ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA
(19)

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

215493
(11) (B1)

(51) Int. Cl.[3]
C 01 G 57/00
C 01 F 17/00

(22) Přihlášeno 27 02 81
(21) (PV 1425-81)

(40) Zveřejněno 30 10 81

(45) Vydáno 01 01 85

(75)
Autor vynálezu RAIS JIŘÍ ing. CSc., PETRŽÍLOVÁ HANA ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob extrakční izolace trojmocných lanthanidů a aktinidů z vodných roztoků

Způsob extrakční izolace trojmocných lanthanidů a aktinidů z vodných roztoků za přítomnosti heteropolykyselin. Vynález se týká chemicko-technologické problematiky zpracování odpadních roztoků procesu Purex s cílem izolace společné frakce trojmocných lanthanidů a aktinidů z těchto roztoků bez jakékoliv předběžné úpravy roztoků. Tohoto cíle je dosaženo extrakcí organickým rozpouštědlem, ve kterém jsou rozpuštěna dvě extrakční činidla: dvoudonorové fosfororganické činidlo, obsahující dvě funkční skupiny P=O nebo jednu skupinu P=O a jednu skupinu C=O, a heteropolykyselina, například kyselina molybdátofosforečná. Výhodou vynálezu je okolnost, že rozdělovací poměry činidel ve směsi jsou podstatně vyšší než činidel samotných, možnost selektivně reextrahovat frakci trojmocných aktinidů komplexotvornými činidly a možnost reextrakce prostým zvýšením kyselosti vodné fáze. Vynálezu je možno použít při projekci i provozu zařízení na zpracování vysoceaktivních odpadních roztoků procesu Purex i v jiných oblastech separačních metod.

Vynález se týká extrakčního oddělení frakce trojmocných lanthanidů a aktinidů z vodných roztoků, a to zejména z vysoceaktivních odpadních roztoků procesu Purex.

Heteropolykyseliny byly navrženy jako extrakční činidlo pro získání cesia z vodných roztoků o kyselosti 0,2–2 moly minerální kyseliny podle článku J. Raise, S. Podešvy a M. Kyrše, Anal. Chim. Acta **36,** 90 (1966). Nevýhodou tohoto procesu je, že není použitelný pro izolaci makromnožství cesia, protože při koncentracích cesia vyšších než 10^{-4} molu/l vypadává sraženina molybdátofosforečnanu cesného nebo silikowolframátu cesného, které nejsou rozpustné ani ve vodné ani v organické fázi. Heteropolykyseliny byly použity pro extrakční izolaci rádia za přítomnosti polyethylenglykolů, viz například čs. autorské osvědčení 180850. Nevýhody extrakčních procesů s heteropolykyselinami jsou následující. Vzhledem k poměrně nízké hydrofobnosti aniontů heteropolykyselin přechází část činidla do vodné fáze, což ztěžuje použití těchto činidel v kontinuálním procesu. Jak již bylo řečeno, při vyšších koncentracích extrahované komponenty dochází k vylučování pevné fáze, což v některých případech i znemožňuje použití těchto látek. Navržené procesy nejsou vhodné pro získávání trojmocných elementů z vodných roztoků, protože při vyšších kyselostech jsou rozdělovací poměry těchto elementů příliš nízké, při nízkých kyselostech pak dochází k přednostní extrakci kationtů těžkých alkalických kovů a alkalických zemin, takže proces není dostatečně selektivní.

Pro extrakci trojmocných elementů byla v posledních letech ve světě použita dvoudonorová fosfororganická činidla, obsahující dvě funkční skupiny P=O nebo jednu skupinu P=O a jednu skupinu C=O, například dihexyl[(diethylkarbamoyl)methyl]fosfonát a dibutyl[(diethylkarbamoyl)methyl]fosfonát, například podle postupu uvedeného W. W. Schulzem a L. D. McIsaacem v reportu ARH-SA-217, 1975. Při těchto navržených postupech se extrakční činidlo rozpustí v některém nepolárním ředidle, například v chloridu uhličitém, a společná frakce trojmocných lanthanidů a aktinidů se extrahuje z kyseliny dusičné o kyselosti vyšší než 2 moly/l do organické fáze. Následující reextrakce se provádí zředěným roztokem kyseliny dusičné o koncentraci nižší než 0,2 molu/l. Hlavními nevýhodami těchto procesů s dvoudonorovými fosfororganickými činidly jsou poměrně vysoké ztráty těchto činidel do odcházející vodné fáze, nutnost používat vysokých koncentrací činidla pro dosažení dostatečně vysokých rozdělovacích poměrů trojmocných elementů a nemožnost separace frakce aktinidů od frakce lanthanidů běžně známými postupy s použitím komplexotvorných látek (pro použití většiny komplexotvorných látek je nezbytné použít roztok o nízké kyselosti, za takových podmínek se však z organického roztoku dvoudonorových fosfororganických činidel reextrahují jak aktinidy, tak i lanthanidy, takže jejich separace není možná). Další nevýhodou je ta okolnost, že reextrakce do roztoků o nízké kyselosti může být ztížena přítomností některých nečistot přítomných v preparátech dvoudonorových činidel nebo z nich vzniklých radiolytickým rozkladem v provozních podmínkách.

Nevýhody uvedených dosud používaných procesů jsou odstraněny postupem podle vynálezu, při kterém se společná frakce lanthanidů a aktinidů extrahuje směsí neutrálního dvoudonorového fosfororganického činidla obsahujícího dvě funkční skupiny P=O nebo jednu skupinu P=O a jednu skupinu C=O, s výhodou směsi dihexyl[(diethylkarbamoyl)methyl]fosfonátu a dibutyl[(diethylkarbamoyl)methyl]fosfonátu, s heteropolykyselinou, s výhodou kyselinou molybdátofosforečnou nebo wolframátokřemičitou, v organickém rozpouštědle, přičemž se pro zpětnou reextrakci z organické fáze použije buď roztok minerální kyseliny o koncentraci vyšší než 1 mol/l, nebo vodný roztok komplexotvorných látek schopných vázat uvedené elementy nebo roztok obsahující kationty schopné vytěsňovat uvedené elementy z organické fáze.

Výhodami procesu je zejména možnost dosáhnout vysokých rozdělovacích poměrů trojmocných aktinidů a lanthanidů z vodného prostředí o kyselosti vyšší než 2 moly/l a podstatného omezení ztrát činidel, a to jak neutrálního dvoudonorového, tak i heteropolykyseliny, do odcházející vodné fáze. Na rozdíl od extrakce samotným dvoudonorovým činidlem se podle postupu navrženého v tomto vynálezu snižuje rozdělovací poměr s rostoucí aciditou vodné fáze, čehož je možno využít k reextrakci. Postupem podle vynálezu je rovněž umožněna selektivní reextrakce frakce aktinidů z organické fáze za podmínek nízké acidity fáze vodné a přítomnosti komplexotvorných látek schopných selektivně vázat trojmocné aktinidy, jako například kyseliny diethylentriaminpentaoctové.

Postup podle vynálezu je ilustrován následujícími příklady.

Příklad 1

Z vodného roztoku obsahujícího 3 moly HNO_3/l bylo extrahováno mikromnožství europia (III) a americia (III) organickým roztokem obsahujícím 8 g kyseliny molybdátofosforečné/l a 0,02 molu dibutyl[(diethylkarbamoyl)methyl]fosfonátu/l ve směsi 80 % objemových nitrobenzenu a 20 % bromoformu. Rozdělovací poměry uvedených elementů byly $D_{Eu} = 10{,}2$ a $D_{Am} = 9{,}8$. Při následující reextrakci do vodné fáze obsahující 6 molů HNO_3/l byly rozdělovací poměry $D_{Eu} = 0{,}16$ a $D_{Am} = 0{,}14$.

Příklad 2

Z vodného roztoku obsahujícího 3 moly HNO_3/l bylo extrahováno mikromnožství europia organickým roztokem obsahujícím 40 g kyseliny wolframátokřemičité/l a 0,1 molu dihexyl[(diethylkarba-

moyl)methyl]fosfonátu/l v o-nitrotoluenu. Bylo dosaženo rozdělovacího poměru D_{Eu} = 85. Při následující reextrakci roztokem obsahujícím 7 molů HNO_3/l byl rozdělovací poměr D_{Eu} = 2,7, při reextrakci roztokem obsahujícím 0,9 molu kyseliny mléčné/l a 0,181 molu sodné soli kyseliny diethylentriaminpentaoctové/l byl rozdělovací poměr D_{Eu} = 0,07 a při reextrakci roztokem obsahujícím 1 mol $(NH_4)_2CO_3$/l byl rozdělovací poměr europia D_{Eu} = 0,005.

Příklad 3

Z vodného roztoku obsahujícího 1 mol HNO_3/l bylo extrahováno mikromnožství europia organickým roztokem obsahujícím 8 g kyseliny molybdátofosforečné/l a 0,02 molu dibutyl[(diethylkarbamoyl)methyl]fosfonátu v 1,2-dichloretanu. Rozdělovací poměr europia byl D_{Eu} = 77, za jinak stejných podmínek, avšak při extrakci z vodného roztoku obsahujícího 3 moly HNO_3/l byl rozdělovací poměr europia D_{Eu} = 0,28.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob extrakční izolace trojmocných lanthanidů a aktinidů z vodných roztoků, vyznačený tím, že se elementy extrahují směsí dvoudonorového fosfororganického činidla, obsahujícího dvě funkční skupiny P=O nebo jednu skupinu P=O a jednu skupinu C=O, s výhodou směsí dihexyl[(diethylkarbamoyl)methyl]fosfonátu nebo dibutyl[(diethylkarbamoyl)methyl]fosfonátu, s heteropolykyselinou, s výhodou kyselinou molybdátofosforečnou nebo wolframátokřemičitou, v organickém rozpouštědle, přičemž se pro zpětnou reextrakci z organické fáze použije buď roztok minerální kyseliny o koncentraci vyšší než 1 mol/l, nebo vodný roztok komplexotvorných látek schopných vázat uvedené elementy nebo roztok, obsahující kationty schopné vytěsňovat uvedené elementy z organické fáze.