



## Inhalt

- Editorial .....S.1
- PAN Resins.....S.1-4
- Neuigkeiten .....S.2

### ● Liebe Anwenderinnen und Anwender,

Wir freuen uns sehr Ihnen mitteilen zu können, dass wir einen wichtigen Meilenstein unseres Projektes „C.L.I.P.S. 2020“ erreicht haben. Es handelt sich um die erfolgreiche Herstellung von 100 kg AMP-PAN Resin. Diese Produktion ist ein sehr wichtiger Zwischenschritt auf unserem Weg zur semi-industriellen Herstellung (hunderte kg bis einige t jährlich) von selektiven und preiswerten auf PAN basierten Harzen, die u.a. zur Dekontamination von radioaktiv kontaminierten Abwässern dienen. Die Nutzung unserer Plattform-Technologie erlaubt die schnelle und effiziente Entwicklung und Herstellung selektiver Harze für Ihre Bedürfnisse, insbesondere im Rahmen der Dekontamination von Wässern z.B. im Rahmen des Rückbaus. Sie finden weitere Informationen hierzu in diesem Newsletter.

Dieser 21. TKI Newsletter beschließt auch dieses sehr besondere Jahr 2020 mit allen seinen Herausforderungen und dramatischen Ereignissen – wir wünschen Ihnen trotz allem frohe und geruhige Festtage, ein fröhliches Fest, und einen guten Start in das neue Jahr. Bleiben Sie gesund! Für das neue Jahr 2021...

Wir benötigen Innovationen mehr denn je!

Auf das 2021 das Jahr des Optimismus, Enthusiasmus und der Innovation werde.

Wir werden unser Bestes tun Ihren Ansprüchen und Bedürfnissen gerecht zu werden, und wünschen Ihnen Gesundheit, Glück und Erfolg in 2021.

Wir danken Ihnen sehr herzlich für Ihr Vertrauen, die Herausforderungen und die Zusammenarbeit!

(auch Ammonium MolybdoPhosphat, AMP), ein anorganischer Kationenaustauscher, welcher für seine hohe Selektivität für Cs über eine Vielzahl anderer Elemente unter unterschiedlichen Bedingungen bekannt ist.

Das AMP-PAN Resin basiert auf dieser Verbindung. Sebesta et al. konnten in der Tat zeigen, dass das AMP-PAN Resin im Hinblick auf Kinetik und Cs Kapazität dem reinen AMP ähnlich ist (3).

Nachfolgend finden Sie einige typische Beispiele für die Verwendung des AMP-PAN:

Die Bestimmung von Cs-134/7 in Wasserproben, insbesondere in Meerwasser-Proben, ist eine sehr weit verbreitete Anwendung, insbesondere nach dem Unfall von Fukushima.

## ● PAN Resins

### Integration einer semi-industriellen PAN Resin Produktion

Seit langem kommerzialisiert Triskem auf Polyacrylnitril (PAN) basierende Harze wie z.B. AMP-PAN, KNiFC-PAN und MnO<sub>2</sub>-PAN, welche ursprünglich von Dr. Sebesta an der Tschechischen Technischen Universität in Prag (CVUT) entwickelt und produziert wurden. Im Rahmen des Projekts „C.L.I.P.S. 2020“ konnte Triskem einen Prozess entwickeln, welcher es erlaubt PAN basierte Harze in semi-industriellen Mengen herzustellen. Ziel dieser Entwicklung ist es die Produktion bereits kommerziell erhältlicher Harze zu integrieren, und diese in größeren Mengen, und unter Verwendung eines umweltfreundlichen Prozesses, intern herzustellen. Ein weiteres Ziel ist es neue auf PAN basierende Harze zu entwickeln und zu fabrizieren, um den existierenden und zukünftigen Bedürfnissen und Anforderungen unserer Kunden gerecht zu werden. Diese Ziele werden derzeit im Rahmen des Projekts „C.L.I.P.S. 2020“ realisiert. Weitere Informationen dazu finden Sie in diesem Newsletter.

### PAN Resins

Die Verwendung von Polymeren wie z.B. PAN zur Einbindung sehr feiner Partikel selektiver anorganischer Verbindungen wurde ursprünglich von Sebesta et al. (1) entwickelt. Sebesta und seine Mitarbeiter fabrizierten, und testeten, eine Vielzahl unterschiedlicher anorganischer und organischer Verbindungen (1, 2) und deren Einarbeitung in eine PAN Polymer Matrix. Dies resultiert in mechanisch stabilen Partikeln mit wohl definierten Partikelgrößen. Die hoch-poröse und hydrophile Polymermatrix erlaubt eine schnelle Kinetik, der hohe Anteil der selektiven Verbindungen (bis zu 85% im Hinblick auf die Menge an PAN) resultiert in einer hohen Kapazität für die jeweils zu extrahierenden Elemente. Die Autoren konnten zeigen, dass eine ganze Reihe von Verbindungen unterschiedlichster Selektivitäten in die PAN Matrix eingebunden werden können (1).

Die in diesem Zusammenhang am häufigsten verwendete anorganische Verbindung ist das Ammoniumphosphomolybdat



Abb. 1: Probe eines mit dem semi-industriellen Aufbau hergestellten AMP-PAN Resin

Kamenik et al. (4) konnten z.B. zeigen, dass Cs aus 100L angesäuertem Meerwasser in weniger als 6 Stunden auf einer 25 mL AMP-PAN Säule aufkonzentriert werden kann.

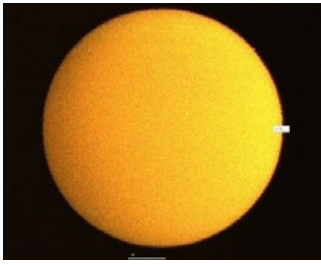


Abb. 2: Mikroskop-Aufnahme eines AMP-PAN Partikels

Eine anschließende gammaspektrometrische Messung des AMP-PAN Harzes erlaubt es dann sehr niedrige minimale nachweisbare Aktivitäten (minimum detectable activities, MDA) von  $0.15 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$  für Cs-137 und  $0.18 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$  für Cs-134 zu erhalten. Die chemische Ausbeute (ermittelt via ICP-MS) der beschriebenen Aufkonzentrierung betrug rund 90%.

Neben seiner Verwendung in der Gammaskpektrometrie wurde das AMP-PAN Resin auch von verschiedenen Gruppen im Rahmen der massenspektrometrischen Bestimmung von Cs-135, und Cs-137, eingesetzt. Die Cs Isotope werden hierbei zunächst auf dem AMP-PAN Resin zurückgehalten, und somit aufkonzentriert, während Matrixelemente und isobare Interferenzen durchlaufen.

## Neuigkeiten

### 1. Virtuelles Anwendertreffen

Unser erstes virtuelles, und weltweites, Anwendertreffen fand am 24. November im Rahmen der vCARM Konferenz (<https://www.npl.co.uk/events/vcarm-2020>) organisiert vom National Physical Laboratory (NPL) statt. Mit 12 Präsentationen von Vortragenden aus Instituten aus 9 verschiedenen Ländern (von Kanada bis Australien) handelte es sich wahrhaft um ein weltweites Treffen. Mit einem Spitzenwert von 105 Teilnehmern, welche zeitgleich verbunden waren, und 147 Teilnehmern insgesamt, der hohen Qualität der Vorträge, welche eine sehr breite Palette an Themen betrafen wie z.B. die Umweltüberwachung, Rückbau und Dekontamination, Metallomics und Radiopharmazie, lebhaften Diskussionen – durch direkte Fragen, oder via Chatbox – und Ihrem sehr freundlichen und positivem Feedback denken wir, dass dieses Meeting ein großer Erfolg war!!

Unser ganz besonders herzlicher Dank gilt Ben Russel und dem NPL Events Team, sowie alle Vortragenden, und allen Teilnehmern!

Sie finden die Vorträge des Treffens hier: <https://www.triskem-international.com/virtual-users-group-meeting-2020.php>.

Wir denken zurzeit darüber nach, solche virtuellen Treffen regelmäßig zu organisieren, vermutlich einmal im Jahr. Bitte zögern Sie nicht Ihre Meinung hierzu an [shappel@triskem.fr](mailto:shappel@triskem.fr) zu schreiben.

Cs wird dann typischerweise mittels  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  höherer Konzentration (z.B. 1.5M) eluiert und im Anschluss unter Verwendung von Anionen- und Kationenaustauschern weiter aufgereinigt. Die so erhaltene Cs Fraktion weist eine sehr hohe Reinheit auf, dies erlaubt eine anschließende Quantifizierung via z.B. ICP-MS/MS oder TIMS.

Eine weitere analytische Anwendung des AMP-PAN ist die Eliminierung von sehr hohen Cs-137 Aktivitäten aus hochaktiven Proben vor deren Analyse z.B. via Alpha- oder Massenspektrometrie (7).

Neben analytischen Anwendungen findet das AMP-PAN auch, gerade aufgrund seiner schnellen Kinetik, hohen Kapazität und hohen chemischen und Radiolyse-Stabilität (keine Beeinträchtigung auch nach Exposition von  $10^6 \text{ Gy}$ ), in der Dekontamination radioaktiv kontaminierter Wässer und flüssiger radioaktiver Abfälle (8) Verwendung. Brewer et al. (9) konnten zeigen, dass die Verwendung kleiner AMP-PAN Säulen (1.5 mL) es erlaubt Cs aus sauren, hochaktiven Abwässern mit hohen Dekontaminationsfaktoren ( $>3000$ ) zu eliminieren. In einem Folgeprojekt (10) konnte diese Anwendung erfolgreich auf 45L simulierte saure radioaktiv kontaminierte flüssige Abfälle, welche hohen Mengen an Cs (130 mg/L), Kalium und Natrium enthielten, hochskaliert werden. Zwei aufeinanderfolgende 60 mL AMP-PAN Säulen gefolgt von einer dritten Säule zur 'Fein-Entfernung' (220 mL AMP-PAN) wurden eingesetzt, um erfolgreich die Dekontamination solcher flüssigen Abfälle zu demonstrieren.

Das PAN Polymer basiert auf dem CHON Prinzip (enthält nur Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H), Sauerstoff (O), und Stickstoff (N)) und ist damit prinzipiell kompatibel mit der Verbrennung da es sich aschefrei zersetzt. Darüber hinaus konnte gezeigt werden (1), dass es in Zement immobilisiert oder verglast werden kann.

Wie obige Beispiele zeigen, sind in PAN eingebettete feine anorganische Partikel, insbesondere AMP-PAN, sehr vielseitig einsetzbar, in der Analytik ebenso wie in der Dekontamination.

Insbesondere letztere Anwendung, der Einsatz in der Dekontaminierung, wird im Hinblick auf die zunehmende Zahl der im Rückbau befindlichen nuklearen Installationen immer wichtiger.

Um seinen Anwendern zu helfen Ihre diesbezüglichen Anforderungen zu meistern, hat TrisKem entschieden eine Produktionseinheit aufzubauen, welche die Herstellung solcher selektiver Harze in semi-industriellen Mengen erlaubt.

## C.L.I.P.S 2020

Im Jahr 2018 startete TrisKem das Projekt „C.L.I.P.S 2020“ mit dem Ziel eine technologische Plattform zu entwickeln, die die schnelle Entwicklung und Produktion neuer auf PAN basierender Harze, entsprechend Ihren Bedürfnissen, erlaubt.

Ein zweites Ziel dieses Projektes ist es eine Produktionseinheit aufzubauen, welche die semi-industrielle Herstellung von mehreren hundert kg bis hin zu mehreren t pro Jahr unter Verwendung eines optimierten und umweltfreundlichen Prozesses (ungefährliche Lösungsmittel, deutliche Einschränkung des Wasserverbrauches des Prozesses,...) ermöglicht.

Das Projekt war einer der Laureaten des "Concours d'innovation 2018, 1<sup>ère</sup> vague: des projets innovants d'envergure" der BPI (Französische Bank für das Investment in die Zukunft). Neben der BPI unterstützen auch die Region Bretagne und Rennes Metropole dieses Projekt finanziell.

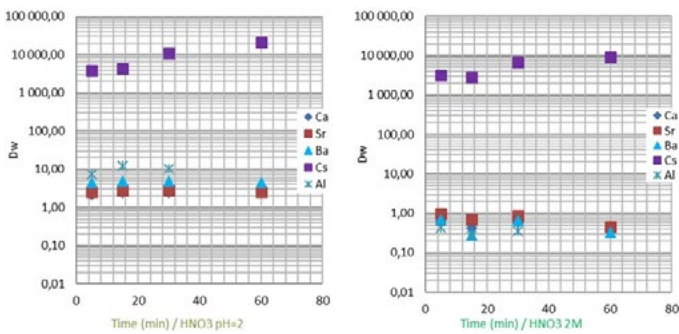


Abb. 3:  $D_w$  Werte ausgewählter Elemente, AMP-PAN, verschiedene Kontaktzeiten, in 0.01M  $HNO_3$  und 2M  $HNO_3$

Ausgehend von den erfolgreichen Testproduktionen, wurden mehrere Chargen AMP-PAN (4 Chargen) und KNiFC-PAN (3 Chargen) Harzes intern unter Verwendung des neuen Aufbaus produziert, und anschließend gegen Referenz-Chargen von CVUT produzierten Harzen getestet. Es konnte gezeigt werden, dass sowohl das TrisKem produzierte AMP-PAN Resin, als auch das KNiFC-PAN, den CVUT produzierten Harzen sehr ähnliche Charakteristika aufweisen.

Alle Chargen wiesen, unter den gewählten, identischen Testbedingungen (gemäß der jeweiligen CVUT Analysenzertifikate) >99% Cs Rückhalt auf, es konnten keine signifikanten Unterschiede gefunden werden. Dies gilt ebenso für die jeweiligen dynamischen Cs Kapazitäten der AMP-PAN und KNiFC-PAN Harze. Im Rahmen der gegebenen Unsicherheiten wiesen die TrisKem und CVUT produzierten Harze keine signifikanten Abweichungen auf. Die jeweiligen Validierungsdateien sind auf Anfrage erhältlich.

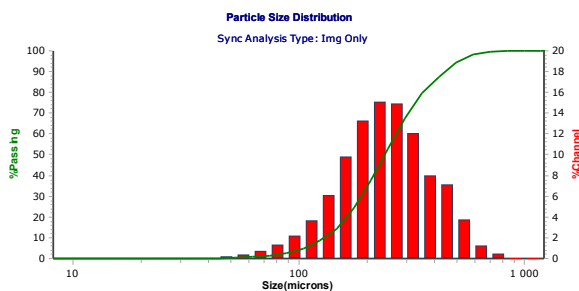


Abb. 4: Partikelgrößenverteilung, TKI AMP-PAN Resin, 100-600 $\mu$ m

Abb. 4 zeigt eine typischerweise erhaltene Partikelgrößen-Verteilung eines TrisKem produzierten AMP-PAN Harzes (100 – 600 $\mu$ m). Im gezeigten Beispiel beträgt der  $D_{10}$  131  $\mu$ m, der  $D_{50}$  242  $\mu$ m und der  $D_{90}$  443  $\mu$ m, Während der Uniformitäts-Koeffizient  $U_c$  ( $D_{60}/D_{10}$ ) etwa 2.1 beträgt. Ähnliche Ergebnisse wurden für das KNiFC-PAN Resin gefunden.

Ausgehend von den erhaltenen Ergebnissen wurde geschlussfolgert, dass beide intern produzierten Harze, AMP-PAN und KNiFC-PAN, eine den CVUT produzierten Harzen sehr ähnliche Leistung und Charakteristik aufweisen, und eine geeignete Partikelgrößenverteilung zeigen. Dementsprechend werden nunmehr alle Chargen der AMP-PAN und KNiFC-PAN Harze intern durch TrisKem produziert.

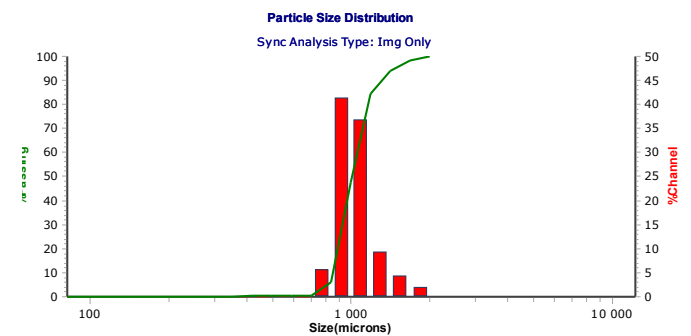
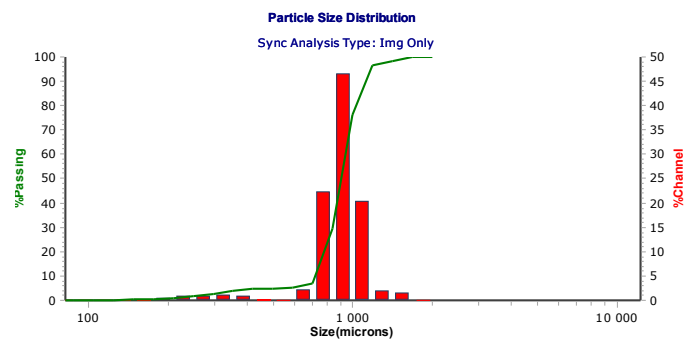


Abb. 5: Partikelgrößenverteilung, TKI AMP-PAN Resin, 100kg Produktion, erster und letzter Tag

Es wurde darüber hinaus ein zweiter 'semi-industrieller' Produktionsaufbau entwickelt und integriert. Dieser Aufbau erlaubt es derzeit 20kg von 1000 $\mu$ m Partikel AMP-PAN Resin pro Tag zu produzieren. Dieser Aufbau wurde erfolgreich durch die Produktion von 100kg AMP-PAN Resin an 5 aufeinanderfolgenden Tagen mit jeweils 20kg pro Tag getestet.

Abb. 5 zeigt beispielhaft die Partikelgrößenverteilung, welche mit diesem Aufbau typischerweise erhalten wird (repräsentative Proben genommen am Ende des ersten und des letzten Produktionstages). Insgesamt weisen die fünf konsekutiven 20kg Produktionen eine sehr reproduzierbare mittlere Partikelgröße mit einem  $D_{50}$  von 953  $\mu$ m  $\pm$  4.0% (N=5, k=1) auf, und eine schmale Partikelgrößenverteilung mit einem  $U_c$  von 1.2  $\pm$  4.6% (N=5, k=1), sowie einer hohen Sphärizität von ~97%.

In diesem Zusammenhang ist es ebenfalls wichtig, dass diese Produktion nicht nur eine stabile und reproduzierbare Produktqualität ergab, sondern darüber hinaus auch unter Verwendung eines ungefährlichen und nicht-korrosiven Lösungsmittels durchgeführt wurde. Darüber hinaus konnte der Wasserverbrauch im Vergleich zum ursprünglichen

Prozess um bis zu 90% reduziert werden. Beide Punkte sind sehr wichtig im Hinblick auf unser Ziel unsere interne Produktion, umweltfreundlich zu gestalten.

Dieser Prozess wird in den kommenden Monaten weiter hochskaliert.

Wie bereits zuvor beschrieben, ist eines der Hauptziele des „C.L.I.P.S 2020“ Projekts die Entwicklung neuer auf PAN basierender Harze mit Hilfe seiner Plattform Technologie. Bei diesen neuen Harzen, welche zurzeit in der Entwicklung sind, handelt es sich sowohl um anorganische Verbindungen wie z.B. ZrP, TiO<sub>2</sub>/HTiO, PAA,... also auch um organische Verbindungen wie TBP, HDEHP,...



Abb. 6: Probe eines mit dem semi-industriellen Aufbau hergestellten AMP-PAN Resin

Diese neuen PAN Harze sind, wie auch das AMP-PAN Resin, hauptsächlich vorgesehen zur Dekontamination radioaktiv kontaminierter Abwässer aus der Nuklearindustrie und dem Rückbau (z.B. zur Entfernung von Sr, Ni, Co,... Isotopen), der Nuklearmedizin, Minenabwässern, NORM Industrien,... Sie können jedoch ebenfalls Verwendung im Rahmen der Rückgewinnung und Valorisation von Elementen mit hohem Wert wie z.B. Mo, REE, Sc,... aus Minenaktivitäten, Recycling, sowie nuklearen und nicht-nuklearen Industrien finden.

Neben neuen Verbindungen wird derzeit auch die Verwendung anderer Polymere untersucht, um eventuellen komplexeren Anforderungen (z.B. die Verwendung von PES für sehr stark alkaline Abwässer) entsprechen zu können.

Falls Sie an weiteren Informationen interessiert sind, oder derzeit an speziellen Trenn- oder Dekontaminationsproblematiken arbeiten, so zögern Sie bitte nicht uns zu kontaktieren!

### Literatur :

- [1] John J., Šebesta F., Motl A. (1999) Application of New Inorganic-Organic Composite Absorbers with Polyacrylonitrile Binding Matrix for Separation of Radionuclides from Liquid Radioactive Wastes. In: Choppin G.R., Khankhasayev M.K. (eds) Chemical Separation Technologies and Related Methods of Nuclear Waste Management. NATO Science Series (Series 2: Environmental Security), vol 53. Springer, Dordrecht. [https://doi.org/10.1007/978-94-011-4546-6\\_9](https://doi.org/10.1007/978-94-011-4546-6_9)
- [2] Vavrínek Mares K, Šebesta F, Properties of PAN-TBP extraction chromatographic material, J Radioanal Nucl Chem (2014) 302:341–345, DOI 10.1007/s10967-014-3297-5
- [3] Šebesta, F., Štefula, V., Composite ion exchanger with ammonium molybdophosphate and its properties. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles 140, 15–21 (1990). <https://doi.org/10.1007/BF02037360>
- [4] Kamenik J. et al., Fast Concentration of Dissolved forms of Caesium Radioisotopes from Large Seawater Samples, J. Radioanal. Nucl. Chem., DOI 10.1007/s10967-012-207-4, 2012
- [5] Zhu L. et al., Determination of ultra-low level <sup>135</sup>Cs and <sup>137</sup>Cs/137Cs ratio in environmental samples by chemical separation and triple quadrupole ICP-MS, Anal. Chem., DOI: 10.1021/acs.analchem.0c01153, 2020
- [6] Dunne, J. A. et al., Procedures for precise measurements of <sup>135</sup>Cs/<sup>137</sup>Cs atom ratios in environmental samples at extreme dynamic ranges and ultra-trace levels by thermal ionization mass spectrometry, Talanta 174 (2017) 347–356, <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2017.06.033>
- [7] Maillard, C. et al., Impact of Cesium decontamination on performances of high activity sample analysis, Radiochimica Acta | Volume 105: Issue 7
- [8] Šebesta F., John J., Motl A., Stamberg K. Evaluation of Polyacrylonitrile (PAN) as a Binding Polymer for Absorbers Used to Treat Liquid Radioactive Wastes, Contractor Report SAND95-2729, November 1995
- [9] Brewer K.N. et al., AMP-PAN column Tests for the Removal of <sup>137</sup>Cs from Actual and Simulated INEEL High-Activity Wastes, Czechoslovak Journal of Physics, Vol. 49 (1999), Suppl. S1, 959-964
- [10] Herbst R.S. et al., Integrated AMP-PAN, TRUEX, and SREX Flowsheet Test to Remove Caesium, Surrogate Actinide Elements, and Strontium from INEEL Tank Waste Using Sorbent Columns and Centrifugal Contactors, INEEL/EXT-2000-00001, January 2000