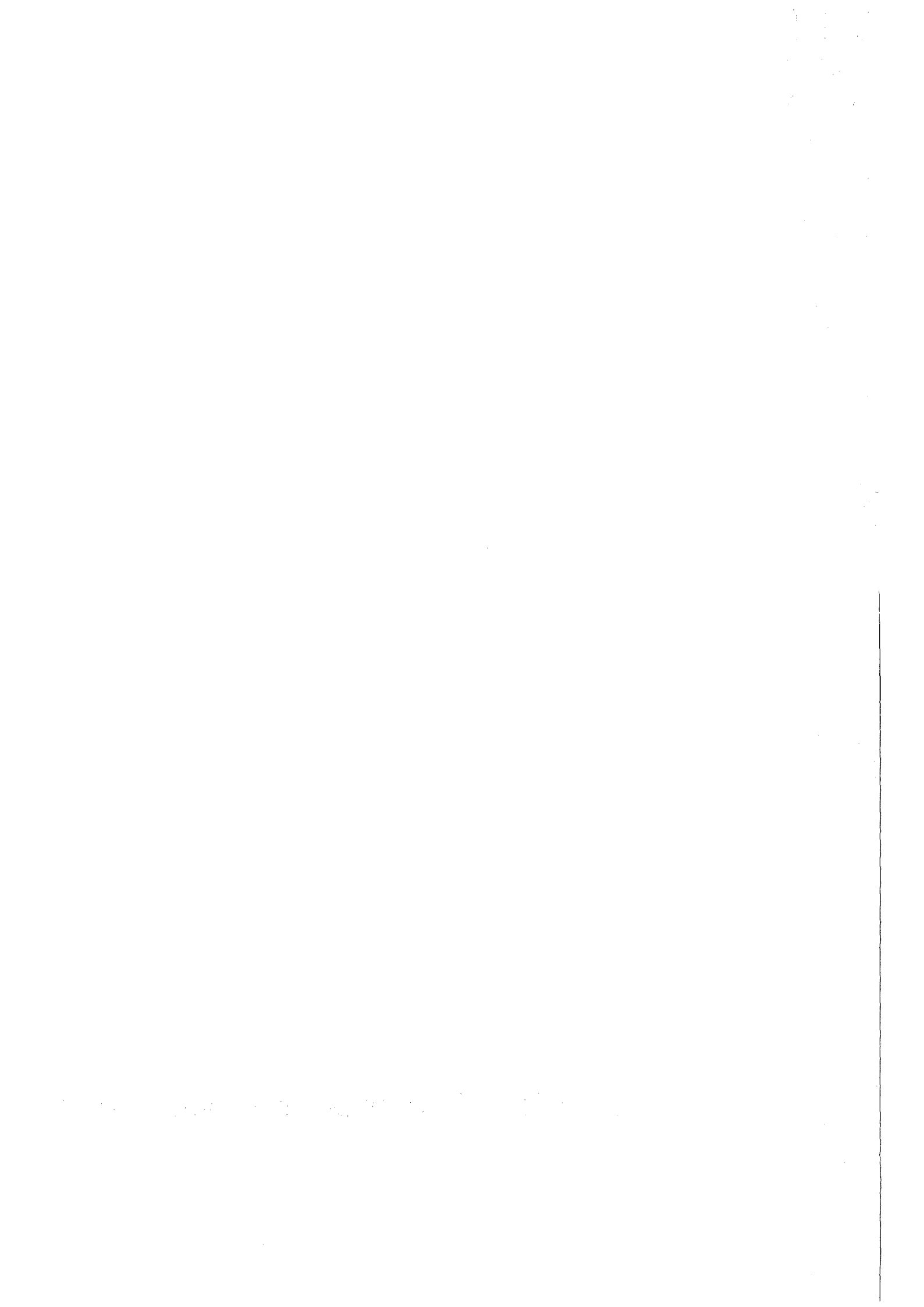


KfK 3983
Oktober 1985

Bildung und thermochemische Eigenschaften von schweren organischen Phasen des PUREX-Prozesses

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Heiße Chemie

Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

KfK 3983

PWA 49/85

Bildung und thermochemische Eigenschaften von
schweren organischen Phasen des PUREX-Prozesses

R. Becker, L. Stieglitz, H. Bautz, R. Will

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 Bildung und Eigenschaften von schweren organischen Phasen, die bei dem Betrieb eines Uranverdampfers auftreten können.

Wir konzentrierten dazu Uranlösungen mit einer Ausgangskonzentration von ≈ 70 g/l in einem Umlaufverdampfer auf eine Endkonzentration von ≈ 480 g/l auf. Diese Lösungen enthielten einen unterschiedlich hohen organischen Anteil. Es wurden

- TBP-gesättigte Lösungen
- TBP-gesättigte Lösungen mit 0,2 vol-% 30% TBP/Dodekan als organischem Entrainment
- sowie TBP-gesättigte Lösungen unter Zugabe von 20 ml des $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2$ TBP-Komplexes als schwerer Phase.

in den verschiedenen Versuchsreihen eingesetzt.

Nach Ende der Versuche wurde bei Vorliegen einer schweren Phase regelmäßig deren HDBP- und TBP-Gehalt bestimmt. In einigen Fällen sind H_2MBP - H_3PO_4 -, Säure-, Uran- und Dichtemessungen durchgeführt worden. Alle Proben wurden außerdem thermochemisch mit einer Kombination DTA/TG analysiert.

Das Auftreten einer schweren organischen Phase konnte erst beim Vorliegen von organischem Entrainment beobachtet werden. Es handelte sich um Uran-TBP-HDBP-Mischkomplexe, die bei einem TBP/HDBP-Verhältnis von 1:1 unter den vorliegenden Bedingungen relativ stabil waren. Diese Beobachtung wurde durch das Verhalten des $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2$ TBP-Komplexes bestätigt, der sich erst nach dem Einbau von HDBP als weitgehend beständig erwies.

Das thermochemische Verhalten der untersuchten Rückstände entsprach weitgehend dem des $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2$ TBP-Komplex. Ein exothermer Zersetzungsschritt trat erst bei Temperaturen über $190^\circ C$ auf. Die Enthalpie wies jedoch infolge des HDBP-Einbaus niedrigere Werte als die des reinen Uran-TBP-Komplexes auf.

Abstract Formation and Thermochemical Properties of Heavy Organic Phases of the Purex-Process

The aim of this study was to investigate the formation and properties of heavy organic phases resulting from the TBP-degradation in an uranium evaporator.

For this purpose we concentrated uranyl nitrate solutions from 70 g/l to a final concentration of ≈ 480 g/l in a circulation evaporator. These solutions contained different amounts of organic material. In several experimental runs we used

- TBP-saturated solutions
- TBP-saturated solutions containing 0,2 vol% 30% TBP/dodecane as organic entrainment
- TBP-saturated solutions with 20 ml $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2$ TBP complex added as heavy organic phase.

The heavy organic phase formed during a run was analyzed for the TBP- and HDBP content at the end of the experiment. In several cases also determinations of H_2MBP , H_3PO_4 , acid, uranium and density were carried out. Additionally every sample was analyzed by a combination of DTA/TG.

The appearance of a heavy organic phase could only be observed when organic entrainment was present. Its nature seemed to be a mixed uranium-TBP-HDBP complex. At a TBP/HDBP ratio of about 1:1 this complex was relatively stable under our experimental conditions.

This observation was confirmed by the behaviour of the $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2$ TBP complex which proved to be stable only after the uptake of HDBP.

The thermochemical properties of the residues were quite similar to these of the $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2$ TBP complex. An exothermal degradation step occurred only at temperatures over $190^\circ C$. Nevertheless the enthalpy of that step was lower than in the case of the pure uranium/TBP complex because of the uptake of HDBP.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
Experimentelle Durchführung	3
Analytik	5
Ergebnisse	7
a) Verhalten von TBP-gesättigten UNH-Lösungen	7
b) Verhalten von TBP-gesättigten UNH-Lösungen mit 0,2 Vol.% organischem Entrainment	10
c) Verhalten des $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2$ TBP-Komplexes bei dem Aufkonzentrieren von TBP-ge- sättigten UNH-Lösungen	12
d) Thermoanalytische Untersuchungen der Verdampferückstände	16
1) Messung des $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2$ TBP-Komplexes	16
2) Messung der Verdampferückstände	20
Diskussion der Ergebnisse	25
Literatur	28

Einleitung

Die Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen erfolgt heute allgemein durch das Purex-Verfahren. Bei diesem Flüssig-Flüssig-Extraktionsprozess werden die Wertstoffe Uran und Plutonium durch eine Extraktion mit Tributylphosphat, das als 30%-ige Lösung in Kerosin vorliegt, von den Spaltprodukten getrennt. Dieses Verfahren wird im technischen Maßstab bereits seit über 30 Jahren angewendet.

Im Laufe der Jahre hat man in verschiedenen Anlagen wiederholt das Auftreten von schweren hochbeladenen organischen Phasen bzw. metallorganischen Niederschlägen beobachtet /1-3/. Sie traten vor allem in den Verdampfern auf und wurden als Hauptursache für 3 Störfälle angesehen, die außerhalb des Routinebetriebes auftraten /4-7/.

Zur Klärung dieser Vorfälle ist in der Folgezeit das thermische Verhalten von Uran-TBP-HNO₃-Gemischen genauer untersucht worden /8/. Stark exotherme Reaktionen konnten jedoch erst bei Temperaturen über 150° C beobachtet werden. Man verzichtete auf weitergehende Untersuchungen der Verdampferrückstände und beschränkte sich darauf, mögliche Störfälle durch eine entsprechende Prozeßführung (Maximaltemperatur $\leq 130^\circ \text{C}$; TBP-Entfernung aus wäßrigen Strömen etc.) zu vermeiden /9,10/.

Aus sicherheitstechnischen Überlegungen blieb dieses Problem trotzdem aktuell. In unseren Untersuchungen begannen wir zunächst damit, das thermochemische Verhalten der HDBP- bzw. H₂MBP-Niederschläge von Zirkon und Uran in Gegenwart und Abwesenheit von Salpetersäure zu untersuchen. Bei den Verdampferniederschlägen dürfte es sich zu einem großen Teil um solche Verbindungen handeln, da das in den Zwischenbehältern und Verdampfern vorliegende TBP durch Hydrolyse und Radiolyse zu den erwähnten Folgeprodukten abgebaut wird. Die untersuchten Verbindungen zeigten selbst nach Zugabe von Salpetersäure keine exothermen Zersetzungsreaktionen bei Temperaturen unter 150° C /11/.

Wir haben nun in der vorliegenden Arbeit versucht, am Beispiel eines Uranverdampfers die wesentlichen Randbedingungen, die zum Auftreten von schweren organischen Phasen führen können, zu bestimmen. Die anfallenden Verbindungen wurden, soweit es möglich war, analysiert und thermochemisch charakterisiert.

Zur Bewertung dieser Ergebnisse wurde außerdem das thermische Verhalten des $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$ -Komplexes, der zuvor synthetisiert worden war, ausführlich untersucht.

Experimentelle Durchführung

In unseren Versuchen sollte ein 1CU-Verdampfer simuliert werden. Ausgangslösungen mit einem Urangehalt von ≈ 70 g/l und einer Säurekonzentration von $< 0,1$ M/l wurden auf Uranendkonzentrationen von ≈ 480 g/l eingedampft.

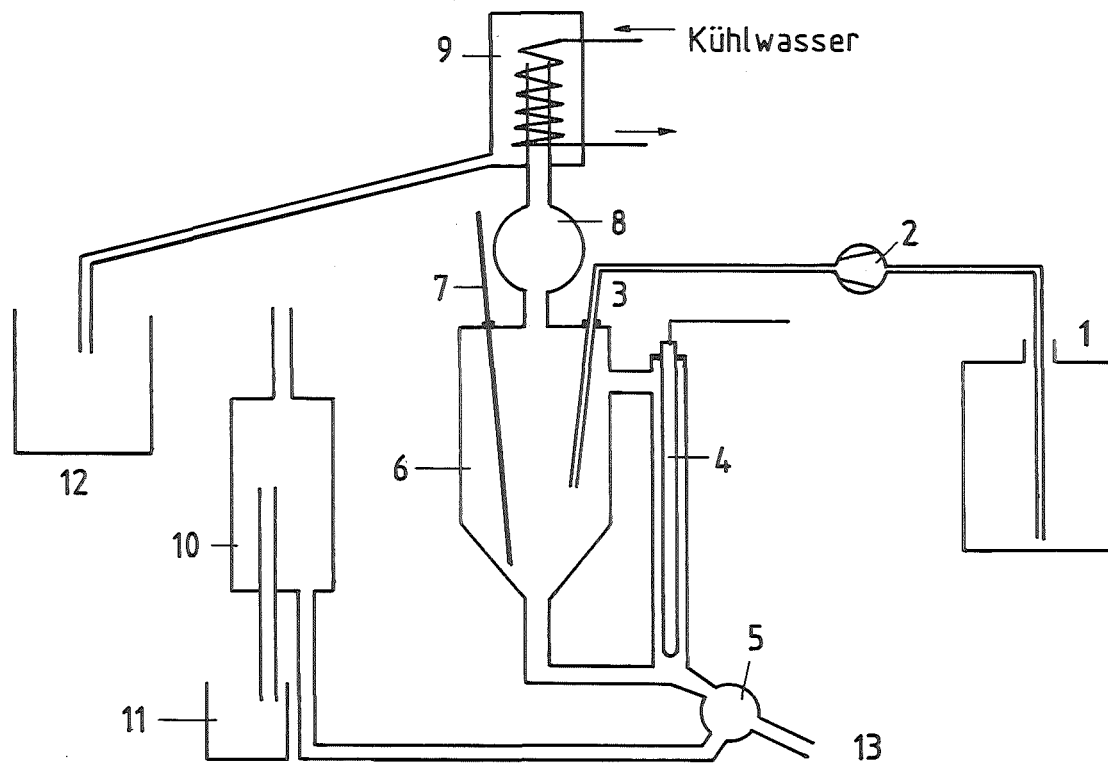
Bei dem Verdampfer handelte es sich um einen Zwangsumlaufverdampfer aus Glas mit einem Fassungsvermögen von ≈ 2 l (Abb.1). Er wurde durch 2 Heizkerzen mit je 750 W Leistung beheizt. Entsprechend der Verdampfungsrate von ≈ 500 ml/hr wurde die Feedlösung aus einem 5 l Vorratsbehälter mit einer Pumpe zudosiert.

Die Ausgangslösung wurde bei dem ersten Versuch einer Serie durch Auflösen von 738,5 g $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (p.a. Fa. Merck) in 5 l $\approx 0,1$ molarer Salpetersäure, die zuvor mit TBP gesättigt worden war, hergestellt. Bei den folgenden Versuchen wurde der Verdampfersumpf mit TBP-gesättigtem Wasser wieder auf das Ausgangsvolumen von 5 l aufgefüllt.

Nach Versuchsende wurde der TBP-Gehalt des Destillates sowie der TBP- und HDBP-Gehalt im Sumpf gaschromatographisch analysiert. Wenn sich eine schwere organische Phase gebildet hatte, wurde ihr Volumen sowie ihr TBP- und HDBP-Anteil bestimmt. Außerdem haben wir, soweit möglich, diese Rückstände thermoanalytisch untersucht.

In 3 Versuchsreihen wurde das Verhalten des $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$ -Komplexes beim Eindampfen von Uranylinitratlösungen beobachtet. Dieser Komplex gilt in der Literatur als wesentlicher Bestandteil von schweren Phasen, die im Prozeß auftreten können /7,8/.

Bei diesen Experimenten legten wir 20 ml des synthetisierten Komplexes im Verdampfer vor. Die Uranlösungen, die aufkonzentriert wurden, entsprachen denen in den bereits beschriebenen Versuchen.



- 1 Vorratsflasche
- 2 Pumpe
- 3 Einspeisung der Feedlösung in den Verdampfer
- 4 Heizkerze
- 5 Dreiwegehahn
- 6 Verdampfer mit 2l Volumen
- 7 Thermometer zur Kontrolle der Sumpftemperatur
- 8 500 ml Rundkolben
- 9 Kühler
- 10 Niveauregulierungsgefäß
- 11 Sammelbehälter für überschüssige Feedlösung
- 12 Vorlage
- 13 Probeentnahme aus dem Dreiwegehahn

Abb.1: Apparaturskizze des Verdampfers

Nach Versuchsende wurde wiederum der TBP-Gehalt des Destillates, der HDBP- und TBP-Gehalt des Sumpfes sowie das Volumen und der TBP- bzw. HDBP-Anteil des verbliebenen Komplexes bestimmt. Außerdem wurde dieser Komplex nach mehreren Verdampferzyklen ebenfalls thermochemisch analysiert.

Analytik

Die TBP- bzw. HDBP-Analytik erfolgte gaschromatographisch nach vorheriger extraktiver Abtrennung der gesuchten Substanzen aus den wäßrigen Probelösungen. Diese Methode ist bereits früher eingehend beschrieben worden /12/.

Die thermoanalytischen Messungen wurden mit einer Simultanthermoanalyse STA - 409 der Fa. Netzsch durchgeführt. Für eine Messung wurden etwa 65-100 mg der Probe in Aluminiumoxidtiegel eingewogen. Kaolin diente als Referenzsubstanz.

Es wurde ein Temperaturprogramm gewählt, das nach einer isothermen Startphase von 10 Minuten Dauer bei 20° C die Probe und die Referenzsubstanz mit einer Aufheizrate von 5° C/min auf 500° C aufheizte. Während der Messung wurde Stickstoff als Inertgas mit einem Fluß von 50 ml/min durch den Proberaum geleitet.

Als Probeträger diente ein Ni-Cr-Const.-Thermoelement, dessen kalorimetrische Empfindlichkeit wir mit dem ICTA-Standardsubstanzensatz für den Temperaturbereich von 130° C - 400° C bestimmten. (ICTA = International Confederation for Thermal Analysis). Die Meßwerte sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1: Kalorimetrische Empfindlichkeit der DTA-Messungen

Eichsubstanz	T (°C)	E (µV/mW)
KNO ₃	135	3,68
In	159	3,39
Sn	237	3,09
KClO ₄	309	2,87

Wir interpolierten eine lineare Eichkurve, die als Grundlage zur quantitativen Auswertung der Messungen diente.

Die Dichtemessungen wurden mit einem Gerät der Fa. Paar bestimmt, das nach dem Prinzip des Biegeschwingers arbeitete.

Ergebnisse

Bei unseren Experimenten haben wir folgende Versuchsbedingungen untersucht:

- das Aufkonzentrieren von TBP-gesättigten UNH-Lösungen
- das Aufkonzentrieren von TBP-gesättigten UNH-Lösungen mit 0,2 Vol.-% organischem Entrainment sowie
- das Verhalten des Uran-TBP-Komplexes bei dem Eindampfen von TBP-gesättigten UNH-Lösungen.

Es wurden jeweils zwei Versuchsreihen mit mehreren Verdampferzyklen durchgeführt.

a) Verhalten von TBP-gesättigten UNH-Lösungen

Bei der ersten Versuchsreihe wurde der Ausgangslösung kein HDBP zugesetzt. Die Feedlösungen der zweiten Serie enthielten dagegen einen HDBP-Zusatz zwischen 15 mg/l und 28 mg/l.

Die Ergebnisse der beiden Versuchsreihen sind in den beiden folgenden Tabellen zusammengefaßt. Bei den Angaben handelt es sich um die Gesamtmenge der in den einzelnen Fraktionen enthaltenen Verbindungen.

Tabelle 2: Aufkonzentrierung TBP-gesättigter UNH-Lösungen ohne HDBP-Zusatz im Feed

Durchlauf	Gesamtmenge /mg/				
	Feed		Sumpf		Destillat
	TBP	HDBP	TBP	HDBP	TBP
1	895	-	5	15	795,5
2	1015	-	10	15	876,7
3	695	-	10	15	755,2
4	625	-	11	27	729,1
5	690	-	6,6	15,3	716,1
6	975	-	5,2	12,9	872,3
7	670	-	9,2	19,8	690,1

Tabelle 3: Aufkonzentrierung TBP-gesättigter UNH-Lösungen mit HDBP-Zusatz im Feed

Durchlauf	Gesamtmenge /mg/				
	Feed		Sumpf		Destillat
	TBP	HDBP	TBP	HDBP	TBP
1	965	75	15	100	1100
2	1615	135	64	281	1900
3	1583	-	31	304	1436
4	1625	130	25	449	1444
5	1455	140	32	575	1370

Eine TBP-Bilanz dieser beiden Versuchsreihen wird in Tabelle 4 gegeben. Dibutylphosphat wurde bei solchen Bilanzierungsberechnungen in TBP umgerechnet.

Tabelle 4: TBP-Bilanz der Versuche mit TBP-gesättigter UNH-Lösung

Versuchsreihe	TBP (eingesetzt) (mg)	TBP (gefunden) (mg)	wiedergefundenes TBP(%)
1	5565	5462	98,1%
2	7243	7327	101%

Das eingesetzte TBP fand sich in beiden Versuchsreihen praktisch vollständig im Destillat wieder. Bei einigen Versuchen traten im Destillat höhere TBP-Mengen auf als im Feed. Dies erklärt sich dadurch, daß die TBP-Löslichkeit in Wasser größer ist als in Uranylнитratlösungen. Bei dem Verdünnen des Verdampfersumpfes erfolgte daher eine Abscheidung von TBP, das mitunter erst mit einer der folgenden Feedlösungen in den Verdampfer eingebracht wurde und so zu höheren Destillatkonzentrationen führte.

Während in der ersten Versuchsreihe keine schwere organische Phase auftrat, fanden wir nach Ende des zweiten Durchgangs etwa 100 µl einer solchen Verbindung im Verdampfer. Offenbar hatte der Zusatz von HDBP die Bildung begünstigt.

Die gaschromatographische Untersuchung, die wegen der äußerst geringen Menge nur ungefähre Konzentrationsangaben ermöglichte, ergab folgende Zusammensetzung:

TBP \approx 450 g/l
HDBP \approx 360 g/l

Das TBP/HDBP-Verhältnis lag in diesem Komplex bei 1:1,01. Dichtebestimmungen sowie thermoanalytische Messungen konnten wegen der geringen Substanzmenge nicht durchgeführt werden.

b) Verhalten von TBP-gesättigten UNH-Lösungen mit 0,2 Vol.% organischem Entrainment

Bei diesen Versuchen wurden als Entrainment 2 ml 30% TBP/n-Alkan pro Liter Feedlösung zugesetzt. Während der ersten Serie legten wir zu Beginn der Versuche bereits 1,5 l der Ausgangslösung im Verdampfer vor. So wurden aus der Vorratsflasche lediglich 3,5 l Feed mit dem entsprechenden Entrainment zusätzlich eingespeist. Für eine homogene Vermischung der beiden Phasen in dieser Flasche sorgt ein Magnetrührer.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihen sind in Tabelle 5 und 6 zusammengefaßt.

Tabelle 5: Aufkonzentrierung TBP-gesättigter UNH-Lösungen mit 0,2 Vol.% Entrainment (1. Versuchsreihe)

Durchlauf	TBP (als Feed eingespeist)	Gesamtmenge /mg/		Destillat
		TBP	Sumpf	
1	3065	6,3	64,4	1150,1
2	1783,8	3,7	39,7	1289
3	1388,8	130,7	89,1	1180,5
4	3013,7	32,4	60,3	1232,6
5	1832,7	13,2	70	1280,3
6	1635,4	4,0	11	1119,7
7	2241,8	23,1	11,9	1232,6
8	1806,8	17,2	10	1197,8
9	2450,4	3,8	10	4231,5
10	2213,8	11,9	17,8	1132,7

Tabelle 6: Aufkonzentrierung TBP-gesättigter UNH-Lösungen mit 0,2 Vol.%
Entrainment (2. Versuchsreihe)

Durchlauf	TBP (als Feed eingespeist)	Gesamtmenge /mg/ Sumpf		Destillat TBP
		TBP	HDBP	
1	3597	90	144	3600
2	3642	82,5	138	3000
3	3717	78	214,5	2800
4	3567	111	171	2700

Am Ende beider Versuchsreihen wurde im Verdampfersumpf eine schwere organische Phase gefunden. Ihr Volumen betrug im ersten Fall 6 ml, im zweiten 3 ml. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die charakteristischen Daten dieser Komplexe.

Tabelle 7: Eigenschaften der schweren organischen Phasen aus den beiden
Verdampferzyklen

	Versuch 1	Versuch 2
Volumen /ml/	6	3
TBP /g/l/	669	576
HDBP /g/l/	85,8	237
H ₂ MBP /g/l/	n. best.	1
H ₃ PO ₄ /g/l/	n. best.	3
molares Verhältnis TBP/HDBP	1:0,162	1:0,52
Uran /g/l/	n. best.	396
HNO ₃ /M/l/	n. best.	0,01
Dichte /g/cm ³ /	n. best.	1,4877

Bei den schweren Phasen, die im Verdampfer auftraten, handelte es sich um ein Gemisch des $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP$ und des Uran-HDBP-Komplexes. Eine entsprechende Bilanzierung brachte eine gute Übereinstimmung mit der gemessenen Dichte. So benötigt man beispielsweise für den TBP- und HDBP-Gehalt, den wir bei dem Rückstand aus der zweiten Versuchsreihe gemessen haben, eine Urankonzentration von 1,64 M/l. Der tatsächliche Meßwert betrug 1,66 M/l.

Bei der schweren Phase, die sich im ersten Versuch gebildet hatte, ist der TBP-Anteil im Vergleich zu einem reinen $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP$ -Komplex um 0,46 M/l reduziert. Dafür wurden 0,48 M/l HDBP eingebaut, so daß man davon ausgehen kann, daß das fehlende TBP vollständig durch HDBP ersetzt wurde. Eine TBP-Bilanzierung für diese Versuchsreihen wird in Tabelle 8 vorgenommen.

Tabelle 8: TBP-Bilanz der Versuche mit 0,2 Vol % organischem Entrainment

Versuch	TBP (eingesetzt) (mg)	TBP (gefunden) (mg)	wiedergefundenes TBP (%)
1	21427,5	18434,3	86%
2	17815	15058	84,5%

Im Gegensatz zu den Experimenten ohne Entrainment fehlen bei der TBP-Bilanz dieser Versuche etwa 15%. Dies liegt möglicherweise daran, daß durch das Rühren in der Vorratsflasche die zugesetzte organische Phase nicht homogen verteilt werden konnte und somit vermutlich nicht vollständig in den Verdampfer eingespeist wurde.

c) Verhalten des $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP$ -Komplexes bei dem Aufkonzentrieren von TBP-gesättigten UNH-Lösungen

Bei diesen Experimenten wollten wir überprüfen, ob und unter welchen Voraussetzungen der UN-TBP-Komplex, den wir als schwere Phase im Verdampfer vorgelegt hatten, überhaupt stabil ist.

Wir setzten bei Versuchsbeginn 20 ml dieses Komplexes dem Verdampfer zu und überprüften die Volumenabnahme sowie die Änderung der chemischen Zusammensetzung im Verlauf von mehreren Eindampfzyklen.

Eine Versuchsserie wurde ohne, die beiden anderen mit einem HDBP-Zusatz (100 mg bzw. 1,5 g) in der Verdampfervorlage durchgeführt.

Nach dem Ende der Versuche wurde der im Verdampfer verbliebene Komplex thermoanalytisch weiter untersucht.

In Tabelle 9, 10 und 11 sind die Ergebnisse dieser 3 Serien zusammengefaßt. Der TBP-Eintrag bezieht sich nur auf die eingestellte Feedkonzentration und enthält nicht den TBP-Anteil des Uranylinitrat-TBP-Komplexes.

Tabelle 9: Verhalten des $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP$ -Komplexes beim Aufkonzentrieren von UNH-Lösungen

Versuch	TBP (als Feed eingespeist) (mg)	Sumpf		Destillat TBP (mg)
		TBP (mg)	HDBP (mg)	
1	1900	-	-	5150
2	1765	-	-	4300
3	2000	-	238	3100

Tabelle 10: Verhalten des $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP$ -Komplexes beim Aufkonzentrieren von UNH-Lösungen (HDBP-Zusatz 100 mg)

Versuch	TBP (als Feed eingespeist) (mg)	Sumpf		Destillat TBP (mg)
		TBP (mg)	HDBP (mg)	
1	1920	-	-	6100
2	1800	120	194	4300
3	1790	15	366	1520

Tabelle 11: Verhalten des $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP$ -Komplexes beim Aufkonzentrieren von UNH-Lösungen (HDBP-Zusatz 1,5 g)

Versuch	TBP (als Feed eingespeist) (mg)	Sumpf		Destillat TBP (mg)
		TBP (mg)	HDBP (mg)	
1	1655	39	81	4780
2	1730	60	191	3300
3	1800	30	286	1700
4	1640	21	418	1600
5	1950	30	469	1500

Bei dem Versuch ohne HDBP-Zusatz lag auch im dritten Durchlauf die TBP-Menge des Destillates noch deutlich über der durch den Feed zugeführten Menge. Dieser Überschuß konnte nur aus dem Uran-TBP-Komplex kommen, d.h. es fand noch ein merklicher Abbau dieser schweren Phase durch den "steam-strip" Effekt des Verdampfers statt. Bei den beiden anderen Versuchsreihen war zu diesem Zeitpunkt bereits eine weitgehende Stabilisierung dieser schweren Verdampferphase eingetreten. Die Ursache dafür wird deutlich, wenn man in Tabelle 12 die Zusammensetzung dieser verschiedenen Komplexe betrachtet.

Tabelle 12: Charakterisierung der im Verdampfer vorliegenden schweren organischen Phasen

Durchgang	Versuch 1 (ohne HDBP-Zusatz)	Versuch 2 (100 mg HDBP)	Versuch 3 (1500 mg HDBP)
1	Vo1 TBP HDBP ρ	n. best. n. best. n. best. n. best.	n. best. n. best. n. best. n. best.
2	Vo1 TBP HDBP ρ	n. best. n. best. n. best. n. best.	13,2 ml 678 g/l 196 g/l n. best.
3	Vo1 TBP HDBP ρ	5 ml 557 g/l 352 g/l 1,5088 g/cm ³	6 ml 599 g/l 287 g/l n. best.
4	Vo1 TBP HDBP ρ	4,4 ml 495 g/l 376 g/l 1,5167 g/cm ³	8,4 ml 493 g/l 378 g/l n. best.
5	Vo1 TBP HDBP ρ		7,6 ml (578 g/l) 388 g/l n. best.
	Vo1 TBP HDBP ρ		7,2 ml 492 g/l 389 g/l 1,5211 g/cm ³

Danach wird der Uran-TBP-Komplex erst durch den Einbau von HDBP hinreichend stabil. Dieser Zustand ist offenbar bei einem molaren TBP/HDBP-Verhältnis von 1:1 erreicht (Abb.2). Es könnte möglicherweise unter Abspaltung eines TBP-Moleküls ein Mischkomplex entstanden sein, bei dem ein Nitratanion durch ein HDBP-Anion ersetzt wurde.

Bei dem Rückstand aus Versuch 3 wurde nach dem fünften Durchgang außerdem eine Uran- und Säurebestimmung durchgeführt. Die Meßwerte lagen bei 419 g/l Uran und $<0,1$ M/l HNO_3 .

Die TBP-Bilanz dieser Versuche wird in Tabelle 13 gegeben. Die Wiederfindungsrate liegt hier bei etwa 80%.

Tabelle 13: TBP-Bilanz der Verdampferversuche unter Zusatz des $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$ -Komplexes

Versuch	TBP (eingesetzt) mg	TBP (gefunden) mg	wiedergefundenes TBP (%)
1	21505	17874	83,12
2	21477	16683	77,7
3	26520	21400	80,7

d) Thermoanalytische Untersuchungen der Verdampferrückstände

1) Messung des $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$ -Komplexes

Den Messungen der Verdampferrückstände ging zunächst eine eingehende Untersuchung der Uran-HDBP-bzw. H_2MBP -Komplexe sowie des Urans-TBP-Komplexes voraus. Da die Experimente mit den beiden erstgenannten Verbindungen bereits in einem vorangegangenen Bericht beschrieben wurden /11/, soll hier nur noch der TBP-Komplex besprochen werden.

Die thermische Zersetzung dieses Komplexes läuft in 2 Schritten ab (Abb.3). Bei einem Peakmaximum von $\approx 225^\circ \text{C}$ tritt zunächst eine stark exotherme Reaktion auf, der bei $\approx 289^\circ \text{C}$ ein endothermer Reaktions-

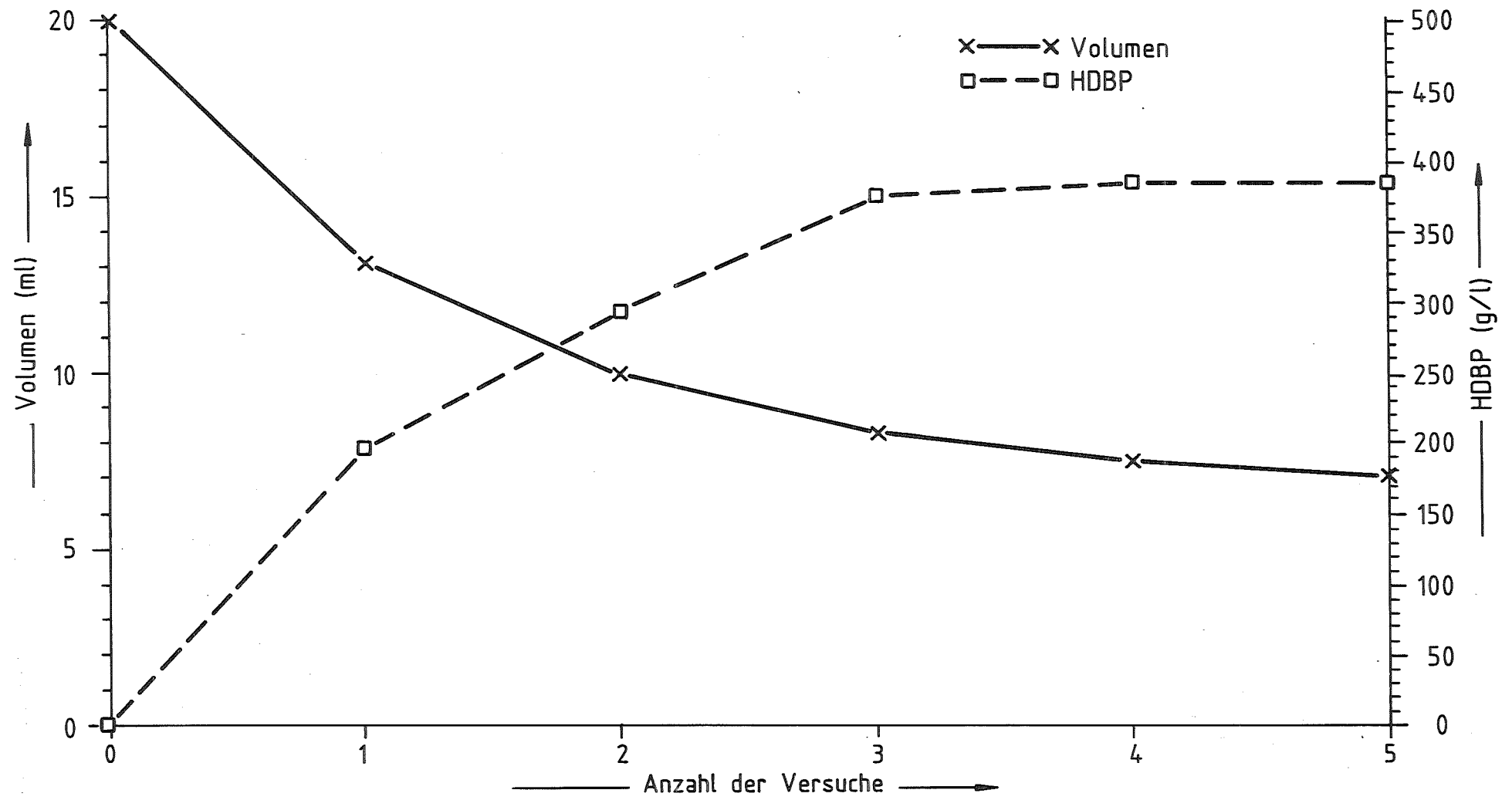
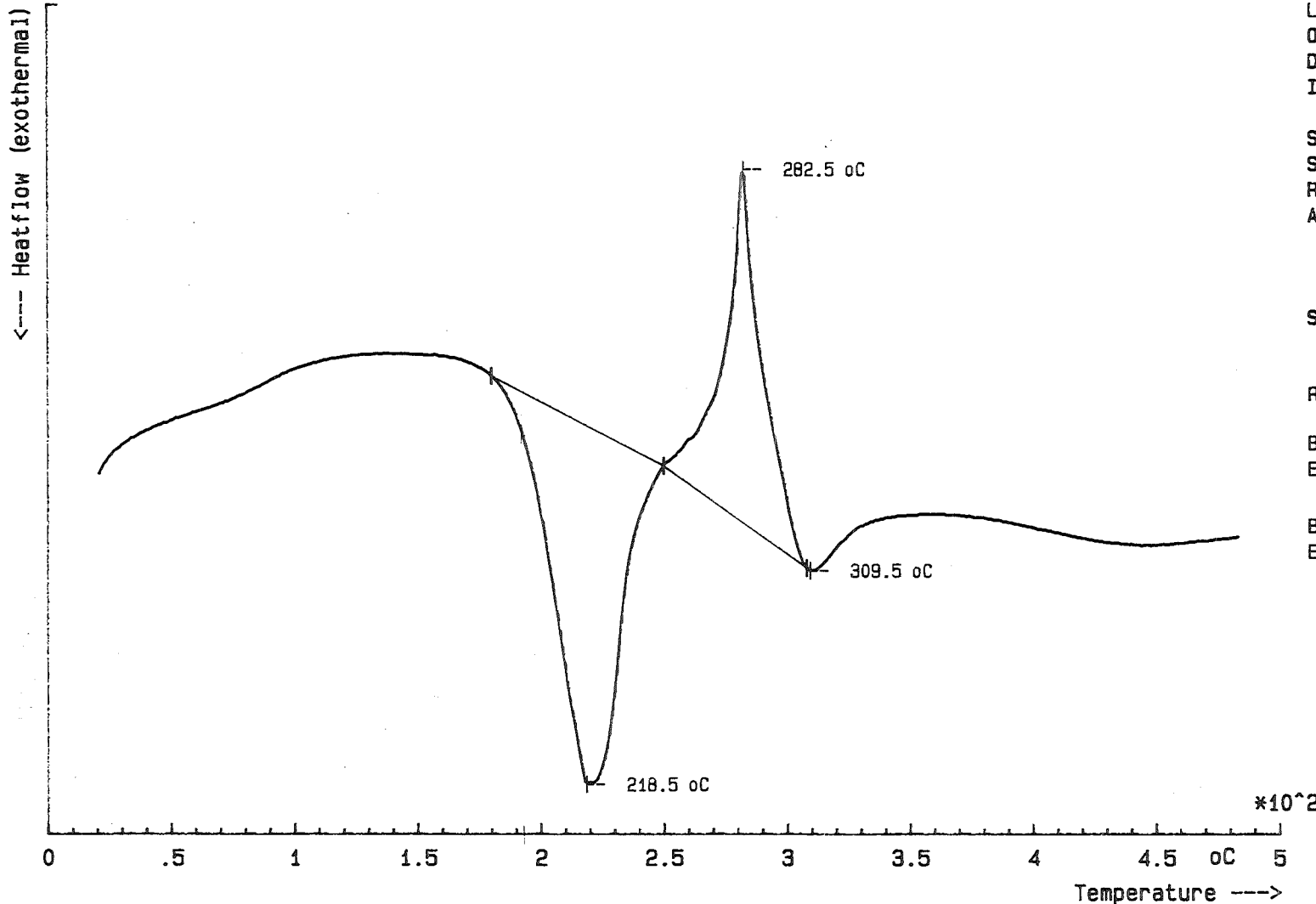


Abb.2: Volumenabnahme und HDBP-Einbau des $UO_2(NO_3) \cdot 2TBP$ -Komplexes



Laboratory IHCH
 Operator Wi
 Date 9.02.1984
 Ident. no. 267

Sample UO₂(NO₃)₂ *2TB
 S.-weight 61.0 mg
 Reference Kaolin
 Atmosphere Synth.Luft
 [ccm/min] 50

Segment 1 / : 5.00 K/min

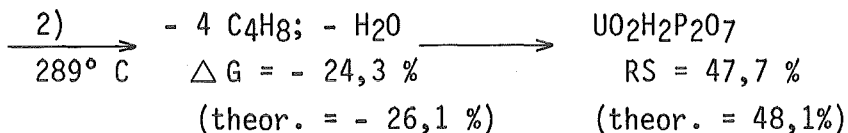
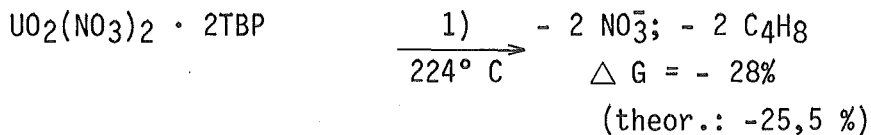
RESULTS:

Baseline (180 .. 250 °C)
 Enthalpy = -389.7 J/g

Baseline (250 .. 308 °C)
 Enthalpy = 255.0 J/g

Abb.3: DTA-Messung des UO₂(NO₃)₂·2TBP-Komplexes

schritt folgt. Aus dem TG-Signal läßt sich dafür folgender Reaktionsverlauf als wahrscheinlich rekonstruieren:



Es findet offenbar zuerst ein oxidativer Abbau von 2 Butylgruppen unter Mitwirkung der beiden Nitrationen statt. Bei der zweiten Reaktion scheint es sich um eine Desalkylierung zu handeln; die 4 Butylgruppen dürften dabei wohl als Buten abgespalten werden.

Die Reaktionsenthalpien wurden aus 9 Messungen mit unterschiedlichen Aufheizraten gemittelt:

$$\Delta H (224^\circ \text{ C}) = - 331,2 \text{ kJ/M} \pm 14,6 \%$$

$$\Delta H (289^\circ \text{ C}) = + 216 \text{ kJ/M} \pm 13,8 \%$$

Die kinetischen Parameter der exothermen Zersetzungsreaktionen wurden nach dem von Ozawa /13, 14/ vorgeschlagenen Verfahren, das Grundlage einer ASTM-Vorschrift ist, bestimmt. Dabei ergaben sich für die Aktivierungsenergie E_A sowie den Frequenzfaktor Z folgende Werte:

$$E_A = 124,8 \text{ kJ/M}$$

$$Z = 3,5 \cdot 10^{14} \text{ hr}^{-1}$$

Wir haben zudem versucht, ein Verfahren, das Harris zur Bestimmung der Selbstentzündungstemperatur von Explosivstoffen angewendet hat /15/, auf dieses System zu übertragen.

Es besteht im Prinzip darin, die Probe mit unterschiedlichen Aufheizraten zu messen. Dabei verschiebt sich mit niedrigeren Aufheizraten die Temperatur, bei der eine Reaktion im Verlauf der Meßkurve erkennbar wird, zu niedrigeren Werten. Das Verfahren versucht nun, die Aufheiz-

temperatur auf einen Wert nahe Null zu extrapolieren und die Temperatur, bei der unter diesen Bedingungen der steilste Peakanstieg (\rightarrow "steepest slope") liegen würde, zu berechnen.

Wir haben die Versuche mit Aufheizraten von 2,5° C/min, 5° C/min, 7,5° C/min und 10° C/min durchgeführt. Als Temperaturwert T_S der Selbstentzündungstemperatur ermittelten wir

$$T_S = 176,1^\circ \text{ C}$$

Dieser Wert würde somit um über 40° C über den im Purex-Prozeß eingehaltenen Maximaltemperaturen liegen.

2) Messung der Verdampferrückstände

Das thermische Verhalten der Verdampferrückstände, die wir in unseren Versuchen erhielten, stimmt im wesentlichen mit dem des $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$ -Komplexes überein (Abb.4,5,6,7). Es finden auch hier lediglich 2 Zersetzungsschritte statt, deren Daten wir in Tabelle 14 zusammengefaßt haben.

Tabelle 14: Zusammenfassung der thermochemischen Meßdaten der verschiedenen Verdampferrückstände

Probe	Peak I				Peak II				Rückstand (%)
	ΔH (J/g)	ΔG (%)	T_M (°C)	T_O (°C)	ΔH (J/g)	ΔG (%)	T_M (°C)	T_O (°C)	
Versuch mit 0,2 vol% Entrainment	-247,9	-23	224,8	195,2	147,3	-27,2	281,5	279,1	47,5
Uran-TBP-Komplex ohne HDBP	-188	-20,6	229,1	205,7	150,4	-27,8	281,8	280	51,6
Uran-TBP-Komplex +100 mg HDBP	-198,6	-20,3	230,1	205,6	181,1	-25,5	280,5	277,6	54,2
Uran-TBP-Komplex 1,5 g HDBP	-160,9	-19,5	230,6	200	136,2	-28,4	283,2	278,5	52,1

T_M = Temperatur des Peakmaximums/

T_O = Onset - Temperatur/

Laboratory IHCH
 Operator Wi
 Date 23.07.1984
 Ident. no. 398

Sample Entr.Btz
 S.-weight 48.1 mg
 Reference A1203
 Atmosphere N2
 [ccm/min] 50

Segment 1 / : 5.00 K/min

RESULTS:

Baseline (184 .. 248 oC)
 Enthalpy = 239.9 J/g

Baseline (276 .. 304 oC)
 Enthalpy = 1367 J/g

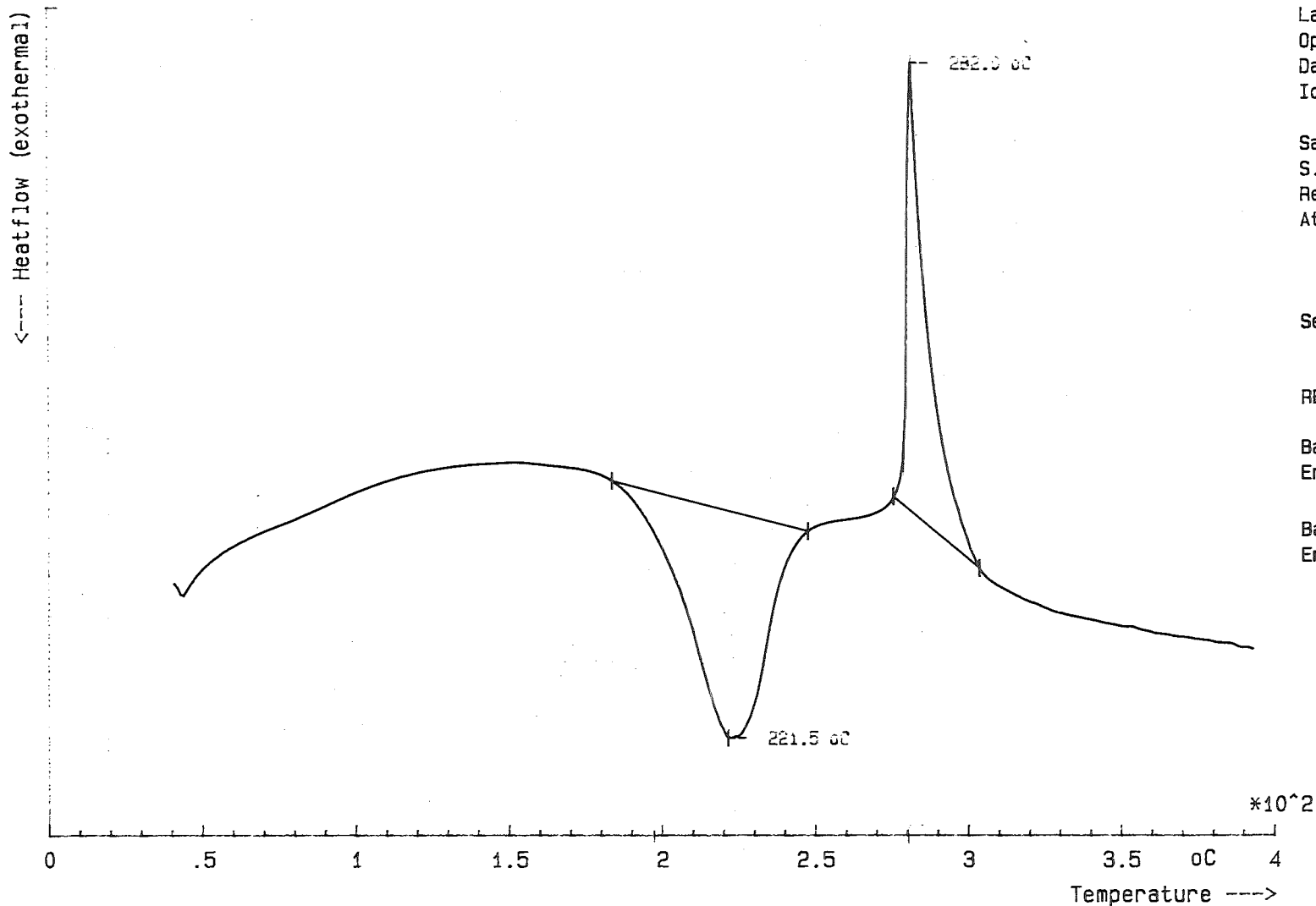
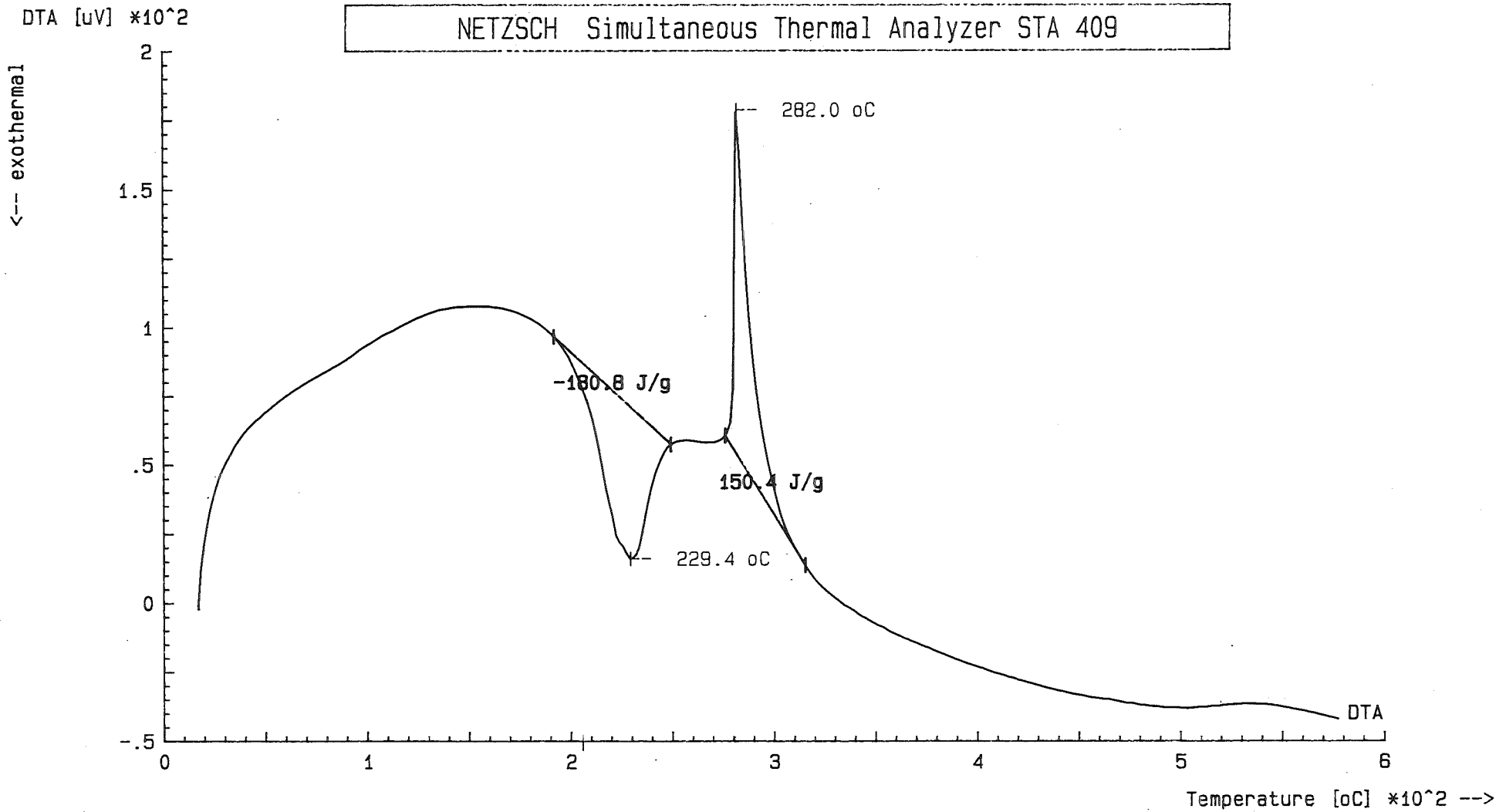


Abb.4: DTA-Messung der schweren organischen Phase aus der Versuchsreihe mit 0,2 vol% organischem Entrainment

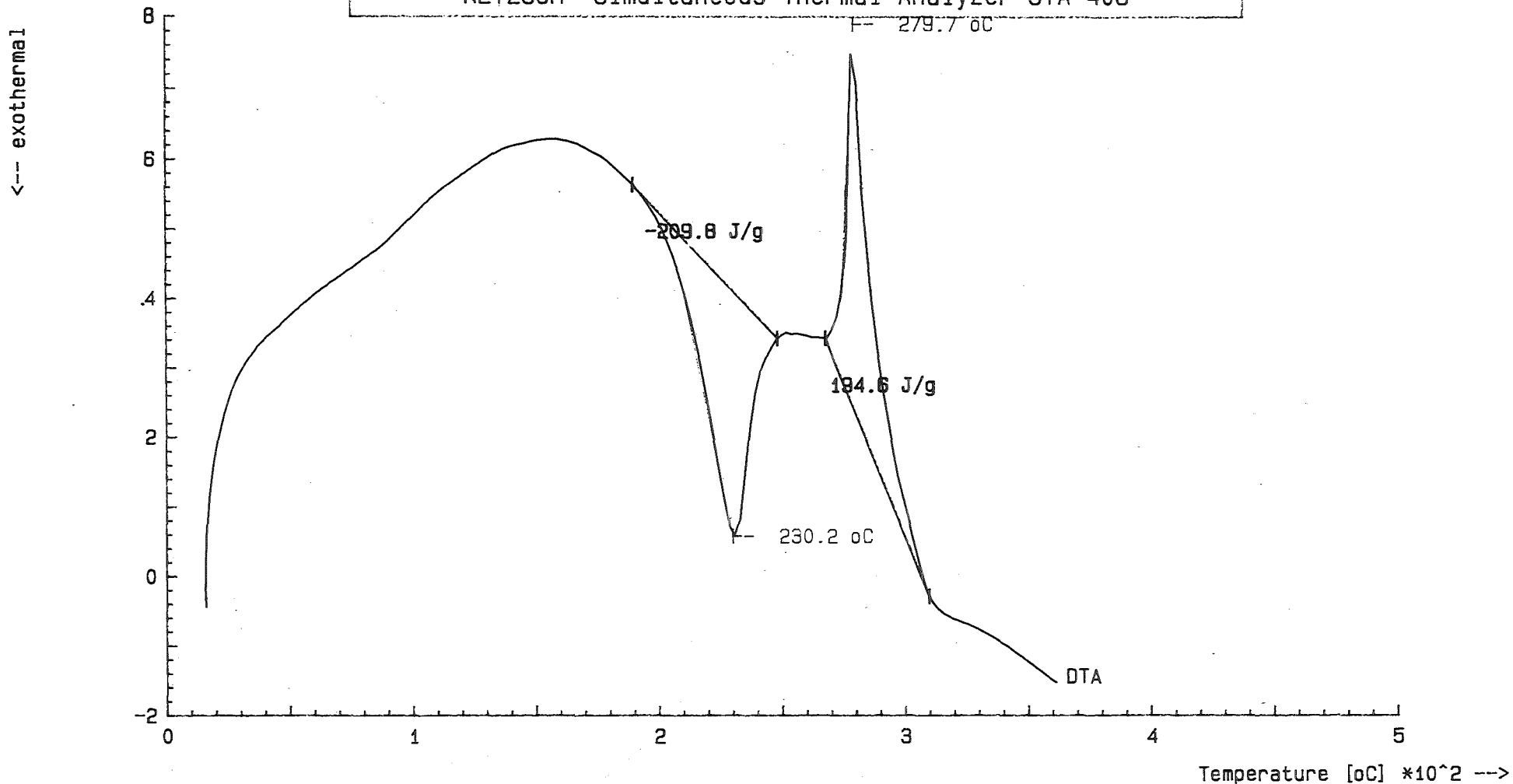


LABORATORY:	IHCH	SAMPLE:	3.D.o.HDBP	27.1 mg	RANGE: DTA	200.0 uV
OPERATOR:	Wi	REFERENCE:	A1203	24.6 mg	RANGE: TG	50.0 mg
IDENTITY No.:	426	ATMOSPHERE:	N2	50.0 ccm/min		
DATE:	24.09.1984	CRUCIBLE:	A1203	--> SEGMENT 1 / (5.0 K/min Corr. 0)		

Abb.5: DTA-Messung des organischen Verdampferückstandes nach der ersten Versuchsserie unter Zusatz des $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP$ -Komplexes

DTA [μV] $\times 10^1$

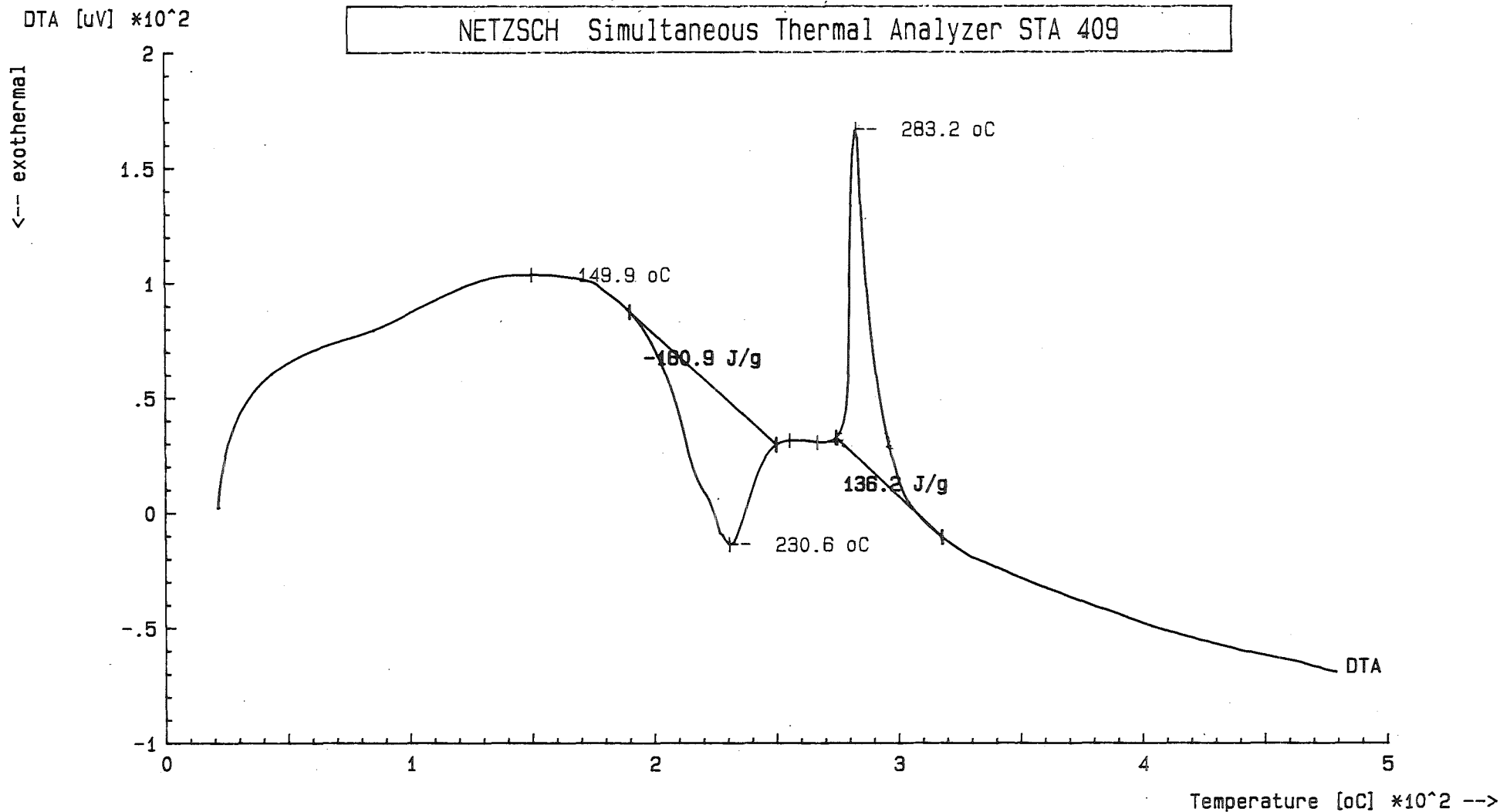
NETZSCH Simultaneous Thermal Analyzer STA 409



LABORATORY:	IHCH	SAMPLE:	3.D.m.HDBP	11.9 mg	RANGE: DTA	200.0 μV
OPERATOR:	Wi	REFERENCE:	A1203	13.9 mg	RANGE: TG	50.0 mg
IDENTITY No.:	431	ATMOSPHERE:	N ₂	50.0 ccm/min		
DATE:	27.09.1984	CRUCIBLE:	A1203		--> SEGMENT 1 / (5.0 K/min Corr. 0)	

Abb.6: DTA-Messung des organischen Verdampferrückstandes nach der zweiten Versuchsserie unter Zugabe des $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$ -Komplexes (HDBP-Zusatz 100 mg)

NETZSCH Simultaneous Thermal Analyzer STA 409



- 24 -

LABORATORY:	IHCH	SAMPLE:	Schw.P.+1.5HDBP	37.4 mg	RANGE: DTA	200.0 uV
OPERATOR:	Wi	REFERENCE:	A1203	47.5 mg	RANGE: TG	50.0 mg
IDENTITY No.:	433	ATMOSPHERE:	N2	50.0 ccm/min		
DATE:	24.10.1984	CRUCIBLE:	A1203	--> SEGMENT 1 / (5.0 K/min Corr. 0)		

Abb.7: DTA-Messung des organischen Verdampferückstandes nach der dritten Versuchsserie unter Zugabe des $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP$ -Komplexes (HDBP-Zusatz 1500 mg)

Im Unterschied zum $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$ -Komplex liegt die Reaktionsenthalpie des exothermen Zersetzungsschrittes bei diesen Komplexen deutlich niedriger. Dies erklärt sich durch die Tatsache, daß der Einbau des Uran-HDBP-Komplexes den Nitratgehalt sowie den Butylgruppenanteil bei diesen Rückständen gesenkt hat. Die Zersetzungstemperaturen blieben im Prinzip unverändert. Somit dürften auch solche Verdampferückstände unter Purex-Bedingungen keiner merklichen thermischen Zersetzung unterliegen.

Diskussion der Ergebnisse

Mit den vorliegenden Ergebnissen lassen sich die Vorgänge, die zur Bildung von schweren organischen Phasen bei dem Aufkonzentrieren von Uran-Produktströmen führen können, weitgehend erklären.

Bei TBP-gesättigten Lösungen trat während der Versuchsdauer keine schwere organische Phase auf. Diese konnten wir erst beobachten, als unsere Feed-Lösungen noch organisches Entrainment enthielten.

Wir haben im Rahmen dieser Versuche auch die TBP-Löslichkeit in wäßrigen Systemen bei verschiedenen Temperaturen und Urankonzentrationen bestimmt. Abbildung 8 zeigt die Meßkurve bei 20° C.

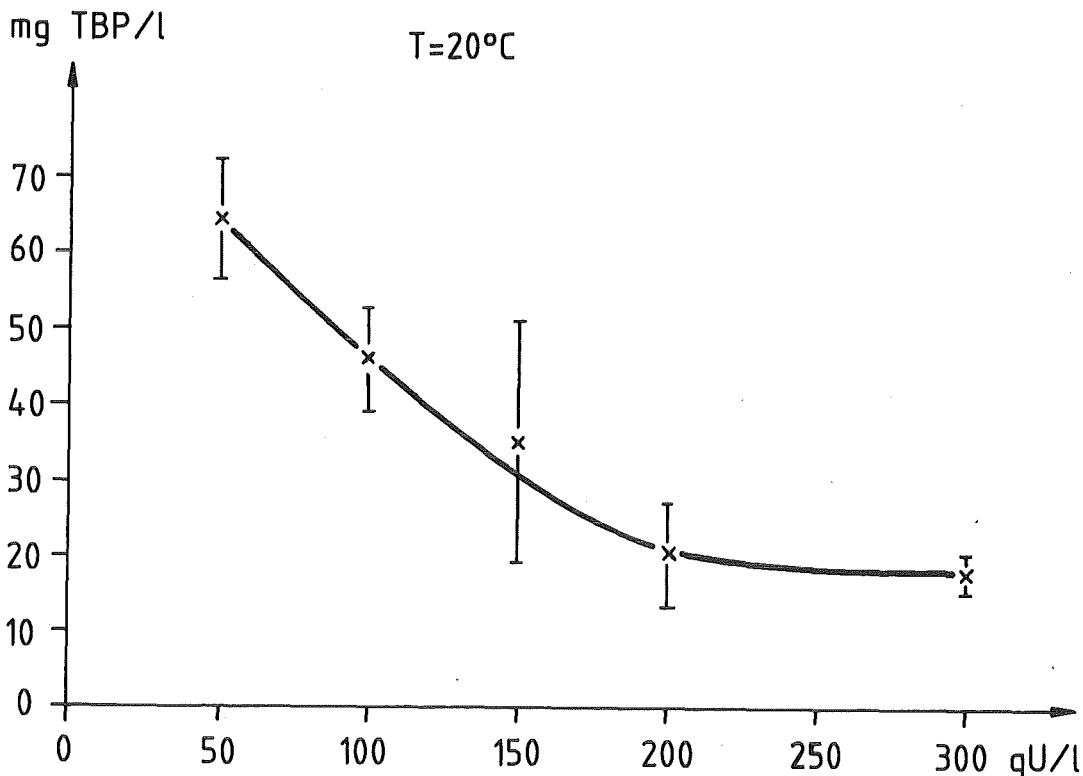


Abb.8: TBP-Löslichkeit in 3 M HNO_3 in Abhängigkeit von der Urankonzentration.

Danach liegt die TBP-Löslichkeit bei einer Uran-Konzentration von 70 g/l bei ≈ 60 mg/l. Wir hatten nun bei den Versuchen, bei denen wir TBP-gesättigte Feed-Lösungen einsetzten, den Verdampfersumpf mit Wasser, das ≈ 300 mg/l TBP enthielt, wieder auf die Ausgangskonzentration verdünnt. Damit müßte die Löslichkeit überschritten worden sein, so daß auch hier ein TBP-Entrainment von $\approx 0,25\%$ vorgelegen haben sollte.

Die Versuche, bei denen wir organisches Entrainment zusetzten, führten zu einem TBP-Entrainmentanteil von $\approx 0,85\%$.

Das System ist offenbar in der Lage, auch TBP-Konzentrationen, die über der Löslichkeit liegen, destillativ zu entfernen. Die Grenzkonzentration, die in einem HDBP-freien System ohne Bildung einer schweren Phase durchgesetzt werden kann liegt bei einem TBP-Entrainmentanteil zwischen $0,25\%$ und $0,85\%$.

Neben dem Eintrag von Entrainment ist auch die Dibutylphosphatkonzentration im Verdampfersumpf für das Auftreten schwerer organischer Phasen von Bedeutung. Dies zeigten unsere Experimente mit dem synthetisch hergestellten $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2$ TBP-Komplex, den wir im Verdampfer vorlegten. Solange lediglich der reine Uran-TBP-Komplex existierte, war er unter den gegebenen Bedingungen nicht stabil, da sein TBP-Anteil ebenfalls destillativ ausgetragen wurde. Gleichzeitig wandelte sich diese schwere Phase jedoch mit der Zeit durch HDBP-Einbau zu einem Gemisch aus dem Uran-TBP- und dem Uran-HDBP-Komplex oder zu einem entsprechenden Mischkomplex um. Dieses schien dann bei einem molaren TBP:HDBP-Verhältnis von $\approx 1:1$ unter Verdampferbedingungen relativ stabil zu sein.

Daß das Vorliegen von HDBP auch unter anderen Versuchsbedingungen die Bildung einer schweren Phase begünstigen könnte, zeigten die Experimente mit TBP-gesättigten Lösungen. Dort fanden wir nach Ende des zweiten Versuchszyklus, bei dem dem Feed auch HDBP zugesetzt worden war ($\approx 25 - 30$ mg/l), Spuren solcher Komplexe im Verdampfersumpf vor.

Das thermochemische Verhalten der Verdampferrückstände entsprach im wesentlichen dem des $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2$ TBP-Komplexes, den wir zuvor untersucht hatten. Wir fanden bei diesem Komplex 2 Zersetzungsschritte, einen exothermen mit einer Peakmaximumtemperatur von $\approx 225^\circ$ C und einen endothermen mit einer solchen von $\approx 280^\circ$ C. Die jeweilige Onset-Temperatur lag bei $\approx 200^\circ$ C bzw. $\approx 275^\circ$ C.

Bei dem exothermen Schritt, der in diesem Zusammenhang von Interesse ist, dürfte es sich im Falle des TBP-Komplexes um den oxidativen Abbau von 2 Butylgruppen unter Mitwirkung der vorhandenen Nitrationen handeln. Bei den Verdampferrückständen ist der Uran-TBP-Komplex partiell in den Uran-DBP-Komplex übergegangen. Der Nitrat- und Butylgruppenanteil wurde dadurch verringert, so daß die Enthalpie der exothermen Zersetzungsreaktion bei den Rückständen deutlich niedriger liegt als im reinen Komplex.

Die Betrachtung dieser thermoanalytischen Meßergebnisse zeigt jedoch, daß Verdampferrückstände, wie sie unter unseren Versuchsbedingungen auftraten, unter den Randbedingungen des Purex-Prozesses keiner unkontrollierten thermischen Zersetzung unterliegen sollten.

LITERATUR

- /1/ J. van Geel, C. Joseph, E. Detilleux, W. Heinz, J. Centeno,
B. Gustafsson
Proceedings Intern. Solv. Extr. Conf., paper 200
The Hague 1971

- /2/ P. Faugeras, X. Talmont
11th Int. Conf. Coord. Chem., Jerusalem 1968

- /3/ C. Breschet, P. Miquel
Proceedings Intern. Solv. Extr. Conf., paper 195
The Hague 1971

- /4/ J.T. Colver
DP - 25 (1953)

- /5/ J.J. Shefcik
HW - 40556 (1955)

- /6/ J.M. McKibben
DPSPU - 76 - 11 - 1

- /7/ H.D. Harmon et al.
DP - 1418 (1976)

- /8/ G.S. Nichols
DP - 526 (1960)

- /9/ G.S. Nichols, E.S. Ochipinti
DP - 82 (1954)

- /10/ W.C. Perkins et al.
DP - 1449 (1977)

- /11/ R. Becker, L. Stieglitz, R. Will, U. Zintel
unveröffentlichter Bericht (1984)

/12/ L. Stieglitz, R. Becker, H. Bautz, A. Wünschel
KfK-2613 (1978)

/13/ T. Ozawa
J. of Therm. Anal. 2 (1970), 301-324

/14/ ASTM E 698-79

/15/ J. Harris
Thermochim. Acta 14 (1976), 183-199