

KFK-59

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Mai 1961

KFK 59

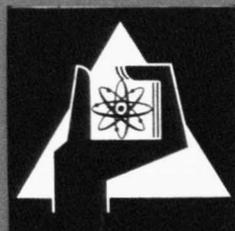
Institut für Heiße Chemie

Entfernung von Radiocaesium aus Abwässern durch Fällung mittels
Schwermetallsalzen des Ferrocyanids

S. Krawczynski,
B. Kanellakopulos (Kgl. Griechisches Komitee für Atomenergie, Athen)

Zer

28. JULI 1961



KERNREAKTOR

BAU- UND BETRIEBS-GESELLSCHAFT M. B. H.

KARLSRUHE

KERNREAKTOR
 Bau- und Betriebs-Gesellschaft m. b. H.
 Verwaltung der Zentralbücherei

Entfernung von Radiocaesium aus Abwässern durch Fällung mittels Schwermetallsalzen des Ferrocyanids

Von S. Krawczynski Kernreaktor Bau- und Betriebs GmbH., Karlsruhe

und B. Kanellakopulos z. Z. Gastwissenschaftler in Karlsruhe, Mitarbeiter des »Königlich Griechischen Komitees für Atomenergie«, Athen

Zusammenfassung:

Es wurde die Entfernung von ^{137}Cs aus Wasser durch Fällung mittels Cu-Fe(III)-, Fe(II)- und Ni(II)-Salzen des Ferrocyanids als Funktion der Fällungsmittelkonzentration und des p_H untersucht.

Summary:

The extraction of ^{137}Cs from water by precipitation with Cu-Fe(III)-, Fe(II)- and Ni(II)- salts of ferrocyanide was examined as the function of precipitating agent concentration and of pH.

One gathers from literature [1; 2], that Caesium can be precipitated with the ferrocyanides of Zn, Ni, Cu, Fe(II), Fe(I), Co, Cd, U(VI) and Mn(II) as well as with the ferrocyanides of Ni, Cu and Zn. In this connection, the greatest effectiveness of Cs extraction is achieved by precipitation with ferro- and ferricyanide of Zn and with Ni- and Fe(III)-ferrocyanide. Whereas precipitation with nickel-ferrocyanide is relatively non-sensitive to pH (pH 5–10) (1), precipitation with zinc-ferrocyanide results in the specifically thickest slime and thereby in the specifically highest Cs activity.

Since the experimental results available in literature are partly very incomplete, and also since the results published by other authors could not be reproduced in our laboratories in all respects, we decided to perform some systematic investigations along these lines.

The tests have shown that Cs can be precipitated quantitatively with the ferro-cyanides of Cu, Fe(II), Fe(III) and nickel. The success of Cs extraction depends to a great extent on the correct p_H adjustment. Therefore, the p_H adjustment must be performed with particular care in the case of decontamination of large quantities of waste water contaminated with ^{137}Cs . Since most precipitation procedures for the decontamination of waste waters contaminated radio-actively work best in the p_H area 11, whereas the described Cs precipitations with ferrocyanides are best in a lower p_H area, it is advisable for practical work to perform a two-step precipitation with two different p_H values. The precipitation can be performed either discontinuously or continuously.

Aus der Literatur [1; 2] entnimmt man, daß sich Caesium mit Hilfe der Ferrocyanide von Zn, Ni, Cu, Fe(II), Fe(III), Co, Cd, U(VI) und Mn(II) sowie der Ferrocyanide von Ni, Cu und Zn ausfällen läßt. Die größte Effektivität der Cs-Entnahme wird hierbei durch die Fällung mit Ferro- und Ferricyanid des Zinks sowie mittels Ni- und Fe(III)-Ferrocyanid erzielt. Während die Fällung mit Nickel-Ferrocyanid relativ p_H -unempfindlich

ist (p_H 5–10) [1], resultiert bei der Fällung mittels Zinkferrocyanid der spezifisch dichteste Schlamm und damit die spezifisch höchste Cs-Aktivität.

Da die in der Literatur vorliegenden experimentellen Meßergebnisse teilweise sehr lückenhaft sind, ferner die von anderen Autoren publizierten Ergebnisse in unseren Laboratorien nicht in allen Punkten reproduziert werden konnten, entschlossen wir uns, diesbezüglich einige systematische Untersuchungen durchzuführen.

Die Versuche haben ergeben, daß sich Cs mittels der Ferrocyanide von Cu, Fe(II), Fe(III) und Nickel quantitativ ausfällen läßt, wobei der Erfolg der Cs-Entnahme von der richtigen p_H -Einstellung wesentlich abhängig ist.

Bei der Dekontamination großer Volumina mit ^{137}Cs kontaminierten Abwässers muß die p_H -Einstellung darum mit besonderer Sorgfalt durchgeführt werden. Da die meisten Fällungsverfahren zur Dekontamination radioaktiv kontaminierter Abwässer im p_H -Bereich > 11 optimal arbeiten, die beschriebenen Cs-Fällungen mittels Ferrocyaniden jedoch in niedrigerem p_H -Bereich optimal sind, ist es für die Praxis ratsam, eine zweistufige Fällung bei zwei verschiedenen p_H -Werten vorzunehmen. Die Fällung kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich durchgeführt werden.

Durchführung der Experimente

Zur Vermeidung unnötiger Fehlerquellen wurden sämtliche Versuche mit destilliertem Wasser (Leitfähigkeit $3 \mu\text{S}$) durchgeführt. Wasserproben von 500 ml wurden in Bechergläsern mit ^{137}Cs definiert kontaminiert. Die Messung der spezifischen β -Aktivität erfolgte mittels eines 2π -Methandurchflußzählers (FH 51).

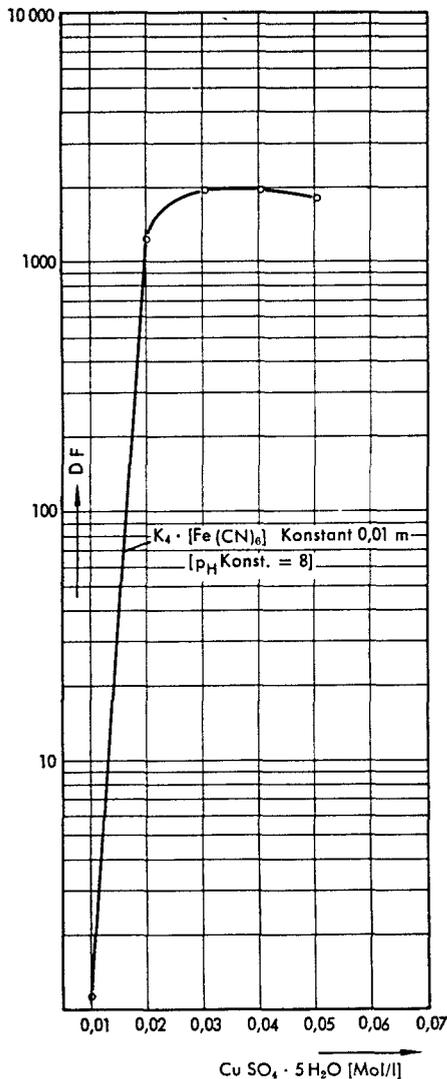


Abb. 1: Fällung von ^{137}Cs mittels Kupferferrocyanid als Funktion des Verhältnisses der molaren Fällmittelkonzentrationen: Kupfersulfat (Mol/l)/Kaliumferrocyanid (Mol/l) = V_1 .

Tab. 1: Fällung von ^{137}Cs mittels Kupferferrocyanid.

Abhängigkeit der Cs-Entnahme von der Konzentration der Fällmittel (V_1) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Messungen wurden bei 18°C mit einem $p_H = 8$ durchgeführt).

Fällungsmittel Mol/l		Anfangsaktivität: Aa [β -Imp/min, ml]	Endaktivität: Ae [β -Imp/min, ml]	DF Aa/Ae
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$			
0,01 m	0,01 m	27 084	18 201	1,49
0,01 m	0,02 m	27 084	22	1231
0,01 m	0,03 m	27 084	14	1934
0,01 m	0,04 m	27 084	14	1934
0,01 m	0,05 m	27 084	15	1800

Tab. 2: Fällung von ^{137}Cs mittels Kupferferrocyanid.

Abhängigkeit der Cs-Entnahme von der Konzentration der Fällmittel $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. (Die Versuche wurden bei 18°C mit einem $p_H = 8$ durchgeführt.)

p_H	Fällungsmittel Mol/l		Anfangsaktivität: Aa [β -Imp/min, ml]	Endaktivität: Ae [β -Imp/min, ml]	DF Aa/Ae
	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$			
8	$5 \cdot 10^{-6}$ m	$1,5 \cdot 10^{-4}$ m	28 835	547	53
8	$1 \cdot 10^{-4}$ m	$3 \cdot 10^{-4}$ m	28 835	170	170
8	$2 \cdot 10^{-4}$ m	$6 \cdot 10^{-4}$ m	28 835	64	450
8	$3 \cdot 10^{-4}$ m	$9 \cdot 10^{-4}$ m	28 835	64	450

10^{-3} Mol/l bereits der optimale Wert der Dekontamination erreicht. Für die Praxis der Entaktivierung radioaktiver Abwässer bedeutet das, daß man im (molaren) Konzentrationsbereich von 0,0005–0,001 (m) arbeiten sollte.

Die Fällung wurde in folgender Reihenfolge durchgeführt:

1. Zugabe definierter Mengen an $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
2. p_H -Einstellung mittels HCl oder NaOH (elektrometrische p_H -Messung)
3. Zugabe der Schwermetallsalze (Kupfersulfat oder Eisen(III)-Chlorid oder Eisen(II)-Sulfat oder Nickelsulfat)
4. p_H -Korrektur (Rühren 10 Minuten)
5. Abhebern der Probe
6. Klarzentrifugierung der Probe (5 Minuten bei 5000 U/min)
7. Messung der spezifischen β -Aktivität im Methandurchflußzähler (parallel hierzu wurde eine γ -Messung mittels eines Szintillations-Bohrlochkristalls durchgeführt).

1. Fällung von ^{137}Cs mittels Kupferferrocyanid

1.1 Abhängigkeit der Caesiumentnahme vom Verhältnis

$$V_1 = \frac{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O (m)}}{\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O (m)}}$$

Wie die Meßergebnisse (Tab. 1 und Abb. 1) zeigen, nimmt die Dekontamination (DF) des ^{137}Cs mit steigendem V_1 zu, um bei einem Wert von $V_1 = 3$ ein Maximum zu erreichen. Als Dekontaminationsfaktor DF wurde hierbei der Quotient aus spezifischer Anfangs- und Endaktivität definiert:

$$\text{DF} = \frac{\text{spezifische Anfangsaktivität}}{\text{spezifische Endaktivität}}$$

1.2 Abhängigkeit der Cs-Entnahme von der Konzentration der Fällungsmittel

Es wurde beim optimalen Verhältnis $V_1 = 3$ und einem p_H von 8 gefällt. Wie die Versuchsergebnisse (Abb. 2, Tab. 2) zeigen, wurde mit einer Kupfersulfatkonzentration von etwa

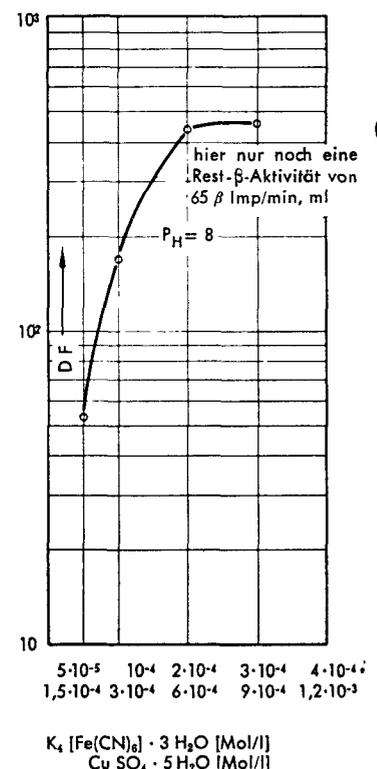


Abb. 2: Fällung von ^{137}Cs mittels Kupferferrocyanid als Funktion der Fällmittelkonzentrationen bei konstantem Fällmittelverhältnis $V_1 = \text{Kupfersulfat (Mol/l)}/\text{Kaliumferrocyanid (Mol/l)} = 3$.

1.3 Abhängigkeit der Cs-Entnahme vom p_H -Wert der wäßrigen Lösung

Es wurde bei konstanten Konzentrationen von

- a) $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$; 0,0009 (m)
- b) $\text{K}_4 [\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$; 0,0003 (m)

d. h. bei $V_1 = 3$ gearbeitet. Die p_H -Einstellung erfolgte mittels NaOH. Wie aus den Versuchsergebnissen (Abb. 3) ersichtlich, tritt im p_H -Bereich von 9–10 ein Maximum der Cs-Entnahme auf. Im p_H -Bereich >10 ist eine Zersetzung des Ferrocyanid-Komplexes und damit ein steiler Abfall der Cs-Entnahme festzustellen.

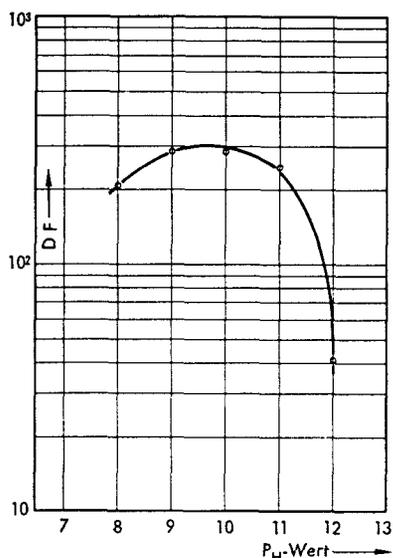


Abb. 3: Fällung von ^{137}Cs mittels Kupferferrocyanid als Funktion des p_H der wäßrigen Lösung bei konstantem Fällmittelverhältnis V_1 und Fällmittelkonzentrationen.

2. Fällung von ^{137}Cs mittels Ferri-Ferrocyanid

2.1 Abhängigkeit der Cs-Entnahme von der Konzentration der Fällungsmittel

Es wurde wie im Versuch (1.2) das Fällungsmittelverhältnis $V_1 = 3$ gewählt. Die Untersuchungen wurden bei einem p_H -Wert von $p_H = 8$ (Tab. 3a, Abb. 4) und $p_H = 4$ (Tab. 3b) durchgeführt. Die Dekontamination nimmt mit steigender Fällungsmittelkonzentration zu. Für die Praxis der Entaktivierung radioaktiv verunreinigter Abwässer von ^{137}Cs empfiehlt sich eine Fällung im Konzentrationsbereich von 0,001–0,003 (m) an Fe(III). Höhere Fällungsmittelkonzentrationen sind aus verfahrenstechnischen und wirtschaftlichen Gründen nicht tragbar.

2.2 Abhängigkeit der Cs-Entnahme vom p_H -Wert der wäßrigen Lösung

Es wurde mit folgenden Fällungsmittelkonzentrationen

- $\text{FeCl}_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$; (0,009 m)
- $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$; (0,003 m)

d. h. bei einem Fällungsmittelverhältnis $V_1 = 3$ gearbeitet. Der jeweilige p_H -Wert wurde mittels HCl bzw. NaOH eingestellt. Wie aus den in Abb. 5 dargestellten Versuchsergebnissen ersichtlich ist, treten bei der Fe(III)-Ferrocyanidfällung zwei markante Dekontaminationsmaxima für ^{137}Cs im

Tab. 3a: Fällung von ^{137}Cs mittels Ferri-Ferrocyanid.

Abhängigkeit der Cs-Entnahme von der Konzentration der Fällungsmittel $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_4 [\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. (Versuchsbedingungen: $p_H = 8$, 18 °C.)

Fällungsmittel Mol/l		Anfangsaktivität: Aa [β -Imp/min, ml]	Endaktivität: Ae [β -Imp/min, ml]	DF Aa/Ae
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	$\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$			
$5 \cdot 10^{-5}$ m	$1,5 \cdot 10^{-4}$ m	37725	14718	2,56
$1 \cdot 10^{-4}$ m	$3 \cdot 10^{-4}$ m	37725	9594	4
$5 \cdot 10^{-4}$ m	$1,5 \cdot 10^{-3}$ m	37725	1948	19,3
$1 \cdot 10^{-3}$ m	$3 \cdot 10^{-3}$ m	37725	534	71
$5 \cdot 10^{-3}$ m	$1,5 \cdot 10^{-2}$ m	37725	64	590
$1 \cdot 10^{-2}$ m	$3 \cdot 10^{-2}$ m	37725	0	$\rightarrow \infty$

Tab. 3b: Fällung von ^{137}Cs mittels Ferri-Ferrocyanid.

Abhängigkeit der Cs-Entnahme von der Konzentration der Fällungsmittel $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_4 [\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Versuchsbedingungen: $p_H = 4$, 18 °C.)

Fällungsmittelkonzentration Mol/l		Anfangsaktivität: Aa [β -Imp/min, ml]	Endaktivität: Ae [β -Imp/min, ml]	DF
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	$\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$			
$3 \cdot 10^{-5}$ m	$1,5 \cdot 10^{-4}$ m	102659	8749	11,75
$1 \cdot 10^{-4}$ m	$3 \cdot 10^{-4}$ m	102659	2160	47,5
$2 \cdot 10^{-4}$ m	$6 \cdot 10^{-4}$ m	102659	437	211
$3 \cdot 10^{-4}$ m	$9 \cdot 10^{-4}$ m	102659	315	326
$4 \cdot 10^{-4}$ m	$1,2 \cdot 10^{-3}$ m	102659	162	637
$5 \cdot 10^{-4}$ m	$1,5 \cdot 10^{-3}$ m	102659	20	5130

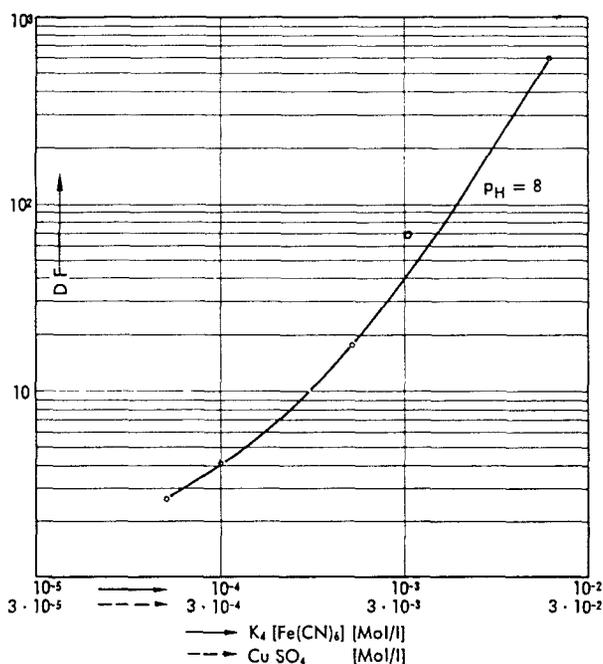


Abb. 4: Fällung von ^{137}Cs mittels Ferri-Ferrocyanid als Funktion der Fällmittelkonzentrationen bei konstantem Fällmittelverhältnis. $V_1 = \text{Eisen(III)-chlorid, (Mol/l)/Kaliumferrocyanid (Mol/l)} = 3$.

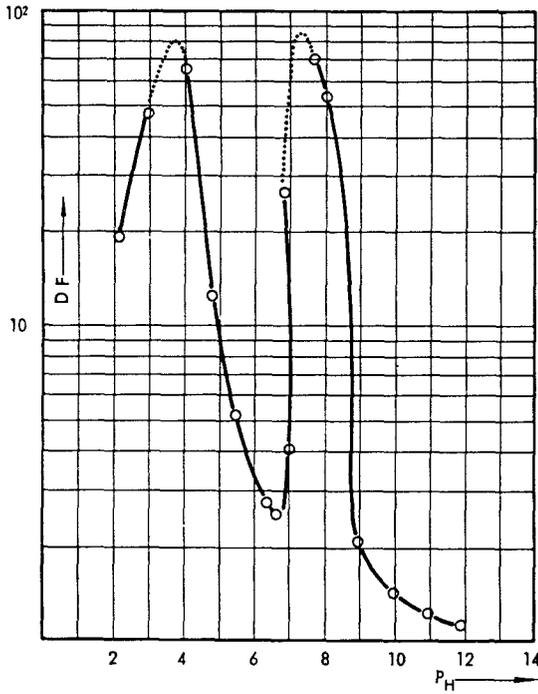


Abb. 5: Fällung von ^{137}Cs mittels Ferri-Ferrocyanid als Funktion des p_{H} -Wertes der wäßrigen Lösungen bei $V = 3$ und konstanten Fällmittelkonzentrationen $\text{FeCl}_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O} : 0,009$ (Mol/l); $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O} : 0,003$ (Mol/l).

p_{H} -Bereich um $p_{\text{H}} = 4$ und $p_{\text{H}} = 8$ auf. Da der optimale p_{H} -Bereich für die Cs-Entnahme sehr eng ist, gestaltet sich die Cs-Dekontamination mittels Ferri-Ferrocyanid in der Praxis äußerst schwierig.

3. Fällung von ^{137}Cs mittels Ferro-Ferrocyanid

3.1 Abhängigkeit der Cs-Entnahme vom p_{H} -Wert der wäßrigen Lösung

Wie im Fall der Fe(III)-Ferrocyanidfällung treten auch bei der Fe(II)-Ferrocyanidfällung zwei markante Dekontaminationsmaxima im p_{H} -Bereich von $p_{\text{H}} = 4,8$ und $p_{\text{H}} = 7,4$ auf

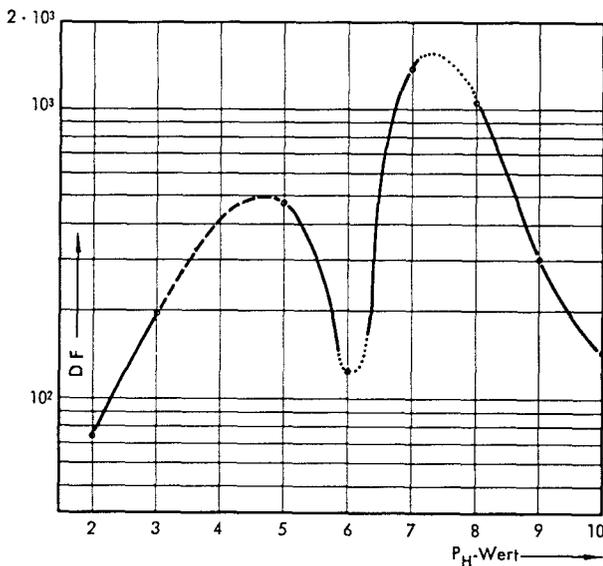


Abb. 6: Fällung von ^{137}Cs mittels Ferro-Ferrocyanid als Funktion des p_{H} -Wertes der wäßrigen Lösung bei konstantem Fällmittelverhältnis $V_1 = 3$ und konstanten Fällmittelkonzentrationen: $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} : 0,009$ (Mol/l); $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O} : 0,003$ (Mol/l).

Tab. 4: Fällung von ^{137}Cs mittels Nickelferrocyanid.

Abhängigkeit der Cs-Entnahme vom p_{H} -Wert der wäßrigen Lösung. (Versuchsbedingungen: 18°C .)

p_{H}	Fällungsmittelkonzentration Mol/l		Anfangsaktivität: A_0 [β -Imp/min, ml]	Endaktivität: A_e [β -Imp/min, ml]	DF A_0/A_e
	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	$\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$			
2,0	$3 \cdot 10^{-3}$ m	$9 \cdot 10^{-3}$ m	100597	667	150
3,05	$3 \cdot 10^{-3}$ m	$9 \cdot 10^{-3}$ m	100597	362	278
4,1	$3 \cdot 10^{-3}$ m	$9 \cdot 10^{-3}$ m	100597	290	346
4,95	$3 \cdot 10^{-3}$ m	$9 \cdot 10^{-3}$ m	100597	243	413
5,35	$3 \cdot 10^{-3}$ m	$9 \cdot 10^{-3}$ m	100597	286	350
7,1	$3 \cdot 10^{-3}$ m	$9 \cdot 10^{-3}$ m	100597	422	238
7,6	$3 \cdot 10^{-3}$ m	$9 \cdot 10^{-3}$ m	100597	132	776
8,25	$3 \cdot 10^{-3}$ m	$9 \cdot 10^{-3}$ m	100597	102	986
9,35	$3 \cdot 10^{-3}$ m	$9 \cdot 10^{-3}$ m	100597	144	695

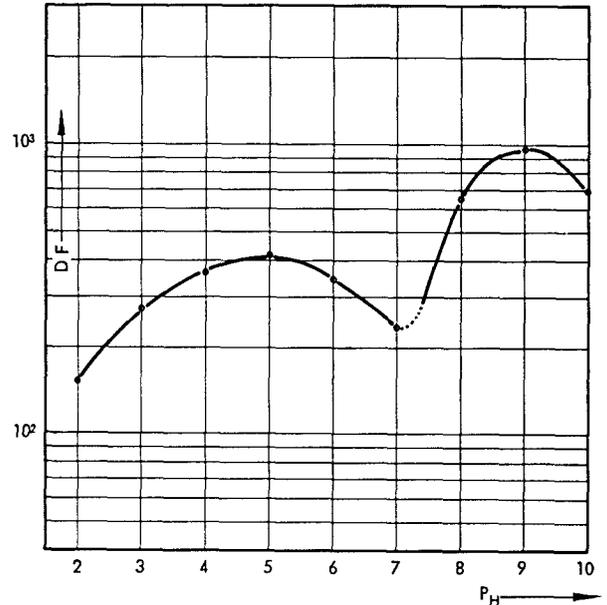


Abb. 7: Fällung von ^{137}Cs mittels Nickelferrocyanid als Funktion des p_{H} -Wertes der wäßrigen Lösung bei konstantem Fällmittelverhältnis $V_1 = 3$ und konstanten Fällmittelkonzentrationen: $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} : 0,009$ (Mol/l); $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O} : 0,003$ (Mol/l).

(Abb. 6). Auch in diesem Fall ist es in der Praxis recht schwierig, die p_{H} -Einstellung so genau durchzuführen, daß die Cs-Entnahme optimal wird.

4. Fällung von ^{137}Cs mittels Nickelferrocyanid

4.1 Abhängigkeit der Cs-Entnahme vom p_{H} -Wert der wäßrigen Lösung

Auch in diesem Fall sind im p_{H} -Bereich von $p_{\text{H}} = 5$ und $p_{\text{H}} = 9$ zwei Dekontaminationsmaxima festzustellen (Abb. 7, Tab. 4).

(Eingegangen am 13. 2. 1961)

Literatur

- [1] Moore, R. L., und R. E. Burns: A. Conf. 15/P/1768, USA
- [2] Stürzer, U.: Kernenergie, 1, S. 553 ff (1958).