

KERNFORSCHUNGSZENTRUM

KARLSRUHE

März 1967

KFK 621
EUR 3690 d

Institut für Heiße Chemie

Oxidation von Plutonium(IV) zu Plutonium(VI) mittels Braunstein

H. Vogg



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M.B.H.
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

März 1967

KFK 621

EUR 3690 d

Institut für Heiße Chemie

Oxidation von Plutonium(IV) zu Plutonium(VI) mittels
Braunstein⁺

von

H. Vogg

Gesellschaft für Kernforschung m. b. H. Karlsruhe

⁺) Diese Arbeit wurde im Rahmen der Assoziation zwischen der EUROPÄISCHEN ATOMGEMEINSCHAFT und der GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H. KARLSRUHE auf dem Gebiet der schnellen Reaktoren durchgeführt.

Die Verwendung von Braunstein zur Isolierung einiger wichtiger Radionuklide wie Protactinium-233 oder Niob-95 (1-4), aber auch der Einsatz von Braunstein zur Vordekontamination von Kernbrennstofflösungen (5) noch vor der extraktiven Trennung von Brennstoff und Spaltprodukten beim Purex-, Redox- oder Thorexprozess ist bekannt. Bei der Kernbrennstoffaufarbeitung ist auch über technische Anwendungen (6-8) berichtet worden.

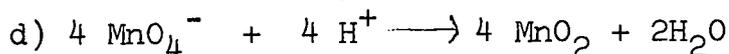
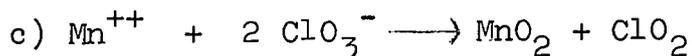
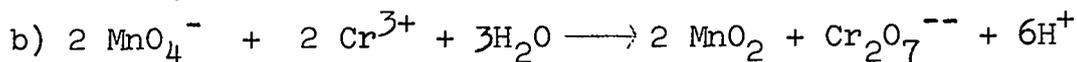
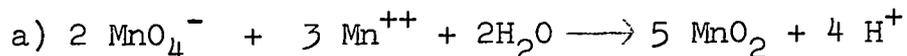
Über das Verhalten von Plutonium beim Kontakt mit Braunstein hatten D. Cveticanin und N. Cveticanin (5) festgestellt, daß es in der Oxidationszahl (+VI) als PuO_2^{++} ebensowenig an Braunstein adsorbiert wird wie UO_2^{++} , daß jedoch bei Verwendung von Plutonium (+IV) Verluste bis zu 50% und mehr auftreten.

In der vorliegenden Arbeit sollte deshalb untersucht werden, wie sich vor allem 4-wertiges Plutonium im Kontakt mit Braunstein verhält.

1.1. Herstellung von Braunstein

In den eingangs erwähnten Anwendungsbeispielen handelt es sich stets um Braunstein, der im sauren Medium hergestellt wurde, um bei den ebenfalls im sauren Milieu stattfindenden Trennreaktionen einer Auflösung bzw. Umwandlung des Braunsteins entsprechend entgegenzuwirken.

Solcher Braunstein kann nach verschiedenen Methoden wie folgt dargestellt werden:



Von diesen vier Reaktionsmöglichkeiten wurde die Reaktion d) für die eigenen Versuche herausgegriffen. Einerseits werden

bei dieser Reaktion keine Fremdionen eingebracht, andererseits verspricht diese Reaktion ein besonders stabiles Endprodukt, da entsprechend der Reaktionsgleichung in möglichst hoher Säure zur Bildung des Braunsteins gearbeitet werden soll.

Wie die ersten Versuche zeigten, verläuft die Reaktion, auch bei sehr hohen Säurekonzentrationen von z.B. 7 normal und einer Temperatur von 70 °C, nicht sehr schnell, so daß es erst nach Tagen gelingt, quantitativ alles Permanganat in Braunstein umzuwandeln. Trägt man jedoch, wie wir gefunden haben, Cr-Ni-Stahlspäne, die in Salpetersäure selbst völlig unlöslich sind, in das Reaktionsgemisch ein, so erfolgt innerhalb weniger Minuten eine quantitative Reduktion des Permanganats zu Braunstein. Beste Ergebnisse wurden erhalten bei Verwendung eines 20/75 Cr-Ni-Stahls; Röntgenfluoreszenzanalysen in der filtrierten Lösung nach beendeter Reaktion zeigen ein Ni/Cr-Verhältnis von 12, so daß Nickel als die reduzierende Komponente im Stahl betrachtet werden muß.

Durch Verwendung der Stahlspäne werden Fremdkomponenten in das System eingebracht und der eingangs erwähnte Vorteil der Substanzreinheit für die Reaktion d) wieder aufgegeben. Trotzdem haben wir diese Art der Braunsteinherstellung beibehalten, weil Nickel und Chrom leicht aus dem Braunstein herausgewaschen werden können und die technologischen Vorteile dieser Art der Herstellung sehr stark überwiegen. So gelingt beispielsweise die Präparation einer Braunsteinsäule in einfacher Weise dadurch, daß man auf eine mit Cr-Ni-Stahlspänen lose gefüllte, heizbare Säule Kaliumpermanganat in 5 normaler Salpetersäure aufträgt, die Temperatur auf 60 - 70 °C erhöht und so alles Permanganat in Braunstein sehr rasch quantitativ umwandelt. Der gebildete Braunstein haftet auf den Stahlspänen recht gut, so daß er auf der Säule nicht ausgespült wird, andererseits aber auch keine Verstopfung der Säule auftritt. In anderen Fällen der Braunsteinherstellung ist die Präparation einer Säule schwierig und langwierig, da nur bestimmte Korn-

größen den Betrieb einer Säule möglich machen. Die gefundene "Cr-Ni-Stahl-Methode" für die Braunsteinherstellung dürfte daher vor allem auch für eine fernbediente Säulenerstellung von einiger Bedeutung sein.

1.2. Identifizierung des gebildeten Braunsteins

Für Braunstein nach verschiedensten Herstellmethoden ist eine Vielzahl von Modifikationen bekannt, die vom α - MnO_2 über β , γ , δ , ϵ - MnO_2 bis hin zum η - MnO_2 reicht (9). Die Identifizierung ist häufig schwierig, da teilweise röntgenamorphe Präparate erhalten werden und eine Zuordnung von diffusen Linien recht ungenau ist. Der von Cveticanin (5) verwendete Braunstein, durch Reaktion zwischen Mn^{++} und MnO_4^- gewonnen, war aus einigen schwachen Röntgenlinien als γ - MnO_2 gedeutet worden.

Der von uns über Cr-Ni-Stahl gebildete Braunstein, bei 110 °C auf Gewichtskonstanz getrocknet, wurde ebenfalls röntgenografisch untersucht und dabei ein ebenfalls beinahe völlig röntgenamorphes Produkt gefunden. Durch Trocknen bei 200 ° ließen sich wenigstens zwei schwache Linien bei $d = 2,47$ und $d = 1,42$ erkennen. Kocht man über Cr-Ni-Stahl hergestellten Braunstein ca. 1 Stunde in 7 normaler Salpetersäure auf Rückfluß, so wird ein etwas linienreicheres Spektrum erhalten. In der nachfolgenden Tabelle 1 sind die d-Werte des von uns hergestellten Braunsteins mit denen von β -, γ - δ - MnO_2 einer neueren Arbeit von O.P. Bricker (10) gegenübergestellt. Zu beachten ist, daß die Intensitätsangaben nicht normiert sind, also zwischen den jeweiligen Produkten nicht verglichen werden dürfen.

Tabelle 1:

β -MnO ₂		γ -MnO ₂		δ -MnO ₂		MnO ₂ *		MnO ₂ **	
d	I	d	I	d	I	d	I	d	I
3,07	10	4,07	10	4,75	9	2,47	10	4,75	5
2,28	2	2,68	5	2,44	10	1,42	5	3,06	4
		2,45	9						
1,61	3	2,36	5	2,12	4			2,37	10
1,55	1	2,16	8	1,42	8			2,12	4
		1,66	6					1,60	10

* über Cr-Ni-Stahl hergestellt, bei 200 °C getrocknet

** über Cr-Ni-Stahl hergestellt, 1 Stunde in 7 n HNO₃ gekocht

Eine genaue Zuordnung ist auch für unser Produkt schwierig zu treffen, vor allem wenn man berücksichtigt, daß die Intensitätsangaben bei verschiedenen Autoren schwanken und z.B. bei γ -MnO₂ in einigen Arbeiten die Linie mit d = 1,66 als Hauptlinie auftritt. Man könnte vermuten, daß das nur thermisch behandelte Material zur δ -Gruppe der Braunsteine gehört und daß durch die Säurebehandlung ein Gemisch von γ - und δ -MnO₂ mit geringfügigem β -Anteil entstanden ist.

Wichtiger als eine genaue Modifikationsbestimmung ist die Frage, wie genau der von uns verwendete Braunstein stöchiometrisch zusammengesetzt ist. Nach einer von G. Gattow und H.G. Wendlandt (11) gegebenen Analysenmethode wurde der Sauerstoff- und Wassergehalt bestimmt und für das bei 110 ° getrocknete Produkt die Zusammensetzung MnO_{1,98}(H₂O)_{1,6} ermittelt. Dieses Ergebnis ist deshalb bemerkenswert, weil wir es demnach tatsächlich mit einem nahezu stöchiometrisch zusammengesetzten Braunstein zu tun haben. Über Veränderungen unseres Produktes bei höheren Temperaturen wird demnächst an

anderer Stelle berichtet werden.

2. Oxidation von Plutonium(IV) zu Plutonium(VI) mittels
Braunstein

10 ml einer Pu(IV)-Lösung (1 mg Pu/ml) wurden mit 10 mg (Tab. 2) bzw. 20 mg (Tab. 3) des über Stahl hergestellten und 24 Stunden bei 110 °C getrockneten Braunsteins in einer Schüttelapparatur 10 - 60 Minuten geschüttelt und nach Abtrennung des Braunsteins die Plutoniumwertigkeit in einem Cary-Spektralphotometer ermittelt (12).

Tabelle 2:

10 ml Pu⁴⁺ (1 mg Pu/ml) mit 10 mg Braunstein geschüttelt

Schüttelzeit min.	Pu-IV %	Pu-VI %
10	86,5	13,5
20	78	22
30	62,5	37,5
60	26	74

Tabelle 3:

10 ml Pu⁴⁺ (1 mg Pu/ml mit 20 mg Braunstein geschüttelt

Schüttelzeit min.	Pu-IV %	Pu-VI %
10	76	24
20	64	36
30	41	59
60	17,5	82,5

Wie das Ergebnis zeigt, findet durch den Braunstein eine Oxidation des Plutonium(IV) zu Plutonium(VI) statt, allerdings verläuft die Reaktion bei Zugabe nur kleiner Mengen Braunstein langsam. Um quantitativ in entsprechend kurzer Zeit zu oxidieren, muß die Braunsteinmenge erheblich gesteigert werden, was zwangsläufig zur Verwendung von Braunsteinsäulen führt.

In diesem Fall wurde unser Braunstein zwar über Cr-Ni-Stahl hergestellt, dann aber doch von den Spänen getrennt, um keinen evtl. überlagernden Einfluß der Stahlspäne auf die Oxidation zu erhalten. Der Braunstein wurde gewaschen, bei 110 °C getrocknet, zu Pellets verpreßt, gebrochen, gesiebt und schließlich eine Grobfraktion in eine Säule gefüllt, die dann auch sehr gute Laufeigenschaften zeigte. Der Inhalt der Säule betrug 3 ml, insgesamt wurden ca. 5 g Braunstein eingefüllt.

Auf diese Säule wurde 1 ml Plutonium(IV)-Lösung (10 mg/ml) in 2 normaler Salpetersäure gegeben, ca. 15 Minuten gewartet und dann mit 2 normaler Salpetersäure das Plutonium langsam eluiert. Die Endlösung betrug 10 ml entsprechend einer Plutonium-Konzentration von 1 mg Pu/ml.

Die beiden Abbildungen 1 und 2 zeigen das Spektrum des aufgetragenen Plutonium(IV) (in 10-facher Verdünnung) sowie das eluierte Plutonium.

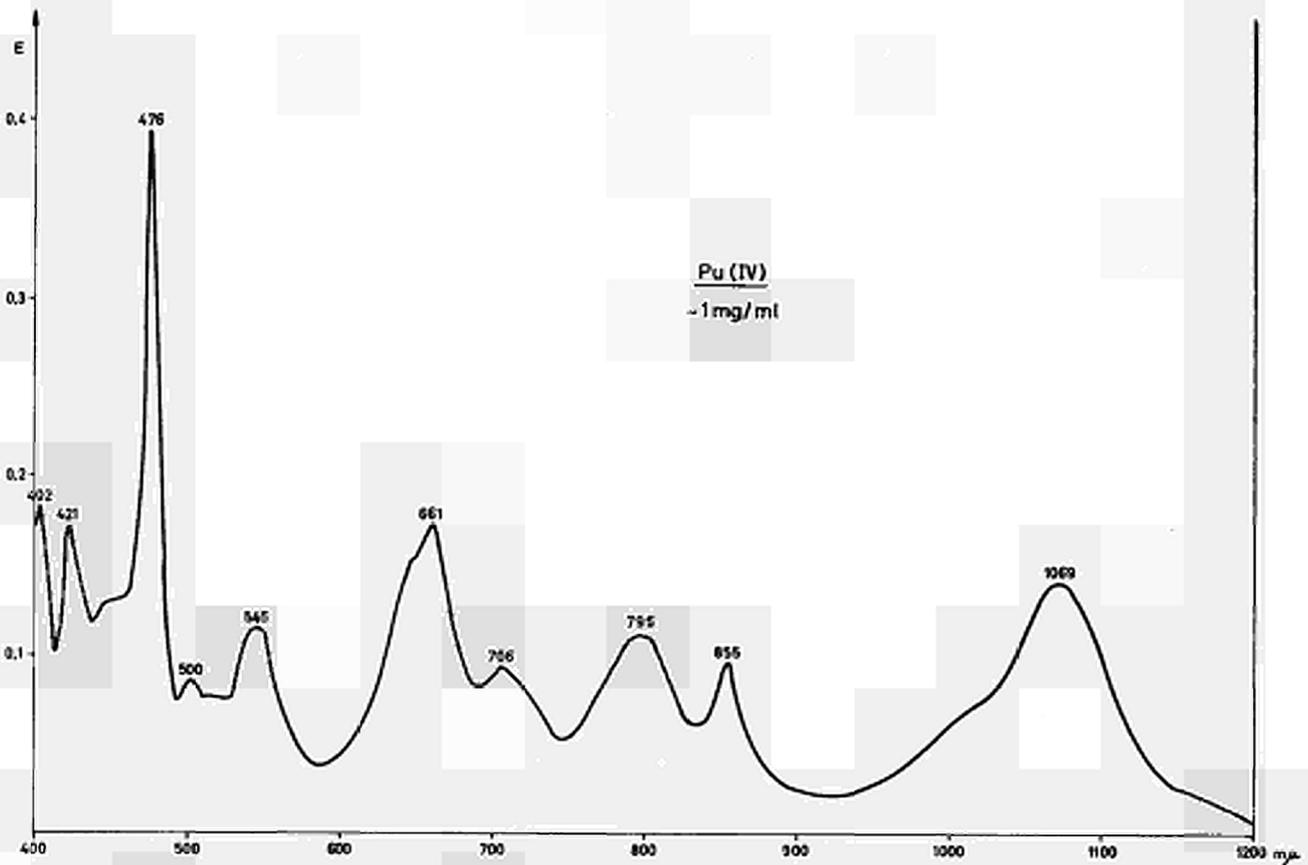


Abbildung 1: Spektrum der Pu-Ausgangslösung vor Auftrag auf die Säule

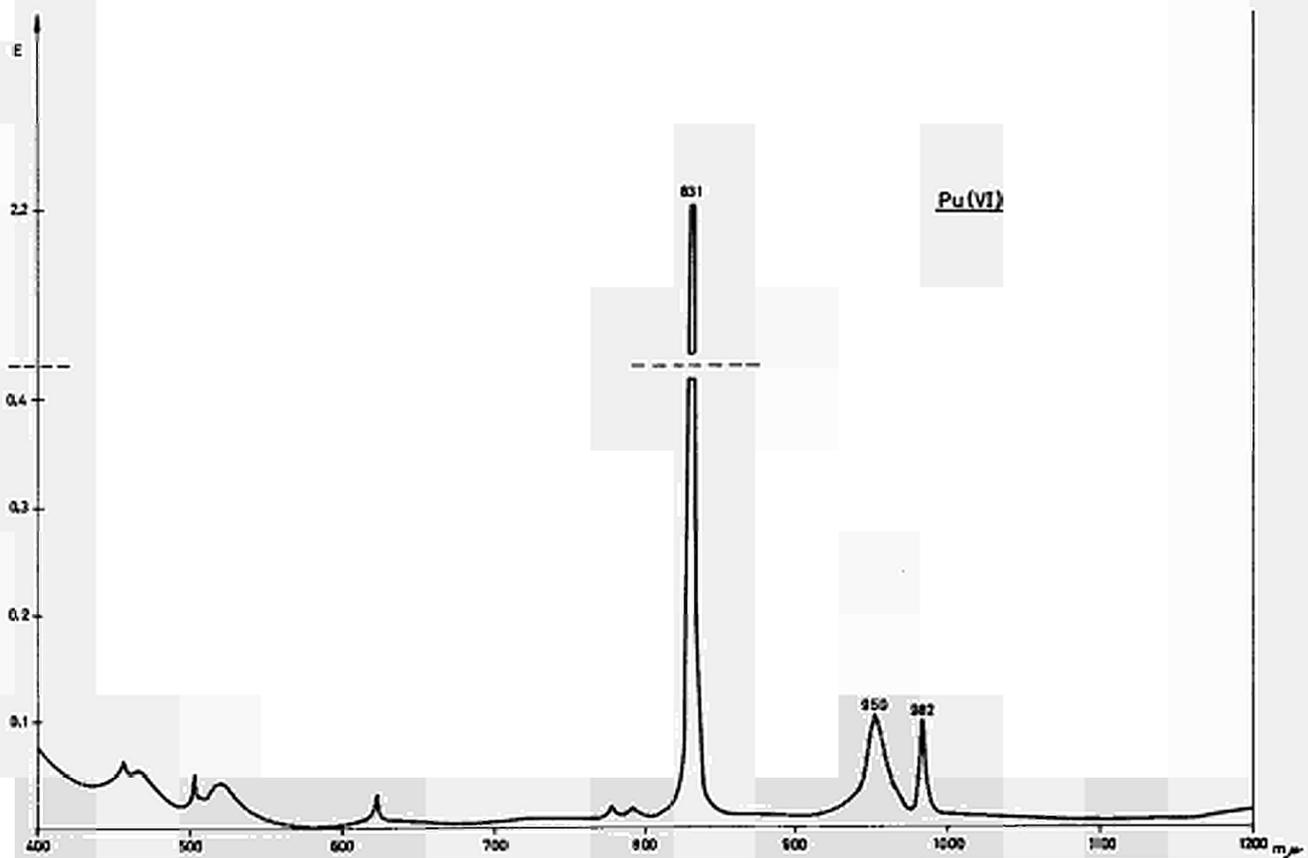


Abbildung 2: Spektrum des eluierten Plutoniums

Es hat quantitative Oxidation stattgefunden.

Anschließende Versuche, bei denen die Stahlspäne nicht abgetrennt wurden, ergaben völlig identische Ergebnisse, d.h. die Stahlspäne haben auf die Oxidation keinen Einfluß.

Wir untersuchten schließlich noch den Einfluß der Säurekonzentration auf eine evtl. Zurückhaltung des Plutoniums auf der Säule (Abb. 3). Durch Kontrolle mittels α -Zählung (es war Am-freies Plutonium verwendet worden) wurde festgestellt, daß tatsächlich bei niedrigen Säurekonzentrationen eine Plutoniumzurückhaltung auf der Säule festzustellen ist, die z.B. bei 1,0 normaler Säure bereits bis zu 10% betragen kann. Arbeitet man jedoch in 2 normaler Säure oder höherer Säurekonzentration und erhöht zudem die Temperatur der Säule auf 30 °C, so läßt sich sehr scharf das gesamte Plutonium eluieren.

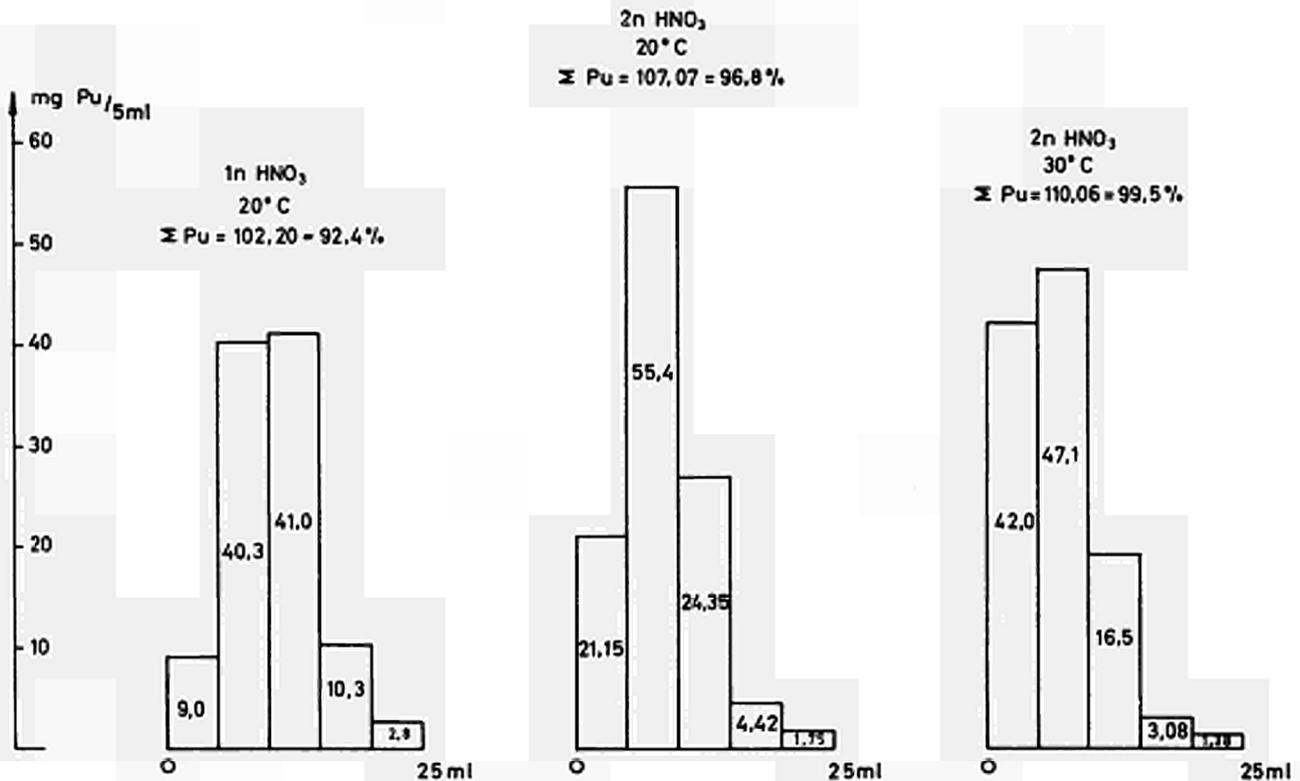


Abbildung 3: Eluierte Plutoniummenge in Abhängigkeit des Eluier Volumens

Zusammenfassung

Braunstein, auf saurem Wege aus Kaliumpermanganat bei 60 - 70 °C unter Zusatz von Cr-Ni-Stahlspänen hergestellt, vermag Plutonium(IV) in salpetersaurem Medium zu Plutonium(VI) zu oxidieren. Am günstigsten für eine vollständige Oxidation erweist sich eine Braunsteinsäule; quantitative Wiedergewinnung des Plutoniums von der Säule ist bei einer Mindestsalpetersäurekonzentration von 2 n sowie einer Mindesttemperatur von 30 °C gewährleistet.

Danken möchte ich Herrn Chemie-Ingenieur Härtel für die Sorgfalt und für seinen Eifer bei der Durchführung der Experimente, Herrn Dr. Ertel für die Röntgenuntersuchungen.

Literatur

- 1) A.G. Maddock, G.L. Miles The Separation of Protactinium
J.Chem.Soc. (1949) suppl.issue 2,
S. 253
- 2) L.I. Katzin, R.W. Stoughton A Manganese-Dioxide Procedure
for Isolation and Concentration
of Protactinium from Irradiated
Thorium Compounds
J.Inorg.Nucl.Chem. 1956,
Vol. 3, pp. 229-232
- 3) L.E. Glendenin, H. Gest Preparation of Niobium Tracer by
Coseparation with Manganese Dioxide
Nat.Nucl.Energy Series IV,9
Paper 254, pp. 1529-1531, (1951)
- 4) J.M. Siegel, W.P. Bigler,
D.N. Hume Improved Preparation of Carrier-
free Niobium Tracer with Manganese
Dioxide
Nat.Nucl. Energy Series IV,9
Paper 255, pp. 1532-1535 (1951)
- 5) D. Cvjeticanin, N. Cvjeti-
canin Separation of U and Pu from Zr, Nb,
Ru and Cs on a Column of Manganese
Dioxid
JENER Report No. 54 (1958)
- 6) H.G. Hicks, C.G. McCormack,
W.E. Roake Laboratory Demonstration of Redox
Feed Head-End Treatment; Ruthenium
Volatilization and MnO₂ Scavenging
HW-22076, July 1951
- 7) J.K. Davidson, J.H. Holmes,
J.F. La Bonte An Investigation of the KMnO₄-MnO₂
Head End Procedure for the Removal
of Ruthenium and Niobium-Zirconium
KAPL-795 (1955)

- 8) A.A. Kishbaugh
Semiworks Evaluation of the
Manganese Dioxide Head-End Step
in the Thorex-Process
DP-982 July 1965
- 9) O. Glemser, G. Gattow,
H. Meisiek
Darstellung und Eigenschaften
von Braunsteinen
Zeitschrift für anorg. u. allg.
Chemie 309 (1961), 1-36
- 10) O.P. Bricker
Some Stability Relations in the
System $Mn-O_2-H_2O$ at 25° and one
Atmosphere Total Pressure
American Mineralogist, 50 (1965)
1296-1354
- 11) G. Gattow, H.G. Wendlandt
Zur analytischen Untersuchung von
Braunsteinen
Zeitschrift für analyt. Chemie
174, (1960), 15 - 23
- 12) W. Ochsenfeld, H. Schmieder
Spektralphotometrische Bestimmung
der Plutoniumwertigkeiten in sal-
petersauren Lösungen
KFK-Report, in Vorbereitung.



CDNA03690DEC