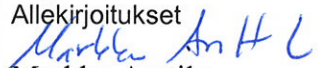




^{152}Eu - ja ^{241}Am -erotus metalliantimonaateilla laimeasta typpihaposta

Kirjoittajat Airi Paajanen ja Risto Harjula, Helsingin yliopisto, kemian laitos,
radiokemian laboratorio

Luottamuksellisuus Julkinen

Raportin nimi ¹⁵² Eu- ja ²⁴¹ Am-erotus metalliantimonaateilla laimeasta typpihaposta	
Asiakkaan nimi, yhteyshenkilö ja yhteystiedot Teollisuus- ja elinkeinoministeriö, Jaana Avolahti	Asiakkaan viite ad 13/2004KYT
Projektin nimi Suomalainen erotus- ja transmutaatiotekniikan tutkimus	Projektin numero/lyhytnimi 32750, TRANSMU 2009/KYT2010
Raportin laatija(t) Airi Paajanen ja Risto Harjula (HYRL)	Sivujen lukumäärä 17
Avainsanat kehittyneet erotusmenetelmät, lantanidien ja aktinidien erotus, metalliantimonaatit	Raportin numero VTT-R-01776-10
Tiivistelmä <p>Metalliantimonaatit (MeSb) ovat epäorgaanisia ioninvaihtimia, joiden ioninvaihto-ominaisuuksiin voidaan vaikuttaa muuttamalla niiden sisältämän metallin (Me) alkuaineluonnetta ja määrää (Me/Sb-suhde). Radiokemian laboratoriossa on aiemmin valmistettu suuri joukko erilaisia MeSb-yhdisteitä ja niitä on testattu ¹⁵²Eu- ja ²⁴¹Am-erotuksiin laimeista typpihappoliuoksista.</p> <p>Titaani- (TiSb), tina- (SnSb), mangaani- (MnSb), pii- (SiSb) ja volframi/piiantimonaateista (WSiSb) löytyi yhdisteitä, jotka ottivat erittäin hyvin sekä ¹⁵²Eu:a että ²⁴¹Am:a laimeasta typpihaposta. Me/Sb-suhde vaikutti metalliantimonaattien kykyyn ottaa ¹⁵²Eu:a ja ²⁴¹Am:a, mutta Me/Sb-suhteen muutoksilla ei saatu ¹⁵²Eu:a ja ²⁴¹Am:a erottumaan toisistaan. Tutkituista metalliantimonaateista ei löytynyt ioninvaihtinta, jolla suoraan voitaisiin erottaa ¹⁵²Eu:n ja ²⁴¹Am:n toisistaan.</p> <p>WSbSiO:n vaihtimen 57-9-C-pylväs poisti sekä ¹⁵²Eu:a että ²⁴¹Am:a tehokkaasti laimeasta typpihappoliuoksesta. Pylvästä ajettiin läpi 18000 BV liuosta ja dekontaminointitekijät olivat ¹⁵²Eu 30000 ja ²⁴¹Am 9600. Eluaatin virtausnopeus vaikutti erittäin paljon europiumin ja amerikummin erottumiseen. Nopealla eluoinnilla ¹⁵²Eu ja ²⁴¹Am saatiin jossain määrin erottumaan toisistaan 0,4 mol/l typpihapolla ja 2,0 mol/l orto-fosforihapolla.</p>	
Luottamuksellisuus	Julkinen
Espoo 15.4.2010 Allekirjoitukset    Markku Anttila projektipäällikkö Petri Kotiluoto tiimipäällikkö Timo Vanttola teknologiapäällikkö	
VTT:n yhteystiedot VTT, PL 1000, 02044 VTT	
Jakelu (asiakkaat ja VTT) TEM: Jaana Avolahti, Carrum: Heikki Leinonen, HYRL: Airi Paajanen, Risto Harjula	
<p style="text-align: center;"><i>VTT:n nimen käyttäminen mainonnassa tai tämän raportin osittainen julkaiseminen on sallittu vain VTT:ltä saadun kirjallisen luvan perusteella.</i></p>	

1. Johdanto

Sekametallioksidien adsorptio- ja ioninvaihto-ominaisuudet on tunnettu jo pitkään. Ioninvaihtimina ja adsorbentteina käytettävien sekametallioksidien joukko on laaja ja niiden joukosta voi löytyä selektiivisiä yhdisteitä tietyn alkuaineen tai alkuaineryhmän erotukseen. Viime vuosikymmeninä sekametallioksidien tutkimus on elpynyt uudelleen ja kohdentunut erityisesti radioaktiivisten jätevesien käsittelyyn. Helsingin yliopiston radiokemian laboratoriossa (HYRL) valmistettiin vuosien 1990–2000 aikana suuri joukko erilaisia sekametalliyhdisteitä ja tutkittiin niiden kykyä ottaa radionuklideja ydinvoimaloiden jätevesistä.^{1,2,3} Uusien ioninvaihtoon ja absorptioon soveltuvien sekametalliyhdisteiden kehitystyö jatkuu edelleen HYRL:ssä. Uusilla materiaaleilla pyritään erottamaan muun muassa harvinaisia maa-metalleja kaivosteollisuuden prosessijätteistä ja käytetyn ydinpolttoaineen transmutaationuklidien hydrometallurgisten prosessien jätevesistä.

Alustavissa kokeissa todettiin HYRL:ssä kehitetyistä sekametallioksideista löytyvän materiaaleja, jotka soveltuvat käytetyn ydinpolttoaineen jälleenkäsittelystä syntyvien hydrometallurgisten jätevesien käsittelyyn.⁴ Tässä työssä valittiin HYRL:n valmistamien sekametallioksidien joukosta erilaisia metalliantimonaatteja ja niiden valmistuksessa käytettyjä metallioksideja. Näiden joukosta pyritään löytämään tuote, joka soveltuu europiumin ja amerikumiumin suoraan erotukseen toisistaan typpihappoliuoksessa. Toisena vaihtoehtona tutkitaan europiumin ja amerikumiumin erottamista toisistaan selektiivisellä uutolla WSbSiO-ioninvaihtopylväästä. WSbSiO:n todettiin aiemmissa kokeissa ottavan tehokkaasti sekä europiumia että amerikumiumia laimeasta typpihappoliuoksesta.

2. Koejärjestelyt

HYRL:ssä valmistetuista metalliantimonaateista (MeSb), titaani- (TiSb), tina- (SnSb), mangaani- (MnSb) ja piiantimonaatti (SiSb) valittiin eri Me/Sb-suhteen (Me=metalli) omaavia tuotteita ja vertailuksi vastaava metallioksidi tai metallihydroksihappo. Lisäksi vertailussa on mukana viimevuotisessa tutkimuksessa olleet volframiantimonisilikaatit (WSbSiO) (taulukko 1).

Taulukko 1. Kokeissa käytetyt metalliantimonaattivalmisteet ja vastaavat metallihydroksihapot.

WSbSiO		TiSb		SnSb		MnSb		SbSi	Hapot
erä	Si/Sb	erä	Ti/Sb	erä	Sn/Sb	erä	Mn/Sb	Si/Sb	
SRW-B2	0,49	1	0,1	S50	0,25	OMS	0	1	Sb ₂ O ₆ ·4H ₂ O
SRW-N3	1,45	2	0,2	S63	2,00	PXIV	0,1		WO ₃ ·2H ₂ O
PP01	ei tietoa	3	0,5	S49	13,3	Jl	0,75		
57/9/C	1,52	4	5,0						
SRW-B1	1,74								
SRW-1	1,85								

Kokeet tehtiin eräkokeina ravistelemalla 0,03 g ioninvaihdinta ja 15 ml liuosta. ¹⁵²Eu ja ²⁴¹Am merkkiaineiden aktiivisuus liuoksessa oli 40-50 kBq/l kumpaakin. Ravisteluaika oli 3 vrk. Ioninvaihtimen massa laskeutettiin sentrifugoimalla ja liuos suodatettiin 0,2 µm PVDF-suodattimen läpi. Liuoksen ¹⁵²Eu ja ²⁴¹Am gamma-aktiivisuus mitattiin 10 ml näytteestä monikanava-analysointilaitteella (Canberra Genie2000).

Mittaustuloksista laskettiin jakaantumiskerroin K_d :

$$K_d = \frac{\text{aktiivisuus ioninvaihtimessa}}{\text{aktiivisuus liuoksessa}} = \frac{A_o - A_{eq}}{A_{eq}} \frac{V}{m}, \quad (1)$$

missä A_o on merkkiaineen aktiivisuus (Bq/l) liuoksessa ennen ioninvaihtoa ja A_{eq} liuoksen aktiivisuus ioninvaihdon jälkeen. V on liuoksen tilavuus (ml) ja m ioninvaihtimen massa (g).

Kolmella aiemmin valitulla WSbSiO-ioninvaihtimilla, SRW-B2, 57-9-C ja PP01, jatkettiin tutkimuksia kompleksinmuodostajilla määrittämällä jakaantumiskerroin ¹⁵²Eu:lle ja ²⁴¹Am:lle sitruunahapon konsentraation (0,0001-2,0 mol/l) funktiona ja dietyylitriamiinipentaetikkahapon (DTPA) konsentraation (0,0001-0,01 mol/l) funktiona.

Kolonnikokeet Eu:lle ja Am:lle tehtiin 0,1 M typpihapossa ioninvaihtimina WSbSiO:n valmisteet 57-9-C ja SRW-B2. Kolonneina käytettiin omavalmisteisia minikolonneja (pituus 40 mm ja halkaisija 4 mm), joiden tilavuus oli 0,5 ml (BV=bed volume). Syöttöliuos

pumpattiin peristalttipumpulla (Ismatec) kolonnin läpi virtausnopeudella 10 ml/h (20 BV/h). Ensimmäisessä kolonnikokeessa oli 0,56 g vaihdinta 57-9-C. Syöttöliuoksen ^{152}Eu -aktiivisuus oli 9,5 kBq/l ja ^{241}Am -aktiivisuus 3,0 kBq/l. Toinen kolonnikoe tehtiin heikompitehoisella SRW-B2 vaihtimella, jota kolonnissa oli 0,72 g. Syöttöliuoksen ^{152}Eu -aktiivisuus nostettiin 30 kBq/l ja ^{241}Am -aktiivisuus 11 kBq/l. Kolmas kolonnikoe tehtiin 57-9-C vaihtimella (0,58 g) ja syöttöliuoksen aktiivisuudet olivat ^{152}Eu 30 kBq/l ja ^{241}Am 11 kBq/l.

Kolonnikokeen tuloksia tarkasteltiin laskemalla dekontaminointitekijä:

$$DF = \frac{\text{syöttöliuoksen aktiivisuus}}{\text{ulostuloliuoksen aktiivisuus}} = \frac{A_{in}}{A_{out}} \quad (2)$$

Europiumin ja amerikummin eluomiseen sopivia liuoksia tutkittiin ajamalla peristalttipumpulla 100–400 ml liuosta pylvään läpi. Ensimmäisessä eluointikokeessa SRW-B2-pylvään läpi ajettiin 0,1 mM ja 0,1 M oksaalihappoa virtausnopeudella 10 ml/h. Seuraavat eluointikokeet tehtiin 57-9-C-pylväällä, johon oli ladattu ^{152}Eu 50 kBq ja ^{241}Am 16 kBq. Virtausnopeus oli ensimmäisessä eluoinnissa sama kuin syöttönopeus, 10 ml/h. Toisessa eluoinnissa virtausnopeus oli 60 ml/h. Taulukossa 2 on 57-9-C-pylvään eluointiliuokset. Vaihdettaessa eluointiliuosta pylväs huuhdeltiin pienellä määrällä (n. 5 ml) tislattua vettä.

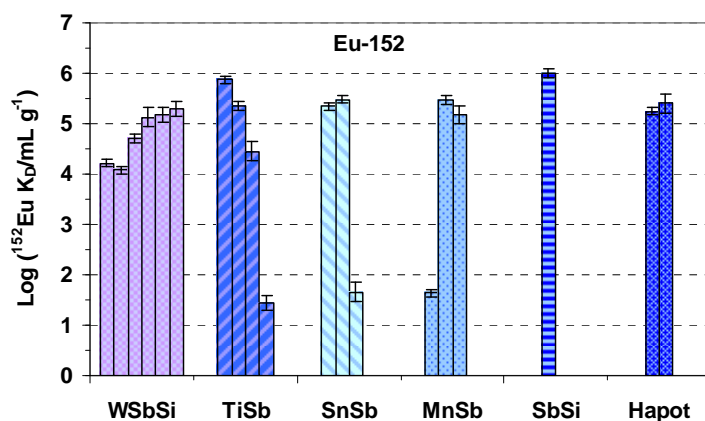
Taulukko 2. ^{152}Eu :lla ja ^{241}Am :lla ladatun WSbSiO 57-9-C -pylvään eluointiliuokset.

1. eluointi	2. eluointi
Virtausnopeus 10ml/h = 20BV/h	Virtausnopeus 60ml/h = 120 BV/h
1. tisl. vesi	10. 0,4 M HNO ₃ , pH 0,50
2. 0,1 M H ₃ PO ₄ , pH 1,68	11. 1,0 M HNO ₃ , pH 0,03
3. tisl.vesi	12. tisl.vesi
4. 1,0 M H ₃ PO ₄ , pH 0,85	13. 0,4 M HNO ₃ , pH 0,50
5. tisl.vesi	14. tisl.vesi
6. 0,5 M Oksaalihappo, pH 0,58	15. 1,0 M H ₃ PO ₄ , pH 0,85
7. tisl.vesi	16. 2,0 M H ₃ PO ₄ , pH 0,62
8. 2 M Sitruunahappo, pH 0,90	17. tisl.vesi
9. tisl.vesi	18. 0,5 M Oksaalihappo, pH 0,58
	19. tisl.vesi
	20. 2,0 M Sitruunahappo, pH 0,90

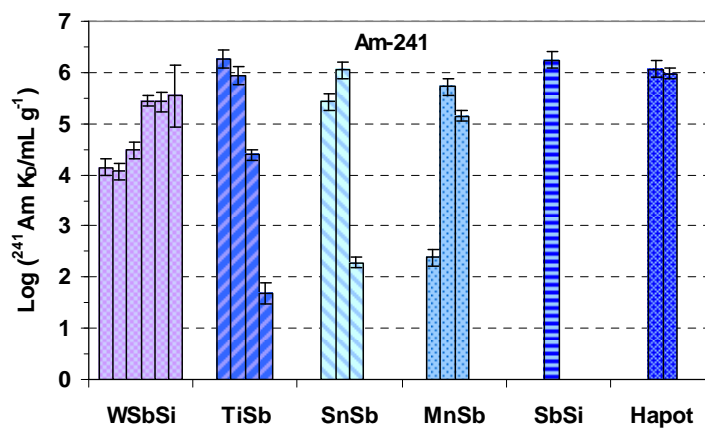
3. Tulokset

3.1 Metalliantimonaatit

Kaikista metalliantimonaattien ryhmistä, titaani-, tina-, mangaani-, pii- ja volframi/piiantimonaatti, löytyi yhdisteitä, jotka ottivat erittäin hyvin sekä ^{152}Eu :a että ^{241}Am :a laimeasta typpihaposta. Kuvissa 1 ja 2 on esitetty ^{152}Eu :n ja ^{241}Am :n jakaantumiskerroin antimonaattiryhmittäin, siten että ryhmässä Me/Sb-suhde kasvaa vasemmalta oikealle.



Kuva 1. Metalliantimonaattien ja antimoni- sekä volframihapon K_d -arvot ^{152}Eu :lle 0,1 M typpihapossa.



Kuva 2. Metalliantimonaattien ja antimoni- sekä volframihapon K_d -arvot ^{241}Am :lle 0,1 M typpihapossa.

Kuvissa 1 ja 2 järjestys vasemmalta oikealle

WSbSi erät	SRW-B2	SRW-N3	PP01	57/9/C	SRW-B1	SRW-1
Si/Sb	0,49	1,45	ei tietoa	1,52	1,74	1,85
TiSb erät	1	2	3	4		
Ti/Sb	0.1	0.2	0.5	5		
SnSb erät	S50	S63	S49			
Sn/Sb	0.25	2	13.3			
MnSb erät	1	2	3			
Mn/Sb	0	0.1	0.75			
SbSi : Si/Sb	1					
Hapot	Sb ₂ O ₆ ·4H ₂ O	WO ₃ ·2H ₂ O				

WSbSi-ryhmässä ¹⁵²Eu:n ja ²⁴¹Am:n K_d-arvo nousi, kun Si/Sb-suhde kasvoi. Volframi-antimonisilikaattien K_d-arvot europiumille ja amerikumille olivat matalampia kuin puhtaan antimonisilikaatin, SbSi, vastaavat arvot, ¹⁵²Eu:lle 1,0x10⁶ ml/g ja ²⁴¹Am:lle 1,7x10⁶ ml/g. Antimonisilikaatin Si/Sb-suhde oli 1. Korkeimmat K_d-arvot WSbSi-ryhmässä saatiin tuotteella SRW-1, ¹⁵²Eu:lle 1,9x10⁵ ml/g ja ²⁴¹Am:lle 3,5x10⁵ ml/g, jossa Si/Sb-suhde oli 1,85.

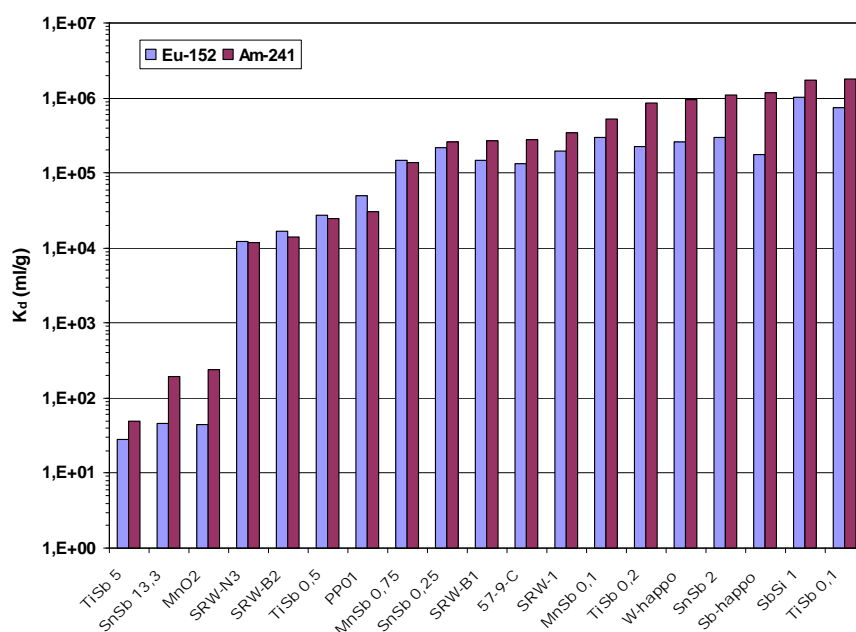
Titaaniantimonaatilla, TiSb, ja mangaaniantimonaatilla, MnSb, Me/Sb-suhteen vaikutus europiumin ja amerikumien sitoutumiseen vaihtimeen oli päinvastainen kuin WSbSi-tuotteilla. TiSb- ja MnSb-ryhmässä ¹⁵²Eu:n ja ²⁴¹Am:n K_d-arvot laskivat, kun Ti/Sb- ja Mn/Sb-suhde kasvoi. TiSb:n, jonka Ti/Sb-suhde oli 0,1, K_d-arvo oli ¹⁵²Eu:lle 7,4x10⁵ ml/g ja ²⁴¹Am:lle 1,8x10⁶ ml/g oli samaa tasoa kuin SbSi:lla. Kun Ti/Sb-suhde oli 0,5, K_d-arvo laski yli dekadin ollen ¹⁵²Eu:lle 2,8x10⁴ ml/g ja ²⁴¹Am:lle 2,4x10⁴ ml/g. MnSb-ryhmän kahden tuotteen välinen ero ¹⁵²Eu:n ja ²⁴¹Am:n K_d-arvoissa ei ollut niin suuri kuin vastaavilla TiSb-tuotteilla. Vertailuna MnSb-ryhmässä oli kiteinen MnO₂ (OMS-2-20), mutta sen kestävyys happoliuoksissa on yleensä heikko. Haponkestävyys paranee lisättäessä mangaanioksideihin antimonihappoa. Molemmat MnSb-tuotteet, Mn/Sb-suhteilla 0,1 ja 0,75, olivat K_d-arvoiltaan kilpailukykyisiä muiden metalliantimonaattien kanssa.

Tina-antimonaateilla, SnSb, ¹⁵²Eu:n ja ²⁴¹Am:n K_d-arvot nousivat, kun Sn/Sb-suhde nousi 0,25:stä 2:een. Korkeimmat K_d-arvot ¹⁵²Eu:lle 3,0x10⁵ ml/g ja ²⁴¹Am:lle 1,1x10⁶ ml/g saatiin, kun Sn/Sb-suhde oli 2. Tinan osuuden noustessa SnSb-tuotteessa sen kyky ottaa europiumia ja amerikumia laski huomattavasti.

Puhtaat happamat, vedelliset metallioksidit ovat tunnetusti hyviä ioninvaihtimia happoliuoksissa. Sekä antimonihappo, Sb₂O₆·4H₂O, että volframihappo, WO₃·2H₂O, ottivat erittäin tehokkaasti ¹⁵²Eu:a ja ²⁴¹Am:a. Antimonihapolla K_d-arvot ¹⁵²Eu:lle 9,5x10⁵ ml/g ja ²⁴¹Am:lle

$1,2 \times 10^6$ ml/g olivat vähän korkeammat kuin volframihapolla ^{152}Eu :lle $2,5 \times 10^5$ ml/g ja ^{241}Am :lle $1,1 \times 10^5$ ml/g

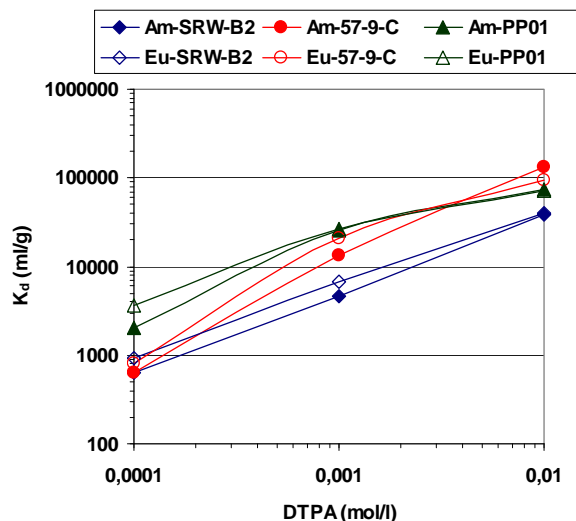
Kuvassa 3 on metalliantimonaattien sekä antimoni- ja volframihapon K_d -arvot ^{152}Eu :lle ja ^{241}Am :lle ^{241}Am :n K_d :n mukaisessa järjestyksessä. Kokonaisuutena tarkastellen europiumin ja amerikumiumin K_d -arvot eivät poikenneet kovin paljoa toisistaan. Suurin ero K_d -arvojen välillä saatiin antimonihapolla kertoimella 6,6 amerikumiumin hyväksi. Pääosin metalliantimonaatit ottivat vähän paremmin amerikumiumia kuin europiumia. Vain 5 tuotetta 19:tä otti hieman enemmän tai yhtä paljon europiumia kuin amerikumiumia: WSbSi-PP01 (1,7), WSbSi-SRW-B2 (1,2), TiSb 0,5 (1,1), MnSb 0,75 (1,1) ja WSbSi-N3 (1,0).



Kuva 3. Metalliantimonaattien ja antimoni- sekä volframihapon K_d -arvot ^{152}Eu :lle ja ^{241}Am :lle 0,1 M typpihapossa ^{241}Am :n K_d :n funktiona.

3.2 Kompleksinmuodostajat

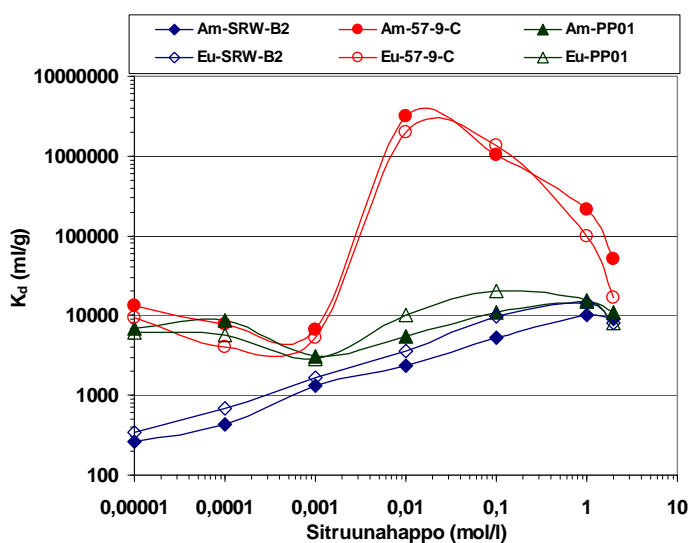
Kompleksinmuodostajista tutkittiin dietyleenitriamiinipentaetikkahapon (DTPA) ja sitruunahapon vaikutusta WSbSiO-vaihtimien SRW-B2, 57-9-C ja PP01 kykyyn ottaa europiumia ja amerikumiumia. Kuvassa 4 on esitetty vaihtimien K_d -arvot DTPA:n pitoisuuden funktiona konsentraatioalueella 0,0001 – 0,01 mol/l.



Kuva 4. WSbSiO-ioninvaihtimien, SRW-B2, PP01 ja 57-9-C K_d -arvot ^{152}Eu :lle ja ^{241}Am :lle DTPA:n pitoisuuden funktiona.

DTPA ei vaikuttanut europiumin ja amerikiumin väliseen käyttäytymiseen näillä ioninvaihtimilla. Myös vaihtimien väliset erot K_d - ja tasapaino-pH-arvoissa (pH_{eq}) olivat vähäiset. Vaihtimella 59-C-9 K_d nousivat kaksi dekadia ja vaihtimilla SRW-B2 ja PP01 nousu oli noin 1,5 dekadia, kun DTPA:n pitoisuus nousi 0,0001 M:sta 0,01 M:een. DTPA-liuksissa tasapaino-pH laski yhden pH-yksikön, 3,4:stä 2,4:ään, kun DTPA:n pitoisuus nousi 0,0001 M:sta 0,01 M:een.

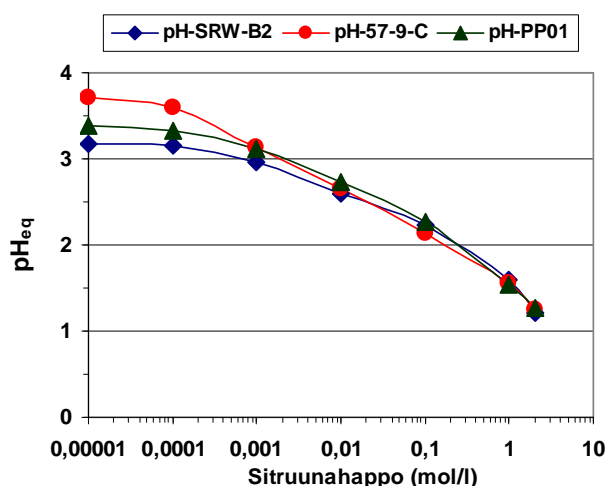
Kuvassa 5 on esitetty SRW-B2, 57-9-C ja PP01 vaihtimien K_d -arvot sitruunahapon pitoisuuden funktiona konsentraatioalueella 0,00001 – 2,0 mol/l.



Kuva 5. WSbSi- ioninvaihtimien, SRW-B2, 57-9-C ja PP01 K_d -arvot ^{152}Eu :lle ja ^{241}Am :lle sitruunahapon pitoisuuden funktiona.

Sitruunahappo ei vaikuttanut europiumin ja amerikumien väliseen käyttäytymiseen näillä ioninvaihtimilla. Vaihtimella SRW-B2 K_d -arvo hitaasti nousi sitruunahapon pitoisuuden noustessa päätyen arvoon $7,9 \times 10^3$ ml/g ^{152}Eu :lle ja $9,1 \times 10^3$ ml/g ^{241}Am :lle. Pienillä, alle 0,001 M sitruunahapon pitoisuuksilla vaihtimien 57-9-C ja PP01 K_d -arvot europiumille ja amerikumille hieman laskivat. Pitoisuusvälillä 0,001-2,0 M vaihtimen PP01 K_d -arvo sai maksiminsa ^{152}Eu :lle $2,1 \times 10^4$ ml/g pitoisuuden ollessa 0,1 M ja ^{241}Am :lle $1,5 \times 10^4$ ml/g pitoisuuden ollessa 1,0 M. Pitoisuusvälillä 0,001-2,0 M vaihdin 57-9-C käyttäytyi täysin poikkeavasti vaihtimiin SRW-B2 ja PP01 verrattuna. Kun sitruunahapon pitoisuus nousi 0,001M:sta 0,01M:iin nousi ^{152}Eu :n K_d arvosta $5,4 \times 10^3$ ml/g arvoon $2,0 \times 10^6$ ml/g ja ^{241}Am :n K_d arvosta $6,7 \times 10^3$ ml/g arvoon $3,1 \times 10^6$ ml/g. Huippuarvostaan K_d :t laskivat lähes yhtä jyrkästi pitoisuuden noustessa 2,0 M:iin, mutta K_d -arvot olivat vielä varsin hyvät 2,0 M liuoksessa, ^{152}Eu :lle $1,7 \times 10^4$ ml/g ja ^{241}Am :lle $5,1 \times 10^4$ ml/g.

Kuvassa 6 on esitetty WSbSiO-ioninvaihtimien SRW-B2, 57-9-C ja PP01 K_d -määrittelyn tasapaino-pH sitruunahapon pitoisuuden funktiona.

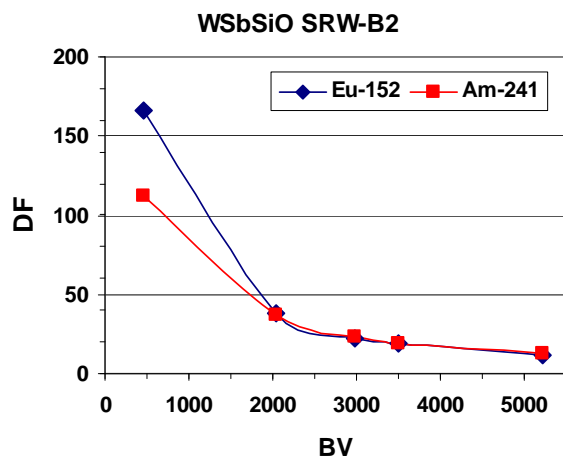


Kuva 6. WSbSiO-ioninvaihtimien SRW-B2, 57-9-C ja PP01 K_d -määrittelyn pH_{eq} sitruunahapon pitoisuuden funktiona.

^{152}Eu :n ja ^{241}Am :n tasapaino-pH laski arvosta 3,5 arvoon 1,5 lähes lineaarisesti etenkin vaihtimella 57-9-C, kun sitruunahapon pitoisuus nousi 0,0001 M:sta 1,0 M:iin.

3.3 Kolonni- ja eluointikokeet

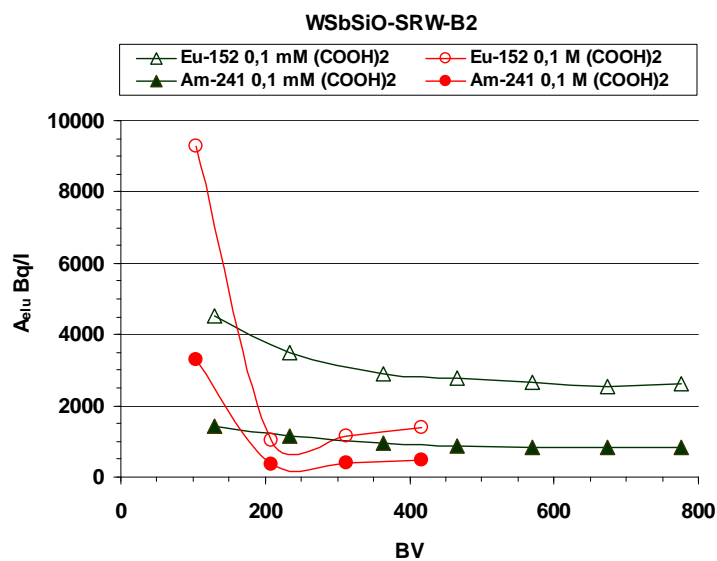
Europiumin ja amerikumien poistamista 0,1 M typpihaposta tutkittiin WSbSiO-vaihtimilla SRW-B2 ja 57-9-C. Kuvassa 7 on esitetty SRW-B2:n dekontaminointitekijä (DF) vaihtimen pettilavuuden (bed volume, BV = 0,5 ml) funktiona.



Kuva 7. WSbSiO-vaihtimien SRW-B2 dekontaminointitekijä ^{152}Eu :lle ja ^{241}Am :lle pettilavuuden funktiona.

Alussa dekontaminointitekijä oli ^{152}Eu :lle 166 ja ^{241}Am :lle 113. Kun 2000 BV liuosta oli käsitelty, ^{152}Eu :n DF oli 38 ja ^{241}Am :n 37. Koe lopetettiin, kun 5230 BV liuosta oli ajettu kolonnin läpi. Tällöin molempien nuklidien DF oli 12, ja kolonnissa ^{152}Eu :n aktiivisuus oli 96 kBq/g ja ^{241}Am :n 37 kBq/g.

^{152}Eu :n ja ^{241}Am :n eluointiin pylväästä kokeiltiin ensin 0,0001 M oksaalihappoa ja sen jälkeen 0,1 M oksaalihappoa. Kuvassa 8 on esitetty SRW-B2-ylvään eluointikäyrät ^{152}Eu :lle ja ^{241}Am :lle virtausnopeuden ollessa 20 BV/h.

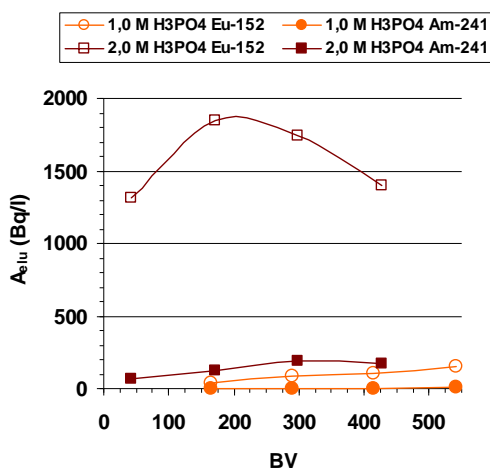


Kuva 8. ^{152}Eu :n ja ^{241}Am :n eluointuminen WSbSiO vaihtimesta SRW-B2 oksaalihapolla pettilavuuden funktiona. Virtausnopeus 20 BV/h.

Laimealla 0,1 mM oksaalihapolla eluaatin sekä ^{152}Eu - että ^{241}Am -aktiivisuus tasoittui nopeasti vakioksi. Väkevämmällä 0,1 M oksaalihapolla tuli alussa korkea-aktiivisempi piikki, mutta eluaatin aktiivisuus jäi edelleen molemmilla nuklideilla melko korkealle tasolle. ^{152}Eu :n ja ^{241}Am :n aktiivisuus eluotui ulos pylväästä täysin samassa suhteessa (3) kuin ne oli ladattu. Eluoinnissa 0,1 mM oksaalihapolla pH hieman nousi ollen alussa 3,32 ja lopussa 3,50. 0,1 M oksaalihapolla pH oli alussa 1,41 ja lopussa 1,36.

WSbSiO-vaihtimella 57-9-C tehtiin kolonnikoe, jossa syöttöliuoksen ^{152}Eu - ja ^{241}Am -aktiivisuus oli kolme kertaa matalampi kuin SRW-B2-pylväessä. ^{152}Eu :n aktiivisuuden suhde ^{241}Am :n aktiivisuuteen oli edelleen kolme. Kolonnista, jossa oli 0,56g vaihdinta, ajettiin läpi 0,1 M HNO_3 -liuosta 4,4 l eli 8800 BV. Eluaatin ^{152}Eu - ja ^{241}Am -aktiivisuus oli koko ajan alle määritysrajan (MDA: ^{152}Eu 1,0 Bq/l ja ^{241}Am 1,1 Bq/l). Lopetettaessa ajo pylväessä ^{152}Eu :n aktiivisuus oli 8,8 kBq/g ja ^{241}Am :n 2,8 kBq/g.

^{152}Eu :n ja ^{241}Am :n eluointiin pylväästä etsittiin sopivaa liuosta tekemällä sarja lyhyitä eluointeja eri liuoksilla. Eluointiliuokset ja virtausnopeudet ovat taulukossa 2. Kuvassa 9 on esitetty ^{152}Eu :n ja ^{241}Am :n eluointikäyrät 57-9-C-pylväästä 1,0 M ja 2,0 M orto- H_3PO_4 -liuoksilla virtausnopeuden ollessa 120 BV/h.

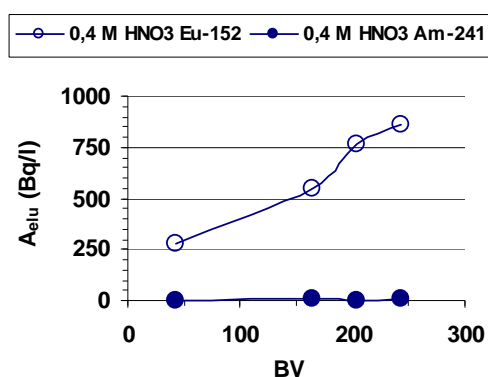


Kuva 9. ^{152}Eu :n ja ^{241}Am :n eluointuminen WSbSiO-vaihtimesta 57-9-C orto-fosforihapolla petitilavuuden funktiona. Virtausnopeus 120 BV/h.

Eluotaessa virtausnopeudella 20 BV/h ^{152}Eu ja ^{241}Am eivät irronneet 57-9-C-vaihtimesta 0,1 M eikä 1,0 M fosforihapolla. Eluotaessa virtausnopeudella 120 BV/h 1,0 M fosforihappo irrotti vain vähän ^{152}Eu :a. Kun 540 BV liuosta oli eluotu kolonnin läpi, oli ^{152}Eu :n aktiivisuus 160 Bq/l. ^{241}Am ei eluotunut 1,0 M fosforihapolla aluksi lainkaan ja 540 BV:n eluaatissa ^{241}Am -aktiivisuus oli 7 Bq/l. Eluaatin pH hieman laski, 0,86:sta 0,72:een, verrattuna 1,0 M fosforihapon pH-arvoon, joka oli 0,85.

Eluotaessa 2,0 M fosforihapolla ^{152}Eu :lla oli maksimiarvo 1850 Bq/l, kun 170 BV oli eluoitu. Vastaava ^{241}Am :n aktiivisuus oli 124 Bq/l eli tekijällä 15 europiumia pienempi. ^{241}Am :n aktiivisuus eluaatissa vähitellen nousi ollen 175 Bq/l, kun 430 BV oli eluoitu. Vastaavasti ^{152}Eu :n aktiivisuus laski. Eluoinnin aikana eluaatin pH laski, 0,86:sta 0,59:een, mikä vastaa 2,0 M fosforihapon pH-arvoa 0,62.

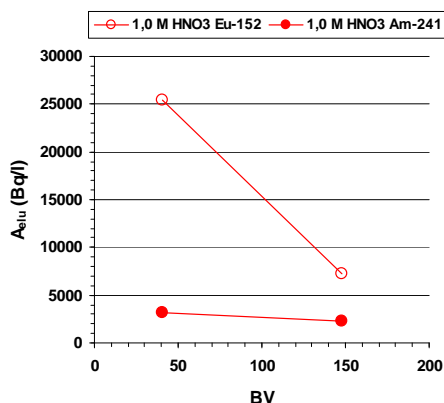
Kuvassa 10 on esitetty ^{152}Eu :n ja ^{241}Am :n eluaatiokäyrät 57-9-C-pylvästä 0,4 M HNO_3 -liuoksella virtausnopeuden ollessa 120 BV/h.



Kuva 10. ^{152}Eu :n ja ^{241}Am :n eluoituminen WSbSiO vaihtimesta 57-9-C 0,4 M typpihapolla petitilavuuden funktiona. Virtausnopeus 120 BV/h.

^{152}Eu :n aktiivisuus nousi lähes lineaarisesti pitoisuudesta 280 Bq/l pitoisuuteen 860 Bq/l, kun 57-9-C-pylvästä oli ajettu läpi 860 BV 0,4 M typpihappoa. ^{241}Am :n aktiivisuus eluaatissa oli alussa alle määrittäysrajan ja lopetettaessa 7 Bq/l. Eluaatin pH oli lähes vakio ja sama kuin 0,4 M typpihapon pH 0,50.

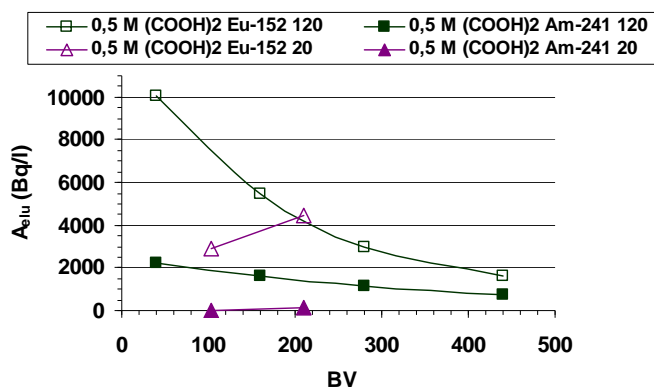
Kuvassa 11 on esitetty ^{152}Eu :n ja ^{241}Am :n eluointikäyrät 57-9-C-pylvästä 1,0 M HNO_3 -liuoksella virtausnopeuden ollessa 120 BV/h.



Kuva 11. ^{152}Eu :n ja ^{241}Am :n eluoituminen WSbSiO -vaihtimesta 57-9-C 1,0 M typpihapolla petitilavuuden funktiona. Virtausnopeus 120 BV/h.

1,0 M typpihappo poisti pylväästä heti alussa runsaasti (25370 Bq/l) ^{152}Eu :a ja melko runsaasti ^{241}Am :a (7230 Bq/l). Aktiivisuuksien ero oli alussa 8 Am:n hyväksi, mutta ero tasoittui nopeasti ollen 3 eli sama kuin syöttöliuoksessa, kun 150 BV liuosta oli ajettu pylvään läpi. Eluaatin pH oli sama kuin 1,0 M typpihapon pH 0,03.

Kuvassa 12 on esitetty ^{152}Eu :n ja ^{241}Am :n eluointikäyrät 57-9-C-pylväästä 0,5 M oksaalihapon liuoksella virtausnopeuden ollessa 20 BV/h ja 120 BV/h.

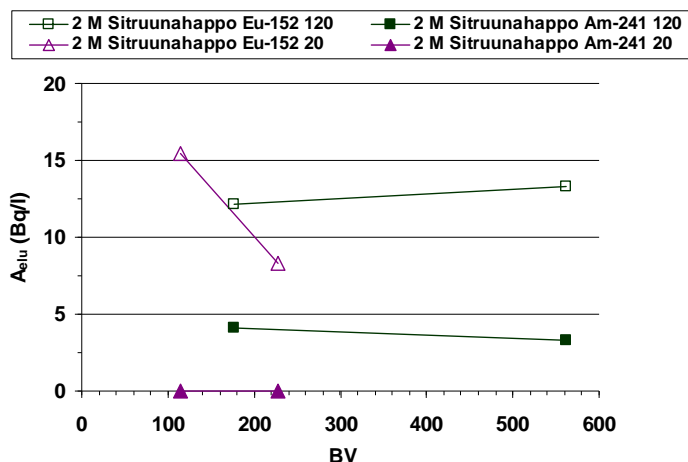


Kuva 12. ^{152}Eu :n ja ^{241}Am :n eluointuminen WSbSiO-vaihtimesta 57-9-C 0,5 M oksaalihapolla petiilavuuden funktiona. Virtausnopeus 20 BV/h ja 120 BV/h.

Eluotaessa 0,5 M oksaalihapolla virtausnopeudella 20 BV/h poistui pylväästä ^{152}Eu :a enemmän kuin ^{241}Am . Aktiivisuuksien suhde oli 93. Kun 210 BV liuosta oli ajettu pylvään läpi, molempien nuklidien aktiivisuus oli nousussa (^{152}Eu 4430 Bq/l ja ^{241}Am 140 Bq/l) ja aktiivisuuksien suhde kaventumassa ollen 31. Eluaatin pH pysyi vakiona ollen 0,92, joka on hieman korkeampi kuin 0,5 M oksaalihapon pH 0,58.

Eluotaessa 0,5 M oksaalihapolla virtausnopeudella 120 BV/h poistui ^{152}Eu :a ja ^{241}Am :a runsaasti (^{152}Eu 10082 Bq/l ja ^{241}Am 2237 Bq/l) ja aktiivisuuksien suhde oli vain 4,5. Eluoinnin jatkuessa ^{152}Eu :n aktiivisuus laski nopeammin kuin ^{241}Am ja aktiivisuuksien suhde päättyi arvoon 2, kun 400 BV liuosta oli ajettu kolonnin läpi.

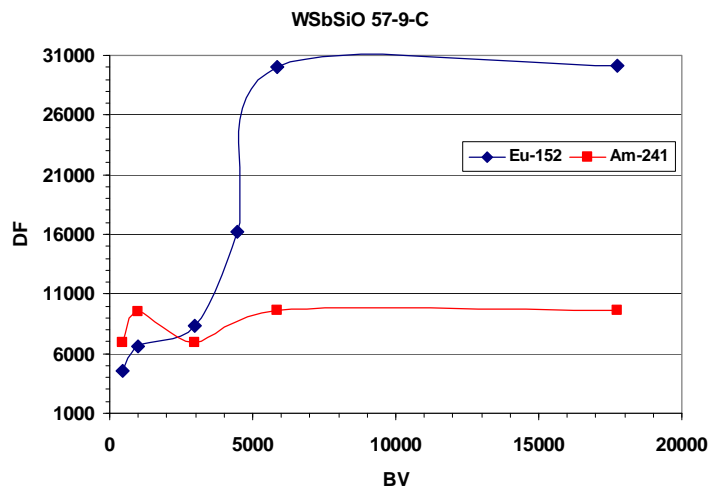
Kuvassa 13 on esitetty ^{152}Eu :n ja ^{241}Am :n eluointikäyrät 57-9-C-pylväästä 2,0 M sitruunahapon liuoksella virtausnopeuden ollessa 20 BV/h ja 120 BV/h.



Kuva 13. ^{152}Eu :n ja ^{241}Am :n eluoituminen WSbSiO-vaihtimesta 57-9-C 2,0 M sitruunahapolla petitilavuuden funktiona. Virtausnopeus 20 BV/h ja 120 BV/h.

Eluoitaessa 2,0 M sitruunahapolla virtausnopeudella 20 BV/h poistui pylväästä ^{152}Eu :a alussa vain 15 Bq/l ja ^{152}Eu :n aktiivisuus eluaatissa laski jatkettaessa ajoa 230 BV asti. ^{241}Am :a ei eluoitunut pylväästä lainkaan. Eluaatin pH oli 1,27, joka on jonkin verran korkeampi kuin 2,0 M sitruunahapon pH 0,90. Eluoitaessa 2,0 M sitruunahapolla virtausnopeudella 120 BV/h poistui kolonnista ^{152}Eu :a 12–13 Bq/l tasolla ja ^{241}Am :a 3–4 Bq/l tasolla. Eluaatin pH 1,05 oli hieman matalampi kuin eluoitaessa 20 BV/h.

WSbSiO-vaihtimella 57-9-C tehtiin uusi kolonnikoe, jossa syöttöliuoksen ^{152}Eu - ja ^{241}Am -aktiivisuus nostettiin kolminkertaiseksi eli samaan kuin SRW-B2-kolonnissa. ^{152}Eu :n aktiivisuuden suhde ^{241}Am :n aktiivisuuteen oli edelleen kolme. Kolonnista, jossa oli 0,58 g vaihdinta, ajettiin läpi 0,1 M HNO_3 -liuosta 9,5 l eli 19000 BV. Kuvassa 14 on esitetty 57-9-C-pylvään dekontamointitekijä petitilavuuden funktiona.



Kuva 14. WSbSiO-vaihtimen 57-9-C dekontaminointitekijä ^{152}Eu :lle ja ^{241}Am :lle pettilavuuden funktiona.

Kokeen alussa ^{152}Eu :n DF-arvo oli 4600 ja ^{241}Am :n 7000. Kun 1000 BV liuosta oli käsitelty, ^{152}Eu :n DF-arvo oli 6600 ja ^{241}Am saavutti määritysrajansa 9600. Kun 3000 BV liuosta oli käsitelty, ^{152}Eu :n DF-arvo oli 8400 ja ^{241}Am :n DF oli pienentynyt arvoon 7000. Sen jälkeen ^{152}Eu :n DF nousi nopeasti ja saavutti määritysrajan 30000, kun BV oli 5800. Samanaikaisesti ^{241}Am :n DF nousi uudelleen määritysrajaan 9600. Sekä ^{152}Eu että ^{241}Am pysyivät määritysrajassaan kokeen loppuun asti. Tällöin pylvään läpi oli ajettu 17000 BV liuosta ja vaihtimeen oli ladattu 491 kBq/g ^{152}Eu ja 180 kBq/g ^{241}Am .

4. Yhteenveto

Metalliantimonaateista, titaani-, tina-, mangaani-, pii- ja volframi/piiantimonaatti, löytyi yhdisteitä, jotka ottivat erittäin hyvin sekä ^{152}Eu :a että ^{241}Am :a laimeasta typpihappoliuoksesta. Me/Sb-suhde vaikutti oleellisesti metalliantimonaattien kykyyn ottaa radionuklideja liuoksesta, mutta Me/Sb-suhdetta muuttamalla ei saatu europiumia ja amerikumia erottumaan toisistaan. Tutkituista metalliantimonaateista ei löytynyt ionivahdinta, jolla voitaisiin erottaa ^{152}Eu ja ^{241}Am suoraan toisistaan.

Dietyleenitriamiinipentaetikkahappo, DTPA, jota yleisesti käytetään amerikumille spesifisenä kompleksinmuodostajana neste-nesteuutolla tehtävissä erotuksissa erotettaessa lantaniideja jäännösaktinideista, ei vaikuttanut europiumin ja amerikumien väliseen kemialliseen käyttäytymiseen staattisissa kokeissa WSbSiO-ioninvaihtimilla. Sekä ^{152}Eu :n että ^{241}Am :n K_d -arvo nousi 1,5 dekadia DTPA:n pitoisuuden noustessa kaksi dekadia. Sen sijaan sitruunahapossa, jota käytetään myös kompleksinmuodostajana ja pH:n puskurointiin neste-nesteuutolla tehtävissä erotuksissa, WSbSiO 57-9-C -vaihtimen K_d -arvo nousi yli kaksi dekadia pitoisuusvälillä 0,001 - 0,01 mol/l. Vastaavanlaista muutosta ei tapahtunut WSbSiO-vaihtimilla SRW-B2 ja PP01. Vaihtimen 57-9-C rakenteessa tapahtui mahdollisesti muutos, joka sai sitruunahapon Eu/Am-kompleksin adsorboitumaan voimakkaasti rakenteeseen, tai sitten olosuhteissa tapahtui muutos, jossa europium ja amerikum sitoutuivat nopeammin vaihtimeen kuin sitruunahapon kanssa kompleksiin. Sitruunahappoliuoksen pH kuitenkin laski lähes lineaarisesti happopitoisuuden noustessa. Tavallisesti tämä on ioninvaihtoreaktioille tyypillinen ilmiö.

Kolonnikokeissa WSbSiO-vaihdin 57-9-C poisti sekä ^{152}Eu :a että ^{241}Am :a tehokkaasti laimeasta typpihaposta. Koska liuoksessa oli ainoastaan hivenainemäärät ^{152}Eu :a ja ^{241}Am :a eikä lainkaan kilpailevia alkuaineita, 57-9-C-pylvästä ei ajettu läpimurtoon. Kun koe lopetettiin, pylvään läpi oli ajettu 18000 BV liuosta. ^{152}Eu - ja ^{241}Am -aktiivisuus eluaatissa oli määritysrajassa. Dekontaminointitekijät olivat ^{152}Eu 30000 ja ^{241}Am 9600.

Europiumin ja amerikumien eluoimiseen 57-9-C-vaihtimesta kokeiltiin typpihappoa, ortofosforihappoa, oksaalihappoa ja sitruunahappoa. Parhaiten ^{152}Eu ja ^{241}Am erottuivat toisistaan eluoitaessa 0,4 M typpihapolla tai 2,0 M ortofosforihapolla. Eluaatin virtausnopeus vaikutti paljon ^{152}Eu :n ja ^{241}Am :n erottumiseen toisistaan. Ilmeisesti näillä alkuaineilla on erilaiset kineettiset ominaisuudet, jotka tulevat esiin vasta dynaamisissa kokeissa. Erotuksen optimointi vaatii eluointisarjat sekä virtausnopeuden että hapon konsentraation funktiona.

5. Lähdeviitteet

1. Möller T., 2002, Selective crystalline inorganic materials as ion exchangers in the treatment of nuclear waste solutions”, Academic Dissertation, *Report Series in Radiochemistry 18/2002*, University of Helsinki
2. Koivula R., 2004, Inorganic ion exchangers for decontamination of radioactive wastes generated by the nuclear power plants”, Academic Dissertation, *Report Series in Radiochemistry 23/2004*, University of Helsinki
3. Paajanen A. ja Harjula R., 2006, Hydrometallurgisten prosessien jätevesien käsittely epäorgaanisella ioninvaihdolla, tutkimusraportti VTT-R-03990-06
4. Paajanen A. ja Harjula R., 2009, Amerikiumin ja europiumin erotuskokeet sekametalli-oksidi-ioninvaihtimilla, tutkimusraportti VTT-R-01275-09