und Zirkoniumkomplexen, die zu einer Verschlechterung der Dekontaminationsfaktoren, zu Produktverlusten und in Extremfällen zum Auftreten von Niederschlägen führen können. Eine detaillierte Kenntnis über das Ausmaß der ablaufenden TBP-Zersetzungsreaktionen ist daher für eine reibungslose Prozeßführung von großer Bedeutung. Besonders in den ersten Jahren der Entwicklung des Purex-Prozesses war daher die Untersuchung der TBP-Hydrolyse Gegenstand zahlreicher Arbeiten [5]. Trotzdem sind die Daten, die bis jetzt vorliegen, nicht einheitlich und unvollständig. So liegen beispielsweise Angaben über die Folgereaktionen $\text{HDBP} \rightarrow \text{H}_2\text{MBP}$ und $\text{H}_2\text{HBP} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$ kaum vor.

Die Ursache für die Unvollständigkeit des Datenmaterials dürfte wohl das Fehlen von geeigneten Analyseverfahren zur Bestimmung der Zersetzungsprodukte bereits im unteren ppm-Bereich gewesen sein. Inzwischen stehen solche Analysetechniken jedoch zur Verfügung. Es war somit das Ziel unserer Untersuchungen, fehlende Daten zu ermitteln und bereits vorliegende, soweit erforderlich, nochmals zu überprüfen.

2. Überblick über die vorliegenden Untersuchungen

2.1 Reaktionsmechanismus der Hydrolysereaktion

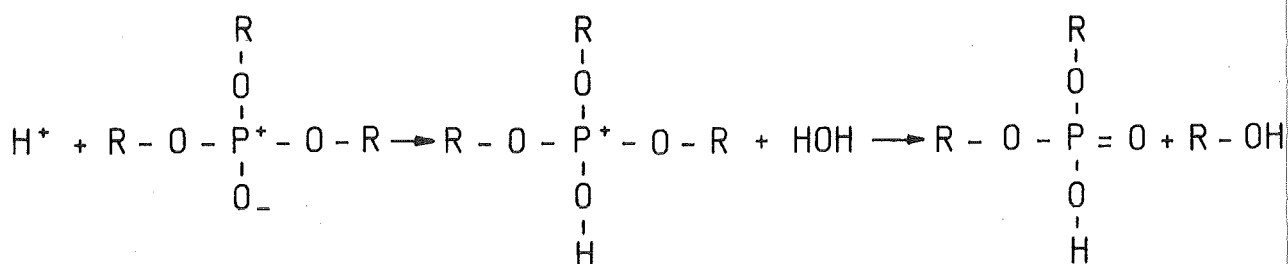
Die TBP-Hydrolyse wird als sukzessiver Ablauf von drei Reaktionen erster Ordnung in Bezug auf die Erstkonzentration verstanden.



Die Mechanismen der Phosphatesterhydrolyse wurden bereits von Burger [5] ausführlich diskutiert, so daß hier die wesentlichen Einzelheiten nur kurz erwähnt werden sollen.

2.1.1 Säurekatalysierte Hydrolyse

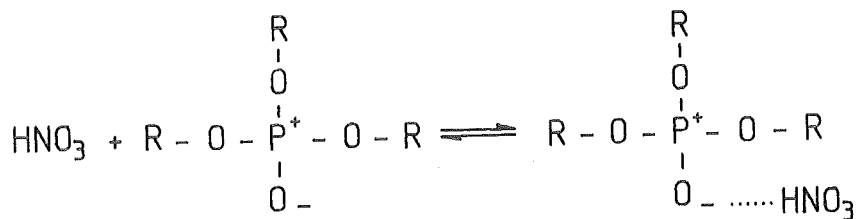
Untersuchungen von Blumenthal und Herbert [6] über die Hydrolyse von Trimethylphosphat ergaben, daß 70% der Bindungsspaltungen zwischen der Alkylgruppe und dem Sauerstoff erfolgten. Dafür läßt sich folgender Mechanismus formulieren:



Zunächst lagert sich ein Proton an die Phosphorylgruppe des Esters an und bildet intermediär eine Art Phosphoniumion. Dieses stabilisiert sich dann durch Abspaltung eines Alkylrestes unter Bildung des entsprechenden Alkohols. In konzentrierten Säuren kann im zweiten Reaktionsschritt das Wassermolekül durch das entsprechende Säureanion unter Bildung eines Esters R-X ersetzt werden.

30% der Bindungsspaltungen laufen dagegen über einen Bruch der Phosphor-Sauerstoff-Bindung. Dieser Mechanismus ließe sich als nukleophiler Angriff eines Wassermoleküls auf das oben erwähnte Phosphoniumion mit nachfolgender Abspaltung eines Alkoholatanions erklären.

In nichtwäßrigen Medien erfolgt zunächst die Anlagerung eines Säuremoleküls unter Bildung eines Adduktes.



Danach ist entweder die intramolekulare Abspaltung eines Alkylnitrates oder eine bimolekulare Folgereaktion mit einem weiteren Säure- bzw. Wassermolekül denkbar. Im zweiten Falle würde an Stelle eines Alkylnitrates der entsprechende Alkohol gebildet. Dies dürfte im Normalfall bei der TBP-Hydrolyse auch der vorherrschende Reaktionsschritt sein, da Butylnitrat nur bei hohen Temperaturen und Säurekonzentrationen in größeren Mengen gebildet wird.

2.1.2 Alkalische Hydrolyse

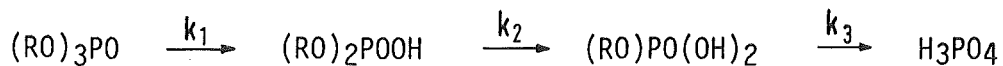
Bei der alkalischen Hydrolyse findet die Bindungsspaltung zwischen dem Phosphoratom und dem Sauerstoff der Alkoxygruppe statt [6]. Dafür könnte man den folgenden Mechanismus formulieren:



Es findet hier ein nukleophiler Angriff eines Hydroxylions auf das Phosphoratom statt, der zunächst zur Abspaltung eines Alkoholatanions führt. Dieses setzt sich dann in einer Folgereaktion mit Wasser zu dem entsprechenden Alkohol und einem neuen Hydroxylion um.

2.1.3 pH-Abhängigkeit der Hydrolyse

Die pH-Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionsfolge



wurde vor allem am Beispiel des Trimethylphosphates genauer untersucht [7-10] (Abbildung 1).

Bei dem Trialkylester finden wir im Bereich des pH-Wertes von 1 ein leichtes Minimum, das dann zu einem ersten Maximum zwischen pH 7 und pH 7,5 ansteigt. Nach einem zweiten Minimum bei pH 8 folgt mit zunehmender Alkalität der Lösung ein steiler Anstieg der Hydrolysekonstanten.

Die Reaktionsgeschwindigkeit für die Hydrolyse des Dialkylesters nimmt mit zunehmendem pH-Wert exponentiell ab. Bei einem pH-Wert von 4 liegt bereits das Anion vor. Dieses stabilisiert sich durch Mesomerie so weit, daß ein weiterer Angriff eines Hydroxylions nur schwer möglich ist. Die Phosphatesterhydrolyse führt daher im alkalischen Bereich mit meßbaren Umsätzen zunächst nur zum Dialkylphosphat.

Die pH-Abhängigkeit der Hydrolysekonstanten des Monoalkylesters weist in dem Bereich, in dem das monovalente Anion vorliegt (\approx pH 4), ein deutliches Maximum auf. Der Butylgruppenabbau erfolgt unter diesen Bedingungen ausschließlich durch Spaltung der P-O-Bindung [7]. Mit abnehmendem pH-Wert durchläuft die Kurve ein Minimum bei \approx pH 0,8 und steigt dann wieder an. Dies deutet den Übergang zum neutralen Molekül als reagierender Spezies an. Hier findet wie beim Trialkylester die Bindungsspaltung wieder zu 70% zwischen der Alkylgruppe und dem Sauerstoffatom statt.

Im alkalischen Bereich ist die Hydrolyse ähnlich wie bei dem Dialkylester durch die Bildung eines mesomeriestabilisierten Dianions nahezu vollständig unterbunden.

2.2 TBP-Hydrolyse in wäßriger Phase

Wir möchten zunächst in Tabelle 1 einen Überblick über die bisherigen Ergebnisse zur TBP-Hydrolyse in wäßriger Phase geben.

Die umfangreichste Arbeit stellt die Untersuchung von Davis und Kibbey dar [12], die auch Angaben zur TBP-Zersetzung bei relativ niedrigen Temperaturen macht. Allerdings fehlen in dieser Untersuchung Angaben über die Hydrolysekonstanten k_2 und k_3 . Die Abbauprodukte H_2MBP und H_3PO_4 traten nur in den Experimenten bei $75^\circ C$ in eindeutig nachweisbaren Konzentrationen auf. Der Versuch, daraus die Konstanten unter Annahme des bereits erwähnten Reaktionsschemas zu berechnen, führte zu keinem sinnvollen Ergebnis. Daraus folgerten die Autoren, daß der Reaktionsablauf möglicherweise doch komplizierter sein müsse.

Neben dem Fehlen dieser Daten zeigen die bisherigen Arbeiten keine eindeutige Abhängigkeit der Hydrolysegeschwindigkeit von der HNO_3 -Konzentration. Außerdem ist der Einfluß von Uran nicht geklärt.

2.3 TBP-Hydrolyse in der organischen Phase bzw. in organisch/wäßrigen Mischphasen

In diesem Abschnitt sind die Ergebnisse von Mischphasenexperimenten, die bei dem üblicherweise vorliegenden Phasenverhältnis $org/aq. \cong 1$ anfielen, mit denen aus Experimenten mit der reinen organischen Phase zusammengefaßt. Wegen der großen TBP-Konzentrationsunterschiede in organischer und wäßriger Phase [$TBP(org)/: TBP(aq) \cong 10^3:1$] läuft auch bei Mischphasenbedingungen die TBP-Zersetzung zu mehr als 95% in der organischen Phase ab.

Ein Überblick über die bisher vorliegenden Ergebnisse ist in den Tabellen 2-4 zusammengestellt. Tabelle 2 zeigt die Abhängigkeit der TBP-Zersetzung von der HNO_3 -Konzentration, Tabelle 3 den Einfluß der Uranbeladung und Tabelle 4 den Einfluß verschiedener anderer Schwermetalle auf die Reaktionsgeschwindigkeit. In die Tabellen wurde im allgemeinen nur eine Auswahl der in den Originalarbeiten vorhandenen Daten aufgenommen.

Tabelle 1: Zusammenfassung der bisher veröffentlichten Daten
über die TBP-Hydrolyse in wäßriger Phase

HNO ₃ -Konzentration	T [°C]	k ₁ [hr ⁻¹]	k ₂ [hr ⁻¹]	k ₃ [hr ⁻¹]	Zitat
3 M/l	25			9,1·10 ⁻⁵	/11/
1 M/l	35	7,2·10 ⁻⁵			/12/
3 M/l	35	6,8·10 ⁻⁵			/12/
5 M/l	35	9 ·10 ⁻⁵			/12/
1 M/l	50	2,1-2,9·10 ⁻⁴			/12/
3 M/l	50	4,1-5,5·10 ⁻⁴			/12/
5 M/l	50	3,3-5 ·10 ⁻⁴			/12/
5,4 M/l	60	1,2·10 ⁻³			/13/
1 M/l	75	4 ·10 ⁻³ ⁺⁾			/12/
5 M/l	75		3,5·10 ⁻³		/12/
5 M/l	75	1,4·10 ⁻²			/14/
3 M/l	76		3,4·10 ⁻³	1,6·10 ⁻³	/11/
1,04 M/l	101	5,6·10 ⁻²			/13/
3 M/l	105	4 ·10 ⁻²			/11/
6 M/l	105	7,2·10 ⁻²			/11/
5,4 M/l	108	2 ·10 ⁻¹			/13/
8,6 M/l	116	3,2·10 ⁻¹			/13/

+) = Konstante mit eigenen Ergebnissen über die TBP-Löslichkeit berechnet

Tabelle 2: Reaktionskonstanten für die TBP-Hydrolyse in der organischen Phase bei unterschiedlichen HNO₃-Konzentrationen

[E = Einphasenexperiment M = Mischphasenexperiment]

[⁺) = Konstanten aus den vorliegenden Daten berechnet]

organische Phase TBP	HNO ₃	wäßrige Phase HNO ₃	Versuchs- art	T [°C]	k ₁ [hr ⁻¹]	Zitat
100 vol.%		H ₂ O	E	23	2 · 10 ⁻⁷	/15/
			E	100	2 · 10 ⁻⁵	
30 vol.%	k.A.	0,5 M/l	M	80	3,4 · 10 ⁻⁵	/16/ ⁺)
20 vol.%	0,14 M/l	1 M/l	M	21	5,8 · 10 ⁻⁷	/17/
			M	50	4,8 · 10 ⁻⁶	
			M	70	2,3 · 10 ⁻⁵	
30 vol.%	k.A.	1 M/l	M (?)	26	1,25 · 10 ⁻⁷	/18/ ⁺)
			M (?)	40	6,7 · 10 ⁻⁷	
30 vol.%	0,17 M/l	1,03 M/l	M	70	1,7-2,1 · 10 ⁻⁵	
			E	70	1,1 · 10 ⁻⁵	
30 vol.%	k.A.	1 M/l	E (?)	27	4,36 · 10 ⁻⁷	/19/
30 vol.%	0,62 M/l	2,97 M/l	E	70	2,1 · 10 ⁻⁵	/18/ ⁺)
			M	70	3,05 · 10 ⁻⁵	
30 vol.%	k.A.	3 M/l	M	80	1,6 · 10 ⁻⁴	/16/ ⁺)
20 vol.%	0,67 M/l	5 M/l	M	21	1 · 10 ⁻⁶	/17/
				30	1,7 · 10 ⁻⁶	
				50	8,4 · 10 ⁻⁶	

Tabelle 2 (Fortsetzung)

organische Phase TBP	HNO ₃	wäßrige Phase HNO ₃	Versuchs- art	T [°C]	k ₁ [hr ⁻¹]	Zitat
30 vol.%	k.A.	5 M/l	M (?)	26	1,25 · 10 ⁻⁷	/18/+)
				40	6,67 · 10 ⁻⁷	
				70	3,75 · 10 ⁻⁵	
30 vol.%	0,86 M/l	4,23 M/l	M	70	3,24 · 10 ⁻⁵	
			E	70	2,4 · 10 ⁻⁵	
30 vol.%	k.A.	6 M/l	M	70	1,3 · 10 ⁻³	/13/
30 vol.%	k.A.	7,2 M/l	M	25	1,9 · 10 ⁻⁵	/13/

Tabelle 3: Reaktionskonstanten für die TBP-Hydrolyse in der organischen Phase bei unterschiedlichen HNO_3 - und Urankonzentrationen

[E = Einphasenhydrolyse? M = Mischphasenhydrolyse]

[+) = Konstanten aus den vorliegenden Daten berechnet]

TBP	organische Phase HNO_3	Uran	wäßrige Phase HNO_3	Uran	Versuchs- art	T [°C]	k_1 [hr ⁻¹]	Zitat
30 vol.%	0,058 M/l	0,24 M/l	0,67 M/l	0,23 M/l	M E	70 70	$4,54 \cdot 10^{-5}$ $3,8 \cdot 10^{-5}$	/18/+))
30 vol.%	0,06 M/l	0,44 M/l	2,3 M/l	0,67 M/l	M E	70 70	$2,7 \cdot 10^{-5}$ $1 \cdot 10^{-5}$	/18/+))
30 vol.%	0,08 M/l	0,47 M/l			E	40 70	$9,17 \cdot 10^{-7}$ $1,46 \cdot 10^{-5}$	/18/+))
30 vol.%	0,11 M/l	0,19 M/l	1,32 M/l	0,15 M/l	M E	70 70	$4,42 \cdot 10^{-5}$ $3,13 \cdot 10^{-5}$	/18/+))
30 vol.%	0,11 M/L	0,39 M/l	3,27 M/l	1,0 M/l	M E	70 70	$2,75 \cdot 10^{-5}$ $1,46 \cdot 10^{-5}$	/18/+))
30 vol.%	0,11 M/l	0,43 M/l			E	40 70	$5,4 \cdot 10^{-7}$ $1 \cdot 10^{-5}$	/18/+))
30 vol.%	0,135 M/l	0,36 M/l			E	40 70	$5,8 \cdot 10^{-7}$ $1,67 \cdot 10^{-5}$	/18/+))

Tabelle 3 (Fortsetzung)

TBP	organische Phase HNO ₃	Uran	wäßrige Phase HNO ₃	Uran	Versuchs- art	T [°C]	k ₁ [hr ⁻¹]	Zitat
30 vol.%	0,32 M/l 0,32 M/l	0,084 M/l 0,147 M/l			E E	23 23	1,27 · 10 ⁻⁶ 1,63 · 10 ⁻⁶	/20/ ⁺)
30 vol.%	0,5 M/l	0,28 M/l	1 M/l	0,25 M/l	M E	70 70	5,5 · 10 ⁻⁵ 3,46 · 10 ⁻⁵	/18/ ⁺)
30 vol.%	k.A.	k.A.	3 M/l	0,082 M/l	M	80	4 · 10 ⁻⁴	/16/ ⁺)
30 vol.%	0,23 M/l	0,4 M/l	3,5 M/l	0,57 M/l	M	50	9 · 10 ⁻⁶	/21/
30 vol.%	0,75 M/l	0,08 M/l	5,2 M/l	0,092 M/l	M	50	2,7 · 10 ⁻⁵	/21/

Tabelle 4: Einfluß von verschiedenen Schwermetallen auf die hydrolytische TBP-Zersetzung in der organischen Phase
 [E = Einphasenhydrolyse]
 [+) = Konstanten aus den vorliegenden Daten berechnet]

organische Phase			wäßrige Phase		Versuchs- art	T [°C]	k [hr ⁻¹]	Zitat
TBP	HNO ₃	Metall	HNO ₃	Metall				
30 vol.%	0,32 M/l	0,011 M/l Zr			E	23	1,27 · 10 ⁻⁶	/20/
	0,32 M/l	0,11 M/l Zr			E	23	1,63 · 10 ⁻⁵	
100 vol.%	k.A.	k.A.	5,5 M/l (NO ₃)	0,255 M/l Zr	E	50	5 · 10 ⁻²	/22/
						60	1,3 · 10 ⁻¹	
						70	3,5 · 10 ⁻¹	
30 vol.%	0,32 M/l	0,086 M/l Th			E	23	3,6 · 10 ⁻⁶	/20/+)
	0,32 M/l	0,15 M/l Th			E	23	4,9 · 10 ⁻⁶	
30 vol.%	0,32 M/l	0,063 M/l U ⁴⁺			E	23	1,2 · 10 ⁻⁵	/20/+)

Aus den vorliegenden Untersuchungen lassen sich folgende Beobachtungen ableiten:

a) Säureabhängigkeit der Reaktion

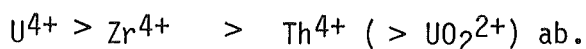
Bei der Zersetzung von TBP mit Salpetersäure scheint sich die Reaktion annähernd als Reaktion erster Ordnung in Bezug auf die Säurekonzentration zu verhalten [5]. Als Aktivierungsenergie wurden 21 kcal/M bei 100% TBP und 14 kcal/M bei 20% TBP angegeben. Im Gegensatz zu den Angaben von Burger [5] wurde in der Arbeit von Duker [18] auch ein Einfluß der wäßrigen Phase festgestellt, d.h. bei Mischphasenuntersuchungen lag die HDBP-Bildungsrate höher als bei Einphasenexperimenten.

b) Uraneinfluß

Der Einfluß von Uran auf die TBP-Hydrolyse geht aus älteren Arbeiten nicht eindeutig hervor. Es liegen sowohl Untersuchungen mit erhöhten als auch solche mit niedrigeren HDBP-Bildungsraten im Vergleich zu Experimenten mit reiner Salpetersäure vor. Duker [18] beobachtete beispielsweise bei hohen HNO_3 -Konzentrationen keinen Uraneinfluß, während in seinen Versuchen bei niedrigen Säurekonzentrationen die HDBP-Bildungsrate von der Uranbeladung abhing.

Die neueren Arbeiten stellen eindeutig eine verstärkte TBP-Zersetzung bei Anwesenheit von Uran fest.

Der hydrolytische TBP-Abbau wird auch durch das Vorliegen von vierwertigen Metallen erheblich beschleunigt. Der Einfluß dieser Kationen bezogen auf ihre molare Konzentration fällt dabei in der Reihenfolge



Bemerkenswert ist zum Abschluß noch eine neuere Arbeit von Brodda und Heinen [23], deren Ergebnisse in einem gewissen Gegensatz zu allen übrigen Untersuchungen stehen.

In dieser Arbeit wurden die organische und die wäßrige Phase zunächst bei 23°C äquilibriert. Die HNO_3 -Konzentration der wäßrigen

Phase lag nach den für die organische Phase angegebenen Werten zwischen 0,5 M/l und 3 M/l.

Nach der Phasentrennung wurde der HDBP-Gehalt der organischen Phase bestimmt. Mit steigender HNO_3 -Konzentration wurden dabei Werte von 60 mg/l bis 560 mg/l gefunden. Dies ist überraschend hoch. Leider sind keine näheren Angaben über die Dauer der Äquilibration gemacht worden. Nimmt man jedoch als Beispiel eine für einen solchen Vorgang lange Kontaktzeit von einer Stunde an, dann würden die entsprechenden Hydrolysekonstanten zwischen $2,6 \cdot 10^{-4} \text{ hr}^{-1}$ und $2,4 \cdot 10^{-3} \text{ hr}^{-1}$ liegen. Sie wären damit mehr als drei Größenordnungen höher als die in den übrigen Untersuchungen gemessenen Konstanten.

Bei einer der Proben [$\text{HNO}_3(\text{org})=0,12 \text{ M/l}$] wurde die hydrolytische HDBP-Bildung über 48 Stunden weiterverfolgt. Dabei kam es überraschenderweise zu keinem Anstieg, sondern zu einer linearen Abnahme der HDBP-Konzentration mit einer Abnahmerate von 0,2%/hr. Diese interessante Beobachtung, die hier erstmals beschrieben wurde, wurde als eine Art Ausheil-effekt gedeutet, der die TBP-Hydrolyse überkompensieren sollte. Außerdem folgerten die Autoren aus ihren Experimenten, daß auch im Mischphasensystem die TBP-Hydrolyse überwiegend in der wäßrigen Phase ablaufen sollte.

3. Experimentelle Untersuchung

3.1 Eingesetzte Chemikalien

Tributylphosphat (TBP) p.a. Fa. Fluka, wurde mit n-Alkan (Fa. Gelsenberg) auf 30 vol.-% verdünnt. n-Alkan ist ein Gemisch von geradkettigen C₁₀-C₁₄-Kohlenwasserstoffen, das sich zusammensetzt aus: 3,7 Gew.-% n-C₁₀H₂₂; 44 Gew.-% n-C₁₁H₂₄; 39,6 Gew.-% n-C₁₂H₂₆; 9,7% Gew.-% n-C₁₃H₂₈; 0,5% Gew.-% n-C₁₄H₃₀. Die TBP/Alkan-Lösung wurde vor den Versuchen zur Entfernung saurer TBP-Zersetzungsprodukte mit 1 M Na₂CO₃-Lösung, 3 M HNO₃ und destilliertem Wasser gewaschen.

Salpetersäure (Fa. Merck) p.a. 67 Gew.-% wurde mit destilliertem Wasser auf die jeweils gewünschte Konzentration verdünnt.

Uranynitrat (UO₂(NO₃)₂·6 H₂O, p.a. Fa. Merck) wurde zum Ansatz der salpetersauren Uranlösungen verwendet.

Zirkonoxichlorid (ZrOCl₂·8H₂O, Fa. Merck) wurde durch Abrauchen mit konzentrierter Salpetersäure in die Nitratform überführt, bevor es in den Experimenten eingesetzt wurde.

Dibutylphosphat (HDBP) wurde extraktiv aus einem 95%-igen Produkt der Fa. Fluka rein dargestellt. Im Endprodukt konnte ionenchromatographisch weder Monobutylphosphat noch Phosphorsäure in Konzentrationen > 2 mg/l festgestellt werden.

Monobutylphosphat (H₂MBP) wurde aus einer technischen Mischung von HDBP und H₂MBP (Fa. Fluka ≈ 50% HDBP, ≈ 50% H₂MBP) durch das von Hardy und Scargill [24] beschriebene Extraktionsverfahren gewonnen. Eine gaschromatographische Reinheitsprüfung ergab, daß es noch ≈ 1.5 Gew.-% HDBP enthielt. H₃PO₄ konnte ionenchromatographisch nicht mehr festgestellt werden.

3.2 Versuchsablauf

Die Hydrolyseversuche wurden unter Lichtausschluß in doppelwandigen thermostatisierten Gefäßen durchgeführt.

Bei der Einphasenhydrolyse wurde die Zersetzung von TBP, HDBP und H₂MBP in getrennten Ansätzen bei Temperaturen von 50°C, 75°C und 90°C ermittelt. In allen Versuchen lagen die Einwaagen unterhalb der Löslichkeitsgrenze, um den Einfluß einer separaten organischen Phase auszuschließen. Dabei war ein starker Einfluß von Temperatur und Urankonzentration

feststellbar. Bei den Versuchen mit reiner Salpetersäure wurden für TBP Ausgangskonzentrationen zwischen 170 mg/l und 280 mg/l, für HDBP und H₂MBP Konzentrationen von \approx 900-1000 mg/l eingesetzt. Nach der Zugabe von Uran (10g/l bzw. 50g/l) verringerten wir die entsprechenden Werte auf 60-120 mg/l (TBP) bzw. 180-270 mg/l (HDBP, H₂MBP), um Niederschläge bzw. Phasenabscheidungen zu vermeiden.

Die Versuchsdauer, die zur Bildung einer meßbaren Konzentration der Folgeprodukte notwendig war, betrug bei den Einphasenexperimenten 60-90 Tage (50°), 14-20 Tage (75°C) und 4-8 Tage (90°C). Während des Versuchsablaufs wurden die Proben gerührt.

Die Mischphasenhydrolyse wurde unter identischen Bedingungen bei 23.5°C, 50°C und 75°C durchgeführt. Das Phasenverhältnis org./aq. lag bei 3:1; die Versuche dauerten in der Regel 14 Tage.

In den Experimenten, die den Schwermetalleinfluß auf die Hydrolyse untersuchen sollten, betrug die Ausgangskonzentration in der wäßrigen Phase 120 g/l Uran bzw. 1 g/l Zirkon.

3.3 Analytik

Tributylphosphat, Dibutylphosphat und der Monobutylphosphatgehalt der organischen Phase wurden gaschromatographisch bestimmt. Einzelheiten des Verfahrens sowie die Modifizierungen, die zur H₂MBP-Erfassung notwendig waren, sind bereits anderweitig beschrieben worden [25,26].

In der wäßrigen Phase wurden Monobutylphosphat und Phosphorsäure ionenchromatographisch bestimmt.

Da es sich bei den Proben in der Regel um stark salpetersaure Lösungen handelte, mußte zunächst der hohe Nitratüberschuß sowie eventuell vorhandenes Uran entfernt werden. Die Bestimmung erfolgte mit einem Ionenchromatographen D10 der Fa. Dionex, der mit einem Probenwechsler BT 7041 der Fa. Biotronik ausgerüstet war. Die chromatographische Trennung wurde in der Regel unter folgenden Randbedingungen ausgeführt:

Trennsäule: A S 2
Eluens: 0,001 M/l NaHCO₃; 0,0008 M/l Na₂CO₃
Fluß: 1 ml/min
Suppressor: Fasermembransuppressor
Regenerierlösung: 0,02 m H₂SO₄; 3 ml/min
Detektion: Leitfähigkeitsmeßzelle;
Meßbereich 30 µs/cm bzw. 100 µs/cm

Für die Datenerfassung stand ein Labordatensystem HP-3353 der Fa. Hewlett-Packard zur Verfügung, mit dem eine Peakhöhen- und Peakflächenintegration durchgeführt wurde. Die Nachweisgrenze des Verfahrens lag bei \approx 5-10 ppm mit einer Standardabweichung von \leq 10-15%. Beiden angegebenen Meßwerten handelt es sich in der Regel um die Mittelwerte aus Doppelbestimmungen.

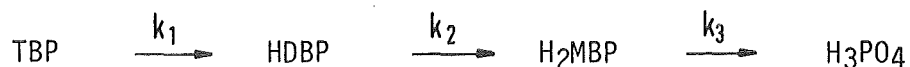
4. Ergebnisse

4.1 Einphasenhydrolyse

4.1.1 Einfluß von Temperatur und HNO₃-Konzentration

Die TBP-Hydrolyse wurde bei Temperaturen von 50°C, 75°C und 90°C in destilliertem Wasser, 0,5 M HNO₃, 3 M HNO₃ und 6 M HNO₃ untersucht. Niedrigere Temperaturen hätten sehr lange Versuchszeiten erforderlich gemacht. Dies erschien uns wenig sinnvoll, da die entsprechenden Konstanten auch der Arrhenius-Gleichung, die man aus den experimentellen Ergebnissen erhält, entnommen werden können.

In Tabelle 5 sind die ermittelten Hydrolysekonstanten von TBP, HDBP und H₂MBP zusammengefaßt. Die Bezeichnung der Konstanten entspricht dabei dem der TBP-Zersetzung üblicherweise zu Grunde gelegten Reaktionsschema.



In wäßriger Lösung zeigt die Hydrolyse der Butylphosphate offenbar eine ähnliche pH-Abhängigkeit, wie sie bereits in der Literatur für die Methylphosphate beschrieben worden ist. Der Abbau des Diesters läuft in reinem Wasser wesentlich langsamer ab als in Säure, während der Monoester unter diesen Bedingungen schneller zersetzt wird als in Säuren mit einer Konzentration von ≤ 1 M/l. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist in Wasser und 0,5 M HNO₃ größenordnungsmäßig in etwa vergleichbar. Damit besteht ein gewisser Gegensatz zu dem Verhalten des Trimethylphosphates, das in dem Bereich um pH 7 ein deutliches Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit aufweisen soll [10].

Die Temperaturabhängigkeit der Hydrolysekonstanten wird durch die Arrhenius-Gleichung

$$\log k = a + b \cdot \frac{1}{T}$$

$$T = \text{Temperatur [}^\circ\text{K]}$$

beschrieben. Aus der Steigung dieser Funktion läßt sich zudem die Aktivierungsenergie E_A berechnen. In Tabelle 6 sind die Koeffizienten a und b , die Aktivierungsenergie E_A und der Korrelationskoeffizient r^2 für

Tabelle 5: Zusammenfassung der experimentell ermittelten Reaktionskonstanten für die TBP-Hydrolyse in wäßrigen Systemen

System	Temperatur [°C]	k_1 [hr ⁻¹]	k_2 [hr ⁻¹]	k_3 [hr ⁻¹]
H ₂ O	75	$8,29 \cdot 10^{-4}$	$4,99 \cdot 10^{-5}$	$4,28 \cdot 10^{-4}$
	90	$5,14 \cdot 10^{-3}$	$2,76 \cdot 10^{-4}$	$3,61 \cdot 10^{-3}$
0,5 HNO ₃	50	$1,18 \cdot 10^{-4}$	$2,48 \cdot 10^{-5}$	$1,67 \cdot 10^{-5}$
	75	$1,86 \cdot 10^{-3}$	$4,94 \cdot 10^{-4}$	$2,65 \cdot 10^{-4}$
	90	$8,12 \cdot 10^{-3}$	$2,44 \cdot 10^{-3}$	$1,15 \cdot 10^{-3}$
3 M HNO ₃	50	$3,67 \cdot 10^{-4}$	$1,24 \cdot 10^{-4}$	$6,21 \cdot 10^{-5}$
	75	$6,35 \cdot 10^{-3}$	$2,33 \cdot 10^{-3}$	$1,01 \cdot 10^{-3}$
	90	$2,32 \cdot 10^{-2}$	$1,03 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$
6 M HNO ₃	50	$8,9 \cdot 10^{-4}$	$2,96 \cdot 10^{-4}$	$1,22 \cdot 10^{-4}$
	75	$1,43 \cdot 10^{-2}$	$4,6 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$
	90	$4,26 \cdot 10^{-2}$	$1,88 \cdot 10^{-2}$	$5,3 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 6: Koeffizienten a und b der Arrhenius-Gleichung sowie Aktivierungsenergie E_A für die Zersetzung von TBP, HDBP und H₂MBP in HNO₃

System	Konstante [hr ⁻¹]	a	b	r ²	E _A [kcal/M]
H ₂ O	k ₁	16,1	-6679	-	30,55
	k ₂	13,7	-6261	-	28,64
	k ₃	19,05	-7805,5	-	35,7
0,5 M HNO ₃	k ₁	12,75	-5391	1,0	24,66
	k ₂	13,49	-5847	1,0	26,74
	k ₃	11,9	-5393,6	0,9999	24,67
3 M HNO ₃	k ₁	13,035	-5317,8	0,9984	24,32
	k ₂	13,57	-5647,4	0,99	25,8
	k ₃	12,03	-5246,5	0,99	23,99
6 M HNO ₃	k ₁	12,42	-4992,7	0,9947	22,84
	k ₂	12,87	-5298,5	0,9999	24,23
	k ₃	11,37	-4925	0,9812	22,53

die verschiedenen Versuchssysteme zusammengefaßt. Abbildung 2,3 und 4 zeigt außerdem die graphische Darstellung der Temperaturabhängigkeit von k_1 , k_2 und k_3 .

Die Angaben zu den Messungen in destilliertem Wasser beruhen lediglich auf Experimenten bei zwei Versuchstemperaturen. Es kann daher kein Korrelationskoeffizient zur Beurteilung der Kurvenanpassung angegeben werden.

Für die Temperaturabhängigkeit der Hydrolysekonstanten gilt näherungsweise, daß ein Temperaturanstieg von 10°C die Konstanten um einen Faktor drei erhöht.

Die Aktivierungsenergie nimmt mit steigender HNO_3 -Konzentration offenbar geringfügig ab. Die Werte liegen im Bereich von $22,5 \text{ kcal/M}$ - $26,7 \text{ kcal/M}$. Dabei weist die HDBP-Zersetzung bei Vorliegen von Salpetersäure die höchsten Werte auf.

Für die Abhängigkeit der Hydrolysekonstanten von der Salpetersäurekonzentration läßt sich aus den vorliegenden Ergebnissen ebenfalls eine lineare Beziehung

$$k = a + b \cdot C[\text{HNO}_3] \quad C = \text{HNO}_3\text{-Konzentration [M/l]}$$

formulieren, die zumindest für den unter Prozeßbedingungen besonders interessierenden Konzentrationsbereich von $\approx 0,1 \text{ M/l} < C_{\text{HNO}_3} < \approx 8 \text{ M/l}$ gelten dürfte.

Bei niedrigerer HNO_3 -Konzentration ist wegen der pH-Abhängigkeit der Phosphatesterhydrolyse ein unterschiedliches Verhalten der einzelnen Spezies zu erwarten, dem keine lineare Abhängigkeit mehr zu Grunde liegt. Über den Einfluß von höheren Säurekonzentrationen ($\approx > 8 \text{ M/l}$) findet man in der Literatur keine Angaben. Es wird jedoch auf Grund von Arbeiten über das Triäthylphosphat ein überproportionaler Anstieg der Konstanten nicht ausgeschlossen [5].

Tabelle 7 faßt die Koeffizienten für die lineare Funktion $k = a + b \cdot C_{\text{HNO}_3}$ zusammen. Die entsprechenden Geraden für k_1 , k_2 und k_3 sind in den Abbildungen 5-7 dargestellt.

Tabelle 7: Koeffizienten a und b der Linearfunktion zur Beschreibung der HNO₃-Abhängigkeit der Hydrolysekonstanten k₁, k₂ und k₃

Konstante [hr ⁻¹]	T [°C]	a	b	r ²
k ₁	50	1,03 · 10 ⁻⁵	1,42 · 10 ⁻⁴	0,9777
	75	3 · 10 ⁻⁴	2,28 · 10 ⁻³	0,9886
	90	4,75 · 10 ⁻³	6,28 · 10 ⁻³	0,9995
k ₂	50	-9 · 10 ⁻⁶	5 · 10 ⁻⁵	0,9898
	75	1,1 · 10 ⁻⁴	7,47 · 10 ⁻⁴	0,9999
	90	1,12 · 10 ⁻³	2,97 · 10 ⁻³	0,9989
k ₃	50	6 · 10 ⁻⁶	1,9 · 10 ⁻⁵	0,9993
	75	1,4 · 10 ⁻⁵	3,72 · 10 ⁻⁴	0,9898
	90	1,05 · 10 ⁻³	7,46 · 10 ⁻⁴	0,956

Die TBP-Hydrolyse ist nach diesen Daten im untersuchten Konzentrationsbereich keine Reaktion 1. Ordnung in Bezug auf die Säurekonzentration, wie es in älteren Untersuchungen behauptet wird [5]. Dies stimmt mit den Beobachtungen von Davis und Kibbey überein [12]. In ihrer Arbeit zeigt sich allerdings im Gegensatz zu unseren Messungen in den Versuchsreihen bei 35°C und 50°C - nur hier liegen auch Angaben zur TBP-Konzentration in der Probelösung vor - keine eindeutiger Einfluß der HNO₃-Konzentration auf die Hydrolysegeschwindigkeit. Diese etwas überraschende Tatsache läßt sich vermutlich dadurch erklären, daß die Extrapolation der Werte für die TBP-Ausgangskonzentration, die hier vorgenommen wurde, wohl etwas problematisch ist.

In dieser Arbeit wurden außerdem Zweifel an der Richtigkeit des Reaktionsschemas geäußert. Den Autoren war es nicht gelungen, aus dem Datensatz ihres Hydrolysenversuches bei 75°C in 5 M HNO₃ die Hydrolysekonstanten unter Annahme eines solchen Reaktionsmodells rechnerisch zu ermitteln. Möglicherweise waren die Probleme bei der Festlegung der TBP-Versuchskonzentration einer der Gründe für diese Schwierigkeiten.

Wir haben für die Reaktionsfolge



die entsprechenden Differentialgleichungen aufgelöst. Dadurch erhält man für die Konzentration $C[t]$ der Folgeprodukte zum Versuchszeitpunkt t [hr] die Ausdrücke

$$C[\text{HDBP}] = C_0 [\text{TBP}] \cdot \frac{k_1}{k_1 - k_2} \cdot (e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t})$$

$$C[\text{H}_2\text{MBP}] = C_0 [\text{TBP}] \cdot k_1 \cdot k_2 \cdot \left(\frac{e^{-k_3 t}}{(k_2 - k_3)(k_1 - k_3)} - \frac{e^{-k_2 t}}{(k_2 - k_3)(k_1 - k_2)} + \frac{e^{-k_1 t}}{(k_1 - k_3)(k_1 - k_2)} \right)$$

$$C[\text{H}_3\text{PO}_4] = C_0 [\text{TBP}] \cdot (1 - k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot \left[\frac{e^{-k_3 t}}{k_3(k_2 - k_3)(k_1 - k_3)} - \frac{e^{-k_2 t}}{k_2(k_2 - k_3)(k_1 - k_2)} + \frac{e^{-k_1 t}}{k_1(k_1 - k_3)(k_1 - k_2)} \right])$$

Durch Einsetzen der experimentell mit den Reinsubstanzen ermittelten Hydrolysekonstanten k_1 , k_2 und k_3 in diese Gleichungen läßt sich der zeitliche Ablauf der TBP-Zersetzung bei unseren Versuchsbedingungen graphisch darstellen (Abbildung 8-16).

Wir haben uns dabei auf die Versuche bei 75°C und 90°C beschränkt, da hier auch die Folgeprodukte H₂MBP und H₃PO₄ in etwas höheren Konzentrationen vorlagen.

Die eigentlichen Meßwerte, die ebenfalls eingezeichnet sind, zeigen unter Berücksichtigung der schwierigen Versuchsbedingungen - niedrige TBP-Ausgangskonzentrationen und daher entsprechend geringe Folgeprodukt-

konzentrationen - eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Kurven. Damit scheint das Reaktionsmodell, das in der Literatur für den Ablauf der Phosphatesterhydrolyse angegeben wird, in befriedigender Übereinstimmung mit unseren Meßergebnissen zu stehen.

4.1.2 Der Einfluß von Uran auf die TBP-Zersetzung in wäßriger Phase

Aus früheren Untersuchungen geht nicht eindeutig hervor, welchen Einfluß die Anwesenheit von Uran auf die TBP-Hydrolyse in der wäßrigen Phase hat. Zur Klärung dieser Frage haben wir zwei Versuchsreihen mit 3 M HNO₃ und einer Urankonzentration von 10 g/l bzw. 50 g/l durchgeführt.

Die Hydrolysekonstanten k_1 , k_2 und k_3 liegen in Tabelle 8 vor. Eine graphische Darstellung des Reaktionsverlaufs bei 75°C und 90°C (10 g U/l) bzw. 90°C (50 g U/l) ist in den Abbildungen 14-16 gegeben.

Tabelle 8: TBP-Hydrolysekonstanten in 3 M Salpetersäure bei unterschiedlichen Urankonzentrationen

System	Temperatur [°C]	k_1	k_2	k_3
3 M HNO ₃ + 10 g U/l	50	$3,18 \cdot 10^{-4}$	$1,53 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$
	75	$7,35 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$8,3 \cdot 10^{-4}$
	90	$2,78 \cdot 10^{-2}$	$9,87 \cdot 10^{-3}$	$3,56 \cdot 10^{-3}$
3 M HNO ₃ + 50 g U/l	50	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$4,25 \cdot 10^{-5}$
	75	$8,76 \cdot 10^{-3}$	$1,39 \cdot 10^{-3}$	$7,1 \cdot 10^{-4}$
	90	$3,55 \cdot 10^{-2}$	$9,3 \cdot 10^{-3}$	$2,63 \cdot 10^{-3}$

Im Rahmen der Versuchsgenauigkeit stimmen diese Werte mit den Ergebnissen, die wir bei der Hydrolyse ohne Uran erhalten haben, relativ gut überein. Bei Abwesenheit von Licht führt das Vorliegen von Uranylнитрат offenbar zu keinem beschleunigten TBP-Abbau.

Die Koeffizienten a und b für den Arrhenius-Plot sowie die Aktivierungsenergie E_A sind in Tabelle 9 aufgeführt.

Tabelle 9: Aktivierungsenergie und Koeffizienten a und b der Arrhenius-Gleichung für die TBP-Zersetzung in wässrigen Lösungen mit unterschiedlichem Urangehalt

System	Konstante [hr^{-1}]	a	b	r^2	E_A [kcal/M]
3 M HNO_3 + 10 g U/1	k_1	14,33	-5753	0,9969	26,3
	k_2	12,65	-5318	0,9998	24,3
	k_3	13,3	-5712	0,9994	26,1
3 M HNO_3 + 50 g U/1	k_1	13,15	-5298	0,9998	24,2
	k_2	12,6	-5337	0,9878	24,4
	k_3	12,01	-5291	0,9988	24,2

4.2 Mischphasenhydrolyse

Für die Mischphasenhydrolyse liegen in der Literatur bereits eine Reihe von Untersuchungen vor (siehe Tabelle 2 und 3). Wir haben daher unsere Experimente auf Versuche mit Säurekonzentrationen von 0,5 M/l und 3 M/l, d.h. auf den prozeßtechnisch relevanten Bereich, beschränkt. Es war unsere Absicht, in erster Linie belastbare Daten bei niedrigen Versuchstemperaturen ($\approx 20-50^{\circ}\text{C}$) zu ermitteln sowie noch strittige Fragen - z.B. über den Uraneinfluß und den Einfluß der wäßrigen Phase - zu klären.

4.2.1 Einfluß von Temperatur und HNO_3 -Konzentration

Bei diesen Experimenten wurde nur die Hydrolysekonstante k_1 ermittelt, da nicht klar war, in welchem Ausmaß die weitere Zersetzung in den einzelnen Phasen abläuft. Aus der Literatur liegen dazu keine Angaben vor. Wir möchten jedoch auf diese Frage noch einmal im Abschnitt 4.2.3 eingehen.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 10, die Aktivierungsenergie sowie die Koeffizienten a und b für die Arrhenius-Gleichung, die sich daraus errechnen lassen, in Tabelle 11 angegeben (Abbildung 17).

Tabelle 10: Reaktionskonstanten [hr^{-1}] für die TBP-Hydrolyse im Zweiphasensystem

System	23,5°C	50°C	75°C
30% TBP/0,5 HNO_3	$6,6 \cdot 10^{-8}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$
30% TBP/3M HNO_3	$4,3 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1,35 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 11: Koeffizienten der Arrhenius-Gleichung sowie Aktivierungsenergie für die TBP-Hydrolyse im Zweiphasensystem

System	a	b	r ²	E _A [kcal/M]
30% TBP 0,5 M HNO ₃	9,06	-4804,2	0,9991	21,97
30% TBP 3 M HNO ₃	10,05	-4866,5	0,9999	22,26

Bei der TBP-Zersetzung im Zweiphasensystem scheint es sich unter den vorliegenden Randbedingungen um eine Reaktion erster Ordnung in Bezug auf die Salpetersäurekonzentration zu handeln. Die geringfügigen Abweichungen bei den experimentell ermittelten Werten dürften vermutlich auf meßtechnische Schwankungen zurückzuführen sein.

Die Konstanten für die TBP-Zersetzung in der organischen Phase, die hier vorherrscht, sind erheblich niedriger als die entsprechenden Werte in der wäßrigen Phase. Bei 0,5 M/l HNO₃ macht dies, je nach Temperatur, einen Faktor 70-100, bei 3 M/l HNO₃ einen Faktor 40-60 aus. Betrachtet man jedoch die HNO₃-Konzentration in der organischen Phase - $\approx 0,08$ M/l bei 0,5 M/l HNO₃ (aq) und $\approx 0,46$ M/l bei 3 M/l HNO₃ (aq) - dann liegt

ein Vergleich der Mischphasenexperimente mit 3 M/l HNO_3 und der Einphasenexperimente mit 0,5 M/l HNO_3 nahe. Die Hydrolysekonstante für die Reaktion in der organischen Phase läge dann nur noch um den Faktor 10-15 niedriger als der entsprechende Wert für die wäßrige Phase.

Die Aktivierungsenergie von ≈ 22 kcal/M liegt etwas niedriger als die Werte, die wir für die wäßrige Phase gefunden haben. Sie stimmt gut mit den Angaben von Burger [5] für eine 100%ige TBP-Lösung überein (21 kcal/M). Für 20 vol.-% TBP findet man dort allerdings einen Wert von 14 kcal/M.

4.2.2 Einfluß von Uran und Zirkon

Nach der Zugabe von Uran bzw. Zirkon traten bei der TBP-Hydrolyse im Mischphasensystem zwei deutliche Änderungen auf:

- die Hydrolysegeschwindigkeit stieg merklich an und
- es war kein Einfluß der Säurekonzentration mehr erkennbar.

Die Randbedingungen dieser Versuche sind in Tabelle 12, die Hydrolysekonstanten in Tabelle 13 und die Koeffizienten für die Arrhenius-Gleichung sowie die Aktivierungsenergie in Tabelle 14 wiedergegeben (Abbildung 18).

Tabelle 12: Uran- und Säurekonzentration von organischer und wäßriger Phase bei den Versuchen zur Mischphasenhydrolyse

System	U(org.)	U(aq.)	H^+ (org.)	H^+ (aq.)
30% TBP/0,5M HNO_3 (120gU/l)	33,4 g/l	16,9 g/l	0,036 M/l	0,36 M/l
30% TBP/3M HNO_3 (120gU/l)	37,5 g/l	3,21 g/l	0,28 M/l	2,69 M/l

Tabelle 13: Reaktionskonstanten k_1 [hr^{-1}] für die TBP-Hydrolyse nach Zusatz von Uran und Zirkon

System	23,5°C	50°C	75°C
30% TBP/0,5M HNO ₃ (120gU/l)	$1,55 \cdot 10^{-6}$	$1,85 \cdot 10^{-5}$	$1,74 \cdot 10^{-4}$
30% TBP/3M HNO ₃ (120gU/l)	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$
30% TBP/3M HNO ₃ (1g Zr/l)	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$1,45 \cdot 10^{-4}$ (nach 24 hr $2,38 \cdot 10^{-4}$)

Tabelle 14: Aktivierungsenergie und Koeffizienten der Arrhenius-Gleichung für die TBP- Hydrolysenkonstante k_1 nach Zusatz von Uran und Zirkon

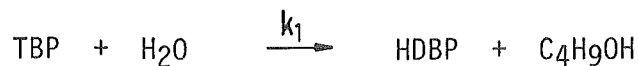
System	a	b	r ²	E _A [kcal/M]
30% TBP/0,5M HNO ₃ (120gU/l)	8,003	-4102,8	0,9988	18,77
30% TBP/3M HNO ₃ (120gU/l)	8,33	-4217,4	0,9926	19,3
30% TBP/3M HNO ₃ (1gZr/l)	8,58 [9,94]	-4304,9 -4719,2	0,9939 0,9998	19,69 21,58]*

* = $k_1 = 2,38 \cdot 10^{-4} \text{hr}^{-1}$ bei 75°C

Die Konstanten für die Experimente mit Uran sind bei annähernd gleicher Uran-Konzentration der organischen Phase im Rahmen der Versuchsgenauigkeit identisch. Zirkon, das in erheblich geringerer Ausgangskonzentration vorlag und einen wesentlich geringeren Verteilungskoeffizienten besitzt, hatte größenordnungsmäßig den gleichen Effekt, solange es noch nicht komplex gebunden war. Dies gilt bei den gewählten Versuchszeiten für die Versuche bei 23,5°C und 50°C. Bei 75°C war das Zirkon bereits nach wenigen Tagen ($\approx 3-4$) komplexiert. Die Werte entsprachen dann wieder denen aus den Experimenten ohne Schwermetallzusatz.

Für die beschleunigte TBP-Zersetzung nach Zusatz von Uran bzw. Zirkon sind zwei Erklärungen denkbar:

- das Schwermetallkation entfernt durch Komplexbildung permanent das Reaktionsprodukt Dibutylphosphat aus dem Reaktionssystem



und bewirkt durch diese fortwährende Störung des Systems einen verstärkten TBP-Abbau.

- Bei ihren Untersuchungen über den Einfluß von Zirkon auf die TBP-Zersetzung postulierten Moffat und Thompson [22] zwei Reaktionsschritte: Zuerst die Zersetzung des $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP}$ -Komplexes und dann die übliche säurekatalysierte Hydrolysereaktion. Die Zersetzung des Komplexes sollte etwa 1000 mal schneller ablaufen als der nachfolgende Hydrolyseschritt. Diese Anfangsreaktion lief jedoch nur so lange ab, bis das vorliegende Metall in einem 1:1 Komplex mit dem entstehenden HDBP aufgebraucht ist. Ein Säureeinfluß war dabei nicht feststellbar.

Wäre die verstärkte TBP-Zersetzung in unseren Experimenten auf die HDBP-Komplexierung und die damit verbundene Störung des Reaktionssystems zurückzuführen, dann sollte ein Einfluß der HNO_3 -Konzentration trotzdem feststellbar bleiben. Dies war nicht der Fall. Daher neigen wir der zweiten Erklärung zu, obwohl ein solches Verhalten für den $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$ -Komplex unseres Wissens nach noch nicht beobachtet wurde.

Allerdings bestehen in dieser Erklärung noch einige Zweifel. Es erscheint schwer verständlich, daß bis zur vollständigen Komplexierung

des Metalls - in unseren Versuchen war dieser Zustand im Falle des Urans bei sämtlichen Temperaturen nicht erreicht - die Zersetzung des Metall-TBP-Komplexes die einzige Quelle für die HDBP-Bildung sein sollte. Man müßte erwarten, daß gleichzeitig auch eine Zersetzung des ebenfalls vorhandenen TBP-HNO₃-Komplexes stattfindet und sich der HDBP-Wert additiv aus diesen beiden Reaktionen ergibt. In diesem Fall sollte allerdings wieder ein Einfluß der HNO₃-Konzentration auf die HDBP-Bildungsrate auftreten, was bekanntlich nicht der Fall war.

Wir möchten unsere Ergebnisse auch kurz mit den Daten von Wilbourn und Benedict vergleichen, soweit sie uns zugänglich waren [20]. Bei diesen Arbeiten handelt es sich um die umfangreichste Untersuchung über den Einfluß von Schwermetallen auf die TBP-Zersetzung. Die Versuche wurden als Einphasenexperimente ausgeführt, bei denen die gewünschte Beladung der organischen Phase durch Auflösen der jeweiligen Metallsalze und konzentrierter Salpetersäure in 30% TBP/n-Alkan erfolgte. Tabelle 15 zeigt einen Vergleich dieser Ergebnisse bei 20°C mit unseren Resultaten bei 23,5°C. Daten für andere Versuchstemperaturen lagen uns leider nicht vor.

Tabelle 15: Vergleich der HDBP-Bildungsraten in Anwesenheit von Uran und Zirkon

Metall	organische Phase		HDBP-Bildung	Untersuchung
	Metall [g/l]	H ⁺ [M/l]	[mg/Tag]	
U ⁶⁺	35	0,32	9	/20/
	37,5	0,28	7,2	vorliegende Arbeit
Zr ⁴⁺	1	0,32	7	/20/
	n.d. (1g/l aq.)	0,46	5,4	vorliegende Arbeit

Unsere Ergebnisse stimmen somit unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Versuchsbedingungen sehr gut mit den Messungen von Wilbourn und Benedict überein.

Bemerkenswert ist dabei vor allem der Einfluß des Zirkon. Bei unseren Mischphasenexperimenten entspricht auf Grund des Phasenverhältnisses von 3:1 die Zirkongesamtkonzentration lediglich einem Viertel der von Wilbourn und Benedict eingesetzten Menge. Unter Berücksichtigung des Verteilungskoeffizienten müßte die Konzentration des in der organischen Phase vorliegenden Zr-TBP-Komplexes in unseren Versuchen nahezu zwei Größenordnungen niedriger als in den Einphasenexperimenten gewesen sein. Trotzdem sind die Bildungsraten vergleichbar. Dies würde bedeuten, daß bis zur vollständigen Komplexierung des Zirkons sein Einfluß auf eine verstärkte TBP-Zersetzung relativ konzentrationsunabhängig ist. Außerdem muß im Mischphasensystem immer die Gesamtmenge des vorliegenden Zirkons und nicht die Konzentration in der organischen Phase bei quantitativen Überlegungen berücksichtigt werden.

4.2.3 Bildung von Monobutylphosphat bei der Mischphasenhydrolyse

Bei den Mischphasenexperimenten haben wir auch die Bildung von H_2MBP verfolgt. Meßbare Konzentrationen traten lediglich bei den Versuchen bei $75^\circ C$ auf. Wir können dafür jedoch keine Konstanten angeben, da wir das Endprodukt H_3PO_4 nicht mehr gemessen haben. Daher haben wir in der folgenden Tabelle lediglich die Einzelergebnisse der Messungen zusammengefaßt.

Tabelle 16: Ergebnisse zur H₂MBP-Bildung bei der Mischphasenhydrolyse

System	Versuchszeit [Tage]	HDBP (aq.) [mg/l]	H ₂ MBP (aq.) [mg/l]	H ₂ MBP (org.) [mg/l]
30% TBP/ 0,5 M HNO ₃	6	22	8	-
	9	50	12	-
	13	80	22	-
	15	77	27	-
30% TBP/ 0,5 M HNO ₃ (120g U/l)	7	2	-	-
	14	6	-	-
	15	9	-	3
30% TBP/ 3 N HNO ₃	2	43	4,5	-
	6	148	30,5	7
	9	276	55	()
	13	()	64	44
	15	360	98	55
30% TBP/ 3 M HNO ₃ (120g U/l)	6	12	-	-
	7	13,5	2	-
	14	31	5	16
	15	37	8	14

Monobutylphosphat wurde bei der Mischphasenhydrolyse in meßbaren Konzentrationen nur dann gebildet, wenn Dibutylphosphat in der wäßrigen Phase vorlag. Der weitere Abbau zu den Folgeprodukten H_2MBP und H_3PO_4 findet offenbar nahezu ausschließlich dort statt. So wurde beispielsweise bei dem Versuch mit 0,5 M/l HNO_3 (120 g U/l) trotz einer hohen HDBP-Konzentration in der organischen Phase kein Monobutylphosphat nachgewiesen.

Für den weiteren Ablauf der Hydrolysereaktion dürften dann die Konstanten gelten, die wir in Kapitel 4.1 bereits angegeben haben.

- / 1/ L. Salomon; E. Lopez-Menchero
ETR-203 (1967)

- / 2/ A. Naylor, in: KR-126 (1967); S.120

- / 3/ L.L. Burger, in: Progr. in Nucl. Energ., Ser.III, Vol.2 Pergamen
Press London (1958); S.307

- / 4/ F. Baumgärtner; H. Philipp: Fortschr. chem. Forschung 12 (1969);
S.711

- / 5/ L.L. Burger: HW-40910 (1955)

- / 6/ E. Blumenthal; J.B.M. Herbert: Trans. Farad. Soc. 41 (1945);
S.611

- / 7/ C.A. Bunton; D.R. Llewellyn; K.G. Oldham; C.A. Vernon: J. Chem.
Soc. (1958); S. 3574

- / 8/ C.A. Bunton; M.M. Mhala; K.G. Oldham; C.A. Vernon: J. Chem. Soc.
(1960); S.3293

- / 9/ M. Selim; P. Leduc: Compt. Rend. 248 (1959); S.1187

- /10/ L. Domange; J. Masse: Compt. Rend. 249 (1959); S.2209

- /11/ R.M. Wagner: HW-19959 (1951)

- /12/ W. Davis, Jr.; A.H. Kibbey: ORNL-TM-3062 (1970)

- /13/ V.J. Reilly: ORNL-1138 (1951)

- /14/ W.H. Baldwin; C.E. Higgins: ORNL-1116 (1952)

- /15/ T.L. Danson; A.R. Lowe: RDBP-8048 (1953); zitiert in /5/

- /16/ Z. Nowak; M. Nowak: Radiochem. Radioanal. Letters 38 (1979);
S.377
- /17/ J. Kennedy; S.S. Grimley: AERE-CE-R-1284
- /18/ E.K. Dukes: DP-250 (1957)
- /19/ Geng Yongqin; Yin Shuyao et al.: He Huaxue Tu Fangske Huaxue 4
(1982); S.203
- /20/ R.G. Wilbourn; G.E. Benedict: Trans. Am. Nucl. Soc. 35 (1980);
S.114
- /21/ J.L. Swanson: unveröffentlichte Ergebnisse, zitiert in /5/
- /22/ A.J. Moffat; R.D. Thompson: IDO-14543 (1961)
- /23/ B.-G. Brodda; D. Heinen: Nucl. Technol. 34 (1977); S.428
- /24/ C.J. Hardy; D. Scargill; J. Inorg. Nucl. Chem 10 (1959); S.323
- /25/ L. Stieglitz; R. Becker; H. Bautz; A. Wünschel: KfK-2613 (1978)
- /26/ R. Becker; L. Stieglitz; H. Bautz: KfK-3639 (1983)

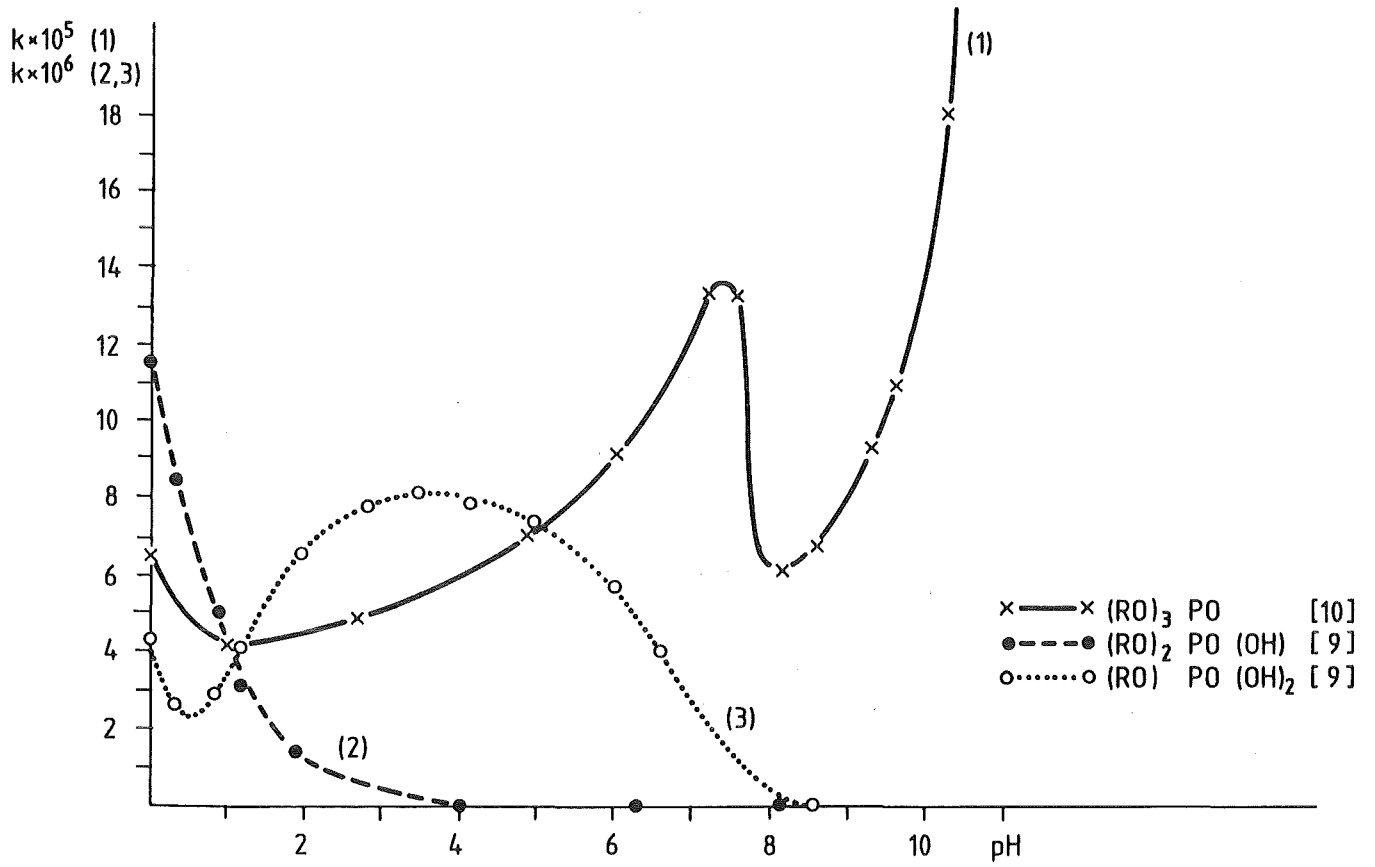


Abb.1: pH-Abhängigkeit der Phosphatesterhydrolyse am Beispiel des Methylesters

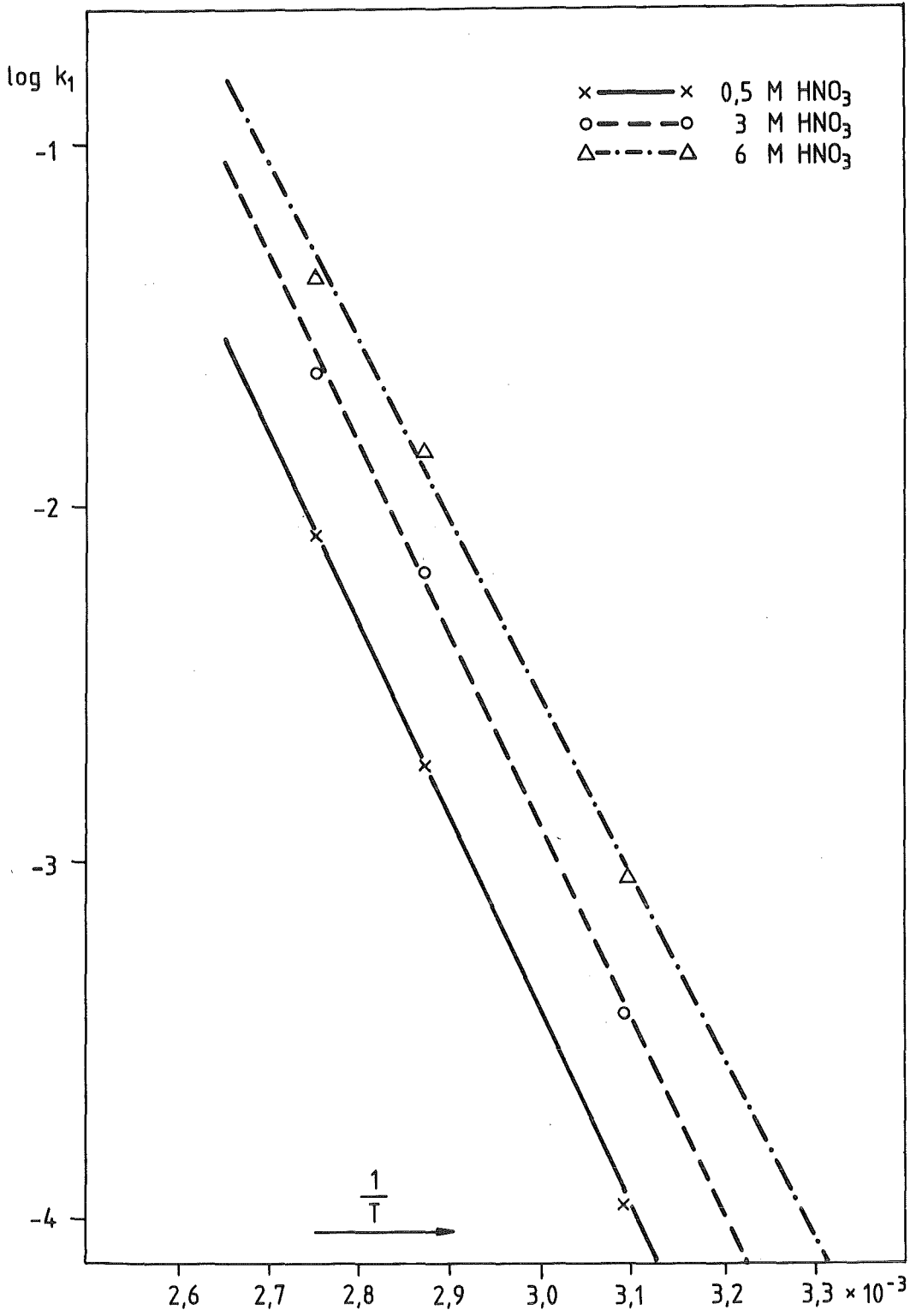


Abb.2: Arrhenius-Plot der Reaktionskonstanten k_1 für die Hydrolyse in salpetersauren Lösungen

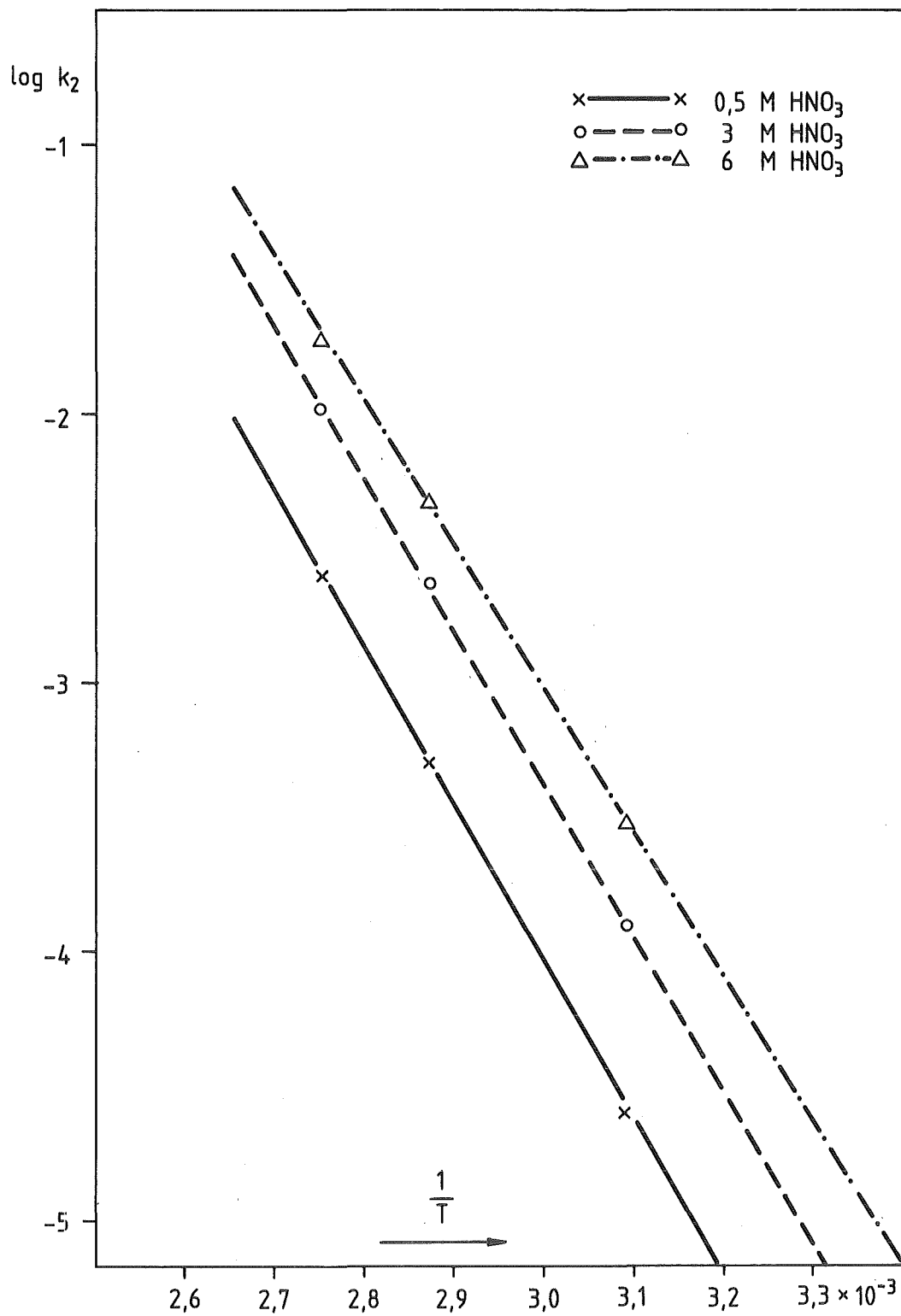


Abb.3: Arrhenius-Plot der Reaktionskonstanten k_2 für die Hydrolyse in salpetersauren Lösungen

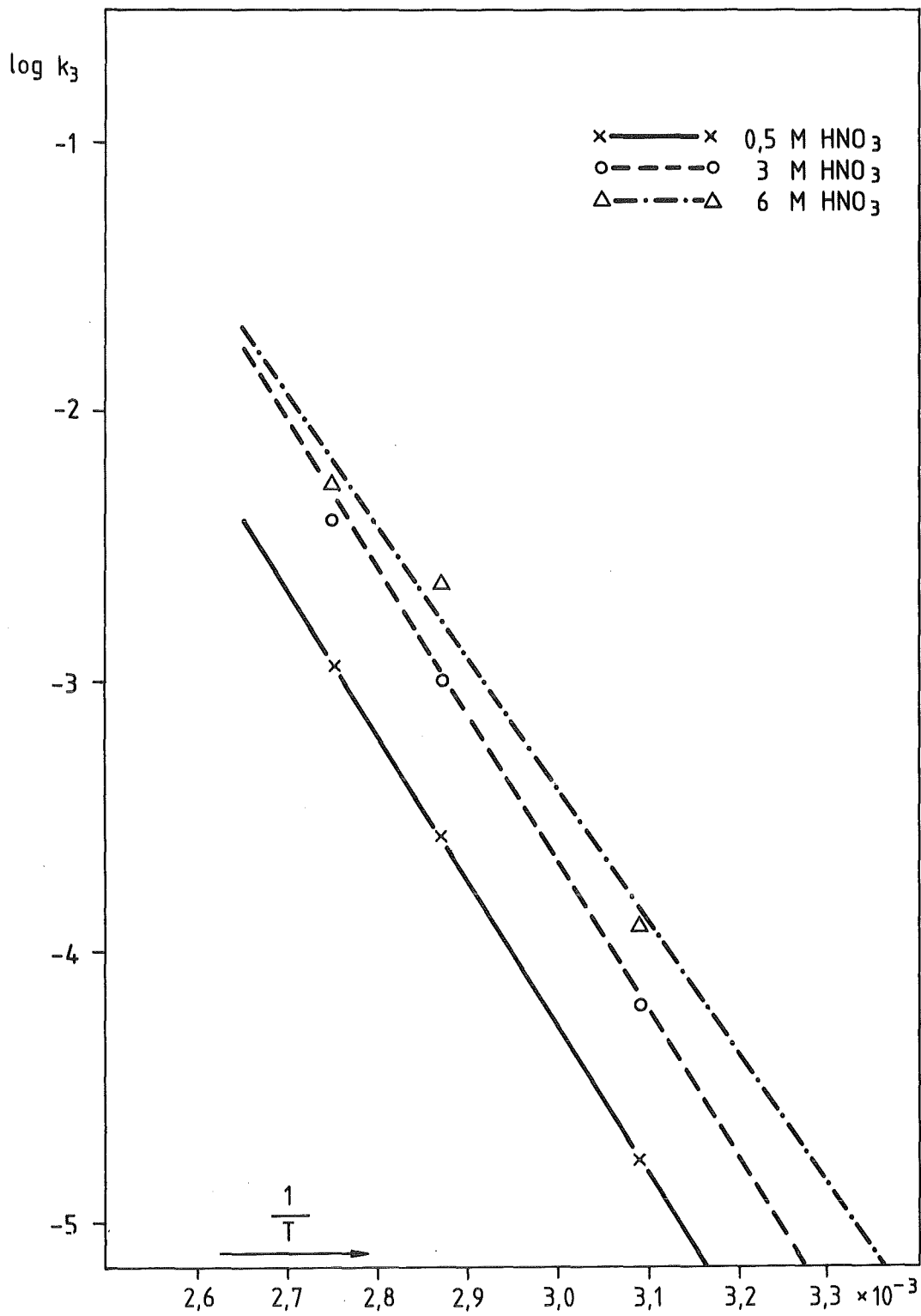


Abb.4: Arrhenius-Plot der Reaktionskonstanten k_3 für die Hydrolyse in salpetersauren Lösungen

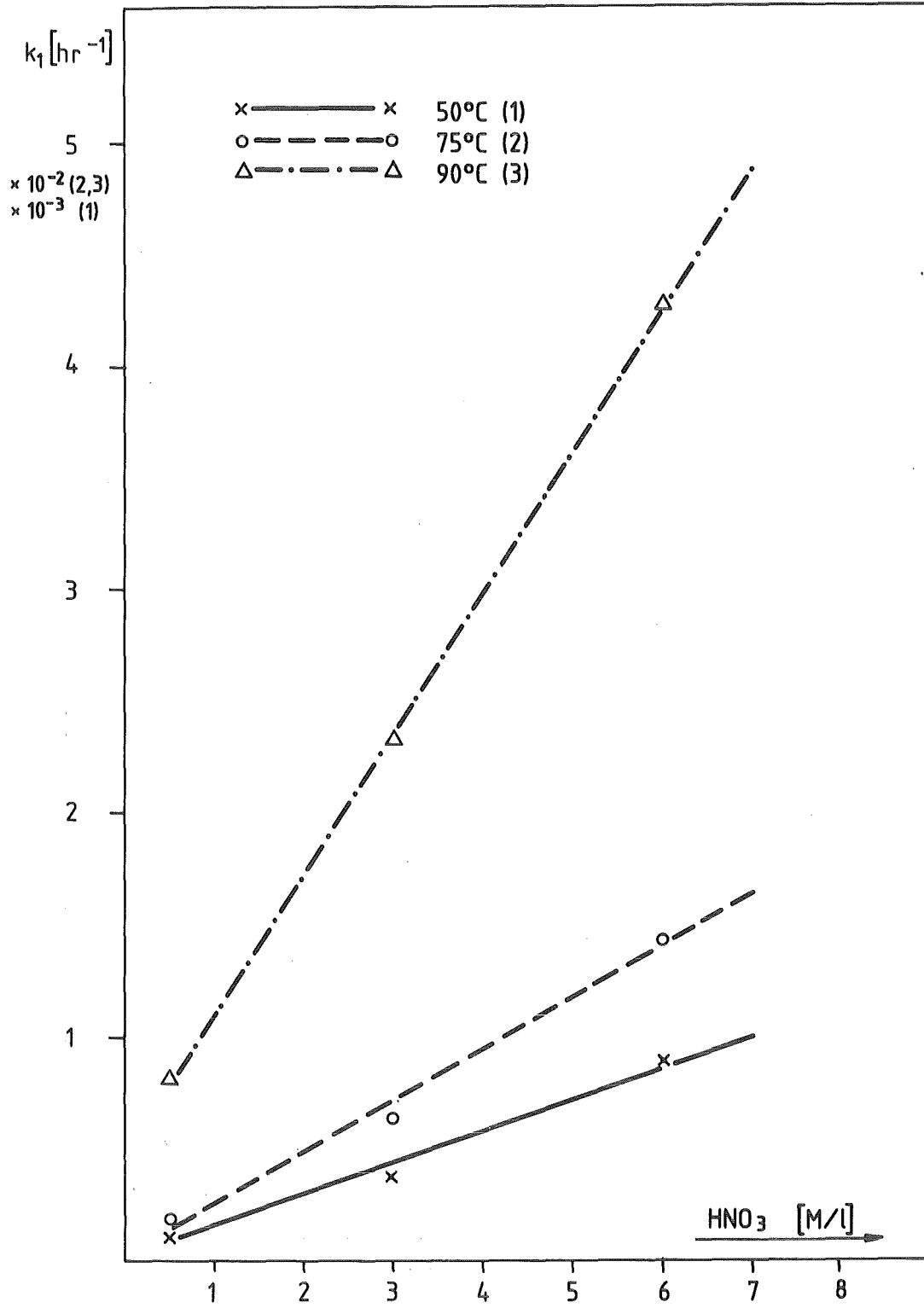


Abb.5: Abhängigkeit der Hydrolysekonstanten k_1 von der Salpetersäurekonzentration

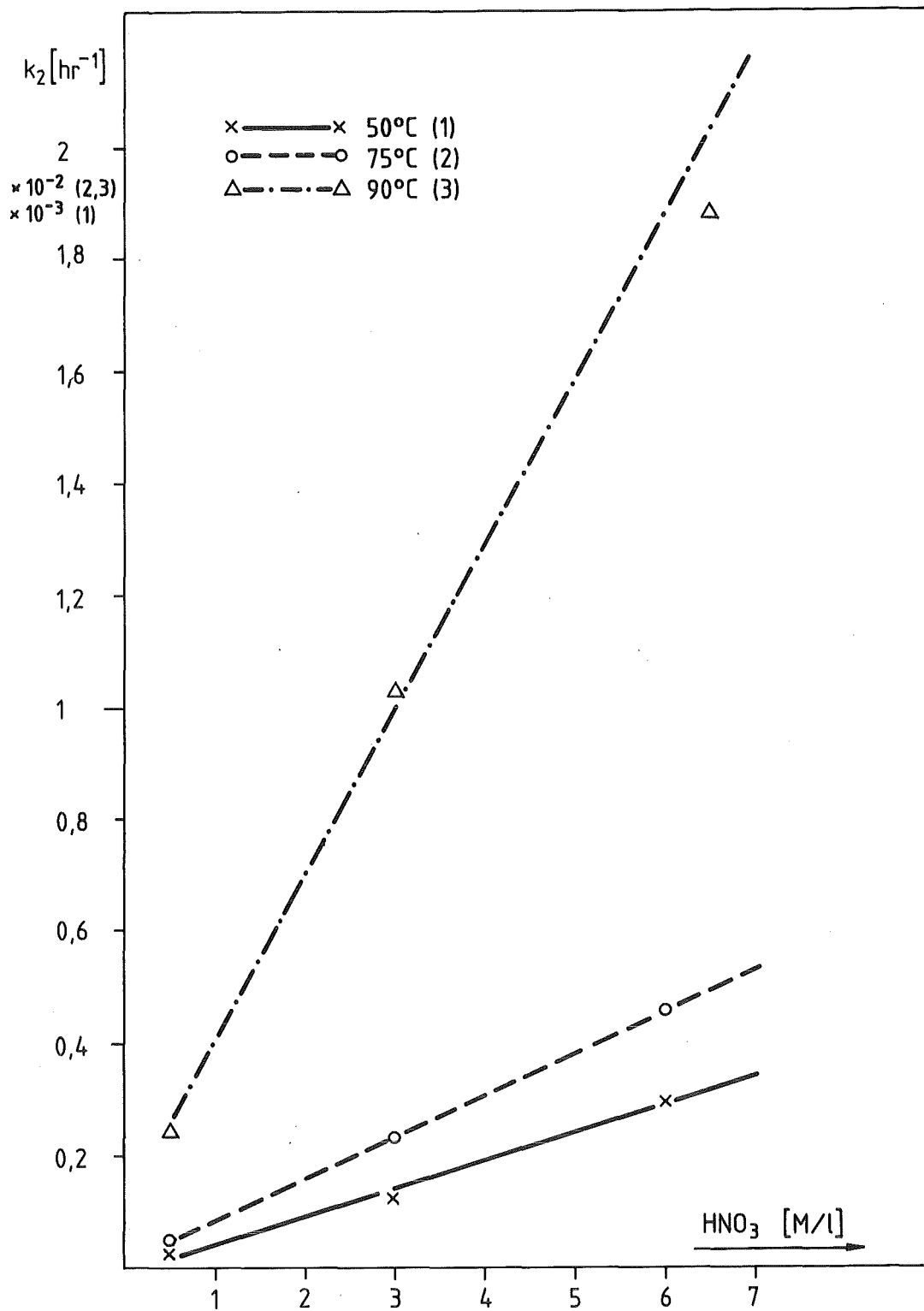


Abb.6: Abhängigkeit der Hydrolysekonstanten k_2 von der Salpetersäurekonzentration

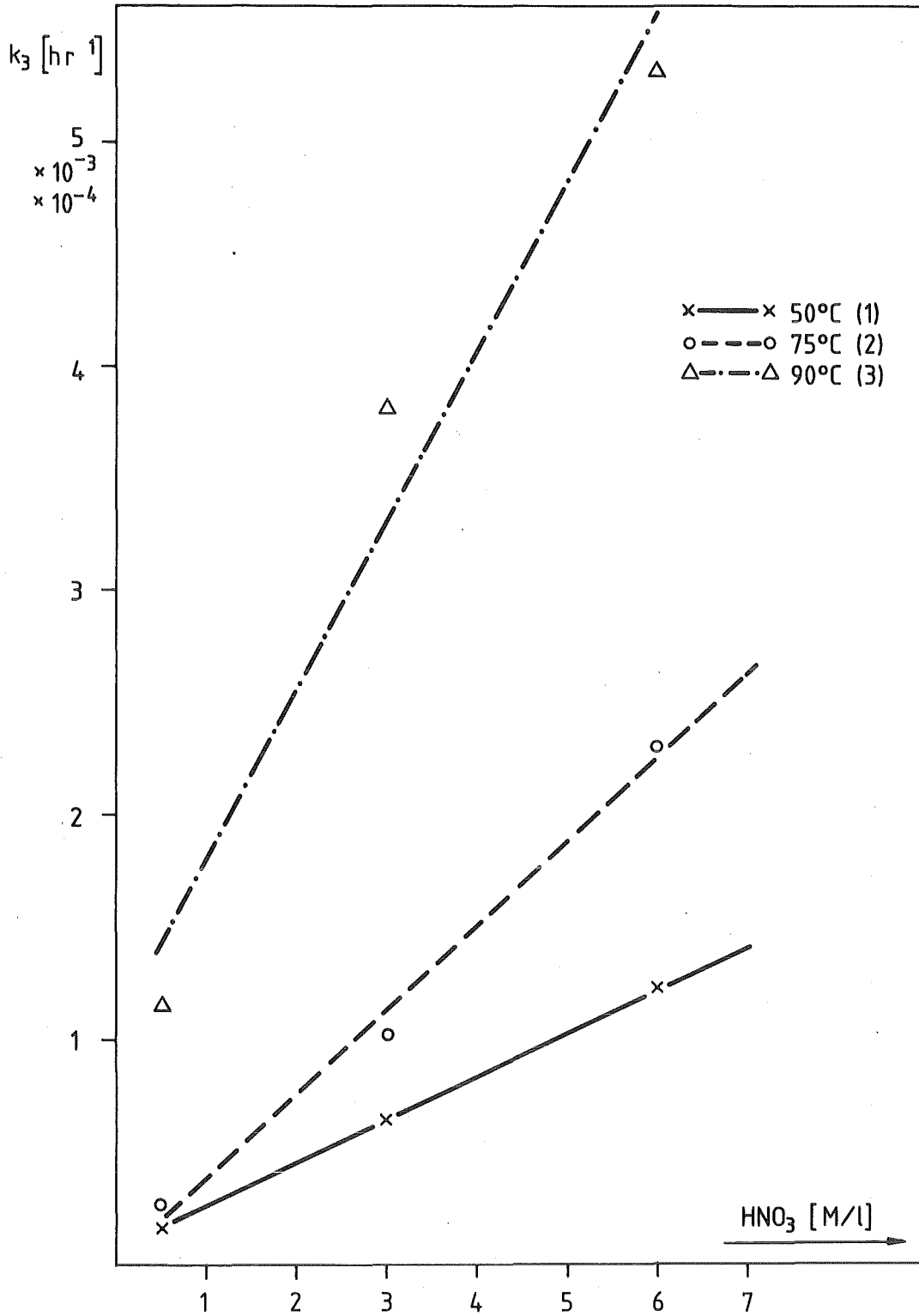


Abb.7: Abhängigkeit der Hydrolysekonstanten k_3 von der Salpetersäurekonzentration

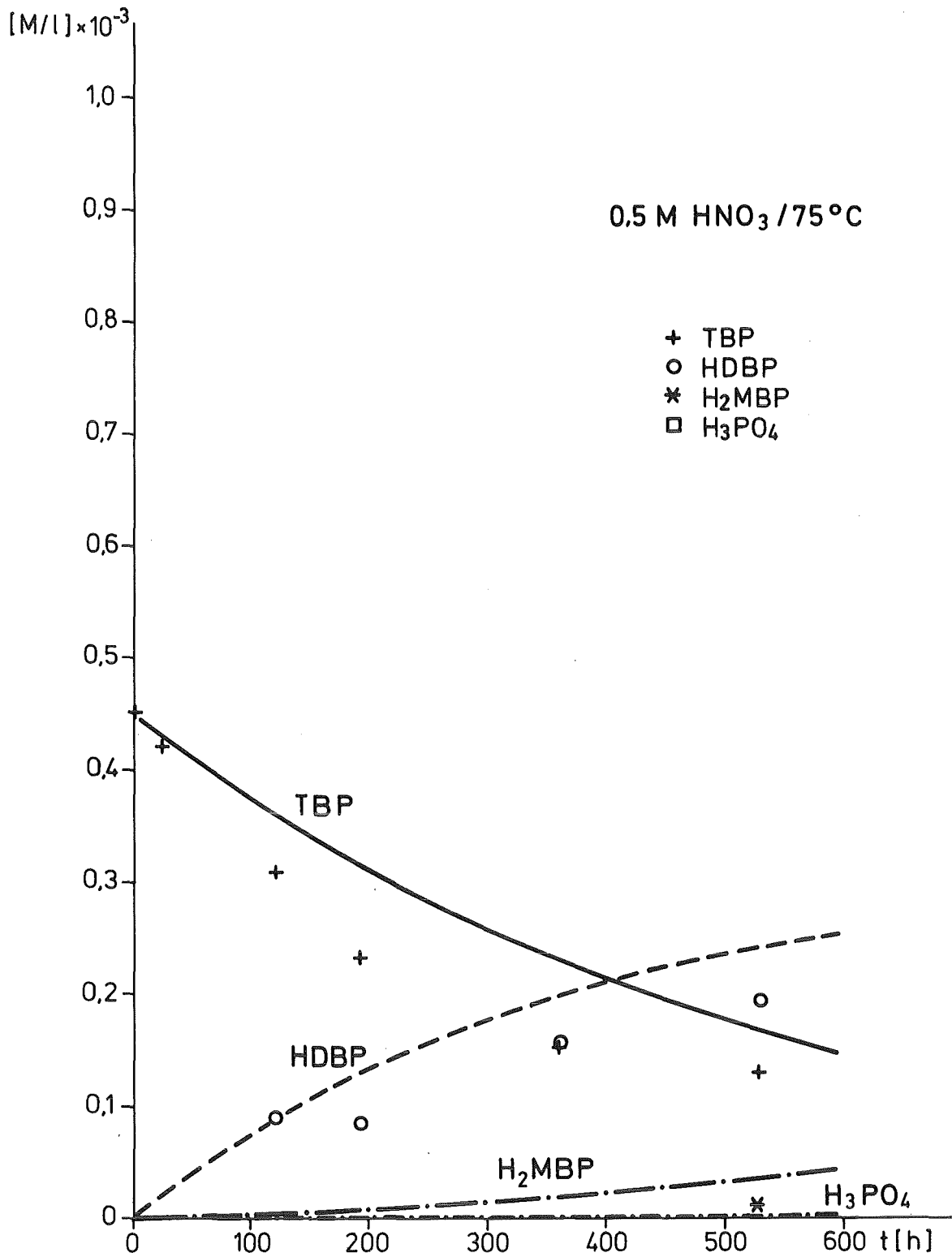


Abb.8: Verlauf der TBP-Hydrolyse in 0,5 M HNO₃ (75° C)

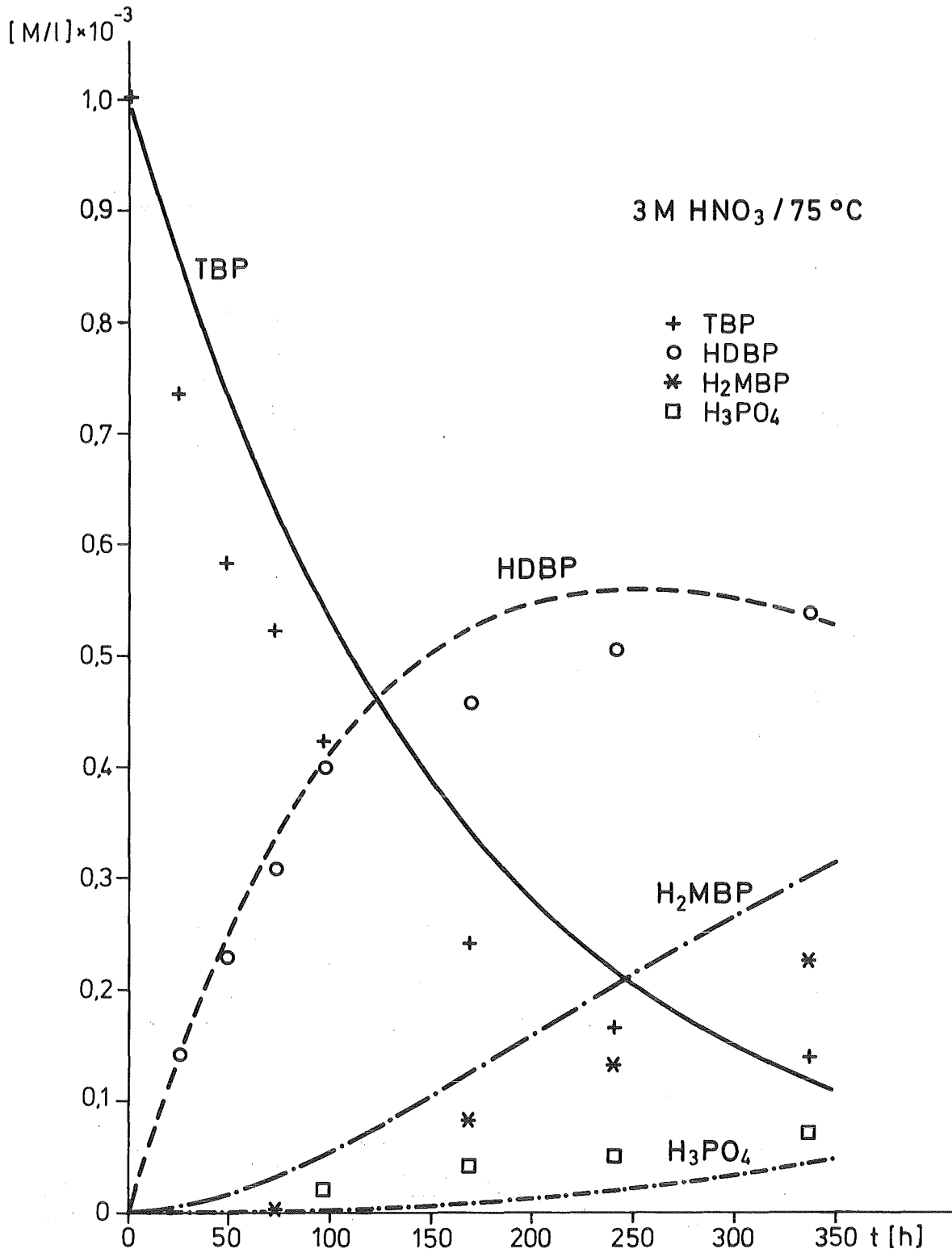


Abb.9: Verlauf der TBP-Hydrolyse in 3 M HNO₃ (75° C)

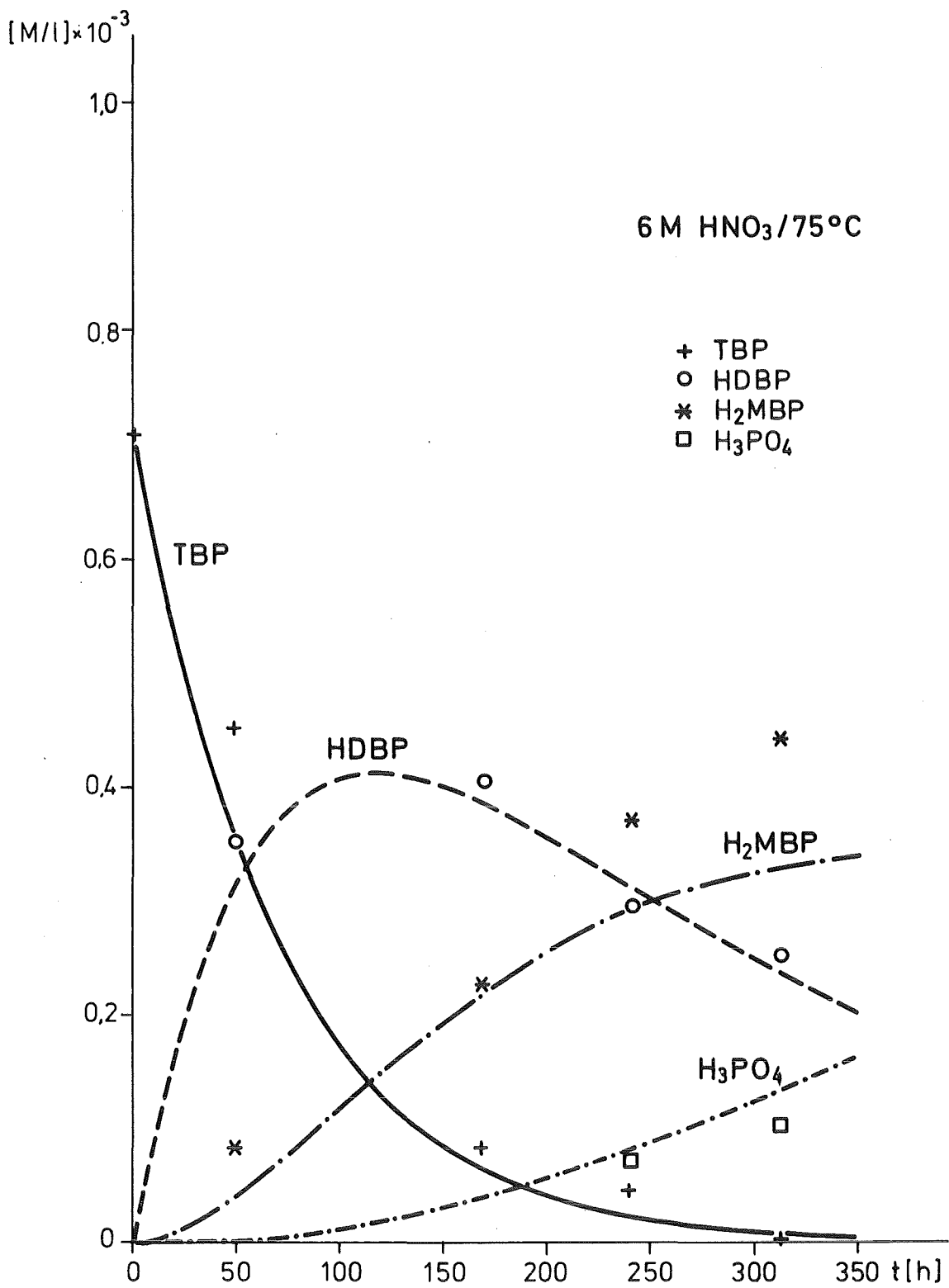


Abb.10: Verlauf der TBP-Hydrolyse in 6 M HNO₃ (75° C)

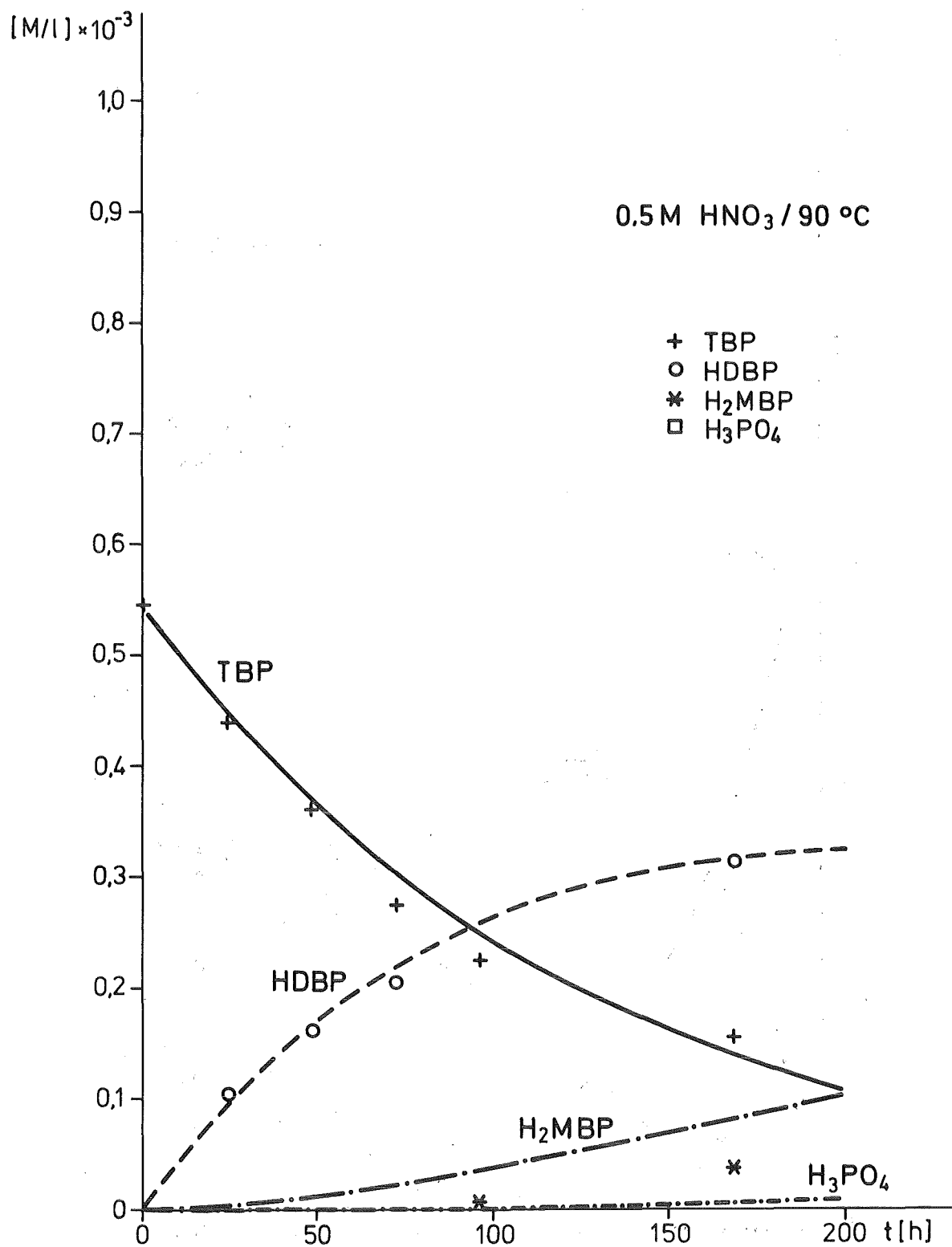


Abb.11: Verlauf der TBP-Hydrolyse in 0,5 M HNO₃ (90° C)

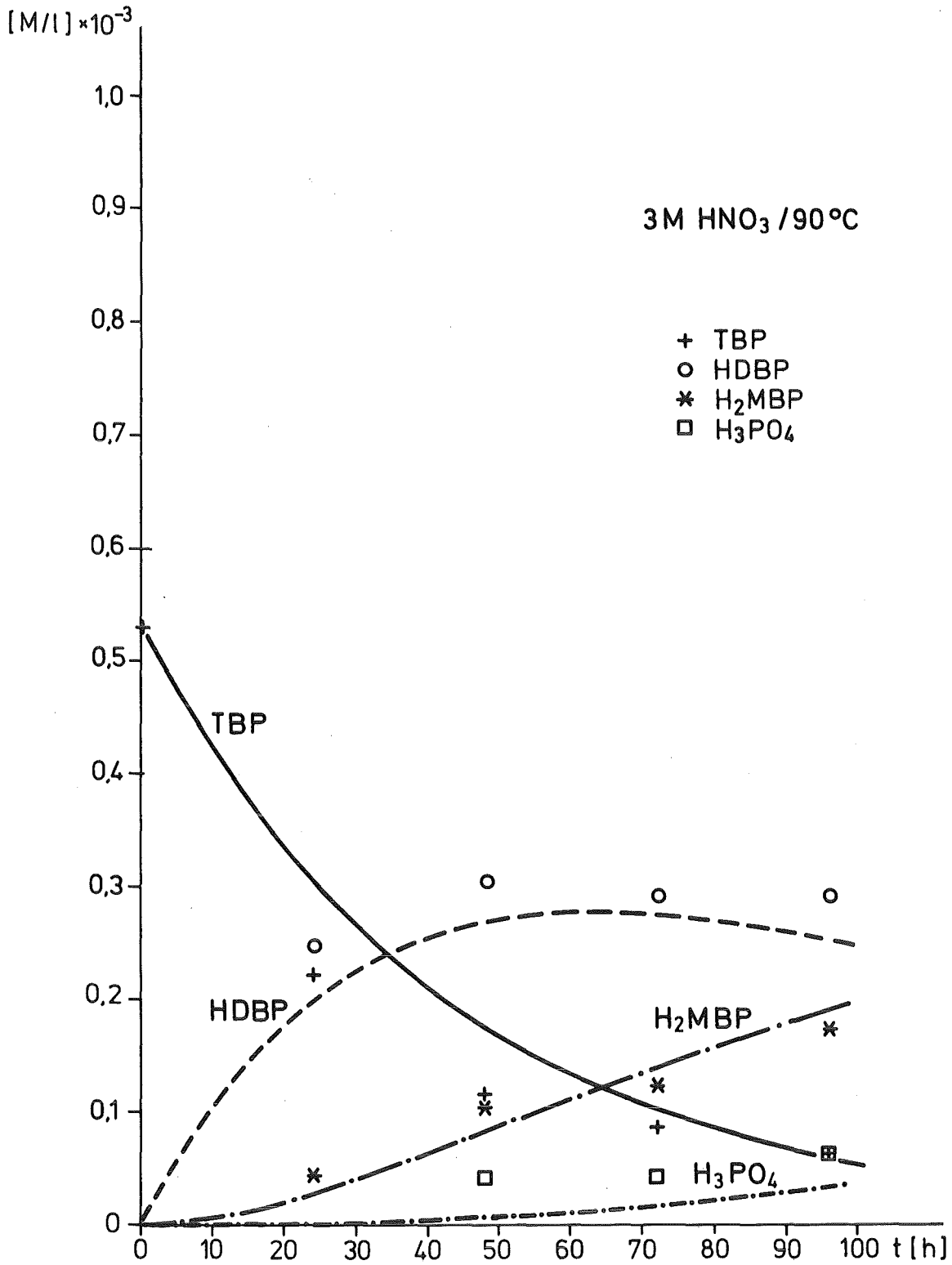


Abb.12: Verlauf der TBP-Hydrolyse in 3 M HNO₃ (90° C)

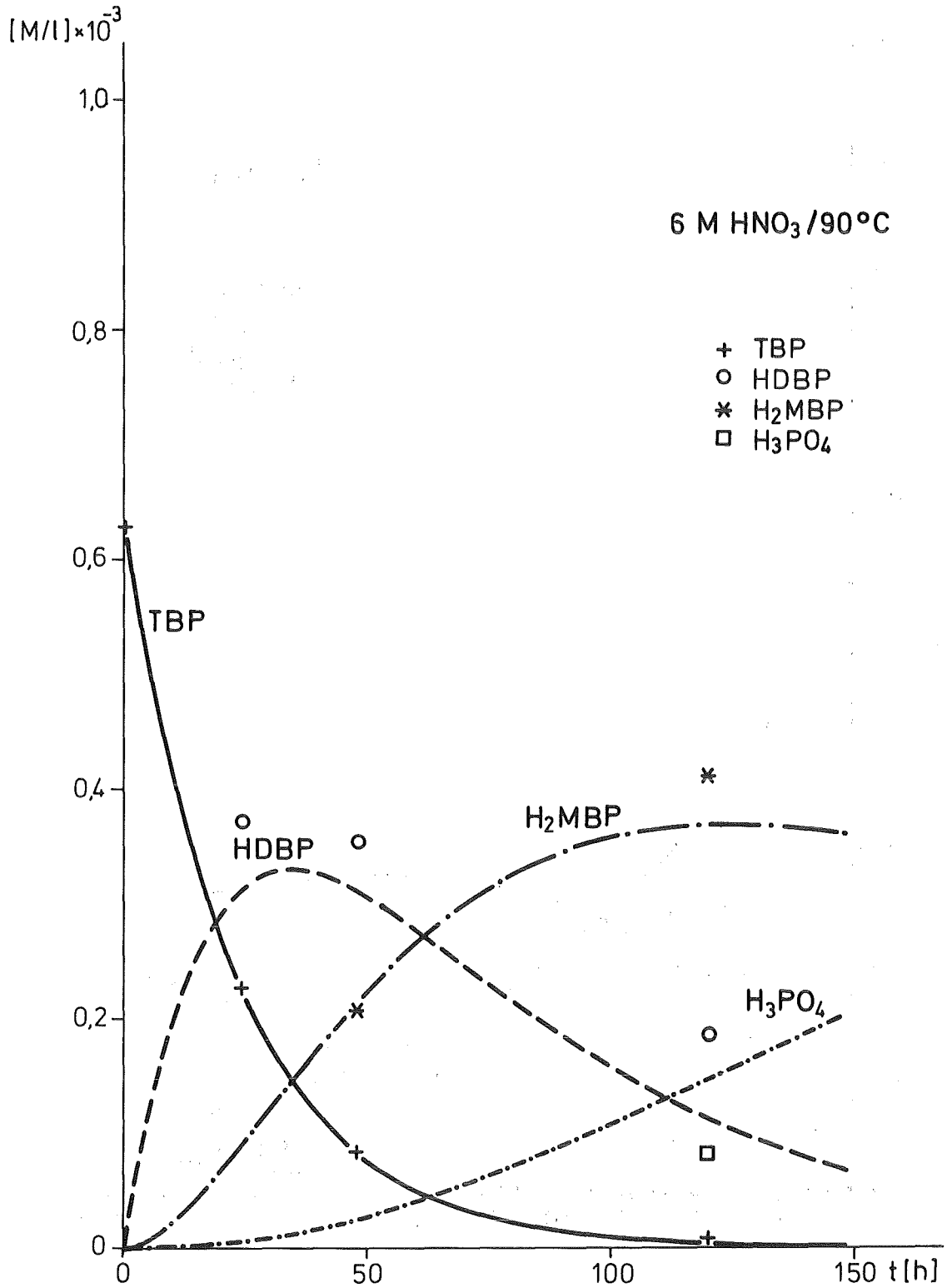


Abb.13: Verlauf der TBP-Hydrolyse in 6 M HNO₃ (90° C)

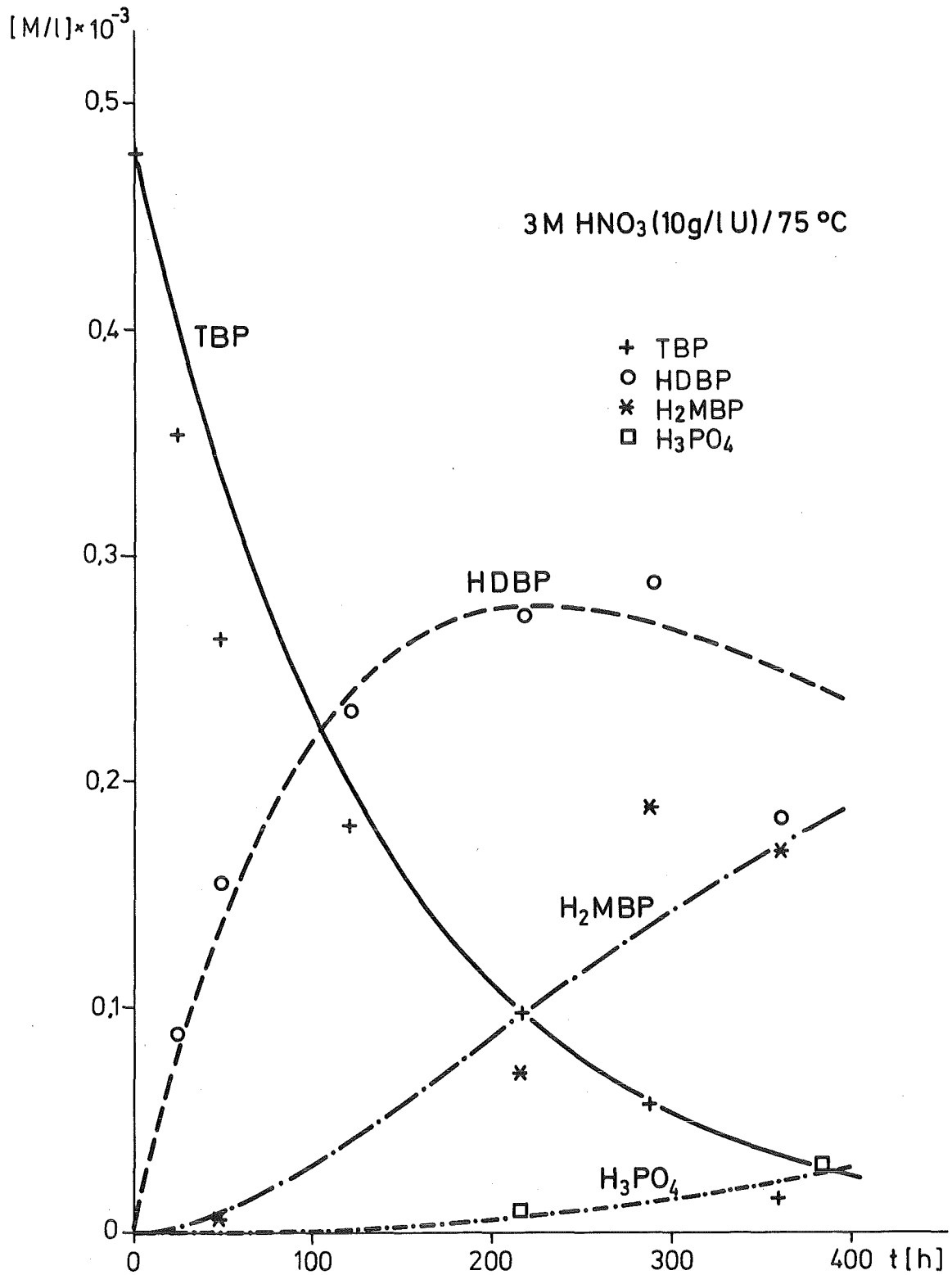


Abb.14: Verlauf der TBP-Hydrolyse in 3 M HNO₃ - 10 g Uran/l (75° C)

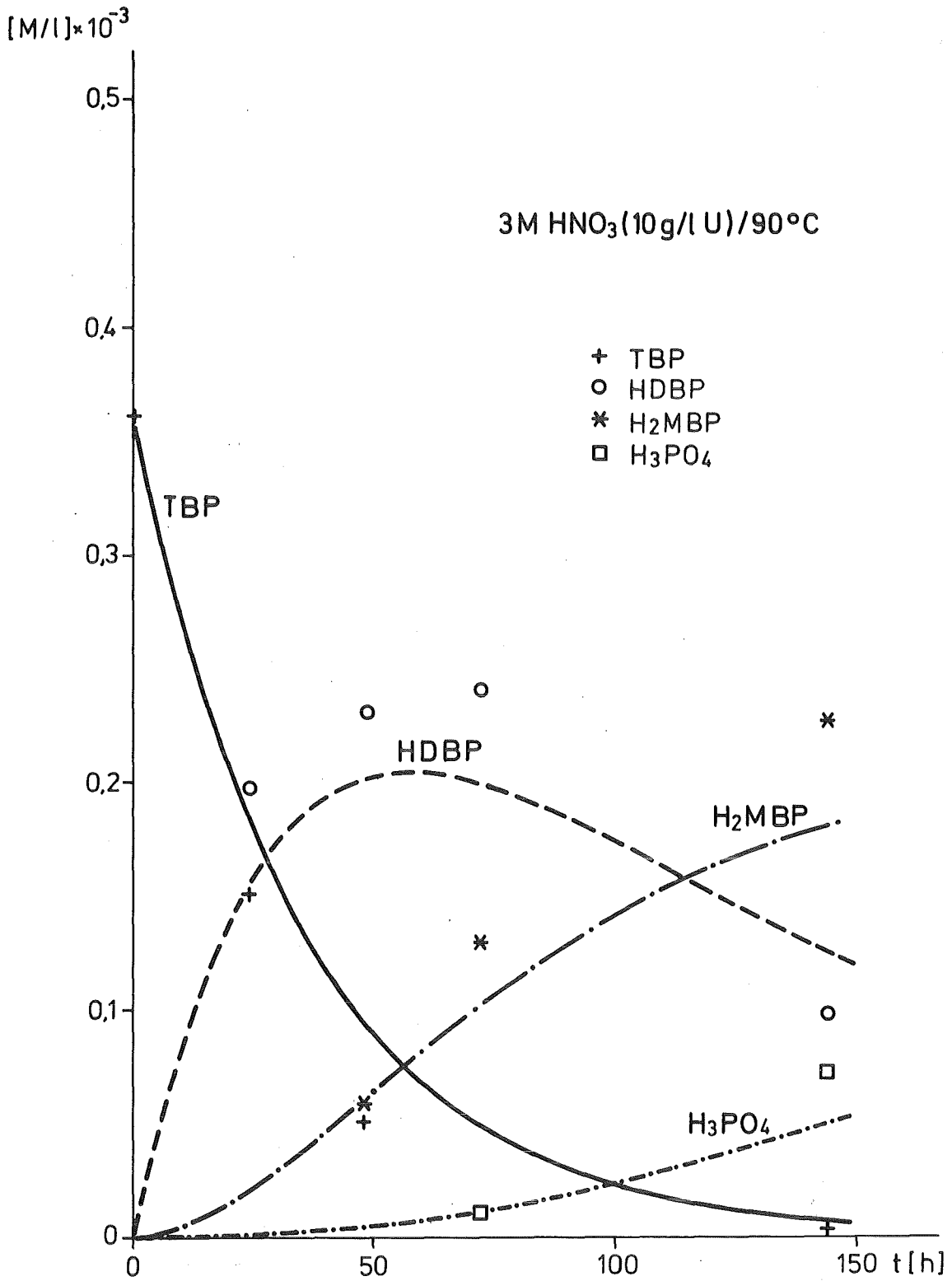


Abb.15: Verlauf der TBP-Hydrolyse in 3 M HNO₃ - 10 g Uran/l (90° C)

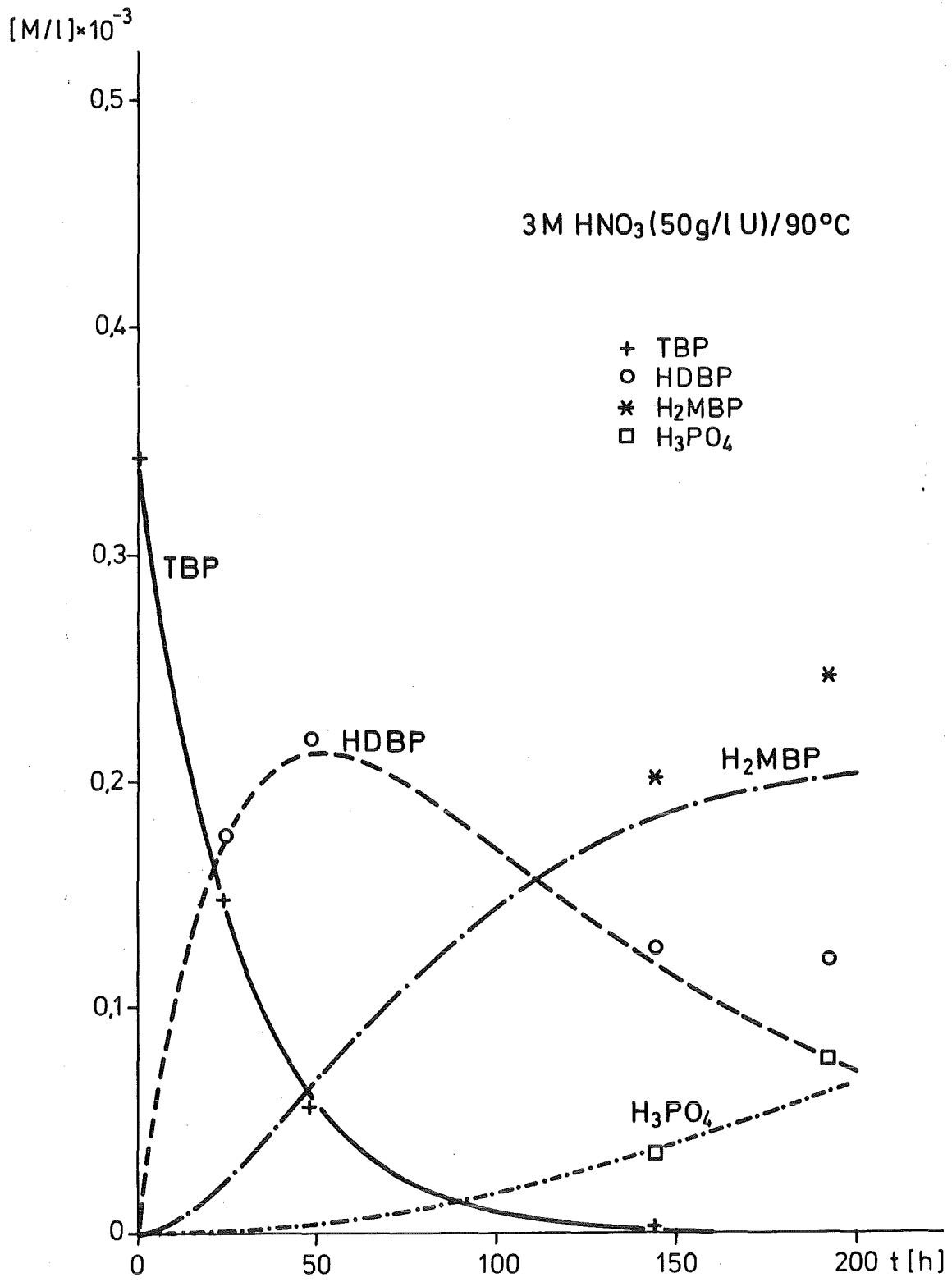


Abb.16: Verlauf der TBP-Hydrolyse in 3 M HNO₃ - 50 g Uran/l (90°)

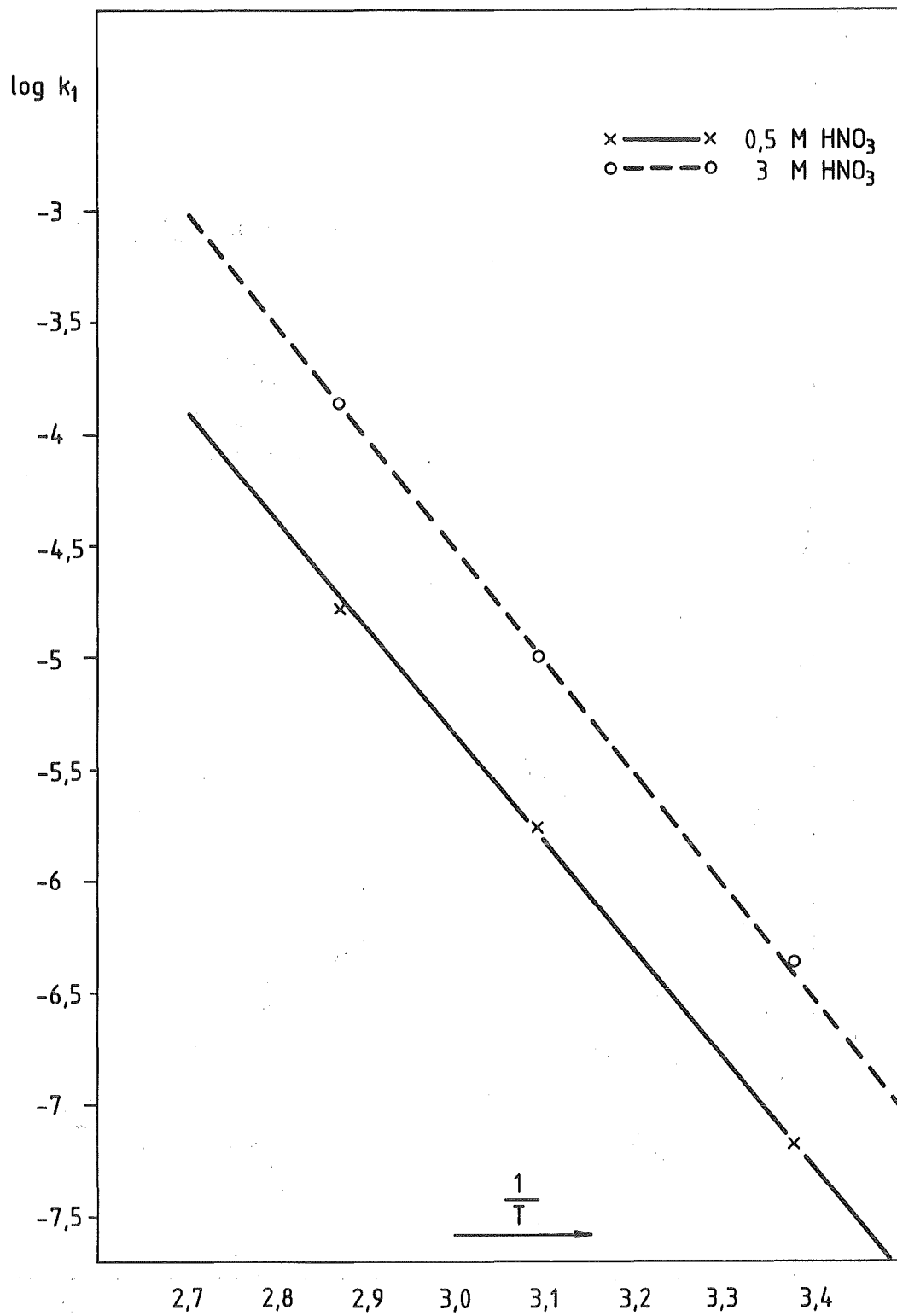


Abb.17: Arrhenius-Plot der Reaktionskonstanten k_1 für die Hydrolyse im Mischphasensystem (30% TBP/n-Alkan/ HNO_3)

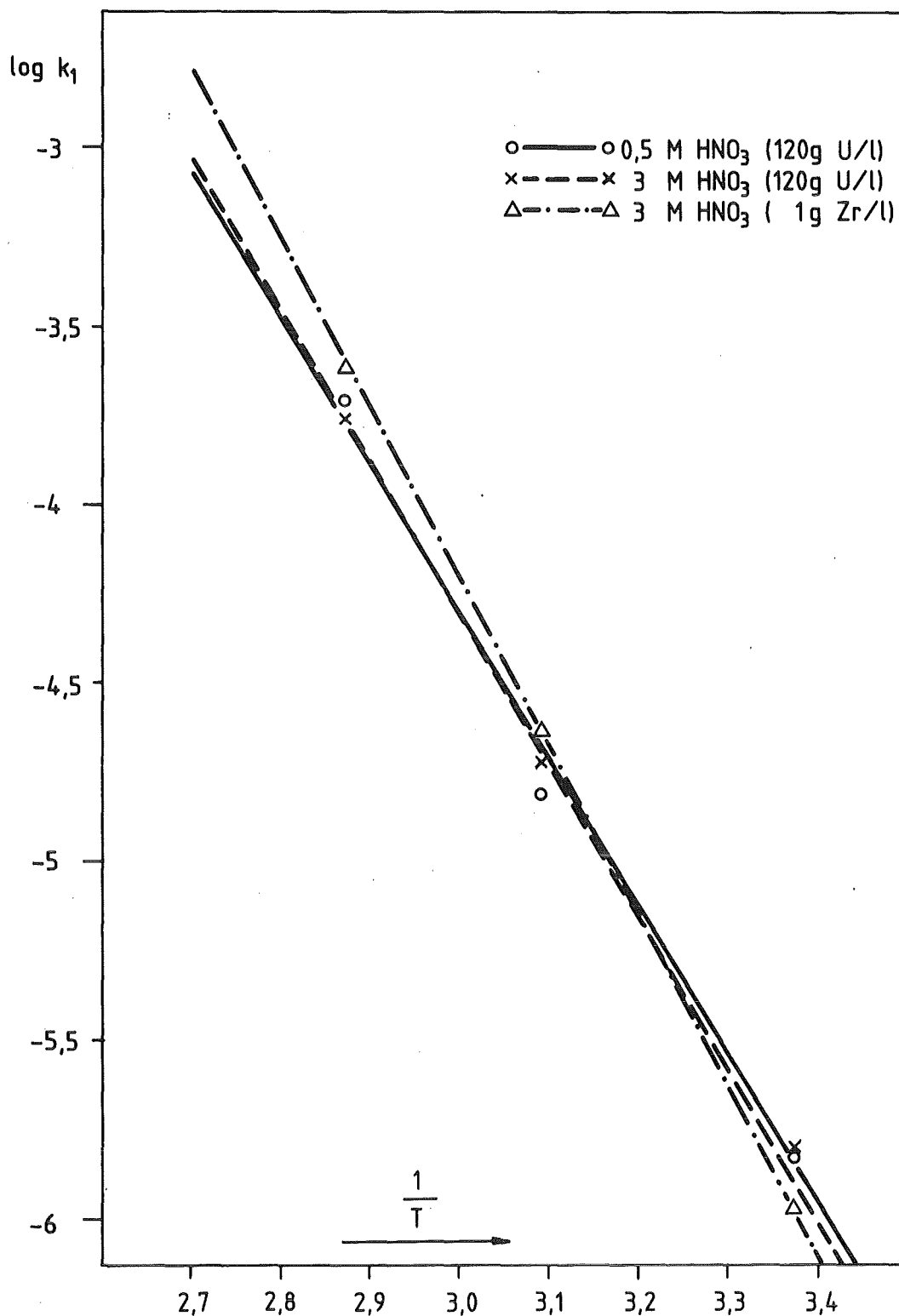


Abb.18: Arrhenius-Plot der Reaktionskonstanten k_1 für die Hydrolyse im Mischphasensystem nach Zusatz von Uran bzw. Zirkon.