

KfK 3742
Dezember 1984

Statische und dynamische Experimente zur Cäsium- Rückhaltung aus nitrathaltigen, salpetersauren Lösungen

W. Faubel, P.-M. Menzler, Sameh A. Ali
Institut für Radiochemie
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

KfK 3742
PWA 91/84

Statische und dynamische Experimente zur Cäsium-Rückhaltung aus
nitratthaltigen, salpetersauren Lösungen

W. Faubel, P.-M. Menzler und 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 diesem Bericht wird die chromatographische Abtrennung von Cäsium aus mittelaktiven Abfalllösungen (MAW) mittels des anorganischen Austauschers Ammoniummolybdatophosphat (AMP-1) aus echten im Purex-Prozeß anfallenden Lösungen demonstriert. Andere anorganische Ionenaustauscher wie Ammoniumhexacyanocobaltferrat (NCFC), Zirkonphosphat (ZPH) und Antimonpentoxid (HAP) zeigten zwar für reine Cäsiumlösungen für einzelne pH-Bereiche gute Rückhaltevermögen für Cäsium (NCFC (pH 12) : 35 g Cs/kg_{NCFC}, ZPH (pH 7) : 100 g Cs/kg_{ZPH} und HAP (pH 2) : 55 g Cs/kg_{HAP}).

Bei hoher Salzfracht (300 g/l NaNO₃) waren die Kapazitätseinbußen intolerabel hoch, wohingegen AMP-1 über einen weiten Bereich von pH 9 bis hin zu konz. HNO₃-Medium auch mit hoher Salzfracht eine Durchbruchskapazität von > 60 g Cs/kg AMP-1 aufweist.

Static and Dynamic Experiments for the Retention of Cesium in Nitrate Containing, Nitric Acid Solutions

Abstract

The separation of cesium from medium active waste (MAW) of the Purex-Process by chromatographic methods is demonstrated using the inorganic ion exchanger ammoniummolybdatophosphate (AMP-1).

Other inorganic exchangers like ammoniumhexacyanocobaltousferrate (NCFC), zirkoniumphosphate (ZPH) and antimonypentoxid (HAP) have shown for different pH-values a reasonable retention for cesium (NCFC (pH 12) : 35 g Cs/kg_{NCFC}, ZPH (pH 7) : 100 g Cs/kg_{ZPH} and HAP (pH 2) : 55 g Cs/kg_{HAP}).

But with a high salt loading (300 g/l NaNO₃) a loss of capacities occurs which does not allow the use of these exchangers, whereas AMP-1 is useful from a pH of 9 to conc. HNO₃ with this high salt loadings with a capacity of 60 g Cs/kg AMP-1.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Experimenteller Teil	3
2.1 Reagentien und Ionenaustauscher	3
2.2 Experimente mit Ionenaustauschern	6
2.3 Berechnung des K_D -Wertes und der Rückhaltung R	7
3. Ergebnisse und Diskussion	8
3.1 Ionenaustausch mit reinen Cäsiumlösungen	8
3.2 Ionenaustausch mit Cäsium + NaNO_3	13
3.3 Ionenaustausch mit MAW-Simulat	18
3.4 Kinetische Untersuchungen	20
3.5 Experimente mit MAW-Konzentrat	23
Literaturverzeichnis	25

1. Einleitung

In der bisher gültigen Konzeption zur Behandlung der wässrigen mittelaktiven Abfallströme aus den Kernbrennstoffwiederaufarbeitungsanlagen sollen die jeweiligen Teilströme, das sind vor allem die salpetersauren und die basischen Waschphasen des Extraktionsmittels, vereinigt und durch Eindampfen konzentriert werden. Die erzeugten Konzentrate sind in der Regel ca. 1-2 M an HNO_3 und 3-4 M an NaNO_3 ; ihre Fixierung kann sowohl in einer Zement- als auch in einer Bitumenmatrix erfolgen. Als äußere Umschließung hierfür dienen dicht verschließbare Stahlfässer. Aufgrund der erhöhten Dosisleistung an der Oberfläche dieser Gebinde werden sie zusätzlich in Betonabschirmungen eingelassen und zuzementiert.

Neuere Überlegungen zur Reduzierung des hierdurch verursachten zusätzlichen Kostenaufwands in Form der notwendigen sogenannten "verlorenen Betonabschirmungen" und des erheblich größeren Raumbedarfs im Endlager haben zum Ziel, eine weitgehende Dekontamination des MAW-Konzentrates von den Aktivitätsträgern durchzuführen, so daß keine zusätzlichen Betonabschirmungen für die Endabfallgebände benötigt werden. Neben Cäsium-137, das zu ca. 80 % zur Oberflächendosisleistung beiträgt, spielen die Spaltprodukt nuklide Zirkonium-/Niob-95, Ruthenium-106, Antimon-125 sowie Europium-155 eine bedeutende Rolle.

Die Dekontamination des mittelaktiven Abfalls kann vereinfacht nach zwei Konzeptionen erfolgen, entweder aus dem MAW-Konzentrat oder direkt aus den jeweiligen Zubringerströmen. Der zweiten, wesentlich moderneren Verfahrensweise liegt die Betrachtung zu Grunde, daß in solchen Lösungen weitgehend ähnliche chemische Spezies der Aktivitätsträger vorliegen. Ihre Abtrennung durch direkt angeschlossene Dekontaminationsschritte ist wesentlich einfacher und wirksamer [1] als bei der ersten, von der Prozeßführung weitgehend losgelösten Verfahrensweise, bei der zunächst nahezu sämtliche wässrigen Prozeßabfälle, die hauptsächlich aus Salpetersäure und Natriumcarbonat bestehen, vereinigt und eingeeengt werden. Für die gezielte Prozeßstromdekontamination bieten sich neben Fällungsmethoden vor allem extraktionschromatographische Verfahren an. Die grundsätzlichen Vorteile der Extraktionschromatographie sind folgende:

- Es werden keine zusätzlichen Reagentien der Prozeßlösung zugeführt.
- Zeitraubende und bei höheren Aktivitätspegeln umständliche pH-Einstellungsschritte entfallen.
- Die angestrebte Dekontamination der Prozeßlösung kann im Durchlauf vorgenommen werden.
- Die Bildung unerwünschter Niederschläge von den meist in großem Überschuß vorliegenden Korrosionsprodukten bei erhöhten pH-Werten, wie sie überwiegend bei Fällungsverfahren entstehen, wird vermieden; ein Vorteil, der für die praktische Prozeßführung von besonderer Bedeutung ist.

Im Institut für Radiochemie werden seit längerem im Rahmen des Projektes Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung extraktionschromatographische Verfahren zur gezielten Dekontamination der jeweiligen Prozeßströme entwickelt und unter prozeßrelevanten Bedingungen erprobt [2,3,4].

In diesem Bericht werden die Ergebnisse neuerer Untersuchungen zur chromatographischen Cäsiumabtrennung aus wässrigen mittelaktiven Abfallströmen (MAW) vorgestellt. Im Hinblick auf die Tatsache, daß das Cäsium beim Purex-Prozeß in einem stark salpetersauren Medium anfällt und bei einer eventuellen Vorkonzentrierung nach der Vereinigung mit dem carbonathaltigen MAW-Strom einen NaNO_3 -Gehalt von ca. 300 g/l hat, wurden bei der Auswahl der Austauscher folgende Kriterien berücksichtigt:

- Der Austauscher muß in einem salpetersauren Medium (1 bis 4 molar) einsetzbar sein.
- Ein großer Überschuß an Na^+ -Ionen darf die Cäsiumrückhaltung nicht signifikant beeinträchtigen.
- Möglichst hohe Cäsiumbeladung des Austauschers über einen weiten pH-Bereich.

2. Experimenteller Teil

2.1 Reagentien und Ionenaustauscher

Für die Experimente wurden anorganische Ionenaustauscher der Firmen Bio Rad und Carlo Erba benutzt. Tabelle I zeigt eine Aufstellung dieser Austauscher mit Handelsnamen, chemischer Formel, Hersteller und entsprechender Literatur, die Experimente anderer Autoren einschließt:

Tabelle I: Zusammenstellung der verwendeten Austauscher

Handelsname	Chemische Formel	Hersteller	Literatur
AMP-1	$(\text{NH}_4)_3 [\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$	Bio Rad 1)	[5/6]
NCFC	$(\text{NH}_4)_3 [\text{CoFe}(\text{CN})_6]$	Erba 2)	[7/8/9/10]
HAP	$\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	Erba 2)	[11/12]
ZPH	$\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Erba 2)	[13/14]

- 1) Bio Rad Laboratories, 32nd Griffin Avenue, Richmond, CA, 94804 (USA)
- 2) Farmitalia Carlo Erba, Via C. Imbonati 24, 20159 Milano, Italien

Die Chemikalien, alle von der Fa. Merck als p.a. Qualität bezogen, und die Ionenaustauscher wurden keiner weiteren Reinigung mehr unterzogen.

Als Cäsiumträger wurde CsNO_3 benutzt und als Indikator diente ^{132}Cs ($E_\gamma = 668 \text{ keV}$ und $\tau_{1/2} = 6.47 \text{ d}$), das mittels der Kernreaktion $^{133}\text{Cs} (n,2n) ^{132}\text{Cs}$ am Karlsruher Isozyklotron hergestellt wurde.

Als Salzfracht wurde 300 g/l NaNO_3 eingesetzt und zur Herstellung verschiedener HNO_3 -Konzentrationen wurde von 63 %iger HNO_3 ausgegangen. Für die Versuche bei pH 7 wurden das CsNO_3 und NaNO_3 in H_2O gelöst. Die Zugabe einer adäquaten Menge 0.01 M NaOH führte zu den Ausgangslösungen für Experimente bei höheren pH-Werten (bis pH 12 für NCFC).

Zur Simulation der MAW-Lösung diente eine entsprechend zusammengestellte Mischung verschiedener MAW relevanten Elemente und Verbindungen, die in 1 M HNO₃ gelöst waren und in Tabelle II aufgeführt sind:

<u>Tabelle II:</u> MAW-Simulat		
Al:	0,23	g/l
Ca:	1,5	g/l
Cr:	0,08	g/l
Cs:	0,0036	g/l
Cu:	0,15	g/l
Fe:	0,38	g/l
U:	0,08	g/l
Mg:	0,75	g/l
Mn:	0,08	g/l
Mo:	0,38	g/l
Na:	81,14	g/l
Ni:	0,08	g/l
Sr:	0,001	g/l
Zn:	0,15	g/l
Zr:	0,08	g/l
HNO ₃ : 1 Mol/l		

Als echte MAW-Lösung stand ein Konzentrat zur Verfügung, das bei der Aufarbeitung eines abgebrannten Brennelementes des Kernkraftwerks Obrigheim II durch die GWK¹⁾ und Aufkonzentrierung durch die HDB²⁾ entstanden war. Es enthielt noch ¹³⁴Cs, ¹³⁷Cs, ¹²⁵Sb, ¹⁰⁶Ru, ¹⁵⁴ und ¹⁵⁵Eu und ⁶⁰Co als die wichtigsten Nuklide (Abb. 1).

- 1) Gesellschaft zur Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen mbH
- 2) Hauptabteilung Dekontaminationsbetriebe des Kernforschungszentrums Karlsruhe

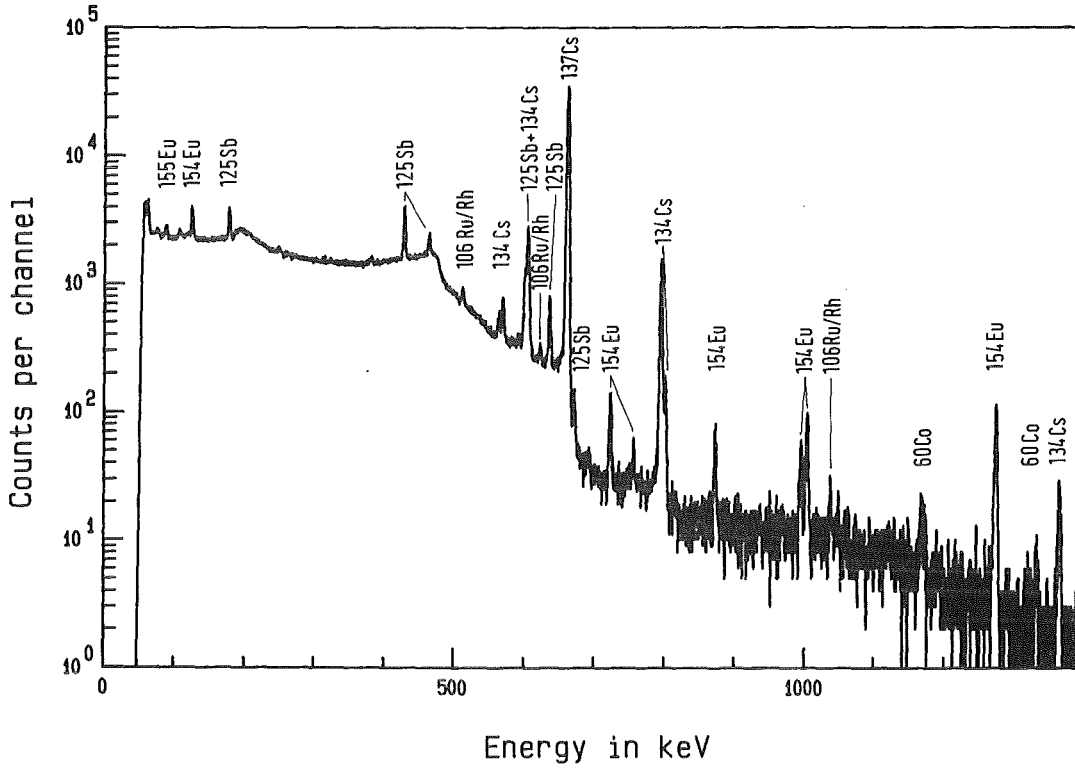


Abb. 1: γ -Spektrum des MAW-Konzentrates

2.2 Experimente mit Ionenaustauschern

Erste orientierende Versuche bezüglich der Rückhaltung von Cäsium an den verschiedenen in Tabelle I aufgeführten anorganischen Austauschern wurden zunächst statisch durchgeführt. Anschließend erfolgten, sofern möglich, dynamische Experimente für NCFC, HAP und ZPH. AMP-1 bereitet in dynamischen Versuchen aufgrund seiner mikrokristallinen Struktur einige Schwierigkeiten, da sich die Kolonne leicht verstopft, so daß Über- oder Unterdruck am Säuleneintritt bzw. -ausgang angelegt werden mußte. Ein Aufziehen der Austauscher auf ein Trägermaterial wie in der Literatur beschrieben [15] sollte nach Möglichkeit vermieden werden, da diese Maßnahme meistens zu Kapazitätsverlusten führt.

Bei den statischen Versuchen wurden jeweils 0.1 g des entsprechenden bei 60 °C auf Gewichtskonstanz getrockneten Austauschers in 10 ml Polyäthylenfläschchen eingewogen und nach Zugabe der berechneten Menge an wässriger Phase bei Zimmertemperatur auf einer Schüttelmaschine bis zur Gleichgewichtseinstellung innig durchmischt.

Die Konzentrationsbestimmung des Cäsiums erfolgte durch eine γ -Messung des ^{132}Cs ($E_{\gamma} = 668 \text{ keV}$) an einem Reinst-Germaniumdetektor (FWHM bei 1332 keV = 1.8 keV), wobei jeweils die wässrige Phase vor und nach dem Schütteln gemessen wurde.

Die dynamischen Versuche wurden in Glassäulen durchgeführt, in die der getrocknete und gewogene Austauscher ($\sim 1 \text{ g}$) in feuchtem Zustand nach einer Quellzeit von ca. 2 Stunden eingefüllt wurde. Die Durchflußregelung erfolgte mit einem Feindosierhahn, wobei die Geschwindigkeit des Durchlaufes stets $< 1 \text{ ml/cm}^2 \cdot \text{min}$ gewählt wurde. Die Probenahme erfolgte jeweils in einem 5 ml Meßzylinder in 1 bis 5 ml Chargen.

2.3 Berechnung des K_D -Wertes und der Rückhaltung R

- a) Das Gleichgewicht zwischen den Ionen in der Lösung und am Harz wird durch den Verteilungskoeffizienten K_D beschrieben:

$$K_D = \frac{\text{Aktivität am Austauscher}}{\text{Aktivität i.d. flüssigen Phase}} \cdot \frac{\text{Volumen d. flüssigen Phase} \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \right]}{\text{Gewicht der Austauscher}}$$

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

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

- A_v, A_n : Aktivität der flüssigen Phase vor bzw. nach dem Ionenaustausch
 V : Volumen der flüssigen Phase
 m : Gewicht des getrockneten Austauschers

- b) Die Rückhaltung R [%] einer Spezies auf dem Austauscher kann sowohl für dynamische als auch für statische Experimente berechnet werden:

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

dynamisch: $R = \left(1 - \frac{\sum_{i=1}^n (A_{n_i} \cdot v_i)}{\sum_{i=1}^n (A_{v_i} \cdot v_i)} \right) \cdot 100 \text{ [%]}$

- A_{n_i} = Aktivität im iten Durchlauf
 A_{v_i} = Aktivität der iten Aufgabe
 v_i = Volumen der iten Fraktion
 i = Fraktionsnummer

3. Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse werden im folgenden in 5 Abschnitten dargestellt und diskutiert.

1. Verhalten der anorganischen Austauscher AMP-1, NCFC, ZPH und HAP (vergl. Tabelle I) gegenüber reinen Cäsiumlösungen bei verschiedenen Säurekonzentrationen.
2. Rückhaltevermögen dieser Austauscher bei einer 10^{-5} bis 10^{-3} M Cäsiumlösung in Gegenwart einer Salzfracht von 3.6 M NaNO_3 .
3. Austauscherverhalten von AMP-1 mit einem simulierten MAW-Konzentrat.
4. Kinetische Untersuchungen der verschiedenen Austauscher.
5. Experimente mit "echtem" MAW-Konzentrat.

3.1 Ionenaustausch mit reinen Cäsiumlösungen

Die in Tabelle I aufgeführten anorganischen Austauscher NCFC, ZPH, HAP und AMP-1 wurden bezüglich ihrer Rückhaltung von Cäsium in den für den Purex-Prozeß relevanten nitrathaltigen MAW-Systemen bei verschiedenen H^+ -Ionenkonzentrationen untersucht.

Abbildung 4 zeigt die dynamische Rückhaltung von Cäsium (1.7×10^{-3} M) an Ammoniumhexacyanokobaltferrat (NCFC) in wässrigen Lösungen bei verschiedenen pH-Werten.

Im alkalischen Bereich bei pH 9 bzw. 12.5 liegt die Durchbruchkapazität bei ca. 30 g Cs/kg NCFC. Im neutralen bzw. salpetersauren bis hin zu konz. HNO_3 erleidet der Austauscher starke Kapazitätseinbußen, so daß er im neutralen und sauren Bereich ungeeignet ist.

Zirkoniumphosphat (ZPH) erweist sich in dynamischen Experimenten im neutralen Medium als sehr guter Austauscher (bis 100 g Cs/kg ZPH), im salpetersauren und im alkalischen Bereich hingegen ist er ebenfalls ungeeignet für höhere Beladungen (Abb. 3).

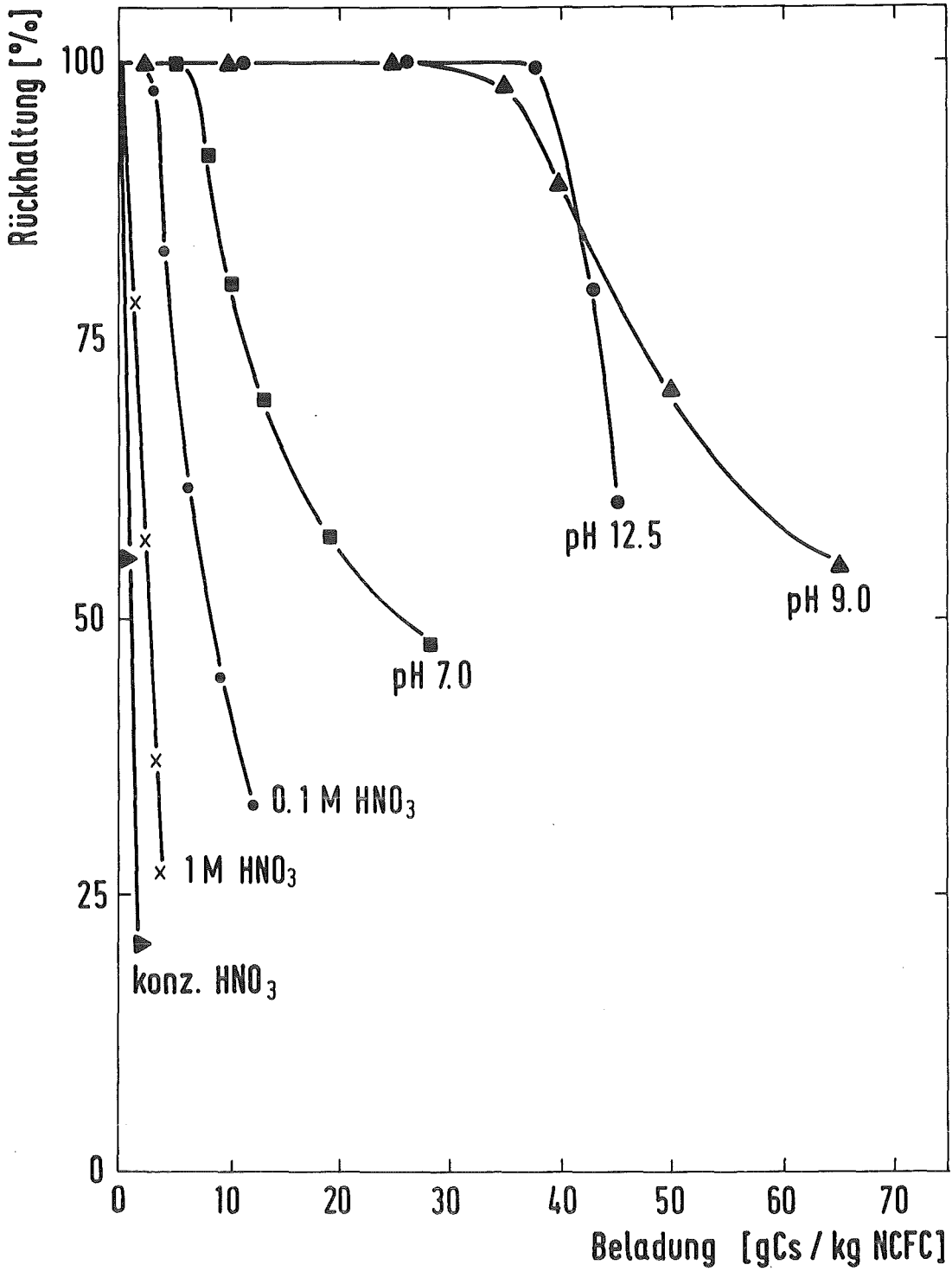


Abb. 2: Rückhaltung [%] von Cäsium an Ammoniumhexacyanokobaltferrat (NCFC) in Abhängigkeit der Beladung [g Cs/kg NCFC] und der H⁺-Konzentration

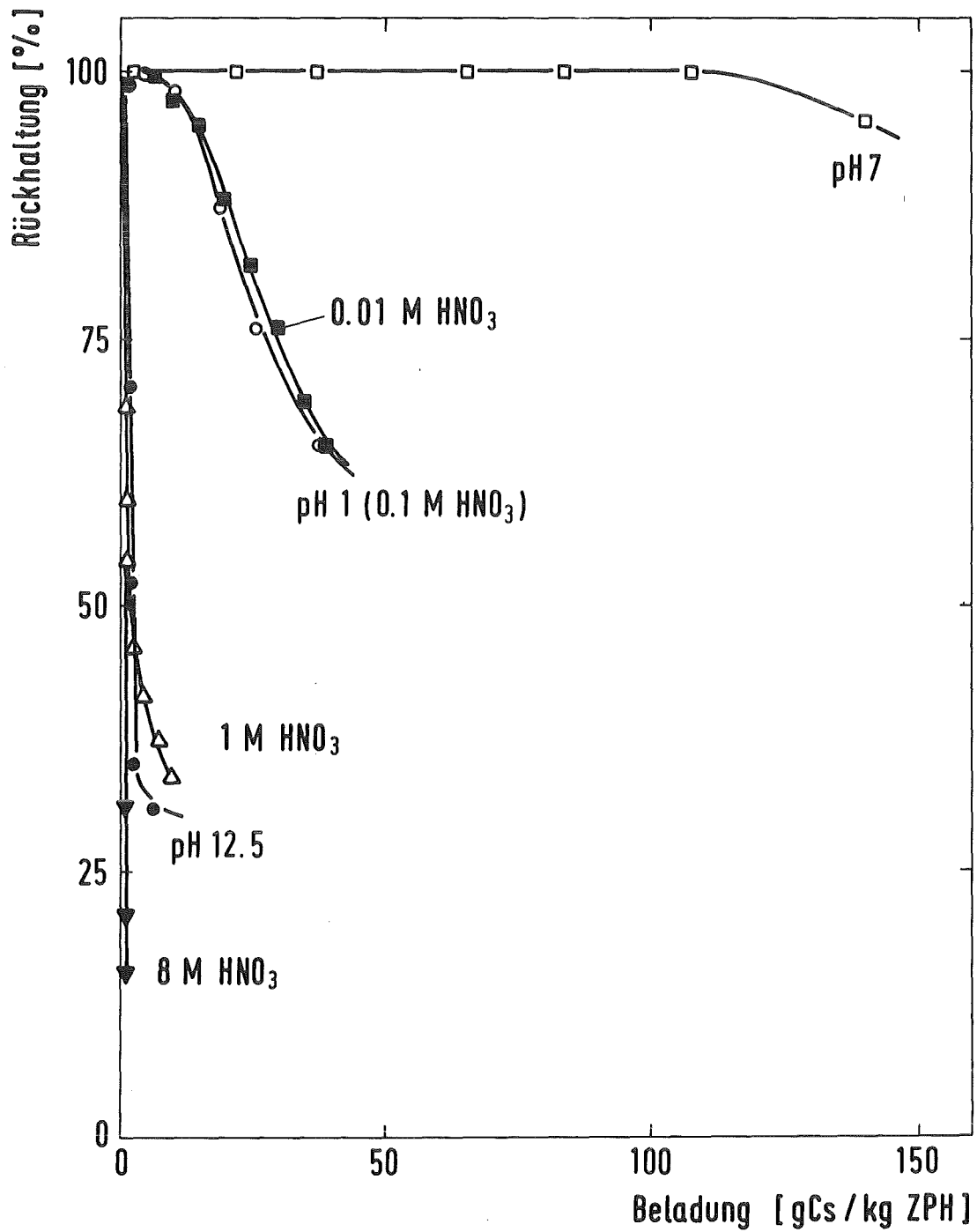


Abb. 3: Rückhaltung [%] des Cäsiums an Zirkoniumphosphat (ZPH) in Abhängigkeit von der Beladung [g Cs/kg ZPH] und der H^+ -Konzentration

In Abbildung 4 sind die statisch ermittelten Cs-Verteilungskoeffizienten an hydratisiertem Antimonpentoxid (HAP) bei variierender H^+ -Konzentration dargestellt. Im neutralen und schwach salpetersauren Medium werden bis ca. 40 g Cs/kg HAP Beladung gute Rückhaltewerte erzielt, während im alkalischen und im stark sauren Milieu unzureichende Kapazitäten erreicht werden.

Für die Rückhaltung des Cäsiums an Ammoniummolybdatophosphat (AMP-1) geht aus Abbildung 5 (geschlossene Punkte) hervor, daß in Lösungen höherer HNO_3 -Konzentration bis hin zu schwach basischen Lösungen das Cäsium mit einer Beladungskapazität von ≥ 50 g Cs/kg AMP-1 zu > 99 % zurückgehalten wird.

Ein Vergleich der 4 vorgestellten anorganischen Ionenaustauscher verdeutlicht die klare Überlegenheit von AMP-1 gegenüber NCFC, ZPH und HAP, da sich das Ammoniummolybdatophosphat vielseitig über einen großen pH-Bereich, besonders im salpetersauren Medium, wie es beim Purex-Prozeß anfällt, einsetzen läßt.

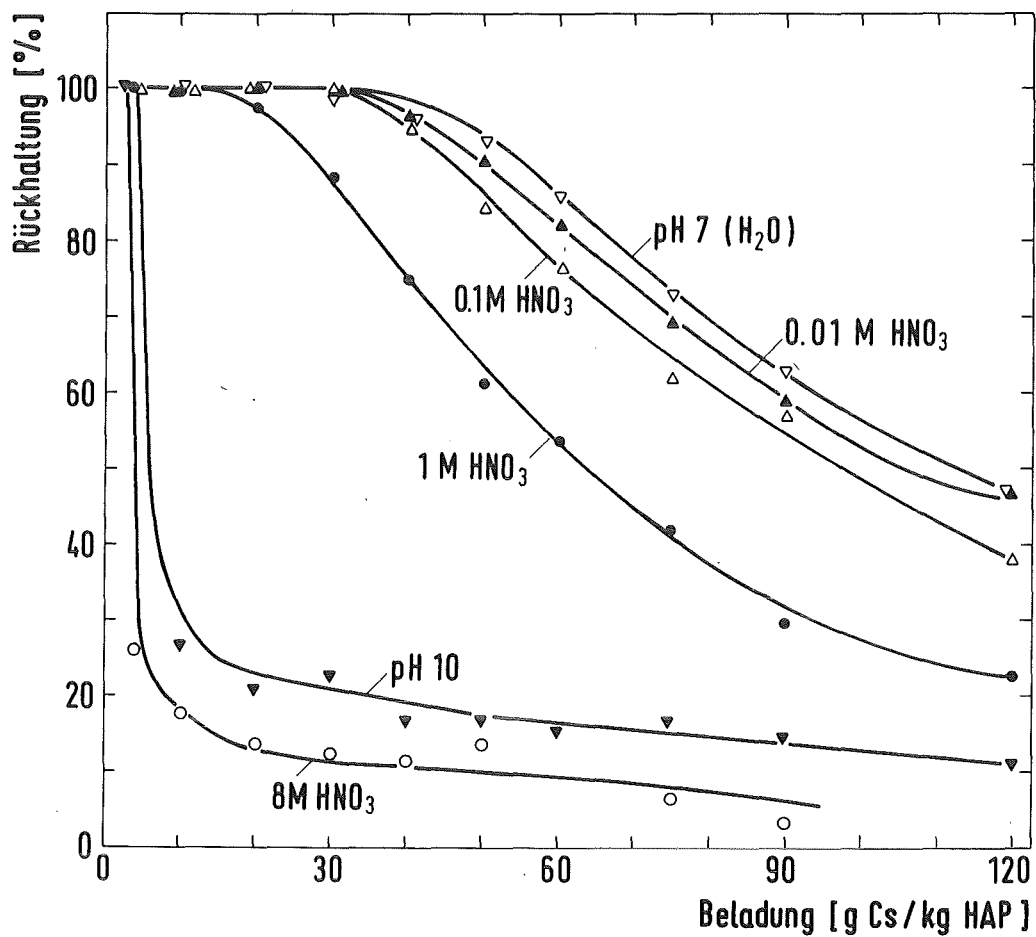


Abb. 4: Rückhaltung [%] des Cäsiums an hydratisiertem Antimonpentoxid (HAP) in Abhängigkeit von der Beladung [g Cs/kg HAP] und der H⁺-Konzentration

3.2 Ionenaustausch mit Cäsium + NaNO_3

Die hohe Salzfracht des MAW-Konzentrates (300 g/l NaNO_3) beruht letztlich auf der Vereinigung des salpetersauren (NO_3^-) mit dem natriumcarbonathaltigen (Na^+) MAW-Strom.

Der Einfluß dieses äußerst großen Natriumüberschusses in Konkurrenz zu dem geringen Cäsiumanteil auf den Ionenaustausch ist für die Systeme (AMP-1, NCFC, ZPH, HAP) in den Abbildungen unter den jeweils optimalen Bedingungen für die Cäsiumrückhaltung (vergl. Kap. 3.2) dargestellt.

Für das AMP-1 System geht aus Abbildung 5 deutlich hervor, daß dieses System praktisch unabhängig von diesem großen Na-Überschuß über alle H^+ -Konzentration bis > 60 g Cs/kg AMP-1 keinerlei Einbußen in der Kapazität erleidet. Lediglich bei Beladungen von > 60 g Cs/kg AMP-1 treten im Alkalischen geringe Kapazitätsverluste auf.

Insbesondere ist zu bemerken, daß selbst bei der für den Purex-Prozeß irrelevanten konzentrierten HNO_3 der Austauscher noch eine Rückhaltung von > 95 % bei einer Beladung von 90 g Cs/kg AMP-1 aufweist.

Der Vergleich mit den anderen Austauschern NCFC (Abb. 6), ZPH (Abb. 7) und HAP (Abb. 8) verdeutlicht die ungewöhnliche Vielseitigkeit von AMP-1, der eine hohe Selektivität für Cs-Ionen zeigt, wohingegen die anderen Austauscher im Überschuß an Na^+ -Ionen nicht akzeptable Werte für die Rückhaltung von Cäsium aufweisen und daher zur Abtrennung des Aktivitätsträgers Cäsium im MAW-Konzentrat erheblich weniger leistungsfähig sind.

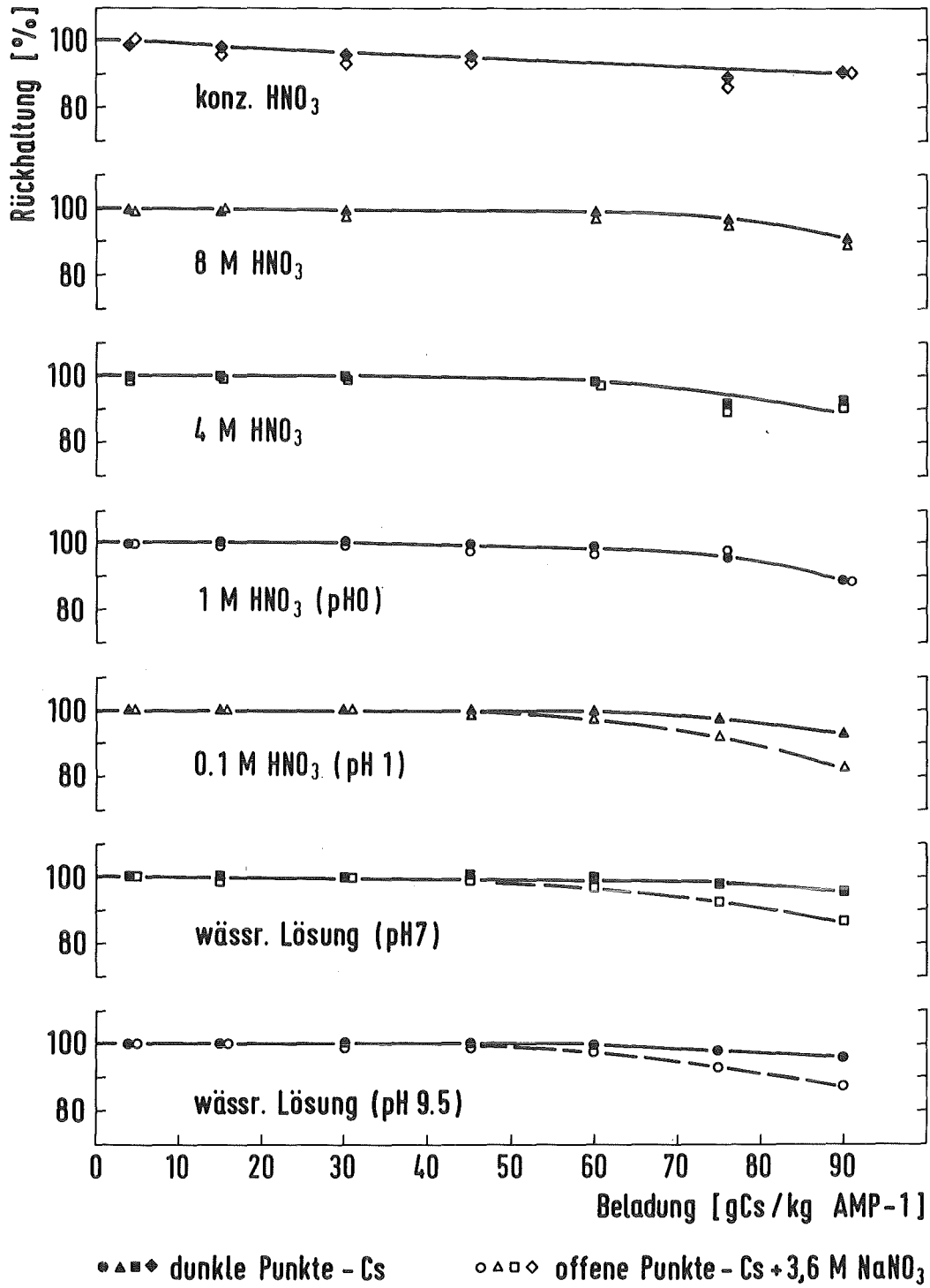


Abb. 5: Rückhaltung [%] des Cäsiums an Ammoniummolybdatophosphat (AMP-1) in Abhängigkeit von der Beladung [g Cs/kg AMP-1] und der H⁺-Konzentration

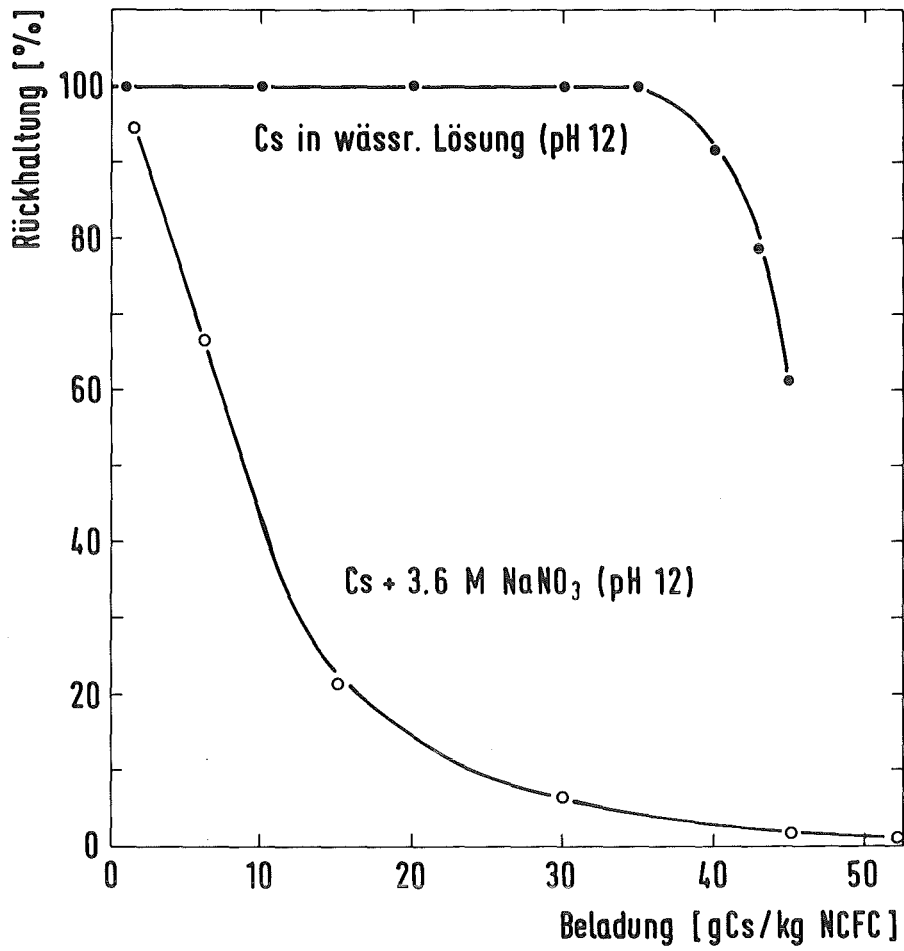


Abb. 6: Vergleich der Rückhaltung [%] von Cäsium an Ammoniumhexacyanokobaltferrat (NCFC) mit und ohne Salzfracht (3.6 M NaNO₃) bei pH 12 in Abhängigkeit von der Beladung [g Cs/kg NCFC]

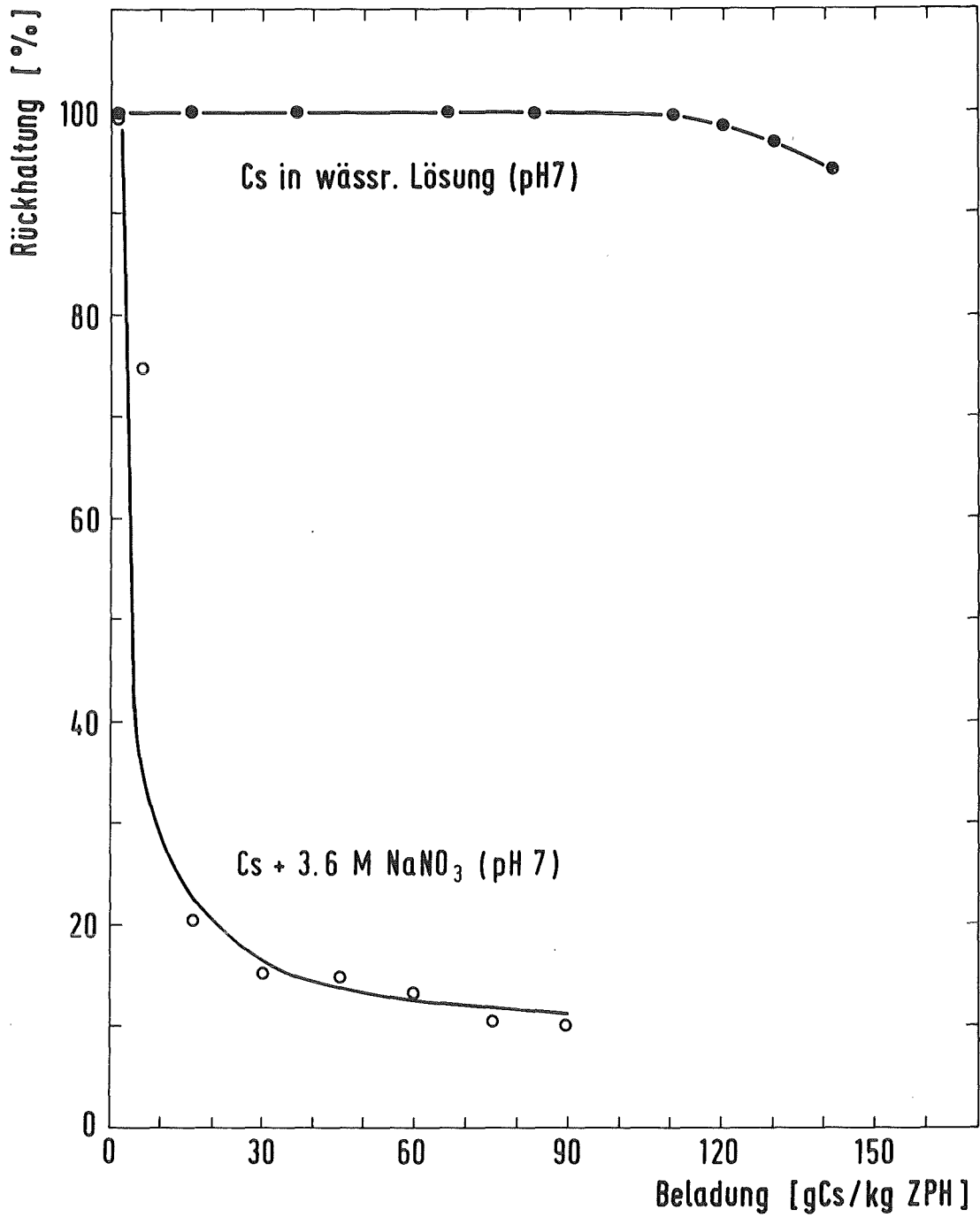


Abb. 7: Vergleich der Rückhaltung [%] von Cäsium an Zirkoniumphosphat (ZPH) mit und ohne Salzfracht (3.6 M NaNO₃) bei pH 7 in Abhängigkeit von der Beladung [g Cs/kg ZPH]

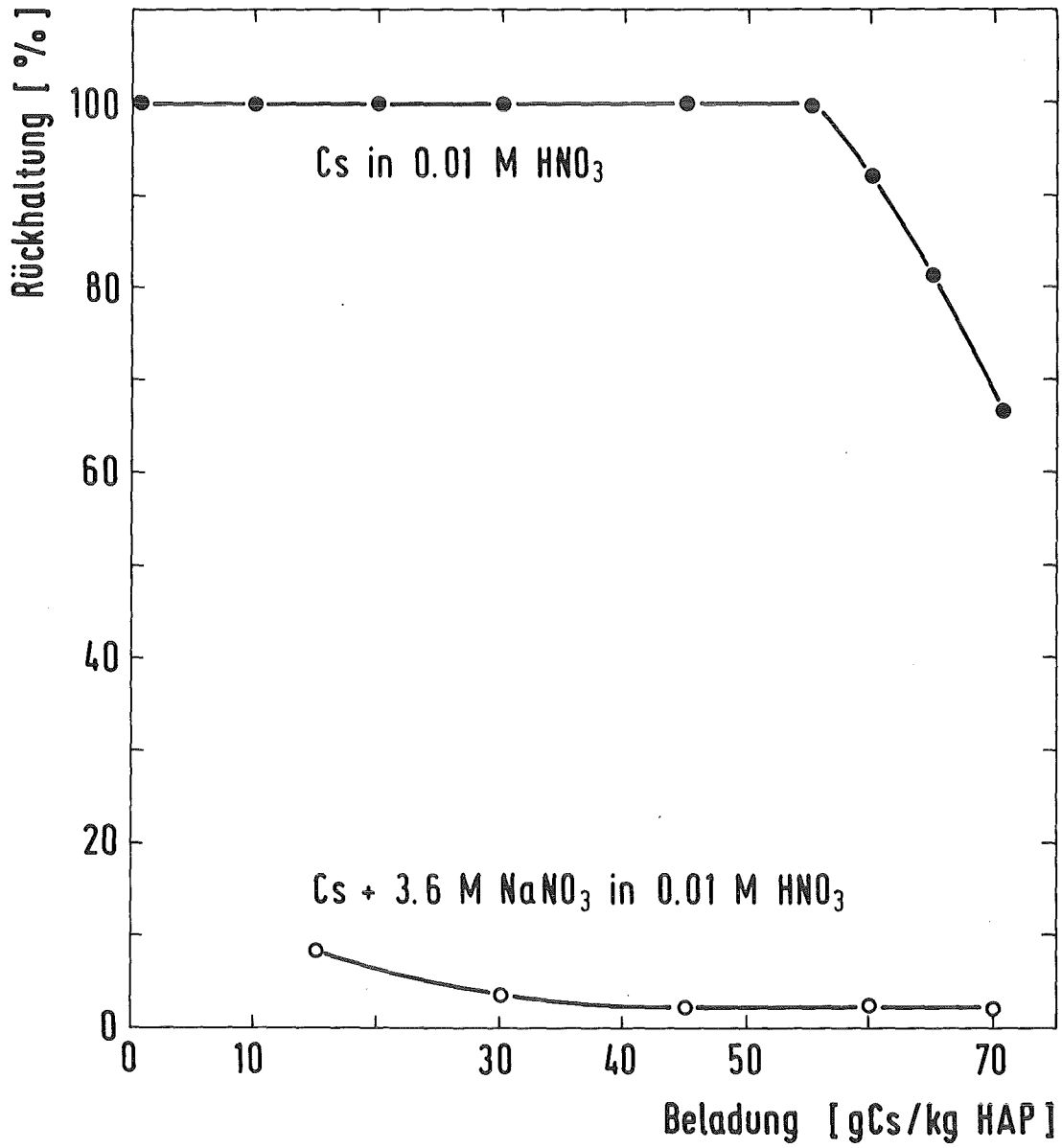


Abb. 8: Vergleich der Rückhaltung [%] von Cäsium an hydratisiertem Antimonpentoxid (HAP) mit und ohne Salzfracht (3.6 M NaNO₃) bei pH 2 in Abhängigkeit von der Beladung [g Cs/kg HAP]

3.3 Ionenaustausch mit MAW-Simulat

Wie in Kapitel 3.2 bereits ausführlich erörtert, eignet sich lediglich Ammoniummolydatophosphat (AMP-1) auch bei einer hohen Salzfracht von 300 g NaNO_3 pro Liter zur Abtrennung von Cäsium aus nitrathaltigen salpetersauren Lösungen. Daher wurde dieser Austauscher in einem simulierten MAW-Verdampferkonzentrat in 1 M HNO_3 untersucht (Tabelle II).

In Abbildung 9 ist die Cäsium-Rückhaltung in [%] in Abhängigkeit von der Beladung des Austauschers in [g/kg] für eine reine Cs-Lösung (8×10^{-4} M), eine Cs-Lösung (8×10^{-4} M) mit einer Salzfracht von 300 g/l NaNO_3 und eine simulierte MAW-Lösung gemäß Tabelle II, dargestellt.

Die Abbildung verdeutlicht die hervorragende Selektivität des AMP-1 gegenüber Cäsium, das durch Zusatz von Fremdionen keinerlei Kapazitätseinbußen erleidet.

Es sei besonders darauf verwiesen, daß die Durchbruchkapazität für Cäsium an AMP-1 zwar bei ca. 60 g Cs/kg AMP-1 liegt, aber daß selbst bei Beladungen von 200 g Cs/kg AMP-1 und 1000 g Cs/kg AMP-1 noch Rückhaltungen von ca. 50 bzw. 10 g Cäsium pro kg AMP-1 erzielt werden.

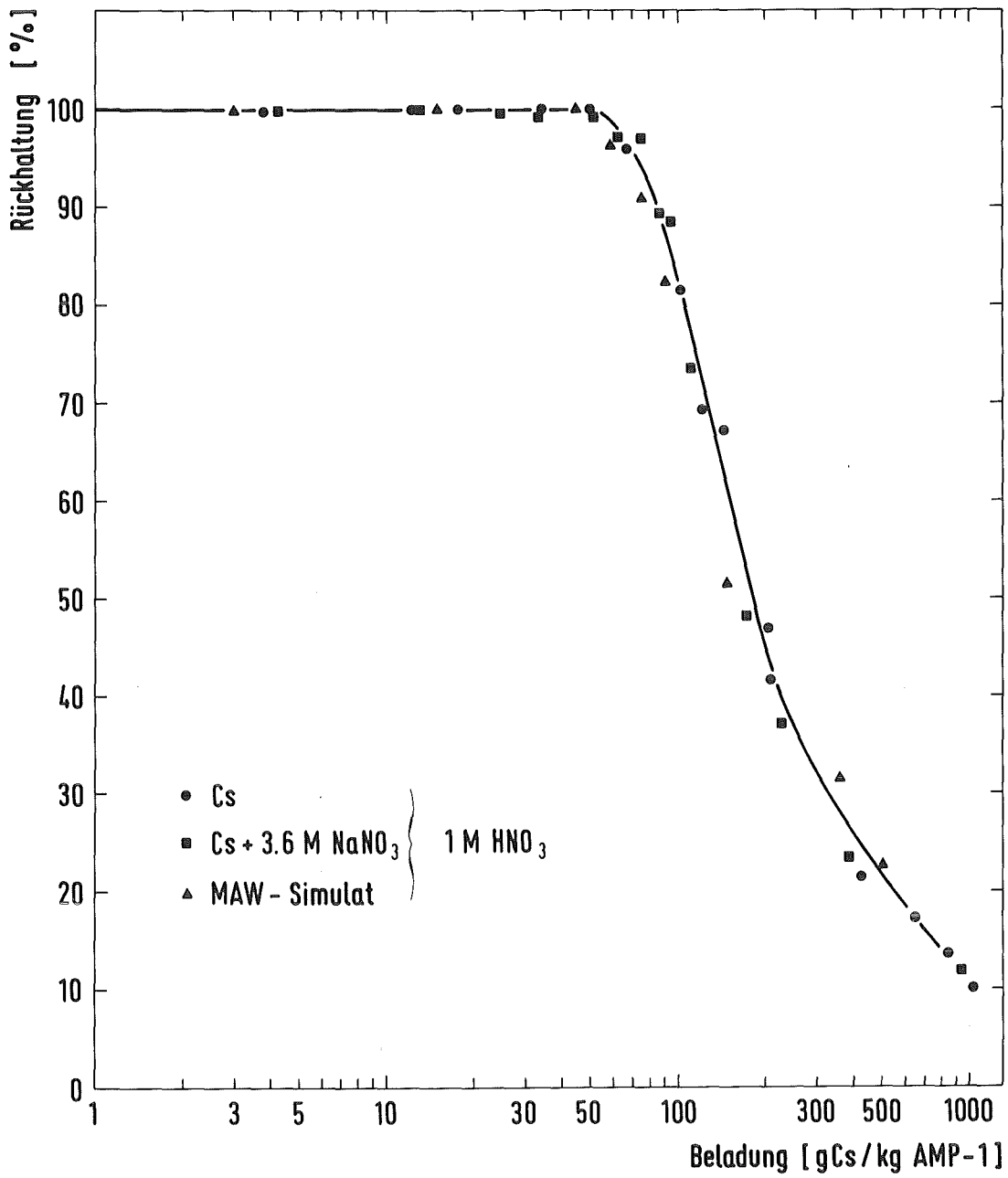


Abb. 9: Cäsium-Rückhaltung [%] am Ammoniummolybdatophosphat (AMP-1) für (●) reine Cs-Lösung, (■) Cs + Salzfracht (3.6 M NaNO₃) und (▲) MAW-Simulat in Abhängigkeit von der Beladung [g Cs/kg AMP-1] in 1 M HNO₃

3.4 Kinetische Untersuchungen

Die Gleichgewichtseinstellungszeit der jeweiligen Austauscher spielt bei Separationsvorgängen in mit Strahlendosis belasteten Systemen mit Rücksicht auf die eventuelle Bildung von Degradationsprodukten eine wichtige Rolle. Ein langsamer Austausch bedingt längere Kontaktzeiten zwischen der dynamischen und der stationären Phase und führt somit zu einer noch höheren Dosisbelastung des Austauschers.

In Abbildung 10 ist eine detaillierte Untersuchung des Austauschers von Cäsium im neutralen Medium an hydratisierten Antimonpentoxid in Abhängigkeit von der Beladung dargestellt.

Erst nach 230 Stunden tritt für höhere Beladungen (über 50 g Cs/kg HAP) eine vollständige Fixierung ein. Für niedrigere Beladungen (40 g Cs/kg HAP) erweist sich schon eine Kontaktzeit von 22 Stunden als nahezu ausreichend.

Aus Gründen der Zeitersparnis wurde für die anderen Austauscher jeweils nur die Rückhaltung des Cäsiums jeweils für eine bestimmte Beladung (B) im Bereich der Durchbruchskapazität untersucht.

Abbildung 11 zeigt für Antimonpentoxid (B = 100 g/kg) und Zirkonphosphat (B = 45 g/kg) eine ausgesprochen langsame Adsorption des Cäsiums. Erst nach 7 Tagen ist eine Rückhaltung von nahezu 100 % erreicht.

An Ammoniumhexacyanokobaltferrat (NCFC) und Ammoniummolybdato-phosphat (AMP-1) wird das Cäsium schon in Sekundenschnelle fixiert.

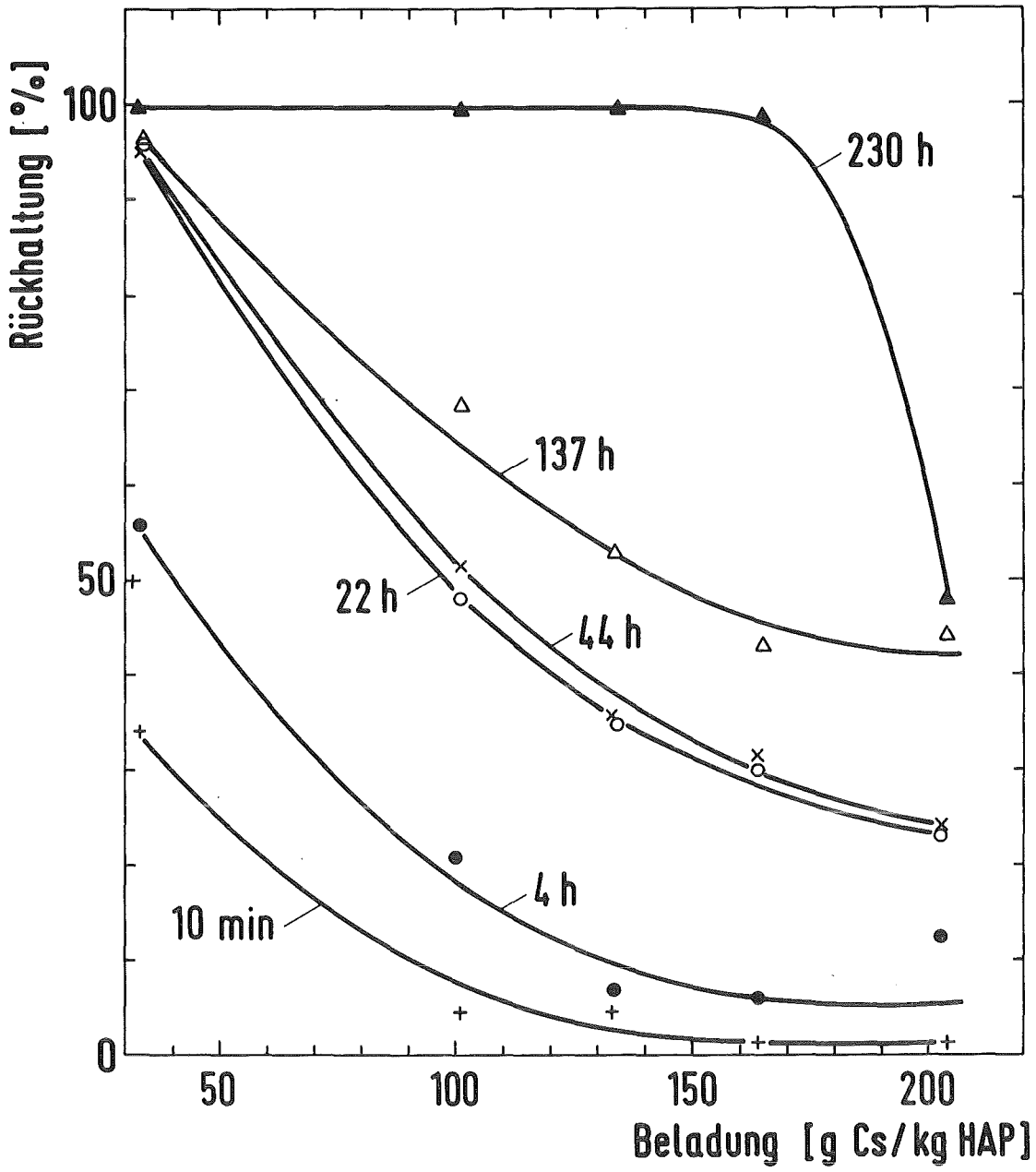


Abb. 10: Cäsium-Rückhaltung [%] an hydratisiertem Antimonpentoxid (HAP) in Abhängigkeit von der Beladung [g Cs/kg HAP] bei pH 7 für verschiedene Kontaktzeiten

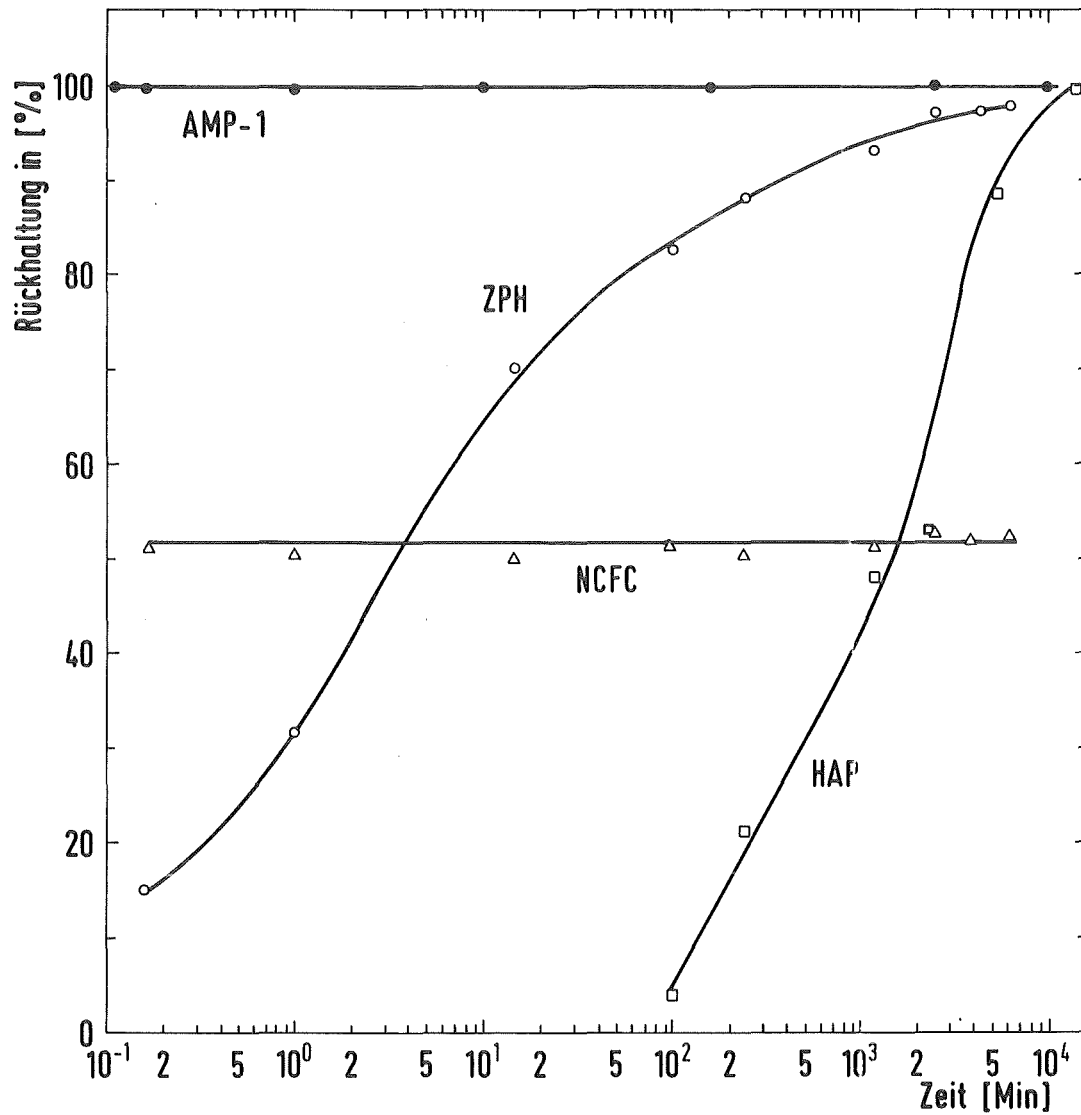


Abb. 11: Cäsium-Rückhaltung [%] an Ammoniummolybdatophosphat (AMP-1), Zirkoniumphosphat (ZPH), Ammoniumhexacyanokobaltferrat (NCFC) und hydratisiertem Antimonpentoxid (HAP) als Funktion der Zeit. (AMP-1: pH = 0; ZPH: pH = 7; NCFC: pH = 12 und HAP: pH = 2)

3.5 Experimente mit MAW-Konzentrat

Nachdem sich der anorganische Austauscher AMP-1 zur Abtrennung des Cäsiums aus einem MAW-Simulat (Tabelle II, Abb. 9) mit hoher Salzfracht als universell einsetzbar erwiesen hat, liegt die Frage nahe, wie sich dieser Austauscher gegenüber einer echten aktiven MAW-Lösung, wie sie bei der Wiederaufarbeitung von abgebrannten Brennelementen nach dem Purex-Prozeß anfällt, bewährt.

Wie bereits in der Einleitung diskutiert, schlagen die Autoren eine direkte Abtrennung des Cäsiums an dem Ort vor, an welchem der Cäsium-tragende Strom anfällt.

Um aber die deutliche Überlegenheit des AMP-1-Ionenaustauschers gegenüber anderen Austauschern zu demonstrieren, wurde als echte aktive MAW-Lösung ein MAW-Konzentrat gewählt, das im MAW-Verdampfer der Hauptabteilung Dekontaminationsbetriebe des Kernforschungszentrums Karlsruhe hergestellt wurde (Kap. 2.1, Abb. 1).

In diesem ersten Versuch mit aktivem MAW-Konzentrat wurden 7 ml MAW-Konzentrat mit 0.1 g AMP-1-Austauscher für 10 Minuten in einem 10 ml Plastikfläschchen geschüttelt. Die Messung wurde wie in Kapitel 2.2 beschrieben durchgeführt.

In Abbildung 12 ist ein Ausschnitt des γ -Spektrums vor und nach der Behandlung mit AMP-1 dargestellt. Das ^{134}Cs und ^{137}Cs wurden zu $\gg 99\%$ selektiv aus der Lösung entfernt.

Die anderen γ -Strahler wie ^{125}Sb , ^{106}Ru , ^{154}Eu etc. wurden an AMP-1 unter den hier beschriebenen Bedingungen nicht nennenswert absorbiert. Für ihre Abtrennung müssen andere chromatographische Methoden entwickelt werden.

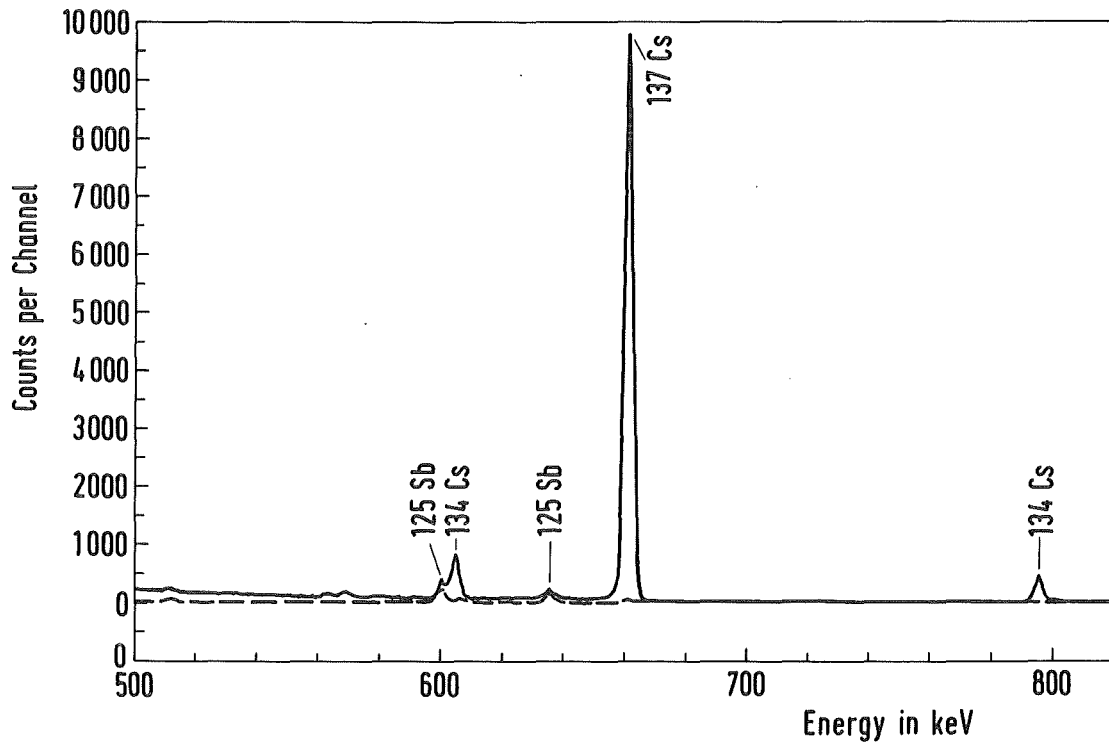


Abb. 12: Ausschnitt aus dem γ -Spektrum von MAW-Konzentrat (KW0 II) vor (—) und nach (---) der Behandlung mit Ammoniummolybdophosphat

Literaturverzeichnis

- [1] Sameh A. Ali und H.J. Ache, Actinide Separation from MAW Process Streams via Ion Exchange Techniques, 185th ACS Meeting, Seattle, Wash. March 20-25, 1983
- [2] J. Haag und Sameh A. Ali, KfK-Bericht 3015 (1981)
- [3] J. Haag, KfK-Bericht 3460 (1983)
- [4] W. Faubel, P.-M. Menzler und Sameh A. Ali, KfK-Bericht 3617 (1984)
- [5] H. Buchwald und W.P. Thistlewaite, J. Inorg. Nucl. Chem. 5, 341 (1958)
- [6] J. Krtil, J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 1139 (1962)
- [7] P. Frigieri, R. Trucco, I. Ciaccolini und G. Pamperini, Analyst, 105, 651 (1980)
- [8] H.G. Petrow und H. Levine, Anal. Chem. 39, 360 (1967)
- [9] W.E. Prout, E.R. Russell und H.J. Groh, J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 473 (1965)
- [10] H. Loewenschuss, Radioakt. Waste Man., 2, 327 (1982)
- [11] L.H. Baetsle und D. Huys, J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 639 (1968)
- [12] J. Lefebvre und F. Gaymard, C.R. Acad. Sc. Paris, 260, 6911 (1965)
- [13] G. Alberti, Acc. Chem. Res. 11, 163 (1978)
- [14] S. Komarneni und R. Roy, Nature 299, 707 (1982)
- [15] J. van R. Smit, W. Robb und J.J. Jacobs, J. Inorg. Nucl. Chem. 12, 104 (1959)