



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 216 101

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 18 03 81
(21) (PV 1959-81)

(11) (B 1)

(51) Int. Cl.³
B 01 D 11/00

(40) Zveřejněno 15 09 81
(45) Vydáno 15 08 84

(75)

Autor vynálezu

RAIS JIŘÍ ing. CSc.,
KADLECOVÁ LIBĚNA, PRAHA

(54)

Způsob extrakční izolace trojmocných lanthanidů a aktinidů z vodných roztoků

Způsob extrakční izolace trojmocných lanthanidů a aktinidů z vodných roztoků za přítomnosti metalodikarbolidů. Vynález se týká chemicko-technologické problematiky zpracování kyselých odpadních roztoků procesu Purex s cílem izolace společné frakce lanthanidů a aktinidů z těchto roztoků. Tohoto cíle se dosahuje tím, že uvedené elementy jsou extrahovány rozpouštědlem, ve kterém jsou rozpuštěna dvě extrakční činidla a to dvoudonorové fosfororganické činidlo obsahující dvě funkční skupiny $P=O$ nebo jednu skupinu $P=O$ a jednu skupinu $C=O$ a metalodikarbolid. Výhodou vynálezu je možnost dosáhnout dostatečně vysokých rozdělovacích poměrů trojmocných lanthanidů a aktinidů z odpadních roztoků Purex bez jakékoliv jejich předběžné úpravy, velmi nízké ztráty činidel do vodné fáze a možnost selektivní reextrakce kationtů z organické fáze.

Vynález se týká extrakčního způsobu izolace trojmocných lanthanidů a aktinidů z vodných roztoků a to zejména z kyselých vysoce aktivních odpadních roztoků procesu Purex.

Separace lanthanidů a aktinidů z kyselých vodných roztoků a to zejména z roztoků vysoceaktivních odpadů po přepracování jaderného paliva je dosud nevyřešený problém. Oddělení izotopů americia a curia z aktivních odpadů představuje však významný přínos z hlediska dlouhodobé ochrany životního prostředí a proto je zejména v posledních letech výzkum separačních metod velmi intenzivní.

Podle dřívějších způsobů jsou původně kyselé odpadní roztoky zbavovány kyselostí de-nitrací, nebo neutralizací a frakce trojmocných prvků se extrahuje z prostředí 0,1-0,5M HNO_3 , popřípadě za přídavku vysokých koncentrací vysolovadel do vodné fáze, do organického rozpouštědla obsahujícího např. di(2-ethylhexyl) fosforečnou kyselinu, tributylfosfát nebo organický amin. Vzhledem k nevýhodám těchto procesů, k nimž patří zejména nutnost deacidifikace výchozího roztoku s nutností řešit problémy s vypadnutím hydrolyzovatelných komponent a podstatné zvýšení obsahu iontů Li^+ , Na^+ , nebo Al^{3+} v rafinátu, byly hledány jiné způsoby izolace trojmocných elementů.

Jako zvláště výhodné se ukázaly postupy používající k extrakci trojmocných aktinidů a lanthanidů dvoudonorová fosfororganická činidla obsahující dvě funkční skupiny P=O nebo jednu skupinu P=O a jednu skupinu C=O . Při použití těchto činidel je možno extrahovat uvedené elementy přímo ze silně kyselých roztoků a odpadají tedy nevýhody uvedené v předchozím odstavci. Pro extrakci se nejčastěji používá dihexyl [(diethylkarbamoyl)methyl]fosfonát a dibutyl [(diethylkarbamoyl)methyl]fosfonát (dále označovány jako DHDECOMP a DBDECOMP), viz například L. D. Mc Isaac a spoluautoři, Report ICP 1180, květen 1979; J. D. Navratil a G. H. Thompson, Nuclear Technology 43, 136 (1979); N. C. Schroeder a spoluautoři, J. inorg. nucl. Chem. 42, 1029, (1980), UK patent 1552 956, říjen 1979; Příklady použití činidel se dvěma funkčními skupinami P=O jsou obsaženy např. v práci M. K. Chmutova a spoluautoři, J. inorg. nucl. Chem. 42, 897 (1980) a A. M. Rozen a spoluautoři, autorské osvědčení SSSR 601971, září 1979. Dosud navržené postupy používají k extrakci trojmocných elementů roztoků výše uvedených činidel v nepolárním rozpouštědle, např. chloridu uhlíčitým, chloroformu, diizopropylbenzenu a podobně, bez přídavku jakýchkoliv dalších činidel k organické fázi. Hlavní nevýhody všech výše uvedených postupů s použitím dvoudonorových činidel mohou být shrnuty do následujících bodů:

- poměrně vysoké ztráty činidel do rafinátu, které vedly k náhradě činidla DBDECOMP hydrofobnějším DHDECOMP avšak i u tohoto činidla je rozpustnost v 3M HNO_3 blízká 0,2 g/l
- nutnost používat koncentrované roztoky činidla v organickém ředidle (běžně se používají roztoky 30 % činidla v ředidle typu chlorid uhlíčitý)
- vzestup rozdělovacího poměru s rostoucí kyselostí vodní fáze a s tím spojená nutnost reextrakce trojmocných elementů do vodné fáze s nízkou kyselostí. Při nízkých kyselostech vodné fáze se však trojmocné elementy extrahují jinými organofosforečnými sloučeninami, které mohou být v původním preparátu obsaženy jako nečistoty nebo mohou vzniknout radiolýzou extrahentu, takže reextrakce může být ztížena nebo znemožněna
- proces v zásadě neumožňuje selektivní reextrakci frakce trojmocných lanthanidů odděleně od frakce trojmocných aktinidů komplexotvornými činidly obsaženými ve vodné fázi jak je to běž-

né u jiných separačních procesů nepoužívajících dvoudonorová činidla, například u procesu Talspeak. Běžná komplexotvorná činidla jsou účinná při nízkých kyselostech vodné fáze, za těchto podmínek však dochází k reextrakci obou frakcí, takže dělení jedné frakce od druhé není možné.

Při izolaci jednomocných a dvoumocných elementů přímo z kyselých odpadních roztoků po zpracování ozářeného jaderného paliva metodou Purex byly navrženy postupy využívající jako extrakčního činidla roztoky metalodikarbolidů v organickém rozpouštědle, například M. Kyrš, S. Heřmánek, J. Rais a J. Plešek: čs. autorské osvědčení č. 182 913, červenec 1980, případně za přítomnosti organických sloučenin obsahujících skupiny C-O-C, například J. Rais, M. Kyrš a S. Heřmánek, čs. autorské osvědčení č. 153 933, červen 1974. Tyto postupy mají však nevýhodu v tom, že extrakce trojmocných elementů je poměrně málo účinná a pro dosažení dostatečně vysokých rozdělovacích poměrů je nutno původní roztok vysoceaktivních produktů o kyselosti 3 moly/l HNO_3 šestkrát zředit nebo denitrovat na kyselost 0,5/l HNO_3 . Další nevýhodou je to, že navržené procesy nejsou dostatečně selektivní, takže při izolaci trojmocných elementů dochází současně k extrakci dalších elementů jako například cesia, rubidia, stroncia a barya, z nichž zejména cesium a rubidium se z organické fáze po extrakci obtížně vymývají. Tím jsou tyto procesy s použitím metalodikarbolidů pro extrakci trojmocných elementů omezeny na případ, kdy z původního vysoceaktivního roztoku byly předběžně odstraněny výše uvedené rušící elementy, což však je v praxi pouze vzácný případ.

Nevýhody uvedených procesů jsou odstraněny postupem podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se k extrakci trojmocných lanthanidů a aktinidů používá jako účinné extrakční činidlo směs dvoudonorového fosfororganického činidla obsahujícího dvě funkční skupiny P=O nebo jednu skupinu P=O a jednu skupinu C=O, s výhodou dihexyl[(diethylkarbamoyl)methyl]fosfonátu nebo dibutyl[(diethylkarbamoyl)methyl]fosfonátu, s metalodikarbolidem obecného vzorce $\text{C}_4\text{B}_{18}\text{H}_{22-y}\text{X}_y\text{Me}^{\text{III}}(-)$, kde X je halogen, y je rovno 0 až 8 a Me je trojmocný kov ze skupiny Fe, Co, Ni, s výhodou kobalt, v organickém rozpouštědle.

Při postupu podle vynálezu se tedy trojmocné lanthanidy a aktinidy extrahují do organického rozpouštědla obsahujícího současně dvoudonorové neutrální fosfororganické činidlo vytvářející s kationtem trojmocného kovu kladně nabitý komplex a hydrofobní anion metalodikarbolidu, který zajišťuje elektroneutralitu organické fáze. Charakteristiky extrakce jsou zcela odlišné od případu extrakce samotným dvoudonorovým fosfororganickým činidlem i samotným metalodikarbolidem, z čehož vyplývají dále uvedené výhody navrženého postupu. Od extrakce samotným dvoudonorovým činidlem se proces odlišuje tím, že závislosti rozdělovacího poměru na kyselosti jsou právě obrácené, to jest se vzrůstající kyselostí extrakce klesá, čehož je možno využít pro reextrakci trojmocných elementů z organické fáze zvýšením koncentrace kyseliny ve vodné fázi. Rovněž je možno použít komplexotvorných látek pro selektivní reextrakci trojmocných aktinidů z organické fáze, protože při nízkých kyselostech je extrakce obecně vysoká a nezakomplexované kationty tedy zůstávají v organické fázi. Od extrakce samotným metalodikarbolidem se proces zejména odlišuje tím, že nedochází k přednostní extrakci iontů cesia a rubidia, čímž se v příznivém smyslu podstatně zvyšuje selektivita procesu a dále tím, že se

podstatně sníží ztráty činidla (metalodikarbolidu) od odcházející vodní fáze. Dalšími výhodami navrženého procesu je ta okolnost, že extrakce samotnými činidly, tj. metalodikarbolidy a dvoudonorovými činidly, zejména DBDECMP a DHDECMP, byla detailně studována již dříve, takže jejich vlastnosti jsou dostatečně známy.

Proces může být s výhodou použit pro extrakční získání skupiny prvků vzácných zemin extrakčním způsobem a to zejména pro zpracování kyselých výluhů v minerálních kyselinách.

Reextrakci je možno provést jednoduše zvýšením koncentrace kyseliny ve vodné fázi, čímž dochází ke snížení rozdělovacího poměru a přechodu kationtů trojmocných prvků do vodné fáze nebo použitím komplexotvorných látek ve vodné fázi, např. 0,1–0,25 molů/l sodné soli kyseliny diethylentriaminpentaoctové ve vodném roztoku 1M kyseliny mléčné, 1M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ a podobně. Pokud se k reextrakci používá roztoků o podstatně odlišné kyselosti než byla kyselost vodné fáze při extrakci, je vhodné před reextrakci organickou fází promýt například destilovanou vodou bez ztráty uvažovaných komponent do vodné fáze.

Podstata vynálezu je objasněna následujícími příklady.

Příklad 1

Z vodné fáze obsahující 3 moly HNO_3 /l bylo extrahováno mikromnožství Eu(III) a Am(III) organickým rozpouštědlem obsahujícím 0,04 moly $\text{H}^+[(\text{C}_2\text{B}_9\text{Cl}_3)_2\text{Co}^-]$ /l a 0,06 molu DBDECMP/l ve směsi 60 % objemových nitrobenzenu a 40 % tetrachlormethanu. Rozdělovací poměr, definovaný jako poměr koncentrací v organické a vodné fázi, byl po ustavení rovnováhy roven pro europium 32 a pro americium 39, zatímco při použití pouze samotného DBDECMP byl rozdělovací poměr pro europium pouze 0,15 a při použití samotného $\text{H}^+[(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_8\text{Cl}_3)_2\text{Co}^-]$ o stejné koncentraci jako na začátku příkladu byl rozdělovací poměr europia jen 0,0006. Rozdělovací poměr cesia směsí extrahentů za podmínek udaných v začátku příkladu byl 0,06, zatímco při použití samotného $\text{H}^+[(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_8\text{Cl}_3)_2\text{Co}^-]$ o stejné koncentraci byl 6.

Příklad 2

Postupovalo se jako v příkladě 1, s tím rozdílem, že místo $\text{H}^+[(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_8\text{Cl}_3)_2\text{Co}^-]$ byl použit $\text{H}^+[(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_8\text{Br}_3)_2\text{Co}^-]$ o stejné molární koncentraci jako v příkladu 1 a kyselost vodné fáze byla 8 molů HNO_3 /l. Rozdělovací poměr za těchto podmínek vhodných pro reextrakci byl 0,54 jak pro europium, tak i pro americium.

Příklad 3

Z vodné fáze obsahující 3 moly HNO_3 /l bylo extrahováno mikromnožství europia organickým rozpouštědlem obsahujícím 0,04 moly $\text{H}^+[(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}\text{Cl})_2\text{Co}^-]$ /l a 0,06 molu DHDECMP/l v nitrobenzenu. Rozdělovací poměr europia po dosažení rovnováhy byl vyšší než 10. Při následující reextrakci vodným roztokem 0,2M sodné soli kyseliny diethylentriapentaoctové a 1M kyseliny mléčné bylo dosaženo rozdělovacího poměru nižšího než 0,1.

Příklad 4

Z vodné fáze obsahující 3 moly HNO_3 /l bylo extrahováno mikromnožství europia organickým rozpouštědlem obsahujícím 0,04 moly $\text{H}^+[(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_8\text{Cl}_3)_2\text{Co}^-]$ /l a 0,06 molu DBDECMP/l v 1,2-

-dichlorethanu nebo v chloroformu. Rozdělovací poměr europia byl v případě použití 1,2-dichlorethanu 25,5 a v případě chloroformu 9,05.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob extrakční izolace trojmocných lanthanidů a aktinidů z vodných roztoků, vyznačený tím, že se elementy extrahují směsí dvoudonorového fosfororganického činidla obsahující dvě funkční skupiny P=O nebo jednu skupinu P=O a jednu skupinu C=O, s výhodou dihexyl[(diethylkarbamoyl)methyl]fosfonátu, nebo dibutyl[(diethylkarbamoyl)methyl]fosfonátu, s metalodikarbonylidy obecného vzorce $C_4B_{18}H_{22-y} X_y Me^{III}(-)$, kde X je halogen, y je rovno 0 až 8 a Me je trojmocný kov ze skupiny Fe, Co, Ni, s výhodou kobalt, v organickém rozpouštědle.