

VOSLOO A M

EKSTRAKSIE VAN URAAN UIT KALIUMKARBONAATOPLOSSINGS
DEUR PRESIPITASIE VAN UF₄-HOUDENDE VERBINDINGS EN
DEUR MIDDEL VAN ANIOONUITRUILING

MSc

UP

1990

**EKSTRAKSIE VAN URAAN UIT KALIUMKARBONAATOPLOSSINGS
DEUR PRESIPITASIE VAN UF₄-HOUDENDE VERBINDINGS EN DEUR MIDDEL VAN
ANIOONUITRUILING**

deur

ANNA MAGDALENA VOSLOO

Voorgelê te vervulling van 'n deel van die vereistes
vir die graad

MAGISTER SCIENTIAE

in die

**FAKULTEIT NATUURWETENSKAPPE
UNIVERSITEIT VAN PRETORIA**

**PRETORIA
1990**

PROF. C.J. RADEMEYER

B E D A N K I N G S

Die skrywer wil graag die volgende instansie en persone bedank:

Die AEK vir die geleentheid om my MSc te kon doen.

My voog, Dr A. van Tets, en studieleier, Prof C.J. Rademeyer, vir hulle raad en ondersteuning.

Mev I. Jansen van Rensburg, Mnre T. van der Meulen en W.M.J. Koekemoer vir hulle hulp en aanmoediging.

Opgedra aan my ouers vir hulle christelike lewensbeskouing en opvoeding.

I N H O U D S O P G A W E

	BLADSY
INHOUD	(i) - (ii)
SAMEVATTING	(iii)
SYNOPSIS	(v)
HOOFSTUK 1 PROBLEEMSTELLING	
1.1 Inleiding	1
1.2 Doel van ondersoek	3
HOOFSTUK 2 REDUKSIE EN PRESIPITASIE	
2.1 Inleiding	7
2.2 Toerusting en chemikalieë	9
2.3 Simulasie van voeroplossing	9
2.4 Reduksie met 30% H ₂ O ₂	10
2.5 Reduksie met FeSO ₄ ·7H ₂ O	12
2.6 Reduksie met NaNO ₂	18
2.7 Algemene gevolgtrekking	18
HOOFSTUK 3 EKSTRAKSIE VAN U MET BEHULP VAN ANIOONUITRUILING	
3.1 Inleiding	19
3.2 Keuse van anioonuitruiler	20
3.3 Ekstraksie van U uit K ₂ CO ₃ in die afwesigheid van F ⁻ ione	24
3.4 Ekstraksie van U uit K ₂ CO ₃ in die teenwoordigheid van F ⁻ ione deur die byvoeging van HF	26
3.5 Ekstraksie van U uit K ₂ CO ₃ in die teenwoordigheid van F ⁻ ione deur die byvoeging van HF en KF	27
3.6 Algemene gevolgtrekking	29

HOOFSTUK 4	BEPALING VAN DIE VERDELINGSKOEFFISIËNT (D) VIR URAAN TUSSEN DIE HARS IN DIE CO_3^{2-} VORM EN DIE URANIELKARBONAATOPLOSSING	
4.1	Doel van die ondersoek	30
	(i) Eksperimenteel	31
	(ii) Resultate	33
	(iii) Bespreking	38
4.2	Algemene gevolgtrekking	41
HOOFSTUK 5	BEPALING VAN DIE VERDELINGSKOEFFISIËNT (D) VIR URAAN TUSSEN DIE HARS IN DIE OH^- VORM EN DIE URANIELKARBONAATOPLOSSING	
5.1	Doel van die ondersoek	42
	(i) Eksperimenteel	42
	(ii) Resultate	44
	(iii) Bespreking	47
5.2	Algemene gevolgtrekking	49
HOOFSTUK 6	EKSTRAKSIE VAN U UIT K_2CO_3 OPLOSSINGS MET BEHULP VAN ANIOONUITRUILING IN DIE OH^- VORM IN DIE TEENWOORDIGHEID VAN F^- IONE DEUR DIE BYVOEGING VAN HF	
6.1	Doel van die ondersoek	50
	(i) Eksperimenteel	50
	(ii) Resultate	52
	(iii) Bespreking	56
HOOFSTUK 7	FOTOCHEMIESE REDUKSIE VAN DIE URANIEL-IOON IN DIE TEENWOORDIGHEID VAN ULTRAVIOLETIG EN OKSAALSUUR	
7.1	Inleiding	57
7.2	Doel van ondersoek	63
	(i) Eksperimenteel	63
	(ii) Resultate	65
	(iii) Bespreking	67
HOOFSTUK 8	AANBEVELINGS VIR DIE EKSTRAKSIE VAN URANIELKARBONAATKOMPLEKS IN DIE TEENWOORDIGHEID VAN FLUOOR UIT KALIUMKARBONAATOPLOSSINGS	
BYLAE 1	- Infrarooi-spektra	73
BYLAE 2	- Eienskappe van Duolite A162	79
LITERATUURVERWYSINGS		80

SAMEVATTING

Die herwinningsaanleg van die departement omsetting en pastillering van die AEK herwin uraan uit verskillende soorte skroot. Indien daar 'n ongeluk in die omsettingsaanleg sou plaasvind as gevolg van bv. filters wat nie dig afsluit nie, kan uraan in die HF-skrobbers beland. Die gekontameneerde K_2CO_3 oplossing word dan as skroot na die herwinningsaanleg gepomp waar die uraan doeltreffend uit die gekontameneerde oplossing herwin moet word.

'n Geskikte herwinningsmetode moet ontwikkel word. Twee moontlike metodes naamlik i) reduksie en presipitasie en ii) anioonuitruiling is ondersoek.

H_2O_2 , $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $NaNO_2$, oksaalsuur, wynsteensuur is as redu-seermiddels ondersoek by verskillende pH's, temperature en in verskillende oormate. U^{6+} word moeilik gereduseer en die oplossings is baie gekonsentreerd met die gevolg dat vreemde soute saam met die onoplosbare U^{4+} dubbelsout met K^+ en F^- uitpresipiteer.

Die reduksie van U^{6+} deur ultravioletlig in die teenwoordigheid van oksaalsuur is ook ondersoek. Belowende resultate is verkry, maar onpraktiese verandering moet aan die aanleg aangebring word om die metode te kan implementeer.

Weens die geringe mate van sukses en die probleme met die implementering van die reduksie en presipitasie metode is 'n tweede metode naamlik anioonuitruiling ondersoek.

(iv)

Uit resultate met Duolite A162 anioonuitruiler in die CO_3^{2-} vorm het dit geblyk dat die 15% K_2CO_3 oplossing te gekonsentreerd is en dat die moederoplossing verdun moet word. Die F^- ione het nie 'n noemenswaardige invloed op die ekstraksie gehad nie. Die uranielkarbonaatkompleks is suksesvol uit die hars geloog met NH_4NO_3 en HNO_3 . Die verdelingskoëffisiënt (D) vir die hars in die CO_3^{2-} vorm en vir die hars in die OH^- vorm is bepaal. Volgens die D-waardes is meer bevredigende ekstraksies met die hars in die OH^- vorm verkry. Met die hars in die OH^- vorm is die verdunningsfaktor van die moederoplossing kleiner, daar kan by 'n laer pH gewerk word, die hars se kapasiteit vir die uranielkarbonaatkompleks is groter en minder probleme met gasvorming tydens die uitlogingsproses is ondervind. Implementering van die metode gaan met relatief min ontwrigting van die bestaande opset gepaard.

Volgens resultate verkry word die tweede metode naamlik anioonuitruiling aanbeveel as geskikte metode vir die herwinningsaanleg.

SYNOPSIS

The recovery plant of the department of conversion and pelletisation of the AEC recovers uranium from different types of scrap. If an accident should occur in the conversion plant, for example if the filters do not shut off effectively, the HF-scrubbers can be contaminated with uranium. The contaminated K_2CO_3 solution will be pumped as scrap to the recovery plant for the uranium to be recovered effectively from the contaminated solution. A suitable recovery method had to be developed. Two possible methods were investigated namely i) precipitation and reduction and ii) anion exchange.

As possible reduction agents, H_2O_2 , $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $NaNO_2$, oxalic acid and tartaric acid were investigated at different pH's, temperatures and in different excess amounts. U^{6+} is reduced with difficulty and the solutions are very concentrated, therefore unknown salts were coprecipitated with the insoluble U^{4+} double salt with K^+ and F^- .

The reduction of U^{6+} by ultraviolet light in the presence of oxalic acid was also investigated. Promising results were found, but unpractical changes have to be made to the plant to implement the method.

Because of the slight amount of success and the problems involving the necessary changes to the plant to implement the reduction and precipitation process, a second method of anion exchange was investigated.

The results with the Duolite A162 anion exchanger in the CO_3^{2-} form showed that the 15% K_2CO_3 solution is too concentrated and that the mother solution must be diluted. The F^- ion has no mentionable in-

fluence on the extraction. The uranyl carbonate complex was successfully leached from the resin by means of NH_4NO_3 and HNO_3 . The distribution coefficients (D) were determined for the resin in the CO_3^{2-} form and for the resin in the OH^- form. According to the D-values, more successful extractions were obtained for the resin in the OH^- form. With the resin in the OH^- form the diluting factor for the mother solution is smaller, the operating pH is smaller, the resin has a greater capacity for the uranyl carbonate complex and less problems were experienced with gas formation during leaching. Implementing the process in the existing plant involves relatively few disturbances.

The second method investigated, namely anion exchange, is recommended for the recovery plant as a suitable method of recovery.

HOOFSTUK 1

PROBLEEMSTELLING

1.1 INLEIDING

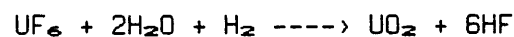
Uraan is in 1789 ontdek in die pikblende van Saxony deur M.H. Klaproth en is vernoem na die planeet Uranus. Indien die pikblende met oksiderende sure soos salpetersuur behandel word, vorm geel uranielsoute. 'n Halfeeu later het die Franse chemikus E.M. Peligot chloorgas oor 'n verhitte mengsel van "uranite" en koolstof gestuur. Uraantetrachloried en 'n mengsel van CO en CO₂ is as produk gekry. Deur die haliedes na reduksie te ondersoek het hy bewys dat die "uranite" wat deur Klaproth ontdek is nie die element is nie, maar die dioksied van die metaal. Peligot was ook die eerste om die element uraan te berei en hy het ook verskeie van uraan se algemene eienskappe beskryf. Uraanverbindings het min ekonomiese waarde gehad en is hoofsaaklik om akademiese redes bestudeer tot die ontdekking van radioaktiwiteit deur Bequerel in 1896 en later die teenwoordigheid van radium in uraanneerslae (1898). Met die ontdekking van kernspleyting (1938/39) en die byna gelyktydige uitbreking van die Tweedewêreld oorlog het die belangstelling in uraan en sy verbindings toegeneem en is die kennis oor uraan en sy verbindings, veral in die VSA se Manhattan-projek, baie uitgebrei [1].

Uraan is die swaarste natuurlike element en vorm deel van die aktieniede-reeks. Uraan kom nooit in elementêre vorm in die natuur voor nie, maar in kombinasie met ander elemente. Ongeveer 0,0004% van die aardkors bestaan uit uraan en die uraankonsentrasie in die

see is konstant: $3,34 \mu\text{g U/l}$. Uraan is 'n sagte, silwer-wit metaal met atoomgetal 92 en atoommassa van 238,03 g/mol. Natuurlike uraan bestaan uit 'n mengsel van 3 isotope naamlik U^{238} (99,276%) U^{235} en (0,718%) en U^{234} (0,0056%). Die isotoop U^{235} is splytbaar met termiese neutrone, maar die ander 2 isotope is slegs splytbaar met vinnige neutrone en word in vinnige reaktors gebruik. U^{235} dien tans as hoofbron van kernkrag, maar aangesien die isotoop slegs 0,718% van natuurlike uraan uitmaak moet die uraan eers verryk word [1].

Die AEK het 'n eie verrykingsproses ontwikkel. Die proses berus op die verskil in fisiese eienskappe van die isotoop-verbindings en op die chemiese bestendigheid daarvan by kamertemperatuur in 'n reduserende, droë atmosfeer. Die uraan word chemies met fluoor verbind om UF_6 te vorm wat dus uit 'n mengsel van swaar en ligte UF_6 molekules bestaan. Die UF_6 -molekules word dan deur unieke aërodinamiese skeidingselemente geskei. Die verrykte UF_6 -gas kan deur reduksie na hidrolise termies omgesit word in UO_2 wat gebruik word in die vervaardiging van die pastille vir die brandstofelemente [2].

Die chemiese reaksie verloop as volg:



Die HF wat vorm word in 3000 l 15% K_2CO_3 -oplossing geskrob omdat dit 'n gesondheidsgevaar inhou en ook uiters korrosief is en dus nie in die atmosfeer vrygelaat kan word nie.

Uraan in sy verbindings is sterk elektropositief en sal dus moeilik volledig gereduseer word, maar die element is der halwe baie aktief en sal geredelik maklik met die meeste ander elemente verbind [1].

1.2 DOEL VAN DIE ONDERSOEK

As gevolg van die chemiese-, stralings- en gesondheidsgevaar van uraan asook die koste verbonde aan die verrykingsproses, moet uraan uit verskillende soorte skroot herwin word op die mees doeltreffende wyses.

Die herwinningsaanleg is deel van die departement omsetting en pastillering van die brandstofvervaardigingsaanleg van die AEK. Die herwinningsaanleg herwin hoofsaaklik die volgende soorte skroot: slypslik (nat uraandioksiedpoeier wat geskroot word na die slyping van die pastille), pastille wat afgekeur word, omsetpoeier (UO_2) waarvan die fluoorkonsentrasie, voggehalte en/of partikelgrootte te hoog is en die voorloop en naloop van die omsettingsproses wat bestaan uit 'n mengsel van UO_2 en fluoriedhoudende verontreinigings soos UO_2F_2 en UF_4 wat vorm as gevolg van onvolledige reaksies (hidrolise plus reduksie) wat plaasvind veral aan die begin maar ook aan die einde van 'n lopie [3].

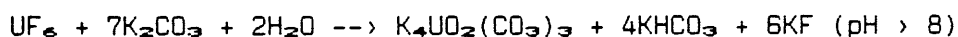
Die skroot word op 3 maniere herwin naamlik deur (i) die sogenaamde droëprosesse, (ii) natprosesse en (iii) deur vloeistof-vloeistof ekstraksie. Tydens die droëprosesse word die gesinterde UO_2 -pastille en gedroogde slypslik (UO_2) na U_3O_8 geoksideer in 'n tonneloond. Dit word gedoen om die UO_2 partikels

termies op te breek en om van alle organiese verontreinigings ontslae te raak. Defluorinerings van verontreinigde UO_2 - poeier wat 'n hoë fluoorkonsentrasie het, vind plaas in 'n roteeroond in die teenwoordigheid van N_2 en stoom. 'n Gedeelte van die uraanhoudende skroot soos oorgroette korrels na oksidasie (U_3O_8), UO_2 -poeier of ammoniumdiuranaat (ADU) wat baie onsuiverhede soos bv. te hoë konsentrasies Fe, Cd bevat en wat nie met die droëproses gesuiwer kan word nie, word in oplossing gebring met salpetersuur om uranielnitraat te vorm. Die uraan word dan weer uitgepresipiteer met ammoniak uit gehidroliseerde ureum as ADU. Die gedroogde ADU ondergaan pirolise met waterstof in 'n roteeroond. ADU is die mees gebruiklike benaming vir die nie-stoichiometriese presipitate met samestelling $UO_3 \cdot xNH_3 \cdot yH_2O$. Hier geld die kristallografiese beperkings dat $(x + y)$ nie groter as 2 en nie kleiner as 1 mag wees nie, verder kan x nie groter as $2/3$ wees nie. Die aard van die strukturele bindings is grotendeels nog onbekend. Normaalgewys word 'n mengsel van mikrokristalyne verbindings van hierdie soort verkry [3].

Die uraanhoudende skroot wat te veel onsuiverhede bevat (bv. sinkoksiedes en fluorides) en wat selfs deur herhaalde oplossing en herpresipitasie nie effektief gesuiwer kan word nie, gaan na die ekstraksieproses. Die skroot word opgelos in HNO_3 . $Al(NO_3)_3$ word vervolgens by die uranielnitraat gevoeg sodat die Al^{3+} - ioon (wat sterker komplekse met F^- vorm as die uranielioon) met die fluoriëd as hidrofiele sout dan in die raffinaat verwyder kan word. Die uraan gaan in oplossing in die organiese fase (20% tributielfosfaat (TBP) in keroseen) om die kompleks $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP$ te vorm.

Kompleksvorming word bevorder deur die teenwoordigheid van TBP en 'n oormaat NO_3^- -ione. Tydens die terugreaksie word die uraan uit die TBP/keroseen herwin in teenstroom met warm water as 'n suiwer uranieloplossing. Die waterige uranieloplossing kan nou na die presipiteerders gaan om die uraan as ADU uit te presipiteer [3]. Indien daar 'n ongeluk in die omsettingsaanleg plaasvind deur bv. die filters wat nie dig afsluit nie, kan uraan in die HF-skrobbers beland. Die gekontamineerde K_2CO_3 -oplossing word dan as skroot na die herwinningsaanleg gepomp waar die uraan uit die gekontamineerde oplossing herwin moet word. Daar moet dus 'n herwinningsmetode ontwikkel word wat gebruik kan word om uraan uit die karbonaat-fluoriedmedium te herwin as uranielnitraat wat dan na die presipiteerders in die natproses kan gaan vir die presipitasie van uraan as ADU.

As gevolg van die teenwoordigheid van 'n oormaat fluoried en vermoedelik ook karbonaat, wat 'n nog sterker komplekseermiddel is as die fluoried, sal die uraan as verbinding in oplossing wees in die kaliumkarbonaatskrobbers en sal die uraan waarskynlik in die teenwoordigheid van lug in die 6+ oksidasietoestand wees. Die reaksie wat plaasvind indien die uraan die skrobbers sou kontamineer kan as volg voorgestel word:



Uranielkarbonaatkomplekse vorm soute met alkalie metale of ammoniak in oplossing. Die anioniese uranielkarbonaat komplekse is goed oplosbaar in water a.g.v. die stabiele $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ - kompleks

wat vorm met 'n oormaat karbonaat. Die ewewigskonstante vir die vorming van hierdie kompleks vanaf UO_2^{2+} en CO_3^{2-} is 2×10^{18} . 'n Tweede spesie $[UO_2(CO_3)_2 \cdot 2H_2O]^{2-}$ bestaan ook en het 'n baie laer ewewigskonstante sodat waar daar 'n oormaat CO_3^{2-} -ione is, daar slegs trikarbonaatkompleks teenwoordig is. Hierdie sterk karbonaatkomplekse vorm net by 'n voldoende hoë pH. Die uraankarbonate is onstabiel in 'n suurmedium a.g.v. die vorming van vlugtige koolsuur en die gehidroliseerde spesies van die UO_2^{2+} -ioon en in 'n sterk basismedium met hidroksielione a.g.v. die vorming van baie onoplosbare hidroksied of poli-uranate. By pH tussen 6 en 10 is die karbonaatkompleks stabiel [4].

Drie moontlikhede is ondersoek om die uraan te herwin naamlik deur reduksie en presipitasie, deur anioonuitruiling of deur fotochemiese reduksie.

HOOFSTUK 2

REDUKSIE EN PRESIPITASIE

2.1 INLEIDING

Die reduksie van U^{6+} , wat in oplossing in die K_2CO_3 voorkom, na U^{4+} , wat 'n onoplosbare dubbelsout met K^+ en F^- vorm, is as eerste herwinningsmetode ondersoek. Die donker groenkleurige U^{4+} -dubbelsout wat na reduksie van die U^{6+} vorm, kan dan afgefiltreer word. Die U^{4+} -dubbelsout word weer geoksideer na uraniël deur oplossing in 'n $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O/HNO_3$ - oplossing, waarna die uraniëlnitraatoplossing na die bestaande vloeistof-vloeistof ekstraksieproses gaan om na verdere afskeiding van K^+ en F^- , die uraan te herwin as ADU deur presipitasie met ammoniak en ureum.

As moontlike reduseermiddels is waterstofperoksied, yster(II)sulfaat, oksaalsuur, wynsteensuur en natriumnitriet ondersoek by verskillende pH's, temperature en in verskillende oormate. Die keuse van reduseermiddels word beperk deur die chemiese produkspesifikasies wat deur gehaltebeheer neergelê is. Hierdie spesifikasies is nodig omdat die poeier wat herwin word deel uitmaak van die poeier wat vir die maak van pastille gebruik word. Om die nodige sinter-eienskappe ens. te verkry en ook om pastille te lewer wat aan die vereistes voldoen wat deur Eskom gestel word, is dit noodsaaklik dat daar sekere produk voorskrifte vir die herwonne poeier gestel word.

Vir UO_2 en U_3O_8 poeier vanaf oplosbare skroot is die boonste limiet vir 'n paar van die onsuierhede (in mg onsuierheid/kg monster) [5]:

Onsuierheid (Simbool)	Boonste limiet (mg Onsuierheid/ kg Monster)
F	100
Cl	25
Al	300
Fe	500
Cu	100
Cd	1,5
Cr	500
Mn	20
Pb	40
Sn	10
Zn	50

Aangesien uraan 'n sterk elektropositiewe element is, word sy verbindings moeilik en soms slegs tydelik in 'n oksiderende atmosfeer tot U^{4+} en U^{3+} gereduseer. U^{4+} vorm sterk komplekse met K^+ en F^- om byvoorbeeld 'n stoichiometriese presipitaat soos $7KF \cdot 6UF_4$ te vorm. Die dubbelsout is na afskeiding en droging stabiel in lug by kamertemperatuur. Al-ione fluorineer sterker as K en veroorsaak saam met die oksidasieproses dat die K-U binding weer in oplossing breek. HNO_3 word bygevoeg om die U^{4+} katalities weer te oksideer na U^{6+} . Tydens oksidasie verander die kleur van die oplossing van donkergroen na liggeel, wat die kenmerkende kleur van uraniel (UO_2^{2+}) is [4].

2.2 TOERUSTING EN CHEMIKALIEË

i) pH - meter

'n Orion Ross 8162 elektrode en 'n Hannah HI 8418 is gebruik om pH te meet.

ii) Spektrofotometer

'n Pye Unicam SP3-300 infrarooispektrofotometer is gebruik om infrarooi-spektra op te neem van die gedroogde presipitate. Vir die uraanbepalings van oplossings, is 'n Novaspec 4049 UV/sigbare - spektrofotometer gebruik.

iii) Chemikalieë

Kommersiële kaliumkarbonaat wat ook in die UF_6 - omsetting gebruik word vir die neutralisasie van HF -dampe tydens die produksie van verrykte UO_2 - poeier, is gebruik. Tensy anders vermeld, was alle ander chemikalieë van analitiese kwaliteit. Waar daar na water verwys word beteken dit gedistilleerde water wat verkry is vanaf die distillasie van gedeïoniseerde water. Daar is slegs met verarmde uraan gewerk. Die ADU is self berei deur 100 g $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ en 100 g ureum in 600 ml water op te los en oornag te kook. Die ADU is gefiltreer, gewas met metanol en eter en in die lug by kamertemperatuur gelaat om droog te word.

2.3 SIMMULASIE VAN VOEROPLOSSINGS

Aangesien daar nie UF_6 in die laboratorium beskikbaar was nie is $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ en ADU gebruik as bron van U^{6+} , opgelos in K_2CO_3 . Die ADU is in HNO_3 of in HF opgelos afhangende of F^- -ione in oplossing moes wees of nie en of die vloeistofmedium oksiderend mag wees of nie. KF is ook gebruik om gedeeltelik

K_2CO_3 te vervang as bron van F^- ione. Tydens die omsettingsreaksie word UF_6 as uitgangstof gebruik en tydens die reaksieverloop is daar ook 'n oormaat HF teenwoordig wat as produk vorm. 'n F:U - verhouding van groter as 6:1 word dus in die gekontamineerde voeroplossings verwag.

Die hoeveelheid uranielnitraat of ADU wat benodig is om 'n verlangde uraankonsentrasie te verkry is as volg bereken:

238 /molêre massa van uitgangstof (per uraanaatoom) \times [U] = massa uitgangstof afgeweg per volume (molariteit).

waar, die molêre massa van ADU = 322 g/mol (by benadering a.g.v. die nie-stoichiometrie van ADU - neerslae)

uranielnitraatseksahidraat = 502 g/mol

uraan = 238 g/mol

Die 15% K_2CO_3 is berei deur 150 g K_2CO_3 op te los in 'n liter water.

Indien daar enige veranderinge in die kaliumkonsentrasie van die voeroplossing aangebring is, is dit in die verslag beskryf.

2.4 REDUKSIE MET 30% WATERSTOFPEROKSID

i) Eksperimenteel:

'n Voeroplossing met $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ is berei sodat die uraankonsentrasie = 1 gU/l en U:F = 1:11 opgelos in K_2CO_3 en KF. Die pH van die voeroplossing is met 65% HNO_3 afgebring na 'n pH van ongeveer 10 tot 'n pH van 1, sodat die H_2O_2 reduserend kan inwerk. 'n Oormaat waterstofperoksied van tot 200% is gebruik. Die eksperiment is by kamertemperatuur en by $98^\circ C$ uitgevoer.

Die eksperiment is herhaal deur die voeroplossing in 'n ysterkas-

trol te kook. Daar is vir die teenwoordigheid van waterstofperoksied getoets deur TiO_2 in gekonsentreerde H_2SO_4 op te los. Die oplossing is dan by die voeroplossing gevoeg wat dan 'n kenmerkende kleur vertoon indien waterstofperoksied teenwoordig is.

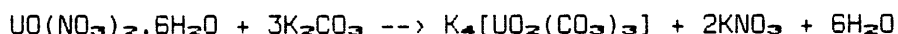
ii) Resultate:

By 'n uraankonsentrasie van 1 gU/l is slegs wit kristalle verkry waarvan die IR-spektrum ooreenstem met die van KNO_3 spektrum 1, bylae 1). Indien die uraankonsentrasie verhoog word na 4 gU/l is geel kristalle verkry. Verhoging in reaksie-temperatuur, verhoging in pH tot 2 en 'n groter oormaat waterstofperoksied het geen merkbare verskil in die resultate gemaak nie. By koking in 'n ysterkastrol, is daar na ongeveer 24 uur 'n groen oplossing en min groen kristalle waargeneem.

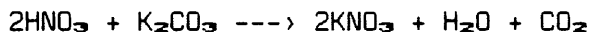
TABEL 1.1: OPSOMMING VAN RESULTATE VERKRY TYDENS REDUKSIE MET 30% H_2O_2					
Reduseer- middel	Temp °C	Suur gebruik	pH begin	pH eind	Opmerkings
H_2O_2	20	HNO_3	>10	1,0	Geel U-houdende kristalle, Met 1 gU/l slegs wit kristalle (KNO_3).
H_2O_2 Kastrol	98	HNO_3	>10	1,0	Groen oplossing. Groen en bruin yster neerslag.

iii) Bespreking:

Geen suksesvolle reduksie met H_2O_2 kon waargeneem word nie. Die oplossing raak versadig met KNO_3 , wat dan uitpresipiteer, as gevolg van die vorming van KNO_3 deur 2 reaksies. Ten eerste vorm KNO_3 tydens die bereiding van die voeroplossing volgens die reaksie:



Omdat die oplossing so gekonsentreerd is, vorm ook KNO_3 tydens die byvoeging van die HNO_3 :



Die geel kristalle se infrarooispektrum (spektrum 2, bylae 1) dui op K^+ en UO_2^{2+} en CO_3^{2-} dubbelsout. Die toets vir H_2O_2 was altyd positief, nadat die oplossing vir 24 uur in die kastrol gekook is. Die oormaat H_2O_2 was dus groot genoeg en was daar dus voldoende hoeveelheid reduseermiddel teenwoordig.

H_2O_2 vorm 'n helder oranjekleurige oplossing in die teenwoordigheid van titaan en swaelsuur. Omdat daar met gekonsentreerde oplossings gewerk is en UO_2^{2+} moeilik gereduseer is, is die waterstofperoksied te swak as reduseermiddel en is die moontlikheid van Fe^{2+} as reduseermiddel ondersoek as gevolg van die mate van reduksie wat verkry is deur die voeroplossing in 'n ysterkastrol te kook. Die K^+ , U^{4+} -dubbelsout opbrengs was baie gering.

2.5 REDUKSIE MET $\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

i) Eksperimenteel

Eerstens is die reaksie tussen H_2O en Fe^{2+} bestudeer deur die waterstofperoksied by 'n oplossing van yster(II)sulfaat te voeg. Dit het egter heftig met mekaar reageer omdat die waterstofperoksied ook 'n oksideermiddel kan wees.

Dieselfde voeroplossing as vir die waterstofperoksied is gebruik. Salpetersuur is weer gebruik om die pH van die voeroplossing af te bring van 10 na 1. 'n Oormaat Fe^{2+} is by die voeroplossing by verskillende pH's gevoeg. Verskillende oormate aan Fe^{2+} se effekte ten opsigte van die mate van reduksie wat verkry word, is ondersoek. Die Fe^{2+} is as poeier en ook in opgeloste vorm in water

bygevoeg. Die voeroplossing is weer oornag laat staan en kristalle wat moontlik gevorm het, is afgefiltreer en met metanol en eter gedroog.

Die eksperimente is herhaal deur 40% HF, oksaalsuur en wynsteen-
suur te gebruik in plaas van HNO₃ om die pH te verlaag, deur die
neutralisering van die karbonaatoplossing. Die eksperimente is
ook herhaal deur ADU in plaas van uranielnitraat as uitgangstof te
gebruik. 'n Verdere reeks eksperimente is uitgevoer waar die kar-
bonaatoplossing eers geneutraliseer is met asynsuur, swaelsuur,
salpetersuur oksaalsuur en wynsteensuur. 'n Oormaat yster(II)sul-
faat is vervolgens as reduseermiddel bygevoeg.

ii) Resultate:

TABEL 1.2: OPSOMMING VAN RESULTATE VERKRY TYDENS REDUKSIE MET Fe(II) EN H ₂ O ₂					
Reduseer- middel	Temp °C	Suur gebruik	pH begin	pH eind	Opmerkings
Fe(II) en H ₂ O ₂	16	HNO ₃	>10	<1	Mengsel van groen en bruin ysterpresipi- taat - word oornag bruin.
Fe(II)	16	Geen	>10	>10	Groen ysterpresipitaat - word oornag bruin.
Fe(II)	16	HNO ₃	>10	1,3	Groen ysterpresipitaat - los oornag op.
Fe(II)	16	HF	>10	<1	Groen presipitaat en helder oplossing. (7KF ₆ .UF ₄).
Fe(II)	16	HF	>10	1,3	Mengsel van bruin, wit en groen presipitaat (K ₂ Fe ₂ F ₇).
Fe(II)	16	HF	>10	2,2	Mengsel van bruin, wit en groen presipitaat (K ₂ Fe ₂ F ₇).
Fe(II)	16	(COOH) ₂	>10	2,0	Groen oplossing. Geel U-houdende kristalle.
Fe(II)	100	(COOH) ₂	>10	3,3	Geen reduksie is waargeneem nie.
Fe(II)	100	C ₄ O ₆ H ₆	>10	3,0	Mengsel van naaldvormige en groen kristalle ysterpresipitaat.
Fe(II)	16	(COOH) ₂	>10	1,0	Geen reduksie is waargeneem nie.
Fe(II)	16	C ₄ O ₆ H ₆	>10	1,0	Geen reduksie is waargeneem nie.

Die reaksie tussen Fe^{2+} en H_2O_2 is baie heftig en eksotermies. Bruin kristalle vorm wat heftig en eksotermies met H_2O_2 en NH_4OH reageer. Tydens die reaksie word NH_3 afgegee en die bruin kristalle gaan nie in oplossing nie. Die neerslag is dus 'n Fe^{3+} -verbinding aangesien die verbinding nie oplosbaar in NH_4OH is nie. Dit het nie 'n verskil aan die resultate gemaak of die Fe^{2+} in 'n poeier of in opgeloste vorm was nie. Die reduksie van die twee verskillende voeroplossings deur Fe^{2+} en H_2O_2 het ooreenstemmende resultate gegee. In albei gevalle is daar 'n mengsel van bruin en groen presipitate verkry. Die groen presipitaat word oornag bruin en is dus 'n ysterverbinding.

Tydens reduksie by $\text{pH} > 10$ is 'n groen presipitaat verkry wat oornag bruin word en dus ook 'n ysterverbinding is.

Tydens reduksie in die teenwoordigheid van HNO_3 sonder H_2O_2 is 'n groen presipitaat verkry ($\text{pH} = 1$) wat oornag oplos. Tydens die reduksie in HF is ook 'n groen presipitaat verkry ($\text{pH} < 1$) wat afgefiltreer is en deur analitiese dienste geïdentifiseer is deur middel van X-straal diffraksie as $7\text{KF} \cdot 6\text{UF}_4$.

Analitiese dienste is deel van 'n departement van die brandstofvervaardigingsaanleg wat verantwoordelik is vir chemiese en fisiese ontledings. Gehaltebeheer vereis dat gestandaardiseerde analitiese metodes gebruik word om sodoende die betroubaarheid van resultate te probeer verseker. Alle analyses word daarom na een departement gestuur en geen formele analyses word in die onderskeie aanlegte se laboratoriums gedoen nie. Laboratoriums is hoofsaaklik verantwoordelik vir die voorbereiding van monsters en analyses wat wel gedoen word dien slegs as aanduiding vir die bedryfsperso-

neel of die produkte aan die gestelde resultate voldoen. 'n Infra-rooispektrum (spektrum 3, bylae 1) is ook van die groen presipitaat opgeneem. Die uraankonsentrasie van die filtraat was nog groter 100 mgU/l. Gevolglik is die vervanging van oksiderende sure soos HNO_3 deur reduserende sure soos HF ondersoek, aangesien daar vermoed is dat die pasgevormde U^{4+} met tyd deur die oksiderende sure teruggeoksideer word na U^{6+} .

Die gebruik van HF om die pH van die voeroplossing te verander het verskeie probleme opgelewer. Die reaksie met die karbonaat is baie eksotermies. Die gevormde koolstofdiksied neem 'n geruime tyd om vrygestel te word en daarom het dit baie lank geneem vir die pH om by kamertemperatuur te stabiliseer. Die tydelike oormaat HF lei ook tot die etsing van die glas pH-elektrode. Gevolglik is die byvoeging van verskillende oormate HF ondersoek. Die voeroplossing is gelaat totdat die neutralisasie-reaksie, met die eliminerings van CO_2 , voltooi is en die oplossing kamertemperatuur bereik het. Die pH is vervolgens gemeet waarna die oormaat HF bygevoeg is.

Die presipitaat met yster is geïdentifiseer deur middel van X-straaldiffraksie as $\text{K}_2\text{Fe}_2\text{F}_7$. 'n Infrarooispektrum van die geïdentifiseerde sout is opgeneem (spektrum 4, bylae 1) en aan hand hiervan kon die ander presipitate ook as die sout geïdentifiseer word. Daar is ook probleme ondervind met die uraanbepalings met behulp van die karbonaatmetode a.g.v. die heftige redoksreaksie tussen die Fe^{2+} in die monster en H_2O_2 wat as komplekseermiddel benodig word en die etsing van die optiese sel deur die HF by lae pH. Die oplossings moes baie verdun word.

'n Groot hoeveelheid oksaalsuur (ongeveer 25 g opgelos in 25 ml water by 85°C en wynsteensuur (ongeveer 14 g opgelos in 20 ml water by 65°C moes gebruik word om die pH van die voeroplossing te verlaag aangesien hierdie twee sure relatief swak is. Die oplossing was reeds versadig aan oksaalsuur of wynsteensuur voordat 'n geskikte pH vir reduksie bereik is en geen suksesvolle reduksie is in die teenwoordigheid van hierdie sure en Fe(II) waargeneem nie. Die reeks neutralisasie eksperimente se resultate word in TABEL 2 opgesom.

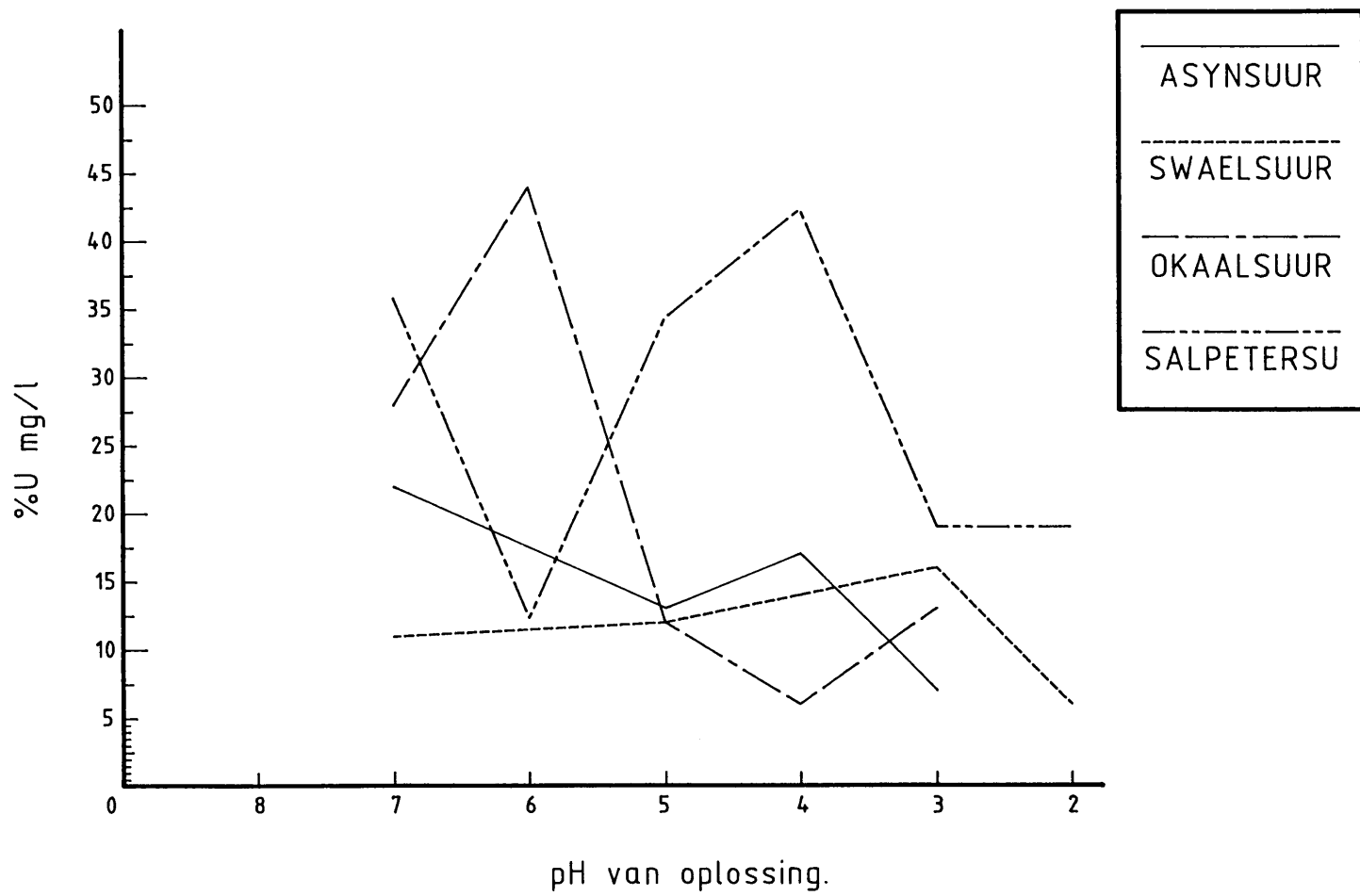
TABEL 2: OPSOMMING VAN RESULTATE VERKRY TYDENS DIE REEKS								
NEUTRALISASIE EKSPERIMENTE								
Voeroplossing : 4 000 mgU/l oplossing								
Reduseermiddel: FeSO ₄ .7H ₂ O								
Soort suur	Volume suur/100ml voeroplossing	pH	Temp °C	[U] mg/l	XU Filtraat	pH Filtraat	Temp °C	Opmerkings
Asynsuur	10 ml	7,05	25	892,5	22,3	2,07	20	
Asynsuur	25 ml	4,99	24	502,5	12,6	1,34	20	
Asynsuur	50 ml	4,42	24	667,3	16,7	1,24	21	
Asynsuur	100 ml	3,65	23	309,5	7,7	<1		
Swaelsuur	5 ml	7,14	34	438,2	11,0	1,52	21	
Swaelsuur	5 ml	4,95	38	470,4	11,8	1,36	21	
Swaelsuur	5 ml	4,49	38	558,8	14,0	1,09	20	
Swaelsuur	6 ml	3,39	23	653,3	16,3	1,17	21	
Swaelsuur	6 ml	2,05	23	251,3	6,3	1,20	20	
Oksaalsuur	13 g	7,17	19	111,7	27,8	1,52	21	Al die oksaalsuur los nie op nie.
Oksaalsuur	10 g	6,50	17	174,7	43,7	1,82	21	
Oksaalsuur	15 g	4,65	17	462,3	11,6	1,60	21	
Oksaalsuur	17 g	4,31	19	237,2	5,9	1,72	21	
Oksaalsuur	20 g/25 ml water	3,69	34	498,5	12,5	1,58	20	

Die uraanbepalings is met die bromopadab-metode gedoen. Die metode het egter sekere nadele. Die proses neem 10 min/oplossing en

dit neem 70 min. om al die reagense vars op te maak. Die metode is ook baie duur aangesien baie chemikalieë gebruik word. Noukeurige resultate word verkry vir uraankonsentrasies van 0-200 mgU/l met die gevolg dat die meeste oplossings baie verdun moes word. Uit die grafiese voorstelling van die resultate (FIGUUR 1) kan slegs 'n paar afleidings gemaak word. Die onbetroubare resultate van salpetersuur is waarskynlik as gevolg van die onstabielheid en die geredelike oksidasie van die U^{6+} ioon. Oksaalsuur het die beste resultaat gegee by 'n pH van 4,3 met 'n 5,9% uraanopbrengs in die filtraat. Uit die te hoë uraanopbrengs in die filtraat blyk dit dat daar nie voldoende reduksie plaasgevind het nie.

iii) Bespreking:

Uit TABEL 1.1 en 1.2 blyk dit dat die reduksie-reaksies nie volledig verloop het nie en slegs klein opbrengste van die uraan, yster(II) en fluoor presipitaat is verkry. Dit is as gevolg van die Fe, K en F komplekse wat geredeliker in die gekonsentreerde oplossing vorm en presipiteer as U komplekse. Dit is moeilik om op die oog af te onderskei tussen die groen yster- en groen uraan-komplekse. Die groen yster (II) presipitaat wat verkry is, is 'n gehidrateerde sout wat stadig in die lug oksideer na die yster (III) kompleks. Yster (III) sou te hidroliseer in water en vertoon bruin [6]. Uit die literatuur [6] kan afgelei word dat reduksie van U^{6+} slegs effektief plaasvind in die teenwoordigheid van 'n katalisator en dat die U^{4+} - ioon gestabiliseer moet word as gevolg van oksidasie. Voorbeelde verkry waar Fe^{2+} as reduseermiddel gebruik word, maar ten eerste word daar met baie verdunde oplossings gewerk en verder word daar melding gemaak van ongewenste



FIGUUR 1: %U as funksie van pH.

Fe - komplekse wat ko-presipiteer. Daar word ook melding gemaak van lae opbrengste wat verkry word [6]. Hierdie proses van reduksie is dus geensins gewens om as werksmetode vir die aanleg aan te beveel nie. Die ongewenste Fe-komplekse kan die ysterkonsentrasielimiet moontlik oorskrei wat verdere oplossings sal noodsaak wat nie koste effektief sal wees nie.

2.6 REDUKSIE MET NATRIUMNITRIET

i) Eksperimenteel:

'n Voeroplossing met uranielnitrat is berei en die pH is verlaag na pH 1 met salpetersuur. Natriumnitriet is in oormaat bygevoeg.

ii) Resultate en bespreking:

Bruin nitreuse dampe het gevorm. Die natriumnitriet is nie baie stabiel nie en die nitreuse dampe wat vorm hou gesondheidsgevaar in. Natriumnitriet kan dus nie as reduseermiddel aanbeveel word nie.

2.7 ALGEMENE GEVOLGTREKKING

Tydens die ondersoek is gevind dat reduksie onder die beskryfde kondisies nie volledig verloop nie en dat 'n mengsel van verskillende verbindings verkry word.

Uit 'n wetenskaplike en koste oogpunt is die reduksie en presipitasie 'n te riskante metode vir die herwinning van uraan uit kaliumkarbonaat.

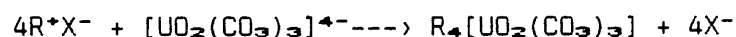
HOOFSTUK 3

EKSTRAKSIE VAN URAAN MET BEHULP VAN ANIOONUITRUILING

3.1 INLEIDING

Ioonuitruiling kan gedefinieer word as die omkeerbare uitruiling van ione tussen 'n vastestof en 'n vloeistof sonder dat daar noemenswaardige verandering in die struktuur van die vastestof plaasvind. Die vastestof is gewoonlik die ioonuitruilingsmateriaal wat verdeel is in korrels. 'n Ioonuitruiler bestaan in die meeste gevalle uit 'n polistireen matriks met divinilbenseen as kruisverbindings. Hierdie sintetiese organiese uitruilers kan beskou word as 'n driedimensionele koolwaterstof netwerk waaraan 'n groot aantal ione gekoppel is, wat onbeweeglik is. Die elektriese lading van hierdie ione word altyd gebalanseer deur 'n ekwivalente hoeveelheid teenoorgestelde gelaaiede ione wat beweeglik is en wat uitgeruil kan word vir ander ione met dieselfde lading. 'n Anioonuitruiler sal dus in staat wees om anione (negatief gelaaiede ione) uit te ruil. Sterk basiese anioonuitruilers het 'n kwarternêre ammonium funksionele groep en het gewoonlik Cl^- as aktieweioon om uit te ruil [7,8,9].

Anioonuitruilers word sedert 1950 gebruik om U te herwin vanuit swaelsuur-, karbonaatoplossings en lae-graad uraanertse. In die teenwoordigheid van 'n oormaat CO_3^{2-} - ione absorbeer die trikarbonaat-uranielkompleks op 'n sterk basiese en steries toepaslike anioonuitruiler volgens die reaksie:



waar: R = Die kwarternêre ammonium funksionele groep

X = Die ekwivalente getal of fraksie anioon wat Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- of OH^- kan wees [8].

U kan vanuit verdunde HF -medium herwin word. Die teenwoordigheid van F^- en 'n oormaat van CO_3^{2-} -ione verlaag die kapasiteit van die hars vir U. Die geabsorbeerde uranielkarbonaat verleen 'n geel kleur aan die hars en kan met sure soos NH_4NO_3 -oplossing en HNO_3 uit die hars uitgeloog word [4]. Volgens die literatuur [10] is die herwinning van die uraan afhanklik van die karbonaatkonsentrasie, pH, $\text{UO}_2^{2+}:\text{CO}_3^{2-}$ verhouding, en die teenwoordigheid van ander beweeglike anione sowel in die voeroplossing as in die hars.

3.2 KEUSE VAN ANIOONUITRUILER

Dit is algemeen in die literatuur [10] bekend dat sterk basiese anioonuitruilers gebruik word vir die ekstraksie van uraan. Die kwarternêre ammonium anioonuitruilers het besondere eienskappe wat dit geskik maak vir die ekstraksieproses. Die kwarternêre ammonium groep word aan 'n aromatiese koolwaterstof raamwerk gebind deur die polistereen hars in korrelvorm te laat reageer met chlorometielmetileeneter, $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{O}-\text{CH}_3$, in die teenwoordigheid van 'n katalis soos aluminiumchloried om 'n Friedel-Craftsreaksie te veroorsaak waardeur $-\text{CH}_2\text{Cl}$ groepe aan die benseenringe van die polimeer bind. Hierdie groepe reageer met tersiêre amiene soos $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ om die kwarternêre ammonium chloried, $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$, te lewer [8,9].

Dit is moontlik om die aantal kruisverbindinge tydens die bereiding van kwarternêre ammonium anioonuitruilers te verhoog.

Die aantal kruisverbindings in die kwaternêre ammonium anioonuitruilers is meer as die kruisverbindings in die oorspronklike koolwaterstof struktuur [9]. Die nat volume kapasiteit van die hars word verhoog en die diffusie afstand neem af. Ione met groot molekulêre massas kan op die kwaternêre ammonium anioonuitruiler vasgevang word. Die selektiwiteit van die hars vir verskillende ione vergroot ook. Verder het die kwaternêre ammonium anioonuitruilers ook die eienskappe dat ewewig tussen die hars en die voeroplossing vinnig bereik word, regenerasie baie effektief is, slegs klein volume veranderinge tydens verandering in ioon vorm kom voor en dit het 'n sterk weerstand teen fisiese en meganiese veranderinge. Kwaternêre ammonium anioonuitruilers is egter nie baie stabiel in warm water nie as gevolg van die onstabiliteit van die amiengroep by temperature van ongeveer 50° en hoër [8].

Die kwaternêre ammonium anioonuitruiler Duolite A162 word reeds deur die AEK gebruik om uraan effektief te ekstraheer uit verdunde karbonaat houdende dekontaminasiebaddens en is ook geredelik bekombaar. Daar is besluit om die toepassingsmoontlikhede van hierdie hars te ondersoek vir die ekstraksie van uraan uit die gekonsentreerde kalium-karbonaatskrobbers.

Die eienskappe van die Duolite A162 hars is in bylae 2 opgesom [11].

Daar kan onderskei word tussen tipe 1 en tipe 2 harse. Tipe 1 harse se kwaternêre ammoniumgroep bevat 3 metielgroepe:

$\{R-CH_2N^+(CH_3)_3-Cl^-\}$ terwyl by tipe 2 harse een van die metielgroepe vervang is deur 'n etanolgroep:

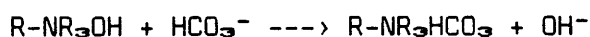
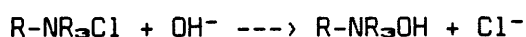
$\{R-CH_2N^+(CH_3)_2(CH_2)_2OH-Cl^-\}$. Tipe 1 en 2 harse verskil wat hulle affi-

niteit vir die hidroksiedione relatief tot ander anione betref. Tipe 2 harse word meer effektief na die hidroksied vorm oorgesit, maar tipe 1 harse is chemies meer stabiel [8]. Aangesien A162 'n tipe 2 hars is, is die hars nie chemies so stabiel soos 'n tipe 1 hars nie en moet daar by temperature laer as 35° gewerk word [11].

i) Eksperimenteel:

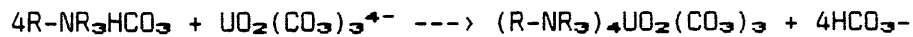
Die droë hars in korrelvorm moet eers voorberei word voor gebruik. Die hars is in droë vorm afgeweg en oornag in water gelaat waarna dit vir ongeveer 'n uur in 'n 1 mol.dm⁻³ K₂CO₃ -oplossing geroer is. Dit word gedoen om die hars om te sit van 'n Cl⁻ vorm na die OH⁻ vorm en dan in die karbonaatoplossing na die CO₃²⁻ vorm [11]. Daar is besluit om eers proewe met die hars in die CO₃²⁻ vorm te doen aangesien dit die ioonvorm is wat algemeen in die praktyk gebruik word, veral met lae konsentrasies karbonaatoplossings.

Die reaksies wat plaasvind is as volg:

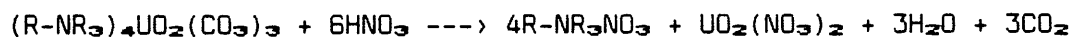


Die hars is met behulp van die 1 mol.dm⁻³ K₂CO₃ - oplossing in die buret gepak. Die hars is daarna gespoel met 2 buretvolumes water. Die moederoplossing is in 'n skeitregter bokant die buret gevoeg en het teen 'n beheerde tempo deur die hars gevloei. Later is 'n drupstel, soos wat in die hospitale gebruik word, in die plek van die skeitregter gebruik om beter beheer oor die vloeitempo te verkry.

Die reaksies tussen die voeroplossing en die hars is as volg:

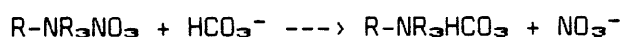


Die bekende volumes effluente (gewoonlik 200 ml) is in plastiek bottels opgevang. Die pH en die uraankonsentrasies van die effluente is bepaal. Die uraan is uit die hars geloog met NH_4NO_3 en HNO_3 soos wat in die resultate beskryf word. Die reaksievergelyking is as volg:



Daar is gevind dat die hars eers met water gespoel moet word tot by 'n laer pH van ongeveer 9 voordat die uitloging begin kan word. Die hoë pH van die karbonaat-oplossing (~11) moes eers met water verlaag word, aangesien NH_4NO_3 'n swak suur is (pH ~5). Indien dit nie gedoen is nie, het gasborrels ontstaan as gevolg van 'n te vinnige afbreek van die karbonaatione.

Elke nuwe eksperiment is met nuwe hars begin om meer reproduseerbare resultate te verkry. Die hars kon egter geregenereer word deur die hars te spoel met 'n 1 mol.dm⁻³ K_2CO_3 -oplossing totdat die effluent weer 'n pH van 12 bereik het. Die reaksie verloop dan as volg:



3.3 EKSTRAKSIE VAN UIT KALIUMKARBONAATOPLOSSINGS IN DIE AFWESIGHEID VAN F⁻ IONE.

i) Resultate:

Die ekstraksie van U sonder die moontlike steurende effek wat die F⁻ - ione op die ekstraksie kan hê, is eerstens as voorproewe ondersoek. Uranielnitraat opgelos in 15% K₂CO₃ sodat die uraankonsentrasie gelyk was aan 4 gU/l is as voermiddel gebruik. 'n Opsomming van die resultate word in TABEL 3.1 gegee.

TABEL 3.1: EKSTRAKSIE VAN U IN DIE AFWESIGHEID VAN F.									
Eksp. No.	Verdun faktor	%K ₂ CO ₃	pH	Temp °C	Vloeityd min/100ml	Volume ml voeropl.	%U Effluent	%U Efluaat	Opmerkings
E1	Geen	15,0	11,0	20	21	400			Helder geel effluent. Staak na 100 ml.
E2	Geen	0,9	11,4	19	21	300	2,50	78,7	U opgelos in 0,9% K ₂ CO ₃ . Verdunning was nie nodig nie.
E3	Geen	0,9	11,4	19	5	300	13,70	82,3	U opgelos in 0,9% K ₂ CO ₃ . Verdunning was nie nodig nie.
E4	14	1,1	11,4	22	5	800	4,90	85,3	
E5	21	0,7	11,5	20	5	800	0,40	75,4	

Onvoldoende ekstraksie is verkry met die 15% K₂CO₃ - oplossing. Aan hand van resultate wat uit die literatuur [10] verkry is, het die vermoede ontstaan dat die karbonaatkonsentrasie te hoog is, aangesien slegs voorbeelde van ekstraksie van uraan uit oplossings met karbonaatkonsentrasies van 0,1% verkry is. Die byvoeging van HNO₃ by die voeroplossing, om eers van die karbonaat-ione te neutraliseer tot by 'n pH van 6 voordat die voeroplossing deur die hars gevoer word, was egter nie effektief nie (Eksperiment E). Te veel gasborrels het ontstaan as gevolg van die afbreek van die karbonaatione. Die U is

gevolglik nie voldoende in die hars vasgevang nie. Dit kon duidelik aan die geel kleur van die effluent waargeneem word.

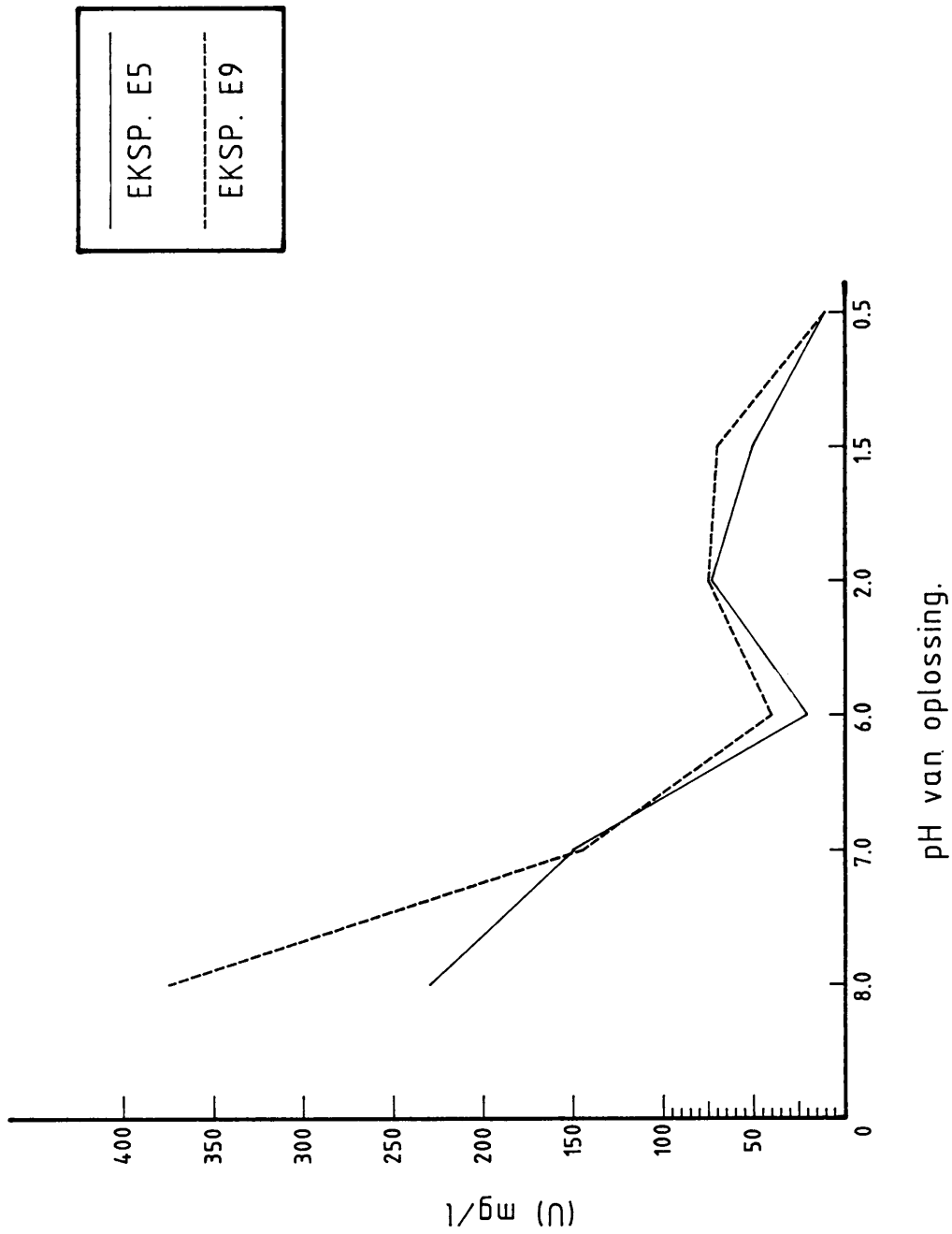
'n Nuwe voeroplossing van 4 gU/l van 'n 0,9% K_2CO_3 - oplossing is berei en 'n opbrengs in die vorm van uranielnitraat van 78,7% en 82,3% is verkry by Eksperiment E2 en E3. Verlaging in vloeityd van 21 min/100 ml tot 5 min/100 ml het nie 'n noemenswaardige verskil gemaak nie.

Die oorspronklike voeroplossing van 15% K_2CO_3 -oplossing is met water verdun sodat 'n laer karbonaatkonsentrasie verkry kon word. In TABEL 3.1 kan waargeneem word dat in vergelyking met geen of mindere verdunnings, 'n verdunningsfaktor van 21 (Eksperiment E5) die beste opbrengs gegee het in terme van die laagste %U in die effluent. Uitloging met NH_4NO_3 is effektief tot by 'n pH van ongeveer 7 waarna verdere uitloging met 'n mengsel van $0,2 \text{ mol.dm}^{-3} HNO_3$ en $1 \text{ mol.dm}^{-3} NH_4NO_3$ (1:4) gedoen is.

FIGUUR 2 stel die pH waarby uitloging gedoen is teenoor die % U-opbrengs voor.

ii) Bespreking:

Na aanleiding van die resultate wat in hierdie voorproewe verkry is, toon hierdie ekstraksiemetode moontlikhede indien die F^- - ione nie steur nie. Die voeroplossing sou egter baie verdun moes word om 'n kaliumkarbonaatkonsentrasie van hoogstens 0,9% te verkry. Indien die kaliumkarbonaatkonsentrasie te hoog is neem die karbonaat-ione die plek van die uranielkarbonaatioonkompleks sodat die uraan nie effektief deur die hars vasgevang kan word nie. Die uitloging sou ook geoptimeer moet word vir 'n hoër opbrengs. Uit FIGUUR 2 blyk dit dat



FIGUUR 2: Uraankonsentrasie as funksie van pH.

uitloging verkry word tussen pH 6,5 - 9 en dan weer by 'n pH <2. Dit is waarskynlik as gevolg van die presipitasie van uranielhidroksiedverbindinge wat plaasvind tussen pH 2-6. Die uranielhidroksiedverbindinge presipiteer tydens die afbreek van die karbonaatkompleks en as gevolg van 'n gebrek aan waterstofione.

3.4 EKSTRAKSIE VAN URAAN UIT KALIUMKARBONAAT-OPLOSSINGS IN DIE TEENWOORDIGHEID VAN F⁻ - IONE DEUR DIE BYVOEGING VAN HF.

i) Resultate:

'n Opsomming van die resultate word in TABEL 3.2 gegee.

ADU opgelos in HF in 15% K₂CO₃ is as voeroplossing gebruik. Die voeroplossing is met 'n verdunningsfaktor van 21 verdun. Met U:F = 12 en 250 (Eksperimente E6 en E7) is goeie U opbrengste van 97,4 en 88,6% onderskeidelik verkry. Indien die fluoorkonsentrasie verhoog word (Eksperiment E10) deur meer HF te gebruik (pH <4), word probleme ondervind. Die groter hoeveelheid HF laat die pH van die voeroplossing te laag daal. Te veel karbonaatione word in die hars afgebreek en die CO₂ wat vrykom veroorsaak gasborrels in die hars wat die vloeitempo drasties laat afneem. As gevolg van die groter diffusie afstande wat deur die gasborrels veroorsaak word, sal die ekstraksie ook minder effektief wees. Uit FIGUUR 2 kan afgelei word dat die resultate in plaas van uitloging ooreenstem met die resultate verkry uit die eksperimente sonder fluoor.

Eksp. No.	Verdun faktor	K ₂ CO ₃ g/l	U:F 1:	Volume voeropl. ml/l	Ekstra HF ml/l	Ekstra KF g/l	pH	Temp °C	ZU mg/l	ZU Effluent	ZU Efluaat
E6	21	150	12	300	0	0	11,00	20	190	0	97,4
E7	16	150	250	300	10	0	4,50	21	150	0,9	88,6
E8	16	109	68	400	0	37	10,55	23	150	1,4	79,4
E9	16	109	68	400	0	37	10,57	21	150	0,5	98,5
E10	0	7	148	400	0	116	6,27	23	259	0	0
E11	2	7	178	180	57	116	6,11	30	2350	0,8	85,8
E12	13	7	1000	200	54	116	<1	26	307	2,7	53,0

ii) Bespreking:

Die teenwoordigheid van F⁻ - ione tot met 'n U:F van 1:250 het nie 'n nadelige invloed op die ekstraksieproses gehad nie. Dit wil dus voorkom of die fluoor nie eers uitgesipiteer hoef te word voordat die voeroplossing deur die hars gestuur word nie. Om die fluorkonsentrasies van die voeroplossings te verhoog moet KF in plaas van die groot oormaat HF gebruik word om sodoende die probleme met die lae pH uit te skakel.

3.5 EKSTRAKSIE VAN URAAN UIT KALIUMKARBONAATOPLOSSINGS IN DIE TEENWOORDIGHEID VAN F⁻ - IONE DEUR DIE BYVOEGING VAN HF EN KF.

i) Resultate:

'n Opsomming van die resultate word in TABEL 3.2. gegee. Die ADU is in HF opgelos en die K₂CO₃ is gedeeltelik deur KF vervang om hoër fluorkonsentrasies te gee. By baie hoë fluorkonsentrasies moes ekstra HF bygevoeg word soos in die tabel aangedui word. Die pH van die voeroplossing moes as gevolg van 'n te lae pH verhoog word. Daar is eerstens probeer om die pH te verhoog tot 'n waarde van 10 deur die byvoeging van KOH. 'n Geel presipitaat is verkry wat nie oplos

na byvoeging van 'n oormaat 30% H_2O_2 by 70° nie. NH_4OH en 30% H_2O_2 is vervolgens gebruik om die pH van die voeroplossing te verhoog, maar ook sonder sukses. Die oplossing kleur bruin en vorm 'n geel presipitaat wat ook nie in die teenwoordigheid van die oormaat H_2O_2 oplos nie.

Daar is besluit om van 15% K_2CO_3 gebruik te maak om die pH van die voeroplossing te verhoog. Die fluoorkonsentrasie van die voeroplossing is verhoog deur KF en ekstra HF by te voeg. Daarna is 'n bekende hoeveelheid K_2CO_3 bygevoeg om die pH van die voeroplossing te verhoog tot 8,7. Die voeroplossing is dan verdun om 'n kaliumgehalte ekwivalent aan 'n hipotetiese kaliumkarbonaatkonsentrasie van 0,7% te verkry. Die voorbereide voeroplossing is daarna deur die hars gestuur.

Eksperiment E11 het 'n opbrengs van 85,8% gegee met U:F van 1:178.

'n Relatiewe lae opbrengs van 53% (Eksperiment E12) is verkry met U:F van 1:1000.

Eksperiment nommer E_{10} is herhaal as E_{11} om die uitloging van die uraan uit die hars te monitor. Beter resultate is verkry met die uitloging deur $3 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{NO}_3$ (E_{11}) as met $1 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{NO}_3$ (E_{10}). Indien $3 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{NO}_3$ gebruik word vir uitloging (E_{11}) is 'n groter uraan opbrengs van 82,0% verkry by pH van 6 - 8 as met $1 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{NO}_3$ waar 'n uraan opbrengs van slegs 30,4% verkry word in dieselfde pH-gebied. Verdere uitloging met $0,2 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{NO}_3$ lewer nie uraan opbrengste van betekenis nie. Daar kan dan verder uitgeloog word met HNO_3 tot 'n pH < 1 . Dit is moeilik om die pH < 1 akkuraat te meet aangesien die elektrode slegs pH bokant 1 akkuraat meet.

ii) Bespreking:

Die presipitaat wat verkry word deur die pH verhoging met KOH is 'n

K- UO_2 -verbinding wat deur analitiese dienste met behulp van X-straal diffraksie as $\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_7$ of K_2UO_6 geïdentifiseer is. Die monster is nie baie homogeen nie en is moeilik geïdentifiseer. Daar is nie vir die element C getoets nie. Die infrarooispektra stem ooreen met spektrum 2, bylae 1.

ADU is verkry indien die pH met NH_4NO_3 verhoog word. Dit blyk uit die infrarooispektra (Spektra 5, bylae 1) wat van die ADU presipitaat getrek is.

Uit die resultate blyk dit dat 'n voeroplossing met 'n U:F van tot 1:178 nog 'n U opbrengs van 85% verkry is. Die maksimum fluoorkonsentrasie om 'n opbrengs van 98% te verkry, is egter heelwat laer en wel met 'n U:F van ongeveer 1:68. Dit wil egter voorkom of anioonuitruiling wel gebruik kan word vir die ekstraksie van uraan uit HF-oplossing.

Die uitloging met NH_4NO_3 toon ook ooreenkomste met die resultate verkry in die ondersoeke sonder F (FIGUUR 2). Dit wil voorkom of die maksimum uitloging eers deur $3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NH_4NO_3 by 'n pH van 6-8,5 geskied en dan deur HNO_3 by 'n pH <2. Dit blyk dat om seker te maak dat al die uraan uitgeloog word, dit gewens is om eers met NH_4NO_3 uit te loog tot 'n pH-5 voordat die uitloging met HNO_3 begin word.

Die invloed van die lae pH op die bestendigheid van die hars sal slegs deur herhaalde gebruik van die dieselfde hars bepaal kan word.

3.6 ALGEMENE GEVOLGTREKKING:

Voldoende ekstraksie van uraan uit verdunde K_2CO_3 -oplossings in die teenwoordigheid van 'n oormaat HF en KF word deur middel van anioonuitruiling verkry.

Verdere ondersoeke na die pH, $[\text{CO}_3^{2-}]$ en kapasiteit van die hars is egter nodig voordat die proses geïmplementeer kan word.

HOOFSTUK 4

BEPALING VAN DIE VERDELINGSKOEFFISIËNT (D) VIR URAAN TUSSEN DIE HARS
IN DIE KARBONAAT-VORM EN DIE URANIELKARBONAATOPLOSSING.

4.1 DOEL VAN ONDERSOEK:

Uit die verdelingskoeffisiënt kan die verhouding hoeveelheid uraan in die hars vasgevang, tot die hoeveelheid uraan in die effluent verkry word. Die effektiwiteit van die ekstraksie kan dus hieruit afgelei word [7,8].

Die verdelingskoeffisiënt word as volg bereken:

$$D = (m_H/m_H) / (m_L/V_L) \text{ of}$$

$$D = m_H / m_H \cdot C_L$$

$$D = (m_{L_0} - m_L) V_L / m_H \cdot m_L = (m_{L_0} - m_L) / m_H \cdot C_L$$

waar,

m_H = massa droë hars in beker

m_H = massa uraan in hars gebind

m_L = massa uraan in die volume oplossing

m_L = $C_L \cdot V_L$ waar C_L spektroskopies bepaal word

m_{L_0} = totale massa uraan

m_{L_0} = $m_L + m_H$

V_L = volume oplossing

Volgens Gmelin [10] neem die verdelingskoeffisiënt vir uraan tussen 'n sterk basiese anioonuitruiler en 'n uranielkarbonaatoplossing toe met 'n afname in uraankonsentrasie en 'n afname in karbonaatkonsentrasie by 'n toenemende pH. Vir die optimering van die ekstraksieproses deur anioonuitruiling is dit nodig om die verdelingskoeffisiënte vir uraan by verskillende kondisies te bepaal. Dit is veral belangrik om ook die invloed van die fluoorkonsentrasies en kaliumkonsentrasies op die verde-

lingskoëffisiënt te ondersoek. Buiten die reekse eksperimente met HF as bron van F^- , is daar ook 'n reeks eksperimente gedoen waar die HF vervang word met HNO_3 om te sien of dieselfde tendense by 'n nitraatmedium (in die afwesigheid van F^-) waargeneem word. Die funksie van tyd, pH, m_H/m_M en $[HCO_3^- + CO_3^{2-}]$ met $[HCO_3^- + CO_3^{2-}]/[UO_2^{2+}]$ ongeveer konstant, is ondersoek om optimale waardes te vind.

i) Eksperimenteel:

Die verdelingskoëffisiënt (D) word bepaal deur 'n klein bekende hoeveelheid hars te skud in die voeroplossing en dan te laat totdat ewewig ingetree het waarna analises op die hars en die oplossing gedoen kan word [12]. Die verlangde massa droë A162 hars is afgeweg en voorberei soos beskryf in 3.2(i). Die voorbereide voeroplossings is by die hars in die beker gegooi en is goed geskud en dan laat staan tot ewewig bereik is. Dit het ten minste 4 dae geneem voordat ewewig by kamertemperatuur (-20°) bereik is (eksperiment D_o). Die uraankonsentrasie in die oplossing (C_L) is bepaal waarna D bereken kon word.

Twee moederoplossings is berei met ADU as uitgangstof. Die uraankonsentrasie was 4 gU/l. Met die eerste moederoplossing is die ADU opgelos in 40% HF en by 15% K_2CO_3 -oplossing gevoeg. Die verhouding U:F was 1:20. HF is ook verder gebruik om pH's aan te pas. Die tweede oplossing is berei deur die ADU op te los in HNO_3 en by die 15% K_2CO_3 -oplossing te voeg. Die verhouding U: NO_3^- was 1:20. HNO_3 is dan verder gebruik om die verlangde pH te bereik. 'n Verhouding van uraan tot F^- of NO_3^- van 1:20 is gekies omdat dit omtrent die hoeveelheid suur is wat die ADU geredelik oplos. Die verwagte

pH van die uranielkarbonaatoplossing indien die ongeluk in die skrobber sou plaasvind, sal ongeveer 10 - 11 wees en daarom is die pH tydens eksperimente D₂-D₄ sodanig met die onderskeie sure aangepas. Die voeroplossings is in eksperimente D₀ - D₃ met water verdun om bepaalde verdunnings te verkry soos in TABEL 4 aangetoon. In eksperimente D₀ - D₂ is die moederoplossing 21 keer verdun om 'n karbonaatkonsentrasie van 0,7 % te verkry soos wat in die vooronderseke geblyk het om die mees gewenste ekstraksie te lewer. In eksperiment D₃ is die moederoplossing verdun soos in Tabel 4 aangetoon aangesien D as funksie van $[\text{CO}_3^{2-}]$ met $[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] / [\text{UO}_2^{2+}]$ ongeveer konstant ondersoek is.

Nuwe voeroplossings moes berei word vir eksperiment D₄ aangesien die uraankonsentrasies verander moes word sonder om die oplossings te verdun. Eksperiment D₄ moes herhaal word aangesien die verhoogde uraankonsentrasie ook 'n groter hoeveelheid suur benodig word om 20 maal in oormaat te wees. Dit het tot gevolg gehad dat die pH's te laag daal. Die voeroplossing is berei met 'n bekende uraankonsentrasie waarna die pH verhoog is met 15% kaliumkarbonaat tot die gewenste pH bereik is. Die oplossing is met water verdun om 'n $[\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}]$ van 0,7% te verkry. 'n Geel presipitaat wat vorm na die byvoeging van die kaliumkarbonaat het tydens verdunning met water opgelos (sien eksperiment H₄). Die uraankonsentrasie van die verdunde oplossing is hierna spektrofotometries bepaal. Die eksperiment is herhaal deur die ADU op te los in 0,7% K₂CO₃ waarna die pH verhoog is met 2 mol.dm⁻³ KOH. Die oplossing is oornag laat staan en die geel presipitaat is afgefiltreer. Die m_w van die filtraat is bepaal waarna die filtraat by die hars gevoeg is. By eksperiment D₅ is die pH van die voeroplossings met

verdunde HF en HNO₃ aangepas om na aanleiding van die resultate van D₁ in kleiner pH gebiede te kan werk.

ii) Resultate:

'n Opsomming van die resultate word in TABEL 4 gegee.

TABEL 4: BEPALING VAN D VIR HARS IN DIE KARBONAATVORM										
TABEL 4.1: D AS FUNKSIE VAN TYD										
EKS. DO mu - 38,1 mg mH - 1 g VL - 200 ml										
1. HF pH = 11						2. HNO ₃ pH = 10,96				
CL	mL	mh	D	Tyd	CL	mL	mh	D	Tyd	
mg/l	mg	mg	l/g	dae	mg/l	mg	mg	l/g	dae	
76 : 76	15,2 : 15,2	22,9 : 22,9	0,30 : 0,30	1	18 : 81	16,2 : 26,2	21,9 : 21,9	0,27 : 0,27	1	
35 : 35	7,0 : 7,0	31,1 : 31,1	0,89 : 0,89	2	35 : 32	7,0 : 6,4	31,1 : 31,7	0,89 : 0,99	2	
28 : 19	4,0 : 4,0	34,1 : 34,3	1,71 : 1,81	3	18 : 18	3,6 : 3,6	34,5 : 34,5	1,92 : 1,92	3	
10 : 10	2,0 : 2,0	36,1 : 36,1	3,61 : 3,61	4	16 : 16	3,2 : 3,2	34,9 : 34,9	2,10 : 2,18	4	
9 : 9	1,8 : 1,8	36,3 : 36,3	4,03 : 4,03	7	14 : 14	2,8 : 2,8	35,3 : 34,5	2,50 : 2,50	7	

TABEL 4.2: D AS FUNKSIE VAN pH												
EKS. D1 mu - 38,1 mg mH - 1g VL - 200 ml												
1. HF						2. HNO ₃						
pH	Temp	CL	mL	mh	D	pH	Temp	CL	mL	mh	D	
	°C	mg/l	mg	mg	l/g		°C	mg/l	mg	mg	l/g	
11,07	23	0	0	38	=	10,71	22	24	4,8	33,3	0,069	
10,76	24	9	2	36	0,200	9,41	22	26	5,2	32,9	0,063	
10,09	23	20	4	34	0,085	8,58	23	9	1,9	36,2	0,191	
9,33	23	55	11	27	0,025	8,03	22	20	3,9	34,2	0,087	
7,51	22	26	5	33	0,066	6,22	22	19	3,9	34,2	0,089	
6,41	22	34	7	31	0,047	5,12	24	16	3,1	35,0	0,113	
5,08	25	32	6	32	0,050	1,93	23	18	3,6	34,5	0,096	

TABEL 4.3: D AS FUNKSIE VAN mh/mH													
EKS. D2 mH = 1 g													
1. HF pH 11,07							2. HNO ₃ pH 10,72						
VL	mu	CL	mL	mh/mH	D	mh/mu	VL	mu	CL	mL	mh/mH	D	mh/mu
ml	mg	mg/l	mg	mg/g	l/g	%	ml	mg	mg/l	mg	mg/g	l/g	%
25	4,8	0	0	4,76	∞	100,0	25	4,8	2	0,1	4,7	∞	99,1
100	19,1	2	0,2	18,8	8,6	98,9	100	19,1	3	0,3	18,7	6,04	98,4
200	38,1	8	1,6	36,5	4,6	95,8	200	38,1	7	1,3	36,8	5,49	96,4
500	95,2	30	15,1	80,1	2,7	84,1	500	95,2	22	11,1	84,1	3,79	88,3
1000	191,0	95	85,3	104,8	1,2	55,1	1000	191,0	89	89,4	100,7	1,13	53,0
1000	381,0	86	172,0	209,0	0,4	54,9	2000	381,0	122	244,0	140,0	1,12	35,9

TABEL 4.4: D AS FUNKSIE VAN %K ₂ CO ₃							
EKS.D3 mH = 20g VL = 200 ml							
TABEL 4.4(a): 1. HF							
Verdun.	%K ₂ CO ₃	pH	Temp	CL	mL	mh	D
faktor			°C	mg/l	mg	mg	l/g
0	15,0	10,87	24	1789,0	447	553	0,015
1,3	11,5	10,72	24	716,0	143	472	0,033
2,1	7,1	11,04	23	581,0	116	265	0,023
6,4	2,3	11,18	23	31,0	6	119	0,192
21,0	0,7	11,07	23	0	0	38	∞

TABEL 4.4(b): 2. HNO ₃						
Verdun.	%K ₂ CO ₃	pH	Temp	CL	mL	D
faktor			°C	mg/l	mg	l/g
0	15,0	10,7	23	2613,0	523	0,005
1,3	11,5	10,7	24	1667,0	333	0,009
2,1	7,1	11,0	23	386,0	77	0,039
3,2	4,7	10,8	23	139,0	28	0,080
6,4	2,3	10,7	23	101,0	20	0,052
12,8	1,2	10,7	23	9,4	2	0,319

TABEL 4.5: D AS FUNKSIE VAN mh/mu							
EKS.D4.1 mH = 5g VL = 100 ml							
TABEL 4.5(a): 1. HF							
mu	CL	mL	pH	Temp	mh	D	mh/mu
mg	mg/l	mg		°C	mg	l/g	%
500	98	9,8	3,4	23	490	1,010	98,1
1000	635	63,5	3,0	24	937	0,295	93,7
5000	2505	2504,5	2,5	26	2496	0,020	49,9
10000	60345	6034,5	2,4	26	3966	0,013	39,7

TABEL 4.5(b): 2. HNO ₃						
mu	CL	mL	pH	mh	D	mh/mu
mg	mg/l	mg		mg	l/g	%
500	390	39	<1	461	0,236	92,2
1000	761	76	<1	925	0,243	92,4
5000	34850	3435	<1	1565	0,009	31,3
10000	67520	6752	<1	3249	0,010	32,5

TABEL 4.6: D AS FUNKSIE VAN mu/mg										
EKS. D4,2 mH = 5g VL = 100 ml										
TABEL 4.6(a): 1. HF										
mu	15%K ₂ CO ₃	pH	Temp	pH	Temp	CL	mL	mh	D	mh/mu
mg	ml	voor K ₂ CO ₃	°C	na K ₂ CO ₃	°C	mg/l	mg	mg	l/g	%
150	30	3,77	20	10,14	20	0	0	150	∞	100
329	60	2,96	20	10,26	20	1	0,1	320	72	100
770	320	2,34	20	10,30	20	2	0,2	770	77	100
860	400	2,17	20	10,06	20	3	0,3	860	52	100

TABEL 4.6(b): 2. HNO ₃									
mu	15%K ₂ CO ₃	pH	pH	Temp	CL	mL	mh	D	mh/mu
mg	ml	voor K ₂ CO ₃	na K ₂ CO ₃	°C	mg/l	mg	mg	l/g	%
170	60	<1	10,38	20	0	0	170	∞	100,0
320	70	<1	10,24	20	3	0,28	320	23	99,9
720	310	<1	10,32	20	3	0,33	720	74	100,0
900	330	<1	10,29	20	5	0,47	895	38	99,5

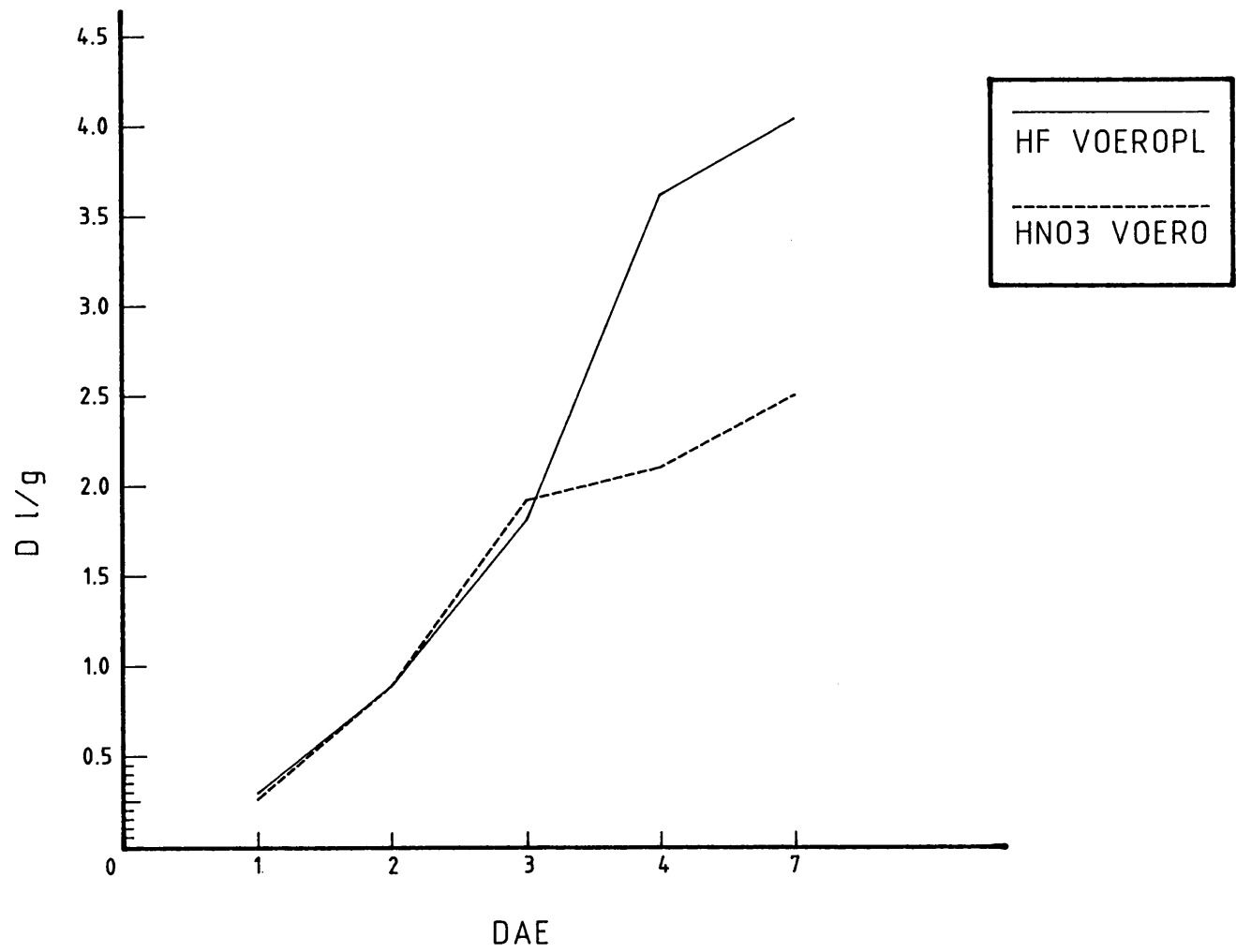
TABEL 4.7: D AS FUNKSIE VAN pH					
EKS. D5 mH - 1g VL - 100 ml mu - 19,1 mg					
TABEL 4.7(a): 1. HF					
pH	Temp	CL	mL	mh	D
	°C	mg/l	mg	mg	l/g
11,07	19	2,3	0,23	18,87	8,20
10,79	19	5,4	0,54	18,56	3,44
10,61	20	5,9	0,59	18,51	3,14
10,33	20	5,9	0,59	18,51	3,14
9,99	20	7,7	0,77	18,33	2,38

TABEL 4.7(b): 2. HNO ₃					
pH	Temp	CL	mL	mh	D
	°C	mg/l	mg	mg	l/g
9,07	20	12,7	1,27	17,83	1,40
8,87	20	10,4	1,04	18,06	1,74
8,47	20	8,9	0,89	18,51	3,14
7,82	20	20,9	2,09	17,01	0,81
6,05	20	25,0	2,50	16,60	0,66
5,87	20	16,3	1,63	17,47	0,38
5,54	20	15,4	1,54	17,56	1,14
5,18	20	9,1	0,91	18,19	2,00
4,90	20	8,2	0,82	18,28	2,23
3,66	18	19,0	1,90	17,20	0,91

Uit eksperiment D_0 blyk dit dat, met uraankonsentrasies laer as 18 mgU/1 oplossing, na vier dae voldoende ewewig deur bereik is om die D-waardes naastenby reproduseerbaar te bepaal. Na die vierde dag is daar 'n afplating in die kromme waargeneem (FIGUUR 3).

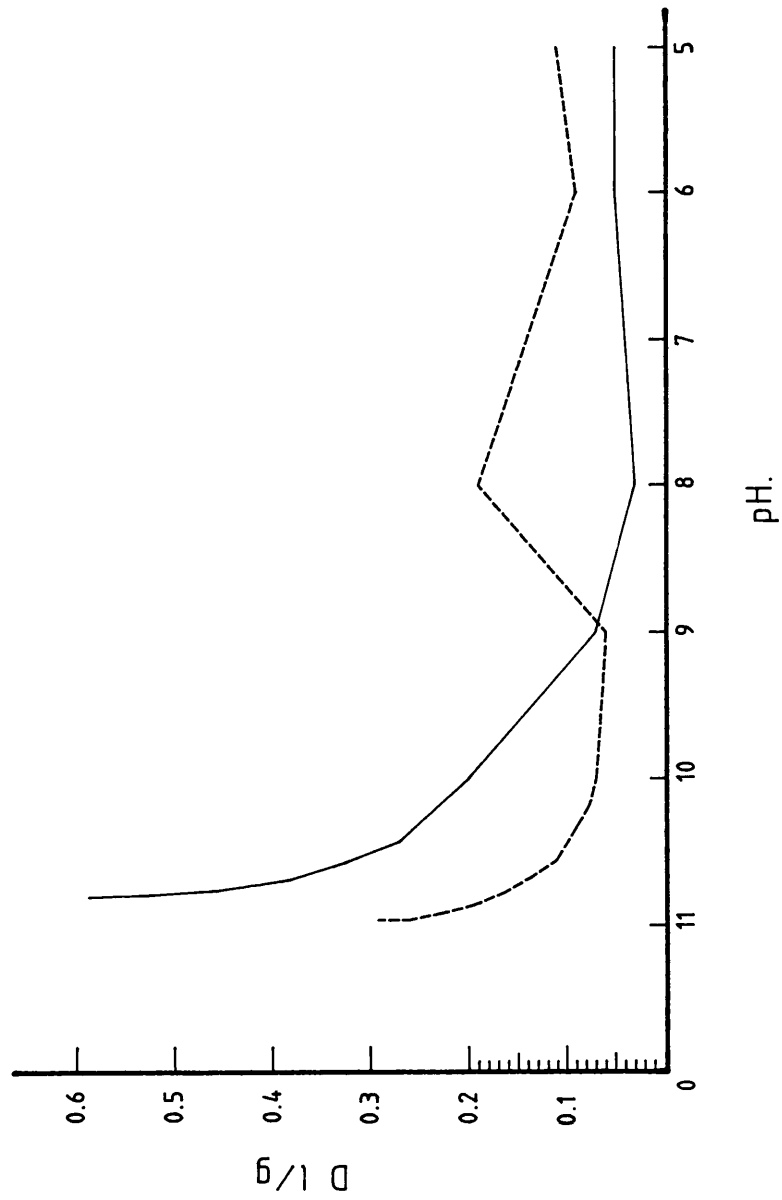
Uit die resultate kan gesien word dat die beste D-waarde (van prakties $\approx 1/g$) vir die uranielkarbonaatoplossing in die teenwoordigheid van F^- -ione by 'n pH van ten minste 11 bereik word. Die uranielkarbonaatoplossing in die teenwoordigheid van NO_3^- -ione het 'n beste D-waarde van 0,191 1/g by 'n pH van 8,58. Die resultate word grafies voorgestel in FIGUUR 4. By albei voeroplossings word groot D-waardes by hoë pH-waardes waargeneem, waarna die D-waardes afneem by laer pH's om weer 'n geringer toename in die suurgebied ($pH \sim 6$) te toon. Ooreenstemmende resultate word by D_3 (FIGUUR 5) waargeneem. Die hoogste numeriese D-waarde van 8,2 1/g is vir 'n HF-voeroplossing by 'n pH van 11,07 verkry waarna die D-waarde skerp afneem met daling in pH en wel tot 3,44 1/g by 'n pH van 10,79. By die HNO_3 -voeroplossing word die hoogste D-waarde van 3,14 1/g by 'n pH van 8,47 verkry.

Uit eksperiment D_2 blyk dit dat m_H -maksimum-waarde van die twee voeroplossings ooreenkomste toon. Dit wil egter voorkom of by pH11 die teenwoordigheid van die NO_3^- -ione laer m_H -waardes gee as in die teenwoordigheid van F^- -ione, by die pH soos aangedui. Die resultate word grafies voorgestel in FIGUUR 6. Vir 'n uraan opbrengs van ten minste 80% is m_H -maksimum in die teenwoordigheid F^- -ione 80,14 mg en in die teenwoordigheid van NO_3^- 84,14 mg met $m_H = 1g$.

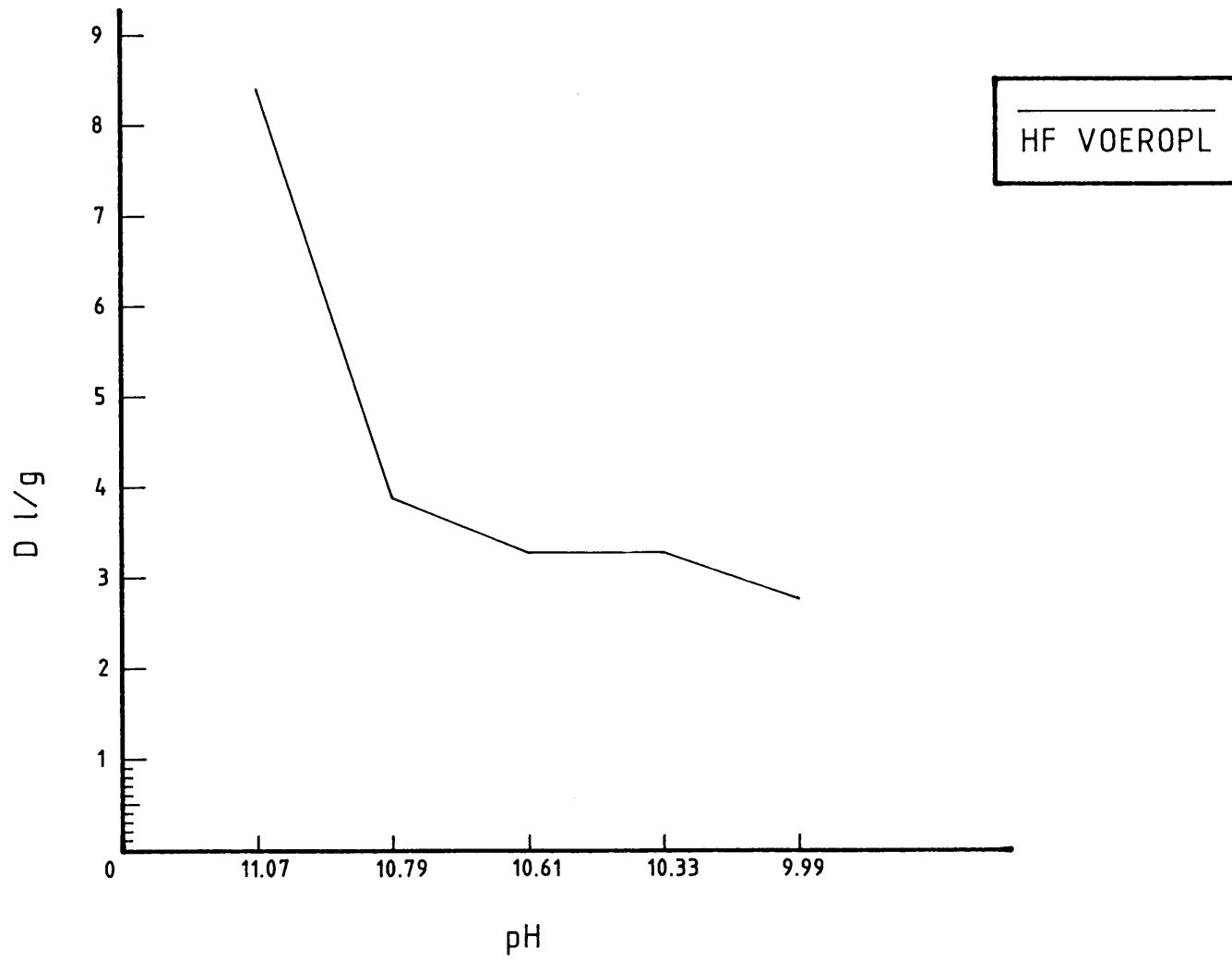


FIGUUR 3: D as funksie van tyd.

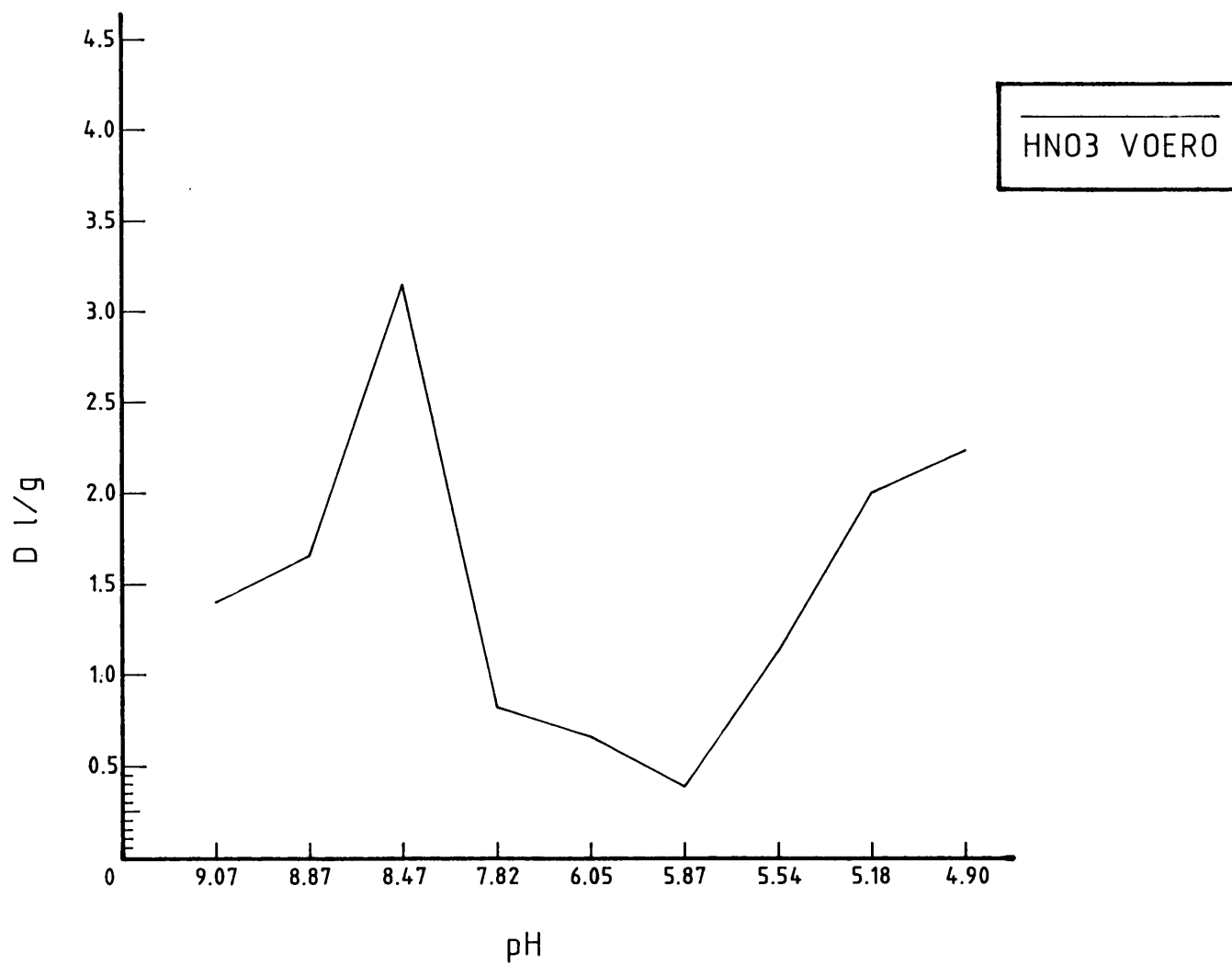
— HF VOEROPL
- - - HNO3 VOERO



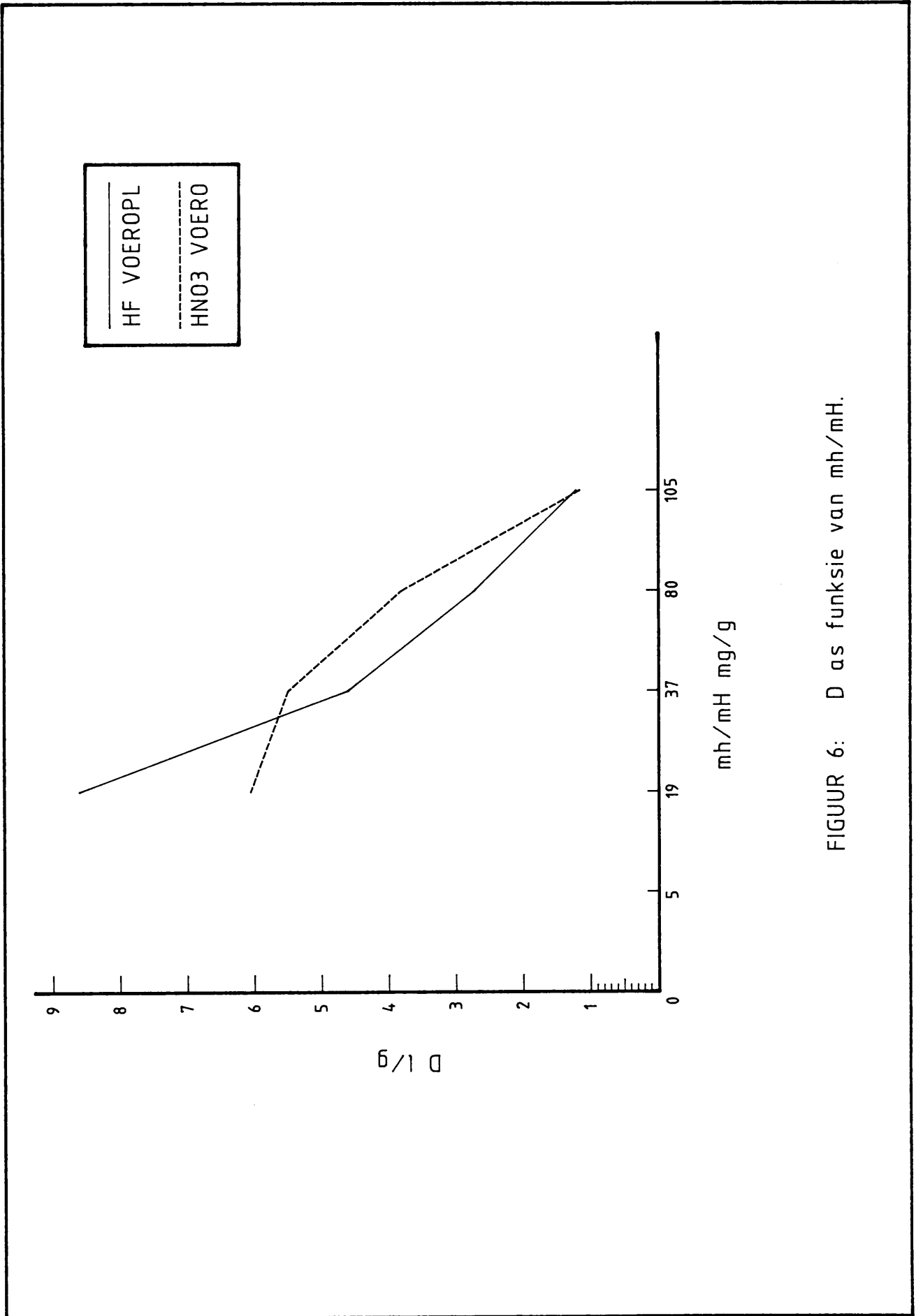
FIGUUR 4: D as funksie van pH.



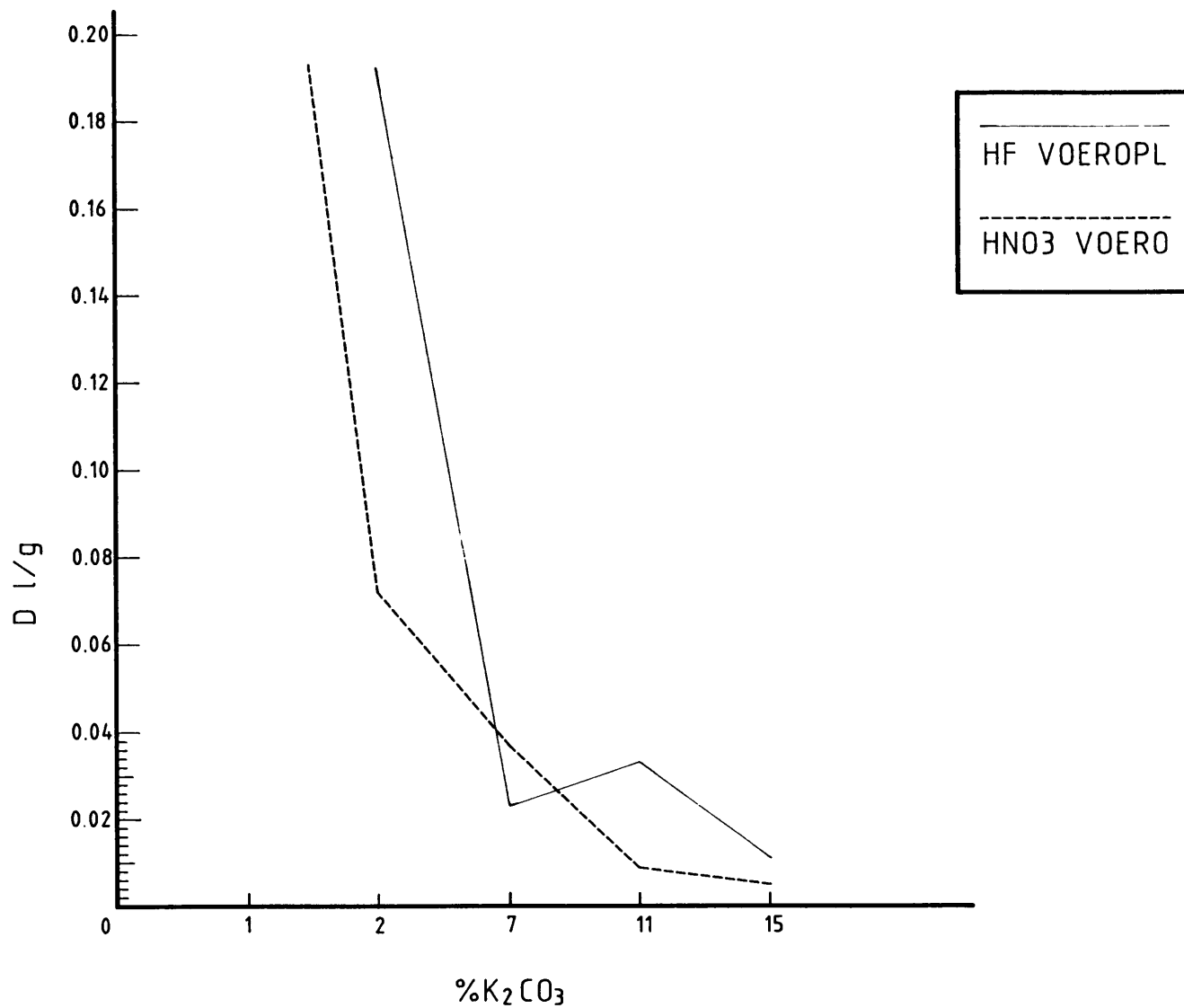
FIGUUR 5.1: D as funksie van pH.



FIGUUR 5.2: D as funksie van pH.



FIGUUR 6: D as funksie van mh/mH.



FIGUUR 7: D as funksie van $\%K_2CO_3$

Die beste D-waardes by die pH's soos aangedui in eksperiment D₃ is verkry by 0,714% K₂CO₃-oplossing. Die resultate word in FIGUUR 7 voorgestel.

Volgens die resultate van D_{4.1}. neem die D-waardes skerp af vir beide voeroplossings indien m_n:m_w groter as 2 word. Die voeroplossing van D_{4.2} moes te veel verdun word om 'n uraankonsentrasie te verkry wat 'n m_n:m_w verhouding van groter as 1 sal gee. 'n Skerp afname in D kon dus nie waargeneem word nie. Aan hand van die infrarooispektrum wat van die geel presipitaat wat by D_{4.3} verkry is getrek is, is die presipitaat geïdentifiseer as 'n K - UO₂ verbinding aangesien die spektrum ooreenstem met spektra 2 (bylae 1). Die m_w van die voeroplossing, nadat die presipitaat afgefiltreer is, was nog laer as die m_w verkry in D_{4.2} en het dit daarom geen doel gedien om die voeroplossing by die hars te voeg nie.

iii) Bespreking:

a) Ewig:

Die oplossings is vir ten minste 4 dae laat staan. Dit neem te veel tyd in beslag om die oplossings baie langer te laat staan. Waar daar met groot volumes voeroplossing en hoë uraankonsentrasies (soos D₄ en H₄) geëksperimenteer is, was dit soms nodig om die oplossings 'n dag langer te laat staan voordat D-waardes verkry is wat naastenby ooreenstem met vorige waarnemings. Aangesien dit hier meer gaan om 'n vergelyking tussen die D-waardes is dit as voldoende beskou om beide die oplossings (met F⁻ en met NO₃⁻) vir dieselfde aantal dae te laat staan met 'n minimum van 4 dae.

b) pH:

Indien FIGUUR 4 beskou word, kan duidelik gesien word dat daar in die teenwoordigheid van F^- die voeroplossing 'n pH van ten minste 11 moet hê om 'n D-waarde van naastebly ∞ te gee. In die teenwoordigheid van NO_3^- is die optimale pH laer en wel by 'n pH van 8,58. Hierdie resultate stem ooreen met resultate van soortgelyke ondersoeke wat in die literatuur gevind is [10].

Volgens Gmelin [10] word uraan (VI) sterk aan sterk basiese anioonuitruilers gebind in die teenwoordigheid van verdunde HF oplossings. Die uraan sal dus suksesvol uit verdunde HF oplossings geëkstraheer kan word en goeie D-waardes sal dus verkry word. Aangesien daar slegs 40% HF beskikbaar is en die oplossings ook nog verdun word om die uraniel-karbonaatoplossings te verlaag, kan die bereide voeroplossings as verdunde oplossings beskou word. Die optimum pH waarby ekstraksie van U^{VI} uit verdunde HF-oplossings gedoen word kon egter nie in die literatuur gevind word nie. 'n pH van 10 word wel aangegee vir die ekstraksie van U^{VI} uit 0,5% Na_2CO_3 - oplossing [10]. Die optimum pH vir die ekstraksie van U^{VI} uit karbonaatoplossings lê dus in die sterk basiese gebied, maar is afhanklik van die chemiese samestelling.

Die beste numeriese D-waarde vir die ekstraksie van U^{VI} uit 'n karbonaatoplossing in die teenwoordigheid van NO_3^- is by 'n laer optimum pH waargeneem as die optimum pH vir die voeroplossing met HF. Die ekstraksie van U^{VI} uit die karbonaatoplossing in die teenwoordigheid van die nitraatone is blykbaar minder effektief as in die teenwoordigheid van fluoriëdione. Volgens Gmelin [10] is D vir die ekstraksie van U^{VI} na neutralisasie met salpetersuur baie laag, maar heelwat hoër vir

die ekstraksie uit nitraatsoutoplossings met 'n pH in die swak suur gebied. Die nitraatioon neem steries meer plek in as die fluoriedioon, maar minder as die uranielkarbonaatione. Dit verklaar hoekom die optimale pH van die voeroplossing met HNO_3 laer is as met HF.

c) Maksimum kapasiteit van die hars (m_H):

Dit is belangrik om te weet wat die uraankonsentrasie van die voeroplossing is. Dit is noodsaaklik om te bepaal hoe groot volume van die voeroplossing per ekstraksie deur die kolomme gestuur kan word voordat daar eers uitgeloog en geregenereer moet word en voor daar met verdere ekstraksie begin kan word. Volgens FIGUUR 6 moet die verhouding van $m_U:m_H$ vir 'n bevredigende opbrengs van >80% nie groter wees as 1:10 nie.

d) Karbonaatkonsentrasie:

Uit FIGUUR 7 kan duidelik gesien word dat die laer $[\text{CO}_3^{2-}]$ die beste D-waardes gee vir beide die verdunde voeroplossings. Die verklaring vir die gewenstheid om by lae $[\text{CO}_3^{2-}]$ te werk is reeds in 3.3(ii) gegee.

e) Maksimum $m_H:m_U$ -verhouding:

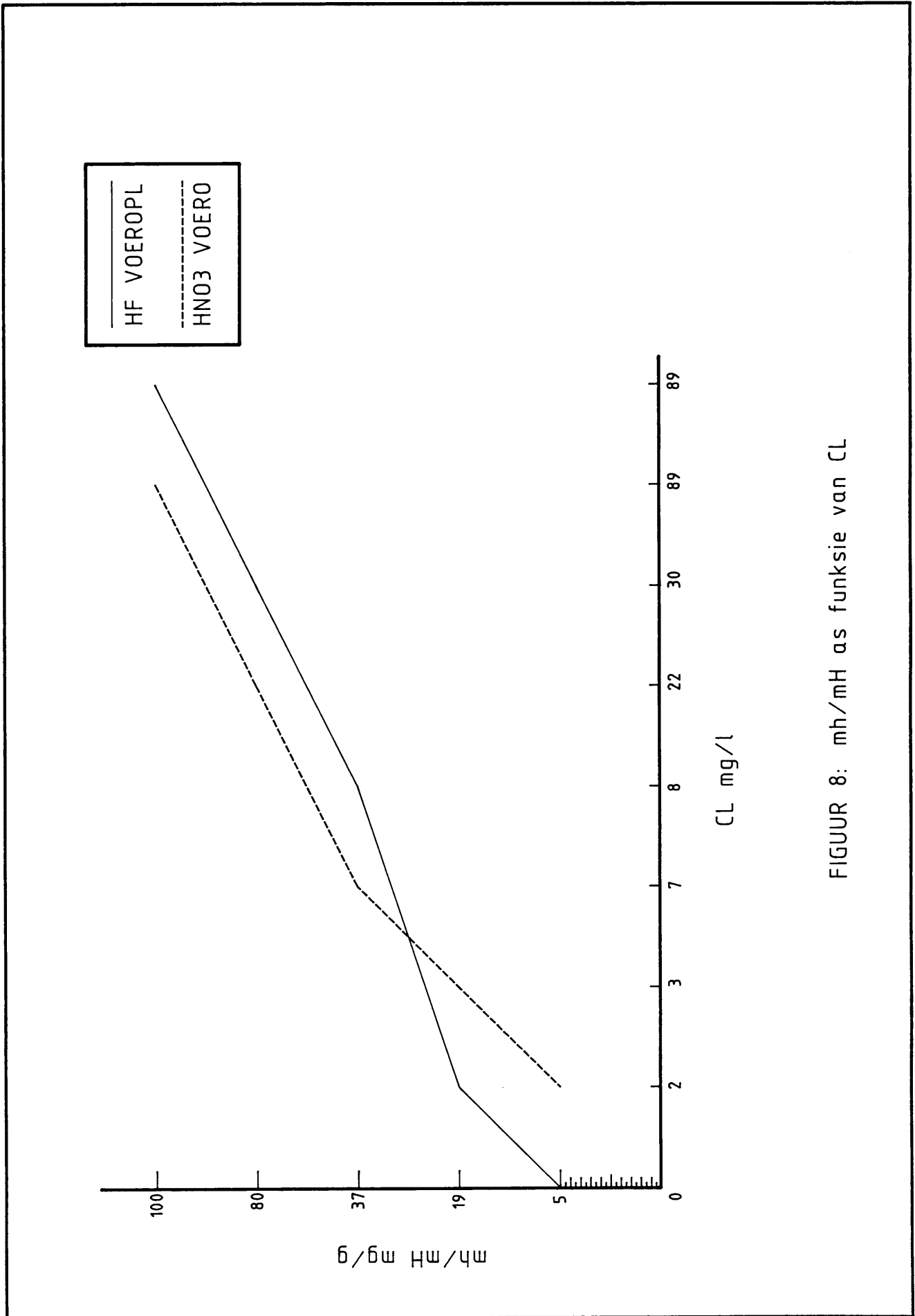
By slegs D_{4.1} kon 'n $m_H:m_U > 1$ verkry word. Uit eksperiment D_{4.3} blyk dit dat moederoplossings met hoë m_U waardes se uraankonsentrasies verlaag kan word deur die presipitasie van 'n K - UO_2 - verbinding deur die byvoeging van KOH.

4.2 ALGEMENE GEVOLGTREKKING

Volgens die verdelingskoeffisiënte kan met die gewenste pH en karbonaat-konsentrasie meer as 95% van die uraan herwin word.

In die werklike kolomme wat in die aanleg gebruik word, word 18 kg hars/kolom gepak. Gewoonlik word 4 kolomme in serie gepak sodat die totale massa hars ongeveer 72 kg sal wees. Indien die uraankonsentrasie van die voeroplossing bekend is, die nodige pH aanpassings gedoen is en die voeroplossing indien nodig verdun is, kan die volume/ekstraksie vir die 4 kolomme bereken word aan hand van die toepaslike $m_h:m_M$ as funksie van C_L grafiek (FIGUUR 8).

Die $K-UO_2$ verbinding wat uitpresipiteer tydens die byvoeging van KOH om 'n gewenste $m_h:m_M$ -verhouding te gee, behoort geen nadelige invloed op die ekstraksie te hê nie. Die presipitaat kan saam met die voeroplossing deur die kolomme met hars gestuur word indien die presipitaat nie die ekstraksieproses sal benadeel nie. Indien die presipitaat nie gewens is nie, kan die presipitaat afgefiltreer word en deur die natproses opgelos word om uranielnitraat te vorm. Die presipitaat moet stadig by die suur gevoeg word om 'n te vinnige vrystelling van CO_2 te verhoed. Die uraan kan uit die uranielnitraat herwin word as ADU.



FIGUUR 8: mh/mH as funksie van CL

HOOFSTUK 5

BEPALING VAN DIE VERDELINGSKOEFFISIËNT (D) VIR URAAN TUSSEN DIE HARS IN HIDROKSIED-VORM EN DIE URANIELKARBONAATOPLOSSING.

5.1 DOEL VAN DIE ONDERSOEK:

Uit die resultate van die ondersoek wat gedoen is met die hars in die karbonaat vorm, blyk dit dat die 15% karbonaat-voeroplossing te veel verdun moet word om voldoende ekstraksie van uranielkarbonaatkompleks te weeg te bring. Met die hars in die karbonaatvorm, word die karbonaat-konsentrasie verhoog wat lei tot kompetisie tussen die karbonaatione en die uranielkarbonaatkompleks vir 'n plek op die hars (sien 3.3(ii)). Die hidrosiedioon is baie kleiner as die karbonaation en volgens die eienskappe van die A162 hars kan die hars effektief in die OH^- vorm omgesit word [11]. Indien die hars in die OH^- vorm is, word die $[\text{CO}_3^{2-}]$ verlaag. Verder het dit die voordeel dat die klein OH^- -ioon nie 'n chemiese steurende effek op die ekstraksie van die uranielkarbonaatkompleks behoort te hê nie. Daar is eers na die verdelingskoeffisiënt gekyk om te bepaal of suksesvolle ekstraksie wel moontlik is en om aan hand hiervan die nodige kondisies vas te stel. D is net soos in 4.1 bepaal.

i) Eksperimenteel:

Die droë hars is oornag in water laat staan waarna dit in 1 mol.dm^{-3} KOH geroer is om die hars in die OH^- vorm om te sit. Die KOH is gedekanteer waarna die hars met water gespoel is. Nadat die water gedekan-

teer is, is die voorbereide voeroplossing by die hars gevoeg. Die oplossing is vir vergelykende doeleindes vir ten minste 4 dae laat staan. Die uraankonsentrasie van die oplossing (C_L) is bepaal waarna D bereken kon word. Dieselfde twee voeroplossings soos in 4.1(i) beskryf is gebruik en die pH is weereens met HF en HNO_3 respektiewelik aangepas. Die moederoplossings in eksperiment $H_0 - H_3$ is met water verdun om die verlangde karbonaatkonsentrasies te verky. Vir die bepaling van D as funksie van tyd (eksperiment H_0) is die moederoplossing 21 keer verdun soos wat dit uit vorige ondersoeke blyk die beste resultate te lewer.

Vir die bepaling van D as funksie van pH (H_1) is die resultate van die gekonsentreerde moederoplossing en die resultate van die 21 keer verdunde voeroplossing met mekaar vergelyk aangesien dit nog nie bekend was of dit nodig is om die moederoplossing 21 keer te verdun as die hars in die hidrosiedvorm is nie. Die moederoplossing is 21 keer verdun in eksperiment H_2 sodat die resultate met die resultate van eksperiment D_2 vergelyk kon word. Die moederoplossing is in H_3 verdun soos aangetoon in TABEL 5 omdat D as funksie van $[CO_3^{2-}]$ met $[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] / [UO_2^{2+}] \sim$ konstante ondersoek is.

Nuwe voeroplossings vir eksperiment H_4 is berei soos beskryf in 4.1(i). Die pH van die voeroplossings is ook met 15% K_2CO_3 aangepas om die verlangde pH 6 te lewer. Aangesien daar relatief min K_2CO_3 bygevoeg is en baie van die karbonaatione afgebreek word deur die vry suur omdat daar by 'n pH van ongeveer 6 gewerk word, is die voeroplossing nie verder met water verdun nie. Die m_{λ} en C_L is spektrofotometries bepaal waarna D bereken is. Dit was nie nodig om die eksperiment te herhaal deur die pH te verhoog met KOH nie.

TABEL 5.3: D AS FUNKSIE VAN mh/mH						
EKS.H2 mh = 1g						
TABEL 5.3(a): 1. HF pH 11						
VL	mu	CL	mL	mh/mH	D	mh/mu
ml	mg	mg/l	mg	mg/g	l/g	%
200	38,1	1,4	0,3	37,8	27,000	99,2
500	95,0	6,0	3,0	92,2	15,400	96,8
1000	190,5	109,6	109,6	80,4	0,734	42,3
2000	380,1	138,6	277,2	103,8	0,749	27,2

TABEL 5.3(b): 2. HNO ₃ pH 11						
VL	mu	CL	mL	mh/mH	D	mh/mu
ml	mg	mg/l	mg	mg/g	l/g	%
200	38,1	7,4	1,5	36,6	4,95	96,1
500	95,2	39,6	19,8	75,4	1,90	79,2
1000	190,0	65,4	65,4	124,6	1,91	65,6
2000	381,0	140,4	280,8	100,2	0,71	26,3

TABEL 5.4: D AS FUNKSIE VAN %K ₂ CO ₃									
EKS.H3 mh = 1g VL = 100 ml									
TABEL 5.4(a): 1. HF pH 5,29									
Verdun. faktor	%K ₂ CO ₃	pH	Temp °C	mu mg	CL mg/l	mL mg	mh mg	D l/g	
0	15,0	6,23	20	400	1055	106,0	294,5	0,28	
5	3,0	3,55	18	80	72	7,2	72,8	1,01	
10	1,5	3,70	18	40	10	1,0	39,0	3,90	
15	1,0	3,85	18	27	8	0,8	25,9	3,20	
21	0,7	4,96	18	19	2	0,2	18,8	9,40	

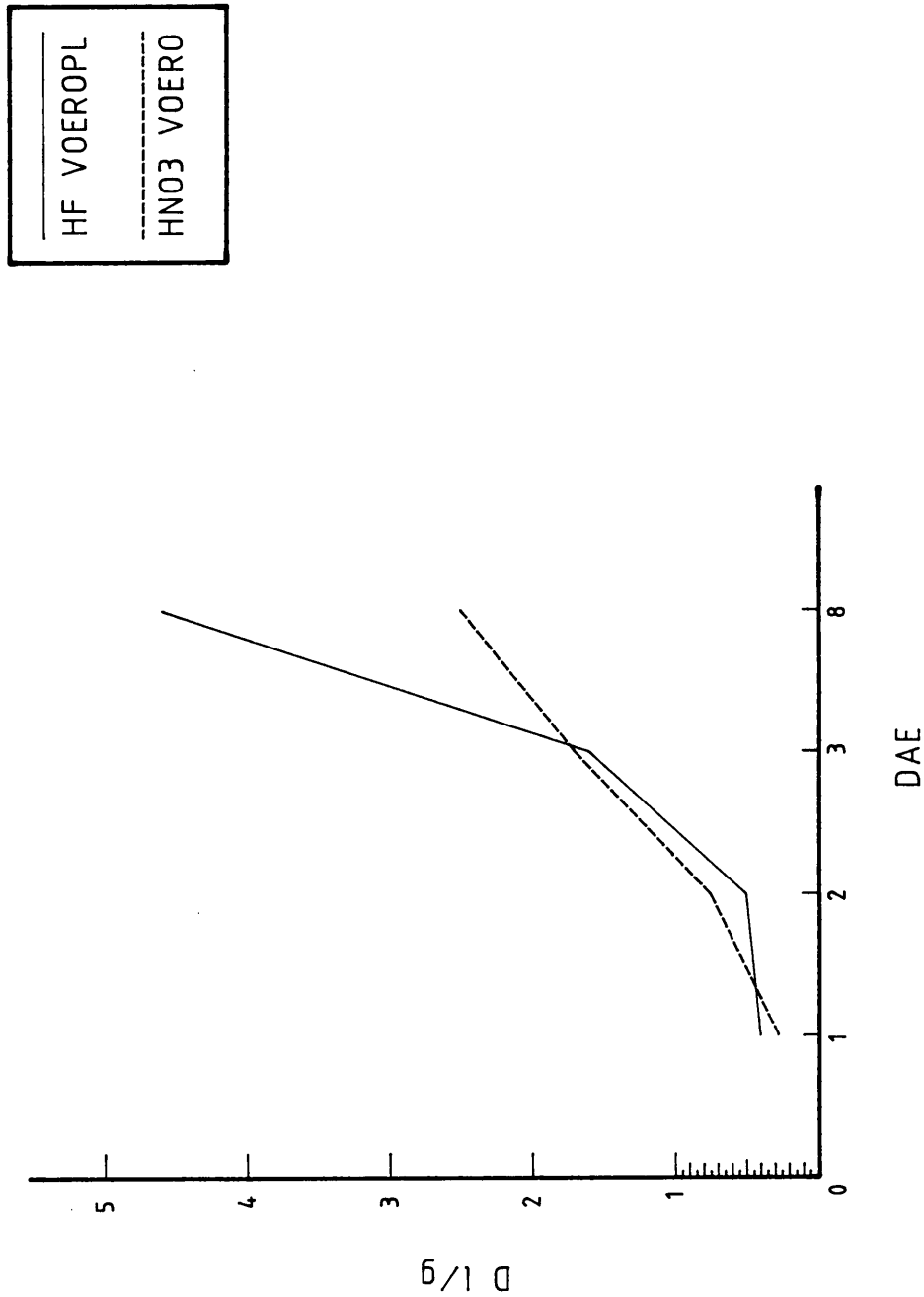
TABEL 5.4(b): 2. HNO ₃ pH 5,75									
Verdun. faktor	%K ₂ CO ₃	pH	Temp °C	mu mg	CL mg/l	mL mg	mh mg	D l/g	
0	15,0	6,07	20,3	400	1743	174,3	225,7	0,13	
5	3,0	5,98	17,4	80	275	27,5	52,5	0,19	
10	1,5	5,34	17,4	40	8	0,8	39,2	4,90	
15	1,0	6,36	17,4	27	5	0,5	26,2	5,20	
21	0,7	437,00	17,4	19	3	0,3	18,7	6,20	

TABEL 5.5: D AS FUNKSIE VAN mh/mu										
EKS. H4 mh = 5g VL = 100ml										
TABEL 5.5(a): 1. HF										
pH voor K ₂ CO ₃	Temp °C	pH na K ₂ CO ₃	Temp °C	15% K ₂ CO ₃ ml	mu mg	CL mg/l	mL mg	mh mg	D 1/g	mh/mu %
3,80	18	5,74	16	14	190	8	1	18	4,73	100
1,99	18	6,13	16	252	225	237	24	201	0,17	89
2,11	19	5,89	16	138	265	879	88	177	0,04	67
3,35	18	6,11	16	29	450	990	99	351	0,07	78

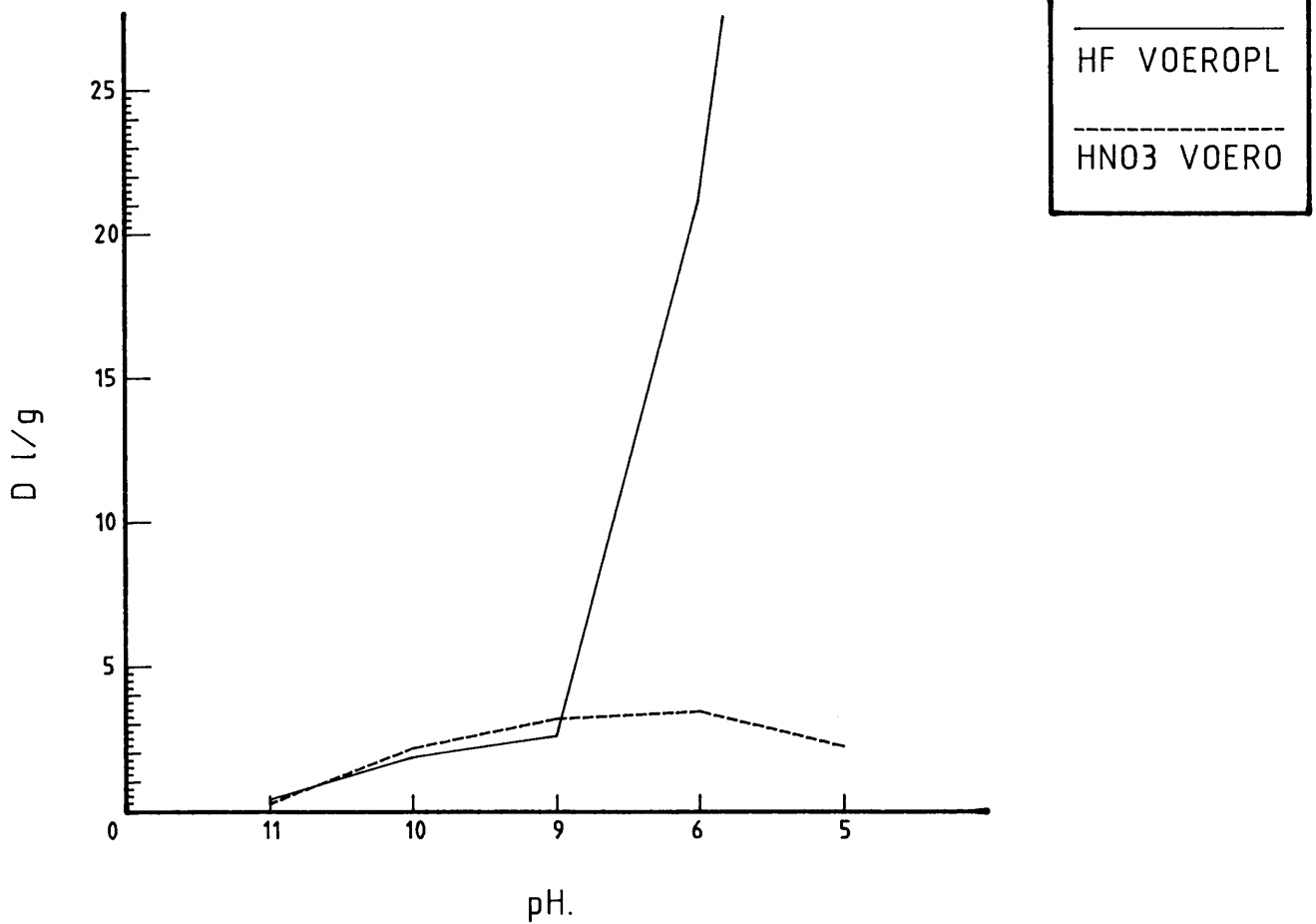
TABEL 5.5(b): 2. HNO ₃										
pH voor K ₂ CO ₃	pH na K ₂ CO ₃	Temp °C	15% K ₂ CO ₃ ml	mu mg	CL mg/l	mL mg	mh mg	D 1/gl	mh/mu %	
<1	6,58	16	270	90	75	7,5	82,5	0,22	92	
<1	6,63	16	160	135	199	19,9	115,1	0,12	85	
<1	6,38	16	33	140	263	26,3	113,7	0,09	81	
<1	6,11	16	16	370	668	6,7	303,2	0,09	82	

Uit die resultate van eksperiment H0 blyk dit dat ewewig nog steeds na ongeveer 3 - 4 dae nie bereik word nie (FIGUUR 9).

Volgens die resultate uit H₁ word die beste D-waardes van 0,58 1/g vir die 15% K₂CO₃ - HF-voeroplossing verkry by pH 5,03 en 0,051 1/g by pH 6,76 vir die 15% K₂CO₃ - HNO₃-voeroplossing. Hierdie D-waardes is baie laer as die D-waardes vrkry by die verdunde voeroplossings. Hier is 'n D-waarde van prakties ∞ 1/g verkry by pH 5,44 vir die HF-voeroplossing en 'n waarde van 3,44 1/g by pH 6,77 vir die HNO₃-voeroplossing. Die D-waardes van die HF-voeroplossing is baie hoër as vir die HNO₃-voeroplossing. Die resultate word in FIGUUR 10 voorgestel.



FIGUUR 9: D as funksie van tyd.



FIGUUR 10: D as funksie van pH.

Die bepaling van $m_h:m_H$ in H_2 toon duidelik die verskil in D-waardes vir die 2 voeroplossings. Vir 'n opbrengs $>90\%$ moet m_h vir die HF-voeroplossing nie meer wees as 92,2 mg nie met $m_H = 1/g$. Die maksimum m_h vir die HNO_3 -voeroplossing is aansienlik laer. Vir 'n opbrengs van $>90\%$ moet m_h nie meer as 36,6 mg wees vir $m_H = 1/g$ nie. Dit blyk dat die kapasiteit van die hars vir die uranielkarbonaatkompleks laer is in die teenwoordigheid van NO_3^- -ione as in die teenwoordigheid van F^- -ione. Die resultate word grafies in FIGUUR 11 voorgestel.

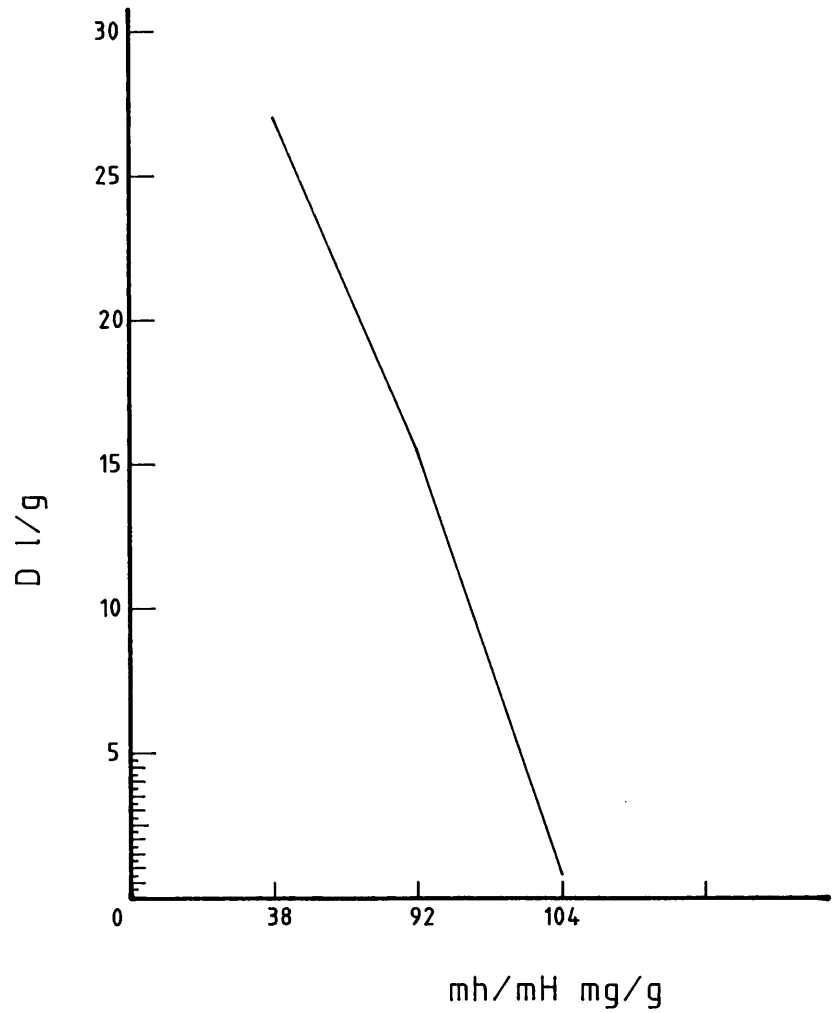
Uit H_3 blyk dit dat die voeroplossing tog verdun sal moet word soos ook reeds uit die resultate van H_1 blyk, om bevredigende D-waardes te verkry. Redelike D-waardes word wel verkry by 1,5% K_2CO_3 -oplossing naamlik 'n waarde van 3,9 1/g vir die HF-voeroplossing en 4,90 1/g vir die HNO_3 -voeroplossing. Vir albei die voeroplossings is die beste D-waardes van 9,4 1/g en 6,2 1/g onderskeidelik by die pH's soos aangedui egter verkry by 0,7% K_2CO_3 -oplossing. Die resultate word in FIGUUR 12 voorgestel.

Volgens die resultate van H_4 neem die D-waarde vir die HF-voeroplossing skerp af (van 4,73 1/g tot 0,17 1/g) indien $m_h:m_H > 1$. By die HNO_3 -voeroplossing was die effek minder drasties (0,22 1/g - 0,12 1/g) aangesien die D-waardes van die begin af baie laag was. Die resultate word in FIGUUR 13 voorgestel.

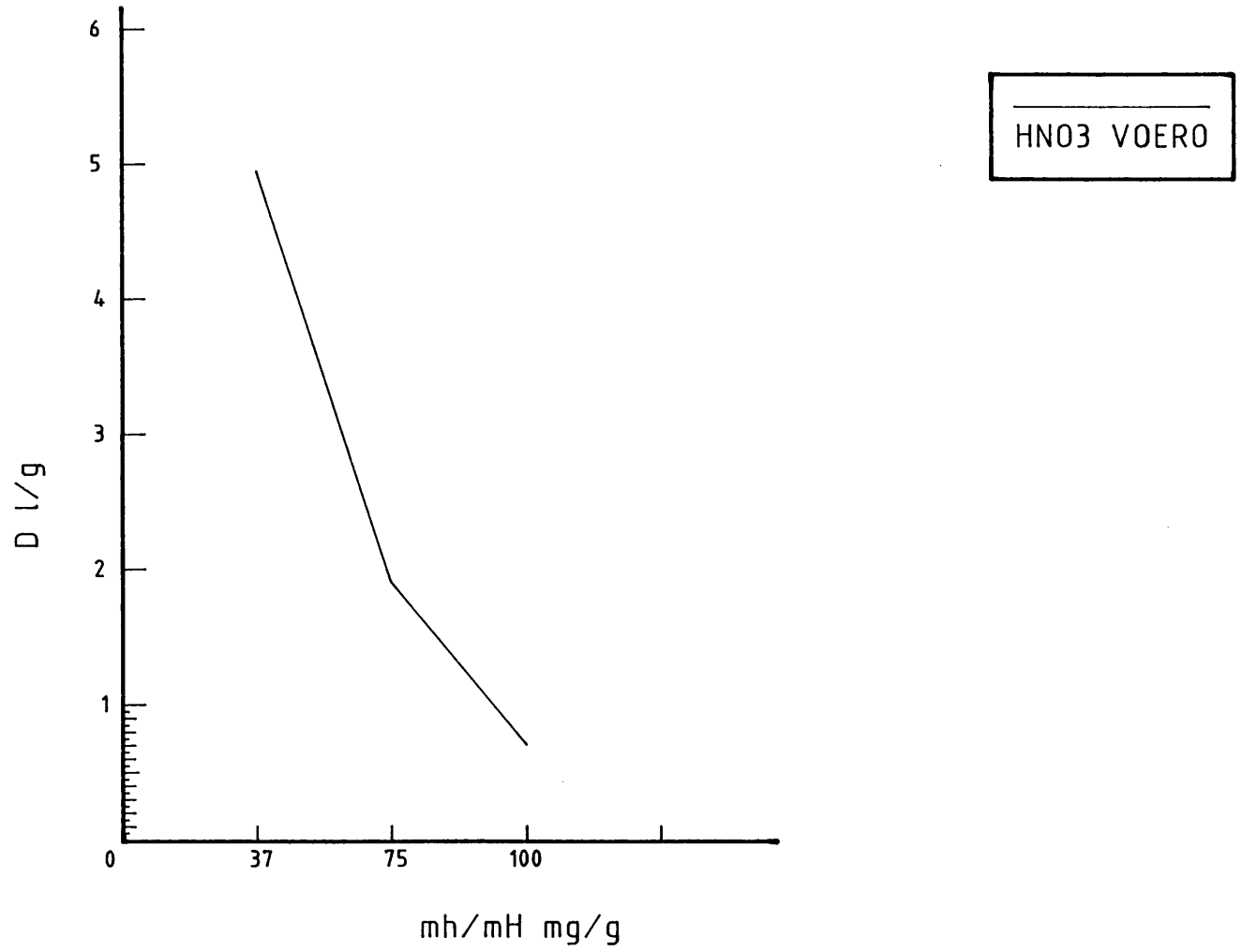
iii) Bespreking:

a) Ewewig:

Aangesien dit hier ook gaan om die vergelyking van D-waardes is dit as



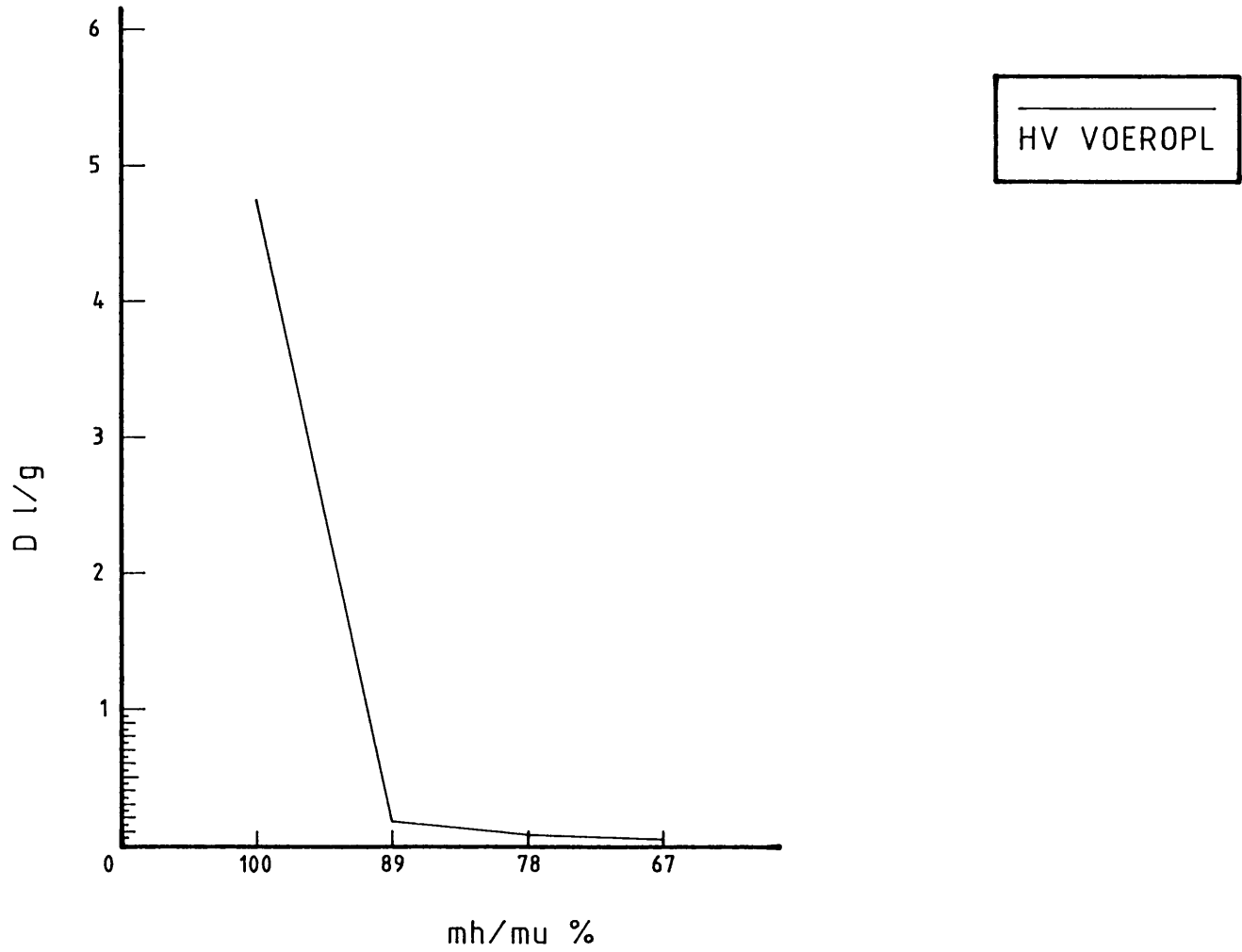
FIGUUR 11.1: D as funksie van mh/mH



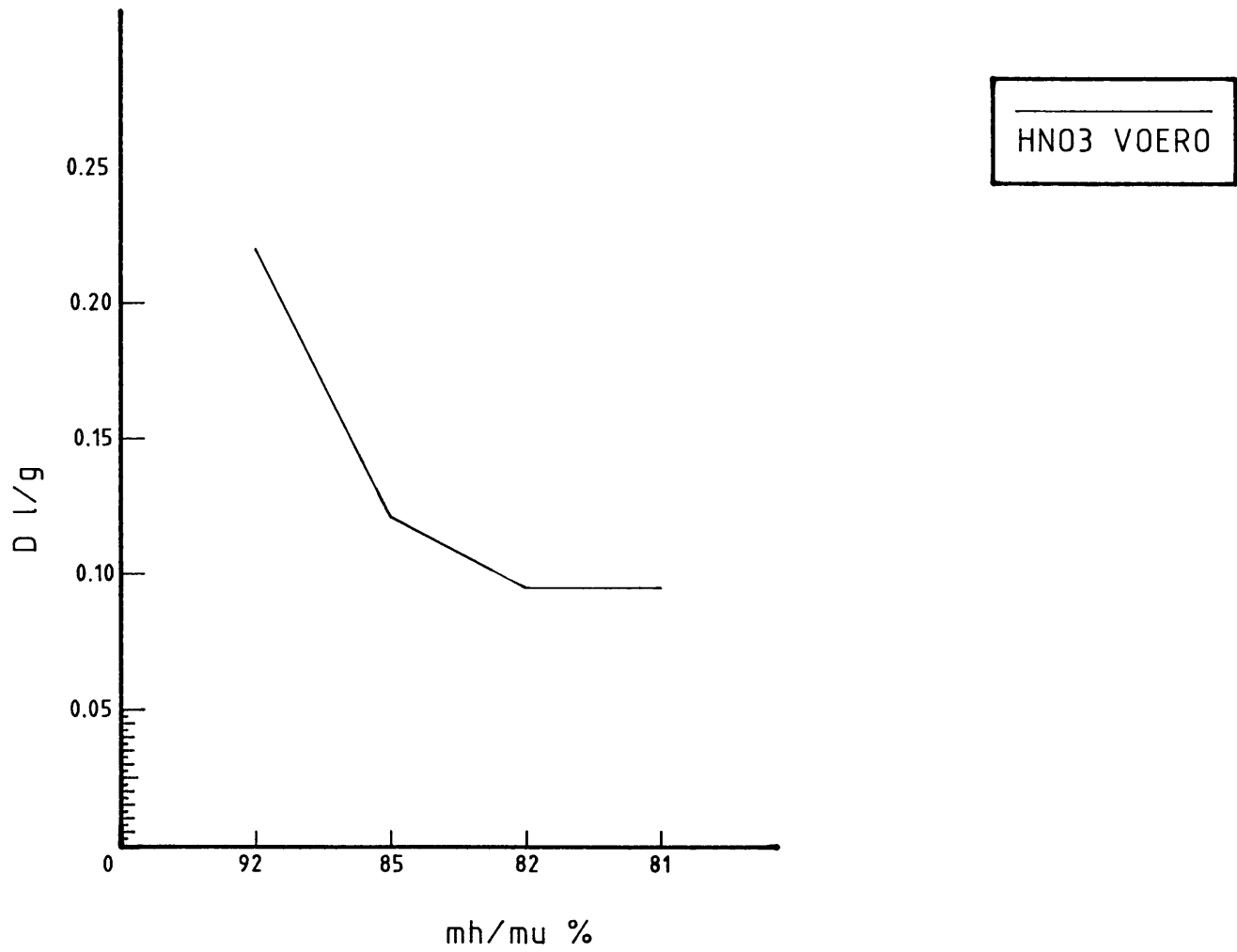
FIGUUR 11.2: D as funksie van mh/mH



FIGUUR 12: D as funksie van % K_2CO_3



FIGUUR 13.1: D as funksie van mh/ μ .



FIGUUR 13.2: D as funksie van mh/μ .

voldoende beskou om die oplossings (soos in die eksperimente in Hoofstuk 4) 4 dae te laat staan vir vergelykende doeleindes.

b) pH:

As die resultate van H_1 vergelyk word met die resultate van D_1 blyk dit duidelik dat die ekstraksie by laer pH's moet plaasvind indien daar met hars in die OH^- vorm gewerk word as in die geval met die hars in die CO_3^{2-} vorm. Dit impliseer dat die moederoplossing wat vanaf die gekontamineerder skrobbers afkomstig is se pH, indien nodig, met HF verlaag moet word tot ongeveer 5. In die teenwoordigheid van NO_3^- -ione moet die pH verlaag word tot ten minste 6. Van die karbonaatione sal by hierdie pH - gebied afgebreek word en sodoende sal die karbonaatkonsentrasie verlaag word. Dit het die voordeel dat die voeroplossing minder verdun moet word en dus sal die volume voeroplossing per massa hars minder wees. Die verhouding $m_h:m_H$ by hoë C_L konsentrasies is van praktiese belang. Indien lang of in serie geskakelde absorpsie kolomme gebruik word, sal die verdunning moontlik nie nodig wees nie.

c) Maksimum kapasiteit van die hars (m_h):

Dit is weereens belangrik om die uraankonsentrasie van die voeroplossing te weet sodat bepaal kan word hoe groot volume voeroplossing per ekstraksie deur die kolomme gestuur kan word voordat die uraan eers uitgeloog en die hars geregenereer moet word. Uit die resultate van H_2 en FIGUUR 11 blyk dit dat die verhouding $m_u:m_H$ nie groter as 1:10 moet wees vir 'n opbrengs van >95% nie in die teenwoordigheid van F^- -ione nie. In die teenwoordigheid van NO_3^- -ione is die verhouding $m_u:m_H$ baie laer naamlik 1:26 vir 'n opbrengs van >95%. Die hars het dus 'n groter maksimum m_h -waarde vir die HF-voeroplossing as vir die HNO_3 -voeroplossing.

As die resultate van eksperiment H_2 met die resultate van D_2 vergelyk word, toon dit dat die hars in die OH^- -vorm 'n groter kapasiteit het vir die HF-voeroplossing as die hars in die CO_3^{2-} -vorm.

d) Karbonaatkonsentrasie:

Dit blyk uit die resultate van H_3 dat die moederoplossing tog verdun moet word om die gewenste ekstraksie te verkry, indien die verdeling in beide fases homogeen moet wees. Dit sal gewens wees om, nadat die pH van die oplossing aangepas is en die neutralisasie reaksie enduit verloop het, die karbonaatkonsentrasie te bepaal en dan die oplossing te verdun tot 'n kaliumgehalte ekwivalent aan 0,7% K_2CO_3 -oplossing.

e) Maksimum $m_n:m_u$ -verhouding:

Uit die $m_n:m_u$ -verhouding van >90% wat verkry is, blyk dit dat daar met lae uraankonsentrasies ($m_n:m_u$ nie groter as 1 nie) wel suksesvolle ekstraksie verkry kan word.

5.2 ALGEMENE GEVOLGTREKKING:

Volgens die verdelingskoëffisiënte wat bereken is, blyk dit dat hoër D-waardes verkry word met die hars in die hidroksiedvorm as met die hars in die karbonaatvorm.

Die hars in die OH^- -vorm het die voordeel dat omdat ekstraksie by 'n laer pH plaasvind, die moederoplossing minder verdun hoef te word. Die hars se kapasiteit is ook hoër in die OH^- -vorm.

HOOFSTUK 6

EKSTRAKSIE VAN URAAN UIT KALIUMKARBONAAT-OPLOSSINGS MET BEHULP VAN ANIOONUITRUILING IN HIDROKSIEDVORM IN DIE TEENWOORDIGHEID VAN F⁻-IONE DEUR DIE BYVOEGING VAN HF.

6.1 DOEL VAN DIE ONDERSOEK:

Die verdelingskoëffisiënt is slegs 'n aanduiding van die moontlike verloop van die ekstraksieproses. Die eksperimentele metode wat in Hoofstuk 5 gevolg is om die verdelingskoëffisiënte te verkry, is ver verwyderd van 'n werklike toestand soos wat dit in die ekstraksieproses in die kolomme geskied. Verdere ondersoeke met die voeroplossing wat deur drie burette in serie met die hars in die hidrokسيد-vorm vloei, is dus aangewese om die toepaslikheid van verdelingskoëffisiënte te verifieer.

i) Eksperimenteel:

Daar is eerstens gekyk na die omskakeling van die hars van die chloried-vorm na die hidrokسيد-vorm deur die hars met water te spoel. Vir elk van die drie burette is 60 g droë hars afgeweeg en met behulp van water in die 100 ml burette wat as kolomme gebruik is te pak. 'n Voeroplossing, deur ADU op te los in HF en 15% kaliumkarbonaat, is berei. Die pH van die voeroplossing is met HF verlaag na pH van ongeveer 5 - 6, waarna die oplossing oornag gelaat is vir die neutralisasie reaksie om enduit te verloop. Die pH styg oornag as gevolg van CO₂-gas wat vrygestel word en dit was soms nodig om weer die pH aan te pas met HF. Die oplossing is weer vir 'n paar uur laat staan totdat die neutralisasie reaksies prakties voltooi is en die pH gestabiliseer het. Die voeroplossing is deur drie burette in serie gestuur teen ongeveer 90

minute/buret. Daar is besluit om die vloeitempo eers stadig te hou aangesien dit dalk 'n invloed kan hê op die ekstraksie proses.

Die effluent van elke buret is goed geroer. 'n Monster van 20 ml is van elke buret se effluent geneem om die uraankonsentrasies te bepaal. Hieruit kon die persentasie uraan opbrengs in die effluent en in die hars, na elke buret, bepaal word. Die totale persentasie uraan opbrengs in die effluent en in die hars, nadat 'n bepaalde hoeveelheid voeroplossing deur die drie burette gevloei het, is ook bepaal. Die onverdunde moederoplossing is eers deur die hars gestuur, maar soos dit uit die resultate blyk, was dit tog nodig om die moederoplossing te verdun met water om meer as 90% van die uraan in die hars vas te vang. Die verskillende verdunningsfaktore word in TABEL 6.1 aangetoon.

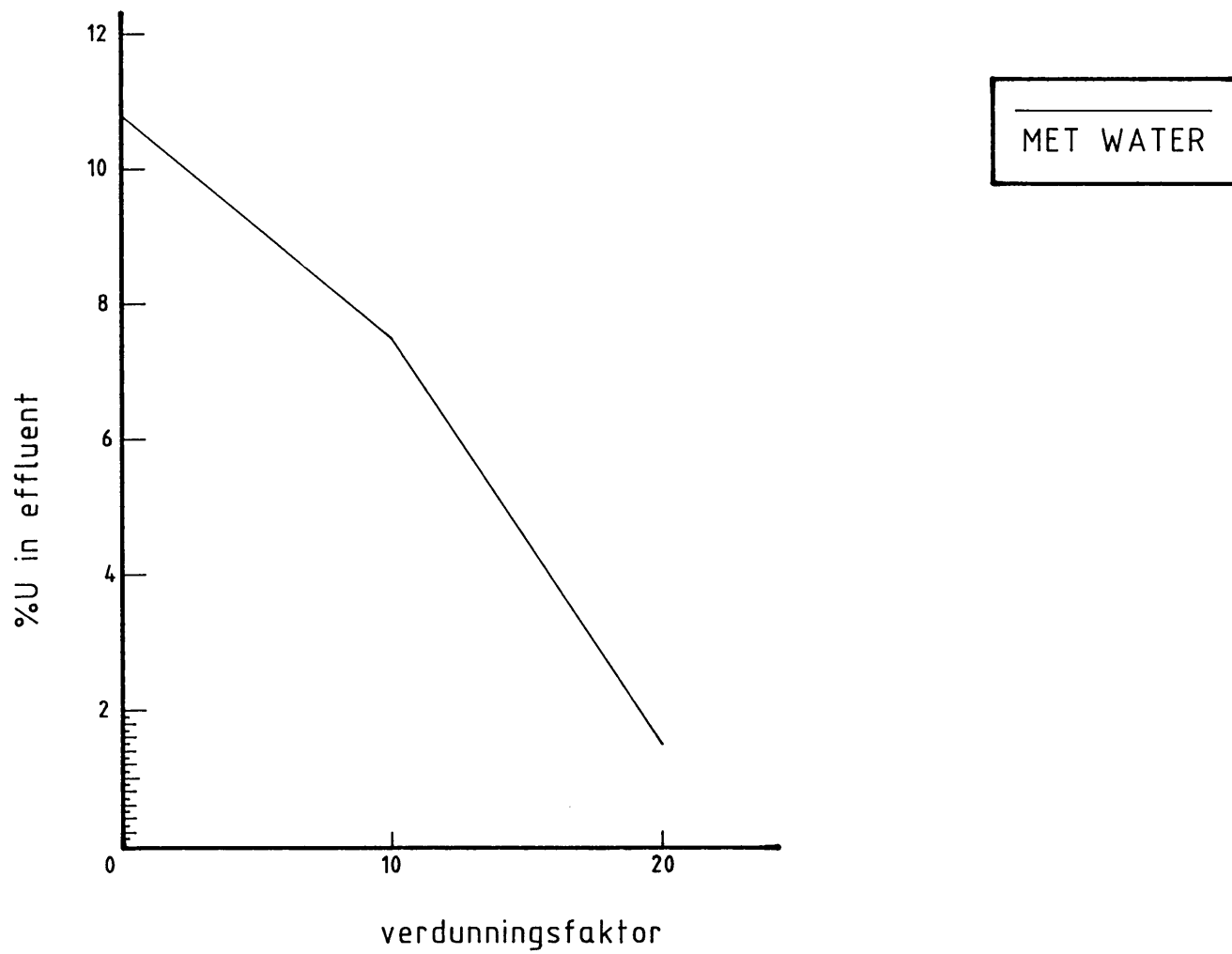
Daar is ook gekyk na die omskakeling van die hars na die hidroksied-vorm deur die hars oornag in water te laat. Die water is gedekanteer waarna die hars vir ongeveer 'n uur in 'n $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KOH-oplossing geroer is. Die hars is met behulp van die KOH-oplossing in die burette gepak en met 200 ml water gespoel. Die voeroplossing is weer deur die drie burette gestuur teen ongeveer 90 minute/buret. Die uraankonsentrasies van die drie burette se effluente is bepaal. Die totale persentasie uraanopbrengste is ook weer bepaal. Die moederoplossing is weereens met water verdun, soos in TABEL 6.1 aangetoon, om die invloed van die verdunningsfaktor op die persentasie uraan in die effluent te ondersoek. Die hars van elke kolom vir elke eksperiment is in aparte gemerkte plastiekbottels uitgeblaas en is gelaat totdat daar met uitloging begin is. Aangesien dit uit die resultate blyk dat die harsvoorbereiding met die KOH die mees belowendste resultate lewer, is daar slegs na die uitloging van die hars wat

sodanig voorberei is gekyk. Daar is begin met die hars wat die grootste persentasie uraan bevat, naamlik die hars wat gebruik is vir die oplossing met verdunningsfaktor 2. Die hars wat vir die oplossing met verdunningsfaktor 5 gebruik is se uitloging is ook ondersoek. Die hars is met behulp van water in die burette gepak. Die uranielkarbonaatkompleks is uit die hars geloog met 400 ml 3 mol.dm⁻³ NH₄NO₃, 400 ml 0,2 mol.dm⁻³ NH₄NO₃ en 800 ml 1 mol.dm⁻³ HNO₃. Vir buret 1 is daar gevind dat na 400 ml 3 mol.dm⁻³ NH₄NO₃ die pH van die effluent ongeveer 5 is waarna uitloging met 0,2 mol.dm⁻³ NH₄NO₃ gevolg het. Na 400 ml was die pH laag genoeg sodat daar met HNO₃ uitgeloog kon word. Die vloeitempo was ongeveer 20 minute/200 ml. Die uitloging vind plaas volgens die reaksievergelykings in 3.2.

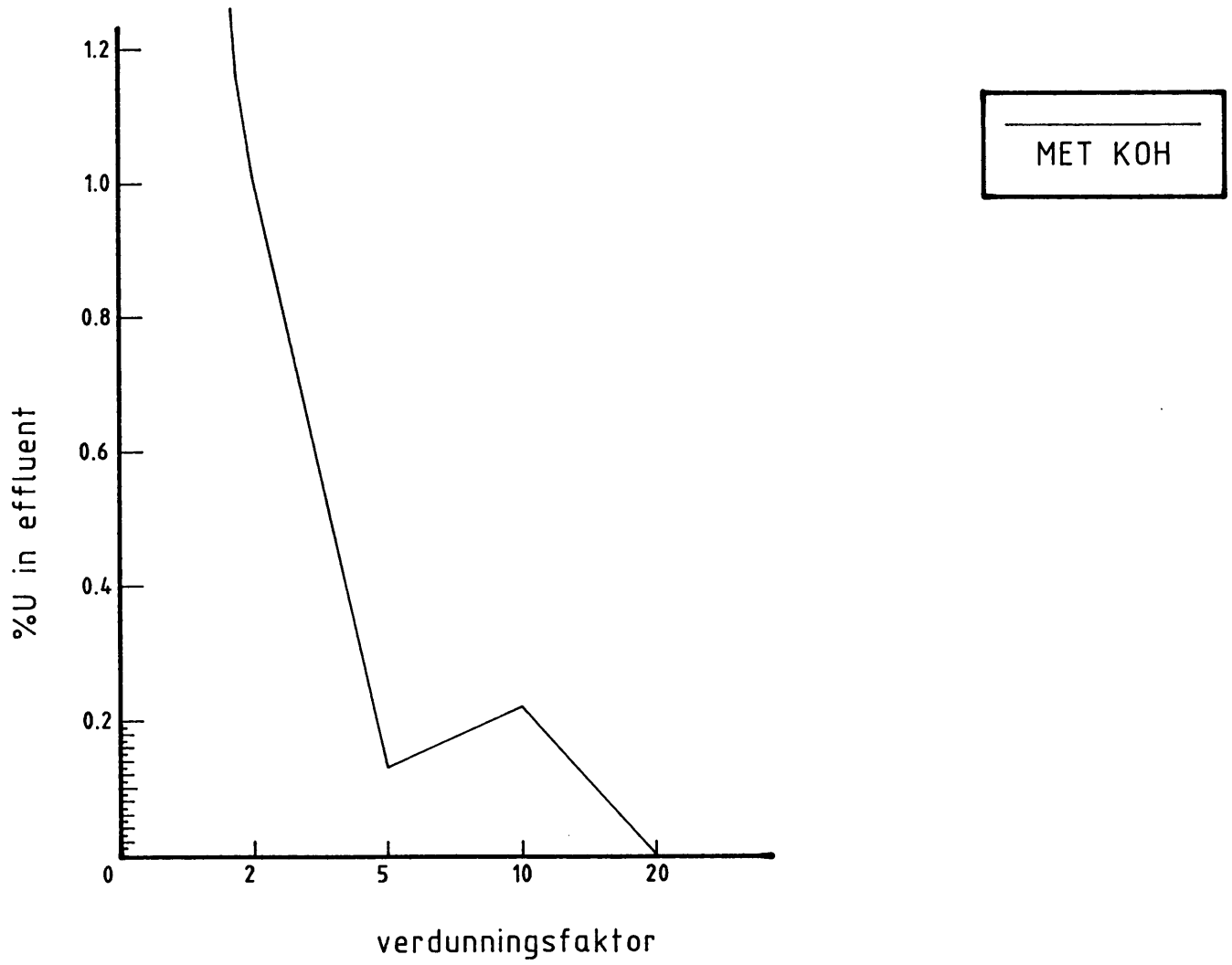
Daar is gevind dat dit nie nodig is, soos in die geval met die hars in die karbonaat-vorm (sien 3.2), om die hars eers te spoel met water voordat daar met uitloging begin word nie. Die water waarmee die hars gepak is het 'n pH >10 gehad, maar die reaksie tussen die NH₄NO₃ (wat 'n swak suur is) en die hars in die hidroksied-vorm is nie so heftig soos in die geval met die hars in die karbonaat-vorm nie. Baie min gasborrels het in die hars gevorm as gevolg van die vrystelling van gas tydens die neutralisasiereaksie. Die gasborrels het geen merkbare invloed op die vloeitempo of uitlogingsproses gehad nie.

ii) Resultate:

Die resultate vir die ekstraksie word in TABEL 6.1 gegee en grafies in FIGUUR 14 voorgestel.



FIGUUR 14.1: %U in effluent as funksie van die verdunningsfaktor.



FIGUUR 14.2: %U in effluent as funksie van die verdunningsfaktor.

TABEL 6,1: EKSTRAKSIE VAN U UIT HARS IN DIE HIDROKSIEDVORM										
mH - 60g/buret			VLOEITEMPO: 90 min/buret				VL - 500 ml			
VOORBEREI MET WATER										
Verdun faktor	mu mg	pH voeropl.	Temp °C	[U] mg/l 1	[U] mg/l 2	[U] mg/l 3	pH Effluent	Temp °C	%U in Effluent	%U in Hars
0	2000	5,6	18	606	534	432	5,24	16	10,8	89,2
10	200	5,6	17	73	47	30	5,93	18	7,5	92,5
20	100	5,6	15	10	7	3	7,61	17	1,5	98,5

VOORBEREI MET 1 MOL DM3 KOH										
0	2000	5,57	18	754	592	*22	13,29	16	*	*
2	1000	5,46	17	439	49	22	13,14	16	1,1	98,9
5	400	5,56	19	5	1	1	13,18	15	0,13	99,9
10	100	5,58	16	3	2	0	13,01	17	0	100,0

Volgens die resultate is dit duidelik dat die voorbereiding van die hars 'n groot invloed het op die mate van ekstraksie wat verkry word.

Indien die hars in die hidrokسيد-vorm gesit word deur dit met water te spoel, blyk dit dat daar wel hoër persentasies uraan op die hars in die hidrokسيد-vorm vasgevang word met laer verdunningsfaktore as in die geval met die hars in die karbonaatvorm (sien 3.3), maar die persentasie uraan wat vasgevang word is nog te laag. Indien die moederoplossing nie verdun word nie, word ongeveer 89,2% van die uranielkarbonaatkompleks uit die vermelde hoeveelhede oplossing in die hars in die hidrokسيد-vorm vasgevang en 10,8% is nog in die effluent. Onverdun is egter amper 1,7 g uraan (85%) in die hars van die eerste kolom vasgevang. Verdun was die hoeveelheid uraan wat in die eerste kolom vasgevang word, vir

dieselfde volume voeroplossing (0,5 l), aansienlik laer. Met verdunningsfaktor van 20 is egter, soos in die geval met die hars in die karbonaatvorm, die laagste persentasie uraan (1,5%) in die effluent verkry.

Beter resultate met verdunningsfaktore van 20 en groter sal na verwagting verkry word met dieselfde hoeveelheid uraan in oplossing, mits die vloeiparameters dit binne 'n aanvaarbare tyd sal toelaat. Indien die hars in die hidrosied-vorm gesit word met behulp van 1 mol.dm^{-3} KOH is daar, met kleiner verdunningsfaktore persentasies uraan van <1% in die effluent verkry. Indien die moederoplossing slegs tweemaal verdun word, word 'n uraanverlies van 1,1% (22 mg U/l) in die effluent verkry as gevolg van 'n gebrek aan absorpsie. Dit is nog meer as die limiet van 8,5 mgU/l oplossing wat deur die aanleg gestel word alvorens die effluent na die afvaltenks gepomp mag word. Met 'n verdunningsfaktor van 5 is 'n uraan persentasie van <1% verkry met net ongeveer 1,9 mgU/l oplossing. Indien die moederoplossing nie verdun word nie, vorm daar tydens ekstraksie moontlik 'n geel presipitaat in die hars wat saam met die effluent deur die hars beweeg indien dit nie vooraf gefiltreer word nie. Die gemiddelde uraankonsentrasie van die derde buret se effluent by die onverdunde voeroplossing kon dus nie akkuraat bepaal word nie as gevolg van die presipitaat wat vorm. Aan hand van die uraankonsentrasies van die effluente uit eerste twee burette vir die onverdunde oplossing, blyk dit dat die persentasie uraan in die effluent >10% kan wees, wat nog steeds te hoog is.

'n Opsomming van die resultate verkry tydens uitloging word in TABEL 6.2 gegee.

TABEL 6,2 UITLOGING VAN U UIT HARS							
Mh = 60g/buret Vloeiempo: 20 min/200ml							
Verdun faktor	Buret nommer	Volume ml	Uitlogingsmiddels	pH	Temp °C	[U] in eluaat mg/l	
2	1	400	3 mol/dm ³ NH ₄ NO ₃	5,80	18	148	
		400	0,2 mol/dm ³ NH ₄ NO ₃	3,11	18	83	
		800	1 mol/dm ³ HNO ₃	<1		40	
	2	2	400	3 mol/dm ³ NH ₄ NO ₃	6,30	18	7
			400	0,2 mol/dm ³ NH ₄ NO ₃	3,17	19	16
			800	1 mol/dm ³ HNO ₃	<1		10
	3	3	400	3 mol/dm ³ NH ₄ NO ₃	5,58	17	378
			400	0,2 mol/dm ³ NH ₄ NO ₃	3,45	18	51
			800	1 mol/dm ³ HNO ₃	<1		9
5	1	400	3 mol/dm ³ NH ₄ NO ₃	6,53	18	928	
		400	0,2 mol/dm ³ NH ₄ NO ₃	3,10	19	78	
		800	1 mol/dm ³ HNO ₃	<1		42	
	2	2	400	3 mol/dm ³ NH ₄ NO ₃	6,54	18	3
			400	0,2 mol/dm ³ NH ₄ NO ₃	3,10	19	1
			800	1 mol/dm ³ HNO ₃	<1		7
	3	3	400	3 mol/dm ³ NH ₄ NO ₃	6,84	19	4
			400	0,2 mol/dm ³ NH ₄ NO ₃	2,85	19	1
			800	1 mol/dm ³ HNO ₃	<1		8

Volgens die resultate blyk dit dat die 3 mol.dm⁻³ NH₄NO₃ die uraan effektief uitloog tot by pH van ongeveer 5,5 soos wat dit ook in 3.3 ondervind is. By pH laer as 5,5 is daar 'n toename in die uraankonsentrasies indien daar verder met 0,2 mol.dm⁻³ uitgeloo word. Dit verskil van die resultate wat in 3.3 verkry is. Dit was weereens belangrik om die 1 mol.dm⁻³ HNO₃ by pH <1 uit te loog om die laaste uraan uit te loog.

iii) Bespreking:

Indien die hars omgesit word na die hidroksied-vorm deur gebruik te maak van kaliumhidroksied word meer as 98% van die uraniel (4 gU/1 in die voeroplossing) in die hars vasgevang by 'n verdunningsfaktor van 2 en meer as 99% by 'n verdunningsfaktor van 5, mits nie meer as 200 ml oplossing per 60 g hars met tweemaal herhaling gebruik word nie. Die omsetting van die hars in die hidroksied-vorm met die kaliumhidroksied vind waarskynlik meer volledig plaas as met water. Die hidroksied-ioon is kleiner as die karbonaat-ioon en sal dus beter deur die uranielkarbonaatkompleks in die hars vervang kan word. Dit, tesame met die laer karbonaatkonsentrasie as gevolg van die lae pH, verseker dat meer as 99% van die uraniel in die hars vasgevang word. Dit is dus nie nodig om die moederoplossing met so 'n groot verdunningsfaktor te verdun soos in die geval met die hars in die karbonaat-vorm nie. Dit het die voordeel dat die volumes voeroplossing nie so groot is nie, wat die ekstraksieproses vergemaklik. Koste word ook deur die kleiner volumes bespaar aangesien minder hars, tyd en chemikalieë (veral gedistilleerde water) per ekstraksie benodig word.

Die uranielkarbonaatkompleks kan met $3 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{NO}_3$ uitgeloog word tot by pH 5 waarna verdere uitloging met $0,2 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{NO}_3$ geskied tot pH 3. Vir vergelykbare resultate is daar in elke geval met 800 ml $1 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ HNO}_3$ uitgeloog, maar in die praktyk kan daar met HNO_3 uitgeloog word tot 'n uraankonsentrasie van so laag as moontlik verkry is om sodoende te verseker dat soveel as moontlik uranielkarbonaatkompleks uit die hars geloog is. Die hars kan dan weer geregeneer word deur dit met water en $1 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ KOH}$ te spoel soos in 6.2 beskryf.

HOOFSTUK 7

FOTOCHEMIESE REDUKSIE VAN DIE URANIËL - IOON IN DIE TEENWOORDIGHEID VAN OKSAALSUUR EN UV - LIG.

7.1 INLEIDING

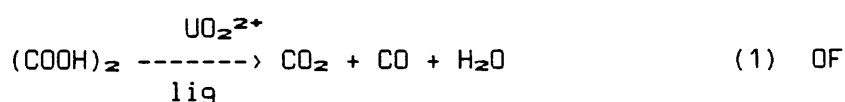
Die fotochemie van uraniëlkomplekse is een van die mees intensief bestudeerde, maar ook een van die mees verwarrende hoofstukke van fotochemie. Een van die redes is dat die primêre fotochemiese reaksie baie stadig verloop en oorsprong gee tot verskeie sekondêre termiese reaksies. 'n Verdere rede is dat baie van die studies in hierdie veld nie gedoen is volgens akkurate metodes nie [13].

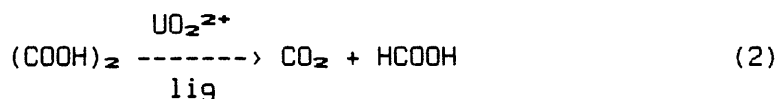
U^{6+} word in die teenwoordigheid van UV-lig en organiese sure gereduseer tot U^{4+} . In die teenwoordigheid van lug oksideer die U^{4+} weer tot U^{6+} . Die reduksie is egter onomkeerbaar in die afwesigheid van lug. By albei die reaksies (reduksie en oksidasie) vorm daar U^{5+} verbindings as tussenprodukte in oplossing. Die redokspotensiaal ($E(UO_2^{2+}/O_2^+ = 2,6 \text{ eV})$) van die opgewekte uraniëlioön maak dit 'n sterk oksideermiddel en dit kan gebruik word in die reaksie met organiese sure [14,15].

Van die dibasiese alifatiese sure het die uraniëlgesensitiseerde ontbinding van oksaalsuur tot dusver die meeste aandag geniet. So het Ebelmen reeds in 1842 waargeneem dat uraniëloksalaat in lig afbreek om 'n gehidrateerde U_3O_8 te vorm terwyl 'n mengsel van koolstofmonoksied en koolstofdioksied vrygestel is. Nièpce de Saint-Victor en Corvisart (1860) rapporteer dat 'n 1% uraniëlnitrat en 4% oksaalsuur oplossing vir 40 ure

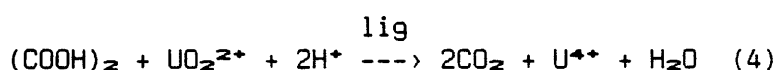
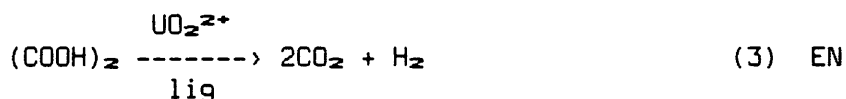
in die donker kan kook sonder enige sigbare reaksie, maar dat daar onmiddellik gasontwikkeling plaasvind, selfs by 0° C, indien die oplossing bloot gestel word aan lig. Seekamp (1962) neem gasontwikkeling waar indien 'n oplossing van 5 % oksaalsuur en 1% uranielnitraat aan lig blootgestel word. Die oplossing word groen en 'n groen presipitaat naamlik uraanoksalaat $U(C_2O_4)_2$, vorm. Die totale hoeveelheid gas wat vrygestel is bestaan uit 43% koolstofmonoksied en 57% koolstofdiksied, maar die verhouding verander met die reaksieverloop. Die residu is kleurloos, suur en bevat geen oksalaatione nie. Seekamp vind dat die distillaat van die bestraalde oplossing mieresuur bevat en hy skryf die vorming daarvan toe aan die dekarboksilering van oksaalsuur. Bolton (1866) vind dat uraniel-kalium-fluoried oplossings reageer met oksaalsuur in lig om 'n mengsel van bruin-rooi (U_3O_8) en groen ($U(C_2O_4)_2$) presipitate te lewer [13,16]. Volgens Gmelin egter (1936) bestaan uraan(IV)karbonate slegs as 'n dubbelsout met 'n alkali-metaal wat nadat dit gewas en gedroog is slegs uit 'n suiwer uraan(IV)-hidroksied bestaan sonder enige spore van 'n karbonaat [14].

Fay (1896) was die eerste om H.C. Jones se moontlike verklaring vir die fotoliseproses te beskryf. Hy stel vas dat een molekule koolstofdiksied vorm vir elke molekule oksaalsuur wat ontbind. Die relatiewe hoeveelhede koolstofmonoksied en mieresuur word egter bepaal deur spesifieke kondisies van die eksperiment en die som ($\Delta CO + \Delta COOH$) is gewoonlik effens kleiner as ΔCO_2 . Jones stel dus voor dat die hoofreaksie 'n uraniel gesentitiseerde ontbinding van oksaalsuur is [13]:





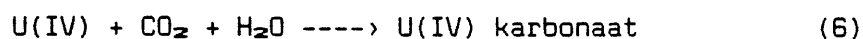
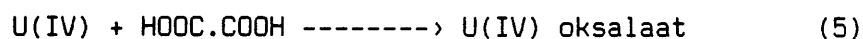
Die geringe oormaat CO₂ skryf hy aan die volgende twee moontlike reaksies toe



Jones het gevind dat die samestelling van die U⁴⁺ - presipitate afhanklik is van die verhouding $x = [\text{oksaalsuur}]/[\text{uraniel}]$. Indien die verhouding hoog is, bestaan die presipitaat uit 'n mengsel groen kristalle en 'n amorfe groen massa. By laer verhoudings word hoofsaaklik die groen amorfe massa verkry wat geleidelik pers-bruin word [13].

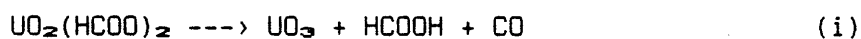
Fay isoleer en identifiseer die groen kristallyne presipitaat as uraan-oksalaatheksahidraat, U(C₂O₄)₂.6H₂O. Die pers-bruin amorfe presipitaat berei hy deur die fotochemiese ontbinding van uranieloksalaat in die afwesigheid van oksaalsuur. Die presipitaat kleur geel na droging. Die koolstofdiksied word tydens die reduksie gebind as U(IV)karbonaat sodat geen gasvrystelling voorkom nie. Fay beskou hierdie presipitaat as 'n sout van die organiese suur en nie die hidroksied soos voorgestel deur Ebelmen nie. Ebelmen se analyses word egter deur Aloy, Rodier en Courtois bevestig. Laasgenoemde vind dat indien die persbruin U₃O₈ hidraat met koue water gewas word, die geel UO₃.2H₂O - kompleks vorm. Hierdie oksidasie vind plaas tydens die fotochemiese reaksie nog voor die sedimentasie van die presipitaat plaasvind [13].

Die U(IV) ione word gevorm deur die reduksie van UO_2^{2+} in 'n oplossing wat hidroksied en oksalaat anione bevat, en waar koolstofdiksied en mieresuur gelyktydig hiermee gevorm word. Daar moet dus kompetisie bestaan tussen hidrolise (die assosiasie van U(IV) katione met hidroksiedione en dus die presipitasie as 'n hidroksied) en die kompleksering van dieselfde katione met oksalaat, karbonaat of formaat anione, wat die presipitasie van die basiese of neutrale U(IV) tot gevolg het:



Albei is groen presipitate [13].

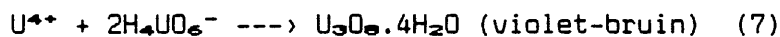
Volgens Gmelin is die U (IV) karbonaat presipitaat egter onstabiel [14]. Volgens Bideau verloor U(IV)formaat-monohidraat sy hidrasiewater indien dit verhit word gevolg deur 'n reaksie wat bestaan uit die volgende drie stappe [17]:



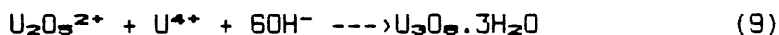
Volgens nuwer literatuurgegewens word dit dus betwyfel of die groen presipitaat wat tydens reaksie (6) vorm die karbonaatpresipitaat is. Dit blyk eerder U(IV)hidroksied presipitaat te wees.

Die presipitaat (5 of 6) wat vorm is dus afhanklik van die pH van die oplossing en die relatiewe konsentrasies van die oksalaat, karbonaat en formaat ione tydens die presipitasie reaksie [13].

'n Verdere komplikasie is die moontlikheid dat U(VI) saam met U(IV) as U_3O_8 hidraat gepresipiteer kan word. Dit vorm as die gevolg van die kapasiteit van U(VI)houdende anione, soos $[UO_2^{2+}(OH^-)_4]$ om in kompetisie te wees met ander anione vir die U(IV) katione bv.:



'n Ander moontlike meganisme vir die U_3O_8 presipitasie is via die UO_2^{2+} ione wat eers gehidroliseer word volgens vergelyking (8) en dan presipiteer volgens vergelyking (9) [13]:

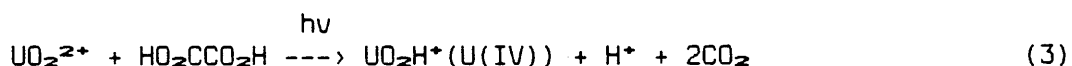
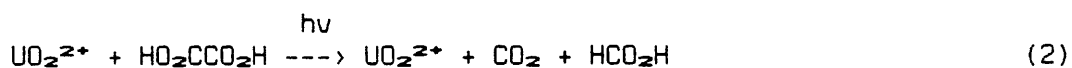
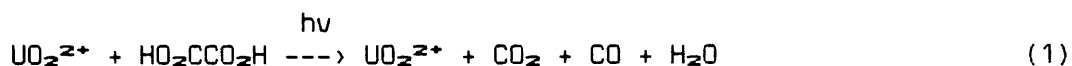


Bacon (1907,1910) ondersoek die invloed van UO_2^{2+} - en $(COOH)_2$ -konsentrasies op die ontbindingstempo van oksalaat en vind 'n versadigingspunt ten opsigte van UO_2^{2+} - konsentrasie by 0,2 g uraniel en 0,5 g oksalaat op 100 ml H_2O . Die oksaalsuurkonsentrasie ondervind 'n versadigingspunt by tussen 0,3 gram en 1,0 gram oksaalsuur in 100 ml water wat 0,1 gram uraniel bevat. Die presipitasietempo is afhanklik van absorpsie van die beskikbare lig. Die toevoeging van sure of alkalië het geen invloed van betekenis solank die medium suur bly nie.

Temperatuurverandering (30-100 °C) het ook geen invloed van betekenis nie. Bruner en Kozak (1911) verkry dieselfde resultate as Bacon, maar vind dat die hoeveelheid miersuur wat vorm toeneem met 'n toename in die uranielkonsentrasie [13].

Büchi (1924) het 'n nuwe ondersoek begin om te bepaal of dit die UO_2^{2+} - ione of die moontlike uranieloksalaatkompleks is wat as sensitiseerdes in die fotoliseproses optree. Hy vind dat die ontbindingstempo van oksalaat toeneem as die oksalaatkonsentrasie toeneem. Die tempo bly egter konstant as die verhouding van die oksalaatkonsentrasie tot uranielkonsentrasie $>1,1$ is. Hy beskou dit as 'n aanduiding dat 'n stabiele kompleks vorm bestaande uit een uraniel-ioon en een oksalaat-ioon. Die totale hoeveelheid U(IV) wat vorm maak slegs 1% uit van die totale hoeveelheid oksalaat wat ontbind. Volgens Büchi en Pitzer tree $UO_2(C_2O_4)_2^{2-}$, wat ioniseer om UO_2^{2+} te gee, as reaksiedraer op. UO_2^{2+} tree dan as sensitiseerder op terwyl die neutrale molekule $UO_2C_2O_4$ in die oksidasie-reduksie proses optree. Die presiese samestelling van die moontlike uranieloksalaatkomplekse is egter nog nie bekend nie [13,16].

Heidt en medewerkers doen 'n studie oor die invloed van pH op die fotolise van uranieloksalaat en stel die volgende drie reaksie moontlikhede voor:



By 'n pH van 0 verloop 96% van die fotolise reaksies van oksaalsuur volgens reaksie (1). Die verhouding van reaksie 1:2 verander na 25% by pH 3 tot 0% by pH 7. Reaksie(3) se bydrae tot die hoeveelheid oksalaat wat ontbind is gering, maar U(IV) - konsentrasie neem stadig toe vanaf pH 2

na pH 6. Beide reaksies (1) en (2) verloop via 'n elektronoordrag om U(V)CO₂-radikale te gee. U(V) word weer omgesit in U(VI) deur omgekeerde elektronoordrag by hoë pH en deur suur gekataliseerde ontbinding by lae pH [13,16].

7.2 DOEL VAN DIE ONDERSOEK

Uit voorgaande inleiding blyk dit dat die reduksie van U(VI) en presipitasie van U(IV) in die teenwoordigheid van UV-lig en organiese sure sekere moontlikhede inhou vir die herwinning van uraan uit die gekontameneerde kaliumkarbonaatoplossings. Organiese stowwe breek volledig af tydens oksidasie in die tonneloond tydens die droëproses (sien 1.2). Organiese reduseermiddels het dus die voordeel dat hulle nie, soos anorganiese reduseermiddels (sien 2.1), aan sekere limiet grense moet voldoen nie. Daar is egter sekere faktore soos die gekonsentreerde oplossings, die teenwoordigheid van 'n oormaat fluoor, die groot volumes moederoplossing, die beskikbaarheid en praktiese implimentering van 'n UV-bron in die aanleg, die stralingstyd nodig vir volledige reduksie en die kostes verbonde aan die proses wat oorweeg moet word.

i) Eksperimenteel:

'n Philips HPR ultraviolet lamp met straling tussen 300 en 400 nm is gebruik. Volgens die handleiding is die intensiteit van die lamp ongeveer 2000 cd. Die lamp is op 'n staander gemonteer en is ongeveer 4 cm vanaf die fles met die voeroplossing geplaas.

'n Moederoplossing van UO₂(NO₃)₂·6H₂O in 15% K₂CO₃ is berei. Die pH van 50 ml van die moederoplossing is onderskeidelik met HF en HNO₃ aangepas tot 'n pH van ongeveer 6 (sien 3.1). 'n Volume van

50 ml van die moederoplossing met pH 10 is ook geneem. 'n Oormaat van 10 % oksaalsuur is by die drie oplossings gevoeg. Die oplossings is vir 24 uur bestraal met die UV-lamp. Die uraankonsentrasies van die bestraalde oplossings is bepaal. 'n Moederoplossing van ADU opgelos in HF en 15% K_2CO_3 is berei. Daar is na pH - gebied $< 1 - 7,05$ gekyk deur die pH van 50 ml deel volumes van die moederoplossing aan te pas met HF. 'n Oksaalsuur oormaat van 10 % is by die oplossings gevoeg. Die oplossings is vir 24 uur bestraal met die UV-lamp waarna die uraankonsentrasies weer bepaal is.

'n Nuwe moederoplossing met UO_3 uitgangstof is berei. UO_3 is nie beskikbaar in die handel nie en moes eers berei word. UO_3 is berei deur $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ vir 24 uur in 'n oond te verhit by $200\text{ }^\circ\text{C}$. UO_3 kan ook berei word deur $UO_2(NO_3)_2$ op te los in water en deur die byvoeging van 'n oormaat 30% H_2O_2 die uraan uit te presipiteer as 'n uranielperoksiedkompleks. Die presipitaat is oornag by ongeveer $200\text{ }^\circ\text{C}$ verhit. Daar is gevind dat laasgenoemde proses baie tydrowend is aangesien die presipitaat baie fyn is en dus baie lank neem om te filtreer. Dit is ook onpraktiese om die presipitaat met behulp van die sentrifugeerder in die laboratorium af te skei aangesien groot volumes oplossing nodig is om voldoende hoeveelheid presipitaat te verkry. Eersgenoemde metode is hoofsaaklik gebruik vir die bereiding van die UO_3 wat dan in HF en 15% K_2CO_3 opgelos is. Die pH is weereens met HF aangepas. Verskillende oormate oksaalsuur is by 100 ml van die oplossings gevoeg soos in TABEL 7 aangetoon word. Die fles met die oplossing is eers met stikstofgas gespoel om die lug te verwyder. Daarna is begin met bestraling van die oplossing vir 24 uur. Die fles en oplossing is tydens bestraling ook gespoel met stikstof om die at-

mosfeer so ver moontlik vry te maak van suurstof. Sodoende word die terugoksidasie van U(IV) na U(VI) verhoed.

ii) Resultate:

'n Opsomming van die resultate word in TABEL 7 gegee.

TABEL 7: RESULTATE VERKRY TYDENS DIE FOTOCHEMIESE REDUKSIE VAN U ⁶⁺ IN DIE TEENWOORDIGHEID VAN OKSAALSUUR EN UV-LIG				
TABEL 7.1: (U) - 4gU/l VL - 50 ml 10% OORMAAT OKSAALSUUR				
VOLUME SUUR	pH	Temp °C	(U) (mg/l)	OPMERKINGS
1ml	6,39	22	670	Groen-wit presipitaat het gevorm.
5ml HNO ₃	6,42	22	3800	Geen presipitaat het gevorm nie.
Geen	10,90	17	4000	Geen presipitaat het gevorm nie.

TABEL 7.2: (U) - 4gU/l VL - 50 ml 10% OORMAAT OKSAALSUUR				
VOLUME HF	pH	Temp °C	(U) (mg/l)	OPMERKINGS
4	7,1	23	4000	Geen reduksie is waargeneem nie.
5	6,2	22	864	Groen-wit presipitaat het gevorm.
5	5,6	22	1409	Oplossing was groen. Min groen-wit presipitaat gevorm.
7	<1	22	1727	Oplossing was groen.

TABEL 7.3: (U) - 10gU/l VL - 100 ml BLAAS N2 DEUR					
VOLUME HF	pH	Temp °C	Oormaat oksaalsuur	(U) (mg/l)	OPMERKINGS
3	6,39	16	8%	2880	Groen-wit-geel presipitaat het gevorm.
4	6,31	16	5%	1350	Groen-wit-geel presipitaat het gevorm.

Uit tabel 7.1 blyk dit duidelik dat by die hoër pH van 10 geen waarneembare reduksie plaasgevind het nie. Die pH van die moederoplossing moes verlaag word. By pH 6 het die HF-oplossing die beste resultate gegee.

Die uraankonsentrasie van 670 mgU/l was aansienlik laer as die 3800 mgU/l vir die oplossing met die HNO_3 . 'n Klein opbrengs groen-wit neerslag is slegs by die oplossing met die HF waargeneem. Dit wil dus voorkom of die oksiderende sure soos HNO_3 die reduksie ongunstig beïnvloed. Die feit dat die uitgangstof $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ook NO_3^- - ione bevat, het ook 'n invloed op die reaksieverloop aangesien dit terugoksidatie van U(IV) na U(VI) kan veroorsaak. Daar is gevind dat die hoë fluoor konsentrasies die glasbekers ets. Die moederoplossing met ADU lewer soos verwag beter resultate (sien tabel 7.2) as in die geval met die $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Die beste resultate is by pH 6,2 verkry (863,6 mgU/l). By pH >7 en <6 is daar 'n duidelike toename in die uraankonsentrasies van die bestraalde oplossings. By pH 7 is geen reduksie waargeneem nie en by pH <6 het die uraankonsentrasies toegeneem na 1409,1 mgU/l by pH 5,6 en 1727,3 by pH <1. By pH 6 is daar weereens 'n groenwit presipitaat waargeneem.

Na aanleiding van die wit presipitaat wat ontstaan is daar vermoed dat die oormaat oksaalsuur te groot is en dus uitpresipiteer saam met die U(VI) sout. Die oormaat oksaalsuur is dus verklein soos in tabel 7.3 aangetoon. UO_3 is as uitgangstof gebruik om die teenwoordigheid van ander vreemde ione soos NH_4^+ uit te skakel. Omdat die moederoplossing so gekonsentreerd is, is daar altyd die moontlikheid dat ongewenste verbindings sal ko-presipiteer. 'n Mengsel van wit, geel en groen presipitate is by die 8% en die 5% oormaat oksaalsuur verkry.

iii) Bespreking:

Uit die resultate blyk dit dat daar wel reduksie van U(VI) plaasvind, maar dat daar ander soute saam met die U(IV) sout ko-presipiteer.

Indien daar na die praktiese implikasies van hierdie proses gekyk word soos bv. die plasing van 'n groot genoeg UV-bron in die huidige aanleg opstelling en presipiteerders van perspeks wat nie deur die HF geëts word nie, is die koste verbonde aan hierdie proses te groot veral as die reduksie nie volledig verloop nie.

HOOFSTUK 8

AANBEVELINGS VIR DIE EKSTRAKSIE VAN URANIELKARBONAATKOMPLEKS IN DIE TEENWOORDIGHEID VAN FLUOR UIT KALIUMKARBONAATOPLOSSINGS

In die uitvoering van die opdrag om 'n geskikte metode vir die herwinningsaanleg te ondersoek om uraan doeltreffend en effektief te herwin uit gekontamineerde kaliumkarbonaatoplossings in die teenwoordigheid van 'n oormaat fluoor, is daar na drie moontlike metodes gekyk naamlik i) reduksie en presipitasie, ii) anioonuitruiling en iii) fotochemiese reduksie in die teenwoordigheid van oksaalsuur en UV-lig.

Daar is ten eerste gekyk na verskillende reduseermiddels wat moontlik kan gebruik word om die U^{6+} te reduseer na U^{4+} wat dan 'n onoplosbare dubbelsout met K^+ en F^- vorm wat affiltreer en herwin kan word deur bestaande prosesse. Drie probleme is tydens die ondersoek ondervind. Eerstens word die U^{6+} moeilik gereduseer en die oplossings is baie gekonsentreerd met die gevolg dat daar baie vreemde soute kan ko-presipiteer. Die keuse van reduseermiddels is ook beperk deur die limietgrense vir die konsentrasies van sekere elemente in oplossing, wat gestel word.

Tydens die ondersoek is gevind dat reduksie onder die beskryfde kondisies nie volledig verloop nie en dat 'n mengsel van verskillende verbindings verkry word. Implementering van die metode in die aanleg gee ook aanleiding tot verskillende probleme. Die ongeveer 2000 l gekontamineerde kaliumkarbonaatoplossings word gepomp vanaf gebou D₁ na die opgaartenk in D₂. Klein volumes voeroplossing van hoogstens 300 l sal dan oorgepomp word na 'n presipiteerder. Die reduseermiddel en HF (indien nodig) word in die presipiteerder by die voeroplossing gevoeg. Groot versigtigheid moet aan die dag gelê word

tydens die byvoeging van HF omdat die neutralisasiereaksie tussen die HF en die voeroplossing baie heftig is en dit kan lei tot 'n moontlike kerninsident as gevolg van vloeistof storting. Die voorbereide voeroplossing word oornag in die presipiteerder gelaat. Dit sal dus ongeveer 10 uur/lopie neem om net die presipitaat te verkry (indien die reaksie met elke lopie volledig verloop). Daar is net een filtersisteen beskikbaar wat sal beteken dat die roetine werk vir 'n hele aantal dae vertraag sal word, wat onaanvaarbaar is. Die reduksie en presipitasie metode word nie aanbeveel vir die herwinningsaanleg nie, omdat dit onprakties is en die mate van sukses baie gering is.

Volgens die laboratoriumtoetse lyk die reduksie van U^{6+} deur ultravioletlig in die teenwoordigheid van oksaalsuur in beginsel baie belowend. Verskillende golflengtes, intensiteite, oormaat oksaalsuur en selfs die invloed van temperatuur kan nog verder ondersoek word. In die uitvoering van die betrokke opdrag regverdig dit nie verdere ondersoek nie as gevolg van die praktiese implementering van die metode. Implementering van die metode behels die aanbring van ultravioletlampe wat voldoende sal wees om die groot volume voeroplossing te reduceer en 'n verandering aan byvoorbeeld die oplossers is noodsaaklik as gevolg van die etsing van glas deur HF. Dit is werklik onprakties om al die veranderinge aan te bring vir 'n proses wat slegs in die geval van 'n moontlike ongeluk gebruik gaan word en deur die veranderinge bestaande roetine prosesse om ver te gooi.

Daar word aanbeveel dat die tweede metode wat ondersoek is naamlik anioonuitruiling gebruik word om die uraan te herwin, met die verstande dat die hars in die hidrosied-vorm is deur die hars (Duolite A162) met 1 mol.dm^{-3} KOH te spoel.

Die hars is eers na die karbonaat-vorm omgesit en volgens die eerste ondersoek wat gedoen is, het dit geblyk dat die 15% K_2CO_3 te gekonsentreerd was (uraankonsentrasie van 4 Ug/l) om sonder verdunning aansienlike herwinning van uraan te verkry. 'n Uraanopbrengs van 82% in die eluaat is wel verkry uit 'n gekontamineerde 0,9% K_2CO_3 -oplossing (4 gU/l). Die teenwoordigheid van 'n oormaat F^- het nie 'n noemenswaardige verskil gehad op die ekstraksie nie, veral nie met 'n U:F van minder as 1:250 nie (>80% uraanopbrengs). Die uraan is ook suksesvol uit die hars geloog. Die verdunningsfaktor was egter onprakties aangesien dit beteken dat die volume van die voeroplossing ongeveer 20 maal vermeerder om 'n ekstraksie te verkry waarvan die effluent se urankonsentrasie laag genoeg is om weggepomp te mag word.

Verdelingskoëffisiënte vir die hars in die karbonaat-vorm en in die hidrosied-vorm is bepaal. Daarvolgens is vasgestel dat beter numeriese D-waardes verkry word indien die hars in die hidrosied-vorm is. 'n Kleinere verdunningsfaktor is nodig vir 'n bevredigende D-waarde, onder andere omdat by pH-6 gewerk word teenoor pH > 11 by die hars in die karbonaat-vorm, wat daarop dui dat die volume voeroplossing kleiner sal wees as in die geval met die hars in die karbonaat-vorm. Uit die D-waardes kon ook vasgestel word dat vir die hars in die hidrosied-vorm 'n uraanopbrengs van >96% verkry word indien $m_u:m_h$ 1:10 is teenoor 'n opbrengs van slegs 84% vir die hars in die karbonaat-vorm. Die maksimum kapasiteit vir die hars in die hidrosied-vorm is dus groter. Vir 'n verandering in die $m_h:m_u$ van 1:1 tot 'n verhouding van groter as 1:1 neem die D-waarde vir die hars in die karbonaatvorm af van 1 l/g tot 0,295 l/g en vir die hars in die hidrosied-vorm van 1 l/g tot 8,9 l/g. Dit is dus duidelik dat die hars in die hidrosied-vorm beter resultate gee. Uit verdere ondersoek met die hars in 3 burette in serie het dit geblyk dat hars voorbereiding baie belangrik is. Dit is belangrik dat

die hars voorberei moet word deur dit in KOH, eerder as in H₂O, te roer om te verseker dat die omsetting volledig verloop. Goeie resultate is tydens die ondersoek verkry (meer as 90% uraan is vasgevang).

Dit is egter baie belangrik dat sekere voorskrifte nagekom moet word. Verdun die voeroplossing ten minste 5 maal tot ongeveer 3% K₂CO₃, die pH word aangepas tot pH 6 met HF, bepaal die uraankonsentrasie en stuur 'n volume voeroplossing deur sodat m_u:m_H 1:10 is. Die uraankonsentrasie van die effluent van elk van die 4 burette in serie word bepaal. Uitloging vind plaas soos in 6.3. beskryf. Aangesien die proses moontlik nie kontinu gebruik gaan word nie, kan monsters na die laboratorium in D₂ gestuur word vir uraanbepalings alvorens daar met 'n volgende uitlogingsstap begin word om so te verseker dat die maksimum hoeveelheid uranielkarbonaatkompleks herwin word. Die uranielkarbonaatkompleks word gepresipiteer en verder herwin volgens die natproses. Die hars word geregeneer deur dit te spoel met KOH.

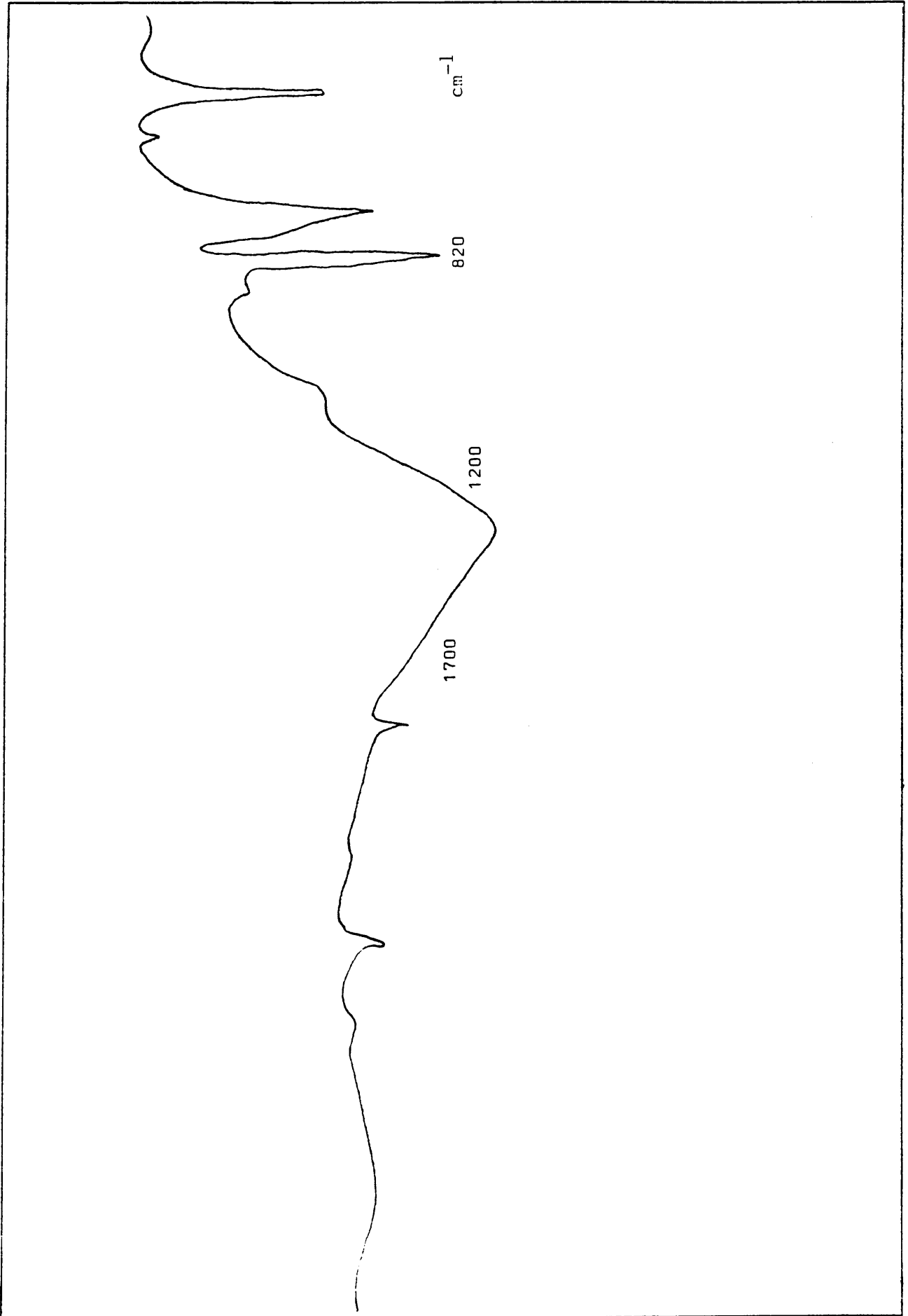
Die implementering van die metode is relatief eenvoudig. Vier kolomme is reeds beskikbaar, die kolomme neem nie baie ruimte in beslag nie en kan maklik gestoor word indien dit nie in gebruik is nie, daar is genoeg ruimte beskikbaar in die aanleg vir die vier kolomme, die anioonuitruiler is geredelik bekombaar en die proses is redelik maklik om te bedryf. Die vernaamste rede waarom die metode aanbeveel word, is egter te wyte aan die feit dat 'n ekstraksie van >99% verkry word sonder die gevaar van besoedeling deur kopresipitasies, onvolledige reduksiereaksies, neutralisasiereaksies wat eers enduit moet verloop, etsing van glas, aankoop van duur apparate ensovoorts. Die kans op 'n goeie ekstraksie indien toepaslike werksvoorskrifte nagevolg word is dus baie seker. Die moederoplossing hoef ook nie tot sulke groot volumes verdun te word as in die geval met die hars in die karbonaatvorm nie.

Voordat daar egter enige verdere toetse vir die aanleg beplan word, word daar aanbeveel dat daar na die sekere kosteberekenings gaan kyk word. Daar moet bepaal word of dit ekonomies gaan wees om klein uraankonsentrasies te herwin uit die gekontamineerde K_2CO_3 en indien wel 'n limiet te stel, wat die koste verbonde gaan wees aan wegpomp van die effluent en wat die koste gaan wees vir die presipitasie van die uraan as ADU aangesien groot volumes oplossing deur die uitlogingsproses geregenereer word. Daar moet ook besluit word of dit die moeite werd is om kostes aan te gaan vir verdere ontwikkelingswerk in die aanleg.

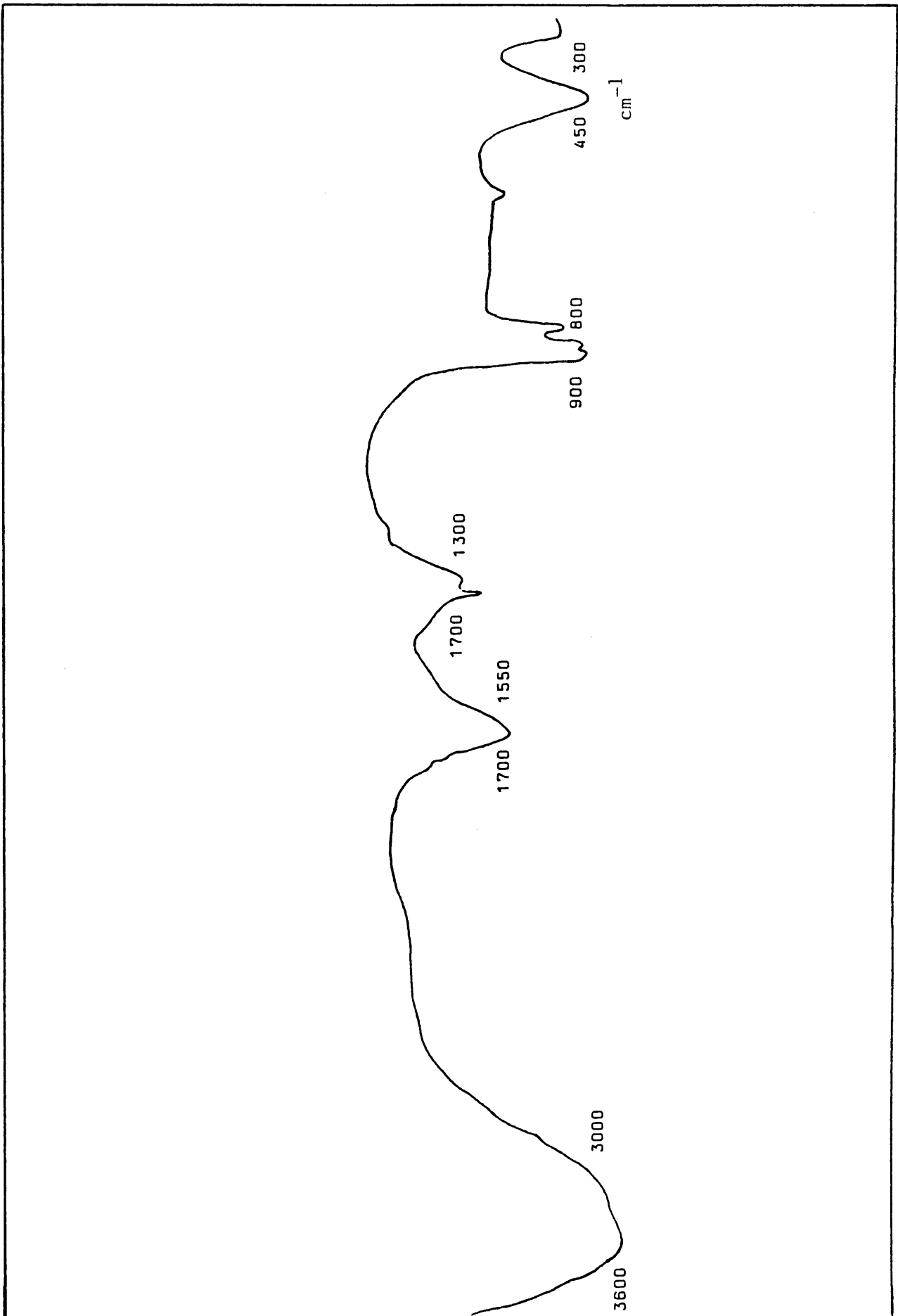
Indien daar wel besluit word om die ekstraksie metode verder te ontwikkel sal die parameters soos wat dit vir die ondersoeke op laboratoriumskaal vasgestel is, met die nodige omskakeling op die werklike toestande in die bedryf aangepas moet word en indien nodig verander moet word. Die vloeisnelheid sal definitief ondersoek aangepas moet word vir die kolomme. Gehaltebeheer deur werksvoorskrifte, roetekaarte ensovoorts moet ook opgestel word.

BYLAE 1: OPSOMMING VAN BELANGRIKSTE PIEKE VAN DIE INFRAROOISPEKTRA		
	VIBRASIE	GOLFGETAL (cm ⁻¹)
<u>SPEKTRUM 1: KNO₃</u>	strek N=O	1200 - 1700
	buig -N=O	820
<u>SPEKTRUM 2: K-UO₂-VERB.</u>	strek O-H	3000 - 3600
	buig -O-H	1550 - 1700
	strek C=O	1300 - 1350
	strek U=O	800 - 900
	buig -C=O	800 - 900
	buig O=U=O	300 - 450
<u>SPEKTRUM 3: 7KF.6UF₄</u>	strek O-H	3100 - 3900
	strek U-O	780
	buig U-O	450
	strek U-F	350
<u>SPEKTRUM 4: K₂Fe₂F₇</u>	strek Fe-F	770
	buig Fe-F	520
<u>SPEKTRUM 5: ADU</u>	strek O-H	3350 - 3600
	strek N-H	3000 - 3350
	buig -O-H	1550 - 1700
	buig -N-H	1400
	strek U=O	900
	buig O=U=O	300 - 500

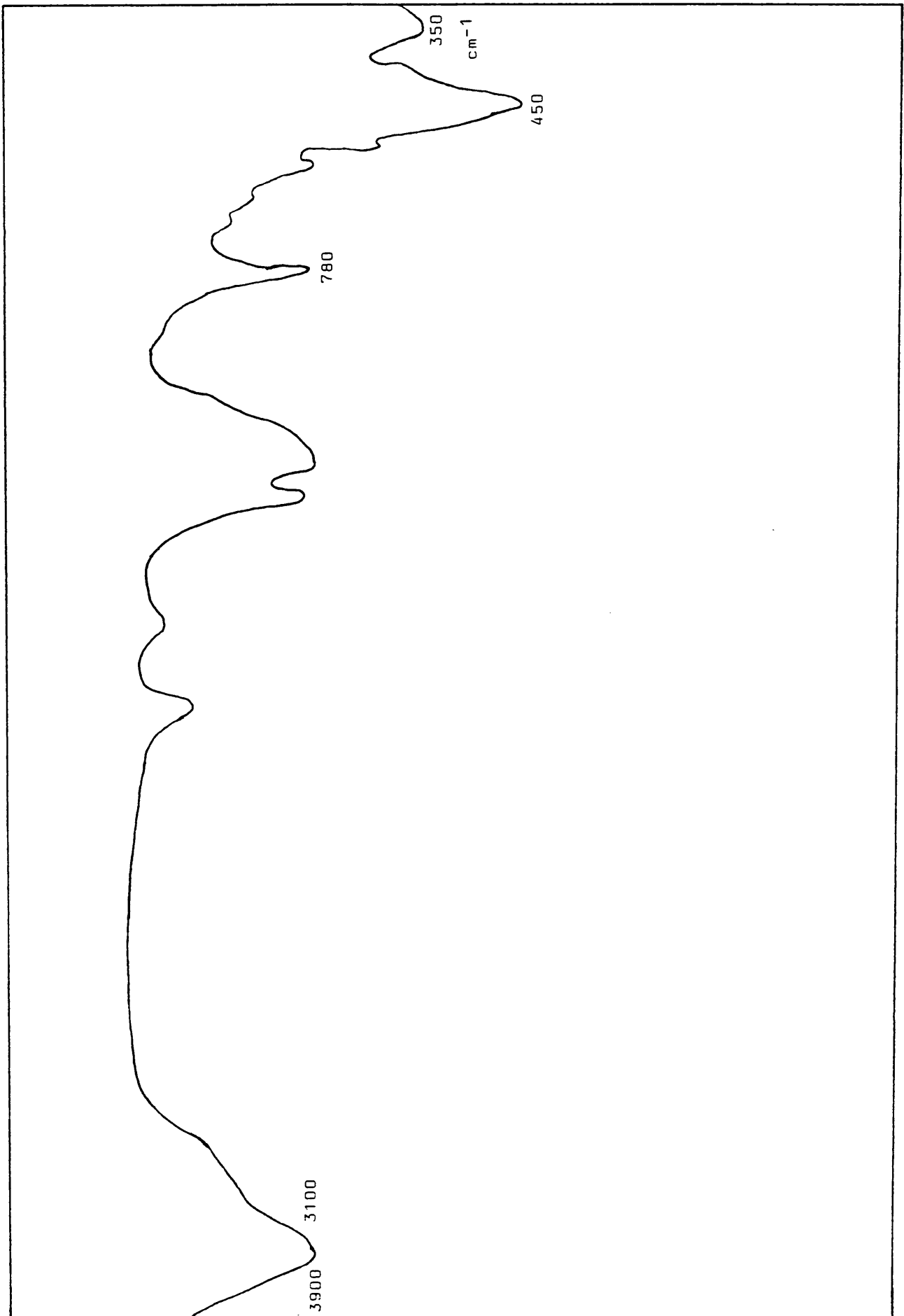
SPEKTRUM 1: KNO₃



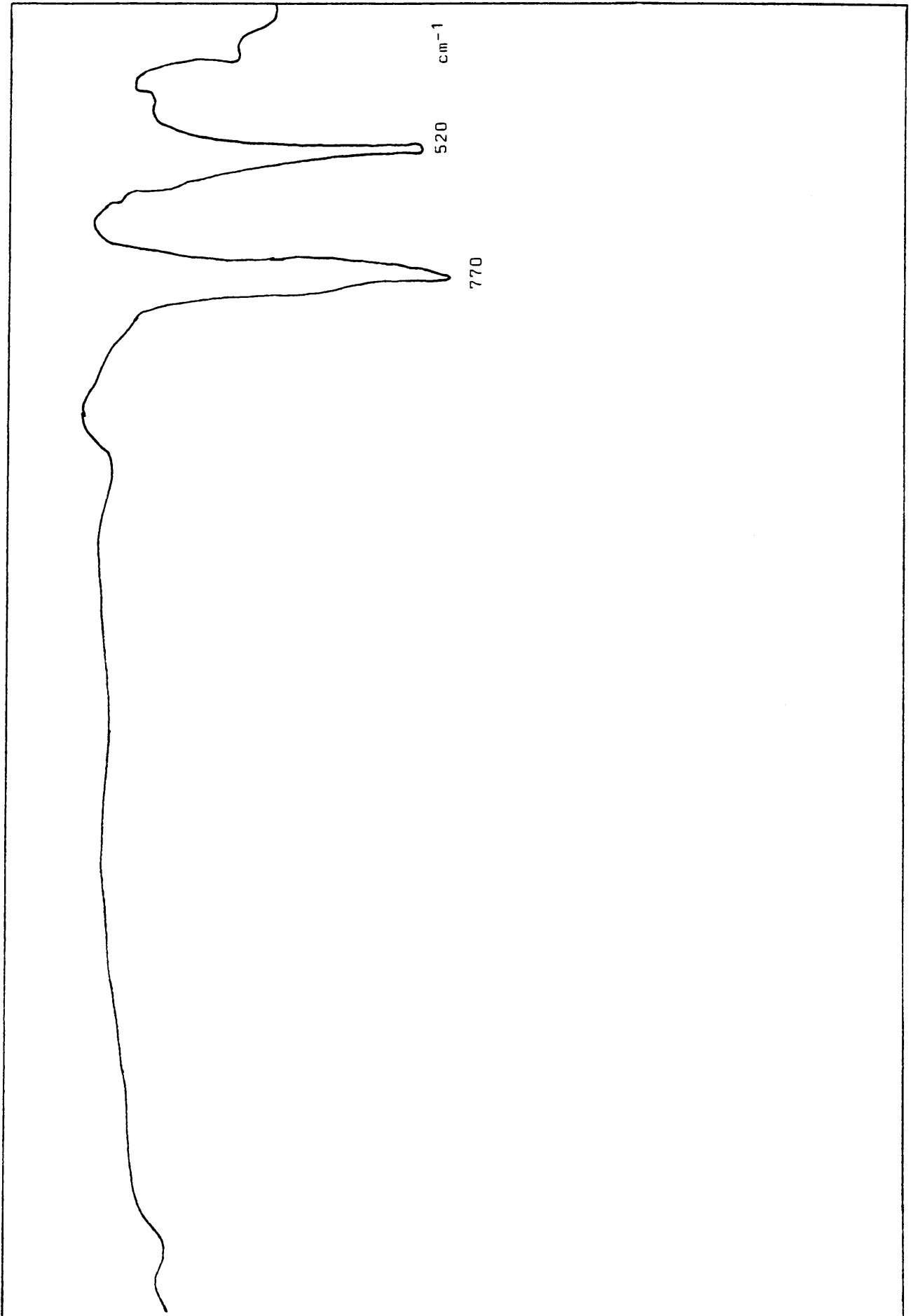
SPEKTRUM 2: K - UO₂-verbinding



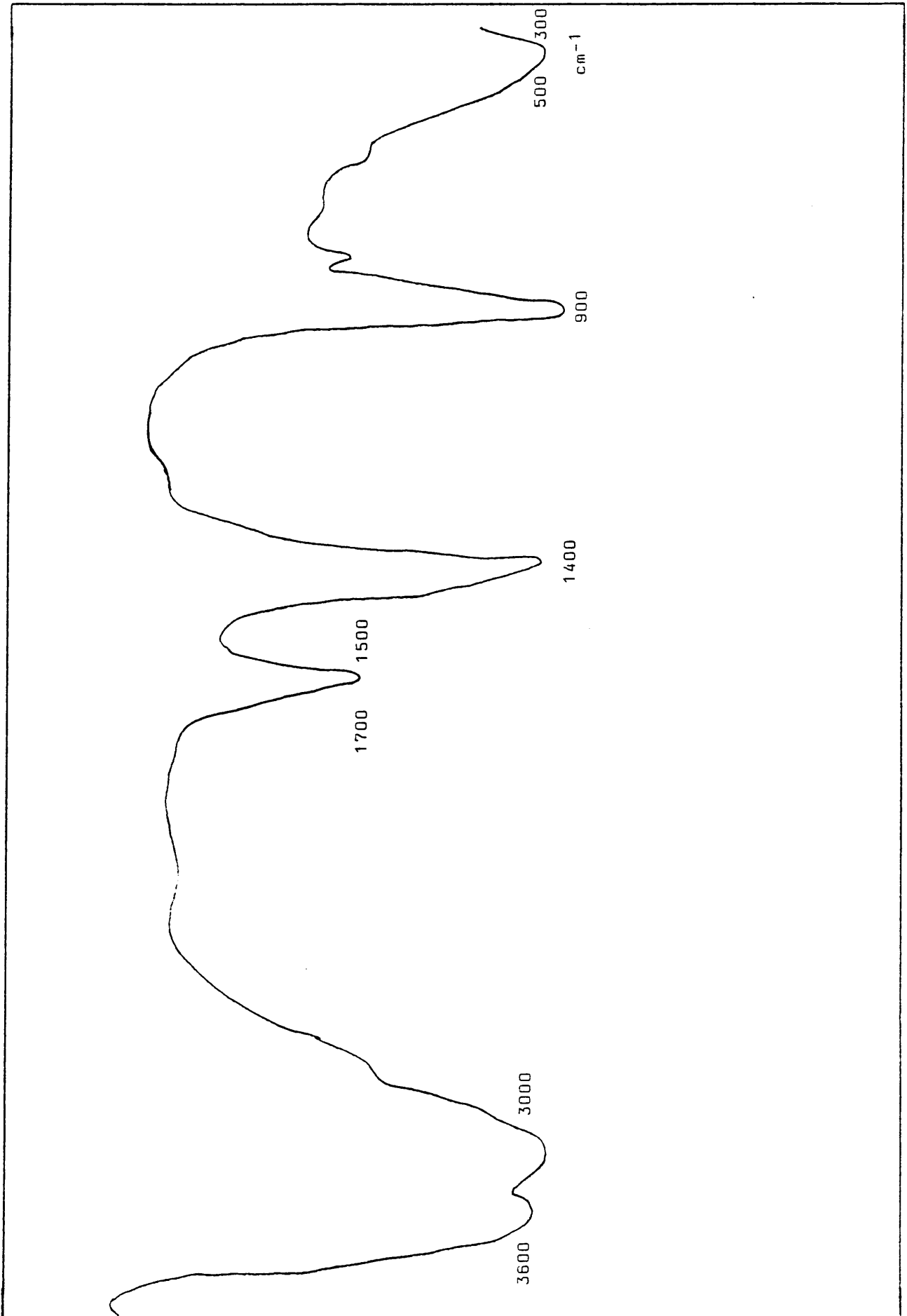
SPEKTRUM 3: 7KF. 6UF.



SPEKTRUM 4: $K_2Fe_2F_7$



SPEKTRUM 5: ADU



BYLAE 2: OPSOMMING VAN DIE EIENSKAPPE VAN DIE STERK BASIESE ANIOONUITRUILER DUOLITE A162	
<u>MATRIKS:</u>	Makroporeuse kruisverbinde polistireen
<u>FUNKSIONELE GROEPE:</u>	-N (CH ₃) ₂ C ₂ H ₄ OH
<u>FISIESE VORM:</u>	Geel ronde korrels
<u>SPESIFIEKE GEWIG:</u>	1,07 (Cl ⁻ vorm)
<u>VERPAKKINGSMASSA:</u>	Ongeveer 720 g/l (Cl ⁻ vorm)
<u>PARTIKEL GROOTTE:</u>	0,3 - 1,2 mm (standaard)
<u>VOGHOUVERMOE:</u>	48 - 53 % (Cl ⁻ vorm)
<u>IOON-VORM:</u>	Cl ⁻
<u>TOTALE UITRUILINGSKAPASITEIT:</u>	1,10 ekw/l (Cl ⁻)
<u>VARIASIE IN VOLUME:</u>	Ongeveer 10 % van Cl ⁻ - OH ⁻
<u>MAKSIMUM TEMPERATUUR:</u>	75 °C (Cl ⁻ of SO ₄ ²⁻) 35 °C (OH ⁻)
<u>pH - GEBIED:</u>	0 - 14
<u>CHEMIESE WEERSTAND:</u>	Nie beïnvloed deur verdunde sure of basisse en gebruiklike oplosmiddels nie.

LITERATUURVERWYSINGS

1. CORDFUNKE, E.H.P., "The chemistry of uranium", Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1969, Uitgawe 1, p 1-200.
2. VAN TETS, A., "Chemiese prosesoperateurskursus in die OP departement", AEK, 1988.
3. LENSINK, J.G., "Tegniese vir die herwinning van UO_2 poeier in die D_2 aanleg uit verskillende soorte skroot", AEK, 1987.
4. HARRINGTON, C.D., "Uranium production technology", D von Nostrand Company, Toronto, 1959, Uitgawe 1, p 14-200.
5. VAN TETS, A., "Manufacturing product specification: UO_2 and U_3O_8 powder from soluble scrap", AEK, 1988.
6. BULLARD, J.E., "Talanta", 1979, 26, p 904-905.
7. KHYM, J.X., "Analytical ion-exchange procedures in chemistry and biology", Prentice Hall, New-Jersey, 1974, Uitgawe ISBN 013-034942-9, p 25-240.
8. DOWEX: Tegniese Inligtingstuk, "Ion exchange, the Dowex chemical Co.", Midland, 1964.
9. KITCHENER, J.A., "Ion exchange resins", John Wiley & Sons, New York, 1961, Uitgawe 2, p 1-109.
10. HOUGH, H.O., "Gmelin handbook of inorganic chemistry", Supplement Volume D₃, Springer, Berlyn, 1982, Uitgawe 8, p 1 -381.
11. Technical sheet, "Duolite 162 strong base anion exchanger", Duolite Internatonal S.A., 1984.
12. VOGEL, A.I., "Testbook of quantitative inorganic analysis", Longman, London, 1979, Uitgawe 4, ISBN 0582-46321-1, p 165-191.
13. RABINOWITCH, E., "Spectroscopy and photochemistry of uranyl compounds", Pergamon Press, New York, 1964, Uitgawe 1, p 229-295.

14. BIERMAN, S.R., "Gmelin handbook of inorganic chemistry", Supplement volume A₆, Springer, Berlyn, 1983, Uitgawe 8, p 96-101.
15. LIND, S.C., "The journal of physical chemistry", 1949, 50 p 176-190.
16. BRITS, A.G., " 'n Kinetiese studie van die fotolisemeganisme van die kompleksstelsel uranium(VI)-oksalaat in suur-waterige medium", D.Sc. Proefskrif, PU vir CHO Potchefstroom, 1976.
17. BIDEAU, M., "Thermochimica Acta", 1978, 24 p 194-198.