

KfK 3673
Februar 1984

Auflösung unbestrahlter UO₂-Pellets in Salpetersäure

B. Herrmann
Institut für Heiße Chemie
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Heiße Chemie
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

KfK 3673

PWA 94/83

AUFLÖSUNG UNBESTRAHLTER UO_2 -PELLETS
IN SALPETERSÄURE +)

Brigitte Herrmann

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

+) Von der Fakultät für Chemie der Universität
Heidelberg genehmigte Dissertation

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Auflösung von UO_2 -Pellets in Salpetersäure werden die Lösegeschwindigkeit, sowie die gasförmigen Reaktionsprodukte N_2O , NO , NO_2 in Abhängigkeit von der Temperatur und der Säurekonzentration gemessen und hieraus Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus sowie Folgerungen auf das Verhältnis von NO_2 : NO bei anderen Oxidationsreaktionen der wässrigen Salpetersäure gezogen.

Das NO_2 : NO -Verhältnis nimmt mit steigender Nitratkonzentration und steigender Temperatur zu. Im Temperaturbereich zwischen 60 und $97,5^\circ\text{C}$ bei einer Anfangskonzentration der HNO_3 von 7,2 Mol/l steigt das NO_2 : NO -Verhältnis von 1,4 auf 11.

Mit steigender Lösetemperatur und Säurekonzentration nimmt der Anteil des N_2O zu, und zwar beträgt der prozentuale Anteil des UO_2 , welcher unter N_2O -Bildung gelöst wird, bei Auflösung in 12 molarer Säure bei 90°C ca. 16%. Für die Temperaturabhängigkeit der Lösegeschwindigkeit ergibt sich eine Aktivierungsenergie von etwa 50 kJ/Mol. Der Anstieg der Arrheniusgeraden nimmt oberhalb von 95°C ab und wird bei Siedetemperatur sogar negativ. Die Reaktionsgeschwindigkeit folgt einem linearen Zeitgesetz. Die Lösegeschwindigkeit nimmt mit dem Quadrat der Gesamtnitratkonzentration zu. Zwischen der Lösegeschwindigkeit und der Nitrationen-Aktivität besteht eine lineare Abhängigkeit.

Zum Reaktionsmechanismus wird gefunden, daß die Oxidation des UO_2 am Gitter stattfindet. In der Lösung können keine U(IV)-Ionen nachgewiesen werden. Nicht die Salpetersäure, sondern die salpetrige Säure bzw. eine mit ihr im Gleichgewicht stehende Verbindung des dreiwertigen Stickstoffs, wie z.B. das Nitrosylion, ist für die Oxidation des UO_2 verantwortlich. Demnach kann NO_2 als unmittelbares gasförmiges Reaktionsprodukt ausgeschlossen werden. Daß trotzdem NO_2 gefunden wird, wie z.B. auch bei der Reaktion von Salpetersäure mit As_2O_3 , ist nur durch die schnelle Einstellung des Gleichgewichtes $2 \text{HNO}_2 + \text{NO} \rightleftharpoons 3 \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ zu erklären. Die sekundenschnelle Einstellung dieses Gleichgewichtes im untersuchten Temperatur- und Konzentrationsbereich wird experimentell bestätigt und liefert eine a posteriori-Erklärung für die Anweisungen der anorganischen präparativen Chemie für die NO - und N_2O_3 -Darstellung.

DISSOLUTION OF UNIRRADIATED UO_2 -PELLETS IN NITRIC ACID

ABSTRACT

Cinetics of dissolution of UO_2 -pellets in nitric acid and the gaseous reaction products, N_2O , NO , NO_2 are determined for different temperatures and acid concentrations.

NO_2 : NO ratio increases with temperature and nitrate concentration. In the temperature range 60 to $97,5^\circ\text{C}$ (initial concentration of acid 7,2 mol/l) the NO_2 : NO ratio increases from 1,4 to 11.

The amount of N_2O formed increases with temperature and acid concentration. At 90°C and dissolution in 12 m nitric acid 16 weight-% of UO_2 are dissolved forming N_2O .

For the temperature dependance of dissolution rate an activation energy of 50 kJ/mol is found. The slope of the Arrhenius plot decreases at higher temperatures than 95°C and becomes negative before the boiling point. The reaction rate follows the linear law. The dissolution rate increases with the second power of the nitrate concentration. Plotting reaction rate versus activity of nitrate a linear dependance is found.

The oxidation of UO_2 takes place on the crystal surface or at the interface UO_2/HNO_3 . U(IV) -ions cannot be detected in the solution. The nitrous acid resulting from reduction of HNO_3 or the species which is in equilibrium with nitrous acid e.g. the nitrosyl-ion is responsible for UO_2 -oxidation.

NO_2 as primary gaseous reaction product is excluded. However the rapid equilibration of $2 \text{HNO}_3 + \text{NO} \rightleftharpoons 3 \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ explains the presence of NO_2 as a secondary reaction product.

The rapid equilibration is experimentally demonstrated in the studied temperature ranges and concentration ranges.

The observed results concerning NO_2 : NO ratio are consistent with the result of other reduction reactions of nitric acid e.g. the reaction of HNO_3 with Cu for preparing NO or HNO_3 with As_2O_3 for preparing N_2O_3 .

The rapid equilibration determines the experimental conditions for the preparation of NO and N_2O_3 .

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung		
1.	Einleitung und Zielsetzung	1
2.	Kurze Verfahrensbeschreibung bei der Wiederauf- arbeitung	2
3.	Das Verfahren und die Chemie der Brennstoffauflösung	10
3.1	Das Verfahren der Brennstoffauflösung	10
3.2	Die Chemie der Brennstoffauflösung	12
3.2.1	Definition der Lösestöchiometrie	13
3.2.2	Einfluß der Lösestöchiometrie auf den Säurebedarf im Eingangsteil ("head-end") der Wiederaufarbeitungsanlage	13
3.2.3	Einfluß der Lösestöchiometrie auf die Gesamtabgasmenge und Abgasreinigung	14
3.2.4	Einfluß der Lösestöchiometrie auf die Dosierung von Luft bzw. Sauerstoff	15
4.	Versuche zur Kinetik und Stöchiometrie	17
4.1	Ausgangsmaterial	17
4.1.1	Herstellung von UO_2 -Pellets	18
4.1.2	Eigenschaften und Herstellungsparameter der verwendeten UO_2 -Pellets	20
4.2	Apparatur	22
4.3	Versuchsdurchführung	28
5.	Versuchsergebnisse zur Kinetik	32
5.1	Bestimmung der Löserate aus der Umsatz-Zeit-Kurve	32
5.2	Gleichung zur Beschreibung des Lösevorganges	32
5.3	Einfluß der Lösebedingungen auf die Löserate	37
5.3.1	Abhängigkeit der Löserate von der Rührgeschwindigkeit	37
5.3.2	Abhängigkeit der Löserate von der Temperatur	40
5.3.3	Abhängigkeit der Löserate von der Gesamtnitrat- konzentration	42

6.	Versuchsergebnisse zur Stöchiometrie	46
6.1	NO ₂ /NO-Verhältnis	46
6.1.1	Abhängigkeit des NO ₂ /NO-Verhältnisses vom Umsatz	48
6.1.2	Abhängigkeit des NO ₂ /NO-Verhältnisses von der Lösetemperatur	49
6.1.3	Abhängigkeit des NO ₂ /NO-Verhältnisses von der Gesamtnitratkonzentration	51
6.2	N ₂ O-Bildung	53
6.2.1	Abhängigkeit des unter N ₂ O-Bildung gelösten UO ₂ -Anteils von der Temperatur	53
6.2.2	Abhängigkeit des unter N ₂ O-Bildung gelösten UO ₂ -Anteils von der Säurekonzentration	55
7.	Diskussion der Versuchsergebnisse	58
7.1	Wertung der Ergebnisse zum NO ₂ /NO-Verhältnis	58
7.1.1	Vergleich der Meßergebnisse mit den thermodynamischen Daten	58
7.1.2	Auswirkungen der Verdünnung auf das NO ₂ /NO-Verhältnis	63
7.1.3	Das NO ₂ /NO-Verhältnis bei Oxidationsreaktionen der Salpetersäure	65
7.1.4	Auswirkungen von Sauerstoff auf das NO ₂ /NO-Verhältnis	65
7.2	Überlegungen zum Reaktionsmechanismus der Auflösung	66
7.2.1	Vorgeschlagene Reaktionsmechanismen in der Literatur	66
7.2.2	Gründe, die für eine Oxidation des Urans am Gitter bzw. an der Phasengrenzfläche sprechen	67
7.2.3	Vergleich der Auflösung von UO ₂ und PuO ₂	70
7.2.4	Einige Gedanken zum Mechanismus der N ₂ O-Bildung	71
7.2.5	Deutung der Abhängigkeit der Löserate vom Quadrat der Nitratkonzentration	72
8.	Überlegungen zum Löseschritt bei der Wiederaufar- beitung aufgrund der Ergebnisse	80

Anhang

I	Literaturübersicht zur Kinetik der Auflösung von UO_2 in Salpetersäure	83
II	Literaturangaben zur Stöchiometrie der Auflösung von UO_2 in Salpetersäure	129
III	Gleichung zur Beschreibung der Löserate	137
IV	Eingesetzte Analytik und beispielhafte Auswertung der erhaltenen Meßkurven	143
	Literaturverzeichnis	177

1. Einleitung und Zielsetzung

Die Wiederaufarbeitung bestrahlter Kernbrennstoffe zum Zwecke der Wiedergewinnung der in ihnen noch enthaltenen Spaltstoffe Uran und Plutonium und zur Überführung der radioaktiven Abfälle in eine Form, die für deren Endlagerung geeignet ist, wird seit ca. 40 Jahren betrieben.

Weltweit sind eine Reihe von Anlagen gebaut worden, in denen über 100 000 Tonnen bestrahlten Urans wiederaufgearbeitet wurden. Bei den in diesen Anlagen verwendeten Verfahren handelt es sich ausschließlich um wässrige Prozesse, bei denen der in Salpetersäure aufgelöste, bestrahlte Kernbrennstoff mit chemischen Trennverfahren behandelt wird /1/.

Diese Arbeit befaßt sich mit der Auflösung von Leichtwasserreaktor-Brennstoff unter inaktiven Bedingungen.

Eine Literaturstudie hat ergeben, daß fundamentale physikalisch chemische Daten zur Auflösung noch nicht bekannt sind.

Voraussetzung für die optimale Durchführung des Löseschrittes bei der Wiederaufarbeitung ist die Kenntnis der Lösegeschwindigkeit und die Kenntnis der bei der Auflösung entstehenden Reaktionsprodukte, d.h. die Lösestöchiometrie.

Ziel dieser Arbeit ist es, ergänzende Aussagen zur Kinetik und belastbare Aussagen zur Stöchiometrie der Auflösung zu machen. Außerdem ergeben sich aufgrund der erhaltenen Ergebnisse zur Kinetik und Stöchiometrie einige Überlegungen zum Reaktionsmechanismus der Auflösung.

2. Kurze Verfahrensbeschreibung bei der Wiederaufarbeitung

Weltweit umfaßt das derzeitige Konzept der kommerziellen Wiederaufarbeitung /2, 3, 4, 5, 6,7/ abgebrannter Kernbrennstoffe folgende Verfahrensschritte (vgl. Abb. 1):

- Empfang und Lagerung der Brennelemente

Vor Beginn der eigentlichen Wiederaufarbeitung werden die abgebrannten Brennelemente einige Zeit in Lagerbecken unter Wasser aufbewahrt. Man erreicht damit, daß ein Großteil der Aktivität insbesondere der kurzlebigen Spaltprodukte abklingt.

- Zerlegen der Brennelemente

Einzelne Brennstäbe oder ganze Brennelemente werden mittels einer Stab- bzw. Bündelschere zu kurzen Brennstababschnitten zerschnitten und gelangen in dieser Form in den Auflöser.

- Auflösen des Brennstoffes

Im Auflöser werden die Brennstababschnitte in Salpetersäure ausgelaugt: der Brennstoff löst sich in der Siedehitze, während die Hüllrohrabschnitte aus Zircaloy ungelöst zurückbleiben.

Der Hülsenschrott fällt als Festabfall an und wird derzeit in der Bundesrepublik Deutschland mit Zement vergossen und so gelagert /8/.

- Abtrennung des Urans und Plutoniums durch den Purex-Prozeß¹⁾

Aus der salpetersauren Lösung von Uran, Plutonium und Spaltprodukten werden die Spaltprodukte von den Wertstoffen Uran und Plutonium in einem mehrstufigen flüssig-flüssig Extraktionsprozeß getrennt /2, 3, 4, 5, 6, 7/.

1) "PUREX" bedeutet Plutonium-Uranium Refining by Extraction.

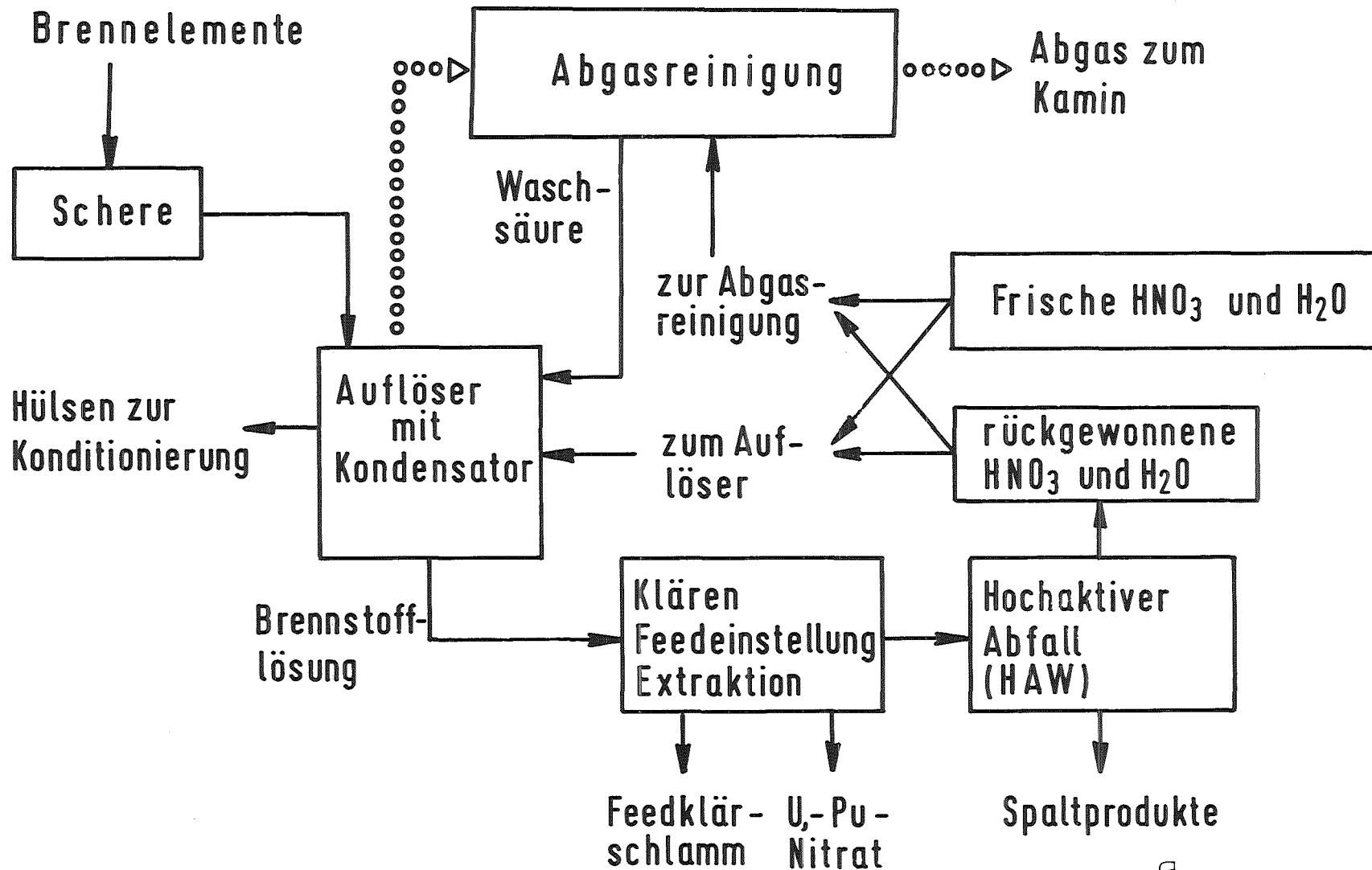


Abb. 1 Vereinfachte Darstellung der Verfahrensschritte bei der Wiederaufarbeitung von Leichtwasserreaktorbrennstoff

Diese Trennung wird ermöglicht durch die Tatsache, daß vier- und sechswertige Aktinidenelemente aus salpetersaurer Lösung durch Tri-n-butylphosphat ("TBP") gut extrahiert werden, während die Spaltprodukte im wesentlichen in der wässrigen Phase bleiben.

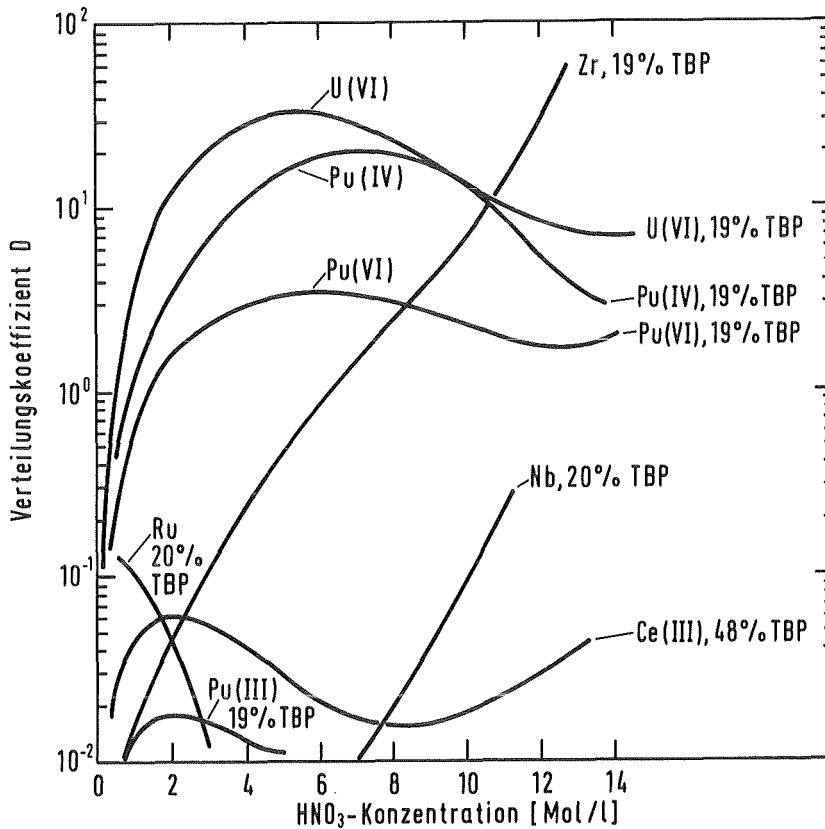


Abb. 2 Verteilungskoeffizienten von Uran, Plutonium und einigen wichtigen Spaltprodukten bei der Extraktion mit TBP/Kerosin 1) aus wässriger Salpetersäure gemessen für kleine Metallkonzentrationen /4/

1) Kerosin wird als Verdünnungsmittel dem TBP zugesetzt, um die Trennung zwischen organischer und wässriger Phase zu beschleunigen.

Die Trennung des Urans von Plutonium erfolgt nach dem derzeitigen Konzept nach der Reduktion von Pu(IV) zu Pu(III) und wird aufgrund der Tatsache ermöglicht, daß das U(IV) und (VI)-Nitrat im organischen Medium gut löslich ist, während Pu(III)-Nitrat sich in der wässrigen Phase besser löst: Durch Zugabe eines Reduktionsmittels z.B. U(IV)-Nitrat oder durch Elektrolyse wird das in der organischen Phase enthaltene Pu(IV)-Nitrat zu Pu(III)-Nitrat reduziert. Das Pu(III)-Nitrat wandert in die wässrige Phase, während das U(VI)-Nitrat in der organischen Phase verbleibt.

Um das Uran von der organischen Phase wieder in die wässrige Phase zu überführen, macht man sich die starke Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten zwischen wässriger und organischer Phase von der Konzentration der Salpetersäure zunutze: bei 3 molarer HNO_3 geht das Uran bevorzugt in den organischen Strom, bei 0,1 molarer HNO_3 geht es in den wässrigen Strom.

Durch zweimalige Hin- und Rückextraktion erreicht man einen Dekontaminationsfaktor von $\sim 10^7$ bezüglich der Spaltprodukte.

Die graphische Darstellung der Konzentrationsabhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von Uran, Plutonium und einigen wichtigen Spaltprodukten von der HNO_3 -Konzentration in Abb. 2 veranschaulicht das Prinzip der Extraktion.

- Abfallbehandlung und Lagerung

Abb. 3 /9/ veranschaulicht die Mengenverhältnisse von Uran, Transuranen und Spaltprodukten im abgebrannten Brennelement.

Beispielhaft zeigt Tabelle 1 /10/ den Anteil der wichtigsten Spaltprodukte und Aktiniden im abgebrannten Leichtwasserreaktorbrennstoff. Diese Spaltprodukte fallen bei der Wiederaufarbeitung in Form von flüssigen, festen und gasförmigen Abfällen an.

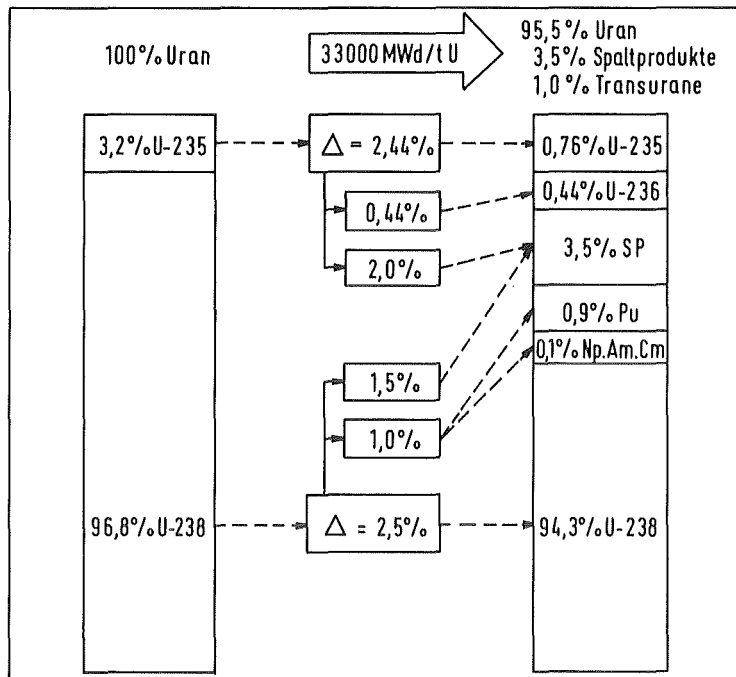


Abb. 3 Umwandlung des Kernbrennstoffes im Reaktor /9/

Tritium	0,072	Zirkon	3647
Krypton	370	Molybdän	3437
Xenon	5420	Technetium	837
Rubidium	331	Ruthenium	2270
Cäsium	2720	Rhodium	379
Strontium	887	Palladium	1310
Barium	1397	Tellur	565
Yttrium	466	Jod	269
Lanthan	1260		
Cer	2706	Summe	
Praseodym	1193	Spaltprodukte	348000
Neodym	3870		
Promethium	101	Neptunium	490
Samarium	809	Plutonium	8900
Europium	185	Americium	150
Gadolinium	110	Curium	42
		Summe	
		Transurane	9600

Tab. 1 Elementkonzentrationen von wichtigen Spaltprodukten und Aktiniden in abgebranntem Leichtwasserreaktorbrennstoff (Abbrand 33 000 MWd/t; Angaben in g/t Schwermetall) /10/

- Flüssige Abfälle

Der weitaus größte Teil der Spaltprodukte befindet sich nach der Extraktion in der salpetersauren wässrigen Lösung (High Active Waste, HAW). Nach Einengung werden diese Abfalllösungen in stark abgeschirmten Edelstahltanks unter Zwangskühlung zwischengelagert /11/. Für die Endlagerung werden die konzentrierten hochaktiven Abfälle in eine weitgehend unlösliche Form, z.B. Gläser, gebracht /12, 13/ und es ist vorgesehen, die in Metallbehältern gekapselten Glaskörper z.B. in Salzstöcken zu lagern (14, 15/.

Vom Tritium ist mehr als 60 % in den Zircaloy-Hülsen fixiert /10/, ein großer Teil befindet sich als tritiiertes Wasser im HAW und nur 0,5 - 1 % des Tritiuminventars im Brennstoff gelangt als HT ins Auflöserabgas /16/

- Feste Abfälle

Ein geringer Anteil der Spaltprodukte verbleibt nach der Auflösung in ungelöster Form als sogenannter "Feedklärschlamm" zurück, wobei Molybdän, Ruthen, Rhodium und Palladium die Hauptkomponenten sind /17/. Dieser wird aus der Auflöserlösung abfiltriert oder abzentrifugiert und kann je nach Wahl des Verfahrens verglast oder zementiert werden. Zu den festen Abfällen zählen auch die Hülsen und die Strukturteile des Brennelements.

- Gasförmige Abfälle

Außer den gasförmigen radioaktiven Spaltprodukten J-129, Kr-85, C-14 und H-3, die nach Kühlzeiten von mehr als einem Jahr beim Auflösen freigesetzt werden, treten im Abgas auch Aerosole wie z.B. Ce-144, Cs-131, Cs-137, Sr-90, Ru-106, Sb-124, Np, Am und Cm auf. Die Entstehung der Aerosole wird im wesentlichen durch Prozeßoperationen wie Rühren und Fördern verursacht /18/.

Tabelle 2 /19/ zeigt den Anfall an gasförmigen Abfällen mit den empfohlenen maximalen Emissionsrichtwerten und den erforderlichen Mindestdekontaminationsfaktoren (DF).

Nuklid	Jährlicher Aktivitätsanfall Ci/a	Empfohlene Emissionsrichtwerte (Fortluft) Ci/a	Mindest-Dekontaminationsfaktor
H-3	$1,0 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^5$	5
C-14	1000	1000	1
Kr-85	$1,6 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^6$	16
J-129	57	0,2	285
β -Aerosole		5	$5 \cdot 10^8$
α -Aerosole		0,05	

1) Schwermetallzusatz 1400 t/a

Brennelementspezifikation

Abbrand 36000 MWd/t Uran

Kühlzeit 365 d

Anfangsanreicherung 3,5 %

Tab. 2 Aktivitätsanfall, empfohlene maximale Emissionsrichtwerte und erforderliche Mindest-Anlagen-Dekontaminationsfaktoren für radioaktive Ableitungen mit der Fortluft /19/

Für das gasförmige HT sowie für C-14 werden für die Wiederaufarbeitung von Leichtwasserreaktorbrennstoff keine Emissionsbeschränkungen gefordert /19/.

Nach den derzeitigen Emissionsbeschränkungen müssen für eine Wiederaufarbeitungsanlage mit einem mittleren Jahresdurchsatz von 1400 t Uran das J-129, die α - und β -Aerosole zurückgehalten werden /19/.

Für eine Wiederaufarbeitungsanlage mit einer jährlichen Kapazität von 350 t Uran gibt es derzeit für Kr-85 keine Emissionsbeschränkungen. Die Notwendigkeit der Kr-Abtrennung muß im Zusammenhang mit der Menge an weltweit aufgearbeitetem Brennstoff gesehen werden /20/.

Zur Entfernung des J-129 wird die Prozeßführung bei der Auflösung des Brennstoffs so gewählt, daß mehr als 99 % des Jods aus dem Auflöser in das Auflöserabgas gelangen /21/ und dort auf einem Jodfilter (poröses SiO_2 mit $\text{Ag}(\text{NO}_3)$ imprägniert)/22/ mit einem DF von $\sim 10^3$ zurückgehalten werden.

Die Bedingungen für die Prozeßführung beim Auflösen ergeben sich aus den Verteilungskoeffizienten des Jods zwischen flüssiger und gasförmiger Phase. Dieser Verteilungskoeffizient ist abhängig von der Temperatur und der Jodkonzentration /23/. Experimentelle Untersuchungen haben bestätigt, daß z.B. 10 % der Auflöserlösung destilliert werden müssen, um das Jod zu 99 % aus dem Auflöser auszutreiben /21/.

Die Abscheidung der Aerosole erfolgt meist stufenweise über Grob-, Fein- und Aerosolfilter /24/.

Zur Zurückhaltung der Spalteredelgase Krypton mit Kr-85 und des inaktiven Xenon kommen bisher Destillationsverfahren bei tiefer Temperatur und evtl. die Wäsche mit Fluorkohlenwasserstoffen für die technische Anwendung in die engere Wahl.

Bei den kryogenen Verfahren wird das Abgas nach sehr gründlicher Vorreinigung (Entfernung von Sauerstoff, NO_x , NH_3 , CO_2 , H_2O) verflüssigt. In einer 1. Tieftemperaturrektifikationskolonne werden Xe und Kr vom Stickstoff getrennt. Der Stickstoff wird abdestilliert. In einer 2. Kolonne wird das Kr vom Xe getrennt und auf Flaschen gefüllt /25, 26/. Das kryogene Verfahren ist in Idaho bereits technisch zur Kr-85-Gewinnung eingesetzt worden /27/.

Alternativ zu dem kryogenen Verfahren liefen in USA und laufen jetzt im Kernforschungszentrum Karlsruhe Entwicklungsarbeiten zur extraktiven Abtrennung der Spalteredelgase mit Fluorkohlenwasserstoffen /28, 29/. Bei der Wäsche mit Fluorkohlenwasserstoffen werden die Spalteredelgase zumeist mit CCl_2F_2 (F-12, R-12) aus dem Abgas herausgewaschen.

3. Das Verfahren und die Chemie der Brennstoffauflösung

3.1. Das Verfahren der Brennstoffauflösung

Die schützende Hülle, die beim LWR-Brennstoff aus dünnwandigem Zircaloy besteht, kann auf chemischem oder mechanischem Weg entfernt werden.

Bei der chemischen Enthüllung /2,30 / wird das Hüllrohrmaterial durch Einwirkung von Chemikalien gelöst, wobei der Brennstoff ungelöst zurückbleibt. (Z.B. werden beim Eurochemic-Verfahren /31/ die Zircaloy-Hülsen in $\text{NH}_4\text{F} + \text{NH}_4\text{NO}_3$ unter Bildung von Ammoniak und $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ gelöst.) Der Nachteil dieser Methode besteht darin, daß größere Mengen salzhaltiger radioaktiver Lösungen anfallen, deren Beseitigung kostspielig ist.

Das derzeitige weltweit angewandte Konzept des Löseschritts sieht für Brennelemente mit oxidischem Brennstoff das sogenannte "chop-leach"-Verfahren / 2 , 7 / vor. Hierbei werden einzelne Brennstäbe oder ganze Bündelelemente mit einer Schere in kurze Stücke geschnitten und gelangen in dieser Form in den Lösekorb, der im Auflöser eingesetzt ist. Der mehrstündige Lösevorgang erfolgt in heißer Salpetersäure. Dabei wird der abgebrannte Brennstoff aus den Zircaloy-Hülsen herausgelöst.

Die entstehende Brennstofflösung aus Uranylnitrat, Plutoniumnitrat und Nitraten der Spaltprodukte wird nach Abschluß des mehrstündigen Lösevorganges filtriert und auf die Konzentration für die nachfolgende Lösungsmittelextraktion (Purex-Verfahren) eingestellt.

Die bei der Auflösung entstehenden Stickoxide werden, soweit sie als NO_2 und NO vorliegen, im Kondensator und den Wäschern zur Abgasreinigung als rekombinierte Säure (Waschsäure) zurückgewonnen. Um diese Rekombination möglichst effizient

zu gestalten, setzt man Sauerstoff bzw. Luft zu, um vorhandenes NO zu NO₂ zu oxidieren.

Es sprengt den Rahmen dieser Arbeit, auf den Säure-Wasser-Haushalt im "head-end" näher einzugehen. Anhand von Abb. 1 erkennt man, wie sich die Lösesäure zusammensetzen kann: aus Frischsäure, tritiumhaltiger Waschsäure¹⁾ und aus der bei der Aufkonzentrierung des hochaktiven Abfalls entstehenden verdünnten tritiumhaltigen Salpetersäure /32 , 33/. Es ist plausibel, daß bei minimaler Frischsäurezufuhr z.B. bei Zusatz von überazeotroper HNO₃/33 / für die Auflösung der Anfall an tritiiertem Wasser minimiert werden kann.

Ein weltweit einheitliches Konzept dafür, wie diese Auflösung im einzelnen am effektivsten durchgeführt wird, gibt es nicht. Hier seien nur einige Lösekonzepte kurz aufgezeigt:

- Die Auflösung kann chargenweise, d.h. diskontinuierlich erfolgen. Der Korb mit den Brennstababschnitten wird in die Säure getaucht und anschließend erfolgt das Aufheizen. Ab einer bestimmten Temperatur setzt der exotherme Löseprozeß schnell ein, dann ist mit einer hohen Lösegeschwindigkeit und mit einem hohen Anfall an Abgas wie Stickoxide, Kr und Xe zu rechnen. Die diskontinuierliche Auflösung wird auf diese Art bei Chargen bis zu 50 kg Brennstoff in der Pilotanlage Marcoule praktiziert /34 /.
- Bei der sogenannten Brennstoffdosierung, wie sie in La Hague /35 / erfolgt, wird der Brennstoff in die heiße Säure geschnitten. Da der Schneidevorgang z.B. für ein Druckwasser-Reaktor-Brennelement ca. 2 Stunden beansprucht, ist der am Anfang geschnittene Brennstoff weitgehend gelöst, wenn die letzten Stücke in den Auflöser fallen. Man erreicht damit eine Vergleichmäßigung des anfallenden Abgases.

1) Da durch die Auflöserlösung Tritiumwasserdampf ausgetragen wird, der in den nachfolgenden Wäschern zum Teil kondensiert, sind die Kondensate in der Auflöserabgasstrecke und damit auch die Waschsäure tritiumhaltig.

In ähnlicher Weise kann das Auflöserabgas durch Säuredosierung vergleichmäßig werden.

- Ein fortgeschrittenes Konzept ist das des kontinuierlichen Auflöser, wie es von den Franzosen für die nächste Ausbaustufe von La Hague vorgesehen ist. Ein kontinuierlicher Auflöser wird bereits seit einiger Zeit in Marcoule im Maßstab von 4 Tagedonnen inaktiv erprobt / 35 /. Dieser "Radauflöser" ist mit einer Waschmaschinentrommel vergleichbar, die radial in einzelne Segmente unterteilt ist. Die untere Hälfte der Trommel befindet sich in der Lösesäure.

Während sich die Trommel langsam dreht, werden kontinuierlich Brennstababschnitte eingespeist. Die Auflösung erfolgt während die unteren Segmente in die Säure eintauchen. Nach Durchlaufen der Säure fallen die ausgelaugten Hülsen chargenweise aus den oberen Segmenten wieder heraus.

Für alle Konzepte gilt, daß die Lösezeit und damit die Lösegeschwindigkeit bzw. Abgasfreisetzung durch die Länge der Hüllrohrabschnitte / 36, 37, 38 /, die Lösetemperatur / 39, 40 /, die Konzentration der Lösesäure / 41, 42 / bzw. die Gesamtnitratkonzentration / 36, 38, 39, 40, 42 / und die Rührgeschwindigkeit / 39, 40, 43 / beeinflußt wird (s. Anhang I "Literaturübersicht zur Kinetik der Auflösung von UO_2 in Salpetersäure").

3.2 Die Chemie der Brennstoffauflösung

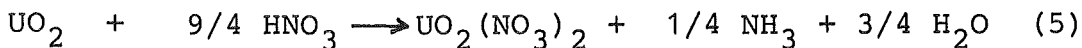
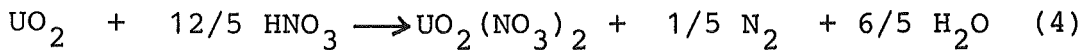
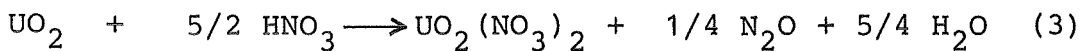
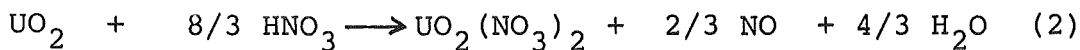
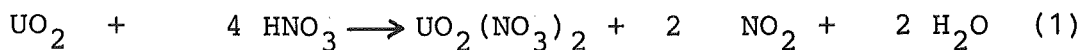
Im Folgenden wird nach der Definition der Lösestöchiometrie deren Einfluß auf den Säurebedarf im "head-end"¹⁾, auf die Gesamtabgasmenge bzw. Abgasreinigung und auf die Dosierung von Luft bzw. Sauerstoff aufgezeigt.

1) Eingangsteil der Wiederaufarbeitungsanlage

3.2.1 Definition der Lösestöchiometrie

Bei der Auflösung von UO_2 in HNO_3 entstehen neben Uranyl-
nitrat und Wasser die Stickoxide NO_2 und NO als Reduktions-
produkte der HNO_3 . Man weiß, daß auch in geringen Mengen N_2O
freigesetzt wird. Die Entstehung von N_2 , die bei der Auf-
lösung von Uranmetall in Salpetersäure beschrieben ist, und
die Entstehung von NH_3 sollte nicht von vornherein ausge-
schlossen werden /41, 44,45/.

Es ist demnach möglich, daß sich die Gesamtreaktionsgleichung
für die Auflösung vereinfacht dargestellt aus folgenden
Bruttoreaktionsgleichungen zusammensetzt:



Die Antwort auf die Frage, wie groß der Beitrag der einzelnen
Gleichungen zur Gesamtreaktion ist, wird als Lösestöchiometrie
bezeichnet.

3.2.2 Einfluß der Lösestöchiometrie auf den Säurebedarf im Eingangsteil ("head-end") der Wiederaufarbeitungsanlage

Wie aus obigen Gleichungen leicht zu sehen ist, ist der An-
fall an rekombinierter Säure stark abhängig von der Löse-
stöchiometrie. Im Extremfall, nämlich der ausschließlichen
Bildung von NO_2 fällt in der Abgasstrecke die dreifache Menge
an HNO_3 gegenüber dem anderen Extremfall, nämlich der aus-
schließlichen Bildung von NO an, wie die beiden ersten
Gleichungen zeigen.

Die Menge der rekombinierten Säure ist also abhängig von dem UO_2 -Anteil, der unter Freisetzung von NO und NO_2 gelöst wird, d.h. von dem hierbei gebildeten NO_2/NO -Verhältnis.

(Betrachtet man die HNO_3 -Bilanz vom Auflöser bis zum Wäscher (eingesetzte Säure plus rekombinierte Säure), so ist natürlich der HNO_3 -Verbrauch bei der Auflösung unabhängig vom NO_2/NO -Verhältnis.)

Der UO_2 -Anteil, der unter Bildung von N_2O und eventuell N_2 und NH_3 gelöst wird, ergibt keine rekombinierte Säure.

3.2.3 Einfluß der Lösestöchiometrie auf die Gesamtabgasmenge und Abgasreinigung

Die Gleichmäßigkeit der Löserate ist für die nachfolgende Abgasreinigung von Vorteil. Dies betrifft sowohl den Abgasfluß als auch die Konzentrationen der Abgasbestandteile.

Im Falle einer destillativen Krypton-Abtrennung bei tiefer Temperatur / 25, 26 / ist die Vorreinigung vor den Tieftemperaturkolonnen ein problematischer Schritt. Die Vorreinigung soll eine Verschleppung von leicht kondensierbaren Anteilen wie CO_2 , NH_3 , NO_2 und H_2O und von Sauerstoff in die Tieftemperaturkolonne verhindern.

Bei dieser Vorreinigung werden die nichtrekombinierten Stickoxide und überschüssiger Sauerstoff an einem Edelmetallkontakt mit Wasserstoff reduziert. Die Reaktionsprodukte CO_2 , H_2O und NH_3 werden auf Festbettabsorbern und Molsieben entfernt /47/.

Ein möglichst gleichmäßiger Auflöserabgasfluß hinsichtlich der Menge und der Zusammensetzung ist für den störungsfreien Betrieb dieser Anlagen (Regelbarkeit) wünschenswert.

Im Falle einer extraktiven Abtrennung der Spalteredelgase mit Fluorchlorkohlenwasserstoffen, der sogenannten Frigenwäsche / 29/, ist die Vorreinigung des Auflöserabgases erheblich vereinfacht. Der Sauerstoff, CO_2 und N_2O müssen nicht entfernt werden. Von den anderen kondensierbaren Gaskomponenten können NO_2 , NO und H_2O mit überazeotroper Salpetersäure bei $- 50^\circ\text{C}$ ausgewaschen werden.

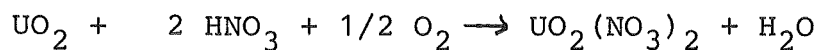
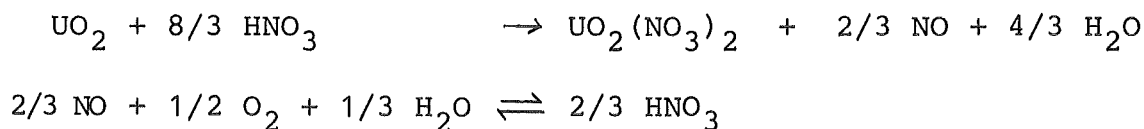
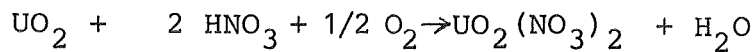
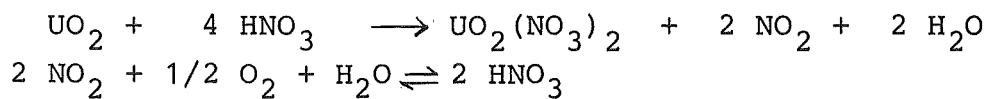
Die Kenntnis der bei der Auflösung entstehenden Menge an N_2O ¹⁾ ist wichtig, da die niedrigst mögliche Betriebstemperatur für den Eingangskühler vor der Fluorchlorkohlenwasserstoff - Waschkolonne durch den N_2O -Partialdruck vorgegeben ist.

3.2.4 Einfluß der Lösestöchiometrie auf die Dosierung von Luft bzw. Sauerstoff

Zur möglichst vollständigen Rekombination der Stickoxide wird das bei der Auflösung entstehende NO durch Sauerstoff bzw. Luft zu NO_2 oxidiert.

Die Lösestöchiometrie spielt für die Sauerstoffdosierung keine Rolle, wenn bei der Auflösung nur NO und NO_2 freigesetzt werden, gleich in welchem Verhältnis, da zur Oxidation von 1 Mol UO_2 immer $1/2$ Mol O_2 notwendig ist. Dies läßt sich bei Betrachtung folgender Gleichungen verdeutlichen:

1) Unter den üblichen Lösebedingungen entspricht der CO_2 -Gehalt etwa dem der Luft und kann gegenüber dem Gehalt an Lachgas vernachlässigt werden.



Werden bei der Auflösung jedoch N_2O und eventuell auch N_2 und NH_3 gebildet, so ist der Sauerstoffbedarf entsprechend geringer und richtet sich nach der Stöchiometrie (s.S. 13). Es wird gezeigt, daß dieser Anteil gering ist und in erster Näherung vernachlässigt werden kann.

4. Versuche zur Kinetik und Stöchiometrie

Im folgenden werden die Spezifikation der für die Auflösung verwendeten UO_2 -Pellets, sowie die Apparatur und die Versuchsdurchführung beschrieben.

4.1. Ausgangsmaterial

Die Auswahl des UO_2 als Brennstoffmaterial für thermische Reaktoren gegenüber anderen strahlenstabilen Verbindungen des Urans wie z.B. $\text{U}_3\text{Si}^{1)}$, $\text{UN}^{2)}$, $\text{UC}^{3)}$ und metallischem Uran erfolgt aufgrund seiner relativen Reaktionsträgheit gegenüber Kühlmitteln einschließlich Wasserstoff, Wasser und Kohlendioxid /48/. Ferner existiert im ganzen Temperaturbereich bis hinauf zum Schmelzpunkt von ca. 2750°C /53/ aufgrund des isotropen Verhaltens des kubisch flächenzentrierten UO_2 -Gitters (CaF_2 -Struktur) nur eine isotrope Modifikation /48/. UO_2 besitzt eine geringe Wärmeausdehnung und zeigt gutes Verhalten unter Bestrahlung (Dimensionsstabilität, Spaltproduktrückhaltung) /2, 48, 55/.

-
- 1) U_3Si hat einen Phasenwechsel bei 930°C .
 - 2) UN besitzt eine schlechte Korrosionsbeständigkeit gegenüber H_2O -Dampf /2, 48/.
 - 3) UC besitzt eine noch schlechtere Korrosionsbeständigkeit als UN, da es den salzartigen Carbiden schon sehr nahe kommt und sowohl bei Raumtemperatur /49/ als auch bei höheren Temperaturen /50/ durch Wasser zersetzt wird. Carbidischer Brennstoff wurde in Hochtemperaturreaktoren erprobt (Coated Particles), wo Brennstoffoberflächentemperaturen von ca. 1000°C und Brennstoffzentraltemperaturen von mehr als 1350°C herrschen /51/. Für die Anwendung im Schnellen Brüter, wo ein Kontakt mit Wasser nicht vorkommen kann, können Carbide in absehbarer Zeit von Bedeutung sein, da UC eine bessere Wärmeleitfähigkeit besitzt als UO_2 /2/.
 - 4) Uranmetall kommt in drei verschiedenen anisotropen Modifikationen vor. (Umwandlungspunkte bei etwa 660 und 770°C /2/ und ist deshalb trotz seiner hohen Dichte und seines guten thermischen Leitvermögens als Brennstoffmaterial nicht sehr gut geeignet. Bei Bestrahlung kann durch die Anisotropie im Metall ein Wachstum eintreten, wodurch in kurzer Zeit das Brennelement zerstört wird.
(Fortsetzung von 4) Seite 18)

Die Nachteile von UO_2 als Reaktorbrandstoff gegenüber dem Metall bestehen in der schlechten Wärmeleitfähigkeit des Oxids, insbesondere bei Temperaturen oberhalb von 1500°C und in der Sprödigkeit bei thermischer Beanspruchung /56/.

Durch die geringe Wärmeleitfähigkeit des UO_2 treten bei hohen Leistungsdichten hohe Temperaturgradienten auf, die zu einer Rißbildung im UO_2 führen. Diese Risse heilen teilweise wieder aus. Da im bestrahlten Brandstoff die Risse weitgehend radial verlaufen, ist die Wärmeabfuhr vom Brandstoff ins Kühlmittel wenig behindert. Um ein Schmelzen im Zentrum des Brandstoffes zu vermeiden, ist ein geringer Durchmesser erforderlich. Dies führt zu erhöhten Herstellungskosten der Brennelemente, einmal bei der Herstellung des Brandstoffes selbst, zum anderen durch die größere Menge an erforderlichem Hüllrohrmaterial /2, 56/.

In engem Zusammenhang mit der Auflösung des Brandstoffes sind seine Eigenschaften (wie z.B. Dichte, Oberfläche, Porosität u.s.w. /57/) und damit seine Herstellung zu sehen.

4.1.1. Herstellung von UO_2 -Pellets

Als Ausgangsmaterial der Brandstoffherstellung dient vorwiegend Uranhexafluorid, das die Anreicherungsanlagen liefern. Für Leichtwasserreaktoren werden zur Zeit Uranbrandstoffe mit geringer Anreicherung bis zu ca. 4% U-235 verwendet. In Zukunft werden auch $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen, die bei der Wiederaufarbeitung bestrahlter

Fortsetzung von Seite 17

Uranmetall wird in den graphitmoderierten CO_2 -gekühlten Magnox - Reaktoren, wie sie in England und Frankreich noch betrieben werden, als schwach angereichertes bzw. als Natururanmetall in Magnesium-Hüllrohren verwendet. Die maximalen Kühlgastemperaturen übersteigen hier kaum 400°C /2/. Bei Kühlmittelausfall wird allerdings die Schmelztemperatur des Urans von ca. 1132°C /2/ überschritten. Ein solcher Störfall hat sich in einem der französischen Gasgraphit-Reaktoren ereignet und zu einem Ausfall von mehr als einem Jahr geführt /52/.

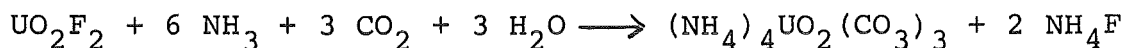
Brennelemente anfallen, als Ausgangsmaterial an Bedeutung gewinnen.

Zur Umwandlung des Ausgangsstoffes UF_6 bzw. $UO_2(NO_3)_2$ in sinterfähiges UO_2 (Konversion) wurde in Deutschland das Ammoniumuranylcarbonat-(AUC)-Verfahren¹⁾ entwickelt /48, 54, 59/, das hier in groben Zügen aufgezeigt wird:

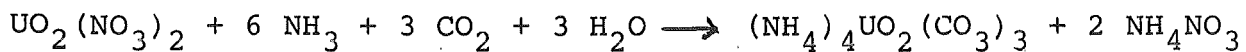
Bei der Benutzung von Uranhexafluorid als Ausgangsmaterial wird ein Gasstrom von UF_6 in einer Reaktionskolonne mit Wasser vermischt, wobei sich gemäß folgender Gleichung Uranylfluorid bildet:



Anschließend wird das Uranylfluorid mit Ammoniak und Kohlendioxid als Ammoniumuranylcarbonat ausgefällt:



Benutzt man Uranylnitrat als Ausgangsmaterial, so erfolgt die Ausfällung nach folgender Gleichung:



Das Ammoniumuranylcarbonat wird thermisch unter Abspaltung von NH_3 und CO_2 zu Urantrioxid umgewandelt und anschließend unter Wasserstoffatmosphäre bei $500^\circ C$ zu UO_2 reduziert.

Durch geeignete Behandlung wie z.B. Sieben, Homogenisieren, Zusatz bzw. Austreiben von Binde- und Gleitmitteln, erhält man ein sinterfähiges Material, aus dem die UO_2 -Tabletten (Grünlinge) gepreßt werden. Nach dem Pressen erfolgt eine thermische Behandlung der Grünlinge bei ca. $1700^\circ C$ in Wasserstoff / 2, 48/ und man erhält die UO_2 -Pellets.

1) Vorteile des AUC-Verfahrens sind die besonderen Pulvereigenschaften, insbesondere Körnung und Rieselfähigkeit, die es erlauben, das Pulver ohne Vorbehandlung und Hilfsmittelzusätze direkt zu Pellets zu verpressen /48, 54/.

Die Pellets werden mit einer muldenförmigen Vertiefung an ihren Stirnflächen hergestellt. Durch dieses sogenannte "Dishing" erhält die heiße Innenzone des Pellets eine zusätzliche Ausdehnungsmöglichkeit in axialer Richtung, so daß die radiale Ausdehnung und damit der Druck auf das Hüllrohr minimiert werden /2, 48/.

In ein nahtlos gezogenes Hüllrohr aus Zircaloy¹⁾ wird eine Brennstoffsäule dieser gesinterten Pellets eingefüllt. Zur besseren Wärmeübertragung von den Brennstofftabletten auf das Hüllrohr wird Helium als Füllgas verwendet.

Die Hüllrohre (Länge ca. 4 m) werden oben und unten mit Endkappen verschweißt. Im oberen Ende des Stabes bleibt ein sogenannter Spaltgasraum frei von Brennstoff, um entstehendes Spaltgas während des nuklearen Abbrandes aufzufangen. Eine im Spaltgasraum eingebaute Spiralfeder hält den Brennstoff in seiner Position /48/. Eine bestimmte Anzahl solcher Brennstäbe wird zu einem Brennelement zusammengefaßt (derzeit 16 x 16 Brennstäbe für Druckwasserreaktor-Brennelemente) /2, 3/.

4.1.2. Eigenschaften und Herstellungsparameter der verwendeten UO₂-Pellets

Die für die Auflösungen verwendeten UO₂-Pellets wurden nach dem AUC-Verfahren von der Firma Reaktor Brennelement Union GmbH aus abgereichertem Uran hergestellt. Sie entsprechen in ihren Eigenschaften bis auf die Anreicherung den Spezifikationen für Brennstoff.

1) Aufgrund folgender Eigenschaften sind Zircaloylegierungen (z.B. Zircaloy 4: Zirkon mit 1,5 Gew % Sn, sowie kleine Gehalte an Eisen und Chrom /48/) als Hüllrohrmaterial für Leichtwasserreaktor-Brennelemente besonders gut geeignet: mechanische Stabilität, unter den gegebenen Bedingungen gutes Korrosionsverhalten, geringer Einfangquerschnitt für thermische Neutronen und gut zu handhaben bei der Wiederaufarbeitung /2, 48/.

Die wichtigsten Eigenschaften und Herstellungsparameter dieser Pellets sind im Folgenden zusammengestellt:

Körnung des zur Herstellung benutzen UO_2 -Pulvers:

99,5 %	<	40 μm
90 %	<	15 μm
70 %	<	8 μm

Grünlingsdichte:

5,6 bis 5,75 g/cm^3

Sintertemperatur: 1700 $^{\circ}\text{C}$

Sinterzeit : 2,4 h

Sinterdichte : 10,4 \pm 0,15 g/cm^3

Aufgrund der Sinterdichte von 10,4 g/cm^3 im Vergleich zur Röntgendichte von ca. 10,96 g/cm^3 /53, 60/ beträgt die Summe der geschlossenen und der offenen Porosität ca. 5 %.

O/U-Verhältnis : 2,00

Verunreinigungen: \leq 20 ppm

Maße : Höhe 11,4 mm; Durchmesser 9,1 mm

Anreicherung : 0,2 % U-235

Durch diese enge Spezifikation können Schwankungen in der Reaktionsfähigkeit der Pellets als Parameter ausgeschlossen werden, denn die Korngröße und die Sintertemperatur bestimmen weitgehend den Gefügestand (Porosität) bzw. die gesamte Oberfläche und damit die Reaktionsfähigkeit des Materials /60/.

4.2 Apparatur

Im folgenden wird die verwendete Apparatur kurz beschrieben. Einzelheiten über die eingesetzte Analytik sowie beispielhafte Meßkurven und die dazugehörigen Auswertungen sind Anhang V zu entnehmen.

In Abb. 4 ist die Löseapparatur mit der angeschlossenen Analytik schematisch dargestellt. Abb. 5 zeigt eine Fotografie der Löseapparatur während der Auflösung.

Das als Auflöser dienende Glasgefäß mit einem Volumen von ca. 2 Liter, das mit einem Vierhalsschliffdeckel versehen ist, wird durch eine Heizplatte mit Magnetrührer geheizt.

Auf einem Schliff ist mittels eines Claisen-Aufsatzes ein Intensivkühler nach Diemroth (23 cm Länge, Kühlmittel ca. 12 °C) aufgesetzt. Am Ende des Kühlers befindet sich ein Thermometer, um die Temperatur des entweichenden Gases zu messen.

Die Temperatur der Auflöserlösung wird mit Hilfe eines Temperaturreglers (Pt-100) gesteuert, dessen Widerstandsthermometer in die Lösung eintaucht. Die Temperaturanzeige erfolgt über ein Digitalmeßinstrument. Parallel dazu wird der zeitliche Verlauf der Temperatur mit einem Schreiber registriert.

In einem perforierten Edelstahlkorb (Höhe 40 mm; ϕ 25 mm; freier Querschnitt 35%) der an einem nach oben und unten beweglichen Stab aufgehängt ist, befinden sich die UO_2 -Pellets.

Durch ein Glasrohr, das am Claisen-Aufsatz eingeschmolzen ist, und einige Zentimeter über dem Boden des Lösegefäßes endet, kann je nach Bedarf Eichgas (NO_2 , NO), Inert-, Verdünnungs- bzw. Rührgas (Ar, He) od. Spülgas (N_2) in die Apparatur geleitet werden.

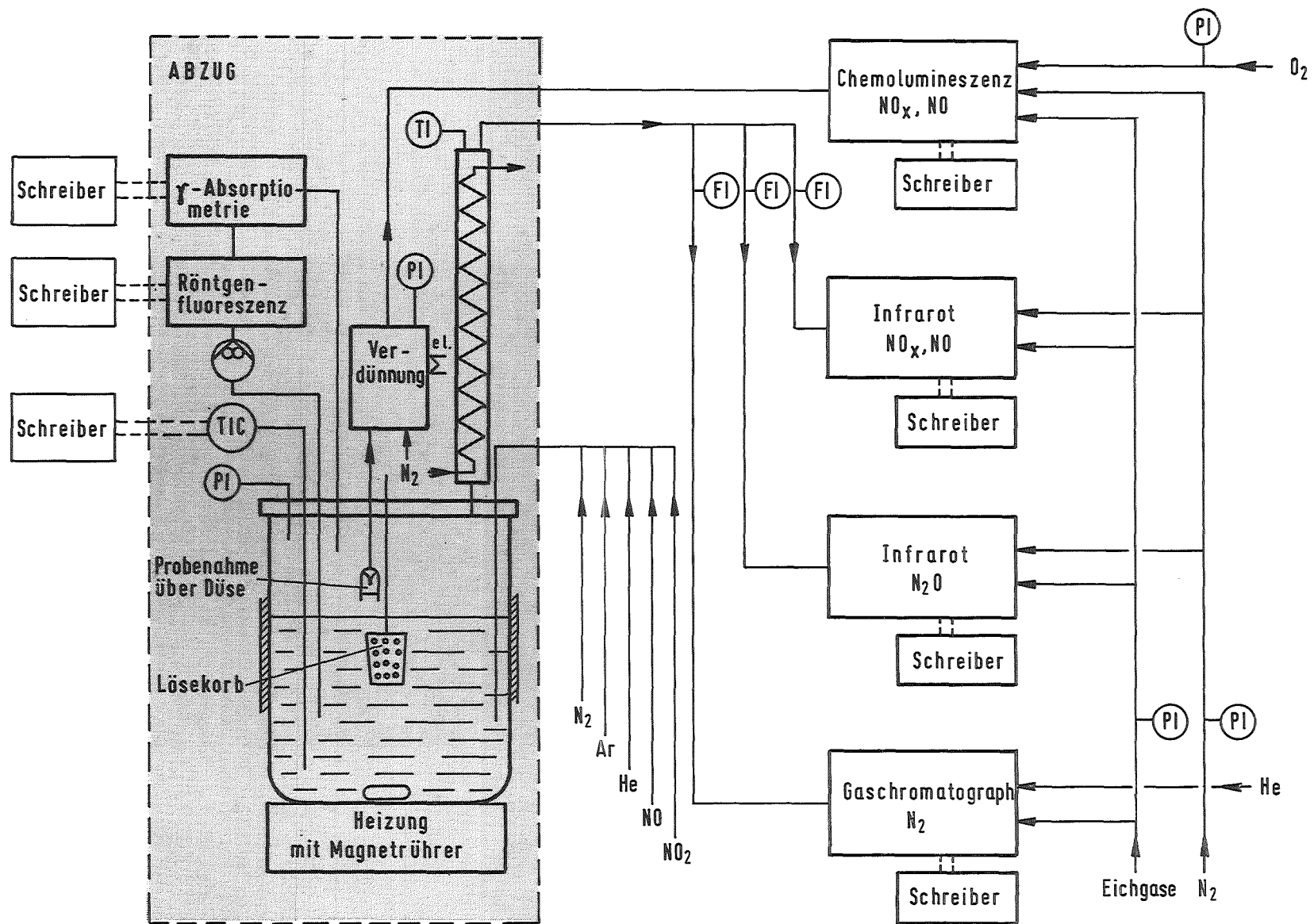
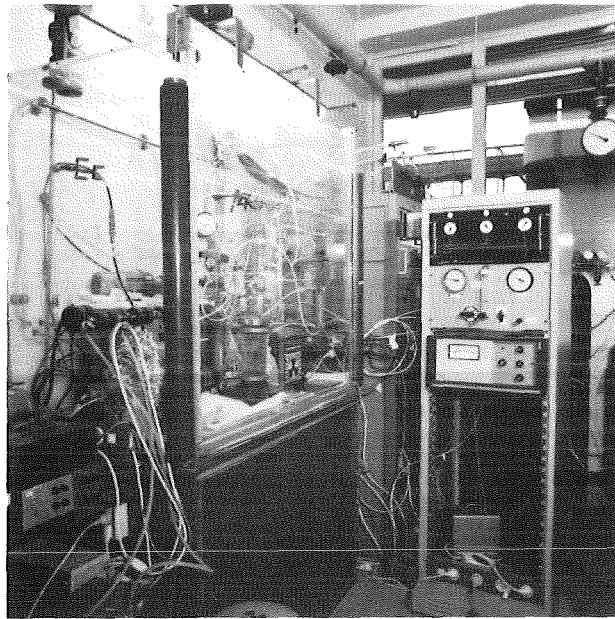
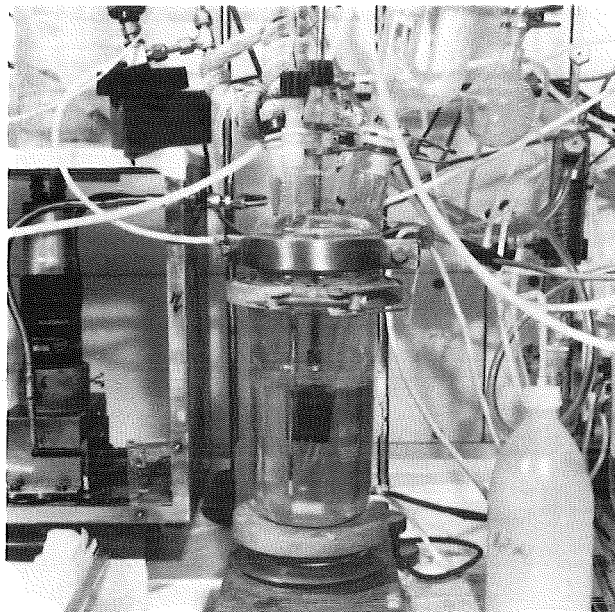


Abb. 4 Schematische Darstellung der Löseapparatur mit angeschlossener Analytik



Fotografie der Löseapparatur



Fotografie des Lösegefäßes

Folgende Analytik ist zur Bestimmung der bei der Auflösung entstehenden Reaktionsprodukte an die Apparatur angeschlossen:

- Röntgenfluoreszenzanalyse und γ -Absorptiometrie zur Bestimmung der Uranzunahme in der Lösung (s. Anhang IV).

Über ein Glasrohr, das in die Lösung eintaucht, wird die Auflöserlösung mittels einer Verder-Zahnradpumpe kontinuierlich mit einer Geschwindigkeit von ca. 3 l/h ¹⁾ durch ein Röntgenfluoreszenzgerät (für Konzentrationen bis 10 g/l Uran) und anschließend durch ein γ -Absorptionsgerät (für Konzentrationen ab 10 g/l Uran) geleitet und wieder in den Auflöser zurückgeführt. An beide Geräte ist ein Schreiber angeschlossen, der den zeitlichen Verlauf der Urankonzentration in der Lösung aufzeichnet.

- Chemolumineszenzgerät mit vorgeschaltetem Verdünnungsgerät zur Bestimmung des NO₂/NO-Verhältnisses (s. Anhang IV).

Schon bei visueller Beobachtung einer Auflösung unter Sauerstoffausschluß erkennt man die Abnahme der Intensität der Braunfärbung des Reaktionsgases auf dem Weg vom Brüdenraum des Auflöser zum Kondensator bzw. Kühler. Beispielhaft sei hier erwähnt, daß am oberen Ende des Rückflußkühlers mit der verwendeten Apparatur ein NO₂/NO-Verhältnis von ca. 1:20 gemessen wird.

Die tiefere Braunfärbung im Brüdenraum und am Anfang des Kühlers lassen darauf schließen, daß hier erheblich größere NO₂/NO-Verhältnisse angetroffen werden.

Die hinter dem Rückflußkühler gemessenen NO- und NO₂-Werte sind demnach apparatespezifisch und das dort gemessene NO₂/NO-Verhältnis ist in keiner Weise signifikant für die Verhältnisse bei der Auflösung.

1) Diese Geschwindigkeit kann nicht beliebig erhöht werden, da sich sonst Luftblasen in der Küvette bilden, die die Messung verfälschen.

Ziel dieser Messungen ist, das NO₂/NO-Verhältnis möglichst nahe am Entstehungsort, d.h. an der Pelletoberfläche zu erfassen.

Zur Bestimmung des NO₂/NO-Verhältnisses während der Auflösung dient ein Chemolumineszenzgerät mit vorgeschalteter Verdünnungseinrichtung.

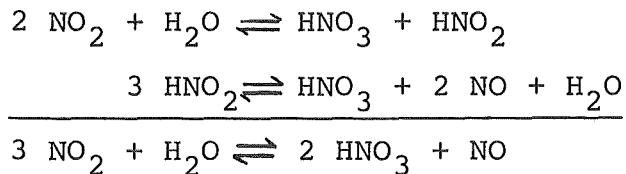
Zwischen dem Reaktionsort und dem Probenahmeort, sowie dem Probenahmeort und dem Meßort sollen Reaktionen von NO und NO₂ weitgehend unterdrückt werden.

Dies wird auf folgende Weise erreicht:

- Der Probenahmeort ist möglichst nah am Reaktionsort
- Nach der Probenahme wird das Gas mit trockenem Inertgas (N₂) verdünnt.

Hierdurch werden folgende Probleme vermieden:

Wenn zwischen Probenahme und Meßort Flüssigkeit kondensiert, kann NO₂ absorbiert werden, wobei sich aus 3 Teilen NO₂ ein Teil NO bildet /61, 62, 63, 64, 65/.



Die dabei gebildete HNO₃ kann bei höheren Konzentrationen umgekehrt aus einem Teil NO 3 Teile NO₂ machen (s. auch Seite 58 f). Eine solche Kondensatbildung wird durch die Verdünnung vermieden.

Zwischen Reaktionsort und Probenahmeort können Veränderungen der Gaszusammensetzung vorkommen. Um solche Verschiebungen so gering wie möglich zu halten, wurde der Lösekorb unmittelbar unter die Oberfläche der Lösung am Probenahmeort gehängt.

Der Probenahmeort wird im Brüdenraum jedoch so angeordnet, daß eine vollständige Durchmischung von Reaktionsgas und Argon-Spülgas gewährleistet ist.

Das Reaktionsgas erfährt eine erste Verdünnung mit dem durch die Lösung geleiteten Inertgas Argon.

Die Probenahme erfolgt über eine Düse. Das Reaktionsgas wird mit einer Geschwindigkeit von ca. 100 ml/min in das Verdünnungsgerät gesaugt und um ca. Faktor 40 verdünnt.

Anschließend wird das verdünnte Gas in einem Chemolumineszenzgerät auf seinen NO-Gehalt und NO_x -Gehalt untersucht. (NO_x , die Summe aus NO plus NO_2 wird nach katalytischer Zersetzung des NO_2 gemessen).

- Infrarot-Gerät zur N_2O -Messung und Infrarotgerät zur NO_x -Messung (s. Anhang IV)

Die N_2O -Freisetzung während der Auflösung wird über ein IR-Gerät bestimmt, das hinter dem Kühler angeschlossen ist. Das entstandene N_2O bleibt auf seinem Weg bis zur Messung unverändert. Der Vorteil der Probenahme hinter dem Kühler liegt darin, daß das Probegas trockener in das Meßgerät gelangt.

Die N_2O -Freisetzung als Funktion der Zeit wird auf einem Schreiber aufgezeichnet. Diese Meßwerte müssen jedoch noch korrigiert werden, da das im Reaktionsgas enthaltene NO entsprechend seiner Konzentration einen N_2O -Wert anzeigt.

Zur Messung der NO-Werte, die erforderlich sind, um die N_2O -Messung zu korrigieren, befindet sich hinter dem Kühler ein zweites Infrarot-Gerät. Ein daran angeschlossener Schreiber zeichnet die NO- bzw. NO_x -Freisetzung als Funktion der Zeit auf.

- Gaschromatograph zur N_2 -Messung (s. Anhang IV)

Eventuell vorhandener Stickstoff im Reaktionsgas soll über einen Gaschromatographen, der hinter dem Kühler angeschlossen ist, bestimmt werden.

4.3. Versuchsdurchführung

Für die vorliegenden Auflösungen wird aus folgenden Gründen ein ca. dreifacher Säureüberschuß gewählt:

- Eine Mindestmenge an Säure ist notwendig, damit der Lösekorb vollständig in die Auflöserlösung eintaucht.
- Die Säurekonzentration soll als annähernd konstant angesehen werden; die Konzentrationsabhängigkeit der Lösegeschwindigkeit ist dann vernachlässigbar.

Bis auf wenige Ausnahmen werden 12 UO_2 -Pellets à 7,5 g in ca. 800 ml Salpetersäure unterschiedlicher Konzentration aufgelöst.

Nach Eichung der Analysengeräte wird der mit Pellets gefüllte Lösekorb an dem dafür vorgesehenen Stab aufgehängt und nach oben unter den Deckel des Lösegefäßes gezogen.

Ein dem Lösegefäß entsprechendes Gefäß wird mit ca. 400 ml destilliertem Wasser gefüllt und an den Deckel der Apparatur angeschlossen. Durch Einschalten der Verderrpumpe wird das Wasser durch das Totvolumen des Röntgenfluoreszenzgerätes und der γ -Absorptiometrie gepumpt und wieder in das Gefäß zurückgeführt. Dieser Schritt dient dazu, das Totvolumen mit Wasser zu füllen.

Inzwischen werden in das Lösegefäß ca. 800 ml Salpetersäure bekannter Konzentration gefüllt. Sofort nach dem Ausschalten der Verderrpumpe wird das mit Wasser gefüllte Gefäß gegen das Lösegefäß mit der Salpetersäure ausgetauscht, (hierbei gehen nur einige Tropfen Wasser verloren, was bei der Berechnung des Totvolumens vernachlässigbar ist.)

Nachdem die Apparatur wieder verschlossen ist, Pumpe und Magnetrührer eingeschaltet sind, wird die Säure mit dem Wasser, das sich im Totvolumen befindet, verdünnt.

Nach erfolgter Verdünnung wird eine Probe der Säure entnommen und auf ihre Konzentration bestimmt¹⁾. Dieser Wert entspricht der Konzentration der Lösesäure zu Reaktionsbeginn.

Das Totvolumen kann aus der Konzentration und dem Volumen der eingesetzten Salpetersäure vor der Verdünnung und der Konzentration der Salpetersäure nach der Verdünnung berechnet werden.

Es beträgt ca. 100 ml bei den Messungen, die mit dem Röntgenfluoreszenzgerät und der γ -Absorptiometrie erfolgen und ca. 70 ml bei den Messungen, die nur mit der γ -Absorptiometrie durchgeführt werden²⁾.

Die Lösesäure muß also so hoch angesetzt werden, daß sie nach der Verdünnung mit Wasser entsprechend dem Totvolumen die für die Auflösung gewünschte Konzentration zu Reaktionsbeginn hat.

Aufgrund dieses Totvolumens war es häufig nicht möglich, die gewünschte Säurekonzentration bei Reaktionsbeginn ganz genau einzuhalten. Die exakten Werte der Säurekonzentrationen sind deshalb in Ergänzung zu den Kurven in Tabellen aufgeführt.

-
- 1) Die Konzentration der Salpetersäure vor und nach der Verdünnung wird in der Analytik des IHCh durch potentiometrische Titration bestimmt. Der Fehler beträgt $\pm 0,1$ %.
 - 2) Aufgrund einer Beschädigung des Beryllium-Fensters an der Küvette des RFA-Gerätes wurde ein Teil der Am-Quelle durch die Säure aufgelöst. Dies führte zu einer Kontamination unter dem Abzug. Die Röntgenfluoreszenzanalyse wurde ausgebaut und für die restlichen Versuche wurde nur noch die γ -Absorptiometrie eingesetzt. Für die Auswertung der Lösegeschwindigkeiten bei 20 % Umsatz ist dies ohne Bedeutung (s. Seite 32).

Um eine hohe Wärmeabgabe zu verhindern und die Temperatur im Brüdenraum möglichst auf der gewünschten Lösetemperatur zu halten, wird das Lösegefäß einschließlich Deckel und Claisen mit Alufolie isoliert. Für die Auflösungen bei und wenig unterhalb der Siedetemperatur wird das Lösegefäß zusätzlich mit einem Heizband auf ca. 100°C beheizt.

Der Verdünnungsraum wird durch ein Heizband auf ca. 110°C gehalten, um Kondensationen, die die Messung verfälschen würden, zu unterdrücken.

Nachdem die gewünschte Lösetemperatur eingestellt ist, wird mit Rühren begonnen.

Um bei den einzelnen Auflösungen vergleichbare Lösegeschwindigkeiten zu erhalten¹⁾ (vgl. Seite 32), wird der Magnetrührer auf seine höchste Umdrehungszahl eingestellt.¹⁾ Zusätzlich wird als Rührgas Argon mit einer Geschwindigkeit von 35 l/h durch die Lösung geleitet.

Da das Argon nicht nur als Rührgas, sondern auch zur Verdünnung des Reaktionsgases dient, dessen Konzentrationen sich innerhalb der Werte bewegen müssen, für die die eingesetzten Analysengeräte ausgelegt sind, ist seine Einperlgeschwindigkeit nach oben und unten begrenzt.

Nach Erreichen der Lösetemperatur wird der Korb mit den Pellets in die Säure eingetaucht und zwar so, daß die Pellets gerade mit Säure bedeckt sind: der Weg der Stickoxidblasen durch die Lösung soll minimal sein, um eine Oxidation des entstandenen NO und eine Absorption des entstandenen NO₂ so weit wie möglich zu unterdrücken (vgl. Seite 26). Der Zeitpunkt, zu dem der Korb in die Säure eintaucht, wird als Reaktionsbeginn auf den einzelnen Schreibern der angeschlossenen analytischen Geräte festgehalten.

1) Entsprechend der in der Literatur angegebenen Werte für die Abhängigkeit der Löserate von der Rührgeschwindigkeit (vgl. Abb.8, Seite 38) ist in diesem Bereich die Löserate unabhängig von der Rührgeschwindigkeit.

Der Verlauf der Auflösung wird über die Aufzeichnungen der Schreiber verfolgt:

- zeitlicher Verlauf der Urankonzentration
- zeitlicher Verlauf der Konzentrationen von NO_2 , NO und N_2O .

Die Temperatur bleibt während der Auflösung auf $\pm 0,5^\circ\text{C}$ konstant. Sie wird während der Auflösung mittels eines Schreibers kontrolliert.

Das Ende der Auflösung ist erreicht, wenn die Urankonzentration in der Lösung einen konstanten Wert erreicht hat. Aufgrund der Verweilzeit des Reaktionsgases wird die Apparatur erst geöffnet, wenn die Stickoxidfreisetzung den Wert Null erreicht.

Dies ist etwa 20 Minuten nach Ende der Auflösung der Fall (Meßwertanzeige NO_x und N_2O hinter dem Rückflußkühler).

Anschließend wird eine Probe der Auflöserlösung zur Bestimmung der Säure- und Urankonzentration¹⁾ entnommen.

1) Diese Bestimmungen wurden in der Analytik des IHCh durchgeführt. Die Uranbestimmung erfolgte über Röntgenfluoreszenzanalyse. Die Standardabweichung der Methode beträgt $\pm 3\%$.

5. Versuchsergebnisse zur Kinetik

Es wird erläutert, wie die Lösegeschwindigkeit experimentell bestimmt wird. Im Anschluß daran wird eine Gleichung aufgezogen, die den zeitlichen Verlauf des Lösevorganges beschreibt. Dann wird die Abhängigkeit der Lösegeschwindigkeit von den Parametern Rührgeschwindigkeit, Temperatur und Gesamtnitratkonzentration betrachtet.

5.1. Bestimmung der Löserate aus der Umsatz-Zeit-Kurve

Die Löserate wird wie schon gesagt über die Zunahme der Urankonzentration in der Lösung bestimmt (s. Seite 25). Abbildung 6 zeigt beispielhaft vier Umsatz-Zeit Kurven, die bei einer Lösetemperatur von 90 °C und verschiedenen Anfangskonzentrationen der Lösesäure erhalten werden.

Der Beginn der Umsatz-Zeit-Kurve ist eindeutig nicht linear. An diesem verzögerten Reaktionsbeginn - im allgemeinen als Induktionsperiode bezeichnet - schließt sich im Bereich von ca. 10 bis 35 % Umsatz ein weitgehend linearer Verlauf an. Die Löserate wird immer bei 20 % Umsatz aus dem Anstieg dieses quasi-linearen Teils ermittelt und hat die Dimensionen $[h^{-1}]$ oder $[\%/h]$. So können die bei verschiedenen Reaktionsbedingungen erhaltenen Lösegeschwindigkeiten miteinander verglichen werden.

Vorteil dieses Vorgehens ist, daß die Oberfläche der Pellets während der Auflösung nicht ermittelt werden muß, daß die Induktionsperiode beendet ist und daß die Konzentration der Lösesäure als konstant angesehen werden kann.

5.2. Gleichung zur Beschreibung des Lösevorganges

Schon aus dem linearen Ast der Umsatz-Zeit-Kurve (vgl. Abb. 6), der bis zu Löseumsätzen über 35 % reicht, kann man

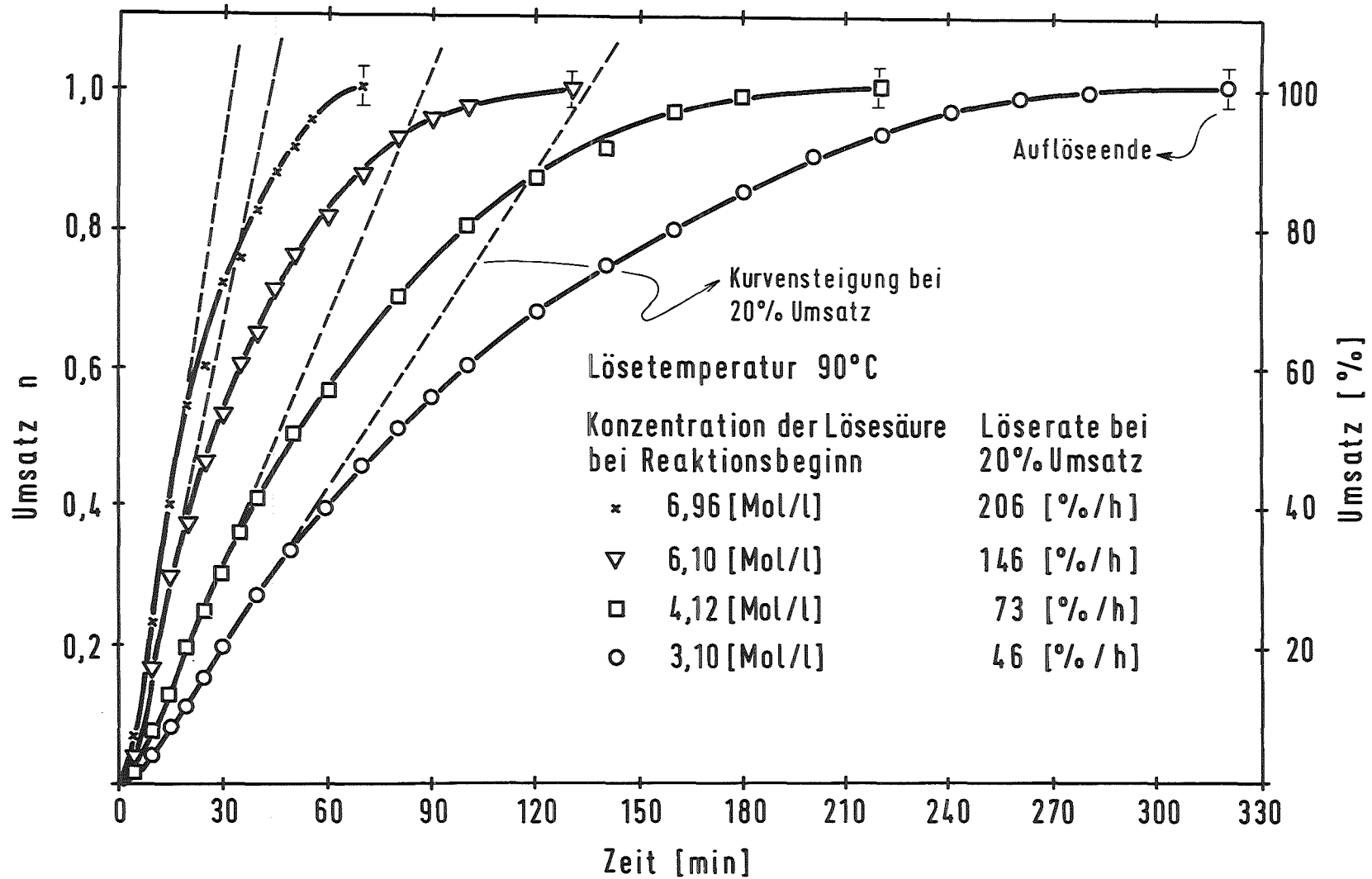


Abb. 6 Experimentell bestimmte Umsatz-Zeit-Kurven bei der Auflösung von UO_2 in HNO_3 und Bestimmung der Löserate bei 20 % Umsatz

schließen, daß diese heterogene Reaktion dem linearen Zeitgesetz gehorcht, d.h., daß die Lösegeschwindigkeit proportional der angebotenen Oberfläche ist.

Um dies zu bestätigen, werden die Umsatz-Zeit-Kurven über die Geschwindigkeitsgleichung rechnerisch ermittelt und mit den entsprechenden experimentell erhaltenen Umsatz-Zeit-Kurven verglichen. Die eingehende Herleitung der Gleichung zur Beschreibung des Lösevorgangs befindet sich in Anhang III. An dieser Stelle wird das Rechenmodell nur kurz skizziert.

Zur Ermittlung der Geschwindigkeitsgleichung und der Umsatz-Zeit-Kurve wird von folgenden Voraussetzungen ausgegangen:

- Die Auflösung folgt einem linearen Zeitgesetz, d.h. die Lösegeschwindigkeit ist proportional der Oberfläche des Festkörpers.
- Die Proben liegen in Form von Kugeln, Würfeln oder kubischen Zylindern ¹⁾ vor; es erfolgt ein gleichmäßiger Abtrag an allen Flächen.
- Während der Auflösung herrscht eine annähernd konstante Säure- bzw. Nitratkonzentration.

Die Beziehung zwischen der Oberfläche q_t zur Zeit t der Auflösung, der Ausgangsoberfläche q_0 und dem Umsatz n lautet (vgl. Anhang III):

$$\frac{q_t}{q_0} = (1 - n)^{2/3}$$

1) Die benutzten UO_2 -Pellets ($\phi = 9,1$ mm; Höhe = 11,4 mm) entsprechen annähernd kubischen Zylindern.

Hieraus ergibt sich bei Vorliegen des linearen Zeitgesetzes für die Reaktionsgeschwindigkeit

$$\frac{dn}{dt} = k \cdot q_t \quad \text{bzw.}$$

$$\frac{dn}{dt} = k q_0 (1 - n)^{2/3}$$

wobei k die Geschwindigkeitskonstante ist und $(1 - n)^{2/3}$ der Oberflächenfaktor. (Multipliziert man den Oberflächenfaktor mit der Ausgangsoberfläche, so erhält man die Oberfläche beim Umsatz n . $k q_0 (1 - n)^{2/3}$ ist der Anstieg der Umsatz-Zeit-Kurve beim jeweiligen Umsatz n .)

Durch Integration dieser Beziehung unter Beachtung der Grenzbedingungen für $t=0$ ist $n=0$ erhält man die Umsatz-Zeit-Kurve:

$$1 - (1-n)^{1/3} = \text{const.} \cdot t \quad 1)$$

Für $t = t_e$ (t_e ist die Gesamtreaktionsdauer) ist der Umsatz $n = 1$, d.h. $\text{const.} = 1/t_e$; somit gilt

$$t_e [1 - (1-n)^{1/3}] = t$$

Bei bekannter Gesamtreaktionszeit t_e kann man mit Hilfe dieser Beziehung die entsprechende Umsatz-Zeit-Kurve konstruieren, indem man verschiedene Umsätze n vorgibt und die dazugehörigen Zeiten t errechnet.

Die Anwendbarkeit dieser Gleichung wird für einige Auflösungen überprüft, indem die Gesamtreaktionszeit t_e der erhaltenen experimentellen Kurven aus Abb. 6 in obige Gleichung eingesetzt wird.

1) Diese Beziehung wurde für heterogene Reaktionen sowohl an Pulvern und kugelförmigen Proben /66, 67/ als auch an würfelförmigen Proben /50/ aufgezeigt.

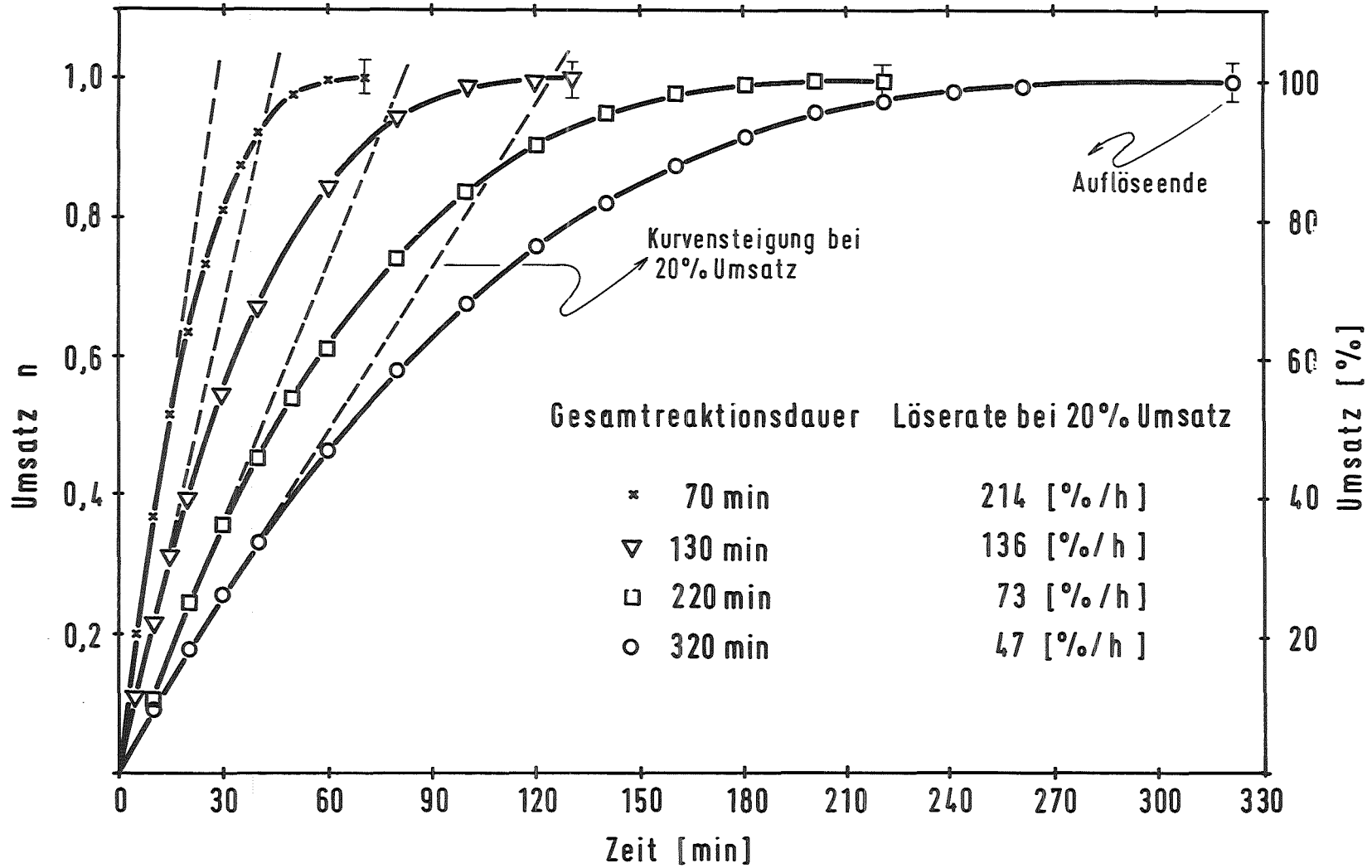


Abb. 7 Theoretische Umsatz-Zeit-Kurven für verschiedene Gesamtreaktionszeiten und Bestimmung der Lösegeschwindigkeit bei 20 % Umsatz

Ein Vergleich der experimentellen mit den theoretischen Umsatz-Zeit-Kurven (vgl. Abb. 6 mit Abb. 7) zeigt gute Übereinstimmung im Kurvenverlauf.

Man kann also in guter Übereinstimmung mit der Realität sagen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der angebotenen Oberfläche ist.

Mit Hilfe dieser Gleichung kann bei bekannter Gesamtreaktionszeit die Umsatz-Zeit-Kurve und damit die Anfangsgeschwindigkeit errechnet werden.

Ebenso kann bei bekannter Anfangsgeschwindigkeit die Umsatz-Zeit-Kurve konstruiert und daraus die Gesamtreaktionszeit ermittelt werden, was hier nicht im einzelnen gezeigt ist (s. Anhang III).

Diese Gleichung gilt natürlich nur bei konstanter Temperatur und Säure- bzw. Nitratkonzentration während der Auflösung. (Abweichungen vom kubischen Zylinder auf kürzere oder längere Zylinder ergeben keine großen Abweichungen des Oberflächenfaktors $(1-n)^{2/3}$).

5.3. Einfluß der Lösebedingungen auf die Löserate

Im folgenden wird der Einfluß der Rührgeschwindigkeit, der Temperatur und der Gesamtnitratkonzentration auf die Lösungsgeschwindigkeit betrachtet.

5.3.1. Abhängigkeit der Löserate von der Rührgeschwindigkeit

Die Abhängigkeit der Löserate vom Rühren ist in der Literatur hinreichend beschrieben (s. Anhang I) /39, 40, 43/. Hierzu wurden keine eigenen Versuche durchgeführt.

Abbildung 8 /40/ zeigt, daß mit zunehmender Rührgeschwindigkeit die Lösegeschwindigkeit bis zu einem Grenzwert abnimmt.

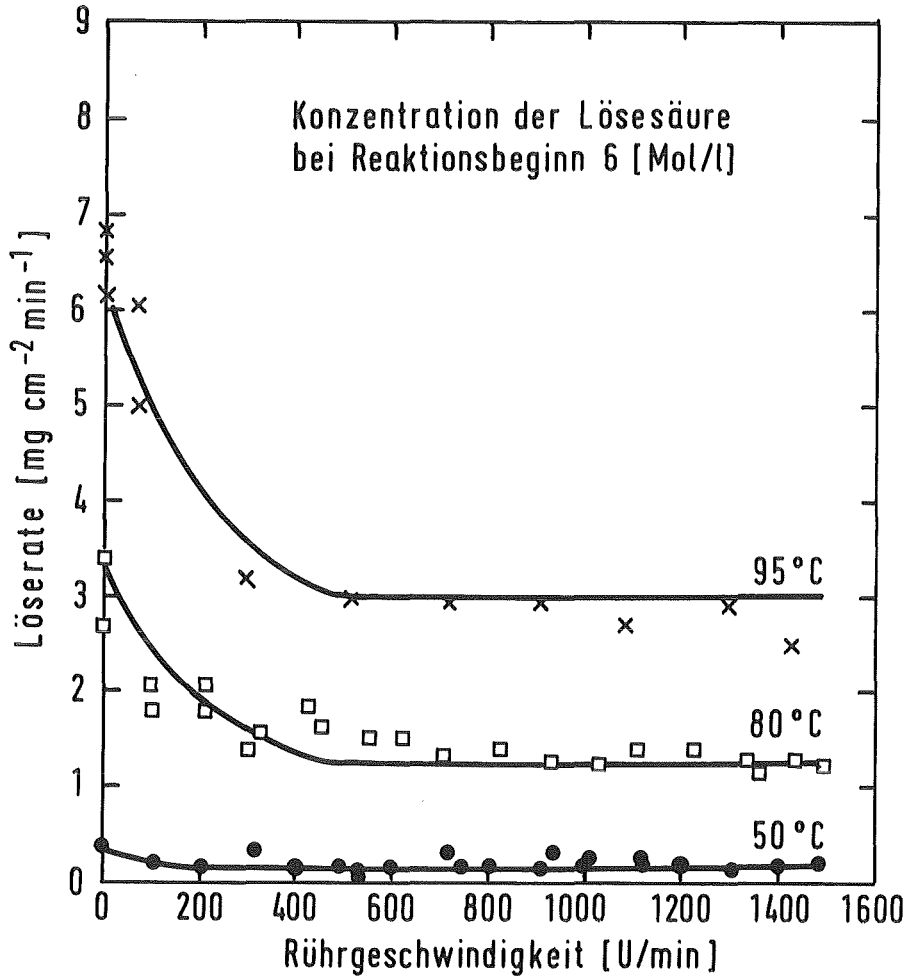


Abb. 8 Abhängigkeit der Löserate von der Rührgeschwindigkeit bei der Auflösung von UO_2 -Pellets in 6 M HNO_3 bei Lösetemperaturen von 50, 80 und 95 °C /39, 40/

Mit steigender Rührgeschwindigkeit von 0 bis zu etwa 600 Umdrehungen/min nimmt die Löserate ab. Eine weitere Erhöhung der Rührgeschwindigkeit wirkt sich nicht mehr auf die Lösegeschwindigkeit aus (vgl. Abb. 8). Diese Ergebnisse sind natürlich apparatespezifisch /39, 68/.

Perlt man Inertgas durch die Lösung, so verringert sich die Löserate ähnlich wie beim mechanischen Rühren /39/ (s. Anhang I).

Dieser Befund erscheint zunächst erstaunlich, da man annehmen sollte, daß bei der Auflösung eines Feststoffes das Rühren die Transportvorgänge beschleunigt.

In der Literatur wird dieser Effekt, nämlich die abnehmende Lösegeschwindigkeit mit steigender Rührgeschwindigkeit, bei autokatalysierten Reaktionen beschrieben /43, 69, 70, 71/. Diese Reaktionen haben normalerweise eine Induktionsperiode /72, 73, 74/, was auch experimentell gefunden wurde.

Es muß demnach gefolgert werden, daß eines der Reaktionsprodukte als Katalysator wirkt. Durch das Rühren wird dieser Stoff schneller von der Phasengrenzfläche Festkörper-Flüssigkeit entfernt und kann somit nicht mehr voll wirken.

Bei Auflösungen in Salpetersäure wie z.B. von Germanium /74/, arseniger Säure /75/, Uran /70/ und Urandioxid /40, 43/ ist der Katalysator aller Wahrscheinlichkeit nach HNO_2 bzw. eines mit ihr im Gleichgewicht stehenden Species wie z.B. N_2O_3 , NO^+ , H_2NO^+ /76/. Hierauf wird später eingegangen (vgl. Seite 78).

Die autokatalytische Wirkung der salpetrigen Säure wurde experimentell durch eine Erhöhung der Löserate bei Zusatz von NaNO_2 bestätigt /43/ (s. Anhang I).

Um den Rühreffekt als Parameter auszuschließen, wurde bei allen Versuchen so stark gerührt, daß bei einer Erhöhung der Rührgeschwindigkeit keine Erniedrigung der Löserate mehr stattfand. Das Rühren erfolgte durch einen Magnetrührer und gleichzeitiges Einperlen von Argon durch die Lösung (s. Seite 22).

Dies gilt insbesondere für die Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der Löserate; denn würde nicht ausreichend gerührt, so wären die Versuche bei höherer Temperatur, insbesondere bei Siedetemperatur durch die Konvektionsströmung und durch die Gasblasenentwicklung mit einem viel stärkeren Rühreffekt behaftet als die Versuche bei tieferer Temperatur.

5.3.2. Abhängigkeit der Löserate von der Temperatur

Die Untersuchungen zur Abhängigkeit der Löserate von der Temperatur werden bei drei verschiedenen Säuremolaritäten durchgeführt.

Abbildung 9 zeigt, daß der Verlauf der Arrheniusgeraden im Temperaturbereich zwischen 50 und 95 °C linear ist, und daß der Anstieg weitgehend unabhängig von der Säurekonzentration ist.

Bei Temperaturen oberhalb von 95 °C verringert sich der Anstieg der Arrheniusgeraden bis auf Null und wird bei Siedetemperatur negativ.

In Übereinstimmung mit der Literatur zeigen die Ergebnisse, daß eine Arrheniusgerade nur bis zu einer Temperatur von 90 bis 95 °C sinnvoll ist. Die gefundene Aktivierungsenergie von 12 ± 1 kcal/Mol liegt in der Größenordnung des in der Literatur angegebenen Wertes /39, 40/ (s. Anhang I).

Aus den gefundenen Lösegeschwindigkeiten erkennt man, daß eine Auflösung bei Temperaturen von mehr als 95 °C keine Beschleunigung mehr bringt.

Die abfallende Lösegeschwindigkeit schon in der Nähe des Siedepunktes ist wahrscheinlich auf einen zusätzlichen Rühreffekt durch starke Konvektion, wie er durch mechanisches Rühren bzw. Einperlen von Rührgas nicht erreicht werden kann, zurückzuführen. Außerdem kann die Desorption des Lösekatalysators durch Wasserdampf eine Rolle spielen.

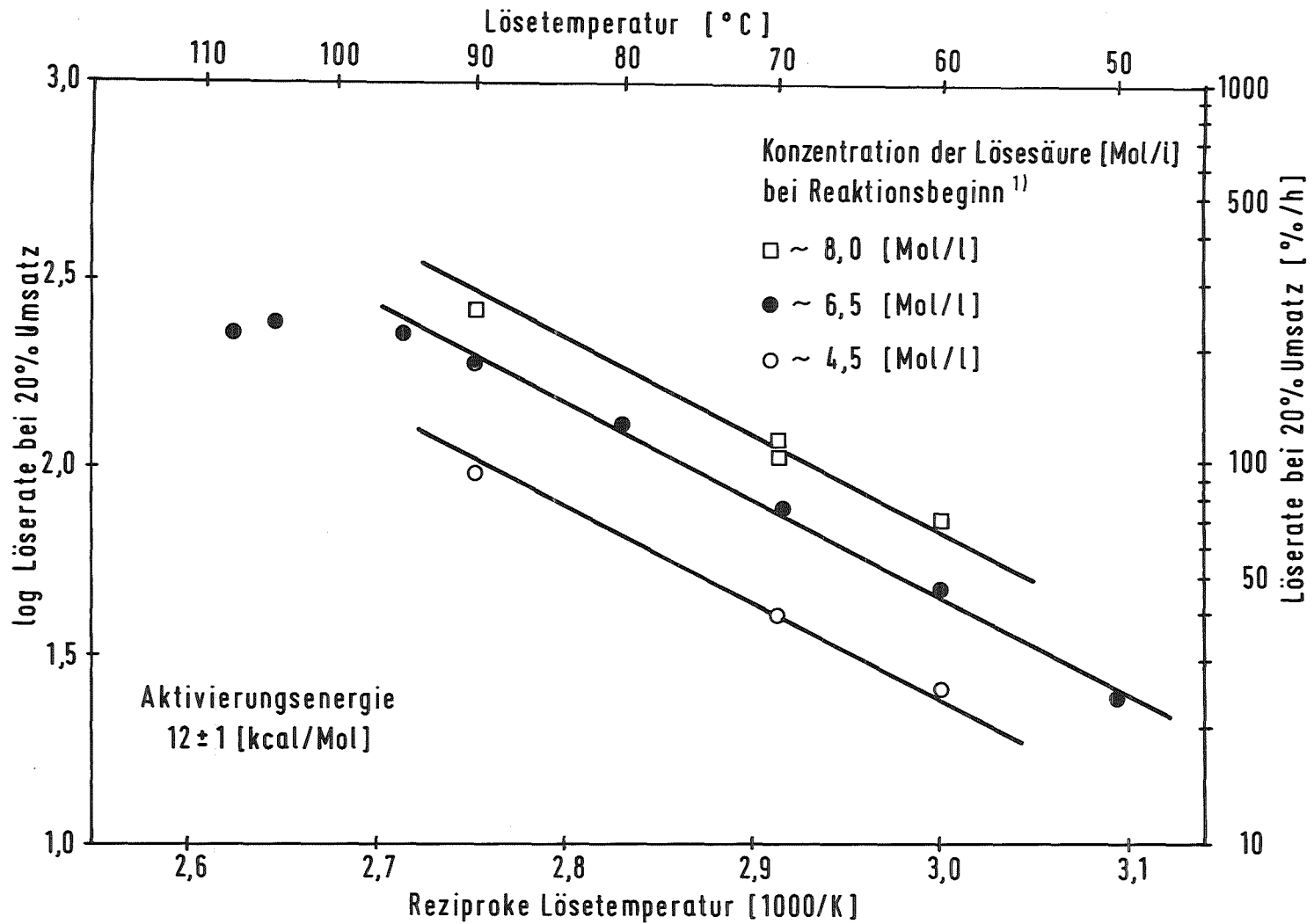


Abb. 9 Arrheniusdiagramm für die Auflösung von UO_2 -Pellets in Salpetersäure
 Bemerkung 1) Die genauen Werte für die Konzentration der Lösesäure (Mol/l) zu Reaktionsbeginn sind in Tabelle 3 aufgeführt (s. auch Seite 29)

Konzentration der Lösesäure bei Reaktionsbeginn Mol/l	Lösetemperatur °C	Reziproke Lösetemperatur 1000/K	Löserate bei 20 % Umsatz % /h	log. Löserate bei 20 % Umsatz
6,75	110,0 ¹⁾	2,610	266,7	2,426
6,35	107,6 ²⁾	2,626	226,4	2,355
6,52	104,5	2,648	240,0	2,380
6,60	95,0	2,716	222,2	2,347
6,48	90,0	2,754	187,8	2,274
6,52	80,0	2,832	127,8	2,107
6,36	69,5	2,918	76,9	1,886
6,36	60,0	3,002	46,9	1,671
6,48	50,0	3,095	30,0	1,477
8,07	90	2,754	255,3	2,407
7,86	70	2,916	105,3	2,022
8,24	70	2,916	113,2	1,857
8,11	60	3,002	71,9	1,857
4,55	90	2,754	95,2	1,979
4,53	70	2,916	40,0	1,602
4,50	60	3,002	25,4	1,405

Tab. 3 Bestimmung der Aktivierungsenergie bei der Auflösung von UO_2 -Pellets in HNO_3

Bemerkungen: 1) und 2) Siedetemperatur bei 20 % Umsatz

5.3.3. Abhängigkeit der Löserate von der Gesamtnitratkonzentration

Die Abhängigkeit der Löserate von der Gesamtnitratkonzentration zu Beginn der Auflösung wird bei Lösetemperaturen von 60, 70 und 90 °C untersucht.

Aus der doppeltlogarithmischen Darstellung in Abb. 10 kann man ablesen, daß die Lösegeschwindigkeit im untersuchten Temperaturbereich mit dem Quadrat der der Gesamtnitratkonzentration zunimmt.

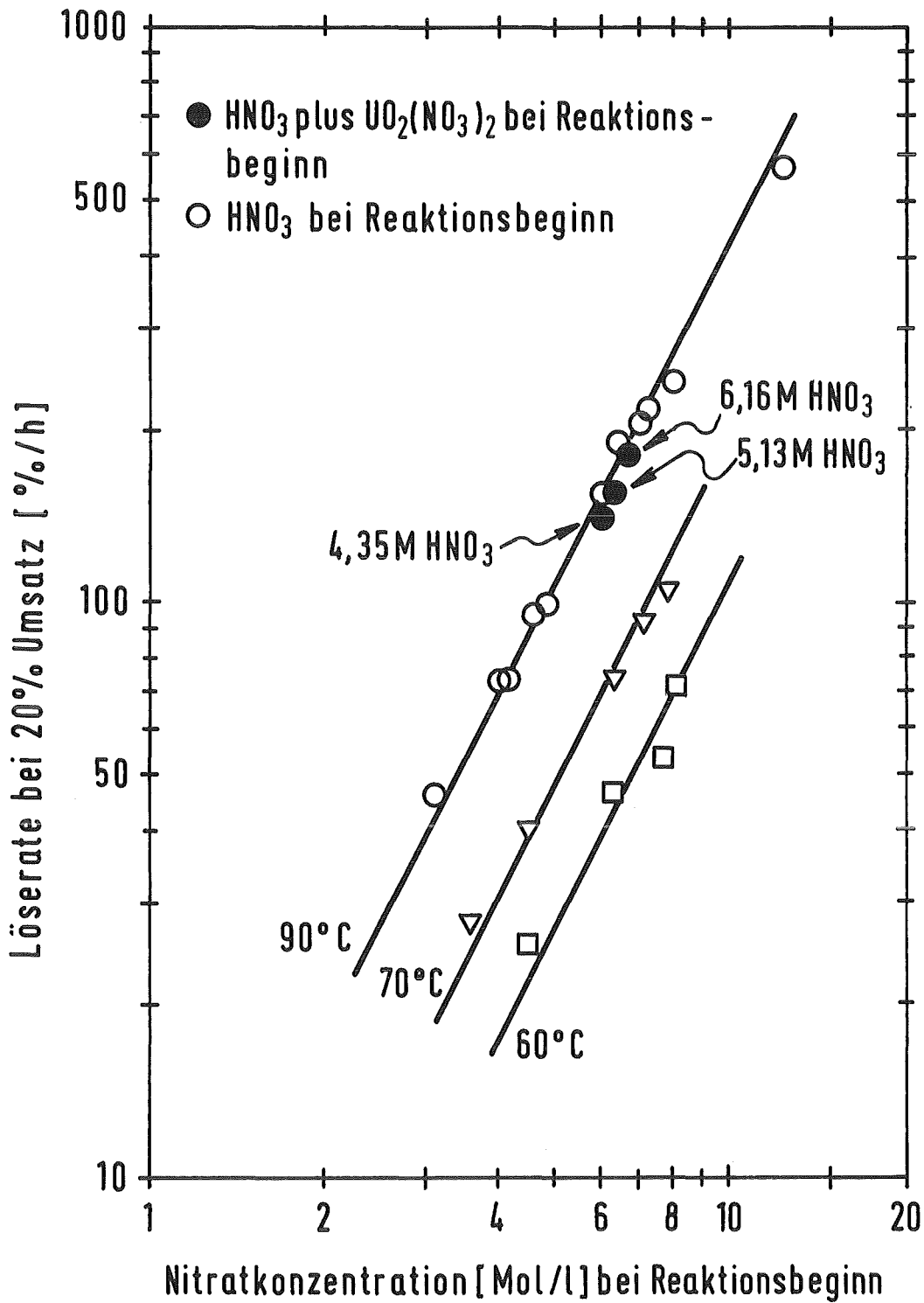


Abb. 10 Abhängigkeit der Löserate bei 20 % Umsatz von der Gesamtnitratkonzentration bei 60, 70 und 90 °C (Die einzelnen Werte dieser Abb. sind in Tab. 4 eingetragen.)

Temperatur °C	Nitratkonzentration HNO ₃ plus UO ₂ (NO ₃) ₂ bei Reaktionsbeginn Mol/l	Konzentration der Lösesäure bei Reaktionsbeginn Mol/l	Löserate bei 20 % Umsatz %/h
90	3,10	3,10	46,2
90	4,05	4,05	73,2
90	4,12	4,12	73,2
90	4,55	4,55	95,7
90	4,85	4,85	98,4
90	6,10	6,10	151,9
90	6,12 ¹⁾	4,35	140,0
90	6,31	5,13	154,0
90	6,48	6,48	187,8
90	6,76 ³⁾	6,16	182,0
90	6,96	6,96	206,0
90	7,24	7,24	231,0
90	8,07	8,07	255,0
90	12,40	12,40	571,4
70	3,60	3,60	27,8
70	4,53	4,53	40,0
70	6,36	6,36	76,9
70	7,20	7,20	92,3
70	7,86	7,86	105,3
60	4,50	4,50	25,4
60	6,36	6,36	46,9
60	7,79	7,79	53,6
60	8,11	8,11	71,9

Tab. 4 Abhängigkeit der Lösegeschwindigkeit bei 20 % Umsatz von der Gesamtnitratkonzentration bei Lösetemperaturen von 60, 70 und 90 °C (vgl. Abb.10)

Bemerkungen: 1), 2) und 3) Bei Reaktionsbeginn enthält die Lösesäure UO₂(NO₃)₂.

Hierbei ist es unerheblich, ob das Nitrat von der Salpetersäure oder vom Uranyl nitrat kommt¹⁾.

In der Literatur wird übereinstimmend berichtet, daß 80 bis 90 % der Salpetersäure durch Lithium- oder Natriumnitrat ersetzt werden kann, ohne daß die Lösegeschwindigkeit sich ändert /36, 38, 39, 40, 42/. (Dieser Punkt ist ausführlich in Anhang I beschrieben.)

1) Wäre nur das Nitrat der Salpetersäure verantwortlich für die Lösegeschwindigkeit, so müßten die Meßpunkte mit HNO_3 plus $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ bei niedrigeren Geschwindigkeitswerten liegen.

6. Versuchsergebnisse zur Stöchiometrie

Im folgenden wird der Einfluß der Lösebedingungen auf die Zusammensetzung des Reaktionsgases bei der Auflösung betrachtet.

Es wurde versucht, bei verschiedenen Reaktionsbedingungen N_2 im Reaktionsgas über den Gaschromatographen nachzuweisen (vgl. Abb. 4 und Anhang IV). Oberhalb der Nachweisgrenze von 20 vpm wurde kein Stickstoff gefunden.

Bei dieser Messung war eine Vorabtrennung des NO_2 , welches das Säulenmaterial des Gaschromatographen zerstört hätte, notwendig. Dies erfolgte mit Hilfe einer dem Gaschromatographen vorgeschalteten Kühlfalle (CO_2 -Schnee). In dieser Kühlfalle sammelte sich während der Auflösung das blaue N_2O_3 an. Die Blaufärbung war auch nach Erwärmen auf Raumtemperatur noch weit über eine Stunde sichtbar. Auf diese Beobachtung, nämlich die langanhaltende blaue Farbe, wird später noch einmal eingegangen.

Auch die Entstehung von NH_3 bei der Auflösung kann aufgrund der Ammoniumbestimmung (Nachweisgrenze $2,56 \cdot 10^{-4}$ Mol/l) in der Auflöserlösung ausgeschlossen werden (s. Anhang IV).

6.1 NO_2/NO -Verhältnis

Vor der Behandlung des NO_2/NO -Verhältnisses in Abhängigkeit vom Umsatz, von der Lösetemperatur und der Gesamtnitratkonzentration werden beispielhaft drei Meßkurven zur Ermittlung dieses Verhältnisses betrachtet.

Abb.11 zeigt für drei Säuremolaritäten und eine Lösetemperatur von $90^\circ C$ die Stickoxidfreisetzung NO_x (NO_2 plus NO) bzw. NO in Abhängigkeit der Zeit. Hieraus läßt sich das NO_2/NO -Verhältnis ermitteln (s. Anhang IV). Man erkennt, daß das NO_2/NO -Verhältnis keine konstante Größe ist und sich im Laufe der Auflösung ändert.

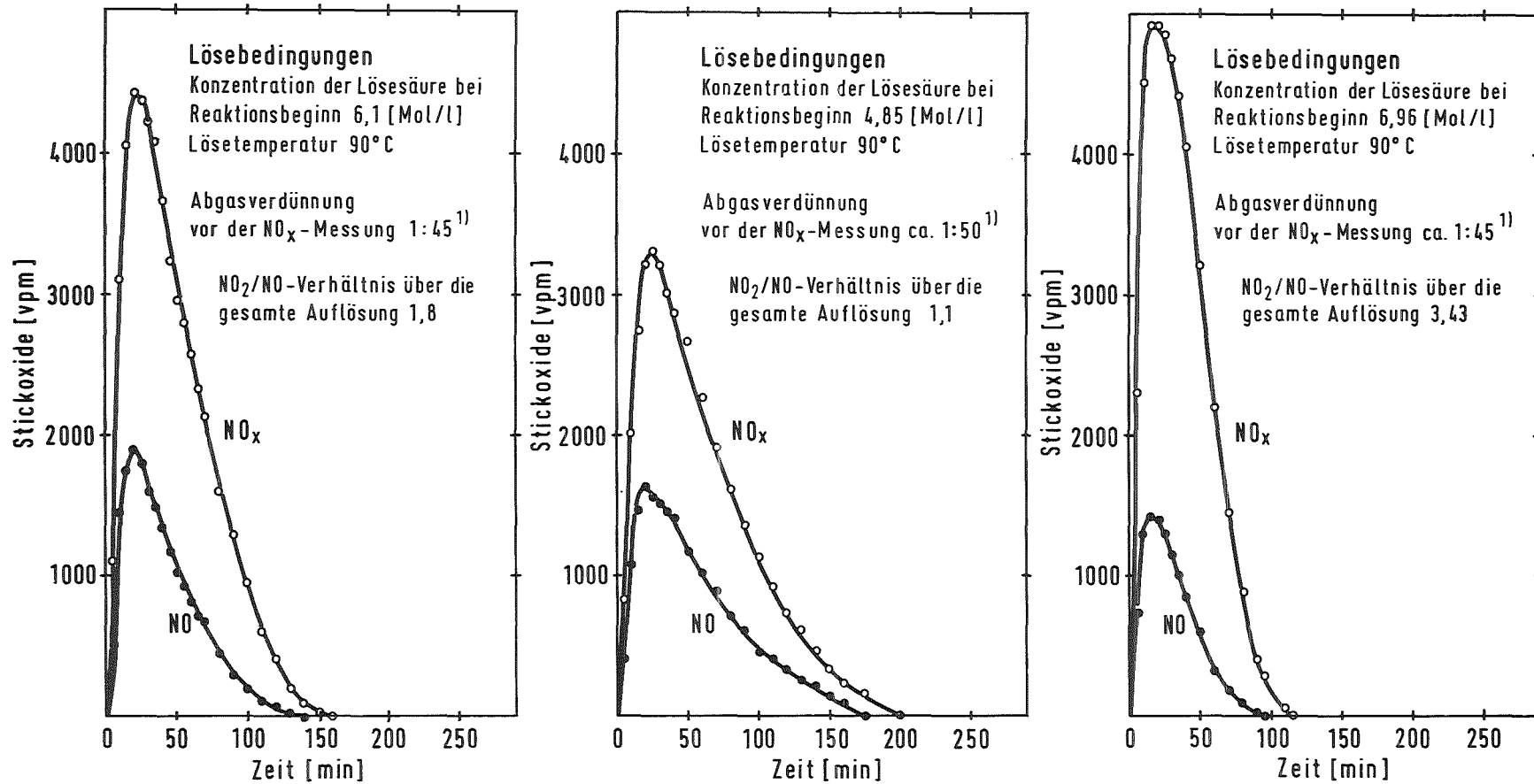


Abb. 11 Verlauf der Stickoxidfreisetzung ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) bei der Auflösung von UO_2 -Pellets in 6,96, 6,1 und 4,85 M HNO_3 und einer Lösetemperatur von 90°C

(1) Die Verdünnung mit dem Argon (32 l/h) als Rührgas ist hier nicht berücksichtigt.

Es ist anzumerken, daß es einige Minuten dauert bis nach Beendigung der Auflösung kein NO_2 mehr meßbar ist. Dies ist bedingt durch die Verweilzeit des Gases vom Entnahmeort bis zum Meßort.

6.1.1. Abhängigkeit des NO_2/NO -Verhältnisses vom Umsatz

In Abb. 12 ist die Änderung des NO_2/NO -Verhältnisses im Verlauf der Lösereaktion für die gleichen Auflösungen wie in der vorangegangenen Abb. 11 gegen den Umsatz aufgetragen.

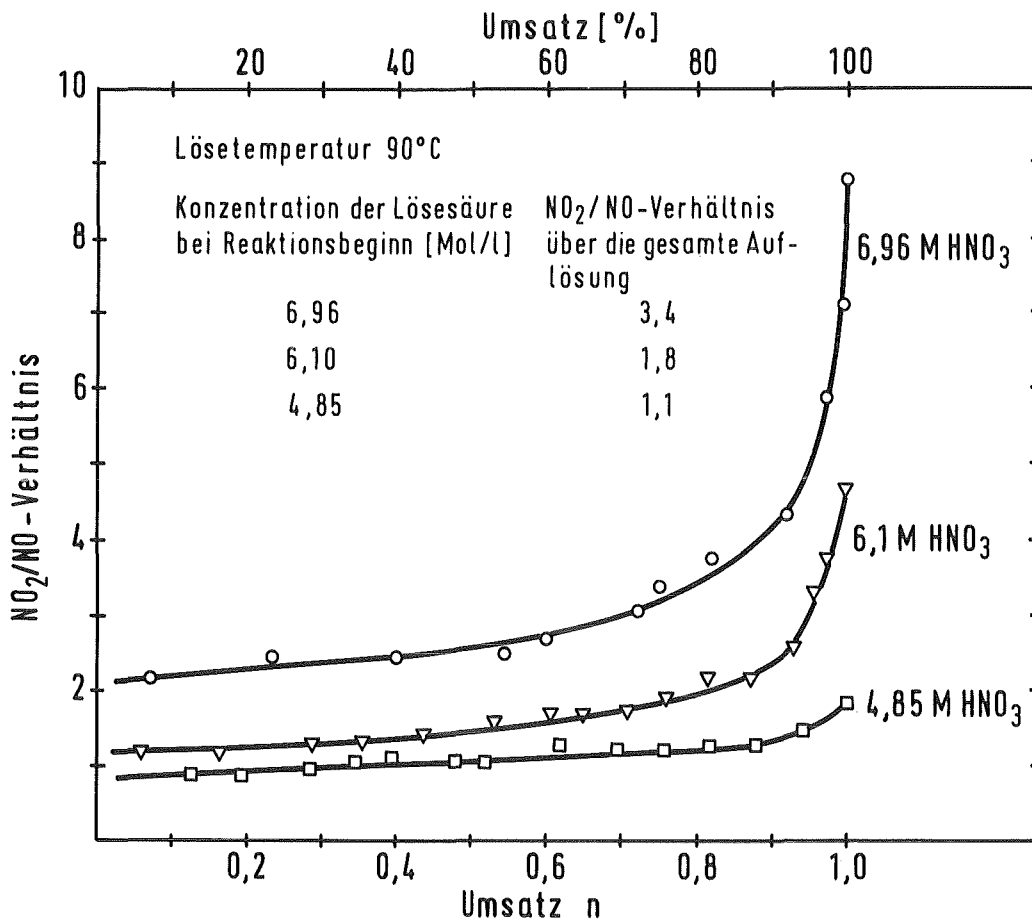


Abb. 12 Abhängigkeit des NO_2/NO -Verhältnisses vom Umsatz

Man erkennt, daß z.B. bei 6,96 M HNO₃ das NO₂/NO-Verhältnis von 2 zu Beginn der Reaktion bis 9 gegen Ende der Reaktion ansteigt. Bis zu einem Umsatz von ca. 70% kann von einem quasi-konstanten NO₂/NO-Verhältnis von ca. 2,5 gesprochen werden.

Bei 4,8 M HNO₃ ist die Abhängigkeit vom Umsatz deutlich geringer. Hier bleibt das NO₂/NO-Verhältnis über die gesamte Auflösung bei etwa 1.

6.1.2. Abhängigkeit des NO₂/NO-Verhältnisses von der Lösetemperatur

Abb.13 zeigt das NO₂/NO-Verhältnis über die gesamte Auflösung gemittelt in Abhängigkeit von der Lösetemperatur bei einer Konzentration der Lössäure von ca. 7,2 Mol/l. Die genauen Werte für die Konzentration der Lössäure zu Reaktionsbeginn sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Lösetemperatur [°C]	Konzentration der Lössäure bei Reaktionsbeginn [Mol/l]	NO ₂ /NO-Verhältnis über die gesamte Auflösung
60,5	7,28	1,47
69,0	7,24	1,49
79,0	7,26	2,48
89,0	7,24	4,31
97,5	7,09	10,99
107 - 109°C (sieden)	6,35	13,7

Tabelle 5 Abhängigkeit des NO₂/NO-Verhältnisses über die gesamte Auflösung von der Lösetemperatur

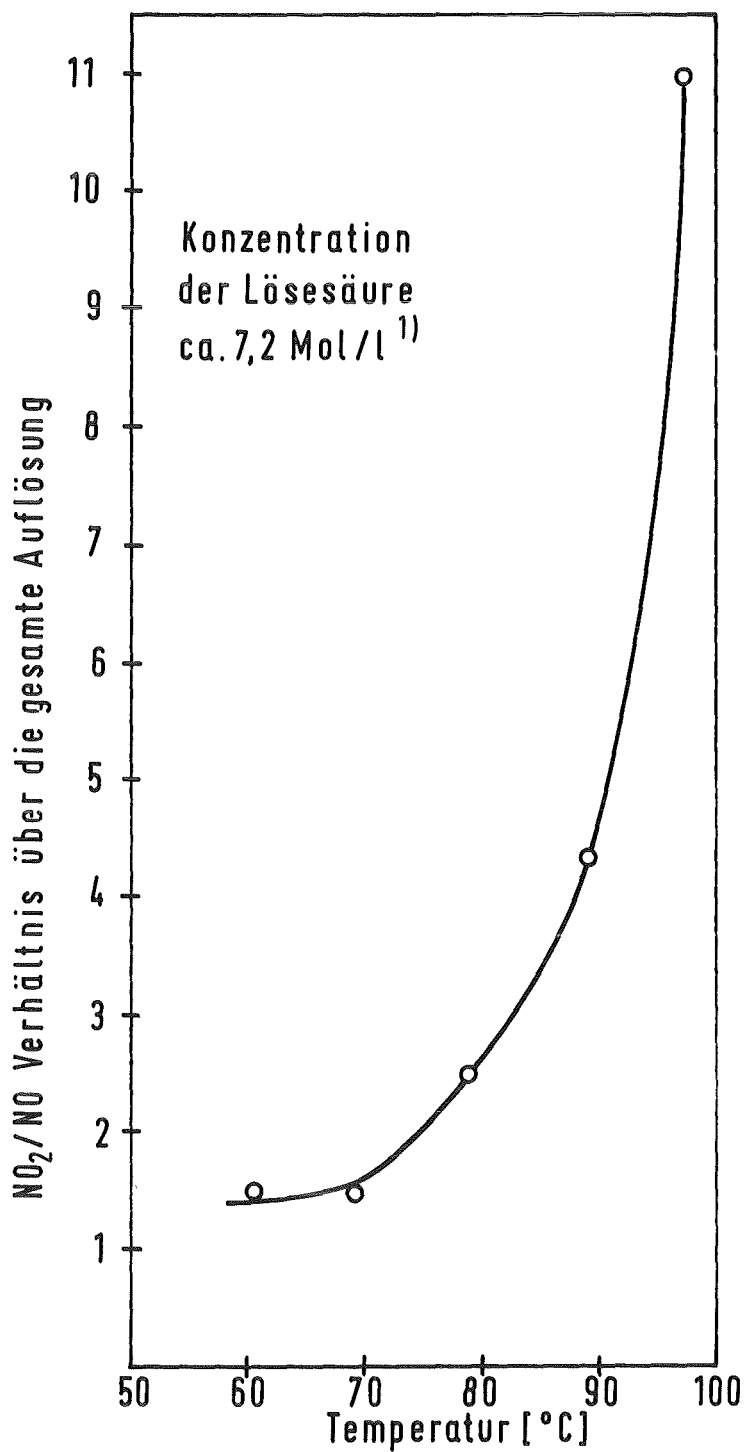


Abb.13 Abhängigkeit des NO₂/NO-Verhältnisses über die gesamte Auflösung gemittelt von der Temperatur

Bemerkung:

1) Die genauen Werte für die Konzentration der Lösesäure zu Reaktionsbeginn sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Bei einer Temperaturerhöhung von 60 auf 97,5°C steigt das NO₂/NO-Verhältnis von 1,4 auf 11. Hieraus folgt, daß mit zunehmender Lösetemperatur der Verbrauch an Salpetersäure zur Stickoxidbildung deutlich zunimmt.

6.1.3. Abhängigkeit des NO₂/NO-Verhältnisses von der Gesamtnitratkonzentration

Wie aus Abb.14 zu erkennen ist, steigt bei einer Lösetemperatur von 90°C das NO₂/NO-Verhältnis bei einer Gesamtnitratkonzentration von 3,1 Mol/l von 0,71 auf 4,3 bei einer Gesamtnitratkonzentration von 7,2 Mol/l. Die der Abb.14 entsprechenden Werte sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Konzentration der Lösesäure bei Reaktionsbeginn [Mol/l]	Gesamtnitratkonzentration bei Reaktionsbeginn [Mol/l]	NO ₂ /NO-Verhältnis über die gesamte Auflösung
3,10	3,10	0,71
4,12	4,12	0,88
4,85	4,85	1,10
6,10	6,10	1,83
4,35	6,12	2,36
5,13	6,31	2,60
6,16	6,76	3,43
6,96	6,96	3,43
7,24	7,24	4,31

Tabelle 6 Abhängigkeit des NO₂/NO-Verhältnisses über die gesamte Auflösung von der Gesamtnitratkonzentration bei einer Lösetemperatur von 90°C.

Bestimmend für das NO₂/NO-Verhältnis im untersuchten Konzentrationsbereich ist, wie im Falle der Lösegeschwindigkeit, die

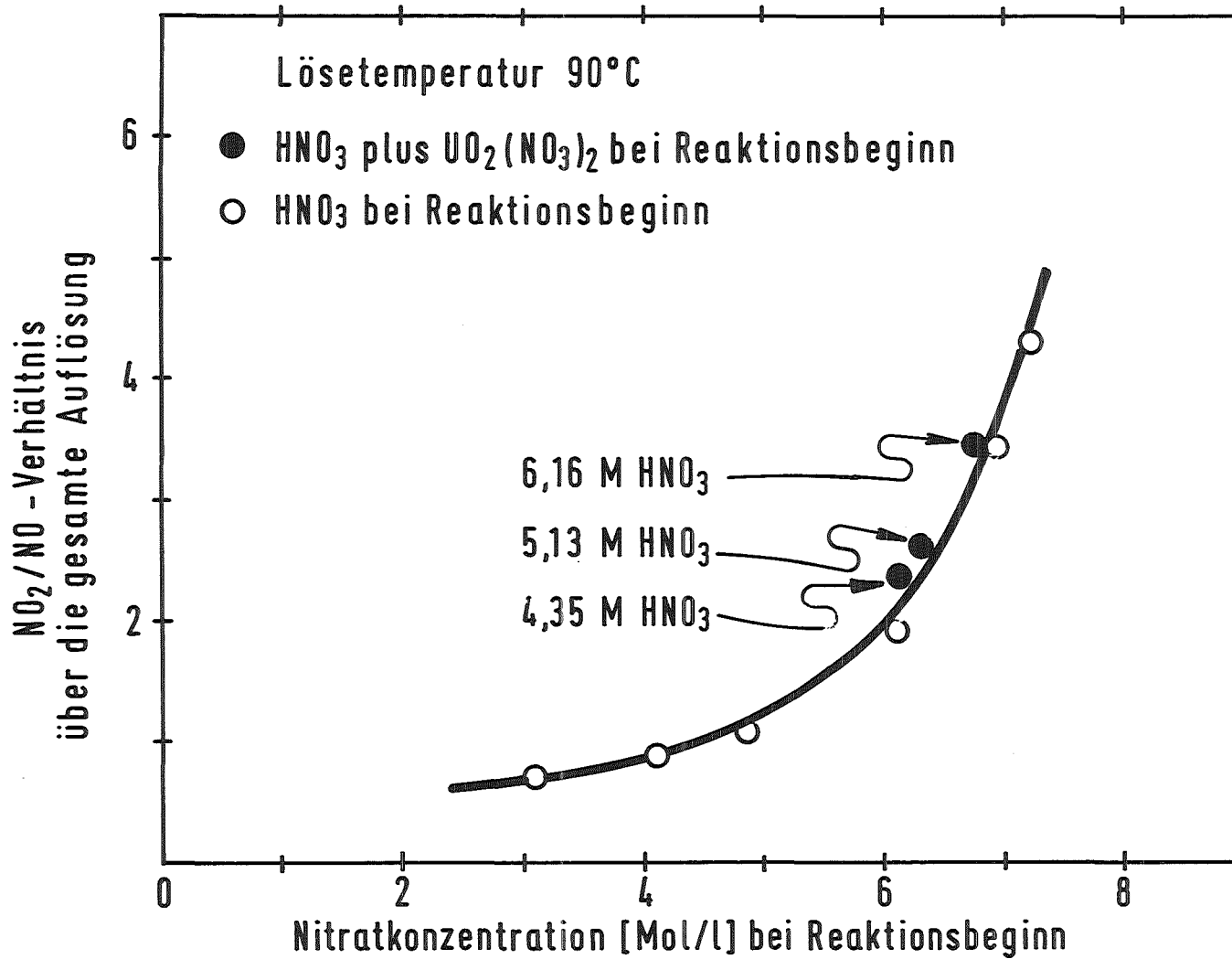


Abb. 14 Abhängigkeit des NO₂/NO-Verhältnisses über die gesamte Auflösung gemittelt von der Gesamtnitratkonzentration zu Reaktionsbeginn bei einer Lösetemperatur von 90°C.

Gesamtnitratkonzentration zu Beginn der Auflösung und nicht die Konzentration der Salpetersäure allein ¹⁾.

6.2 N₂O-Bildung

Der unter N₂O-Bildung gelöste UO₂-Anteil wird in Abhängigkeit von der Temperatur und der Säurekonzentration betrachtet.

6.2.1. Abhängigkeit des unter N₂O-Bildung gelösten UO₂-Anteils von der Temperatur

In Abb.15 ist der prozentuale UO₂-Anteil, der unter N₂O-Freisetzung gelöst wird, in Abhängigkeit von der Säurekonzentration bei Beginn der Auflösung für Lösetemperaturen von 70 und 90°C dargestellt. In Tabelle 7 sind die entsprechenden Werte aufgeführt.

Lösetemperatur [°C]	Konzentration der Lösesäure bei Reaktionsbeginn [Mol/l]	unter N ₂ O-Bildung gelöster UO ₂ -Anteil [%]
76	7,20	2,06
80	6,97	2,76
90	6,96	4,06
95	6,93	4,36
110	6,75	6,35

Tabelle 7 Abhängigkeit des unter N₂O-Bildung gelösten UO₂-Anteils von der Temperatur

1) Wäre nur das Nitrat der Salpetersäure verantwortlich für das NO₂/NO-Verhältnis, so müßten die Meßpunkte mit HNO₃ plus UO₂(NO₃)₂ bei niedrigeren Geschwindigkeiten liegen.

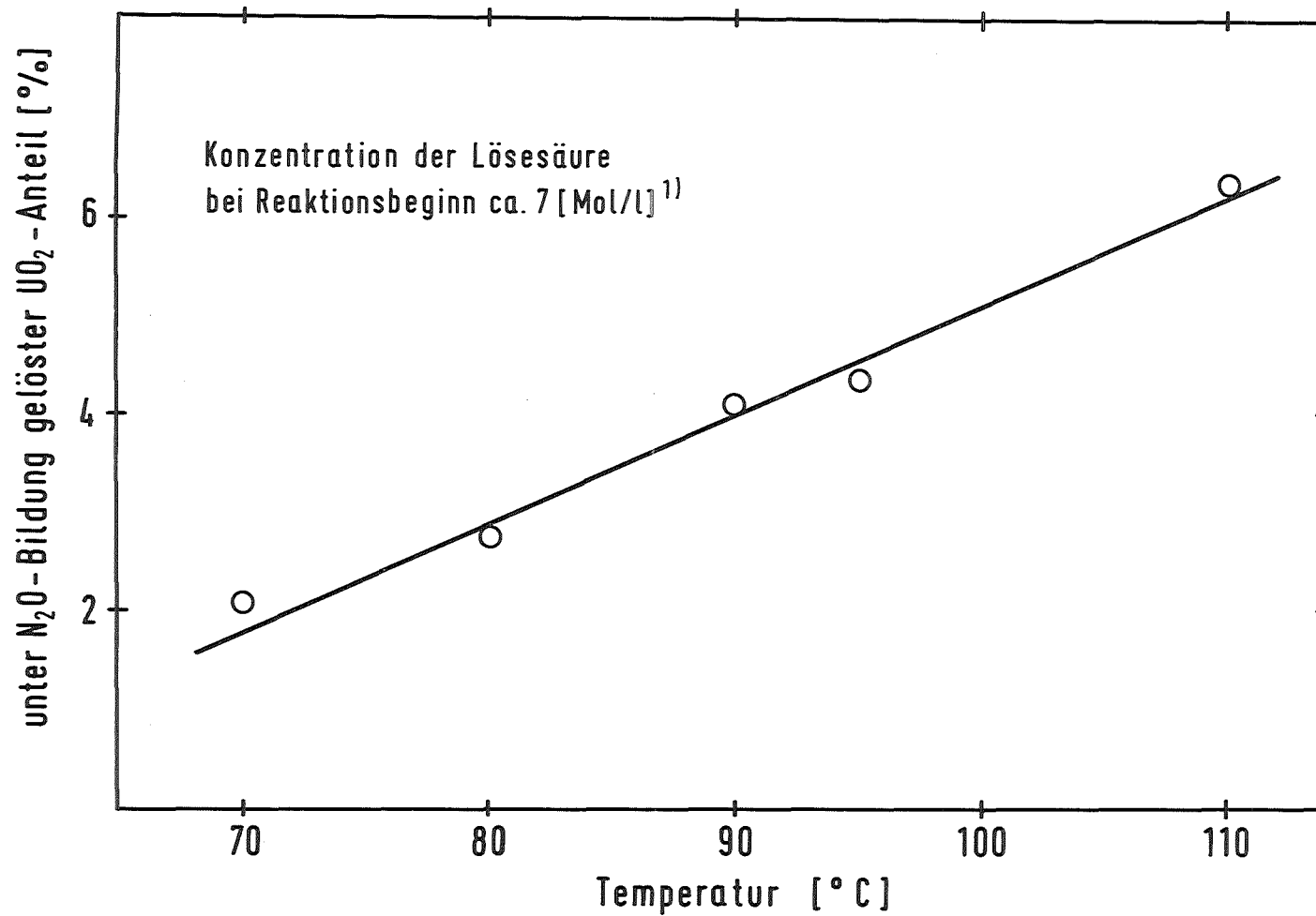


Abb.15 Abhängigkeit des unter N₂O-Bildung gelösten UO₂-Anteils von der Temperatur

Bemerkung:

1) Die genauen Werte für die Konzentration der Lösesäure zu Reaktionsbeginn sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Eine Temperaturerhöhung von 70 auf 110°C verursacht bei der Auflösung in ca. 7 M HNO₃ einen Anstieg des prozentualen Anteils an UO₂, der unter N₂O-Bildung gelöst wird, von 2,1 auf 6,4%.

6.2.2. Abhängigkeit des unter N₂O-Bildung gelösten UO₂-Anteils von der Säurekonzentration

In Abb.16 ist der UO₂-Anteil, der unter N₂O-Bildung gelöst wird, in Abhängigkeit von der Säurekonzentration bei Beginn der Auflösung für Lösetemperaturen von 70 und 90°C dargestellt. In Tabelle 8 sind die entsprechenden Werte eingetragen.

Temperatur [°C]	Nitratkonzentration HNO ₃ plus UO ₂ (NO ₃) ₂ bei Reaktionsbeginn [Mol/l]	Konzentration der Lösesäure bei Reaktionsbeginn [Mol/l]	unter N ₂ O-Bildung gelöster UO ₂ -Anteil [%]
90	4,05	4,05	Nachweisgrenze ⁴⁾
90	6,12 ¹⁾	4,35 ¹⁾	0,34
90	4,55	4,55	0,41
90	6,31 ²⁾	5,13 ²⁾	0,68
90	6,76 ³⁾	6,16 ³⁾	2,28
90	6,57	6,57	3,03
90	6,96	6,96	4,06
90	7,24	7,24	4,35
90	8,07	8,07	6,96
90	12,40	12,40	16,05 ⁵⁾
70	4,53	4,53	Nachweisgrenze ⁴⁾
70	7,20	7,20	2,06
70	7,86	7,86	3,61
70	8,24	8,24	5,23

Tabelle 8 Abhängigkeit des unter N₂O-Bildung gelösten UO₂-Anteils von der Säurekonzentration bei Lösetemperaturen von 70 und 90°C.

Bemerkungen:

- 1), 2) und 3) Bei Beginn der Auflösung enthält die Lösesäure UO₂(NO₃)₂; 4) Nachweisgrenze > 10 vpm N₂O
5) Nach dieser Auflösung war die Meßküvette des IR-Gerätes zerstört.

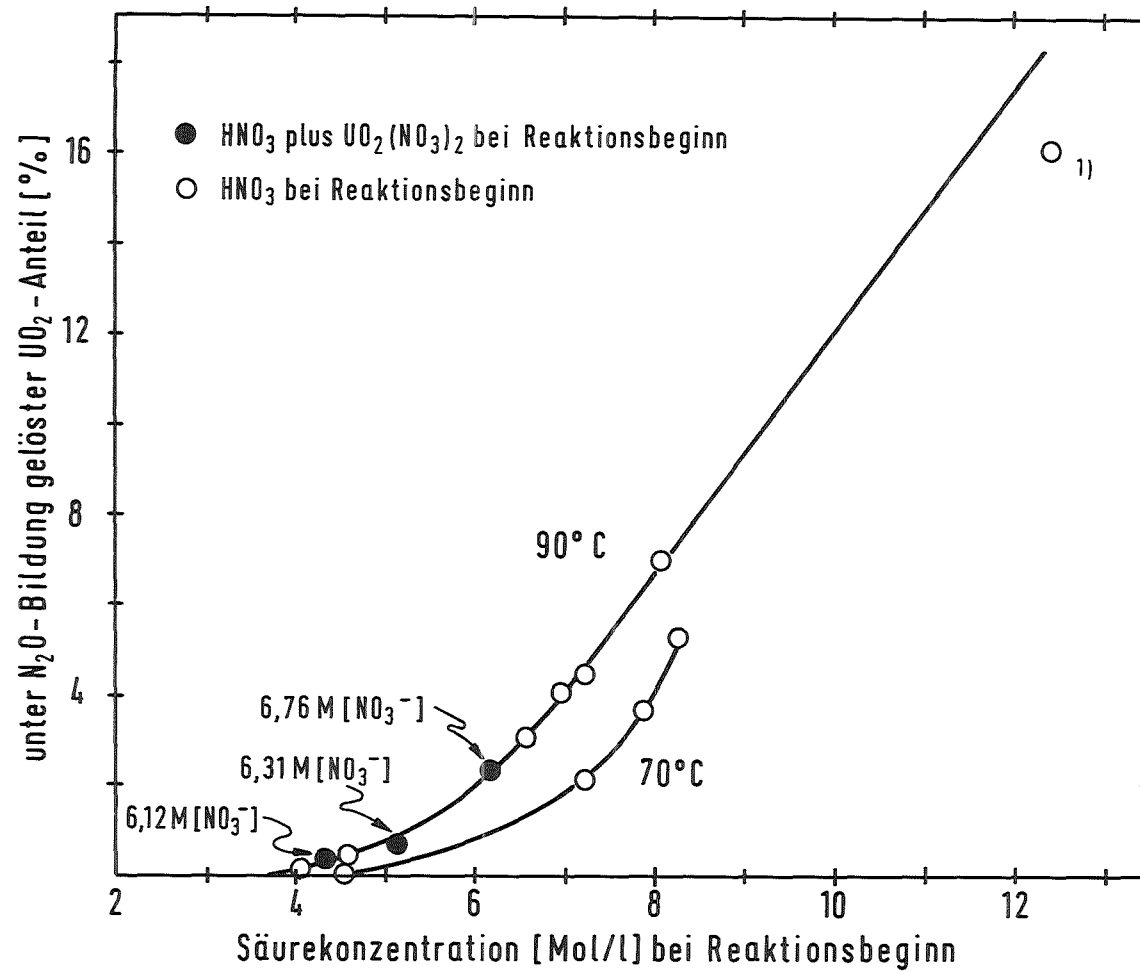


Abb. 16 Abhängigkeit des unter N₂O-Bildung gelösten UO₂-Anteils von der Säurekonzentration bei Lösetemperaturen von 70 und 90°C.

Bemerkung

1) Nach dieser Auflösung war die Meßküvette des IR-Gerätes zerstört.

Erfolgt die Auflösung bei 90°C , so erhöht sich bei einem Ansteigen der Lösemolarität von 4,1 auf 12,4 der prozentuale UO_2 -Anteil, der unter N_2O -Bildung gelöst wird, von einem Wert unterhalb der Nachweisgrenze bis 16,1%¹⁾.

Für die N_2O -Bildung bei der Auflösung ist nicht die Gesamtnitratkonzentration zu Reaktionsbeginn, sondern allein die Molarität der Salpetersäure verantwortlich²⁾.

-
- 1) Bei der Auflösung mit 12,4 M HNO_3 wurde die Meßküvette aufgrund der hohen Stickoxidfreisetzung zerstört. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß der Wert von 16,1% sogar zu tief liegt.
 - 2) Wäre die Gesamtnitratkonzentration für die N_2O -Bildung verantwortlich, so müßte der unter N_2O -Bildung gelöste UO_2 -Anteil für die Auflösungen mit HNO_3 plus $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ zu Reaktionsbeginn höher liegen.

7. Diskussion der Versuchsergebnisse

Es wird versucht, die bei der Auflösung gemessenen NO_2/NO -Verhältnisse zu interpretieren. Außerdem werden aufgrund der erhaltenen Meßergebnisse und einiger Versuche Überlegungen zum Reaktionsmechanismus der Auflösung angestellt.

7.1 Wertung der Ergebnisse zum NO_2/NO -Verhältnis

Nach Durchsicht der Literatur im Hinblick auf die Lösekinetik von verschiedenen Reduktionsmitteln wie z.B. U /41, 44, 70/, As_2O_3 /75/, Ge /74/, Cu /77, 78, 79/ und Pb /77/ in Salpetersäure bot sich keine Möglichkeit zur Erklärung der NO_2/NO -Verhältnisse, wie sie bei den vorliegenden Versuchen gemessen wurden. Insbesondere konnte die Tatsache, daß gegen Ende der Auflösung das NO_2/NO -Verhältnis ansteigt (vgl. Abb.12), mit der vorhandenen Literatur zur Kinetik nicht interpretiert werden.

7.1.1 Vergleich der Meßergebnisse mit den thermodynamischen Daten

Es wird deshalb versucht die Meßergebnisse mit den in der Literatur gefundenen thermodynamischen Daten des Systems



zu vergleichen, um dabei festzustellen, wie weit das untersuchte System vom Gleichgewichtszustand entfernt ist.

Dieses Gleichgewicht ist für Temperaturen von 20 bis 80°C bei verschiedenen Säurekonzentrationen untersucht worden /61,62, 63, 64, 65/.

Die Ergebnisse der Gleichgewichtsmessungen von 20-70°C findet man bei Tereshchenko et al. /63/.

Die Gleichgewichtskonstante K

$$K = \frac{P_{\text{NO}} \cdot P_{\text{HNO}_3}^2}{P_{\text{NO}_2}^3 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

wird üblicherweise durch das Produkt von zwei Teilkonstanten K_1 und K_2 ausgedrückt, wobei

$$K_1 = \frac{P_{\text{NO}}}{P_{\text{NO}_2}^3} \quad \text{und} \quad K_2 = \frac{P_{\text{HNO}_3}^2}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Durch Messung der Partialdrucke von NO und NO₂ im Gleichgewicht unter Berücksichtigung des Systems $2 \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ wurden von Tereshchenko et al./63/, die Konstanten K_1 , K_2 und K bei Temperaturen von 20, 30, 40, 50, 60 und 70°C und Säurekonzentrationen von 6 bis 80 Gew.% bestimmt.

Außerdem wird von Tereshchenko et al./63/ folgende empirische Gleichung angegeben, die es erlaubt, die Konstante K_1 bei verschiedenen Temperaturen und Säurekonzentrationen zu errechnen.

$$\log K_1 = 2,188 \cdot 10^7 \cdot T^{-2,58} - 4,571 \cdot 10^2 \cdot T^{-1,424} \cdot c_{\text{HNO}_3}$$

Die Temperatur T wird in K und die Konzentration der Salpetersäure c_{HNO_3} wird in Gew.% ausgedrückt. Die Gleichung ist gültig bis zu HNO₃-Konzentrationen von 62 Gew.% /63/.

Aufgrund der Versuchsanordnung bei der UO₂-Auflösung (vgl. Seite 23), die das Ziel hatte, u.a. das NO₂/NO-Verhältnis so nah wie möglich am Ort der Entstehung zu messen, kann nicht ohne weiteres erwartet werden, daß die gemessenen NO₂/NO-Verhältnisse in Übereinstimmung mit den in der Literatur vorliegenden Gleichgewichtswerten stehen.

In Abb.17 ist $K_1 = P_{\text{NO}}/P_{\text{NO}_2}^3$ in Abhängigkeit der Salpetersäurekonzentration bei 20, 40, 60, 70, 90 und 107°C (Siedepunkt von ca. 6 M HNO₃ bei Normaldruck) aufgetragen:

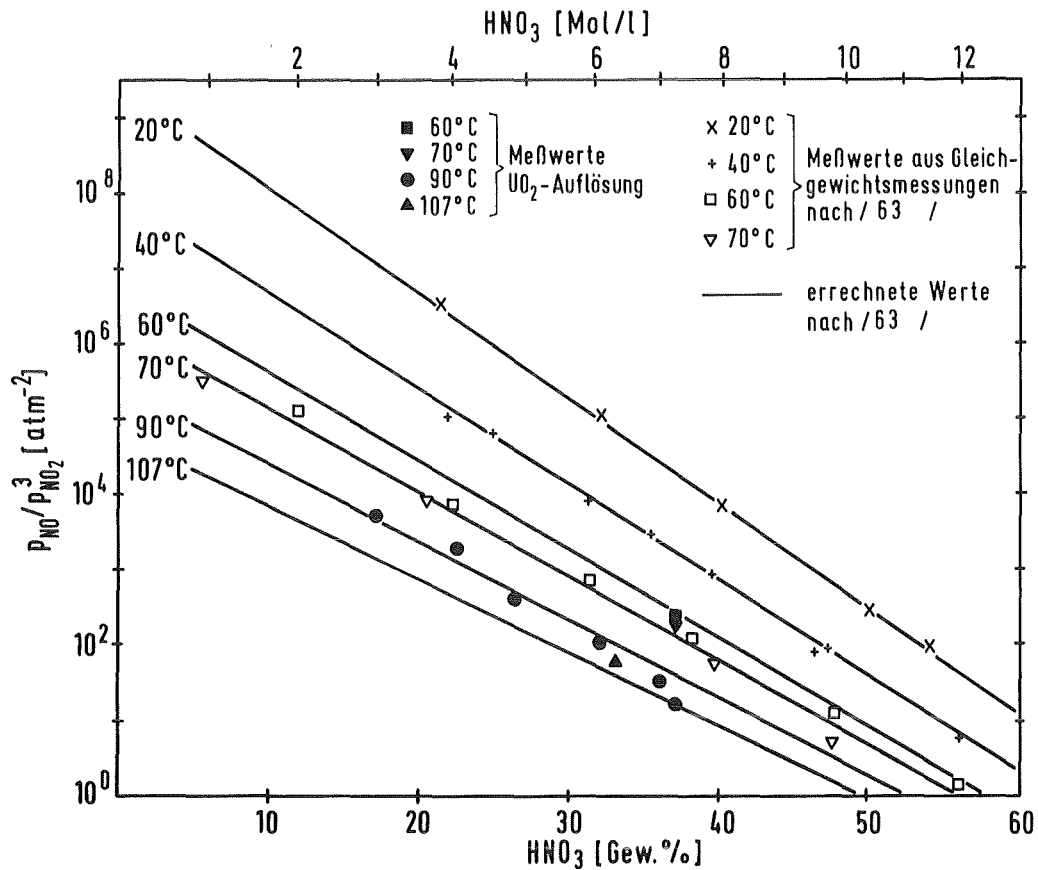


Abb.17: K_1 bzw. $\frac{P_{NO}}{P_{NO_2}^3}$ in Abhängigkeit der HNO_3 -Konzentration bei verschiedenen Temperaturen.

- Die Geraden zeigen den aus der Gleichgewichtsbeziehung nach /63/ errechneten Verlauf von K_1 in Abhängigkeit von der Säurekonzentration bei 20, 40, 60, 70, 90 und 107°C.
- Ferner sind von Tereshchenko et al./63/ experimentell ermittelte Werte, die sich aus den Meßwerten der Partialdrucke von NO und NO_2 im Gleichgewicht ergeben (Messung jeweils nach 1,5 h), in Abhängigkeit der Säurekonzentration aufgetragen.
Es besteht gute Übereinstimmung zwischen den Meßwerten nach /63/ und den empirischen Geraden /63/.

- Zusätzlich wurden in dieses Diagramm K_1 -Werte, die aus den eigenen Messungen ¹⁾ der NO- und NO₂-Partialdrucke bei 60, 70, 90 und 107°C und verschiedenen Säurekonzentrationen erhalten wurden, eingetragen (vgl. Tabelle 9).

Überraschenderweise stimmen die in Abb. 17 eingetragenen Meßwerte aus den UO₂-Auflösungen gut mit den Meßwerten aus den Gleichgewichtsmessungen nach /63/ und den errechneten Werten aus der empirischen Beziehung nach /63/ überein. Dies bedeutet, daß sich das Gleichgewicht $3 \text{ NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{ HNO}_3 + \text{NO}$ unmittelbar nach Entstehung des Reaktionsgases einstellt.

Aus Abb. 17 erkennt man, daß eine strenge Unterscheidung der experimentellen Werte nach /63/ und der eigenen Meßwerte im Bereich eines Temperaturintervalls von 10°C nicht mehr möglich ist.

1) Es sei an dieser Stelle nochmals daran erinnert, daß für die Messung der NO₂- und NO-Partialdrucke das Reaktionsgas unmittelbar über der Flüssigkeitsoberfläche mit Hilfe einer Düse in das Verdünnungsgerät gesaugt wird, wo es um etwa Faktor 40 mit Stickstoff bei Lösetemperatur verdünnt wird (vgl. Seite 27). Diese Verdünnung ist erforderlich, um das NO₂/NO-Verhältnis weitgehend am Ort der Entstehung zu erfassen. Auf eine Gleichgewichtseinstellung der Stickoxide mit der wässrigen Salpetersäure wurde kein Wert gelegt.

Zur Ermittlung von K_1 dienten die Partialdrucke, die bei der maximalen Lösegeschwindigkeit der UO₂-Auflösung gemessen wurden. Die abgelesenen Meßwerte multipliziert mit dem bekannten Verdünnungsfaktor (Stickstoff) berücksichtigen die Verdünnung durch das Rührgas Argon und den Wasserdampf nicht.

Unter der Voraussetzung, daß bei 90°C 50% des entstehenden Gases Wasserdampf ist /80/ (Partialdruck der Salpetersäure ist vernachlässigbar /80/), und dieses mit der etwa 40-fachen Menge Stickstoff verdünnt wird, braucht bei Abkühlung auf 20°C keine Volumenkorrektur für eine eventuelle Wasserdampfkondensation angebracht zu werden.

Die Entstehung von N₂O₄ kann bei den herrschenden Lösebedingungen als vernachlässigbar angesehen werden /81/ (vgl. Abb.47).

Auch die Entstehung des N₂O wird bei dieser Betrachtung vernachlässigt.

Temperatur °C	HNO ₃ -Konzentration Gew %	Partialdruck P _{NO} · 10 ² atm	Partialdruck P _{NO} · 10 ² atm	log K ₁
60	37,18	4,55	5,95	2,34
70	37,15	5,12	6,08	2,35
90	17,46	2,96	1,79	3,72
90	22,93	4,32	2,72	3,33
90	26,43	5,18	5,06	2,60
90	32,31	6,65	8,75	2,00
90	36,10	4,48	11,20	1,50
90	37,18	4,38	14,34	1,17
107	33,29	1,06	5,38	1,83

Tab.9: Bestimmung von log K₁ aus den gemessenen NO- und NO₂-Partialdrucken bei der UO₂-Auflösung

7.1.2 Auswirkungen der Verdünnung auf das NO₂/NO-Verhältnis

Für Reduktionsreaktionen der Salpetersäure gleich welcher Art kann aufgrund der beschriebenen Ergebnisse mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten K_1 das zu erwartende NO₂/NO-Verhältnis in Abhängigkeit von der Summe der Stickoxidpartialdrucke $p(\text{NO}+\text{NO}_2)$ ¹⁾, d.h. in Abhängigkeit der Verdünnung aufgetragen werden.

Beispielhaft zeigt Abb.18 für $K_1=10^2$ bzw. 10^4 atm^{-2} die Partialdrucke von NO bzw. NO₂ und das zugehörige NO₂/NO-Verhältnis in Abhängigkeit von der Summe der Partialdrucke (NO + NO₂) bzw. der Verdünnung.

Aus Abb.18 erkennt man, daß bei hohen Stickoxidkonzentrationen weit mehr NO als NO₂ vorliegt.

Mit steigender Verdünnung, d.h. mit abnehmendem $p(\text{NO} + \text{NO}_2)$ nimmt das NO₂/NO-Verhältnis stark zu und erreicht

bei Vorliegen von 1 Vol.% (NO + NO₂)

- für $K_1 = 10^2 \text{ atm}^{-2}$ einen Wert von 100 : 1
(z.B. bei 90°C und 32,2 Gew.% HNO₃)

- für $K_1 = 10^4 \text{ atm}^{-2}$ einen Wert von 2 : 1
(z.B. bei 90°C und 14,0 Gew.% HNO₃)

Aus diesem Sachverhalt ist zu erkennen, daß gegen Ende der Auflösung, d.h. bei geringen Entstehungsraten der Stickoxide bzw. hoher Verdünnung das NO₂/NO-Verhältnis ansteigen muß, und zwar umso stärker, je konzentrierter die Lösesäure ist.

Dies hat sich bei den experimentellen Ergebnissen, der Abhängigkeit des NO₂/NO-Verhältnisses vom Umsatz (vgl. Abb.12) auch bestätigt.

1) Unter Normaldruck herrscht

- keine Verdünnung, wenn $p(\text{NO} + \text{NO}_2) = 100 \cdot 10^{-2} \text{ atm}$
- eine 100fache Verdünnung, wenn $p(\text{NO} + \text{NO}_2) = 1 \cdot 10^{-2} \text{ atm}$

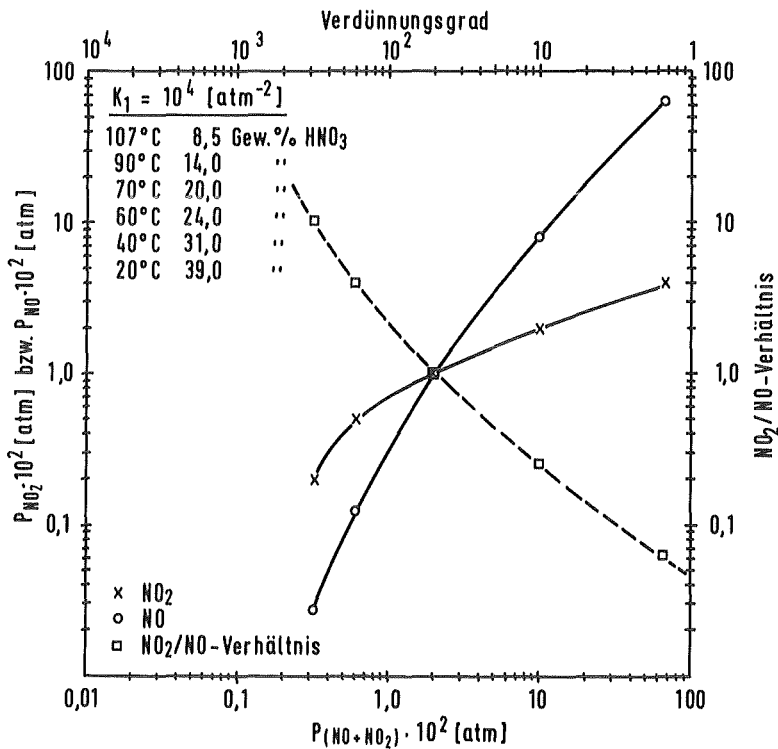
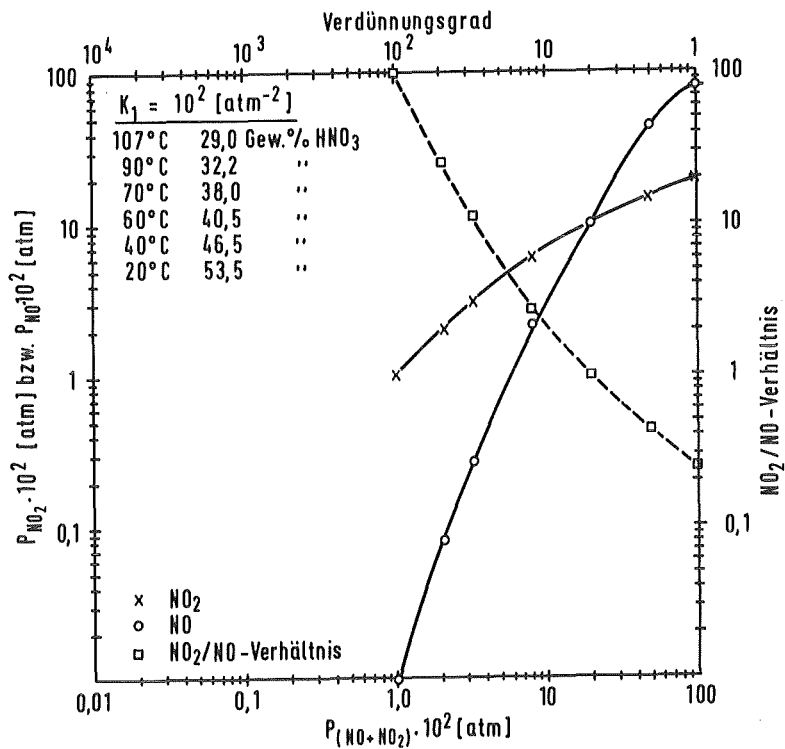
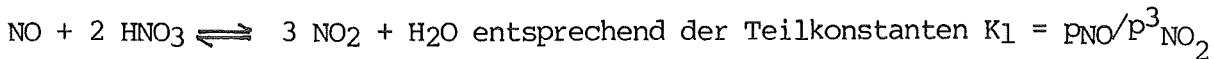


Abb.18: Partialdrucke von NO₂ bzw. NO und das dazugehörige NO₂/NO-Verhältnis in Abhängigkeit von der Summe der Partialdrucke $p(\text{NO} + \text{NO}_2)$ bzw. der Verdünnung für $K_1 = 10^2$ bzw. 10^4 atm^{-2} bei Normaldruck. (Die zu K_1 gehörenden Temperatur- und Konzentrationswerte sind Abb.17 entnommen).

7.1.3 Das NO₂/NO-Verhältnis bei Oxidationsreaktionen der Salpetersäure

Aufgrund der eigenen Versuchsergebnisse und der Ergebnisse von Tereshchenko /63/ läßt sich zusammenfassend sagen, daß das NO₂/NO-Verhältnis bei Auflösungen in Salpetersäure unabhängig ist von dem Stoff, der oxidiert wird, und nur bestimmt wird von der HNO₃-Konzentration, der Lösetemperatur und dem Partialdruck der Stickoxide bzw. ihrer Verdünnung.

Es erfolgt eine Verschiebung des Gleichgewichts



- bei Erhöhung der HNO₃-Konzentration in Richtung NO₂ (vgl. Abb.17)
- bei Erhöhung der Temperatur in Richtung NO₂ (vgl. Abb.17)
- bei Erniedrigung der Stickoxidpartialdrucke bzw. der Verdünnung in Richtung NO₂ (vgl. Abb.18).

In diese Vorstellungen passen auch die Anweisungen der präparativen Chemie zur Darstellung von NO durch Oxidation von Cu bzw. Pb mit HNO₃ /77, 78, 79/. Man erkennt, daß für die NO-Darstellung stoffspezifisch wohl nur die Tatsache einer hinreichend hohen Lösegeschwindigkeit bei hinreichend tiefen Temperaturen und Säurekonzentrationen ist.

7.1.4 Auswirkungen von Sauerstoff auf das NO₂/NO-Verhältnis

Wenn es darum geht bei der Auflösung die Stickoxide weitgehend in Salpetersäure umzuwandeln, so ist es erforderlich Sauerstoff zur Oxidation von NO zuzugeben. Im Rahmen dieser Arbeit kann quantitativ hierzu nicht Stellung genommen werden, da alle Versuche bei Sauerstoffausschluß durchgeführt wurden.

Qualitativ lassen sich jedoch folgenden Aussagen über den Einfluß von Sauerstoff bzw. Luft auf das NO₂/NO-Verhältnis machen:

- Bei hohen NO-Konzentrationen und ausreichendem O₂-Angebot wird NO schnell zu NO₂ oxidiert, so daß die Gleichgewichtsbeziehung zur Ermittlung des NO₂/NO-Verhältnisses herangezogen werden kann.

- Gegen Ende der Auflösung wird, wie schon beschrieben, aufgrund der langsameren Löserate die Verdünnung und damit das NO_2/NO -Verhältnis erhöht bzw, die NO -Konzentrationen erniedrigt (vgl. Abb.12 und 18). Bei geringen NO -Konzentrationen erfolgt die Oxidation des NO und NO_2 sehr langsam /82/. Somit dürfte hier die Oxidation durch Sauerstoff vernachlässigbar sein.

7.2 Überlegungen zum Reaktionsmechanismus der Auflösung

Aufgrund der Komplexizität der Lösereaktion wird es schwierig sein, den Reaktionsmechanismus der Auflösung vollständig zu beschreiben.

Die erhaltenen Versuchsergebnisse erlauben jedoch einige Aussagen zum Reaktionsmechanismus. Unmittelbar nach der Auflösung stellt sich ein Gleichgewicht zwischen NO und NO_2 in Anwesenheit der wässrigen Salpetersäure ein (vgl. Seite 65). Deshalb kann das gemessene NO_2/NO -Verhältnis nicht zur Klärung des Reaktionsmechanismus herangezogen werden.

Zunächst werden die in der Literatur gefundenen Aussagen zum Reaktionsmechanismus kurz aufgezeigt.

7.2.1 Vorgeschlagene Reaktionsmechanismen in der Literatur

Nach Shabbir et al. /43, 73/ sind aufgrund thermodynamischer Berechnungen und der Potential-pH-Abhängigkeit wahrscheinlich folgende Spezies intermediär an der Reaktion beteiligt: HNO_3 , H^+ , NO_3^- , NO_2 , HNO_2 und NO . Nach Shabbir /43,73/ ist die Entstehung von N_2O und N_2 unwahrscheinlich.

Der Mechanismus für die Auflösung von UO_2 in HNO_3 kann als eine Serie von Oxidationsreaktionen des UO_2 und eine Serie von Reduktionsreaktionen der Salpetersäure angesehen werden /43,73/.

Die Auflösung von UO_2 in Salpetersäure, die mehr als 10 molar ist, führt nach Shabbir /73/ zu einer grünen Lösung von U(IV)^1 , die beim Stehen

1) Von einer Analyse dieser grünen Lösung wird nichts erwähnt.

weiter zu einer gelbgefärbten U(VI)-Lösung oxidiert wird. Aus dieser Beobachtung ziehen Shabbir et al. /73/ den Schluß, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Auflösung die Oxidation des gelösten U(IV) zu U(VI) ist.

Habashi et al. /83/ hingegen postulierten für die Auflösung von UO_2 und U_3O_8 in Säuren bei Anwesenheit eines Oxidationsmittels einen vorausgehenden Oxidationsschritt am Festkörper, der die Auflösung zu UO_2 ermöglicht.

Wang et al. /84, 85/ haben den Oxidations- und Lösemechanismus an UO_2 -Einkristallen untersucht. Die Auflösungen wurden elektrochemisch bzw. im Autoklaven bei Temperaturen von 75 bis 150°C durchgeführt. Unabhängig von der Auflöserlösung, dem pH-Wert, der Temperatur und der oxidierenden Spezies wird ein allgemeiner Lösemechanismus in Übereinstimmung mit Habashi et al. /83/ wie folgt, postuliert:

Auf der glatten UO_2 -Oberfläche entsteht in Kontakt mit oxidierenden Lösungen sehr schnell eine dünne Oxidschicht in Form von UO_{2+x} (z.B. U_4O_9 , UO_3) von einigen Å. Der Nachweis der dünnen Oxidschicht erfolgte durch Röntgenstrukturanalyse. Diese oxidierte Oberfläche löst sich anschließend unter Bildung von Uranyl- oder Komplexionen je nach Zusammensetzung des Lösungsmittels.

7.2.2 Gründe, die für eine Oxidation des Urans am Gitter bzw. an der Phasengrenzfläche sprechen

In der zum Reaktionsmechanismus zitierten Literatur /43, 73, 83, 84, 85/ bestehen verschiedene Auffassungen über den Lösemechanismus:

Der erste Vorschlag des Lösemechanismus /43, 73/ läuft darauf hinaus, daß das U^{4+} aus dem Kristall ohne Wertigkeitsänderung in Lösung geht und sich weitgehend homogen verteilt. Da U^{4+} in Salpetersäure nicht stabil ist, wird es dann in der Lösung oxidiert.

Nach der zweiten Auffassung /83, 84, 85/ wird das U^{4+} am Gitter oxidiert und geht dann als 6-wertiges Uran in Lösung.

Gegen die Auffassung von Shabbir et al. /43, 73/ spricht, daß in der grünen Lösung, die bei der Auflösung von UO_2 -Pellets in ca. 7 M HNO_3

bei Raumtemperatur in eigenen Versuchen erhalten wird, weder spektral-photometrisch noch durch Titration mit Komplexon U^{4+} nachgewiesen werden konnte.

Im folgenden werden die Gründe aufgezeigt, die in Übereinstimmung mit Habashi /83/ und Wang /84, 85/ für eine Oxidation des Urans am Gitter bzw. an der Phasengrenzfläche sprechen:

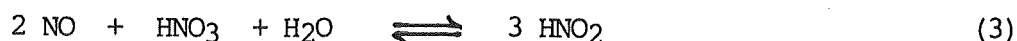
- Die Lösegeschwindigkeit nimmt mit zunehmender Rührgeschwindigkeit bis zu einem Grenzwert ab (vgl. Seite 38). Ebenso nimmt die Löserate beim Sieden einmal durch starke Konvektion zum anderen aufgrund der Desorption des Lösekatalysators durch Wasserdampf ab. Dies bedeutet, daß wie schon gesagt, ein Autokatalysator vorliegen muß, der die Oxidation des U^{4+} am Gitter bzw. an der Phasengrenzfläche bewirkt.

Für das Vorliegen eines Autokatalysators in Form von HNO_2 bzw. eines mit ihr im Gleichgewicht stehenden Stoffes spricht, daß durch Zugabe von $NaNO_2$ die Lösegeschwindigkeit erhöht wird /43/ (vgl. Seite 39).

Für das Vorliegen eines Katalysators spricht die Induktionsperiode ¹⁾, die bei der Auflösung des UO_2 in HNO_3 mittels Röntgenfluoreszenzanalyse gemessen wurde. In der Praxis wird der Start der Reaktion wahrscheinlich durch Spurengehalte von HNO_2 bewirkt.

Das Vorliegen eines Autokatalysators in Form von HNO_2 bzw. eines mit ihr im Gleichgewicht stehenden Stoffes hat sich auch bei folgendem Versuch bestätigt:

1) Slade /72/ formuliert die Oxidation des U(IV)-Nitrats in HNO_3 folgendermaßen:



Die Reaktion (1) ist die relativ langsame Induktionsperiode. Mit steigender HNO_2 -Konzentration wird der Vorgang (2) die Hauptreaktion. Nach (3) entstehen für je 2 verbrauchte Mol HNO_2 drei neue Mol HNO_2 . Die Reaktion wird somit autokatalysiert.

7 molare HNO_3 wurde zur Entfernung des Luftsauerstoffes mit Helium entgast und auf ca. 80°C erwärmt. Es wurde Natriumazid hinzugefügt (0,03 m Lösung an NaN_3), um eventuell vorhandene HNO_2 zu zerstören ($\text{HN}_3 + \text{HNO}_2 \longrightarrow \text{N}_2 + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$). In diese Lösung wurde ein UO_2 -Pellet gegeben. Die Induktionsperiode betrug ca. 0,5 Stunden.

Zum Vergleich dazu wurde ein Pellet in HNO_3 gleicher Konzentration und Temperatur allerdings ohne Helium und NaN_3 gegeben. Die Auflösung setzte nach einer Induktionsperiode von 1 - 2 Minuten ein.

- UO_2 und U_3O_8 sind in verdünnter H_2SO_4 unlöslich, während sich UO_3 schnell auflöst /83, 86/. Bei Anwesenheit eines Oxidationsmittels ist es jedoch möglich beide Oxide in Schwefelsäure zu lösen /83, 87/.

Die Unlöslichkeit von UO_2 in Abwesenheit eines Oxidationsmittels hat sich auch bei folgendem Versuch mit HCl bestätigt: UO_2 -Pellets lösen sich in 8 - 10 normaler HCl selbst bei Siedetemperatur nicht, wenn durch Inertgas der Zutritt von Luft verhindert wird. Eine sehr langsame Auflösung innerhalb mehrerer Tage findet statt, wenn Luftsauerstoff zugegen ist.

- Es konnte kein U^{4+} in der grünen Auflöserlösung nachgewiesen werden (vgl. Seite 68)
- In einem eigenen Versuch wurde ein UO_2 -Pellet in 7 m HNO_3 während etwa 5 Minuten bei Raumtemperatur angelöst. Das Pellet wurde anschließend im Epoxid-Harz eingebettet und mit der Mikrosonde untersucht. An der Phasengrenzfläche zeigte sich eindeutig eine höhere Oxidationsstufe als die des 4-wertigen Urans.

Zusammenfassend läßt sich zum Reaktionsmechanismus der Auflösung sagen, daß mit allergrößter Wahrscheinlichkeit die Oxidation des U^{4+} am Gitter bzw. der Phasengrenzfläche Festkörper-Flüssigkeit stattfindet. Nicht die Salpetersäure selbst, sondern die salpetrige Säure bzw. eine mit ihr im Gleichgewicht stehenden Spezies ist weitgehend für die Oxidation des U^{4+} verantwortlich.

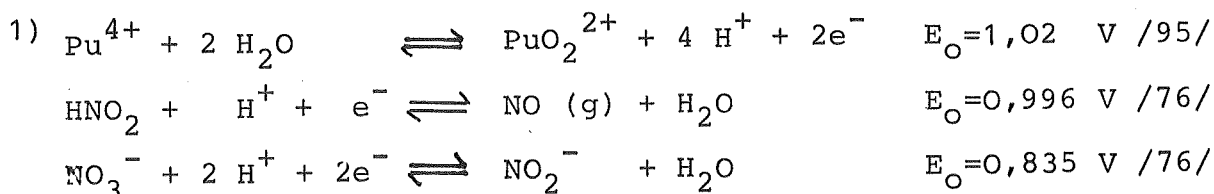
7.2.3 Vergleich der Auflösung von UO₂ und PuO₂

Die Lösegeschwindigkeit des PuO₂ ist wie im Falle des UO₂ stark beeinflusst von den Herstellungsbedingungen wie u.a. Kalzinations- bzw. Sintertemperatur /88/ und Dichte /42/. Bei der PuO₂-Auflösung muß man grundsätzlich zwischen der oxidierenden Auflösung und der nicht oxidierenden Auflösung unterscheiden.

Im Falle der oxidierenden Auflösung wird das vierwertige Plutonium in einen höheren und leichter löslichen Oxidationszustand, das Plutonylion PuO₂²⁺ überführt. Diese Oxidation kann zum Beispiel mit Ce(IV) /42, 89, 90, 91/ Ozon /42, 91/, Ag⁺, Co²⁺ oder AmO₂⁺ /92/ erfolgen.

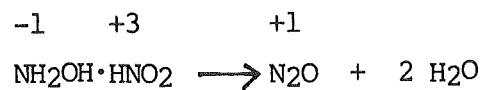
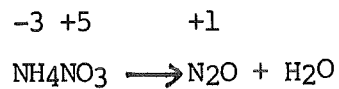
Im Falle der nicht oxidierenden Auflösung bleibt der vierwertige Zustand des Plutoniums erhalten und die Auflösung läuft über die Bildung eines löslichen Komplexes, z.B. sehr langsam über die Bildung von Nitrato-komplexen /93, 94, 88, 89, 42/ und schneller über die Bildung von Fluorkomplexen.

Offensichtlich ist die Schwerlöslichkeit von gesintertem PuO₂(CaF₂-Gitter) in HNO₃ darauf zurückzuführen, daß das Plutonium nicht als Pu⁴⁺ in Lösung geht und eine Oxidation des Pu⁴⁺ zu Pu⁶⁺ nicht stattfinden kann, da das Redoxpotential¹⁾ der HNO₃ bzw. der HNO₂ nicht ausreicht. HNO₂ wirkt sogar reduzierend auf Pu⁶⁺ (Thermodynamische Daten aus der chemischen Standardliteratur sind nur für verdünnte Systeme verfügbar und lassen sich daher nicht sicher für Berechnungen der entsprechenden technischen Systeme anwenden, da hier viel höhere Konzentrationen vorliegen).



7.2.4 Einige Gedanken zum Mechanismus der N₂O-Bildung

Man könnte sich vorstellen, daß N₂O wie bei der Bildung aus Ammoniumnitrat oder Hydroxylammoniumnitrit durch Synproportionierungen entsteht, die zu 1-wertigem Stickstoff führen /77/:



Diese beiden Möglichkeiten scheiden hier jedoch aus, da kein N₂ und NH₃ als Reaktionsgas bei der Auflösung nachgewiesen werden können (Ostwaldsche Stufenregel: alle Stufen werden durchlaufen).

Es wäre aber denkbar, daß durch die Reduktion der salpetrigen Säure durch U⁴⁺ nach folgender Gleichung hyposalpetrige Säure entsteht:



Diese hyposalpetrige Säure zerfällt in der Kälte allmählich, bei Erhitzen schnell, besonders in Gegenwart anderer Säuren, fast ausschließlich in N₂O und Wasser /77/:



Diese Reaktion ist nicht umkehrbar. N₂O ist nur formal das Anhydrid der hyposalpetrigen Säure.

1)
 $2 \text{HNO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \quad E_{\text{O}} = 0,86 \text{ V /76/}$
 $\text{U}^{4+} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{UO}_2^{2+} + 2\text{e}^- + 2 \text{H}^+ \quad E_{\text{O}} = 0,33 \text{ V /95/}$

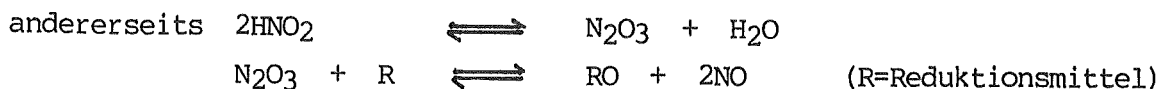
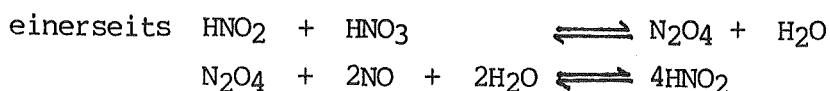
7.2.5 Deutung der Abhängigkeit der Löserate vom Quadrat der Nitratkonzentration

Sowohl bei den eigenen Versuchen (vgl. Seite 42) als auch in der Literatur /42/ wird bei der Auflösung von UO_2 in HNO_3 die Abhängigkeit der Löserate vom Quadrat der Nitratkonzentration gefunden.

Die Tatsache, daß viele chemische Reaktionen anderer "Ordnung" 1) sind, als aufgrund der Reaktionsgleichung zu erwarten wäre, spricht dafür, daß diese chemischen Reaktionen nicht direkt, sondern über mehr oder weniger instabile Zwischenstoffe oder Zwischenzustände verlaufen /97/.

Bei der Reaktion der Salpetersäure mit Reduktionsmitteln ist bekannt, daß - aufgrund der Oxidationsträgheit der Salpetersäure im Vergleich zur Oxidationswirksamkeit der salpetrigen Säure - die salpetrige Säure wahrscheinlich im gesamten Umfang für die Oxidationskinetik der Salpetersäure verantwortlich ist /74/.

Nach Abel, Schmid und Weiss /75/ kommt eine Oxidation durch Salpetersäure über nachstehenden Mechanismus zustande, der durch das Zusammenwirken zweier, von Salpetersäure ausgehender Parallelwege gekennzeichnet ist:



1) Bei heterogenen Reaktionen geht der Reaktand, der mit dem Feststoff reagiert, bestenfalls mit seiner Konzentration direkt in die Reaktionsgeschwindigkeit ein. Bei vielen Festkörper-Gas-Reaktionen geschieht dies nur mit der Quadratwurzel, wenn die Dissoziation eines zweiatomigen Gases geschwindigkeitsbestimmend ist /95/.

Demnach wird von Abel, Schmid und Weiss /75/ für die Oxidation der arsenigen Säure durch Salpetersäure



ein "vorgelagertes Gleichgewicht" postuliert. Der Mechanismus dieser Reaktion führt über Distickstofftrioxid (N_2O_3) als unmittelbares Oxidans /74/. Die Kinetik der maßgeblichen Zwischenreaktion, d.h. der Oxidation durch salpetrige Säure verläuft nach

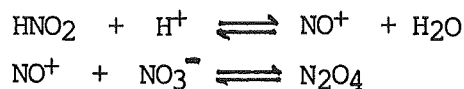
$$-\frac{d[\text{H}_3\text{AsO}_3]}{dt} = k [\text{H}_3\text{AsO}_3] [\text{HNO}_2]^2 \quad 1)$$

wobei k die Geschwindigkeitskonstante und H_3AsO_3 bzw. HNO_2 die entsprechenden Konzentrationen sind.

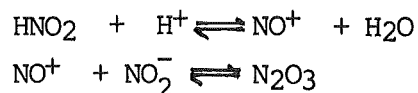
Das "vorgelagerte Gleichgewicht" kann nach /76/ in Abänderung von Abel, Schmid und Weiss /75/ auch folgendermaßen formuliert werden:

Die salpetrige Säure reagiert mit einem Proton unter Bildung des Nitrosylions NO^+ . (NO^+ liegt wahrscheinlich in seiner hydratisierten Form als H_2NO_2^+ vor). Es besteht heute allgemein die Ansicht, daß das Nitrosylion NO^+ bei allen Reaktionen der salpetrigen Säure eine zentrale Rolle spielt /98, 99/.

Aufgrund der Existenz des NO^+ - Kations in $\text{HNO}_2/\text{HNO}_3$ -Lösungen kann die Reaktion von HNO_2 mit HNO_3 durch folgende Schritte beschrieben werden /76/:



Die Reaktion von zwei HNO_2 -Molekülen verläuft nach /76/ folgendermaßen:



1) entsprechend der Bruttozwischenreaktion



In einem Mechanismus nach /75/ bzw. /76/ fände man die Erklärung für die Abhängigkeit der Löserate vom Quadrat der Nitratkonzentration d.h., daß über ein "vorgelagertes Gleichgewicht" die Konzentration einer 2-atomigen Spezies geschwindigkeitsbestimmend ist.

Folgende eigene Beobachtungen weisen darauf hin, daß bei der Auflösung von UO_2 in Salpetersäure N_2O_3 als Zwischenprodukt auftritt:

- Die Lösegeschwindigkeit ist proportional dem Quadrat der Nitratkonzentration. Dies spricht für N_2O_3 oder N_2O_4 als Zwischenprodukt.
- Während der Auflösung eines UO_2 -Pellets in ca. 7 M HNO_3 bei Raumtemperatur entstand bei eigenen Versuchen wie schon beschrieben (vgl. Seite 67) eine grüne Lösung, die in der Umgebung der Phasengrenzfläche Festkörper-Flüssigkeit besonders intensiv war und mit zunehmender Entfernung vom Pellet gelblicher wurde. Nach beendeter Auflösung trat nach einiger Zeit Gelbfärbung ein.

Es lag ursprünglich die Vermutung nahe, daß die Grünfärbung durch U^{4+} verursacht wird. Wie bereits beschrieben, konnte jedoch kein U^{4+} in der Lösung nachgewiesen werden. Beim Abkühlen dieser grünen Lösung mit Kohlendäureschnee ist an den Stellen, wo die Lösung vorher grün war, eine blaue Phase aufgetreten. Es liegt der Schluß nahe, daß die Grünfärbung eine Mischphase aus dem Gelb des $UO_2(NO_3)_2$ und dem Blau des N_2O_3 ¹⁾ ist.

Jedoch ergibt sich ein völlig anderes Bild, wenn man die Abhängigkeit der Lösegeschwindigkeit von der Aktivität und nicht von der Konzentration der Salpetersäure betrachtet.

1) Üblicherweise besteht die Meinung, daß N_2O_3 nur bei Temperaturen unterhalb von $-10^\circ C$ /97, 100% stabil ist. Die erwähnten eigenen Erfahrungen (vgl. Seite 46) und Literaturstellen /101, 102/ zeigen, daß die blaue Farbe des N_2O_3 oder einer N_2O_3/H_2O -Mischung auch bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur beobachtet werden.

In Abbildung 19 ist die Löserate in Abhängigkeit der HNO_3 -Konzentration und der HNO_3 -Aktivität ¹⁾ bei 70° aufgetragen.

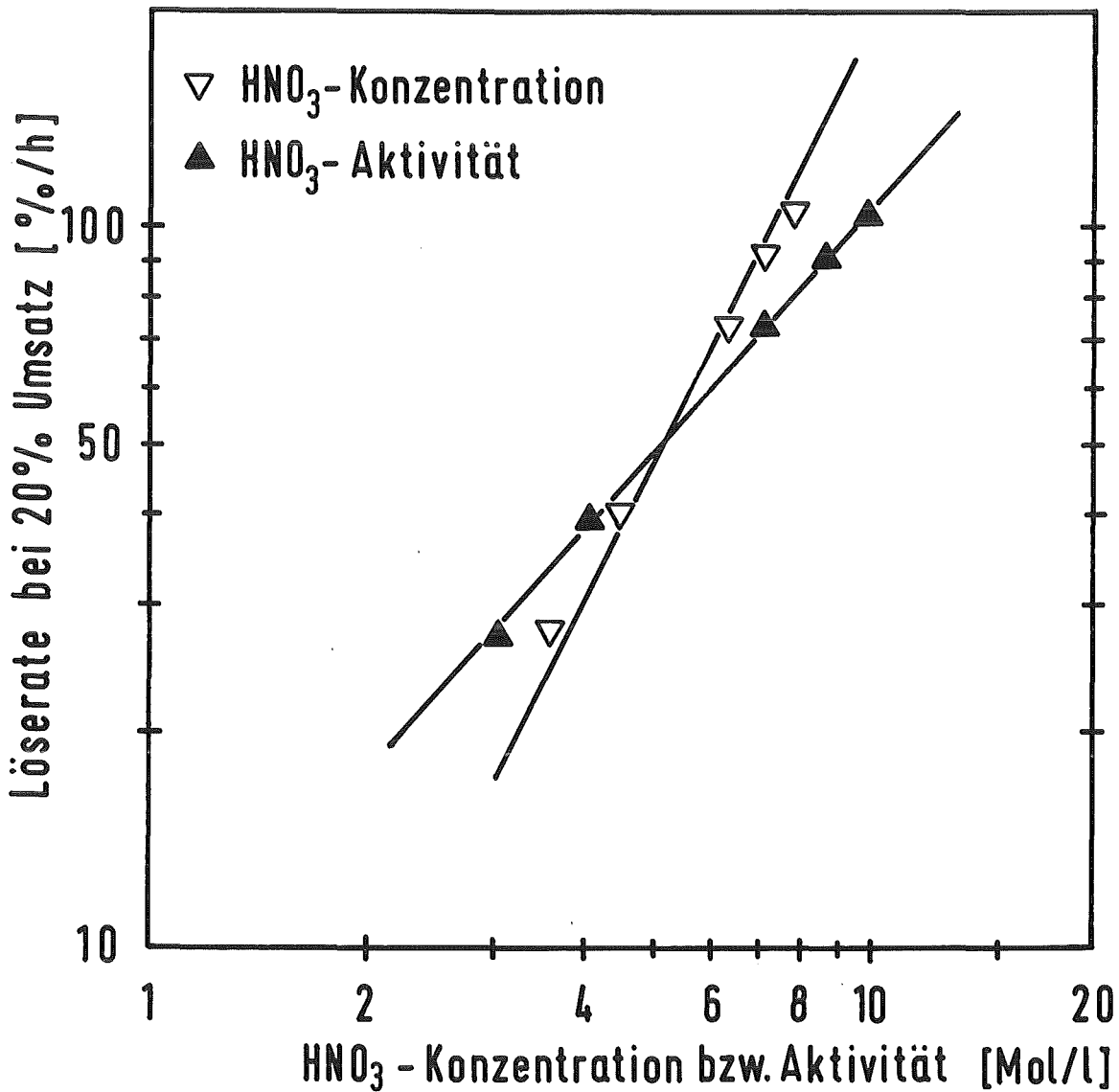
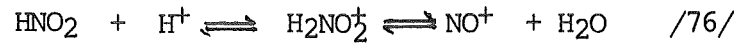


Abb.19: Abhängigkeit der Löserate von der HNO_3 -Konzentration (aus Abb.10) bzw. der HNO_3 -Aktivität bei 70°C .

Es zeigt sich, daß die Löserate direkt proportional der HNO_3 -Aktivität ist.

1) Im Bereich der untersuchten HNO_3 -Konzentration von 3 - 8 Mol/l bewegen sich die Aktivitätskoeffizienten bei 70°C von ca. 0,8 bis 1,6 /103/.

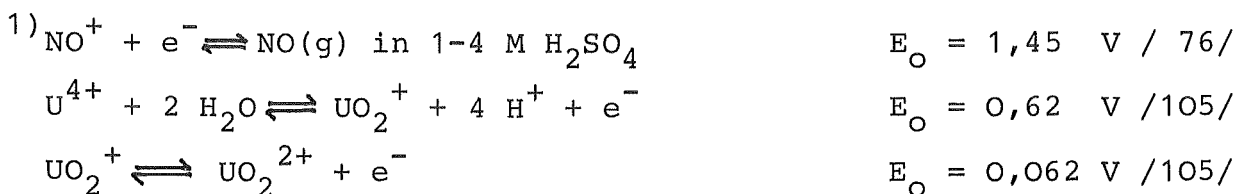
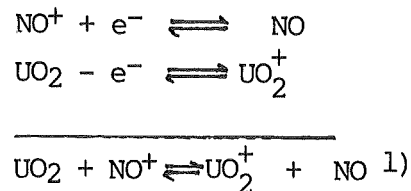
Demnach kann als unmittelbares Oxidans keine 2-atomige Stickstoffspezies wirken, sondern eine 1-atomige Stickstoffspezies, wie z.B. die protonierte salpetrige Säure bzw. das mit ihr im Gleichgewicht stehende Nitrosylion:



Dieses Gleichgewicht verschiebt sich mit zunehmender Säurekonzentration nach rechts.

Oxidations- bzw. Reduktionsreaktionen werden als Elektronenverlust bzw. als Elektronengewinn beschrieben. Im allgemeinen findet bei diesen Reaktionen nur der Übergang eines Elektrons statt. Es besteht eine geringe Wahrscheinlichkeit, daß zwei oder mehrere Elektronenübergänge gleichzeitig stattfinden /104/.

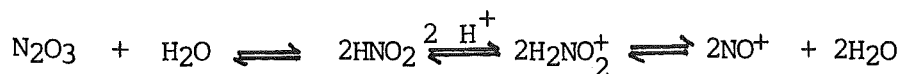
Für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Auflösung von Urandioxid in Salpetersäure wird folgender Einelektronenübergang angenommen:



Auch die gefundene Aktivierungsenergie von ca. 12 kcal/Mol (vgl. Seite 41) spricht dafür, daß ein Einelektronenübergang der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist /92/. Wenn die oxidierende Spezies zuvor an der Festkörperoberfläche adsorbiert wird, so kann die Konzentrationsabhängigkeit der Löserate die Form einer Adsorptionsisotherme annehmen, wie im Falle der Auflösung von UO_2 in nicht oxidierenden Säuren (z.B. $HClO_4$) bei Anwesenheit von Fe^{3+} /106/.

Zusammenfassend läßt sich zum Reaktionsmechanismus der Auflösung von UO_2 in HNO_3 sagen:

Die Oxidation des U^{4+} findet am Gitter bzw. der Phasengrenzfläche festflüssig zu einem höherwertigen Uran statt, das in Lösung gehen kann 1). Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß die Oxidation des UO_2 ebenso wie die von arseniger Säure /75/ über eine zweiatomige Stickstoffspezies, wie z.B. N_2O_3 oder N_2O_4 laufen kann, wenn diese Spezies aufgrund der Reaktionsbedingungen in ausreichender Form vorhanden ist. Es ist allerdings zu bedenken, daß sowohl das N_2O_3 als auch das N_2O_4 mit dem Nitrosylion im Gleichgewicht stehen:



Da es sehr unwahrscheinlich ist, daß gleichzeitig zwei oder mehrere Elektronenübergänge stattfinden /105/, ist es wahrscheinlich, daß das UO_2 zunächst am Gitter zum 5-wertigen Uran oxidiert wird und dann am Gitter oder in Lösung durch NO^+ in das 6-wertige UO_2^{++} überführt wird.

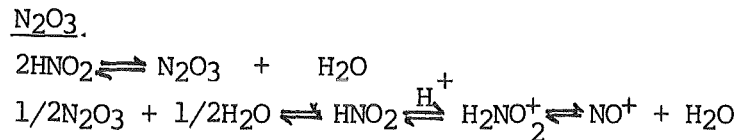
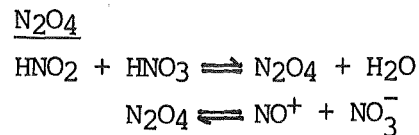
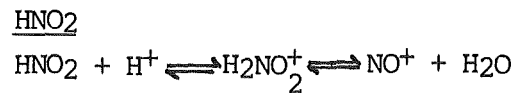
1) Dies steht in Übereinstimmung mit einem eigenen Versuch (vgl. Seite 69) und mit Wang /84,85/, nach dem die Auflösung des UO_2 erst nach der Oxidation am Gitter zu einem höherwertigen leichter löslichen Oxid UO_{2+x} stattfinden kann.

Aufgrund der vorangegangenen Überlegungen ist folgender Reaktionsablauf denkbar:

1. Diffusion der NO_3^- -Spezies zur UO_2 -Oberfläche
2. Langsame Induktionsperiode ¹⁾ durch Oxidation am Gitter mit NO_3^- unter Bildung von HNO_2 .



3. Bildung des Oxidans in Form von salpetriger Säure bzw. einer mit ihr im Gleichgewicht stehenden Spezies:



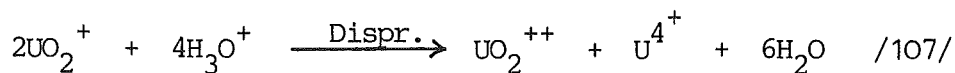
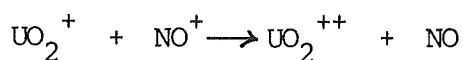
In allen Fällen besteht die Möglichkeit zur Bildung des Nitrosyliums NO^+ .

4. Adsorption der oxidierenden Spezies an der UO_2 -Oberfläche
5. Hauptreaktion bei Übergang eines Elektrons:



Diese Reaktion findet am Gitter statt.

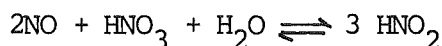
1) Der verzögerte Reaktionsbeginn kann auch folgendermaßen erklärt werden: In HNO_3 sind immer ganz geringe Mengen an HNO_2 . Diese salpetrige Säure bzw. das Nitrosylium kann entsprechend der Hauptreaktion mit UO_2 Stickstoffmonoxid bilden. NO reagiert dann wieder mit HNO_3 zu HNO_2 . Die Induktionsperiode ist beendet, wenn sich genügend salpetrige Säure gebildet hat.



Diese Reaktionen finden am Gitter bzw. an der Phasengrenzfläche oder in Lösung statt. Es ist nicht sehr wahrscheinlich, daß die Disproportionierung des UO_2^+ erfolgt, da kein U^{4+} in der Auflöserlösung gefunden wird.

6. Desorption des Reaktionsproduktes

7. Die Auflösung wird durch die Reaktion des bei der Hauptreaktion entstandenen NO mit der Salpetersäure unter Bildung von HNO_2 autokatalysiert (vgl. Seite 68 Fußnote):



Ein ähnlicher Reaktionsablauf wird von Laxen /107/ bei der Oxidation von UO_2 mit Fe^{3+} aufgezeigt.

(In der Lösung liegen noch andere Stickstoff-Spezies als die hier aufgezeigten vor. Diese können zu Parallelreaktionen führen, wie z.B. zur Bildung von N_2O eventuell über die hyposalpetrige Säure (vgl. Seite 71). Die Gleichgewichte und Reaktionsraten sind nur unvollständig bekannt, so daß es nicht möglich ist, einen Mechanismus für Nebenreaktionen quantitativ zu formulieren.)

Wenn die Hauptreaktion, wie schon aufgezeigt, über die salpetrige Säure bzw. das Nitrlylion als Autokatalysator läuft, so kann NO_2 als unmittelbares Reaktionsprodukt ausgeschlossen werden. Demnach sind die gasförmigen Reaktionsprodukte bei der Auflösung von UO_2 in Salpetersäure NO und N_2O . Die gemessenen NO_2 -Gehalte sind nur dank der schnellen Einstellung des Gleichgewichtes $2 \text{HNO}_3 + \text{NO} \rightleftharpoons 3 \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ vorhanden.

8. Überlegungen zum Löseschritt bei der Wiederaufarbeitung aufgrund der Ergebnisse

Aus den Versuchsergebnissen lassen sich für die Auflösung folgende praktische Schlußfolgerungen ziehen:

Eine starke Umwälzung der Brennstofflösung im Auflöser trägt nicht zur Verbesserung der Löserate bei.

Die maximale Löserate ergibt sich bei einer Temperatur von 90–95°C, also von etwa 10–15°C unterhalb des Siedepunktes von 7 M HNO₃.

Beim Auflösen unterhalb des Siedepunktes wird weniger NO₂ gebildet, d.h. die eingesetzte Salpetersäure wird besser ausgenutzt. Außerdem wird der NO_x-Anteil im Auflöserabgas verringert. Dies führt zu einer Abgasvergleichmäßigung, die im Falle einer destillativen Kr-Abtrennung wichtig ist.

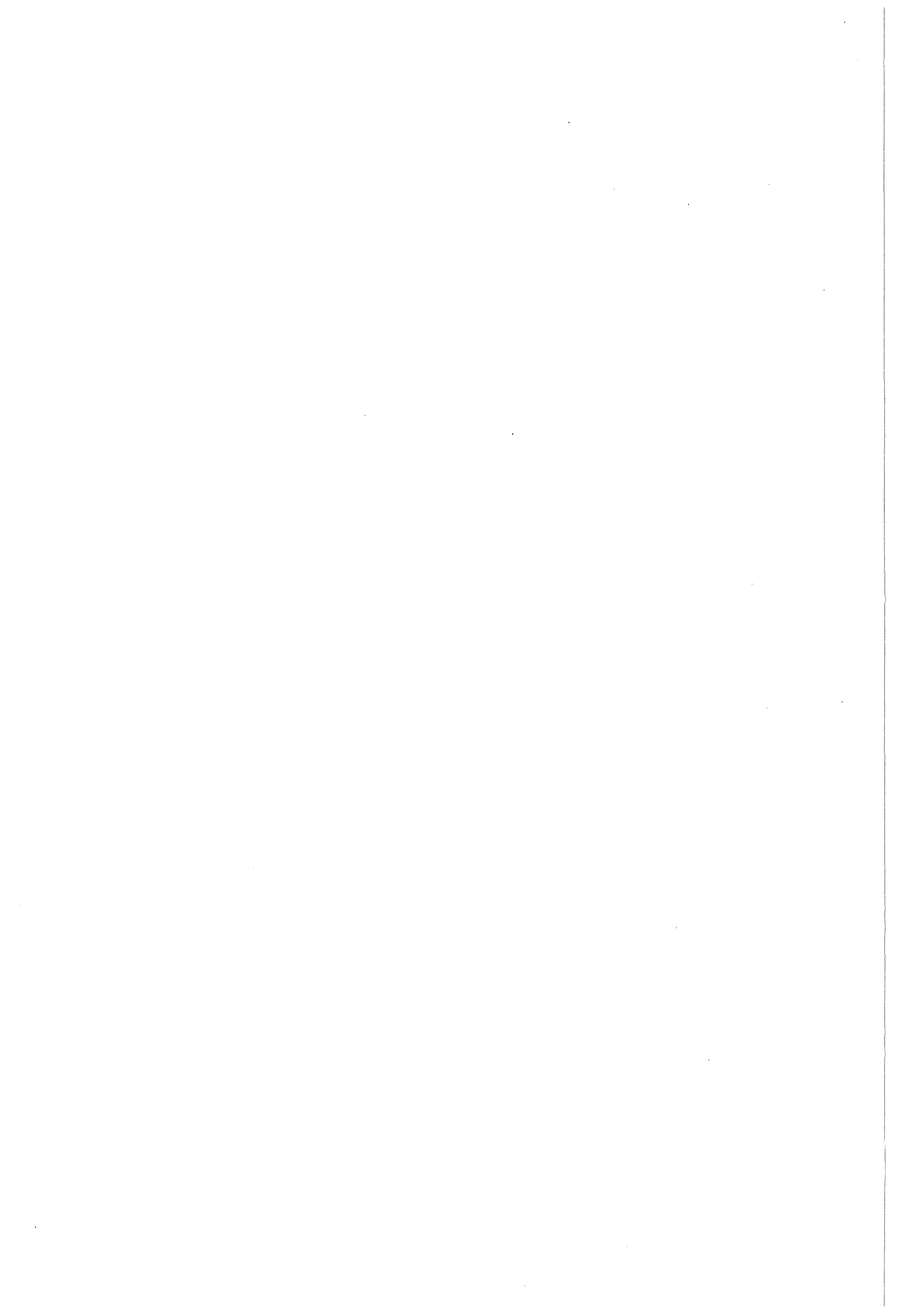
(Die Joddesorption aus der Brennstofflösung ist ohne Sieden weniger effektiv. Eine NO₂-Begasung der Brennstofflösung gegen Ende der Auflösung könnte sowohl zur Verbesserung der Jodaustreibung als auch gleichzeitig zur Verbesserung der Löserate für den Restbrennstoff beitragen.)

Der Stickoxidaustrag/t Uran kann reduziert werden durch

- Verschiebung des Gleichgewichts $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$ in Richtung NO (möglichst niedrige Lösetemperatur, möglichst niedrige Gesamtnitratkonzentration, möglichst geringe Verdünnung) und
- Absorption der Stickoxide (Oxidation von NO mit Sauerstoff, apparative Auslegung des Kondensators und der Wäscher).

Eine Auflösung bei niedriger freier Säurekonzentration (ca. 3-5 Mol/l) und möglichst geringer Temperatur ergibt den geringsten N_2O -Anteil. Dies kann für die Auflöserabgasreinigung von Bedeutung sein, wenn die für eine Krypton-Abtrennung notwendige Vorreinigung /28,29/ im wesentlichen durch eine Kühlfalle erfolgt, in der kein N_2O ausfrieren soll.

Die Auflösung nach dem Barnwell-Prinzip /108/ ergibt eine geringe N_2O -Bildung ohne die Löserate wesentlich zu verringern, da der geschnittene Brennstoff im wesentlichen in fertiger Brennstofflösung (Salpetersäure plus Uranylнитrat) gelöst wird.



A n h a n g I

Literaturübersicht zur Kinetik der Auflösung
von UO_2 in Salpetersäure

1. Einleitung (Seite 83)
2. Einfluß der HNO_3 -Konzentration auf die Lösegeschwindigkeit (Seite 84)
3. Einfluß von Nitratsalzzusätzen (ohne $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$) auf die Lösegeschwindigkeit (Seite 88)
4. Einfluß der $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ -Konzentration auf die Lösegeschwindigkeit (Seite 90)
5. Einfluß der Rührgeschwindigkeit auf die Löserate (Seite 93)
6. Autokatalytischer Einfluß von HNO_2 auf die Lösegeschwindigkeit (Seite 98)
7. Einfluß der Temperatur auf die Lösegeschwindigkeit (Seite 101)
8. Einfluß der Dichte des UO_2 auf die Lösegeschwindigkeit (Seite 105)
9. Einfluß der Oberfläche auf die Lösegeschwindigkeit (Seite 111)
10. Einfluß des O/U-Verhältnisses auf die Lösegeschwindigkeit (Seite 113)
11. Einfluß von geometrischen Faktoren des Brennstababschnittes auf die Lösegeschwindigkeit (Seite 114)
12. Einfluß des Abbrandes auf die Lösegeschwindigkeit (Seite 117)
13. Einfluß der F^- -Konzentration auf die Lösegeschwindigkeit (Seite 123)
14. Zusammenfassung (Seite 124)

1. Einleitung

Von den oxidischen Brennstoffen UO_2 , PuO_2 und ThO_2 löst sich das UO_2 am leichtesten in Salpetersäure.

Im folgenden wird die Auflösung von UO_2 in Salpetersäure bzw. in Salpetersäure unter Zusatz von Nitraten betrachtet. Hierbei muß im Zusammenhang mit der Kinetik der Auflösung von UO_2 bzw. von LWR-Brennstoff die Abhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit des UO_2 von folgenden Parametern gesehen werden.

- Säurekonzentration*
- NO_3^- -Konzentration (ohne $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$)*
- $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ -Konzentration*
- Rührgeschwindigkeit
- HNO_2 -Konzentration
- Temperatur*
- Dichte
- Oberfläche
- O/U-Verhältnis
- geometrische Faktoren (Schnittlänge, Orientierung und Schnittfläche)
- Abbrand
- F -Konzentration

Da man den Zusatz von Fluorid für den Fall von schwerlöslichem Pu-haltigem Brennstoff diskutiert, wird auch kurz der Einfluß des Fluorids auf die Löslichkeit von UO_2 erörtert.

Das o.a. Parameterfeld ist sehr umfangreich und von den jeweiligen Autoren werden immer nur einzelne Punkte behandelt.

* Zu diesen Parametern wurden eigene Versuche durchgeführt.

Es erscheint daher sinnvoll, hier eine geraffte Übersicht über die bearbeitete Literatur hinsichtlich der Lösekinetik von UO_2 -Pellets zu geben.

Allein schon wegen des Einflusses der Herstellungsbedingungen läßt sich aus der vorhandenen Literatur eine quantitative Korrelation der gefundenen Lösegeschwindigkeiten schwer herstellen. Nach /109/ findet man sogar bei Pellets aus ein und derselben HerstellungschARGE eine Streubreite in den Lösegeschwindigkeiten.

Die Untersuchungen an UO_2 -Pulvern /73, 67, 110/ werden in die Betrachtungen nicht einbezogen. Aufgrund der Definition des Ausgangsmaterials (Schüttdichte, Korngröße, Porosität, angebotene Reaktionsoberfläche) lassen sich keine klaren Aussagen treffen.

2. Einfluß der HNO_3 -Konzentration auf die Lösegeschwindigkeit

Prinzipiell führt eine Erhöhung der Säurekonzentration für einen gegebenen Pellettyp zu einer Erhöhung der Lösegeschwindigkeit /39, 40, 111/.

J.van Caneghem et.al./41/ haben abgereicherte UO_2 -Pellets vom Typ BR-3 in Salpetersäure mit Konzentrationen von 4 bis 8,5 N unter Rückflußbedingungen aufgelöst. Sie stellen fest, daß die Säurekonzentration die Lösezeit stark beeinflusst (vgl. Abb.20).

A.L. Uriate und R.H. Rainey /42/ haben bei der Auflösung von UO_2 -Pellets (\emptyset 1,06 cm, h 1,59 cm, d $10,3 \pm 0,1 \text{ g/cm}^3$, das entspricht 93,8 % der theoretischen Dichte) in siedender Salpetersäure die Reaktionsgeschwindigkeit entweder über den Gewichtsverlust der Pellets oder die Uranzunahme in der Lösung bestimmt.

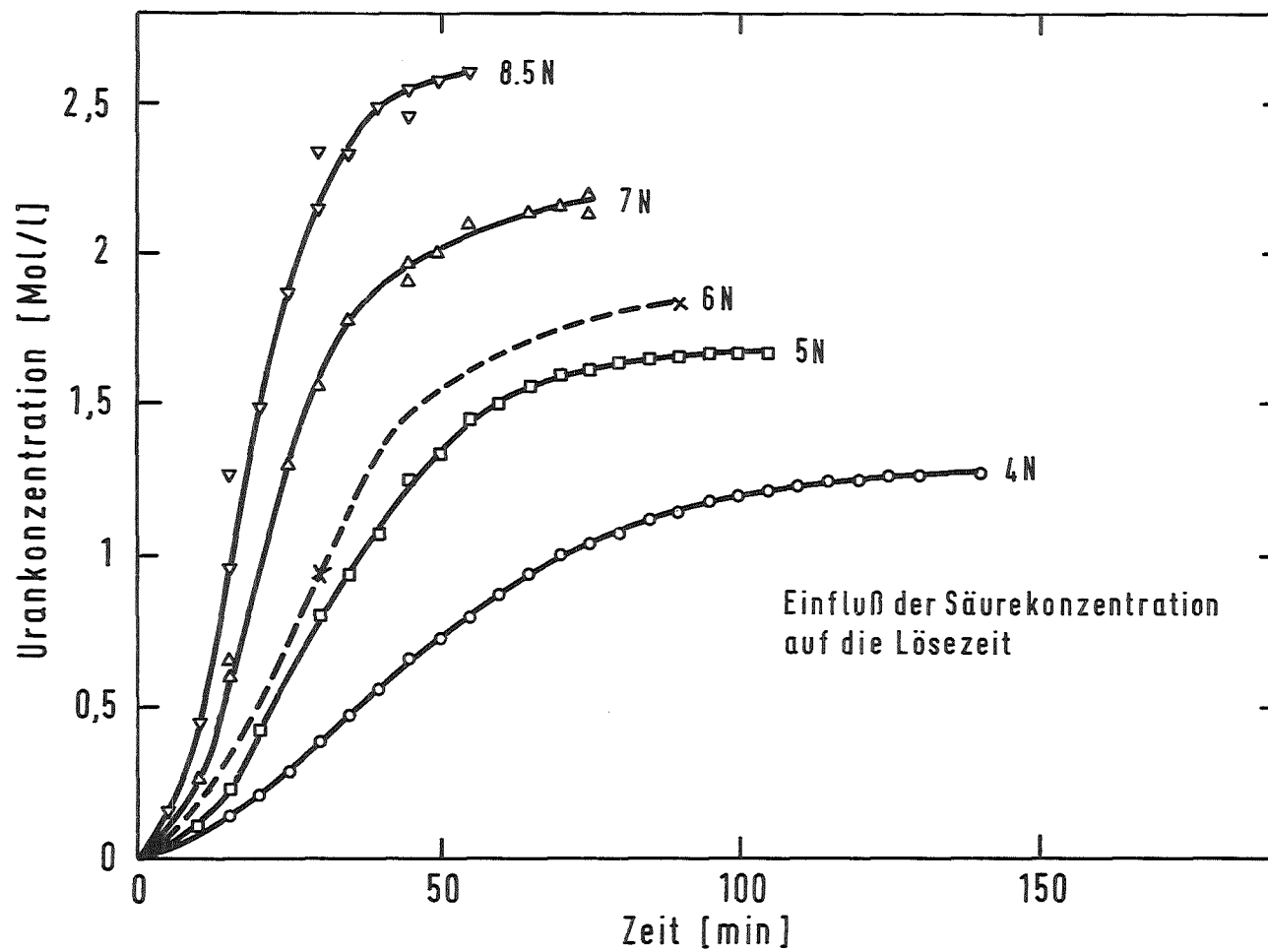


Abb. 20 Einfluß der Säurekonzentration auf die Lösezeit bei der Auflösung von UO_2 -Pellets unter Rückflußbedingungen /41/

Da die nach den beiden Methoden erhaltenen Ergebnisse sehr nahe beieinander liegen, haben die Autoren für die Mehrzahl der Messungen die chemische Methode angewandt.

Das Arbeiten bei Siedetemperatur bringt mit sich, daß die Reaktionstemperatur nicht konstant ist. Durch die Zunahme der $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ - und die Abnahme der HNO_3 -Konzentration im Verlauf der Auflösung ergibt sich eine Änderung der Siedetemperatur. A.L. Uriarte und R.H. Rainey /42/ berücksichtigen dies nicht und führen keine Korrekturen der Lösegeschwindigkeiten durch. Die Vernachlässigung kommt bei den Autoren besonders zum Tragen, wenn sie Lösegeschwindigkeiten in 2 bis 15,6 M HNO_3 bei Siedetemperatur bestimmen und miteinander vergleichen (Siedetemperatur von 2 M $\text{HNO}_3 = 101^\circ\text{C}$, Siedetemperatur von 16 M $\text{HNO}_3 = 121^\circ\text{C}$ /112/).

Da die momentane Oberfläche während der Auflösung nicht ermittelt werden kann, hat man zur Bestimmung der momentanen Lösegeschwindigkeit ($\text{mg} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$) weniger als 3 % der Pellets gelöst und die Änderung der Oberfläche während der Auflösung als vernachlässigbar angesehen /42/. +)

Abb. 21 /9/ zeigt, daß eine Erhöhung der Säuremolarität von 2 bis 15,6 einen Anstieg der momentanen Lösegeschwindigkeit von 0,9 bis 60 $\text{mg cm}^{-2} \text{min}^{-1}$ zur Folge hat. Der Anstieg der Geraden in Abb. 21 dürfte wegen der Nichtberücksichtigung der Abhängigkeit der Siedetemperatur von der HNO_3 -Konzentration zu steil sein.

+) In diesem Bereich der Auflösung dürfte der Einfluß der UO_2^{++} -Konzentration und der NO_3^- -Konzentration auf die Lösegeschwindigkeit bedingt durch das entsprechende $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ noch vernachlässigbar sein (vgl. 3. und 4. dieses Anhangs).

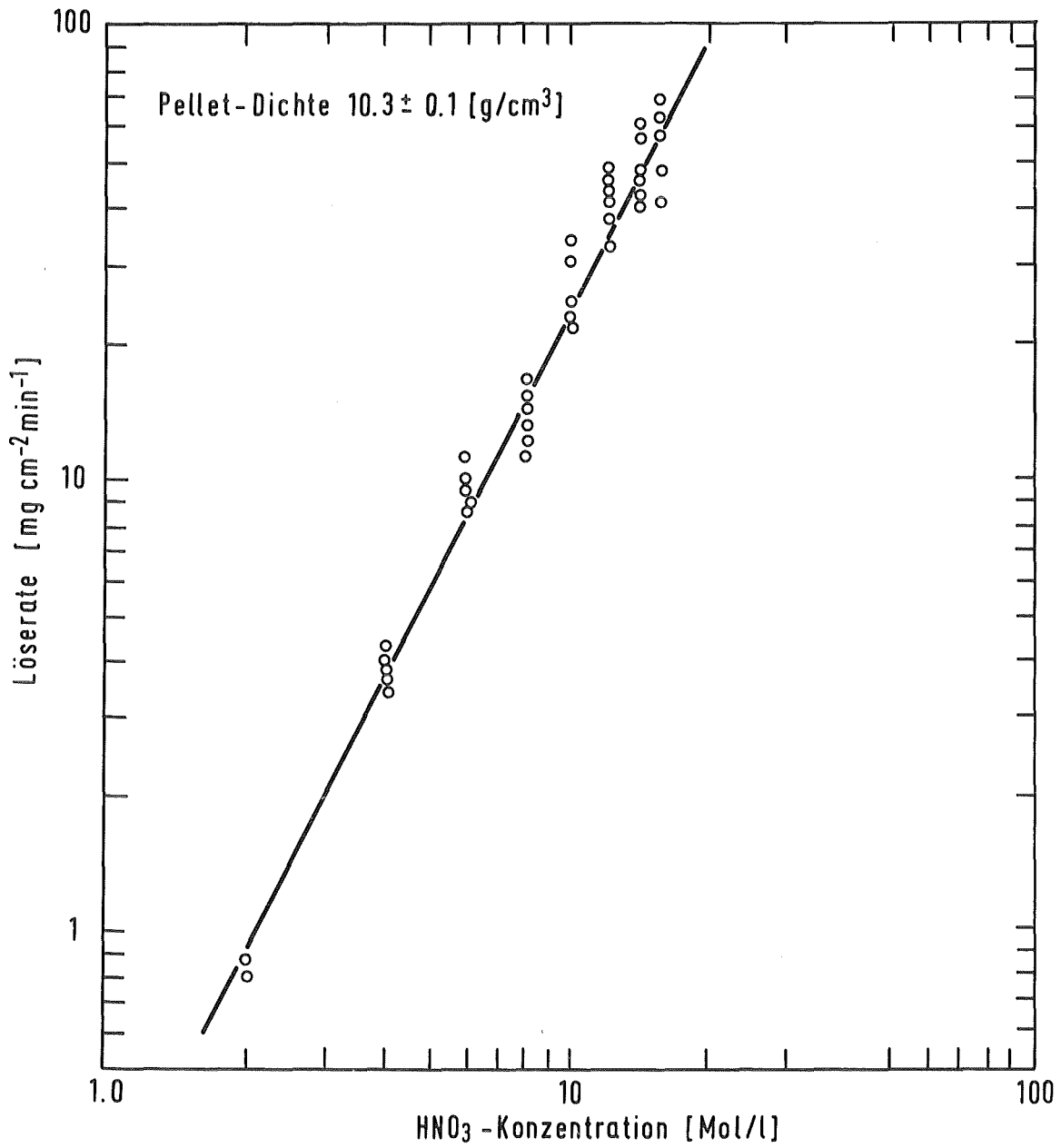


Abb. 21 Einfluß der HNO₃-Konzentration auf die Lösegeschwindigkeit von UO₂-Pellets bei Siedetemperatur /42/

3. Einfluß von Nitratsalzzusätzen (ohne $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$) auf die Lösegeschwindigkeit

An dieser Stelle wird der Einfluß des Zusatzes von einigen Nitratsalzen zur Salpetersäure auf die Lösegeschwindigkeit betrachtet. Der Zusatz von $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, der im Zusammenhang mit dieser Arbeit am wichtigsten erscheint, wird im nächsten Kapitel gesondert behandelt.

A.L. Uriarte und R.H. Rainey /42/⁺⁾ haben die Auflösung von UO_2 -Pellets in siedender 2 bis 13 M HNO_3 , die 0 bis 8 molar an Natrium-, Lithium- oder Aluminiumnitrat ist, untersucht. Dabei hat sich gezeigt, daß die Lösegeschwindigkeit dem Quadrat der gesamten Nitratkonzentration proportional ist. Der Salzanteil in diesen Lösungen beträgt bis zu 80 % der gesamten Nitratkonzentration (vgl. Abb.22). Demnach kann die Salpetersäure bis zu 80 % durch eines der genannten Nitrate ersetzt werden, ohne daß die Lösegeschwindigkeit sich hierdurch verringert.

Ebenso finden weitere Autoren /113/⁺⁾ für die Auflösung von UO_2 -Pellets mit einer theoretischen Dichte von 90 % in siedender 2 bis 4 M HNO_3 oder in Aluminium-, Lithium- oder Natriumnitratlösungen, die 10 % HNO_3 enthalten, einen Anstieg der Lösegeschwindigkeit mit dem Quadrat der Gesamtnitratkonzentration. (Auch hier wird die Tatsache, daß mit steigender Nitratkonzentration die Siedetemperatur zunimmt, nicht erwähnt.)

Auch bei R.F. Taylor et al. /39,40/ wird für den Fall der monovalenten Nitrate gezeigt, daß bei Ersatz von 90 % der Salpetersäure durch Li- oder Natriumnitrat keine merkliche

⁺⁾ Bei /41/ und /113/ handelt es sich um ORNL-Berichte. Bei (8) sind keine Autoren angegeben. Vermutlich handelt es sich hier auch um Ergebnisse von A.L. Uriarte und R.H. Rainey /42/.

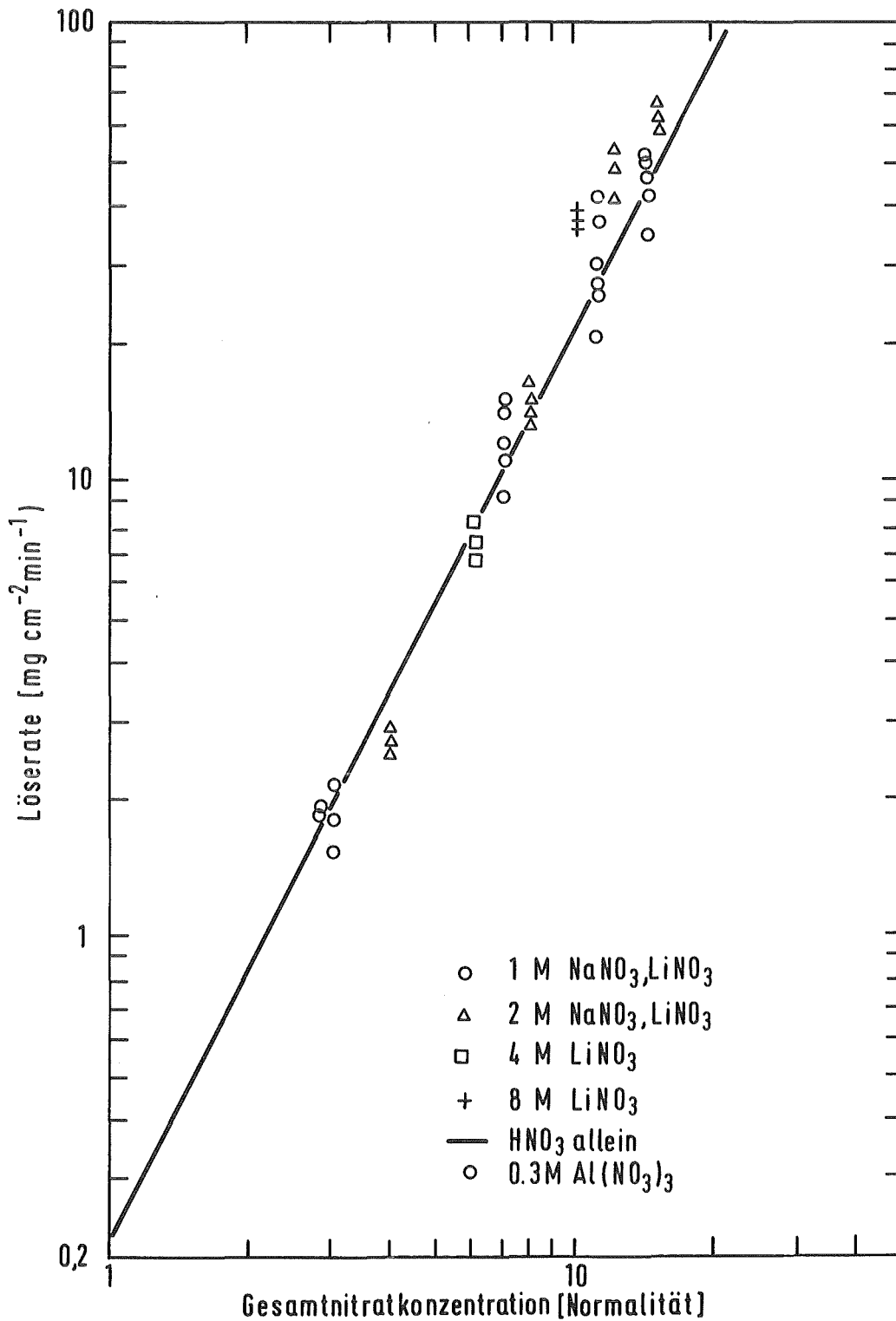


Abb. 22 Lösegeschwindigkeit von UO_2 -Pellets in Salpetersäure mit verschiedenen Nitratsalzzusätzen bei Siedetemperatur /42/

Änderung der Lösegeschwindigkeit erfolgt. Die Autoren sprechen jedoch nicht von einem Anstieg der Lösegeschwindigkeit mit dem Quadrat der Gesamtnitratkonzentration.

Bei Zusatz von $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ oder $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ in Anwesenheit von freier Säure stellen die Autoren /39,40/ eine Erhöhung der Lösegeschwindigkeit über den Wert hinaus fest, wie er von der Nitratkonzentration her alleine zu erwarten ist.

Von einer Erhöhung der Lösegeschwindigkeit durch $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ in Salpetersäure über den Wert hinaus, der von der Nitratkonzentration her alleine zu erwarten ist, wird auch bei anderen Autoren /109,114,115/ berichtet.

Eine Ausnahme bildet das Ammoniumnitrat. Es setzt die Lösegeschwindigkeit herab. Die Autoren geben keine Erklärung hierzu /39/.

Es ist bekannt, daß $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ mit Ammonium, Kalium, Rubidium, Cäsium und Thallium Komplexsalz des Typs $\text{MUO}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bildet /116,117/. Die Löslichkeit der Alkali-Doppelnitrate in konzentrierter Salpetersäure fällt schnell in der Reihenfolge K , NH_4^+ , Rb und Cs . Komplexsalze der Formel $\text{M}_2\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4$ werden mit Kalium- und Ammonium-Kationen erhalten. Es wäre demnach denkbar, daß eine Komplexbildung die hemmende Wirkung des Ammoniumnitrates verursacht.

4. Einfluß der $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ -Konzentration auf die Lösegeschwindigkeit

Während über den Einfluß der Nitratsalzzusätze wie Li- und Na-Nitrat zur Salpetersäure auf die Lösegeschwindigkeit des UO_2 weitgehend Übereinstimmung herrscht, ist man in Bezug auf die Wirkung des $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ nicht ganz einer Meinung.

C.D. Watson /38/ und M. Auchapt, P. Auchapt /36/ ⁺) haben die momentane Lösegeschwindigkeit von UO_2 -Pellets in HNO_3 - $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen bestimmt. Sie stellen fest, daß die Lösegeschwindigkeit der gesamten Nitratkonzentration im Bereich von 7 bis 15 M direkt proportional ist. Dies entspricht $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ -Konzentrationen von 0-2 M und HNO_3 -Konzentrationen von 5 bis 11 M. Es ist also wie im Falle des Li- und Na-Nitrats das gesamte Nitrat des $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ geschwindigkeitsbestimmend. Unter den gegebenen Bedingungen variiert die momentane Lösegeschwindigkeit von 30 bis 240 $\text{mg}\cdot\text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Auch R.F. Taylor et al. /39,40/ berichten von der direkten Proportionalität der Lösegeschwindigkeit bei der Auflösung von UO_2 in HNO_3 - $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen zur gesamten Nitratkonzentration.

Sie machen allerdings die Einschränkung, daß bestimmte Temperatur- und Konzentrationsverhältnisse ($\text{HNO}_3/\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$) eingehalten werden müssen.

Der beschleunigende Effekt des $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ zeigt sich z.B. deutlich, wenn man anstatt in 6 M HNO_3 in einem Gemisch aus 3 M HNO_3 und $3/2$ M $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ auflöst.

Bei niedrigen Temperaturen unterhalb von 50°C ist die Lösegeschwindigkeit in uranhaltigen Lösungen geringer als in reiner Salpetersäure für vergleichbare Nitratkonzentrationen; bei Temperaturen oberhalb von 50°C ist sie höher als in reiner HNO_3 . Die Autoren haben bei Temperaturen unterhalb von 50°C die Bildung einer gelben Schicht auf den Pellets, die vermutlich aus $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ besteht, beobachtet. Diese wird bei höheren Temperaturen zunehmend dunkler.

⁺) Wahrscheinlich sind die Werte bei /36/ von /38/ übernommen.

R.F. Taylor et al /39,40/ schreiben außer den NO_3^- des $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ auch den UO_2^{++} -Ion eine leicht beschleunigende Wirkung auf die Auflösung zu. Sie haben gezeigt, daß ein Zusatz von Uranylazetat zur Salpetersäure trotz der hemmenden Wirkung des Azetats auf Grund seiner Puffereigenschaften die Lösegeschwindigkeit leicht erhöht, während der Zusatz von Natriumazetat die Lösegeschwindigkeit erniedrigt.

Im Gegensatz zu den oben zitierten Autoren /38,36, 39,40/ finden die Autoren der ORNL-Berichte /42,113/ bei Zusatz von $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ zu Salpetersäure eine Herabsetzung der Lösegeschwindigkeit gegenüber der Lösegeschwindigkeit in reiner Salpetersäure bei vergleichbarer Nitratkonzentration.

Nach ihnen nimmt die Lösegeschwindigkeit von UO_2 -Pellets in HNO_3 - $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen nicht wie im Fall von HNO_3 - LiNO_3 oder HNO_3 - NaNO_3 mit dem Quadrat der gesamten Nitratkonzentration, sondern mit der Summe aus dem Quadrat der Nitratkonzentration der HNO_3 und der Hälfte der Nitratkonzentration, die sich aus dem Uranylнитrat ergibt, zu.

Die beiden Meinungen über den Einfluß der Uranylнитratkonzentration auf die Lösegeschwindigkeit seien hier noch einmal zusammengefaßt:

Watson /38/ und Auchapt /17/ beschreiben eine lineare, während Taylor et al /39, 40/ von einer quadratischen Abhängigkeit der Lösegeschwindigkeit von der gesamten Nitratkonzentration sowohl bei Zusatz von LiNO_3 und NaNO_3 als auch bei Zusatz von Uranylнитrat zur Salpetersäure berichten. Dem UO_2^{++} wird ein leicht beschleunigender Effekt zugeschrieben.

In den zitierten ORNL-Berichten /42,113/ wird für den Fall des Zusatzes von Li- oder Na-Nitrat eine Zunahme der Lösegeschwindigkeit mit dem Quadrat der gesamten Nitratkonzentration beschrieben, während im Falle des Zusatzes von Uranylнитrat das aus dem $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ stammende Nitrat nur zur Hälfte wirksam wird,

was zu einer Abnahme der Lösegeschwindigkeit gegenüber der Auflösung in reiner HNO_3 mit vergleichbarer Nitratkonzentration führt.

Übereinstimmend sagen alle zitierten Autoren /38,36,39,40,42 und 113/, daß 80 bis 90 % der Salpetersäure durch Li- oder NaNO_3 ersetzt werden kann, ohne daß die Lösegeschwindigkeit sich ändert.

5. Einfluß der Rührgeschwindigkeit auf die Löserate

In der Heterogenkinetik erlaubt der Röhreinfluß neben der Aktivierungsenergie eine Aussage darüber, ob eine heterogene Reaktion vorwiegend chemisch kontrolliert oder diffusionell kontrolliert ist /118/.

Beeinflußt das Rühren die Reaktionsgeschwindigkeit nicht merklich, so kann man mit einer überwiegend chemisch kontrollierten Reaktion rechnen, wie dies z.B. bei der Auflösung von BeO in Salpetersäure /119/ und der Auflösung von Al in Salzsäure /120/ der Fall ist.

Erhöht oder erniedrigt sich die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Rührgeschwindigkeit, so ist mit einer vorwiegend diffusionell kontrollierten Reaktion zu rechnen.

Bei Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Rührgeschwindigkeit nimmt die Schichtdicke an der Phasengrenzfläche ab und die Diffusion des Reaktanden und des Reaktionsproduktes kann hierdurch schneller erfolgen.

Bei der Erniedrigung der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Rührgeschwindigkeit ist die Reaktion diffusionell kontrolliert, aber sie ist gleichzeitig autokatalysiert. Durch das Rühren wird der Autokatalysator, der z.B. ein Reaktionsprodukt sein kann von der Phasengrenzfläche entfernt, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit herabgesetzt wird.

R.F. Taylor et al. /39, 40/ haben den Einfluß der Rührgeschwindigkeit auf die Löserate von gesinderten Pellets ($d = 10,04 \pm 0,003$ g/cm³, $UO_{2,004} \pm 0,003$) in Salpetersäure mit und ohne Zusatz von $UO_2(NO_3)_2$ bei verschiedenen Temperaturen untersucht.

Mit steigender Rührgeschwindigkeit bis zu etwa 600 Umdrehungen/min. nimmt die Löserate ab. Eine weitere Erhöhung der Rührgeschwindigkeit wirkt sich nicht mehr auf die Löserate aus (vgl. Abb. 8). Diese Werte sind natürlich apparatespezifisch.

Die Ergebnisse wurden in einem Lösegefäß mit einem Durchmesser von 11 cm und einer Höhe von 20 cm erhalten. Es wurden jeweils 6 Pellets in 700 ml HNO_3 aufgelöst. Ein sechssarmiger Flügelrührer wurde verwendet, auf dessen Flügel je ein Pellet in einem Käfig aufgesetzt war /39, 40/.

Dieser Einfluß des Rührens auf die Lösegeschwindigkeit bestätigt sich im Temperaturbereich zwischen 20 und 95°C und Säuremolaritäten von 3 bis 14. Das starke Rühren führt zu einer Verringerung der Lösegeschwindigkeit um etwa den Faktor 4 /39, 40/ (s. Abb. 23).

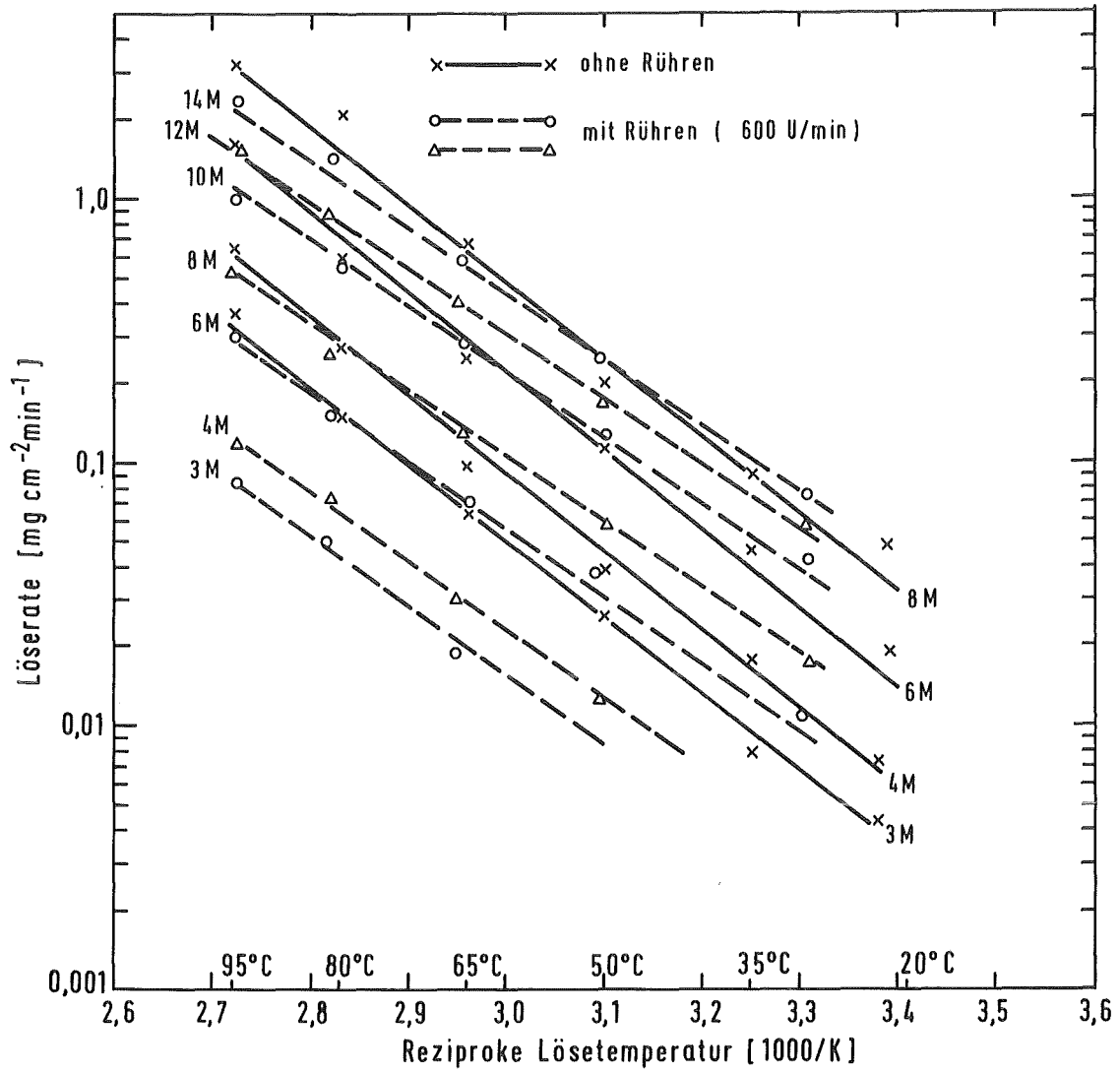


Abb. 23 Arrheniusdiagramm für die Auflösung von UO_2 -Pellets in Salpetersäure /39, 40/

In diesem Zusammenhang fällt auf, daß die Arrheniusgerade für die Versuche mit Rühren einen geringeren Anstieg (Aktivierungsenergie ca. 12 kcal/mol) besitzt als im Falle der Versuche ohne Rühren (Aktivierungsenergie ca. 13,5 kcal/Mol). In Anbetracht der Meßgenauigkeit dürfte dieser Unterschied nicht von großer Bedeutung sein.

Perlt man Sauerstoff oder Inertgas durch die Lösung, so verringert sich die Löserate im gleichen Ausmaß wie beim mechanischen Rühren. Die Einperlgeschwindigkeit des Gases durch das Lösegefäß wird mit 1,5 l Gas/min ⁺⁾ angegeben, das soll einer mechanischen Rührgeschwindigkeit von 600 Umdrehungen /min entsprechen. Die Autoren ziehen diesen Schluß aufgrund eines Vergleichs der Lösegeschwindigkeiten.

Auch M. Shabbir et al. /43/ untersuchten die Abhängigkeit der Löserate von der Rührgeschwindigkeit bei der Auflösung von UO_2 -Pellets ($d=10,6 \text{ g/cm}^3$, das entspricht 99 % der theoretischen Dichte, O/U-Verhältnis = $2,001 \pm 0,001$, Korngröße = 2 - 20 μm) in 6 N HNO_3 bei 95°C .

Sie ermittelten den Grenzwert der Rührgeschwindigkeit, oberhalb dessen kein Einfluß auf die Lösegeschwindigkeit stattfindet. Sie erhalten als Grenzgeschwindigkeit für das mechanische Rühren 400 Umdrehungen/min. Eine weitere Erhöhung der Rührgeschwindigkeit führt zu keiner weiteren Herabsetzung der Lösezeit mehr (vgl. Abb. 24).

(Auch dieser Wert ist apparatespezifisch. Das Lösegefäß hatte ein Volumen von einem Liter. Es wurden jeweils 2 Pellets in 500 ml HNO_3 aufgelöst. Über die Art des Rührers wird nichts gesagt. Seine maximale Geschwindigkeit lag bei 475 Umdrehungen/min.)

⁺⁾ Wahrscheinlich handelt es sich hier um 1,5 l Gas/700 ml Lösung, da im betreffenden Bericht nur ein solcher Ansatz beschrieben ist.

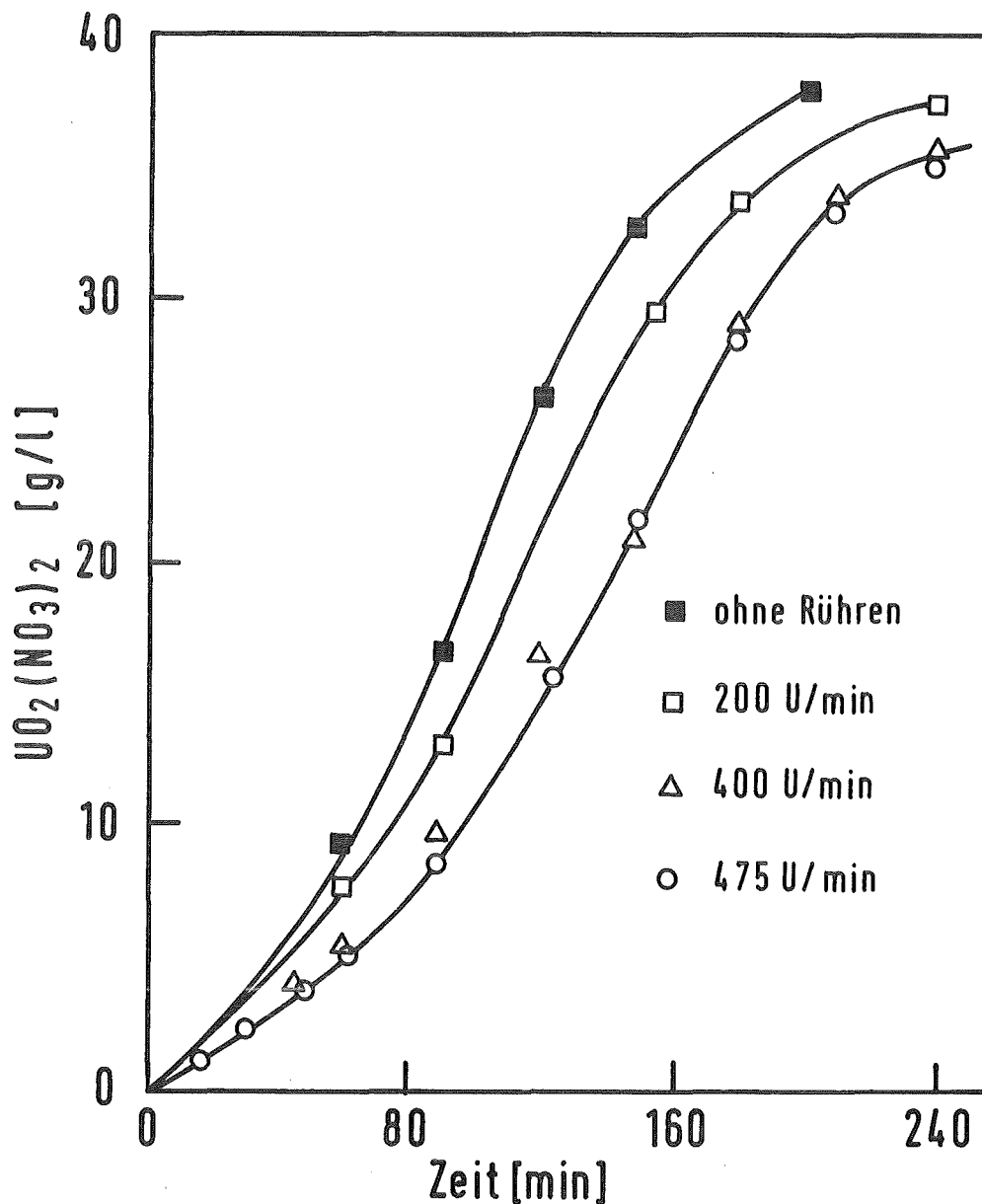


Abb. 24 Einfluß der Rührgeschwindigkeit auf die Auflösung von UO_2 -Pellets in 6 M HNO_3 bei 95°C /43/

Im Einklang mit oben Gesagtem geben verschiedene Autoren /39, 40, 74/ als Erklärung für die abnehmende Lösegeschwindigkeit mit steigender Rührgeschwindigkeit einen autokatalytischen Effekt der salpetrigen Säure an, die als Zwischenprodukt bei der Auflösung an der Phasengrenzfläche entsteht und durch das Rühren entfernt wird.

6. Autokatalytischer Einfluß von HNO_2 auf die Lösegeschwindigkeit

In der Literatur sind analoge Reaktionen zur Auflösung von UO_2 in HNO_3 , z. B. die Auflösung von Germanium in Salpetersäure /74/ und die Oxidation von As_2O_3 zu H_3AsO_4 durch HNO_3 /121,75,122/ angeführt, bei denen von einem katalytischen Effekt des Zwischenproduktes HNO_2 gesprochen wird.

Als ähnlicher Fall sei hier die Oxidation des As_2O_3 angeführt. Diese Reaktion wird bekanntlich dazu benutzt, um in der präparativen Chemie das äquimolare Gemisch aus NO und NO_2 herzustellen, welches bei ca. -10°C als festes N_2O_3 vorliegt.

Von Klemenc /121/ wird berichtet, daß die Geschwindigkeit dieser Reaktion mit zunehmender HNO_2 -Konzentration wächst, was auf einen katalytischen Effekt der salpetrigen Säure zurückzuführen ist.

E. Abel et al. /75/ gehen noch weiter und machen die salpetrige Säure im gesamten Umfang für die Oxidationskinetik der Salpetersäure verantwortlich "im Einklang mit der Oxidationsträgheit von HNO_3 gegenüber der Oxidationswirksamkeit von HNO_2 ".

Bei der Auflösung von UO_2 in Salpetersäure weist der Röhreinfluß auf die Lösegeschwindigkeit auf das Vorliegen einer autokatalytischen Reaktion hin. Es ist naheliegend, daß ein Reduktionsprodukt der Salpetersäure für diesen autokatalytischen Effekt verantwortlich gemacht wird.

Die bei der Auflösung von UO_2 in HNO_3 entstehenden Reaktionsgase und das Zwischenprodukt HNO_2 sind in diesem Zusammenhang einer Betrachtung wert.

Gebildetes NO wird durch die vorhandene Salpetersäure zu NO₂ oxidiert, das sich mit Wasser wieder zu HNO₃ umsetzt.

Nach K. Vetter /123, 43/ ist bei der Reduktion von 7 bis 14 M HNO₃ bei 25 °C die Konzentration an HNO₂ viel größer als die von NO₂, denn das (NO₂)²/HNO₂-Verhältnis liegt im Bereich von 10⁻⁷ bis 10⁻⁵ (HNO₃ + HNO₂ $\xrightleftharpoons{\hspace{1cm}}$ 2 NO₂ + H₂O).

Somit ist anzunehmen, daß die salpetrige Säure die Auflösung von UO₂ in HNO₃ autokatalytisch beeinflusst. Man kann sich nun vorstellen, daß durch eine Erhöhung der Rührgeschwindigkeit eine Verarmung an HNO₂ an der Phasengrenzfläche UO₂-HNO₃ stattfindet, was zu einer Erniedrigung der Löserate führt.

Eine Bestätigung für die autokatalytische Wirkung der salpetrigen Säure finden sowohl R.F. Taylor et al. /39,40/ als auch M. Shabbir et al. /43/ bei der Auflösung von UO₂ in Salpetersäure durch Zusatz von NaNO₂.

Taylor et.al. /39/ ermittelten die mittlere Lösegeschwindigkeit bei der Auflösung von gesinterten UO₂-Pellets (d = 10,74 ± 0,05 g/cm³, UO₂,004 ± 0,003) in 6 N HNO₃ bei 80°C mit und ohne NaNO₂-Zusatz. Ihre Ergebnisse sind in folgender Tabelle eingetragen.

Bedingungen	Zusatz	mittlere Lösegeschw. (mg cm ⁻² min ⁻¹)
ohne Rühren	ohne Zusatz	0,71
ohne Rühren	0,5 M NaNO ₂	1,81
mit Rühren ca. 1500 U/min	ohne Zusatz	0,14
mit Rühren ca. 1500 U/min	0,5 M NaNO ₂	0,47

In beiden Fällen, mit und ohne Rühren, wird die mittlere Lösegeschwindigkeit durch den Zusatz des NaNO_2 um rund den Faktor 3 erhöht.

M. Shabbir et al. /43/ haben ihre Ergebnisse, die sie bei der Auflösung von gesinterten UO_2 -Pellets ($d = 10,6 \text{ g/cm}^3$, $\text{UO}_2,001 \pm 0,001$) in 6 M HNO_3 bei 95°C erhalten haben, in folgender Abbildung aufgetragen (Abb. 25):

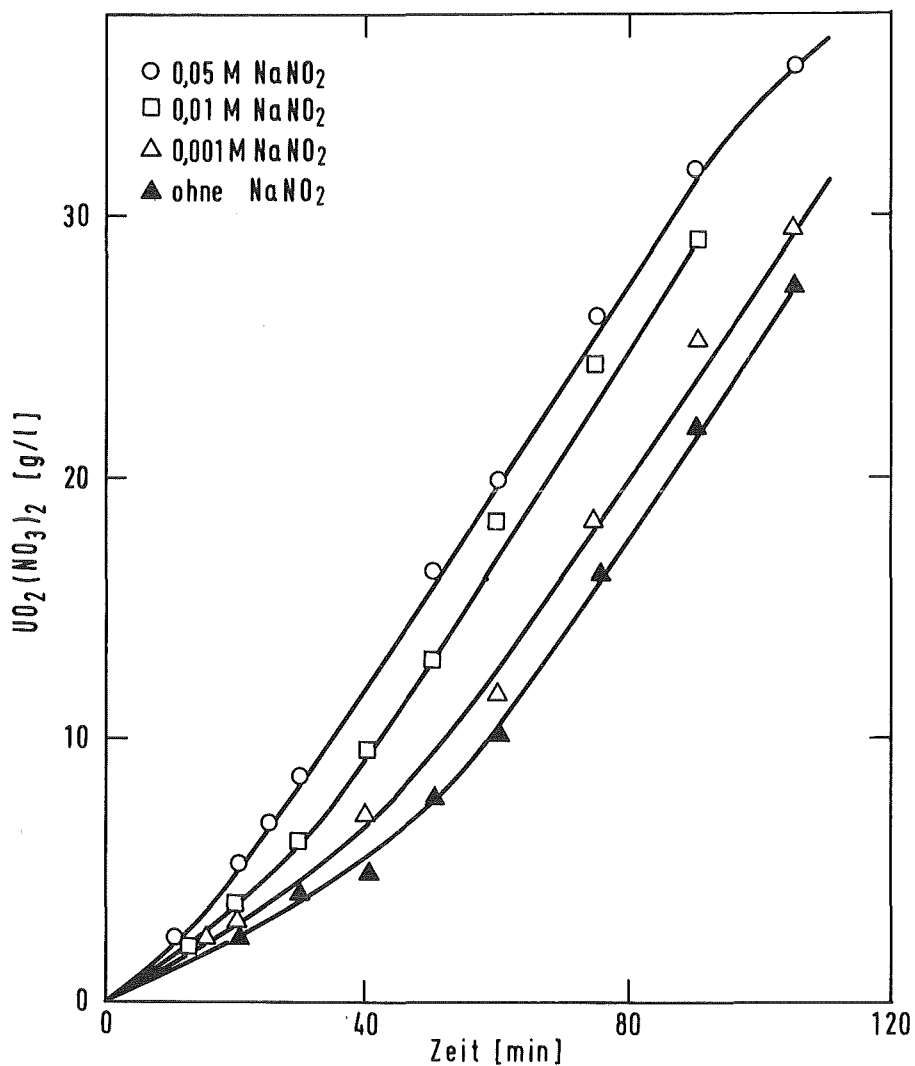


Abb. 25 Einfluß von NaNO_2 auf die Auflösung von UO_2 in 6 M HNO_3 bei 95°C /43/

Auch hier zeigt sich, daß die Lösegeschwindigkeit mit der NaNO_2 -Konzentration steigt, wodurch die Annahme für das Vorliegen einer autokatalytischen Reaktion bestätigt wird.

7. Einfluß der Temperatur auf die Lösegeschwindigkeit

Die Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit sind aus zwei wesentlichen Gründen von Interesse. Einmal können über die Aktivierungsenergie Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus der Auflösung gezogen werden, zum anderen ist die Kenntnis der Lösegeschwindigkeit bei unterschiedlichen Temperaturen und Lösebedingungen für die Planung des Auflöseschrittes bei einer Wiederaufarbeitungsanlage von Interesse.

Beim derzeitigen Lösekonzept ist Siedetemperatur zumindest gegen Ende der Auflösung vorgesehen, um eine vollständige Jodaustreibung aus der Auflöserlösung zu erreichen /82/. Dennoch ist die Kenntnis der Lösegeschwindigkeit bei niedrigeren Temperaturen im Hinblick auf die Anfahrbedingungen und die Konzeptüberlegungen zur Säure- bzw. Brennstoffdosierung von Interesse.

Wie auf Seite 96 beschrieben ist, führt sowohl das mechanische Rühren als auch das Einleiten von Inertgas durch die Auflöserlösung zu einer Herabsetzung der Lösegeschwindigkeit.

Man kann demgemäß annehmen, daß auch die bei steigender Temperatur zunehmende Konvektion der Flüssigkeit eine Durchmischung der Lösung zur Folge hat. Diese Durchmischung erreicht ihren Höhepunkt bei Siedetemperatur durch die Bildung der Dampfblasen.

Da zur Ermittlung der Temperaturabhängigkeit bis auf die Temperatur alle Parameter konstant gehalten werden müssen, sind z.B. die Arrheniusgeraden auf Seite 95, Abb.23, die ohne Rühren erhalten werden, mit einem Fehler behaftet: Die Reaktionsgeschwindigkeiten, die bei den höheren Temperaturen ermittelt werden, sind durch die stärkere Konvektion bei diesen Temperaturen auch mit einem stärkeren Rühreffekt belastet und liegen deshalb zu tief.

So ist es a priori unsinnig, für eine Versuchsreihe ohne Rühren ein Arrheniusdiagramm bis zum Siedepunkt zu erstellen. Vor der Ermittlung der Temperaturabhängigkeit muß die Rührgeschwindigkeit festgelegt werden, oberhalb derer keine Abnahme der Lösegeschwindigkeit mehr stattfindet.

Verschiedene Autoren haben den Einfluß der Rührgeschwindigkeit bei der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit nicht berücksichtigt und kommen demzufolge zu für sie "unerklärlichen Ergebnissen", wie z.B. A.T. Clark /115/, der bei 90°C eine höhere Lösegeschwindigkeit findet als bei 100°C.

Trotz der angeführten Bedenken haben R.F. Taylor et al./39,40/ den Einfluß der Temperatur auf die Lösegeschwindigkeit von gesinterten UO_2 -Pellets ($d = 10,4 \pm 0,2 \text{ g/cm}^3$, $UO_2,004 \pm 0,003$) ohne Rühren ^{+) 2} untersucht. Ihre Ergebnisse sind in folgendem Arrheniusdiagramm (Abb.26) aufgetragen.

Für Temperaturen bis zu 95°C und Lösegeschwindigkeiten bis zu $4 \text{ mg/h}\cdot\text{cm}^2$ ⁺⁺⁾ sind die Kurvenverläufe linear und deren Neigung weitgehend unabhängig von der Säurekonzentration. Es ergeben sich Aktivierungsenergien im Bereich von $14,8 \pm 1,3 \text{ kcal/Mol}$ (vgl. Abb.26).

+) Nach dem eben gesagten, muß man Auflösungen, die bei höheren Temperaturen durchgeführt werden aufgrund der Durchmischung durch Konvektion als "gerührt" ansehen.

++) Zur Bestimmung der Lösegeschwindigkeit wurden maximal 2 % des Pellets gelöst, so daß die Oberfläche des Pellets gleich der ursprünglichen Oberfläche gesetzt werden kann. Die Lösegeschwindigkeit wurde aus dem Gewichtsverlust bestimmt.

Bei Lösegeschwindigkeiten oberhalb von $4 \text{ mg/h}\cdot\text{cm}^2$ tritt ein plötzlicher Wechsel in der Steigung des Arrheniusdiagrammes auf, und die Aktivierungsenergien betragen nur 2-5 kcal/Mol (vgl. Abb. 26).

Die Autoren geben hierzu keine Erklärung.

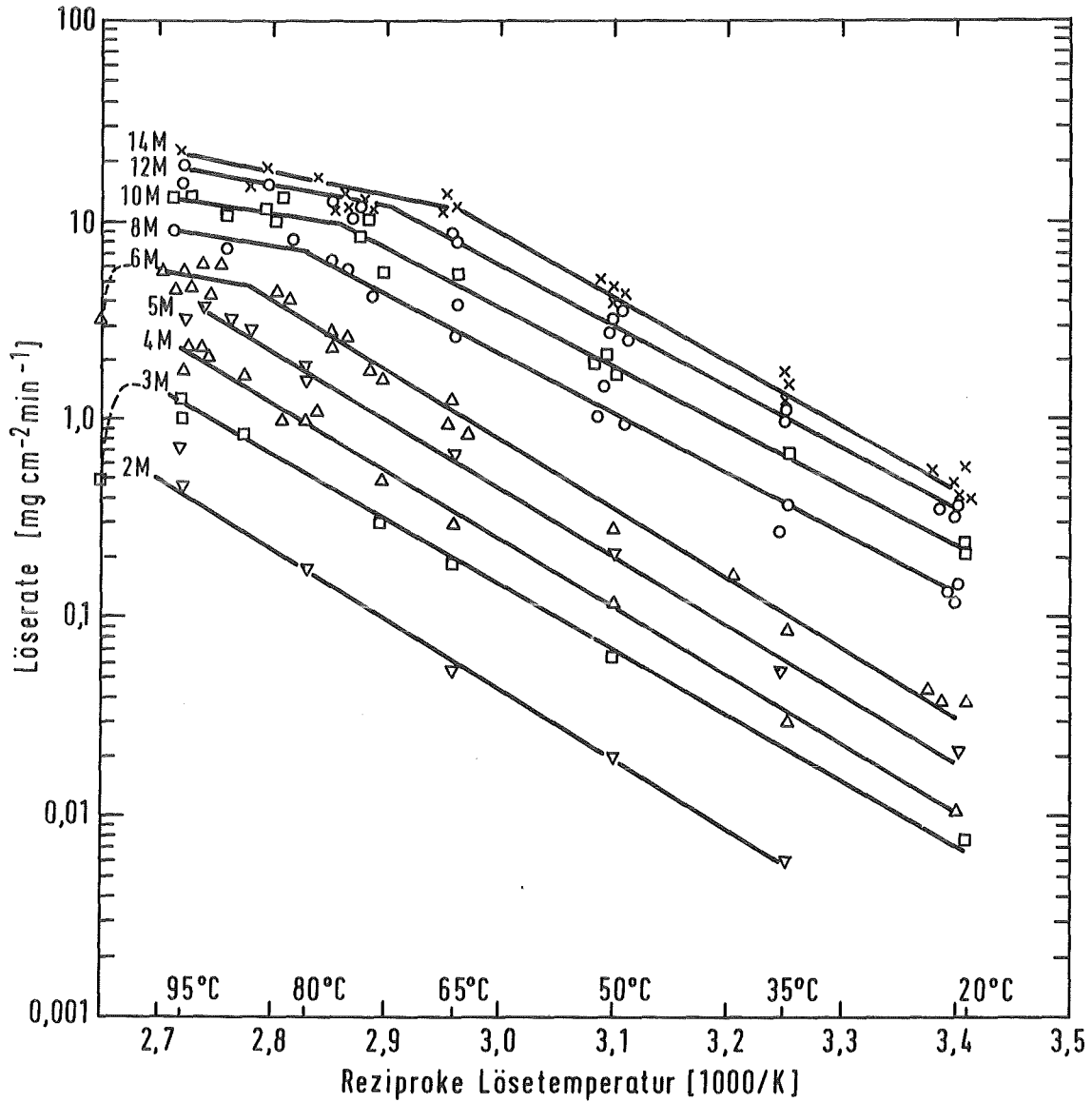


Abb. 26 Arrheniusdiagramm für die Auflösung von UO_2 -Pellets ($d = 10,4 \pm 0,2 \text{ g/cm}^3$; $\text{UO}_2,004 \pm 0,003$) in Salpetersäure (ohne Rühren)
Bei den Punkten oberhalb 95°C herrschen Rückflußbedingungen.

Möglicherweise ist unter den gegebenen Versuchsbedingungen eine Lösegeschwindigkeit von $4 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ der Grenzwert, oberhalb dessen der Antransport des Reaktanden und der Abtransport des Reaktionsproduktes geschwindigkeitsbestimmend wird. Bei höheren Löseraten wird die Aktivierungsenergie für die diffusionsgesteuerte Reaktion gemessen.

Der plötzliche Wechsel in der Steigung der Arrheniusgeraden kann somit durch einen Übergang von der chemisch bestimmten zur diffusionell bestimmten Lösegeschwindigkeit gedeutet werden. Einschränkend hierzu muß allerdings gesagt werden, daß auch der Einfluß des Durchmischens der Lösung durch stärkere Konvektion und Bildung von Dampfblasen im Bereich der Siedetemperatur zu einer Änderung in der Steigung der Arrheniusgeraden führen kann (s. Abschnitt 5.). Die Verhältnisse sind somit komplizierter.

Der Wechsel in der Steigung der Arrheniusgeraden ist von der Konzentration des Lösungsmittels und vom Pellettyp abhängig. Er bewegt sich für den in Abb.26 gegebenen Pellettyp ($d = 10,04 \pm 0,2 \text{ g/cm}^3$, $\text{UO}_{2,004 \pm 0,003}$) von ca. $4 \text{ mg/min}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ bei 6 N HNO_3 und einer Geschwindigkeit von etwa $11 \text{ mg/min} \cdot \text{cm}^2$ bei 14 N HNO_3 /39, 40/.

Oberhalb von 95°C arbeiteten die Autoren /39/40/ nur bei Siedetemperatur, deren Wert von der Konzentration der benutzten Salpetersäure abhängt /112/. Die Lösegeschwindigkeit bei Siedetemperatur beträgt nur 1/2 bis 1/5 der Geschwindigkeit, die man bei der gleichen Temperatur ohne Sieden erwartet hätte. Eine Erklärung hierzu wird nicht gegeben.

Wahrscheinlich ist die bei Siedetemperatur vorhandene Konvektion einem sehr starken Rühreffekt vergleichbar, der die Lösegeschwindigkeit stark absinken läßt (vgl. Abb. 8, Seite 38).

8. Einfluß der Dichte des UO_2 auf die Lösegeschwindigkeit

Auf die Eigenschaften von UO_2 -Pellets wie Oberfläche, Dichte und Porosität wird hier nicht näher eingegangen. Die Oberfläche, die Porosität und die Dichte sind u.a. von der Sinter-temperatur abhängig.

An dieser Stelle soll nun der Zusammenhang zwischen Dichte und Lösegeschwindigkeit herausgestellt werden.

Ganz allgemein kann man sagen, daß eine steigende Dichte des UO_2 eine langsamere Eindringgeschwindigkeit des Lösungsmittels zur Folge hat. Dies führt zu einer Verringerung der Lösegeschwindigkeit /124/.

Trotzdem ist es erstaunlich, daß die Lösegeschwindigkeit für Pellets mit Dichten von $\sim 10 \text{ g/cm}^3$ annähernd 3-4 mal so hoch liegen wie für Pellets mit Dichten von rund $10,5 \text{ g/cm}^3$ /39/.

Nach R.F. Taylor et al. /39/ wird erst bei Dichten oberhalb von $10,6 \text{ g/cm}^3$ eine Korrelation zwischen Dichte und Lösegeschwindigkeit gefunden. Dies hängt damit zusammen, daß man gleichzeitig mit der Dichte auch die Porosität betrachten muß, zu der oft genauere Angaben fehlen.

Nach /40,57,53/ nimmt mit steigender Dichte bis zu etwa 10 g/cm^3 die Anzahl der offenen Poren ab, während die Zahl der geschlossenen Poren steigt. Oberhalb der Dichte von 10 g/cm^3 existieren wenig offene Poren und die geschlossenen Poren verdichten sich zunehmend (vgl. Abb. 27).

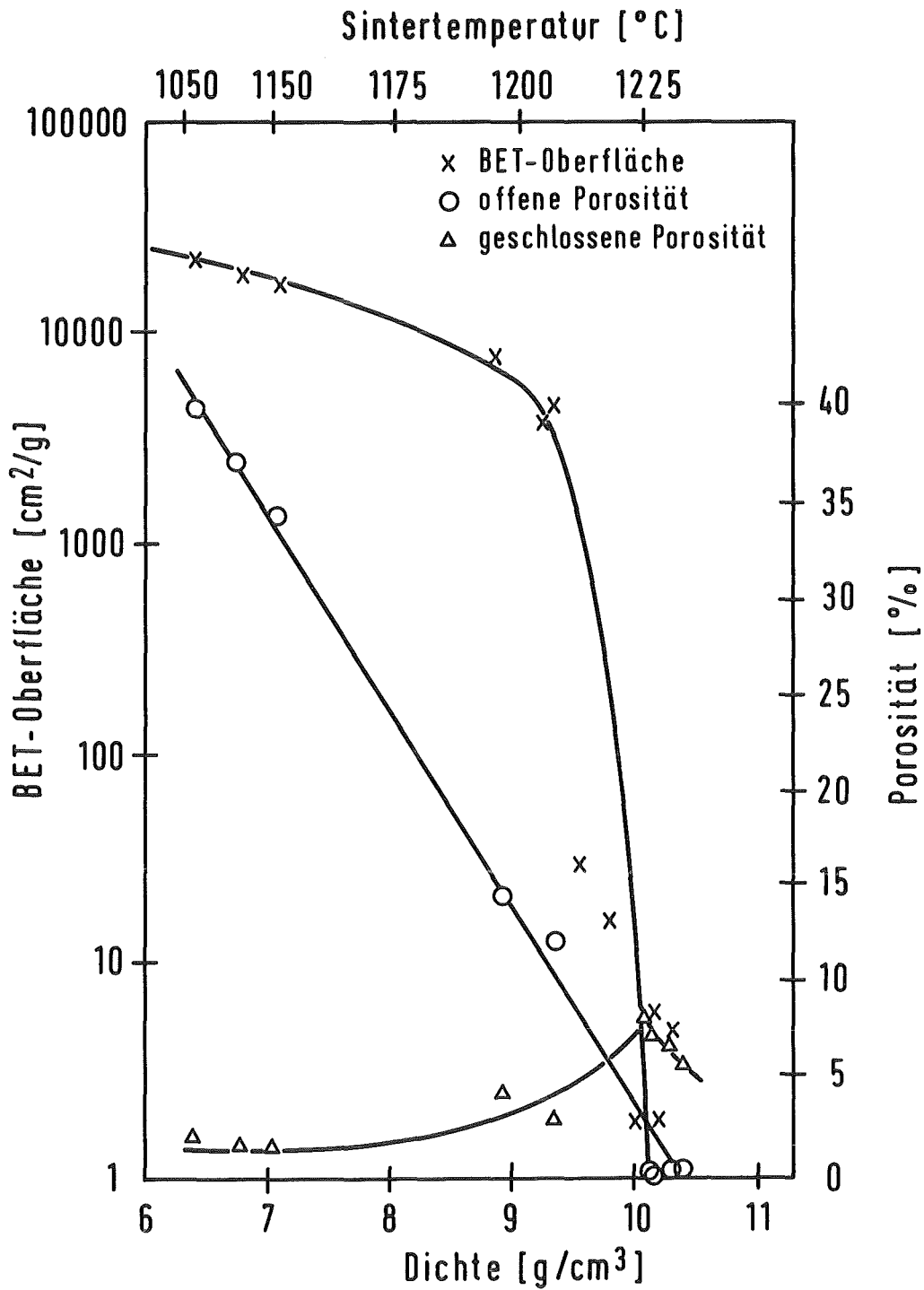


Abb. 27 Abhängigkeit der BET-Oberfläche und der Porosität von der Dichte und der Sintertemperatur /57/

Nach Taylor et.al. /40/ steigt die Lösegeschwindigkeit mit abnehmender Dichte der Pellets z. B. in folgender Weise:

Dichte (g/cm ³)	Lösegeschwindigkeit (mg·min ⁻¹ ·cm ⁻²)
10,72	0,6 ± 5 %
10,64	1,0 ± 15 %
10,56	2,6 ± 20 %
10,50	3,5 ± 21 %

Angaben über die Versuchsbedingungen werden nicht gemacht.

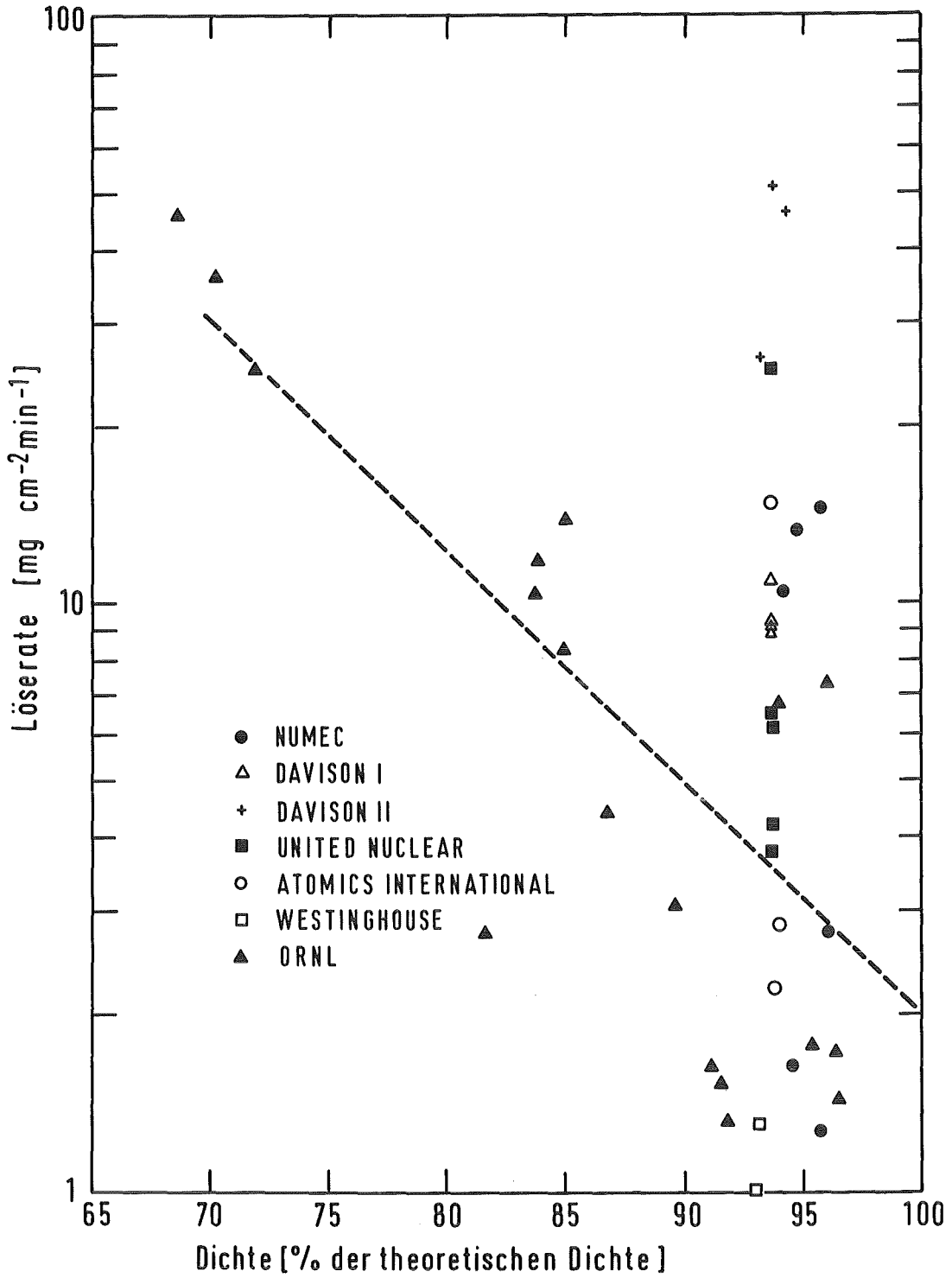
A.L. Uriarte und R.H. Rainey /42,113/ die die Lösegeschwindigkeit von Pellets im Dichtebereich von 7,6 bis 10,76 g/cm³ untersucht haben, stimmen weitgehend mit R.F. Taylor et al. überein.

Allerdings haben sie sehr starke Abweichungen in den momentanen Lösegeschwindigkeiten zu Beginn der Auflösung mit Pellets gleicher Dichte gefunden (vgl. Abb.28). Zum Beispiel ergeben eine Gruppe von Davison Pellets mit Dichten von 10,2 bis 10,4 g/cm³ bei der Auflösung in 6 M HNO₃ Geschwindigkeiten, die von 2,0 bis 50,0 mg UO₂/min·cm² variieren! Eine Erklärung hierzu geben die Autoren nicht.

Mit UO₂-Pellets von anderen Herstellern erhielten die Autoren übereinstimmende Geschwindigkeitswerte (Abb. 28). Hieraus bestimmten sie eine Beziehung, die den Zusammenhang zwischen der momentanen Lösegeschwindigkeit (IRD) und der Dichte angibt, wobei die Dichte der Pellets als prozentualer Anteil der theoretischen Dichte (% TD) ausgedrückt wird.

$$\text{IRD} = 1,74 \times 10^4 \cdot e^{-0,091 (\% \text{ TD})}$$

Wie belastbar diese Beziehung ist, ergibt sich aus dem oben gesagten (Schwankungsbreite: 2-50 mg UO₂/min·cm²) und der Auftragung der Lösegeschwindigkeit gegen die Dichte (Abb.28), aus der diese Beziehung ermittelt wurde.



Trotz der großen Variationsbreite der Lösegeschwindigkeit von Pellets gleicher Dichte, aber verschiedener Hersteller ist die Lösegeschwindigkeit für alle Pellets proportional dem Quadrat der HNO_3 -Konzentration (Abb. 29) /42/.

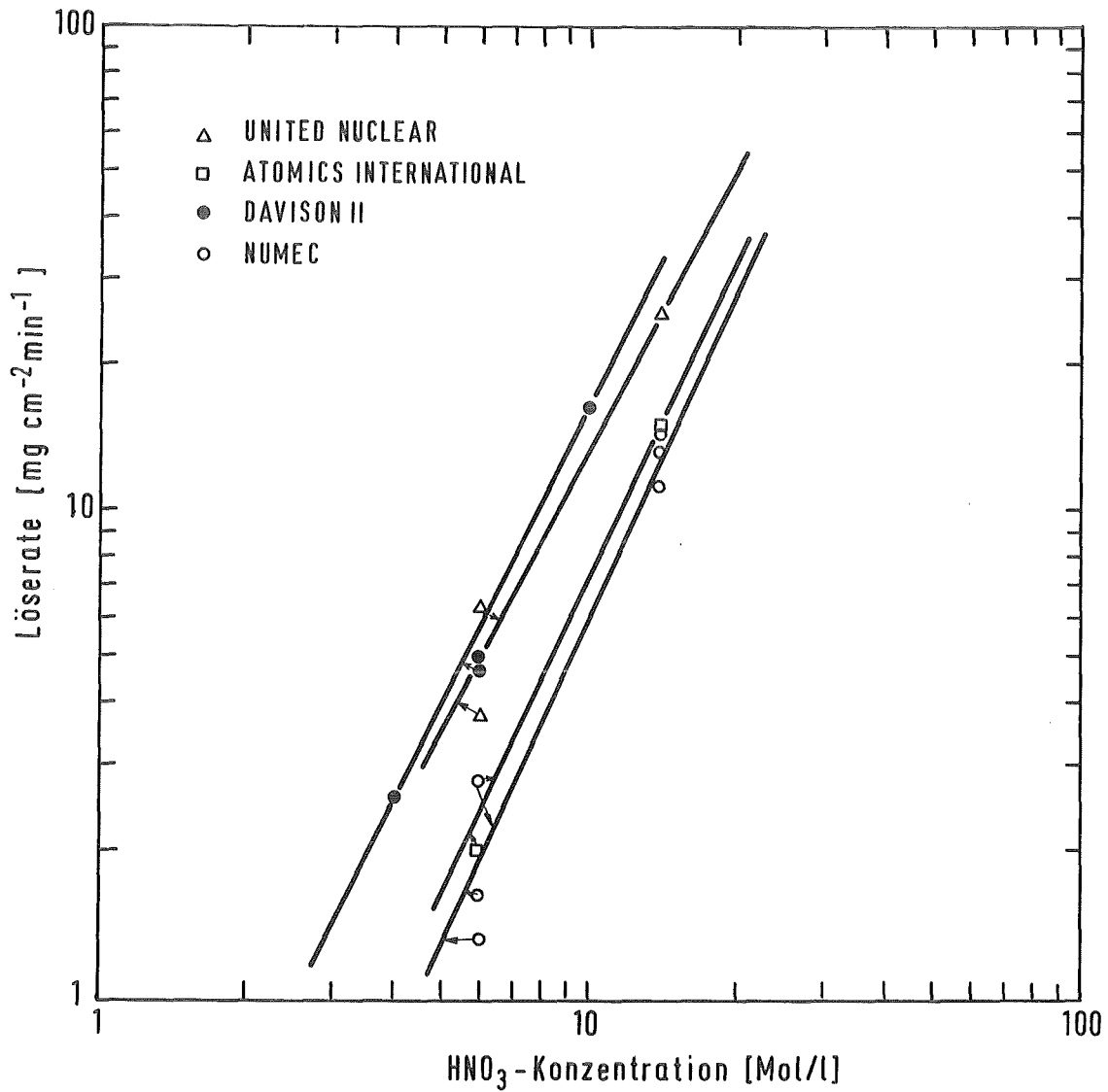


Abb. 29 Einfluß der HNO_3 -Konzentration auf die Lösegeschwindigkeit bei der Auflösung von UO_2 -Pellets von verschiedenen Herstellern

Zweifellos ist die große Streuung der Geschwindigkeitswerte (bis Faktor 5) hauptsächlich einer Änderung der Oberfläche während der Auflösung zuzuschreiben.

Am Rande sei noch erwähnt, daß geschmolzenes Oxid mit einer Dichte von $10,98 \text{ g/cm}^3$ sich mit gleicher Geschwindigkeit auflöst wie ein gesintertes Oxid mit einer Dichte von $10,74 \text{ g/cm}^3$. Oberhalb von 1600°C beginnt die Zersetzung des UO_2 und das geschmolzene Oxid enthält Metalleinschlüsse und überschüssigen Sauerstoff, wodurch wahrscheinlich das poröse Aussehen nach der Behandlung mit Salpetersäure verursacht wird /40/.

9. Einfluß der Oberfläche auf die Lösegeschwindigkeit

Es ist nicht möglich, die Änderung der Pelletoberfläche während einer Auflösung zu messen.

Aus diesem Grund nimmt man bei der Bestimmung von Geschwindigkeiten den Wert der Anfangsgeschwindigkeit, der auf die Ausgangsoberfläche bezogen wird.

Dennoch interessiert die Änderung der Oberfläche im Verlauf einer Auflösung, da bei einer Vergrößerung der Oberfläche auch höhere Geschwindigkeitswerte zu erwarten sind.

R.F. Taylor et al./39,40/ haben diese Änderung der Oberfläche an weitgehend homogenen Pellets über die Geschwindigkeit des Gewichtsverlustes (mg/min) bei der Auflösung bestimmt.

Das Verhältnis aus der Geschwindigkeit des Gewichtsverlustes, nachdem schon ein gewisser Prozentsatz des Pellets gelöst ist, und der Geschwindigkeit des Gewichtsverlustes des ursprünglichen Pellets entspricht dem Verhältnis der effektiven Oberfläche während der Auflösung zu seiner Ausgangsoberfläche.

In Abb. 30 ist das Oberflächenverhältnis in Abhängigkeit vom Umsatz /39/ für zwei Materialien verschiedener Dichte aufgetragen. Zu Beginn der Auflösung nimmt die effektive Oberfläche zu. Sie erreicht im allgemeinen ihr Maximum, wenn ca. 20 % des Pellets gelöst sind. Nach der Auflösung von ca. 60 % des Pellets ist die Oberfläche wieder auf ihren Ausgangswert gesunken, um dann im Verlauf der weiteren Auflösung auf den Wert Null zu fallen./39, 40/.

Die Änderung der effektiven Oberfläche während der Auflösung scheint relativ unabhängig von der Säurekonzentration und der Temperatur zu sein.

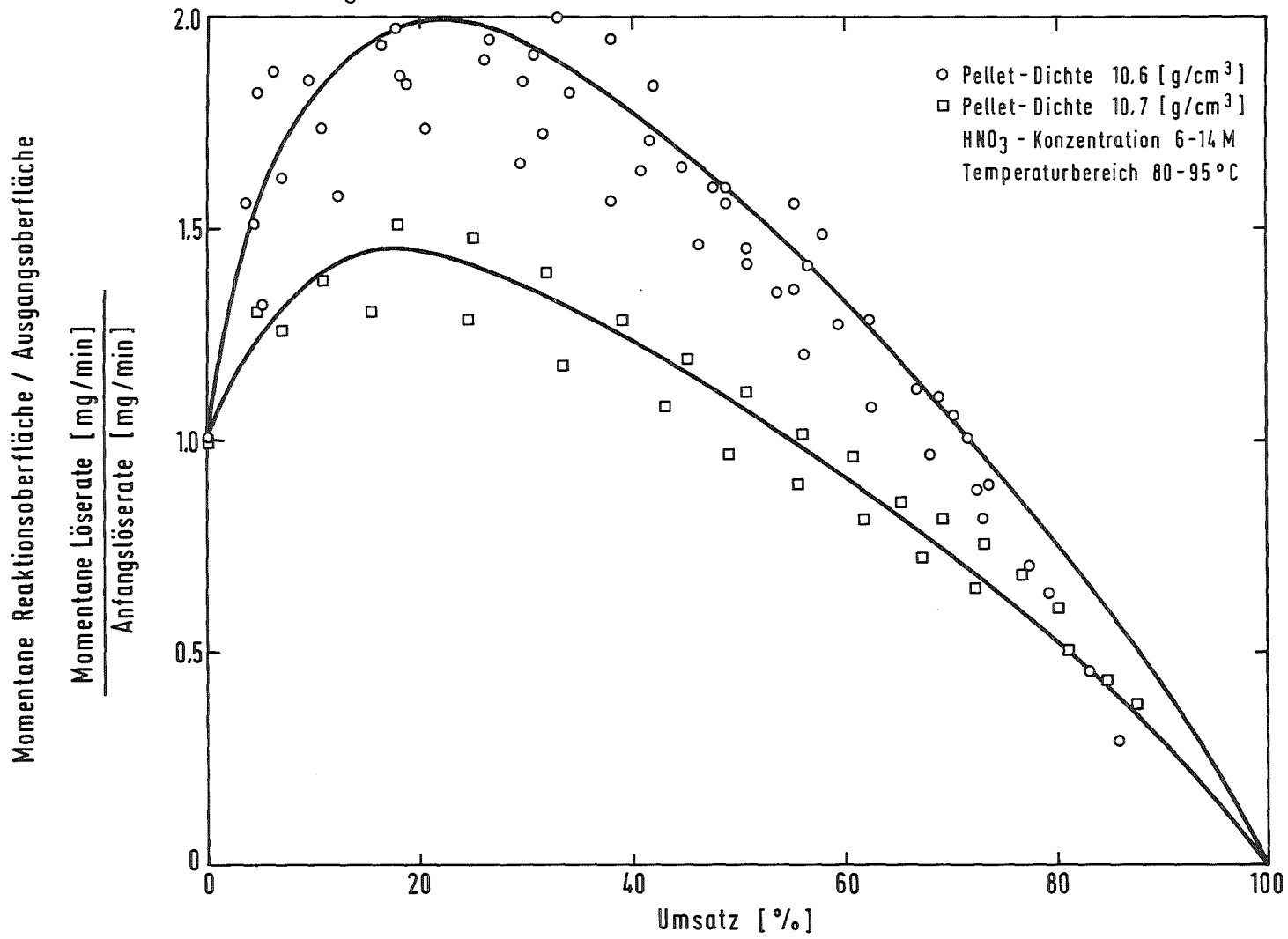


Abb. 30 Verhältnis der effektiven Oberfläche zur Ausgangsoberfläche in Abhängigkeit vom Umsatz bei der Auflösung von UC_2 -Pellets in Salpetersäure /39, 40/

Wie zu erwarten, wird die effektive Oberfläche von der Dichte der Pellets beeinflusst. So liegen die Kurven der Pellets mit Dichten $\geq 10,7 \text{ g/cm}^3$ niedriger als diejenigen mit Dichten zwischen $10,3$ und $10,6 \text{ g/cm}^3$.

In einer ähnlichen Arbeit aus Oak Ridge /113/ wird gezeigt, daß Pellets mit einer Dichte von $10,35 \text{ g/cm}^3$ nach 35 % Auflösung effektive Oberflächen besitzen, die viermal größer sind als ihre Ausgangsoberfläche.

Abschließend sei nochmals betont, daß die effektive Oberfläche und deren Verlauf während der Reaktion nur über die Änderungen der Lösegeschwindigkeit ermittelt wurden. Andere Meßmethoden wurden nicht herangezogen.

10. Einfluß des O/U-Verhältnisses auf die Lösegeschwindigkeit

Über den Einfluß des O/U-Verhältnisses im UO_2 auf die Lösegeschwindigkeit wird in der Literatur erstaunlich wenig berichtet. Da es den Brennstoffherstellern recht gut gelingt, ein stöchiometrisches Material herzustellen, ist dies anscheinend kein vorrangiges Problem.

Nicht-stöchiometrisches UO_2 löst sich nach R.F. Taylor et.al. /39,40/ schneller als stöchiometrisches Material. Zum Beispiel verläuft die Auflösung von nicht-stöchiometrischen Pellets mit einer Zusammensetzung von ca. $\text{UO}_{2,15}$ und einer Dichte von $9,9 - 10,6 \text{ g/cm}^3$ zwei- bis fünfmal schneller als die Auflösung des stöchiometrischen Materials gleicher Dichte, vermutlich weil in vielen Fällen das verwendete nicht-stöchiometrische Material schon gekrümelt ist, bevor es in den Auflöser kommt.

Im Gegensatz hierzu steht die Aussage eines ORNL-Berichtes /113/, wonach keine unterschiedlichen Lösegeschwindigkeiten bei verschiedenen O/U-Verhältnissen gefunden werden. Diese Aussage ist ohne Zahlenangaben.

11. Einfluß von geometrischen Faktoren des Brennstababschnittes auf die Lösgeschwindigkeit

Wie bereits auf Seite 2 im Kapitel "Kurze Verfahrensbeschreibung der Wiederaufarbeitung" dargestellt, werden die Brennstäbe vor der Auflösung in etwa 5 cm lange Brennstababschnitte geschnitten. Die Schnittflächen sind je nach Schere rund bzw. mehr oder weniger ovalisiert. Nachdem die Brennstababschnitte in den Auflöserkorb gefallen sind, ist mit einer statistischen Gleichverteilung der Hüllrohrabschnitte im Korb zu rechnen. Es liegt also eine quasi-isotrope Schüttung vor.

Im folgenden wird der Einfluß der Faktoren Schnittlänge, Schnittfläche und Orientierung auf die Lösegeschwindigkeit betrachtet.

- Länge des Hüllrohrabschnittes

Nach P.W. Smith /37/ nimmt allgemein bei der Auflösung von gesinterten Pellets in Hüllrohren die Lösezeit mit der Länge des Brennstababschnittes zu. In Abb. 31 sind die Lösezeiten für gesinterte UO_2 -Pellets in Stahlhüllrohren verschiedener Länge aufgetragen. Der Lösevorgang wird anhand der Uranzunahme in der Lösung verfolgt. Mit zunehmender Hüllrohrabschnittlänge zeigen sich beachtliche Zunahmen in der Gesamtlösezeit.

Auch C.D. Watson et al /38/ und J.H. Auchapt et al /36/ berichten über die Abhängigkeit der Lösezeit von der Hüllrohrabschnittlänge. Hierzu haben sie gesinterte UO_2 -Pellets in Edelstahlhüllrohren verschiedener Länge in 10 M Salpetersäure aufgelöst. Um ein übermäßiges Schäumen zu vermeiden, werden die Reaktionen bei 25° gestartet. Anschließend wird auf Siedetemperatur aufgeheizt. (Die Auflösung verläuft bis doppelt so schnell, wenn sie gleich bei Siedetemperatur begonnen wird.) Die Mengen an UO_2 , die beim Zerschneiden abbröckeln, variieren von 30 % für Abschnitte von 12 mm bis zu 2 % für Abschnitte von 112 mm. Die Versuchsergebnisse sind in Abb. 31 zusammengestellt /36/.

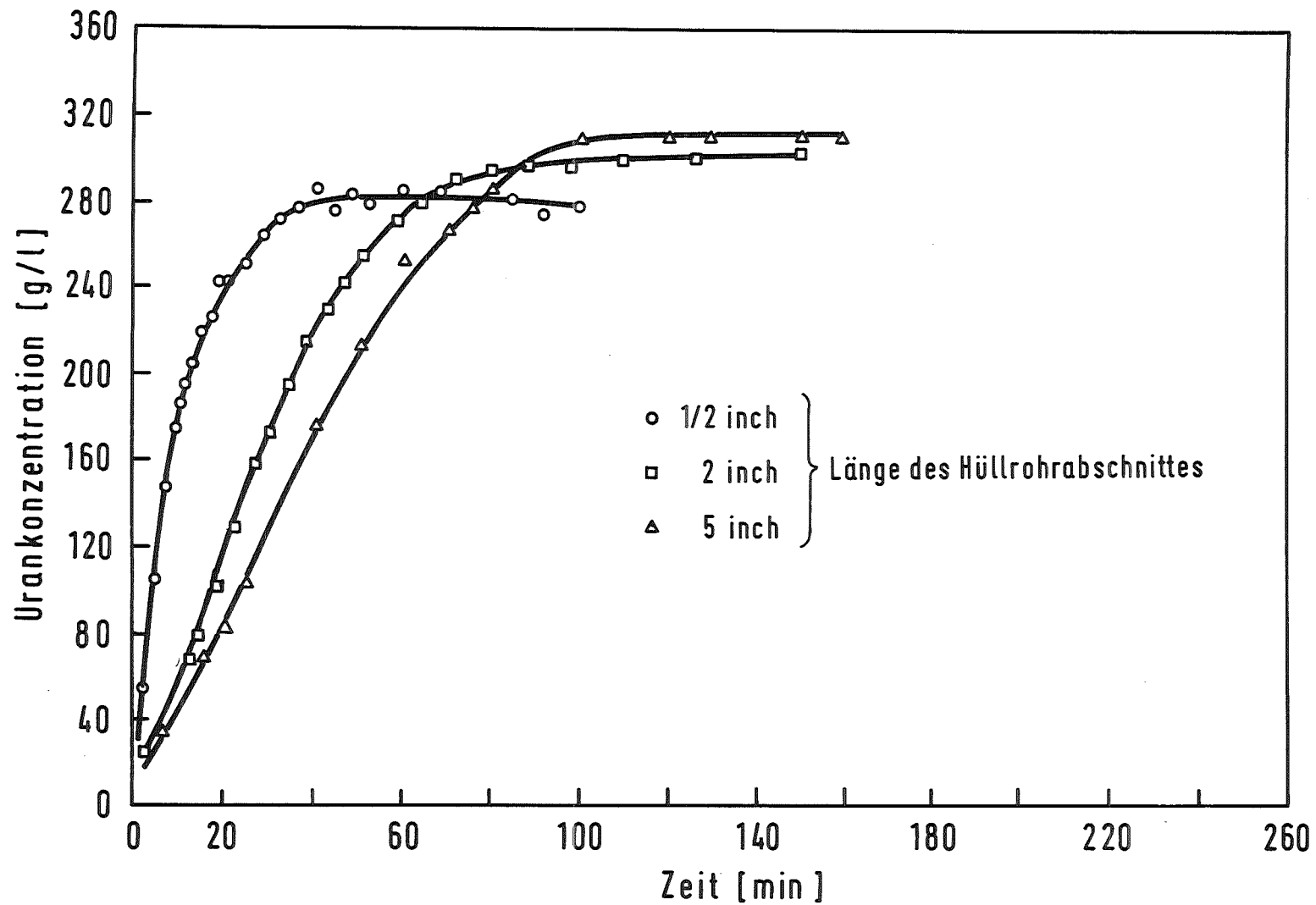


Abb. 31 Einfluß der Länge des Hüllrohrabschnittes auf die Lösezeit bei der Auflösung von gesinterten UO_2 -Pellets in 10 M HNO_2
 Während der Auflösung wird von 25 °C auf Siedetemperatur geheizt /36/

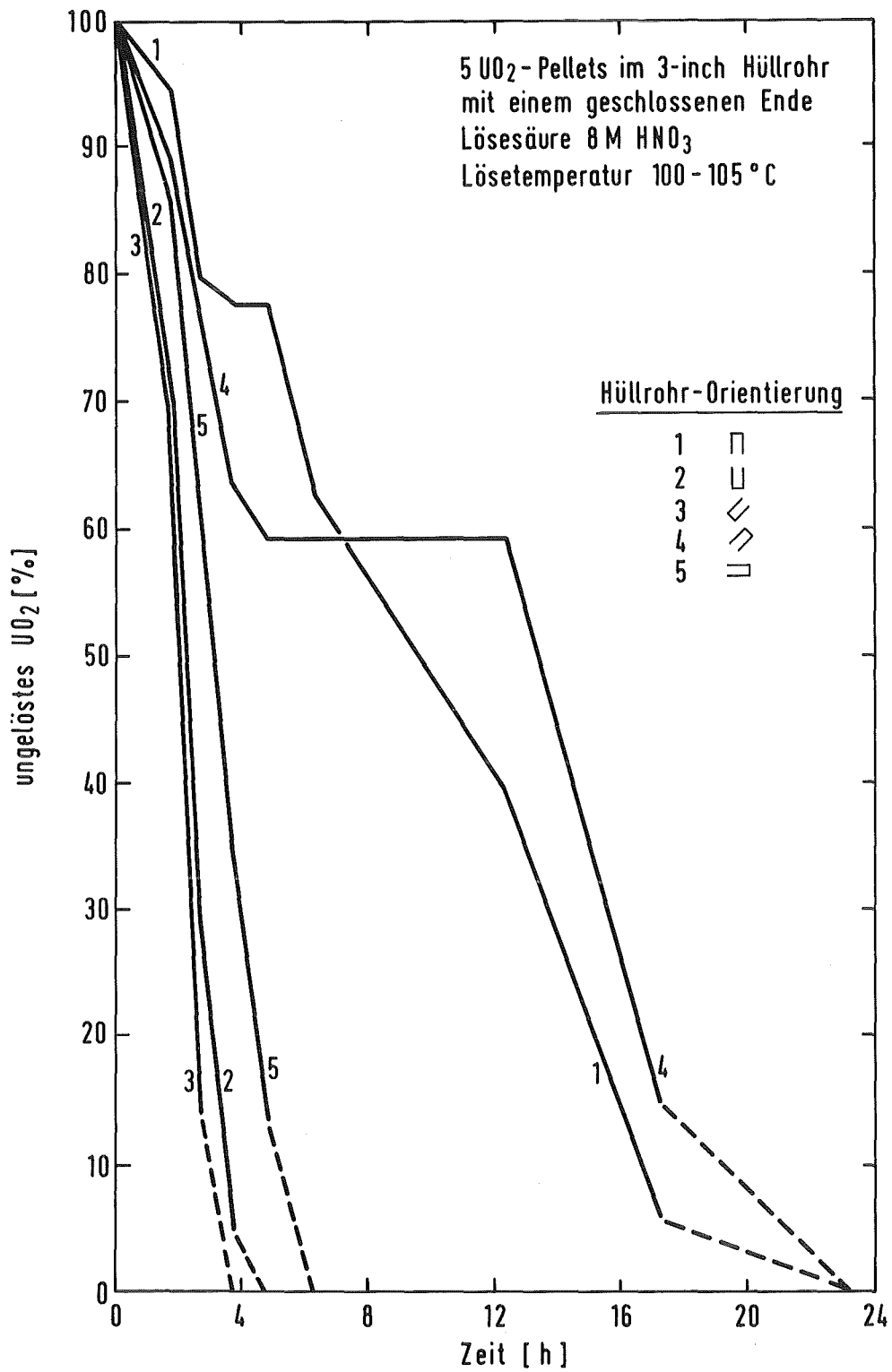


Abb. 32 Einfluß der Orientierung des Hüllrohrabschnittes auf die Lösezeit /125/

- Schnittfläche

Je nach der Art der benutzten Schere werden die Hüllrohre an den Schnittflächen mehr oder weniger stark zugequetscht sein. Über den Einfluß der Schnittfläche auf die Lösezeit werden in der Literatur keine Angaben gefunden ⁺).

- Orientierung

Der Einfluß der Orientierung des Hüllrohrabschnittes im Auflöser macht sich bei den einseitig geschlossenen Endstücken am stärksten bemerkbar. W.S. Groenier et.al. /125/ zeigen, daß sich die Reaktionszeit im Falle einseitig geschlossener Hüllrohre von ca. 4 Stunden bei nach oben stehender Öffnung auf 24 Stunden bei nach unten orientierter Öffnung erhöht (vgl. Abb. 32).

12. Einfluß des Abbrandes auf die Lösegeschwindigkeit

Der Einfluß des Abbrandes auf die Eigenschaften von UO_2 -Pellets wird an dieser Stelle nicht näher beschrieben. Hier soll nur der Einfluß des Abbrandes auf die Lösegeschwindigkeit betrachtet werden.

J.H. Goode et al./126,127/ haben den Einfluß des Abbrandes auf die Lösegeschwindigkeit für zwei Pellettypen verschiedener Dichte bis zu einem Abbrand von 17700 MWd/t untersucht. Ihre Ergebnisse sind in Abb. 33 und 34 dargestellt:

⁺) Eigene Versuche haben gezeigt, daß bei bis zu 50% einseitig zugequetschten Hüllrohrabschnitten, die im Auflöser senkrecht orientiert sind, keine Beeinflussung der Lösegeschwindigkeit festzustellen ist.

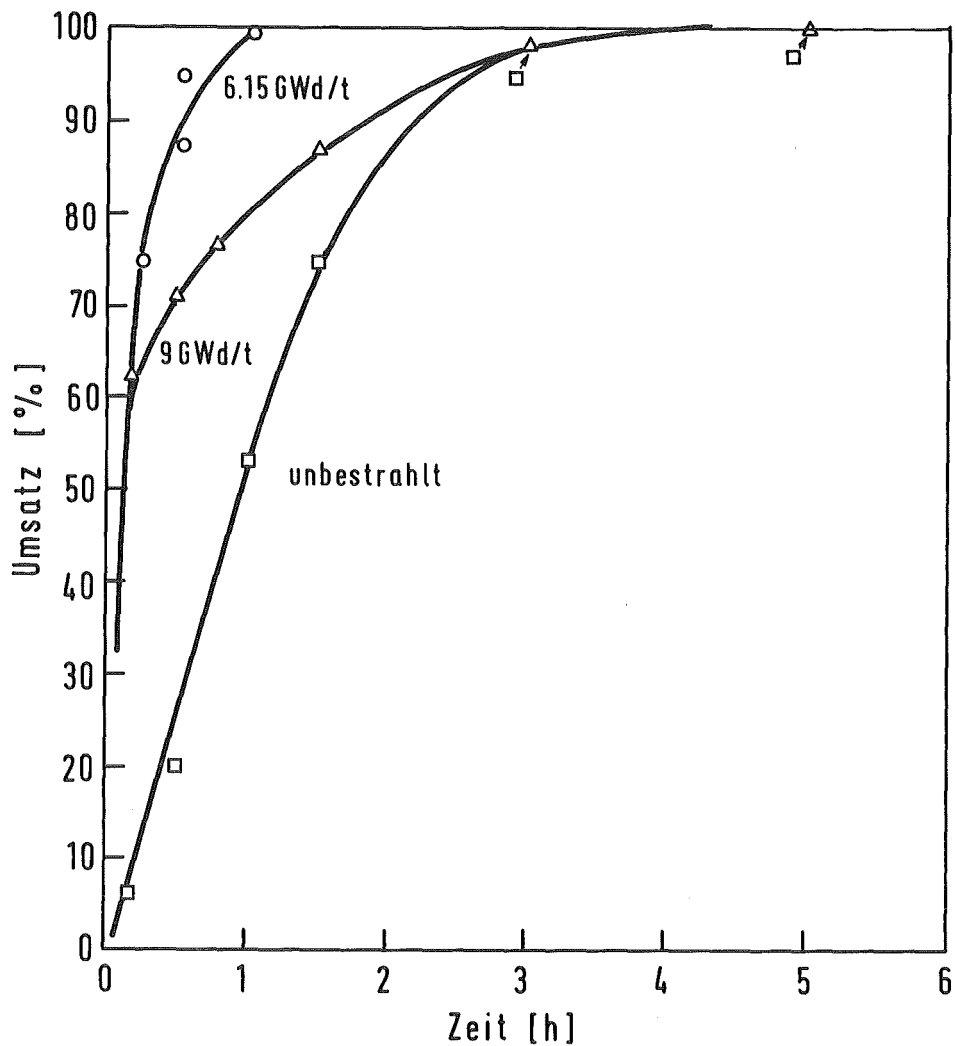


Abb. 33 Lösegeschwindigkeiten von bestrahlten und unbestrahlten UO_2 -Pellets (WADP-PWR, theoretische Dichte 93 - 95 %) in siedender 4 M HNO_3 /126/

Sowohl bei den Pellets niedriger Dichte als auch bei den Pellets höherer Dichte werden die bestrahlten Pellets schneller gelöst als die unbestrahlten.

Bei niedrigen Abbränden von z.B. 6000 MWd/t und tiefer ist die Lösegeschwindigkeit gegenüber unbestrahlten UO_2 -Pellets stark erhöht. Dies ist auf die durch Fragmentierung vergrößerte Oberfläche zurückzuführen. Die Auflösung dauert etwa eine Stunde.

Bei Abbränden von 9000 MWd/t und höher ist die anfängliche Lösegeschwindigkeit schneller als bei unbestrahlten Pellets wegen der großen Anzahl an Bruchstücken. Sie verlangsamt sich jedoch so stark, daß auf das Vorliegen eine hochgesinterten Materials zu schließen ist.

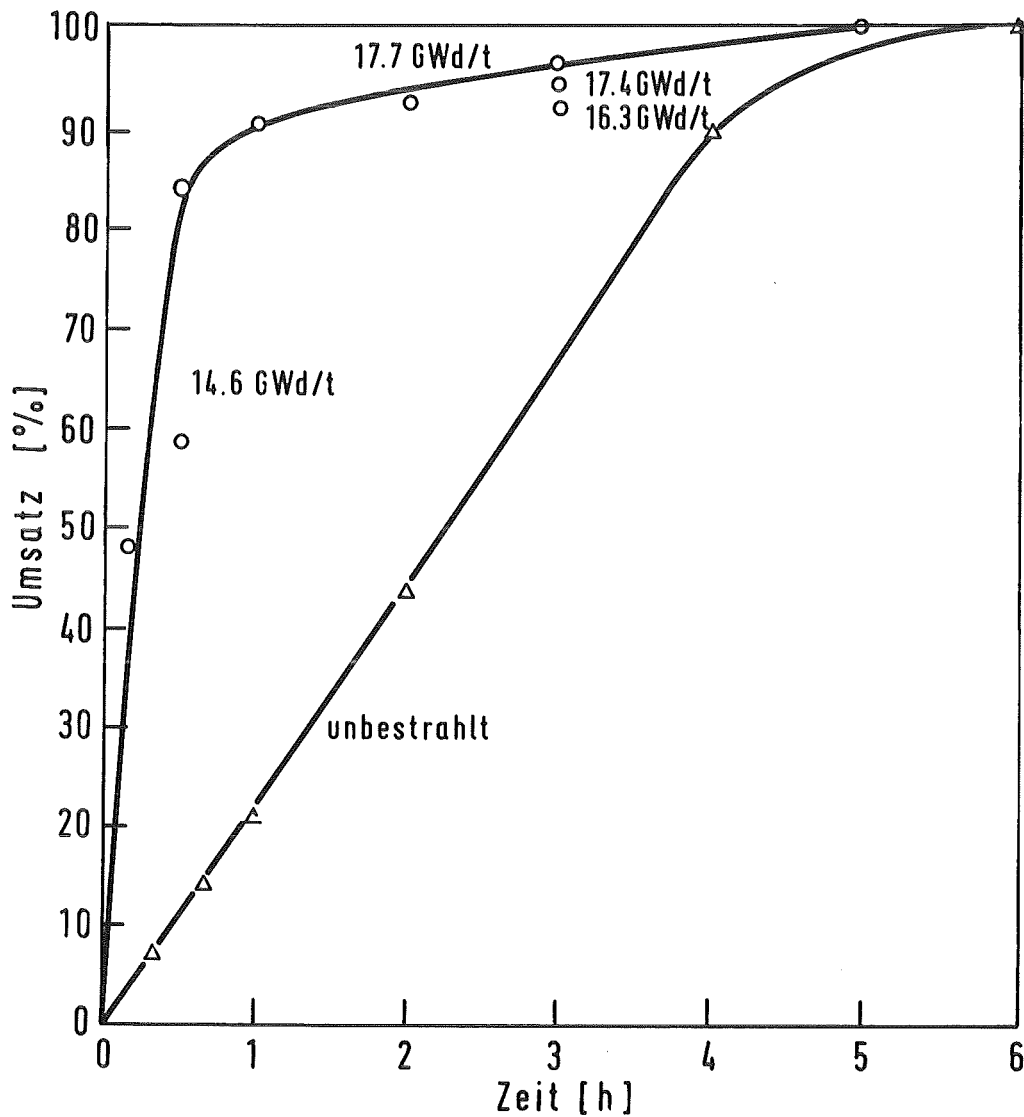


Abb. 34 Lösegeschwindigkeit von bestrahlten und unbestrahlten UO_2 -Pellets (NUMEC, theoretische Dichte 96 %) in siedender 4 M HNO_3 /127/

Die Autoren nehmen an, daß die Bestrahlungsrate der ausschlaggebende Faktor ist: die Pellets mit dem Abbrand von 9000 MWd/t sind mit einer Rate von 40,1 MW/t bestrahlt worden, während bei der Bestrahlung der Pellets mit dem Abbrand von 6150 MWd/t eine Rate von 21,9 MW/t vorlag.

Wahrscheinlich hat die höhere Zentraltemperatur der Pellets, die dem höheren Fluß ausgesetzt waren, ein teilweises Sintern des Materials verursacht. In diesem Fall sind 98 bis 99 % des Urans nach 3 h in Lösung gegangen. Für die vollkommene Auflösung ist dann noch ein 2- bis 3-stündiges Kochen unter Rückfluß notwendig.

Die unbestrahlten PWR-Pellets sind in siedender 6 M HNO₃ in etwa 1,5 h gelöst worden.

J. Centeno et al /111/ haben aus Abb. 33 und 34 von J.H. Goode et al /126, 127/ die maximalen Lösegeschwindigkeiten entnommen und mit den Lösegeschwindigkeiten, die sie bei eigenen Versuchen mit nicht bestrahlten Pellets erhalten haben, verglichen.

In der folgenden Abbildung 35 ist der Einfluß des Abbrandes auf die maximale Lösegeschwindigkeit von UO₂-Pellets in siedender Salpetersäure aufgezeigt.

Auch in einem Savannah-River-Bericht /128/ wird das Auflösungsverhalten von bestrahltem und unbestrahltem Brennstoff miteinander verglichen.

Man erkennt aus Abb. 36, daß sich der bestrahlte Robinson-2 Brennstoff⁺) mehr als doppelt so schnell löst wie der unbestrahlte Brennstoff /128/.

⁺) UO₂ mit einer Anreicherung von 2,55 %, mittlerer Abbrand 28 000 MWd/t, maximaler Abbrand 31 500 MWd/t

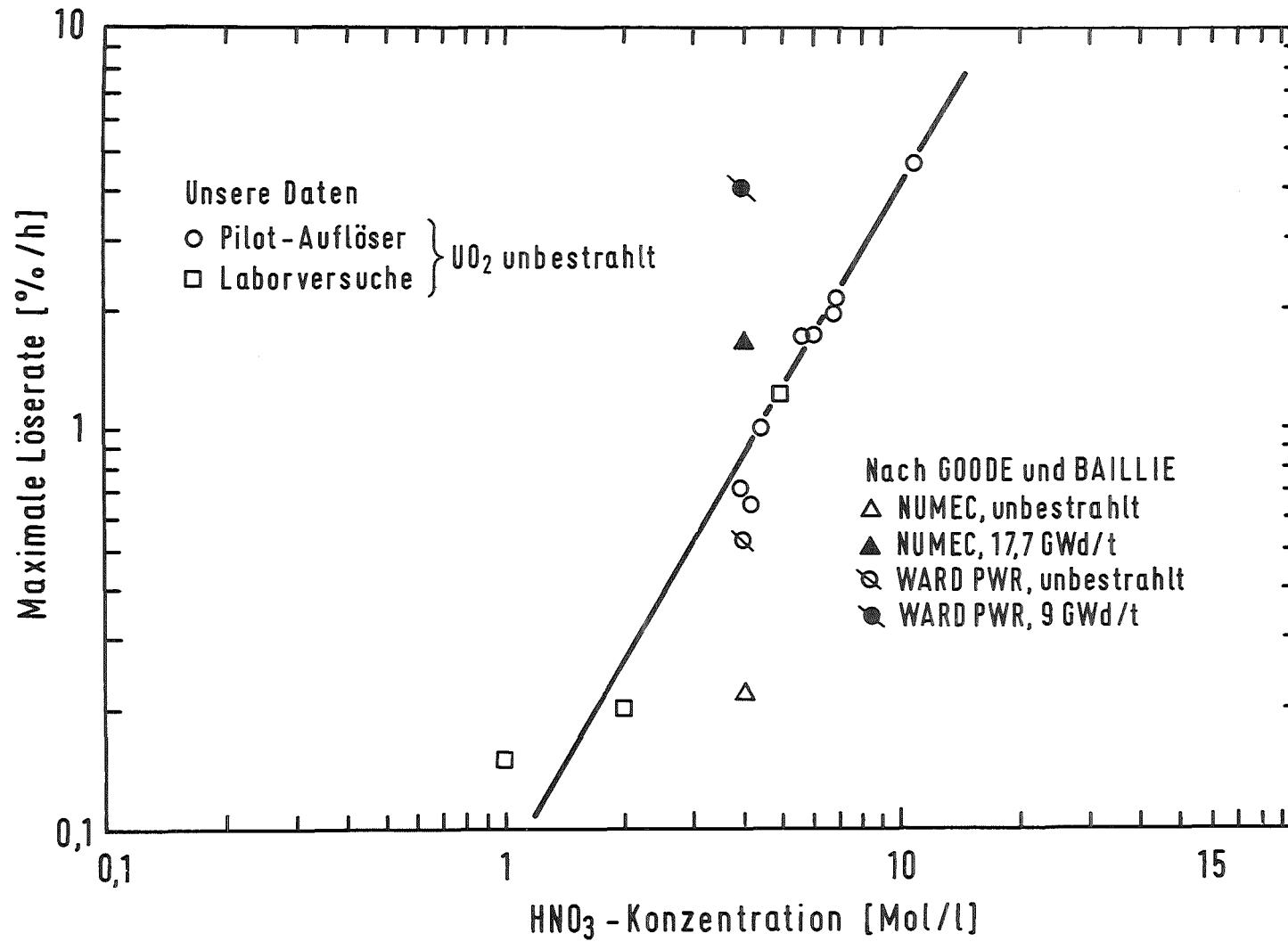


Abb. 35 Maximale Löserate von bestrahlten und unbestrahlten UO₂-Pellets in Abhängigkeit der Säurekonzentration zu Beginn der Auflösung /111/

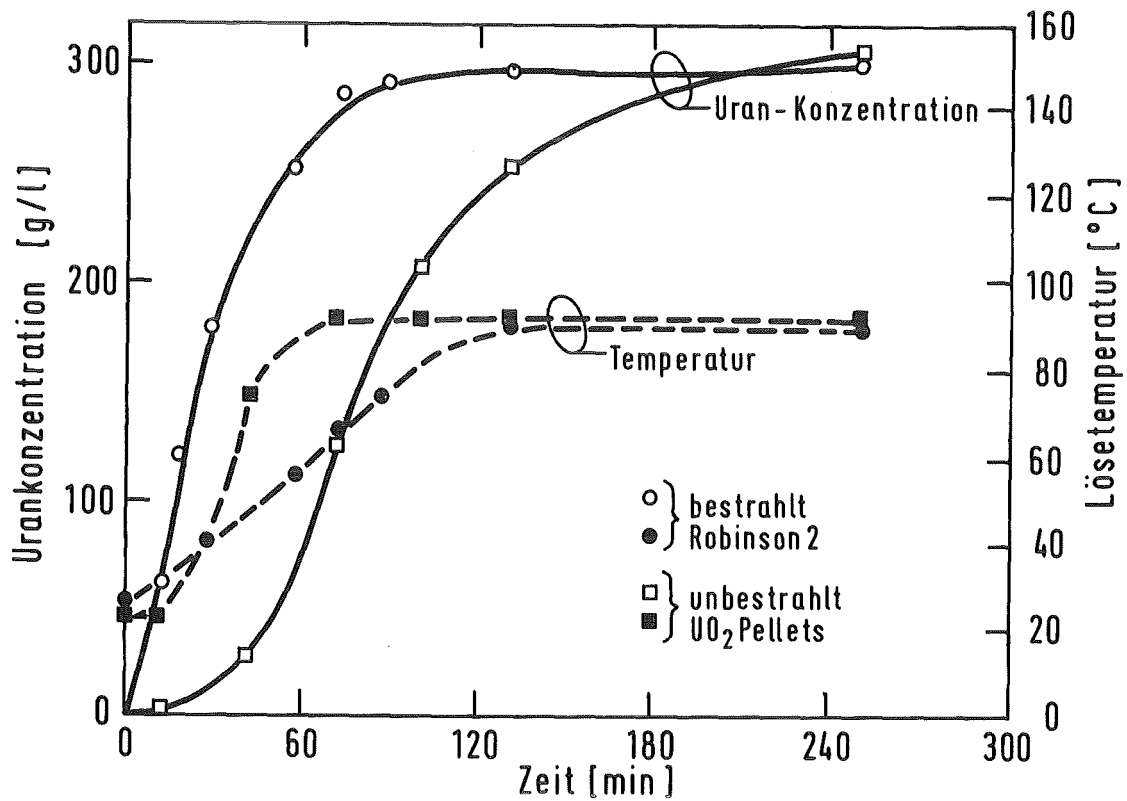


Abb. 36 Vergleich der Lösegeschwindigkeit von unbestrahlten und bestrahlten UO₂-Pellets bei der Auflösung in ca. 7 M HNO₃ bei Reaktionsbeginn

Nach nur 10 Minuten sind 20 % des bestrahlten Brennstoffs gelöst. Die Auflösung ist nach ca. 70 Minuten schon vor Erreichen der Lösetemperatur von 90°C beendet.

Es ist anzumerken, daß die nicht bestrahlten Pellets, die hier zum Vergleich herangezogen werden, jedoch eine andere Herstellungsgeschichte besitzen als die bestrahlten.

13. Einfluß der F^- -Konzentration auf die Lösegeschwindigkeit

A.L. Uriarte und R.H. Rainey /42/ stellten fest, daß in HNO_3 -Konzentrationen, die größer als 6 M sind, die Lösegeschwindigkeit von UO_2 -Pellets mit steigender HF-Konzentration abnimmt. Als Grund wird die Bildung eines UF_4 -Filmes angegeben, der sich während der Auflösung bildet und den Pellets eine grüne Farbe verleiht. Bei HNO_3 -Konzentrationen, deren Molarität unter 6 liegt, nimmt die Lösegeschwindigkeit mit steigender HF-Konzentration zu.

Setzt man der HNO_3 -HF-Lösung eine $Al(NO_3)_3$ -Lösung zu (Al:F = 3:1) zur Minderung der Korrosion bei Apparaturen aus rostfreiem Stahl, so hebt das Aluminium den Effekt des Fluorids auf. Dies dürfte auf der Bildung von Al-F-Komplexen beruhen.

Die Lösegeschwindigkeit von UO_2 -Pellets in HNO_3 -0,3 M $Al(NO_3)_3$ ist die gleiche wie in HNO_3 -0,1 M HF-0,3 M $Al(NO_3)_3$. Hieraus läßt sich folgern, daß der leichte Anstieg in der Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber reiner Salpetersäure auf die Gegenwart des Aluminiumnitrats zurückzuführen ist. Das Fluorid hat keinen Einfluß.

Andere Autoren /111/ haben festgestellt, daß die Lösegeschwindigkeit durch Zugabe von HF zur Salpetersäure je nach der Konzentration der Säuren erhöht oder erniedrigt werden kann. Die Zugabe von 3 Mol Al/Mol Fluorid bringt den Effekt des Fluorids zum Verschwinden.

14. Zusammenfassung

Aufgrund der in der Literatur vorgefundenen Ergebnisse wird eine Übersicht über die Abhängigkeit der Lösegeschwindigkeit von UO_2 -Pellets in Salpetersäure von verschiedenen Parametern gegeben.

Die Lösegeschwindigkeit steigt mit zunehmender Konzentration der Salpetersäure. Die Salpetersäure kann bis zu 90 % durch Lithium- oder Natriumnitrat ersetzt werden, ohne daß die Lösegeschwindigkeit sich ändert.

Was die Abhängigkeit der Löserate von der Gesamtnitratkonzentration bei Zusatz von Lithium-, Natrium- oder Uranyl nitrat angeht, so existieren zwei Meinungen:

- Die Lösegeschwindigkeit ist bei Zusatz von Li-. Na- oder UO_2^{++} -Nitrat zur Salpetersäure der Gesamtnitratkonzentration proportional. Dem UO_2^{++} wird zusätzlich ein leicht beschleunigender Effekt zugeschrieben.
- Die Lösegeschwindigkeit ist im Falle des Zusatzes von Li- oder Na-Nitrat dem Quadrat der Gesamtnitratkonzentration proportional. Bei Zusatz von $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ wird das aus dem Uranyl nitrat stammende Nitrat nur zur Hälfte wirksam, was zu einer Abnahme der Lösegeschwindigkeit gegenüber der Auflösung in reiner HNO_3 mit vergleichbarer Nitratkonzentration führt.

Rühren während der Auflösung verringert die Lösegeschwindigkeit. Es existiert ein Grenzwert für die Rührgeschwindigkeit, oberhalb dessen keine weitere Abnahme der Lösegeschwindigkeit mehr erfolgt.

Die Abnahme der Löserate mit steigender Rührgeschwindigkeit deutet auf das Vorliegen einer autokatalysierten Reaktion hin. Der autokatalytische Effekt wird der Salpetrigen Säure zugeschrieben, die als Zwischenprodukt bei der Reduktion der Salpetersäure entsteht.

Die Lösegeschwindigkeit steigt mit zunehmender Temperatur. Die Aktivierungsenergie wurde im Temperaturbereich bis zu 95 °C für gesinterte UO_2 -Pellets ($d = 10,4 \pm 0,2 \text{ g/cm}^3$, $\text{UO}_{2,004} \pm 0,003$) bestimmt (ohne Rühren). Unabhängig von der Säurekonzentration ergibt sich für die Lösegeschwindigkeiten unterhalb von $4 \text{ mg min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ein Wert von 2 bis 5 kcal/Mol. Demnach ist sie bei den gegebenen Versuchsbedingungen unterhalb von $4 \text{ mg min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ vorwiegend chemisch kontrolliert und oberhalb dieser Geschwindigkeit vorwiegend diffusionell kontrolliert.

Bei Siedetemperatur fällt die Lösegeschwindigkeit auf 1/2 bis 1/5 gegenüber dem Wert, der sich durch Extrapolation aus dem Arrheniusdiagramm ergibt. Dies deutet darauf hin, daß die bei Siedetemperatur vorhandene Konvektion einen sehr starken Rühreffekt ausübt, der die Lösegeschwindigkeit stark absinken läßt.

Mit steigender Dichte des UO_2 nimmt die Lösegeschwindigkeit infolge der geringeren Penetration des Lösungsmittels ab. Eine reproduzierbare Korrelation zwischen Dichte und Lösegeschwindigkeit wird allerdings erst bei Dichten oberhalb von $10,6 \text{ g/cm}^3$ gefunden.

Eine belastbare Beziehung zwischen der Lösegeschwindigkeit und der Reaktionsoberfläche während der Auflösung wird nicht gefunden. Die Oberflächenänderung während der Auflösung wird nur mittelbar über die Lösegeschwindigkeit bestimmt.

Die Aussagen über den Einfluß des O/U-Verhältnisses auf die Lösegeschwindigkeit sind widersprüchlich:

Während einmal kein Einfluß der Stöchiometrie auf die Lösegeschwindigkeit festgestellt wurde, wird an anderer Stelle gesagt, daß sich überstöchiometrisches Material schneller löst.

Zum Einfluß der geometrischen Faktoren auf die Lösegeschwindigkeit ist ganz allgemein folgendes zu sagen:

- Mit zunehmender Brennstababschnittlänge steigt die Lösezeit, d.h. die Lösegeschwindigkeit nimmt ab.
- Im Falle von waagrecht orientierten einseitig geschlossenen Brennstababschnitten ist die Lösegeschwindigkeit um den Faktor 5 höher als bei senkrecht orientierten, wenn diese nach oben verschlossen sind.
- Über den Einfluß der Schnittfläche (zugequetschte oder ovalisierte Hüllrohrabschnitte) auf die Lösegeschwindigkeit werden in der Literatur keine Angaben gefunden.

Beim Vergleich der Lösegeschwindigkeiten von unterschiedlich abgebrannten Brennstoffen zeigt sich folgendes:

Bei niedrigen Abbränden von z.B. 6000 MWd/t und tiefer ist die Lösegeschwindigkeit gegenüber unbestrahlten UO_2 -Pellets stark erhöht. Dies ist auf die durch die Bestrahlung auftretende Ribbildung im Pellet und die daraus resultierende Oberflächenvergrößerung zurückzuführen.

Bei Abbränden von 9000 MWd/t und höher ist die anfängliche Lösegeschwindigkeit schneller als bei unbestrahlten Pellets. Sie verlangsamt sich jedoch so stark, daß auf das Vorliegen eines hochgesinterten Materials zu schließen ist.

Anhang II

Literaturangaben zur Stöchiometrie der Auflösung

von UO_2 in Salpetersäure

Literaturangaben über die Stöchiometrie der
Auflösung von UO_2 in Salpetersäure

Die Arbeiten zur Ermittlung der Lösestöchiometrie haben zum Ziel, den Beitrag der einzelnen Reaktionen als Funktion der Auflösebedingungen zu bestimmen.

Dies ist in der Vergangenheit nur unzureichend bearbeitet worden, vermutlich weil die hierfür erforderlichen Analysen aller gebildeten Gase nicht durchgeführt wurden. Wir haben es bei den meisten Literaturstellen, die auf die Lösestöchiometrie Bezug nehmen, mit Abschätzungen und Spekulationen zu tun.

Das liegt mit daran, daß das betreffende Arbeitsgebiet kein Bestandteil einer Grundlagenforschung war, sondern von den meisten Autoren zur Beantwortung technologischer Fragestellungen bearbeitet wurde, die sich aus den Erfordernissen der damaligen Planung von Auflösern und Auflöserabgasstrecken für die Wiederaufarbeitungsanlage ergaben.

Bis Mitte der 70-er Jahre beschränkte man sich bei der Auflöserabgasreinigung auf eine mehr oder weniger gute Stickoxidentfernung aus dem Auflöserabgas mit anschließender Aerosolfilterung.

Die Rückhaltung von J-129 und insbesondere Kr-85, die eine aufwendigere Abgasreinigung und damit eine genauere

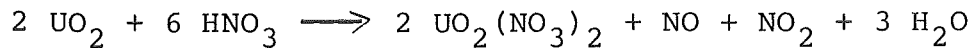
Kenntnis der Zusammensetzung des Auflöserabgases erfordert, sind erst Mitte der 70-er Jahre in die Planungen der Wiederaufarbeitung aufgenommen worden.

Im folgenden wird ein Überblick über die in der Literatur vorhandenen Angaben zur Lösestöchiometrie gegeben. Da die Angaben insbesondere zur Abgaszusammensetzung oft recht vage sind, wird eine möglichst wortgetreue Wiedergabe der betreffenden Passagen angestrebt.

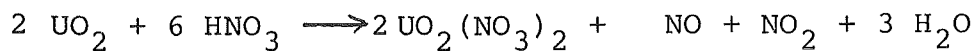
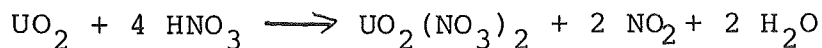
Nach J.F. Flagg /129/ löst sich Urandioxid in Salpetersäure nach folgender Reaktionsgleichung:



A. Hultgren /44/ sagt, daß die Reaktionsgleichung für die UO_2 -Auflösung folgendermaßen geschrieben werden kann:

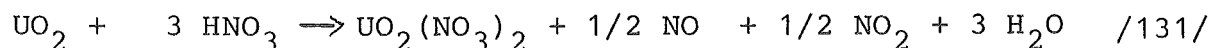
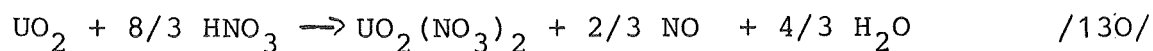
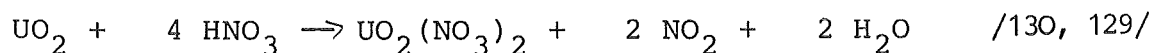


In einem Bericht der Eurochemic /41/ werden zur Beschreibung der Auflösung von UO_2 in Salpetersäure zwei Reaktionsgleichungen vorgeschlagen:

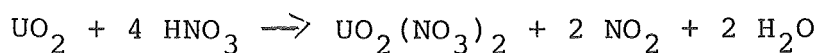


Die Anzahl der verbrauchten Mole HNO_3 /Mol UO_2 hängen von der Konzentration der Lössäure ab, d. h. die Stöchiometrie der Lösereaktion ist von der Konzentration der Salpetersäure abhängig.

L. Uriarte und H. Rainey /42/ entnehmen aus der Literatur, daß sich UO_2 in Salpetersäure nach folgenden Reaktionsgleichungen löst:



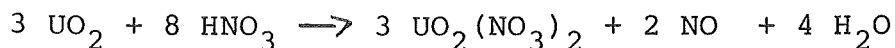
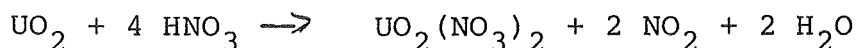
Nach A.L. Uriarte und R.H. Rainey /42/ kommt bei einer HNO_3 -Konzentration von weniger als 8 M und bei Luftaustausch folgende Gleichung der Wirklichkeit am nächsten:



Von experimentellen Untersuchungen hierzu wird nicht berichtet.

Dies steht im Gegensatz⁺⁾ zu dem vorläufigen Sicherheitsbericht der EXXON /132/ und zu einem Savannah-River-Bericht /133/, die bei höheren HNO_3 -Konzentrationen überwiegend die Bildung von NO_2 beschrieben.

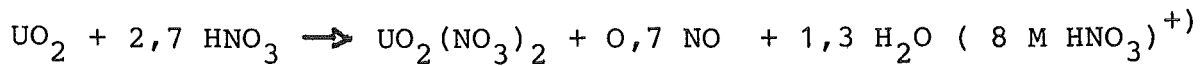
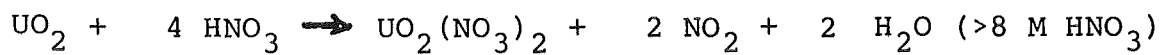
Im vorläufigen Sicherheitsbericht der EXXON /132/ werden ohne Quellenangaben folgende Reaktionsgleichungen angegeben:



Die erste der beiden Gleichungen hat Gültigkeit im Falle von konzentrierter HNO_3 , die zweite im Falle von verdünnter HNO_3 . Eine Abgrenzung der Säurekonzentration für die Gültigkeit der oberen oder unteren Gleichung wird nicht gegeben.

^{+) Es ist nicht auszuschließen, daß es sich bei /42/ um einen Druckfehler handelt und anstatt "von weniger als 8 M" stehen soll "von mehr als 8 M".}

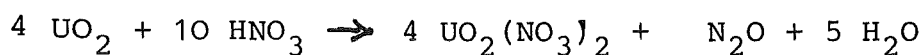
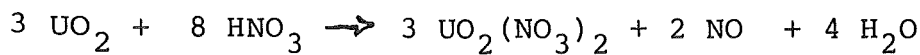
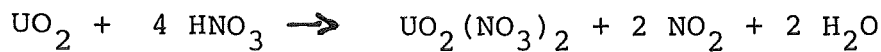
Nach einem Savannah-River-Bericht/133/ ist es wichtig die Reaktionsgeschwindigkeit der Auflösung zu kennen und zu kontrollieren, um die Löserate so einzustellen, daß das Abgassystem nicht überlastet wird. Zur Berechnung werden dort folgende Reaktionsgleichungen zugrundegelegt:



Bei Konzentrationen von 1 bis 6 Mol/l der Lösesäure verläuft die Auflösung vorwiegend unter NO-Entwicklung. Die "Abgasgeschwindigkeit"⁺⁺⁾ dieser Reaktion beträgt etwa 1/3 der Abgasgeschwindigkeit der Auflösung unter NO₂-Entwicklung.

Bei dieser Betrachtung ist nicht berücksichtigt, daß in der Praxis die Lösegeschwindigkeit und damit die Abgasgeschwindigkeit mit steigender Säurekonzentration und Temperatur zunimmt (vgl. Abb. 9 und 10). Wenn man diese Tatsache berücksichtigt, dann ist der Unterschied in der Abgasgeschwindigkeit größer als Faktor 30.

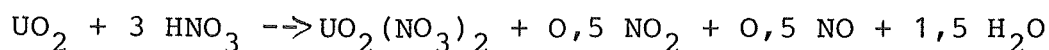
Nach H.T. Blaine /124/ sind "einige" Gleichungen zur Löse-reaktion folgende:



⁺⁾ Hier fehlt anscheinend das <-Zeichen.

⁺⁺⁾ Gemeint ist wohl die Freisetzungsgeschwindigkeit des Gases.

Diese drei Gleichungen werden in den Ausführungen von Jeßnitzer et al./134/ übernommen, wobei diese fälschlich davon ausgehen, daß es sich bei H.T. Blaine um experimentell ermittelte Gleichungen handelt. Diese Autoren gehen soweit, ohne jede Erläuterung anzunehmen, daß sich die Auflösung von UO_2 unter Bildung gleicher Volumina von NO und NO_2 vollzieht. Bezogen auf die Lösestöchiometrie heißt das, daß 25 % der Lösereaktion unter Bildung von NO_2 und 75 % der Lösereaktion unter Bildung von NO ablaufen. Es ergibt sich somit unter Vernachlässigung der N_2O -Bildung folgende Reaktionsgleichung:



Weiterhin geben sie an, daß die Reaktion exotherm verläuft. Bei der Auflösung von 1 Mol UO_2 werden etwa 25 kcal an Wärme freigesetzt.

Es sei hier nochmals darauf hingewiesen, daß diese von Jeßnitzer et al. zitierte Gleichung nicht auf experimentellen Daten basiert. Vor allen Dingen trägt sie nicht der Tatsache Rechnung, daß die Zusammensetzung des entstehenden Gasgemisches von der Molarität der Lösesäure abhängt.

Zusammenfassend läßt sich zu der hier zitierten Literatur über die Stöchiometrie der Auflösung von UO_2 in Salpetersäure folgendes sagen:

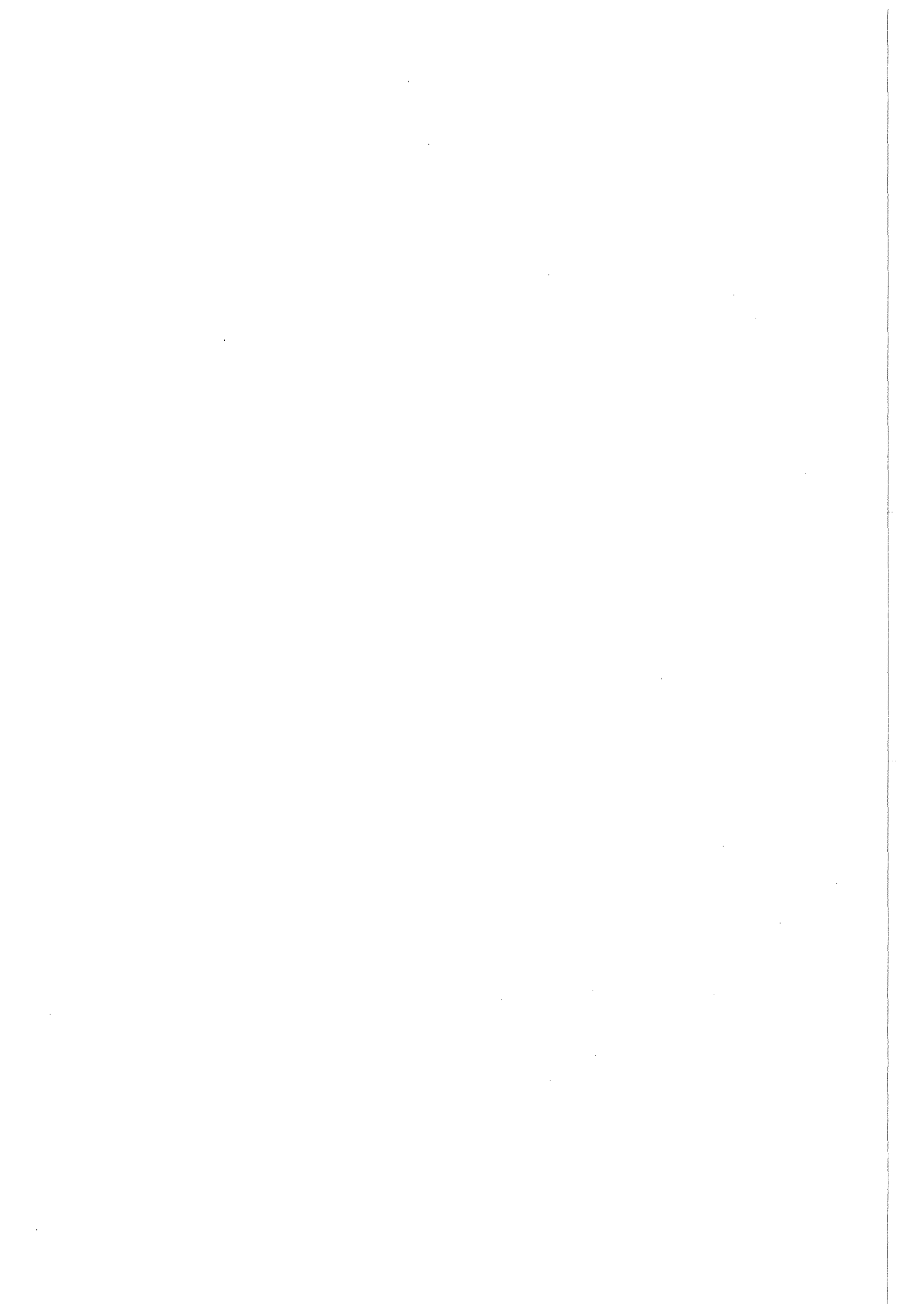
- Bei der Auflösung von UO_2 in HNO_3 entsteht neben $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ und Wasser auch NO und NO_2 . Bei einigen Autoren wird auch die Freisetzung von N_2O erwähnt, jedoch als vernachlässigbar angesehen.
- Es gibt keine belastbaren Aussagen über das NO/NO_2 -Verhältnis. Bei höheren Konzentrationen entsteht anscheinend

bevorzugt NO_2 , bei niederen Säurekonzentrationen bevorzugt NO . Die Grenzmolarität der Salpetersäure scheint bei 8 zu liegen.

- In keiner der zitierten Stellen wurde gefunden, daß tatsächlich Abgasmessungen und Analysen durchgeführt wurden.

Aus der vorliegenden Literatur ist zu entnehmen, daß die Stöchiometrie im Zusammenhang mit der Azidität der Löse-säure gesehen werden muß. Es ist wohl kaum zu erwarten, daß wie bei Savannah-River /133/ berichtet, bei HNO_3 -Molaritäten $>8 \text{ M}$ nur NO_2 und bei Molaritäten $<8 \text{ M}$ nur NO entsteht.

Da die Azidität die Lösegeschwindigkeit wiederum beeinflusst (s.S.43, Abb. 10), ist nicht auszuschließen, daß auch die Lösegeschwindigkeit einen Einfluß auf die Stöchiometrie hat. Es ist somit denkbar, daß auch andere Faktoren, die die Lösegeschwindigkeit beeinflussen, wie z. B. die Temperatur, einen Einfluß auf die Abgaszusammensetzung bei der Auflösung ausüben. Hierzu liegen in der Literatur keinerlei Hinweise vor.



Anhang III

Gleichung zur Beschreibung der Löserate

Bestätigung des linearen Zeitgesetzes bei der Auflösung
von UO_2 -Pellets in Salpetersäure durch Vergleich
der experimentellen Masse-Zeit-Kurve mit der
theoretischen Umsatz-Zeit-Kurve

Verläuft die Auflösung nach dem linearen Zeitgesetz, so ist die Gewichtszunahme an Uran in der Lösung Δm pro Zeiteinheit Δt der momentanen Oberfläche q_t der Probe proportional.

Da die Reaktionsoberfläche während der Auflösung nicht gemessen werden kann, soll die Ausgangsoberfläche mittels eines Korrekturfaktors f , entsprechend dem Fortschreiten der Auflösung korrigiert werden. Dieser Faktor ist gleich dem Verhältnis der Reaktionsoberfläche nach einer bestimmten Reaktionszeit zur Ausgangsoberfläche: $f = \frac{q_t}{q_0}$. Er läßt sich durch den während der Reaktion meßbaren Umsatz n ausdrücken.

Hierzu wird von folgendem Modell ausgegangen:

Das zylindrische Pellet besitzt zu Reaktionsbeginn den Radius r_0 , die Höhe h_0 , das Volumen V_0 und die Oberfläche q_0 .

Im Verlauf der Reaktion soll an allen Zylinderflächen eine gleichmäßige Abnahme an UO_2 durch den Lösevorgang erfolgen.

Nach einer bestimmten Zeit t erhält man einen Zylinder mit dem Radius r_t , der Höhe h_t , dem Volumen V_t und der Oberfläche q_t .

Zur Vereinfachung wird der Fall eines kubischen Zylinders bei welchem $2r = h$ ist, betrachtet.

Für das Volumen und die Oberfläche eines Pellets gelten zu Reaktionsbeginn und noch nach einer bestimmten Reaktionszeit t folgende Beziehungen:

$$V_0 = 2 \pi r_0^3 \quad q_0 = 6 \pi r_0^2 \quad \text{wobei} \quad r_0 = \sqrt[3]{\frac{V_0}{2\pi}}$$
$$V_t = 2 \pi r_t^3 \quad q_t = 6 \pi r_t^2 \quad \text{wobei} \quad r_t = \sqrt[3]{\frac{V_t}{2\pi}}$$

Hieraus ergibt sich für die entsprechenden Oberflächen:

$$q_0 = 6 \pi \left(\frac{V_0}{2\pi} \right)^{2/3} \quad \text{und} \quad q_t = 6 \pi \left(\frac{V_t}{2\pi} \right)^{2/3}$$

Für das Verhältnis der Probenoberfläche q_t nach einer bestimmten Reaktionszeit bzw. einem bestimmten Umsatz n zur Ausgangsoberfläche q_0 bzw. den Oberflächenfaktor f gilt:

$$f = \frac{q_t}{q_0} = \left(\frac{V_t}{V_0} \right)^{2/3}$$

Bezeichnet man mit $n = 0,1, 0,2, 0,3 \dots 1,0$ den Umsatz der Reaktion bei $10 \% \quad 20 \% \quad 30 \% \dots 100 \%$ so gilt für

$$\frac{V_t}{V_0} = \frac{1-n}{1}$$

Drückt man den Korrekturfaktor f über den Umsatz n aus, so ergibt sich:

$$f = \frac{q_t}{q_0} = (1-n)^{2/3}$$

Bei Vorliegen des linearen Zeitgesetzes gilt:

$$\frac{d(\Delta m/q_0)}{dt} = k_{lin}$$

Die Konstante k_{lin} entspricht der Anfangsgeschwindigkeit, d.h. die Uranzunahme Δm in der Lösung kann auf die Ausgangsoberfläche q_0 bezogen werden.

Zur Ermittlung der Lösegeschwindigkeit zu irgendeinem Zeitpunkt während der Auflösung muß die Uranzunahme Δm in der Lösung auf die zu diesem Zeitpunkt vorhandene Reaktionsoberfläche bezogen werden, d.h. die Ausgangsoberfläche q_0 wird mit dem entsprechenden Oberflächenfaktor f korrigiert:

$$\frac{d(\Delta m/q_0)}{dt} \cdot \frac{1}{(1-n)^{2/3}} = k_{lin} \quad (1)$$

Ersetzt man in Gleichung (1) die Massezunahme Δm durch den Umsatz n , so erhält man:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{k_{lin}}{m_e} q_0 \cdot (1-n)^{2/3} \quad (2)$$

wobei Δm_e die Massezunahme bei vollständigem Umsatz und $n = \Delta m / m_e$ ist.

Für $kn = \frac{k_{lin}}{m_e}$ ergibt sich aus (2)

$$\frac{dn}{dt} = kn \cdot q_0 (1-n)^{2/3} \quad (3)$$

Durch Integration von Gleichung (3) erhält man

$$c t e^{-3(1-n)^{1/3}} = kn \cdot q_0 \cdot t$$

Bei Beachtung der Grenzbedingungen ($t = 0$; $n = 0$) ergibt sich folgende Beziehung:

$$1 - (1-n)^{1/3} = \frac{kn}{3} \text{ qo } t \quad (4)$$

wobei $\frac{kn}{3} = \frac{k_{lin}/m_e}{3}$ ist.

Bei Kenntnis der Anfangsgeschwindigkeit k_{lin} und der Gesamtmassezunahme m_e erlaubt diese Beziehung (4) die Gesamtreaktionsdauer t_e zu berechnen und die theoretische Umsatz-Zeitkurve aufzustellen.

Kennt man die Gesamtreaktionsdauer t_e , so läßt sich aus ihr die Anfangsgeschwindigkeit k_{lin} errechnen und ebenfalls die theoretische Umsatz-Zeitkurve ermitteln.

Im vorliegenden Fall der Auflösung von UO_2 -Pellets ($\emptyset = 9,1$ mm, $h = 11,1$ mm) in Salpetersäure wurde über Röntgenfluoreszenzanalyse und γ -Absorptiometrie die Masse-Zeitkurve c (g U/l) = $f(t)$ experimentell ermittelt.

Die Uranzunahme m_e nach vollständiger Auflösung entspricht einem Umsatz von $n = 1$. Hieraus ergibt sich die experimentelle Umsatz-Zeit-Kurve.

Die theoretische Umsatz-Zeit-Kurve wird im vorliegenden Fall bei Kenntnis der Gesamtreaktionsdauer t_e mit Hilfe von Gleichung (4) ermittelt, wobei $\frac{kn}{3}$ qo ein konstanter Wert ist.

$$1 - (1-n)^{1/3} = \text{const.} \cdot t$$

Für $t = t_e$ ist $n = 1$, d.h. $\text{const.} = \frac{1}{t_e}$; somit gilt

$$t_e (1 - (1-n)^{1/3}) = t$$

Aus dieser Beziehung wird die theoretische Umsatz-Zeit-Kurve aufgestellt.

Es zeigt sich, daß der Verlauf der experimentell ermittelten Umsatz-Zeit-Kurven mit dem der theoretisch ermittelten Umsatz-Zeit-Kurven sehr gut übereinstimmt (vgl. Abb. 6, Seite 33 mit Abb. 7, Seite 36).

Die Verzögerung, in der Reaktionsgeschwindigkeit zu Reaktionsbeginn in der experimentellen Kurve gegenüber der theoretischen Kurve ist auf die sogenannte Induktionsperiode zurückzuführen (vgl. Seite 32).

Anhang IV

Eingesetzte Analytik

und beispielhafte Auswertung der erhaltenen Meßkurven

1. Ermittlung der Umsatz-Zeit-Kurven durch Röntgenfluoreszenzanalyse bei Urankonzentrationen ≤ 10 g/l Uran (Seite 141)
2. Ermittlung der Umsatz-Zeit-Kurven durch γ -Absorptions-Spektrometrie bei Urankonzentrationen ≥ 10 g/l Uran (Seite 145)
3. Ermittlung des NO_2/NO -Verhältnisses während der Auflösung von UO_2 in Salpetersäure durch Chemolumineszenzanalyse (Seite 152)
4. Bestimmung des prozentualen UO_2 -Anteils, der unter N_2O -Bildung gelöst wird, durch Infrarot-Messung (Seite 160)
5. Bestimmung des Stickstoffs im Reaktionsgas mit Hilfe eines Gaschromatographen (Seite 171)
6. Bestimmung von Ammoniak als Ammoniumnitrat in der Auflöserlösung (Seite 172)

1. Ermittlung der Umsatz-Zeit-Kurven durch Röntgenfluoreszenzanalyse bei Urankonzentrationen $\leq 10\text{g/l}$ Uran

Meßprinzip

Zur Messung im niedrigen Konzentrationsbereich bis 10 g/l Uran wird eine nichtdispersive Röntgenfluoreszenzanalyse /135, 136/ eingesetzt (vgl. Seite 23, Abb. 4). Abbildung 37 zeigt den schematischen Aufbau des verwendeten Röntgenfluoreszenzgerätes /137/:

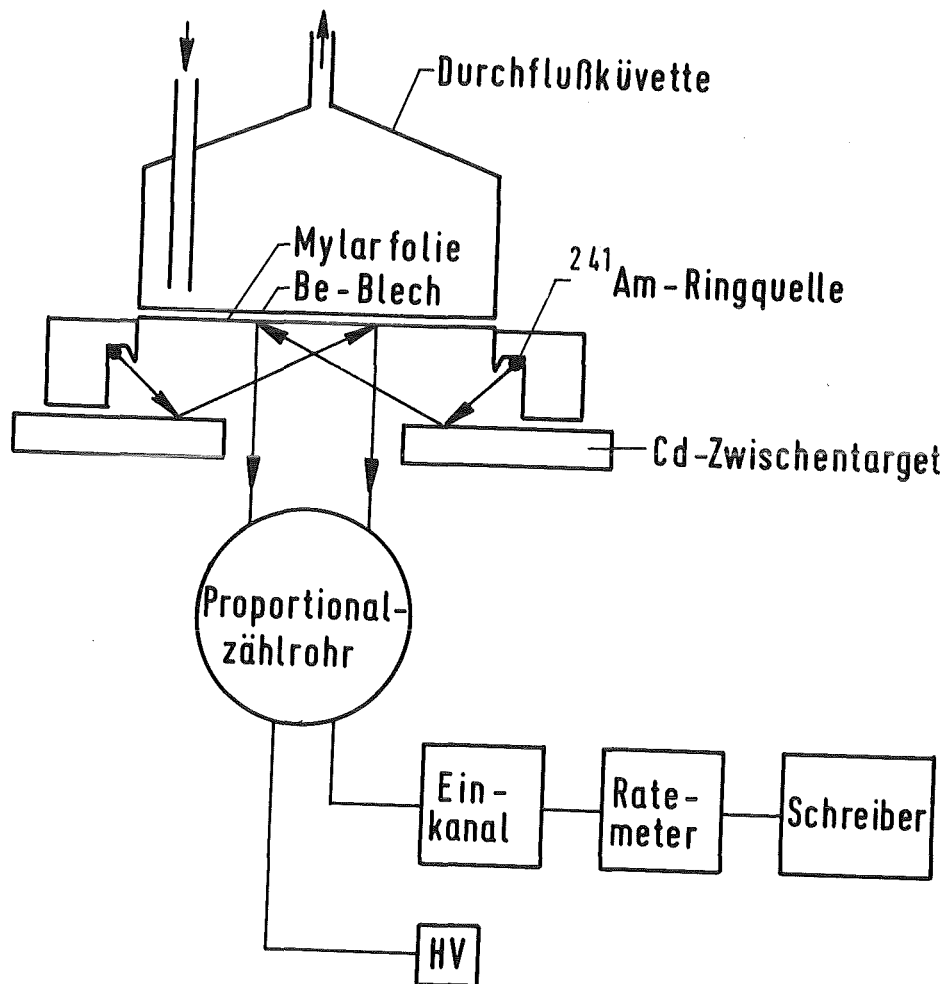


Abb.37 Meßanordnung der Röntgenfluoreszenzanalyse

Als anregende Strahlung wird dabei die K_{α} -Strahlung des Cadmiums mit einer Energie von 23,3 keV benutzt. Sie wird mit Hilfe einer ^{241}Am -Strahlungsquelle durch Röntgenfluoreszenz an dem Cd-Zwischentarget erzeugt.

Diese K_{α} -Strahlung des Cadmiums dringt in die Meßküvette ein und regt die L -Strahlung des Urans (14 KeV) an.
(Die Durchflußküvette aus Edelstahl ist mit einem Küvettenfenster aus Mylarfolie (15 μm), die durch eine unterlegte Beryllium-Scheibe (0,1 mm) gestützt wird, versehen.)

Die hierbei entstehende Röntgenfluoreszenzstrahlung des Urans (14 keV) wird mittels eines Proportionalzählrohres aufgenommen und in einem angeschlossenen Einkanalgerät diskriminiert. Die Intensität der Röntgenfluoreszenzstrahlung ist direkt proportional der Urankonzentration.

Auswertung

Vor den eigentlichen Messungen wird die Abhängigkeit der Impulsrate von der Urankonzentration geeicht (Abb. 38).

Bei Urankonzentrationen ≥ 10 g/l beeinträchtigt die exponentiell zunehmende Eigenabsorption die Meßgenauigkeit. In diesem Fall liefern gamma-absorptiometrische Messungen genaue Ergebnisse.

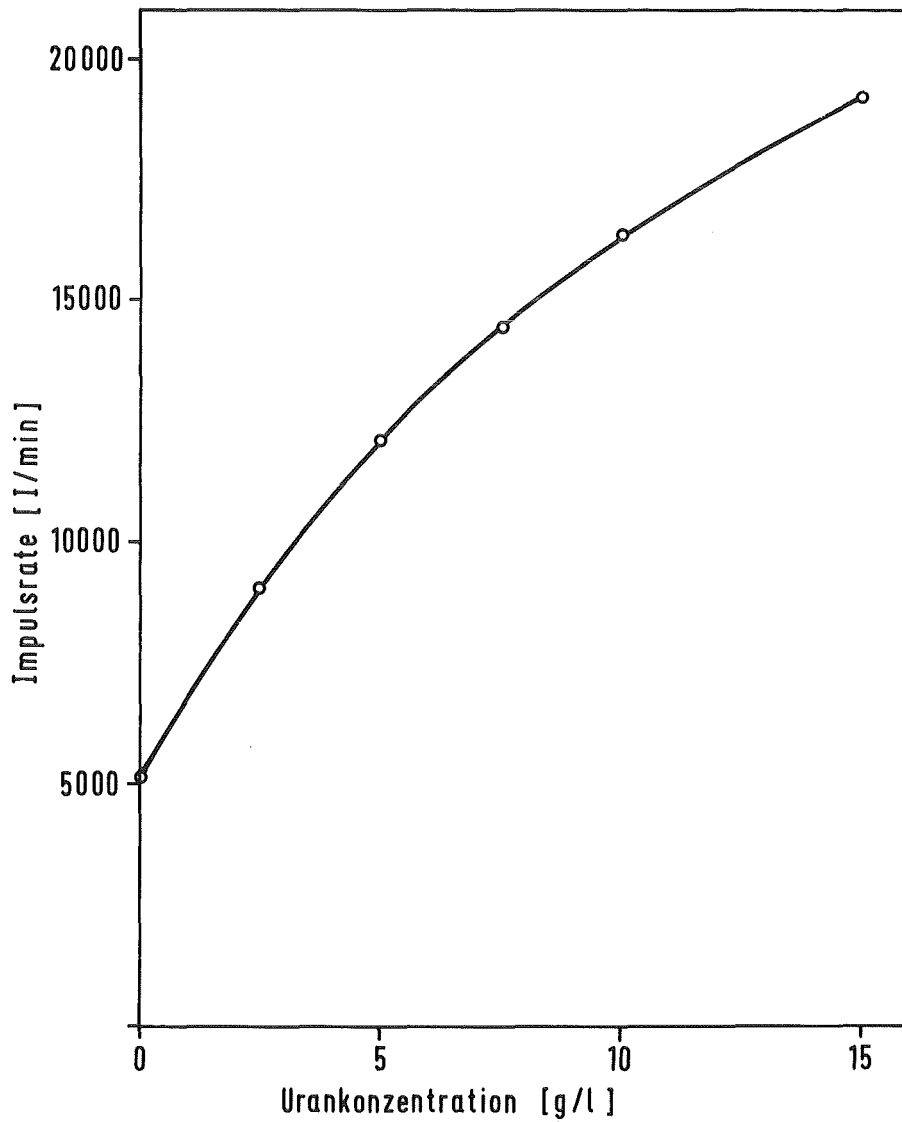


Abb. 38 Eichkurve: Impulsrate als Funktion der Urankonzentration

Am Beispiel der Auflösung von 12 UO_2 -Pellets à 7,5 g in ca. 800 ml HNO_3 mit einer Molarität von 6,48 zu Reaktionsbeginn bei einer Lösetemperatur von 90°C wird die Auswertung veranschaulicht (s. Tabelle 10).

Vor Beginn der Auflösung, d.h. zur Zeit $t = 0$ wird die reine Salpetersäure durch die Küvette gepumpt. Die Spannung am Schreibereingang beträgt 0,39 Volt. Die entsprechende Impulsrate beträgt 5061 I/min oder 12977 I/min·V.

Die zur Zeit t herrschende Urankonzentration c läßt sich über die Impulsrate aus der Eichkurve ablesen.

Die Urankonzentration c_e nach vollständiger Auflösung beträgt 94,7 g/l. Dieser Wert wird durch unabhängige Bestimmung mittels Röntgenfluoreszenzanalyse erhalten.

Der Umsatz n zu einem bestimmten Zeitpunkt der Auflösung ergibt sich aus dem Verhältnis der zu diesem Zeitpunkt herrschenden Urankonzentration c zur Urankonzentration c_e nach vollständiger Auflösung (Tab. 10).

Zeit (min)	Spannungen am Schreiberein- gang (Volt)	Impulsrate (I/min)	Urankonzentration c (g/l)	Umsatz n $n = \frac{c}{c_e}$
0	0,390	5061	0	0
2	0,486	6307	0,7	0,01
4	0,900	11679	4,6	0,05
6	1,320	17130	11,2	0,12

Tab. 10 Ermittlung der Umsatz-Zeit-Kurve aus den experimentellen Meßwerten

Die eingestellte Meßzeit am Ratemeter lag bei ca. 1 Minute. Aufgrund dieser Impulszahlen von ca. 6300 im niedrigsten und ca. 17000 im höchsten Konzentrationsbereich und der Untergrundrate von ca. 5000 bei der Konzentration Null (s. Tab. 10) reicht der statistische Fehler von 1 % im höchsten Konzentrationsbereich bis 6 % im niedrigen Konzentrationsbereich.

2. Ermittlung der Umsatz-Zeit-Kurven durch γ -Absorptions-Spektrometrie bei Urankonzentrationen ≥ 10 g/l

Meßprinzip

Die γ -Absorptiometrie erlaubt es, die Konzentration von Lösungen insbesondere von Schwermetallösungen zu bestimmen. Im vorliegenden Fall wird die Uranzunahme in der Lösung während der Auflösung von UO_2 -Pellets in Salpetersäure verfolgt. Aufgrund der Geometrie der Meßküvette des verwendeten Gerätes können diese Messungen im Konzentrationsbereich von 10 bis 500 g/l Uran durchgeführt werden.

Die γ -Strahlung als elektromagnetische Strahlung wird ähnlich wie das sichtbare Licht beim Durchgang durch Materie nach einer Exponentialfunktion /138/ geschwächt.

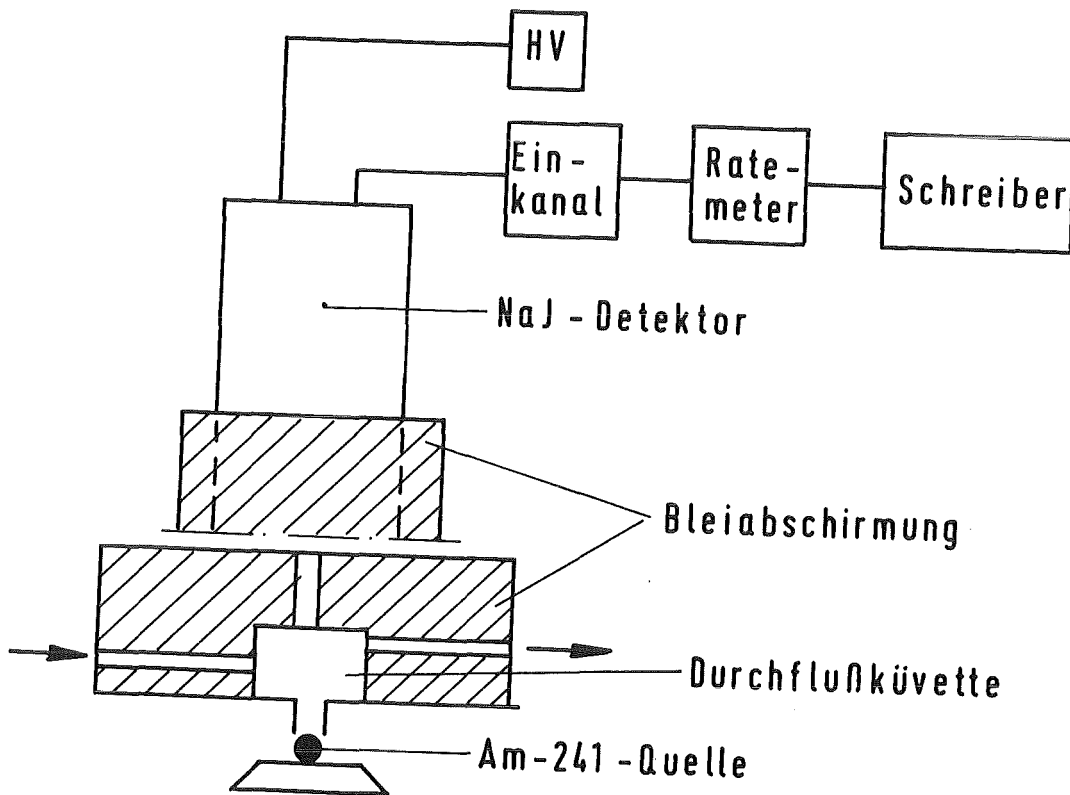


Abb. 39 Schematischer Aufbau des verwendeten γ -Absorptiometers

Als Strahlungsquelle dient Am-241 (5 mCi), welches γ -Quanten von 60 keV aussendet. Diese Quelle zeichnet sich dadurch aus, daß sie fast monochromatisch ist, eine hohe Intensität besitzt und daß aufgrund ihrer relativ langen Halbwertszeit von 433 Jahren kein Intensitätsabfall während der Betriebszeit eines γ -Absorptiometers zu erwarten ist.

Der von der Am-241-Quelle in gebündelter Form ausgehende γ -Strahl durchquert die Durchflußküvette mit der zu bestimmenden Lösung und verliert dabei an Intensität.

Während der Auflösung wird die Uranyl-nitratlösung kontinuierlich durch die Meßküvette gepumpt und wieder in den Auflöser zurückgeführt (vgl. Abb. 4). Dies geschieht mit einer Geschwindigkeit von ca. 3 l/h. (Diese Geschwindigkeit kann nicht beliebig erhöht werden, da sich sonst Gasblasen in der Küvette bilden, die das Meßergebnis verfälschen.)

Die Detektorimpulse werden im Einkanal diskriminiert und in Normalimpulse umgeformt. Ein angeschlossenes Ratemeter mißt die Rate (Impulse/Zeit) und gibt ein proportionales Spannungssignal auf einen Schreiber.

Die Schwächung der γ -Strahlung erfolgt nach einer e-Funktion:

$$N = N_0 e^{-\mu_m c x} \quad \text{wobei}$$

- N_0 = Impulsrate nach Durchgang eines Strahles von γ -Quanten durch die Nulllösung (HNO_3)
- N = Impulsrate nach Durchgang eines Strahles von γ -Quanten durch die zu bestimmende Lösung (Uranlösung)
- c = Konzentration der zu bestimmenden Lösung (g/cm^3)
- x = Schichtdicke der Lösung (cm)
- μ_m = Massenabsorptionskoeffizient (cm^2/g)
Der Massenabsorptionskoeffizient hängt von der Energie der γ -Quanten sowie von dem absorbierenden Medium ab. Er liegt im Fall von Schwermetallösungen besonders hoch.

Abbildung 39 zeigt den schematischen Aufbau des verwendeten γ -Absorptiometers.

Für die Konzentration c der zu bestimmenden Lösung ergibt sich aus obiger Gleichung

$$c \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right] = \frac{\ln N_0 - \ln N}{\mu_m \cdot x} \quad \text{bzw.} \quad c \left[\frac{\text{g}}{\text{l}} \right] = \frac{\ln N_0 - \ln N}{\mu_m \cdot x \cdot 1000}$$

μ_m und x sind konstante Größen: $\mu_m \cdot x \cdot 1000 = k$

- μ_m ist durch die Energie der γ -Quanten (Am-241 mit 60 KeV) und das absorbierende Medium (Uran) gegeben.
- die Schichtdicke x wird durch die Geometrie der Küvette festgelegt.

Auswertung

Zur Auswertung der Meßergebnisse dient folgende Gleichung:

$$c \left[\frac{\text{g}}{\text{l}} \right] = \frac{\ln N_0 - \ln N}{k}$$

Die Konstante k wird zu jeder Auflösung bestimmt aus

- der Impulsrate N_0 , wenn die Küvette nur HNO_3 enthält
- der Impulsrate N_e , wenn die Küvette die Uranyl-nitrat-lösung nach vollständiger Auflösung enthält und
- der Konzentration c_e der Uranlösung nach vollständiger Auflösung.

Die Impulsraten N_0 und N_e werden direkt am Ratemeter (Impulse/Minute) abgelesen. Die Bestimmung der Konzentration c_e wird durch unabhängige Bestimmung mittels Röntgenfluoreszenzanalyse erhalten.

Am Beispiel der Auflösung von 12 UO_2 -Pellets à 7,5 g in ca. 800 ml HNO_3 (Anfangsmolarität 7,24) bei einer Lösetemperatur von 90°C wird die Auswertung veranschaulicht.

Abbildung 40 zeigt die über den Schreiber erhaltenen Meßwerte (Volt) zum Verlauf der Abnahme der Impulsrate, d.h. die Zunahme der Urankonzentration während der Auflösung.

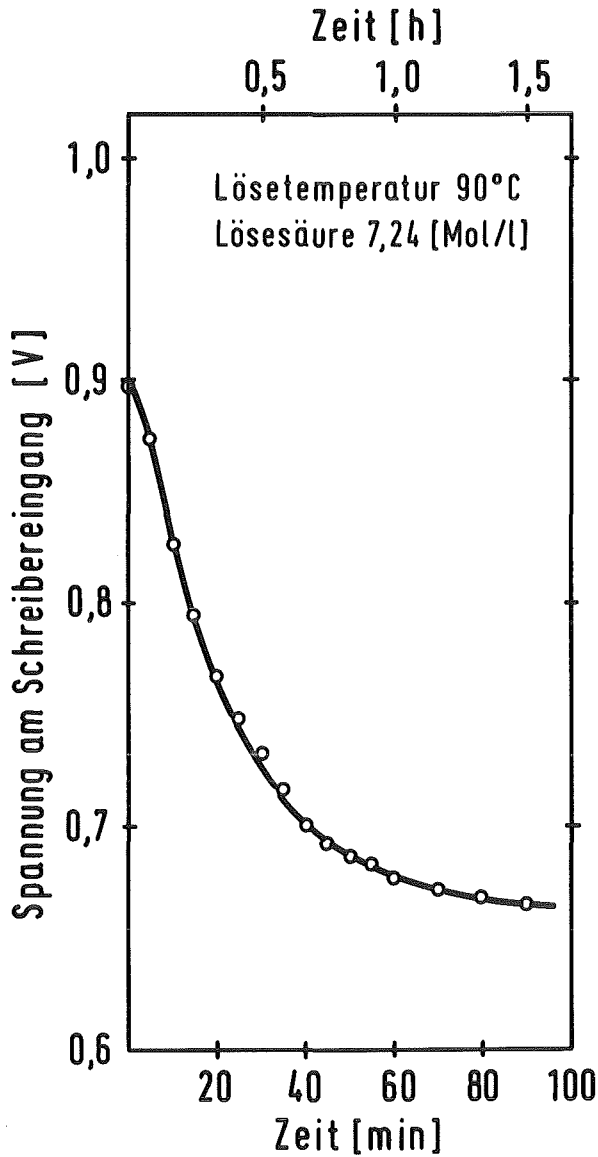


Abb. 40 Abnahme der Impulsrate während der Auflösung

Über die in Tabelle 11 durchgeführten Schritte erhält man aus diesen Meßwerten die Umsatz-Zeit-Kurve, die in Abbildung 41 dargestellt ist.

Erläuterungen zu Tabelle 11

V_o (Volt) = Spannung am Schreibereingang, bei nur HNO_3 in der Küvette

V (Volt) = Spannung am Schreibereingang, bei einer Uranlösung der Konzentration c in der Küvette

V_e (Volt) = Spannung am Schreibereingang nach vollständiger Auflösung des UO_2

N_o (Impulse/Minute) = Impulsrate, wenn sich nur HNO_3 in der Küvette befindet

N (Impulse/Minute) = Impulsrate bei der Urankonzentration c während der Auflösung

N_e (Impulse/Minute) = Impulsrate nach vollständiger Auflösung

Bestimmung der Konstanten k :

Am Ratemeter werden die Impulsraten N_o und N_e gemessen.

$$N_o = 93966 \text{ I/min} \quad \ln N_o = 11,4507 \quad k = \frac{11,4507 - 10,8063}{88,1}$$

$$N_e = 49332 \text{ I/min} \quad \ln N_e = 10,8063$$

$$c_e = 88,1 \text{ (g/l) Uran} \quad k = 0,0073$$

Bestimmung der Impulsrate, die einem Volt entspricht:

$$N_o = 93966 \text{ I/min} \cong 0,900 \text{ Volt}$$

$$N_e = 49322 \text{ I/min} \cong 0,665 \text{ Volt}$$

Aus der Differenz dieser Impulsraten bzw. Spannungen ergibt sich:

$$44634 \text{ I/min} \cong 0,235 \text{ Volt} \quad \text{bzw.}$$

$$189932 \text{ I/min} \cong 1 \text{ Volt}$$

Bestimmung des Umsatzes n :

c (g/l) = Urankonzentration zur Zeit t während der Auflösung

c_e (g/l) = Urankonzentration nach vollständiger Auflösung; $n = c/c_e$

Zeit min	V Volt	V-V _e Volt	ΔN (V-V _e) · 189932 I/min	N $\Delta N + N_e$ I/min	ln N	$c = \frac{11,4507 - \ln N}{0,0073}$ g/l	Umsatz n c/88,1
0	0,900	0,235	44634	93966	11,4507	0	0
5	0,875	0,210	39886	89218	11,3988	7,1048	0,0806
7,5	0,854	0,189	35897	85229	11,3531	13,3700	0,1518
10	0,827	0,162	30769	80101	11,2910	21,8767	0,2483
15	0,795	0,130	24691	74023	11,2121	32,6804	0,3709
20	0,768	0,103	19563	68895	11,1403	42,5152	0,4826
25	0,749	0,084	15954	65286	11,0865	49,8853	0,5662
30	0,734	0,069	13105	62437	11,0419	55,9975	0,6356
35	0,716	0,051	9687	59019	10,9856	63,7114	0,7232
40	0,702	0,037	7028	56360	10,9395	70,0266	0,7949
45	0,693	0,028	5318	54650	10,9087	74,2457	0,8427
50	0,687	0,022	4399	53731	10,8917	76,5704	0,8691
55	0,683	0,018	3419	52751	10,8733	79,0913	0,8977
60	0,677	0,012	2279	51611	10,8515	82,0831	0,9317
70	0,672	0,007	1330	50662	10,8329	84,6271	0,9606
80	0,669	0,004	760	50092	10,8216	86,1766	0,9782
90	0,665	0	0	49332	10,8063	88,274	1,0020

Tabelle 11 Ermittlung der Umsatz-Zeit-Kurve aus den experimentellen Meßwerten

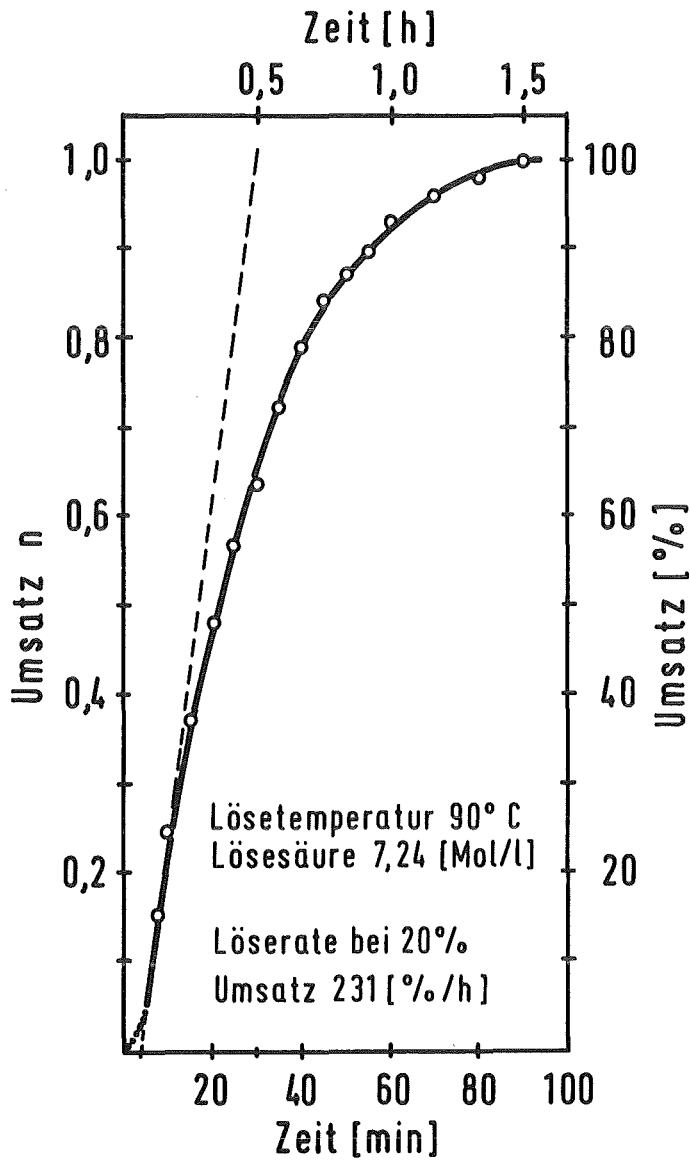


Abb. 41 Umsatz-Zeit-Kurve ermittelt aus den Meßwerten von Abb. 40

Die eingestellte Meßzeit am Ratemeter lag bei ca. 1 Minute. Damit ergeben sich bei reiner Säure Impulse von 9400. Die Auswertung erfolgte bis 20 % Umsatz, was beim Absorptiometer zu ca. 83000 Impulsen führt (s. Tab. 11). Hieraus ergibt sich ein statistischer Fehler von ca. 3 %.

3. Ermittlung des NO₂/NO-Verhältnisses während der Auflösung von UO₂ in Salpetersäure durch Chemolumineszenzanalyse

Das Probegas bestehend aus NO₂, NO, N₂O und Argon (Rührgas) wird zur weitgehenden Unterdrückung der Absorption des NO₂ bzw. der Oxidation des NO (vgl. S. 26) möglichst nah am Entstehungsort in einem Verdünnungssystem mit Stickstoff im Verhältnis von ca. 1 : 40 verdünnt. Anschließend wird mit Hilfe eines Chemolumineszenzgerätes das NO₂/NO-Verhältnis bestimmt.

Prinzip des Verdünnungssystems

Folgende Abbildung 42 zeigt in einer schematischen Darstellung das Prinzip des benutzten Verdünnungssystems (Fa. Kipp Analytica).

Nach dem Prinzip der Saugstrahlpumpe wird durch den Fluß des Verdünnungsgases Stickstoff (ca. 200 Liter/Stunde) ein Unterdruck zwischen 0 und 0,45 bar in der Verdünnungskammer eingestellt. Durch diesen Unterdruck wird das Probegas über einen Filter und eine Düse angesaugt und anschließend mit dem Stickstoff in der Verdünnungskammer verdünnt. Der Fluß des Probegases und damit die Verdünnung wird durch die eingesetzte Düse hinter dem Filter festgelegt.

Das mit Stickstoff verdünnte Reaktionsgas wird zur Bestimmung des Stickstoffmonoxids NO bzw. des Stickstoffdioxids NO₂ als NO_x in ein Chemolumineszenzgerät geleitet.

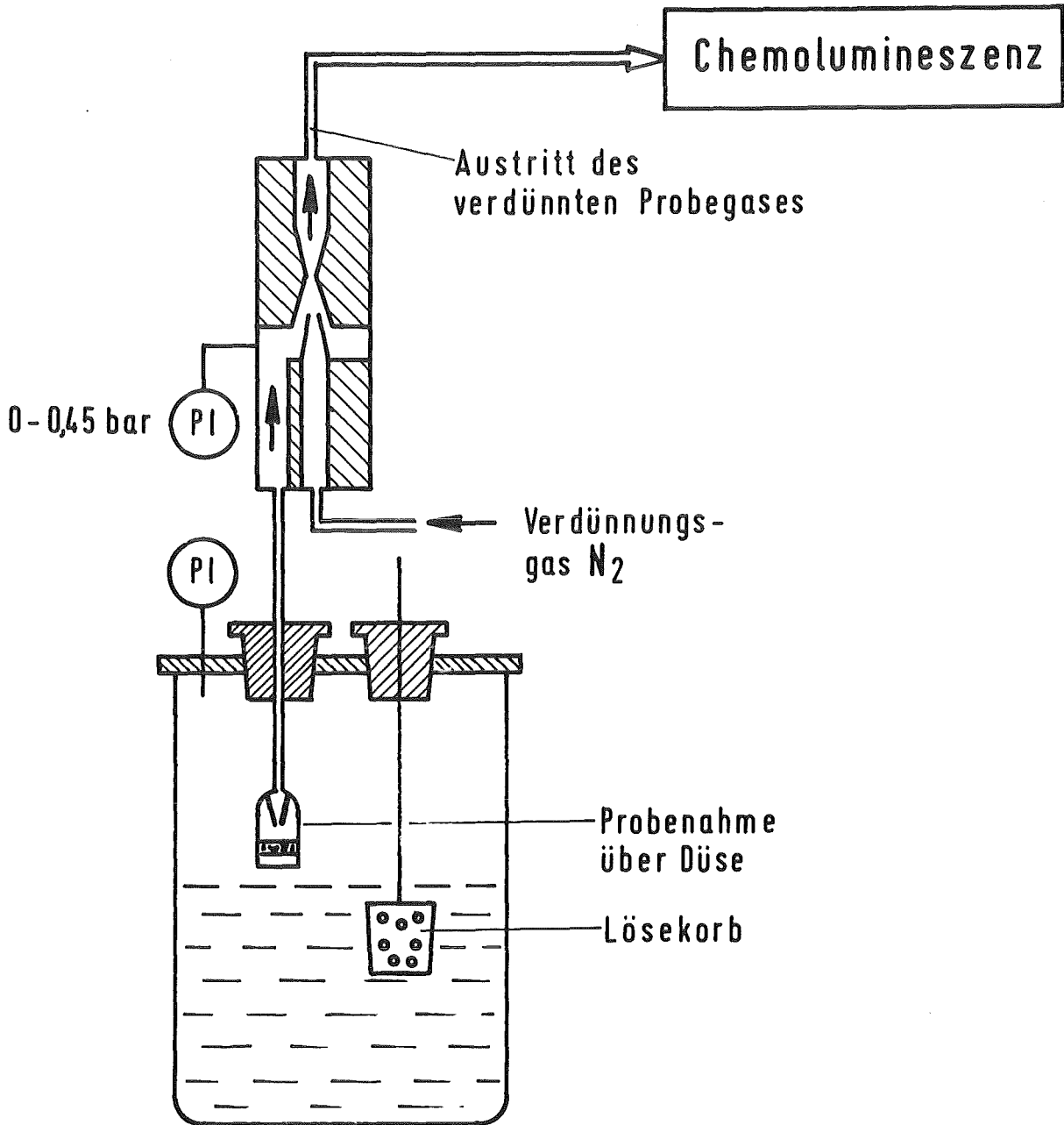
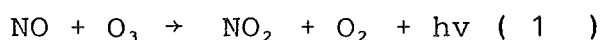


Abb. 42 Schematische Darstellung des Verdünnungssystems

Prinzip der Chemolumineszenzmessung

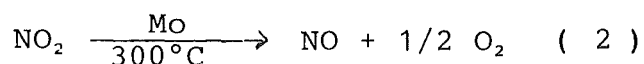
Der benutzte NO/NO_x-Analysator (Fa. Beckman) arbeitet nach der Chemolumineszenzmethode, die auf dem Effekt beruht, daß Stickstoffmonoxid (NO) mit Ozon (O₃) reagiert. Dabei entsteht nach Gleichung (1) Stickstoffdioxid und Sauerstoff. Ca. 10 % des NO₂ sind in einem elektronisch angeregtem Zustand. Wenn dieses NO₂ in einen stabilen Zustand übergeht, dann gibt es eine Lichtemission, deren Wellenlänge im Bereich von 590 - 2750 nm liegt.



Die Intensität dieser Emission ist direkt proportional zu der NO-Durchflußmenge in der Reaktionskammer. Die Lichtemission wird mittels einer Photomultiplier-Röhre und der entsprechenden Elektronik gemessen.

Das Ozon für die Reaktion wird erzeugt, indem man synthetische Luft oder Sauerstoff aus einer Flasche über eine ultraviolette Lichtquelle führt.

Die NO_x-Analyse (NO + NO₂) wird durch katalytische Zersetzung des NO₂ zu NO über Mo bei 300°C nach Gleichung (2) ermöglicht. Dann erfolgt der gleiche Ablauf wie bei der NO-Reaktion (Gleichung 1).



Folgende Abbildung 43 zeigt den schematischen Aufbau des Chemolumineszenzgerätes:

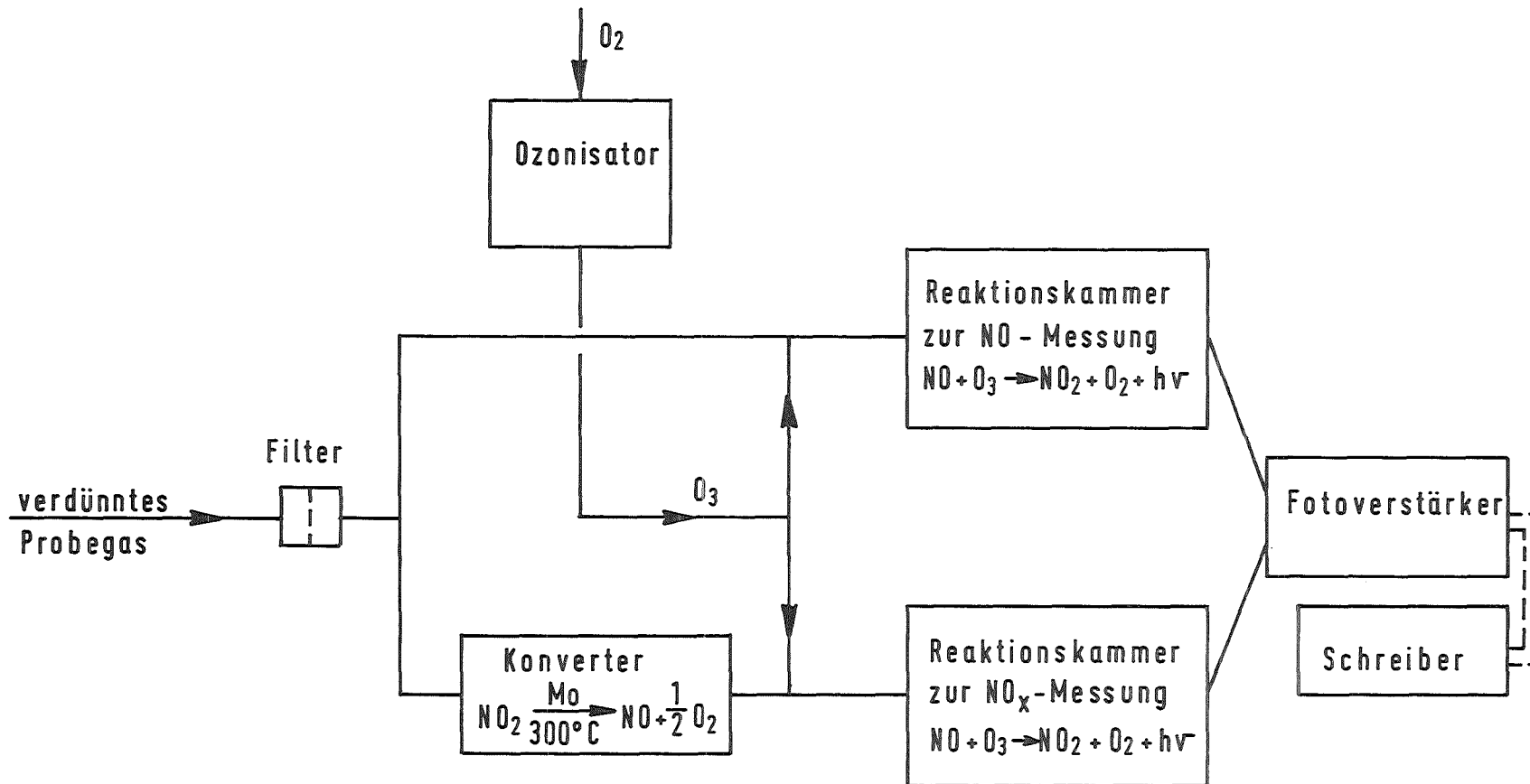


Abb. 43 Schematischer Aufbau des Chemolumineszenzgerätes

Beschreibung der NO₂/NO-Messung und Auswertung

Abbildung 44 zeigt schematisch die gesamte Meßanordnung mit Verdünnungssystem und Chemolumineszenzgerät zur Bestimmung des NO₂/NO-Verhältnisses während der Auflösung.

Vor den Messungen des NO₂/NO-Verhältnisses während der Auflösung durch Verdünnung des Auflöserabgases und anschließende Chemolumineszenzmessung muß die Verdünnung des zu bestimmenden Gases festgelegt werden.

Hierzu wird ein Eichgas (4,98 % NO bzw. 4,01 % NO₂) in das leere Lösegefäß geleitet. Über die eingesetzte Düse (Ansauggeschwindigkeit 100 ml/min, minimale Verdünnung 44:1, maximale Verdünnung 75:1 laut Betriebsanleitung) mit vorgeschaltetem Filter wird das Eichgas in das Verdünnungssystem gesaugt und mit dem Verdünnungsgas N₂ vermischt.

Der Unterdruck des Verdünnungsgases wird durch Regulierung des N₂-Flusses auf ca. 0,45 bar einreguliert.

Das so verdünnte Eichgas wird zur Messung seines NO_x-Gehaltes in das Chemolumineszenzgerät geleitet. (Dieses Chemolumineszenzgerät wurde vorher mit einem Eichgas von 4,98 % NO geeicht.) Sobald der NO_x-Wert auf dem am Chemolumineszenzgerät angeschlossenen Schreiber konstant bleibt, läßt sich aus diesem Wert und dem NO_x-Gehalt des Eichgases die Verdünnung ermitteln. Bei den durchgeführten Messungen wurde eine Verdünnung von ca. 1 : 40 gewählt.

Zur Kontrolle dient das hinter dem Kühler angeschlossene Infrarot-Gerät (vgl. Abb. 4), das den Wert des unverdünnten Eichgases anzeigt.

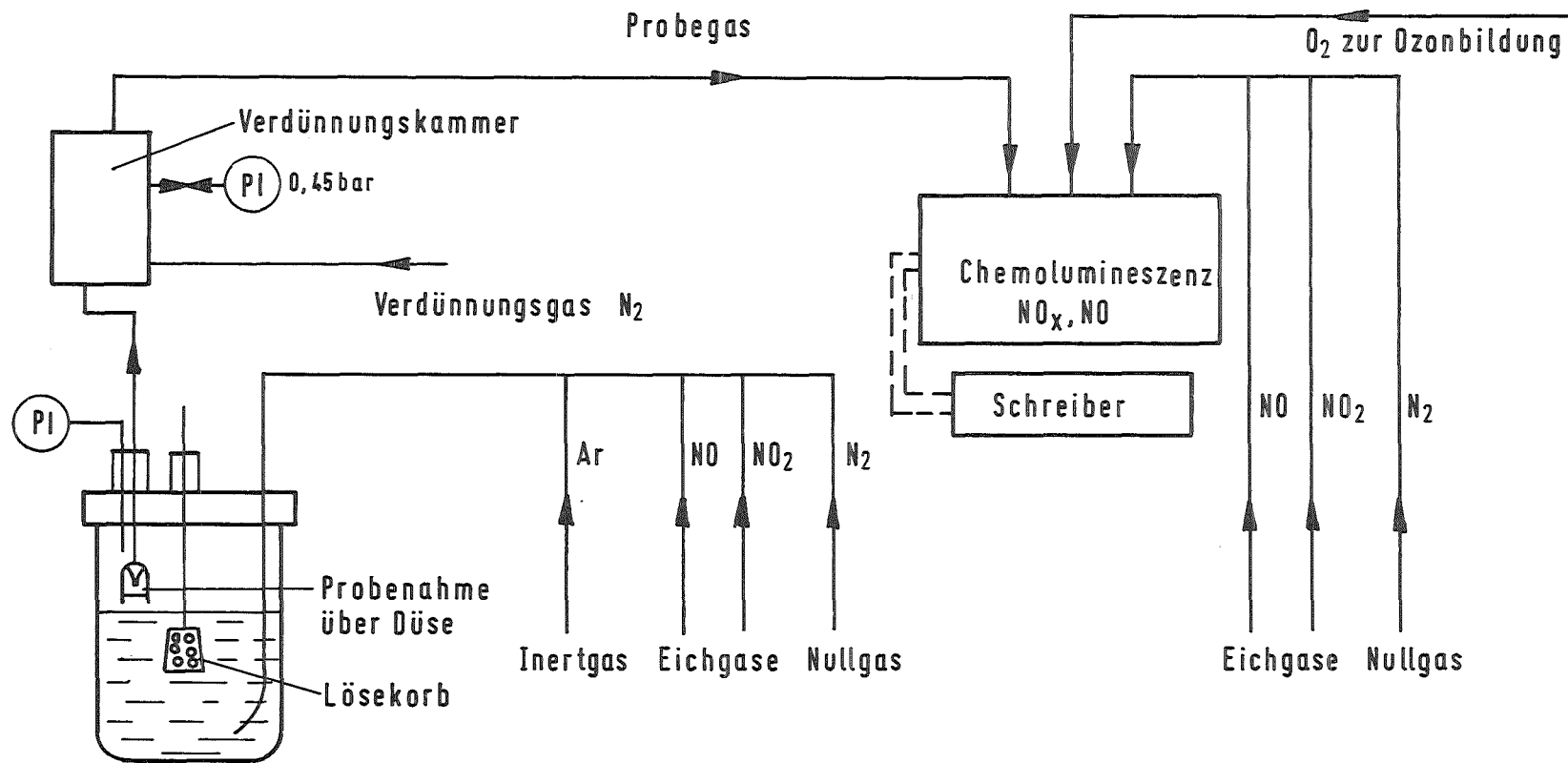


Abb. 44 Meßanordnung mit Verdünnungssystem und Chemolumineszenzgerät

Abbildung 45 zeigt beispielhaft die bei der Auflösung erhaltenen Meßwerte.

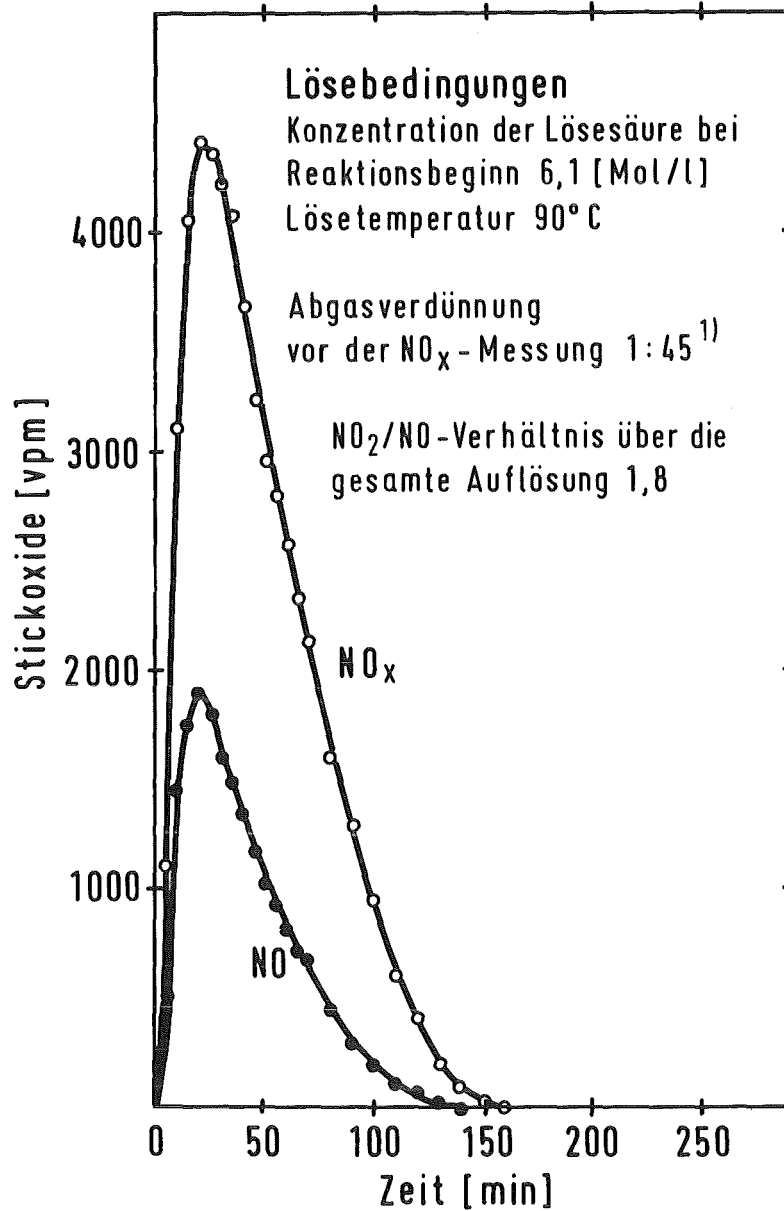


Abb. 45 Verlauf der Stickoxidfreisetzung ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) bei der Auflösung von UO-Pellets in 6,1 M HNO_3 bei 90°C

1) Die Verdünnung mit Argon (32 l/h) als Rührgas ist hier nicht berücksichtigt.

Da das benutzte Chemolumineszenzgerät nur einen Kanal besitzt, d.h. entweder die NO- oder die NO_x-Werte anzeigt, wird während der Auflösung in kurzen Zeitabständen auf NO- bzw. NO_x-Anzeige geschaltet.

Zur Auswertung der erhaltenen Meßkurven werden die dem NO₂ (Fläche zwischen NO_x- und NO-Kurve) und die dem NO (Fläche unter der NO-Kurve) entsprechenden Flächen zueinander ins Verhältnis gesetzt. Schwankungen in der Verdünnung haben keinen Einfluß auf das NO₂/NO-Verhältnis.

Der Gesamtfehler dieses analytischen Verfahrens beträgt ca. $\pm 5\%$ in der Hauptsache bedingt durch

- die Schwankungsbreite des Meßgerätes mit $\pm 2\%$
- die Schwankungsbreite des Eichgases mit $\pm 2\%$ und
- die Probenaufbereitung mit $\pm 4\%$.

4. Bestimmung des prozentualen UO_2 -Anteils, der unter N_2O -Bildung gelöst wird, durch Infrarot-Messung

Prinzip und Durchführung der Messung

Der Meßeffect zur Bestimmung des N_2O bzw. $\text{NO}^1)$ beruht auf der spezifischen Strahlungsabsorption heteroatomiger Gase im infraroten Spektralbereich /139/.

Die N_2O -Freisetzung während der Auflösung wird über ein Infrarot-Gerät (Fa. Leybold Heräus: BINOS) bestimmt, das hinter dem Kühler angeschlossen ist (vgl. Abb. 4). Das entstandene N_2O bleibt auf seinem Weg bis zur Messung unverändert. Der Vorteil der Probenahme hinter dem Kühler liegt im geringeren Wasserdampf-Anteil, der in das Meßgerät gelangt.

Die kontinuierlich aufgezeichnete N_2O -Freisetzung muß noch korrigiert werden, da das im Reaktionsgas enthaltene NO ebenfalls einen N_2O -Wert anzeigt (vgl. Eichkurve Abb. 46 , Querempfindlichkeit²⁾ von NO auf die N_2O -Messung).

Zur Bestimmung des prozentualen UO_2 -Anteils, der unter N_2O -Bildung gelöst wird, ist neben dem zeitlichen Verlauf der N_2O -Freisetzung auch der Verlauf der NO - und NO_2 -Freisetzung während der Auflösung erforderlich. Die Messung dieser Werte erfolgt über ein zweites Infrarotgerät (Fa. Hartmann und Braun: URAS 2T), das ebenfalls hinter dem Kühler angeschlossen ist (vgl. Abb. 4).

1) Die NO -Freisetzung wird zur Korrektur der N_2O -Werte und zur Auswertung selbst benötigt.

2) Befinden sich im Meßgas Gase, die auch im Infrarot absorbieren, so können sie das Meßergebnis beeinflussen. Diesen Einfluß nennt man Querempfindlichkeit. Bei teilweiser Überlappung der Absorptionsbanden sind der Selektivität natürlich Grenzen gesetzt.

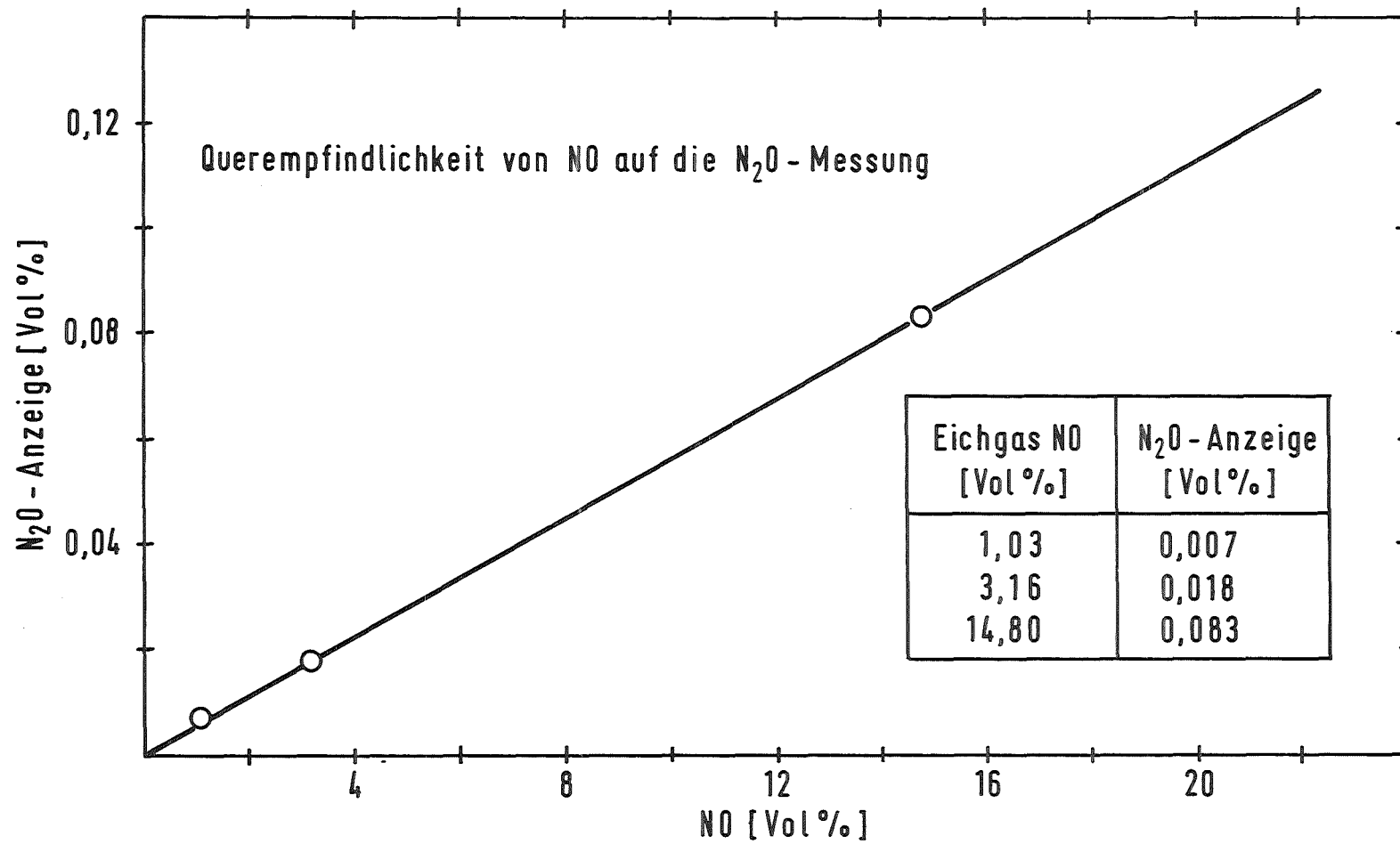


Abb. 46 Beeinflussung der N₂O-Messung durch NO

Da nur das NO, nicht aber das NO₂, eine spezifische Strahlungsabsorption im Infraroten besitzt, wird das NO₂ nach der Messung des NO an einem Konverter bei ca. 1000°C quantitativ zu NO und Sauerstoff zersetzt. Anschließend mißt man die Summe der NO- und NO₂-Konzentrationen, die "NO_x-Konzentration". Durch Subtrahieren des zuerst gemessenen NO_x-Wertes vom NO-Wert erhält man die NO₂-Konzentration.

Die bei der Abkühlung des Gases hinter dem Konverter auf die Meßtemperatur von ca. 70°C stattfindende Rückoxidation ist vernachlässigbar, da der Weg vom Konverter zum Meßgerät sehr kurz ist und der bei der Zersetzung freigewordene Sauerstoff sofort durch das Inertgas verdünnt wird.

Auswertung

Die Auflösung von UO₂ in HNO₃ ist eine Redoxreaktion, bei welcher U⁴⁺ zu U⁶⁺ oxidiert wird und die formale Oxidationsstufe des Stickstoffs von 5 zu 1 reduziert wird. Es entstehen die Oxide NO₂, N₂O₄¹⁾, N₂O₃ in vernachlässigbaren Mengen (siehe Seite 166), NO und N₂O.

Die gemessenen freigesetzten Mengen an NO₂, NO und N₂O lassen formal darauf schließen, welcher prozentuale Anteil des UO₂ unter Bildung des jeweiligen Stickoxids gelöst wird.

Die Redoxgleichungen zeigen, daß der Auflösung von 0,5 Mol UO₂ unter den gegebenen Bedingungen die Freisetzung von 1 Mol NO₂ oder 1/3 Mol NO oder von 1/8 Mol N₂O entspricht.

Hieraus folgt, daß die Freisetzung von 1 Mol NO₂ der Freisetzung von 1/3 Mol NO bzw. 1/8 Mol N₂O äquivalent ist.

1) Eventuell vorhandenes N₂O₄ wird bei der Messung als NO₂ erfaßt (Abb.47).

Um den unter N_2O -Bildung gelösten Anteil an UO_2 zu berechnen, kann man folgendermaßen vorgehen:

Drückt man alle gasförmigen Reaktionsprodukte z.B. in NO -Äquivalenten¹⁾ aus, so ergibt sich unter der Voraussetzung, daß bei der Auflösung von UO_2 in Salpetersäure NO_2 , NO und N_2O die einzigen gasförmigen Reaktionsprodukte sind²⁾, der unter N_2O -Bildung gelöste prozentuale Anteil an UO_2 zu:

$$UO_2 (N_2O) (\%) = \frac{N_2O (Mol) \cdot 8/3}{NO_2 (Mol) \cdot 1/3 + NO (Mol) + N_2O (Mol) \cdot 8/3} 100$$

Zur Bestimmung des UO_2 -Anteils, der unter N_2O -Bildung gelöst wird, müssen also die bei der Auflösung freigesetzten Molmengen an N_2O , NO und NO_2 ermittelt werden.

Für die Ermittlung der Molmengen wird folgendermaßen vorgefahren:

- Ermittlung der Molenbrüche x_i als Funktion der Zeit
Zunächst werden über IR-Messungen³⁾ folgende Kurven während der Auflösung aufgezeichnet:

NO_x (Vol %) im Gesamtgasstrom als Funktion der Zeit

NO (Vol %) im Gesamtgasstrom als Funktion der Zeit

N_2O (Vol %) im Gesamtgasstrom als Funktion der Zeit

1) 1 Mol $NO_2 \cong 1/3$ Mol NO
1 Mol $N_2O \cong 8/3$ Mol NO

2) Die Bildung von N_2 und NH_3 ist oberhalb der angegebenen Nachweisgrenzen auszuschließen (siehe Seite 171 u. 172).

3) Im Falle der IR-Messung, die hinter dem Kühler (Kondensator) erfolgt, ist das bei der Auflösung entstandene NO_2 größtenteils zu NO und HNO_3 rekombiniert (s.S.25). Dies ist für die Auswertung ohne Bedeutung, da eine Abnahme an NO_2 eine Zunahme der entsprechenden Äquivalente an NO zur Folge hat.

Durch Differenzbildung der NO_x - und NO-Werte ergibt sich die NO_2 -Konzentration (Vol %) im Gesamtgasstrom als Funktion der Zeit.

Zur Korrektur der gemessenen N_2O -Werte wird eine Eichkurve

$$\text{N}_2\text{O}(\text{Vol } \%) = f(\text{NO}(\text{Vol } \%)) \quad (\text{vgl. Abb. 46})$$

erstellt.

Der Molenbruch x_1 als Funktion der Zeit ergibt sich dann aus den experimentellen Kurven.

- Ermittlung des Gesamtflusses \dot{V} (Mol/h) als Funktion der Zeit

Der Gesamtgasfluß \dot{V} (Nl/h), der sich während der Auflösung bedingt durch die unterschiedlich starke Freisetzung an Reaktionsgasen ständig ändert, setzt sich aus folgenden Flüssen zusammen:

- Inertgasfluß \dot{v} (Nl/h)

Der Inertgasfluß zur Verdünnung der entstehenden Reaktionsgase wird vor der Auflösung als konstanter Wert (in der Regel ca. 30 Nl Ar/h) so eingestellt, daß die zu messenden NO_x - und N_2O -Werte sich im Meßbereich der IR-Geräte bewegen.

(N_2O -Messung: 0 - 1 Vol %; NO_x -Messung: 0 - 30 Vol %)

- Wasserdampffluß $x_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \dot{V}$ (Nl/h)

Da die Temperatur von 20°C hinter dem Kühler maßgebend für die Wasserdampfsättigung des Gasstromes ist, ergibt sich für den Molenbruch des Wassers bei allen Auflösungen der gleiche Wert. Der Wasserdampfgehalt beträgt bei einem Taupunkt von 20°C 2,31 Vol %, das entspricht einem Molenbruch $x_{\text{H}_2\text{O}}$ von 0,0231 / 140 /.

- NO-Fluß $x_{\text{NO}} \cdot \dot{V}$ (Nl/h)
- NO₂-Fluß $x_{\text{NO}_2} \cdot \dot{V}$ (Nl/h)
- N₂O-Fluß $x_{\text{N}_2\text{O}} \cdot \dot{V}$ (Nl/h)

Aus diesen Überlegungen läßt sich der Gesamtgasfluß $\dot{V}_{(\text{NO}, \text{N}_2\text{O})}$ für die NO- bzw. N₂O-Messung wie folgt ermitteln:

$$\dot{V}_{(\text{NO}, \text{N}_2\text{O})} \text{ (Nl/h)} = \dot{v} + x_{\text{H}_2\text{O}} \dot{V} + x_{\text{NO}_2} \dot{V} + x_{\text{NO}} \dot{V} + x_{\text{N}_2\text{O}} \dot{V}$$

bzw.

$$\dot{V}_{(\text{NO}, \text{N}_2\text{O})} \text{ (Nl/h)} = \frac{\dot{v}}{1 - (x_{\text{H}_2\text{O}} + x_{\text{NO}_2} + x_{\text{NO}} + x_{\text{N}_2\text{O}})}$$

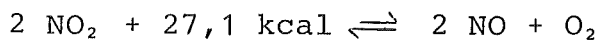
oder allgemeiner ausgedrückt

$$\dot{V} \text{ (Nl/h)} = \frac{\dot{v}}{1 - \sum x_i} \quad \text{bzw.} \quad \dot{V} \text{ (Mol/h)} = \frac{\dot{v}}{1 - \sum x_i} \cdot \frac{1}{22,4}$$

Der Gesamtstrom für die NO- und N₂O-Messung $\dot{V}_{(\text{NO}, \text{N}_2\text{O})}$ (Mol/h) beträgt wie oben aufgezeigt

$$\dot{V}_{(\text{NO}, \text{N}_2\text{O})} \text{ (Mol/h)} = \frac{\dot{v}}{1 - (x_{\text{H}_2\text{O}} + x_{\text{NO}_2} + x_{\text{NO}} + x_{\text{N}_2\text{O}})} \cdot \frac{1}{22,4}$$

Im Falle der NO₂-Messung ist zu bedenken, daß das entstandene NO₂ im thermischen Konverter zu NO und Sauerstoff zersetzt wird (vgl. Seite 162).



Hierbei entsteht pro Mol NO₂ ein halbes Mol Sauerstoff, das im Gesamtgasstrom für die NO₂-Messung \dot{V}_{NO_2} zu berücksichtigen ist:

$$\dot{V}_{\text{NO}_2} \text{ (Mol/h)} = \frac{\dot{v}}{1 - (x_{\text{H}_2\text{O}} + x_{\text{NO}_2} + x_{\text{NO}} + x_{\text{N}_2\text{O}} + x_{\text{O}_2})} \cdot \frac{1}{22,4}$$

Bei der Ermittlung des Gesamtgasflusses werden folgende Sachverhalte vernachlässigt:

Die Dimerisierung des NO_2 zu N_2O_4 , die eine Verminderung des Gesamtgasstromes zur Folge haben würde, wird vernachlässigt. Nach Abb. 47 beträgt der Dissoziationsgrad bei 70°C und 5 % NO_2 ($\cong 0,05 \text{ atm NO}_2$) 0,95 /81/.

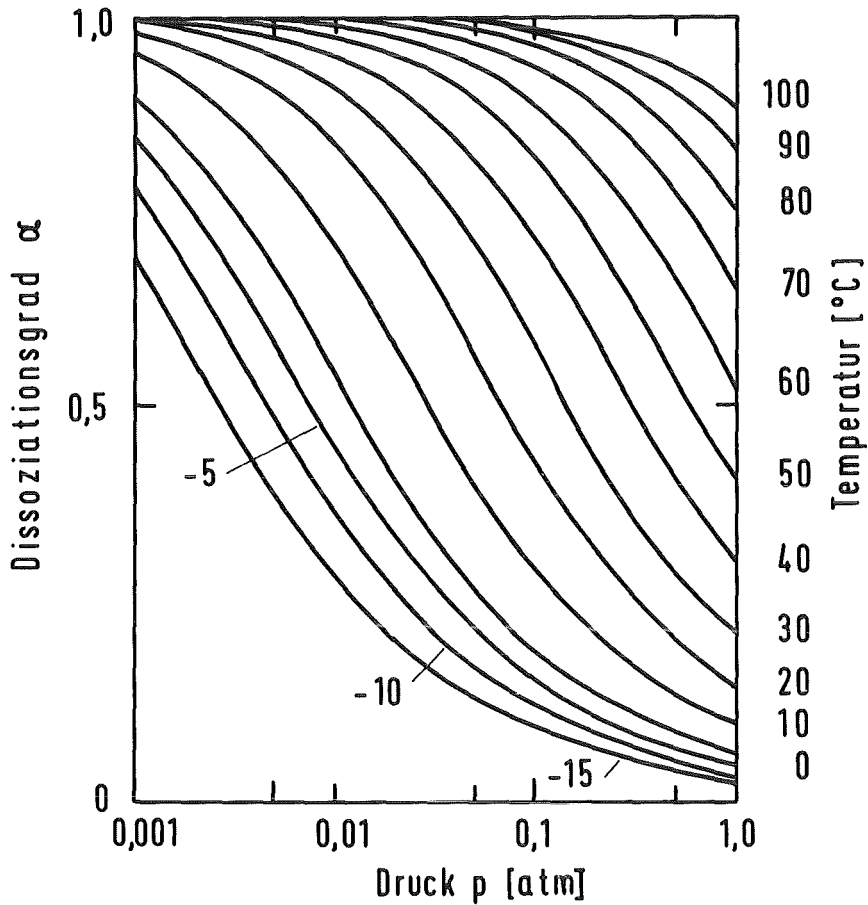


Abb.47 Dissoziationsgrad α in Abhängigkeit von Druck und Temperatur von $2 \text{ NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ / 81/.

Auch die Bildung von N_2O_3 aus NO und NO_2 wird vernachlässigt, denn schon bei 25°C und einem Druck von 1 atm enthält der N_2O_3 -Dampf nur 10 % undissoziiertes N_2O_3 /100 /.

- Ermittlung der freigesetzten Molmengen an NO_2 , NO und N_2O

Die Kenntnis der Molenbrüche x_i als Funktion der Zeit (h) und des Gesamtflusses \dot{V} (Mol/h) als Funktion der Zeit (h) erlaubt es, die Mengenflüsse $x_i \dot{V}$ (Mol/h) als Funktion der Zeit t (h) aufzutragen. Durch Integration der erhaltenen Kurve ergibt sich die freigesetzte Molmenge des jeweiligen Reaktionsgases.

Am Beispiel der Auflösung von 12 UO_2 -Pellets à 7,5 g in 800 ml HNO_3 (Molarität von 7,24 zu Reaktionsbeginn) bei einer Lösetemperatur von 90°C und einem Inertgasfluß \dot{v} von 32 Nl/h Argon wird die Auswertung anhand von Tabelle 12 und der Abbildungen 48, 49, 50 veranschaulicht.

Aus den bei der Auflösung freigesetzten Molmengen (s. Abb. 50) von

0,004407 Mole N_2O
0,25340 Mole NO und
0,01530 Mole NO_2

ergibt sich

$$\text{UO}_2 (\text{N}_2\text{O}) (\%) = \frac{0,004407 \cdot 8/3}{0,25340 + 0,01530 \cdot 1/3 + 0,004407 \cdot 8/3}$$

Der unter N_2O -Bildung gelöste prozentuale Anteil an UO_2 beträgt 4,35.

Der Gesamtfehler dieses analytischen Verfahrens beträgt ca. $\pm 5\%$ entsprechend dem Fehler bei der Chemolumineszenzmessung (vgl. S. 159).

Zeit (h)	Molenbruch x_{NO}	Molenbruch x_{NO_2}	Molenbruch x_{N_2O}	Molenbruch x_{O_2}	$\sum x_i$ bei $\dot{V}_{(NO, N_2O)}$	$\sum x_i$ bei $\dot{V}_{(NO_2)}$	$\dot{V}_{(NO, N_2O)}$ (Mol/h)	$\dot{V}_{(NO_2)}$ (Mol/h)	$x_{NO} \cdot \dot{V}_{(NO, N_2O)}$ (Mol/h)	$x_{N_2O} \cdot \dot{V}_{(NO, N_2O)}$ (Mol/h)	$x_{NO_2} \cdot \dot{V}_{NO_2}$ (Mol/h)
0	0	-	-	-	0	-	-	-	-	-	-
0,08	0,0550	-	0	-	0,0781	-	1,55798	-	0,08569	0	-
0,17	0,1410	-	0,00011	-	0,16421	-	1,71849	-	0,24231	0,00019	-
0,25	0,2040	-	0,00305	-	0,23015	-	1,86569	-	0,38060	0,00569	-
0,33	0,1740	-	0,00398	-	0,20108	-	1,79780	-	0,31282	0,00716	-
0,42	0,1650	-	0,00408	-	0,19218	-	1,77800	-	0,29337	0,00725	-
0,50	0,1620	-	0,00375	-	0,18885	-	1,77070	-	0,28685	0,00664	-
0,58	0,1335	-	0,00333	-	0,15993	-	1,70974	-	0,22825	0,00569	-
0,67	0,1230	0,0000	0,00302	0	0,14912	-	1,68802	-	0,20763	0,00510	0,00000
0,75	0,1185	0,0045	0,00261	0,00225	0,14871	0,15096	1,68720	1,69168	0,19993	0,00440	0,00761
0,83	0,0975	0,0060	0,00202	0,00300	0,12862	0,13162	1,64830	1,65400	0,16071	0,00333	0,00992
0,92	0,0893	0,0080	0,00170	0,00400	0,12210	0,12610	1,63606	1,64355	0,14610	0,00278	0,01315
1,00	0,0800	0,0090	0,00114	0,00450	0,11324	0,11774	1,61972	1,62798	0,12958	0,00185	0,01465
1,08	0,0670	0,0130	0,00082	0,00650	0,10392	0,11042	1,60287	1,61450	0,10739	0,00131	0,02099
1,17	0,0585	0,0130	0,00052	0,0065	0,09512	0,10162	1,58728	1,59877	0,09286	0,00083	0,02078
1,25	0,0480	0,0130	0,00031	0,00650	0,08441	0,09091	1,56872	1,57993	0,07530	0,00049	0,02054
1,33	0,0380	0,0140	0,00021	0,00700	0,07531	0,08231	1,55328	1,56513	0,05902	0,00033	0,02191
1,42	0,0300	0,0125	0,00005	0,00625	0,06565	0,07190	1,53722	1,54757	0,04612	0,00008	0,01934
1,50	0,0200	0,0100	0	0,00500	0,05310	0,05810	1,51684	1,52490	0,03034	0	0,01525
1,58	0,0120	0,0070	-	0,0035	0,04210	0,04560	1,49943	1,50492	0,01799	-	0,01053
1,67	0	0,0050	-	0,0025	-	0,03060	-	1,48164	0,00000	-	0,00741
1,80	-	0	-	0	-	-	-	-	-	-	0,00000

Tab. 12 Ermittlung der freigesetzten Molmengen an N_2O , NO und NO_2 bei der Auflösung von 12 UO_2 -Pellets à 7,5 g in 800 ml HNO_3 (Molarität von 7,24 bei Reaktionsbeginn) bei 90°C und einem Inertgasfluß v von 32 Nl/h Argon ($x_{H_2O} = 0,0231$ vgl. Seite 164)

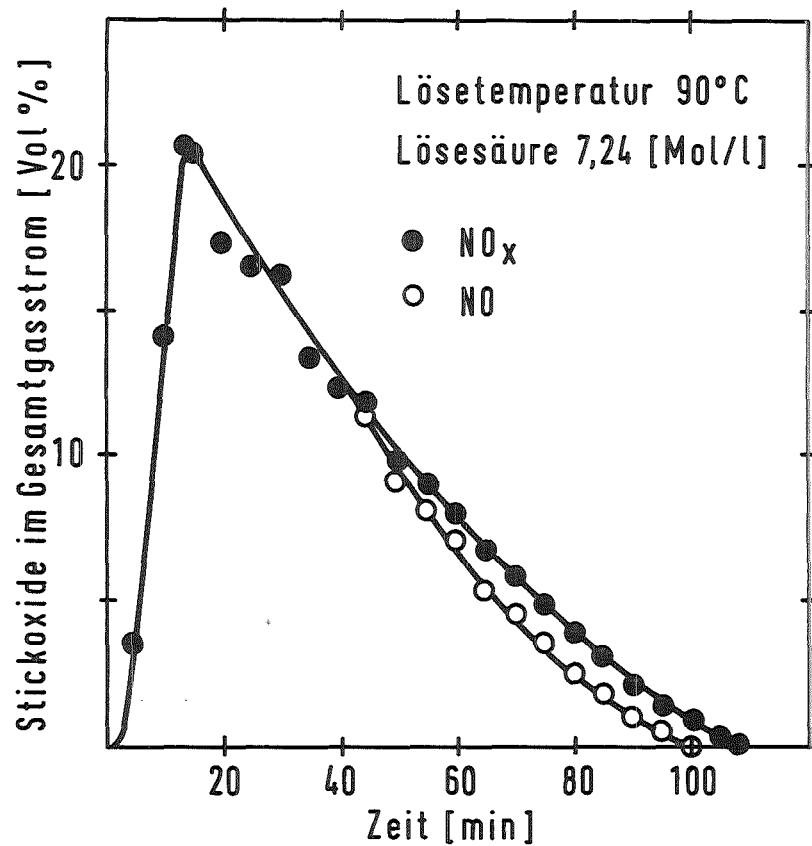


Abb. 48 Zeitlicher Verlauf der NO_x und NO -
 Konzentration im Gesamtgasstrom für
 die Auflösung von 12 UO₂-Pellets à
 7,5 g in 800 ml HNO₃

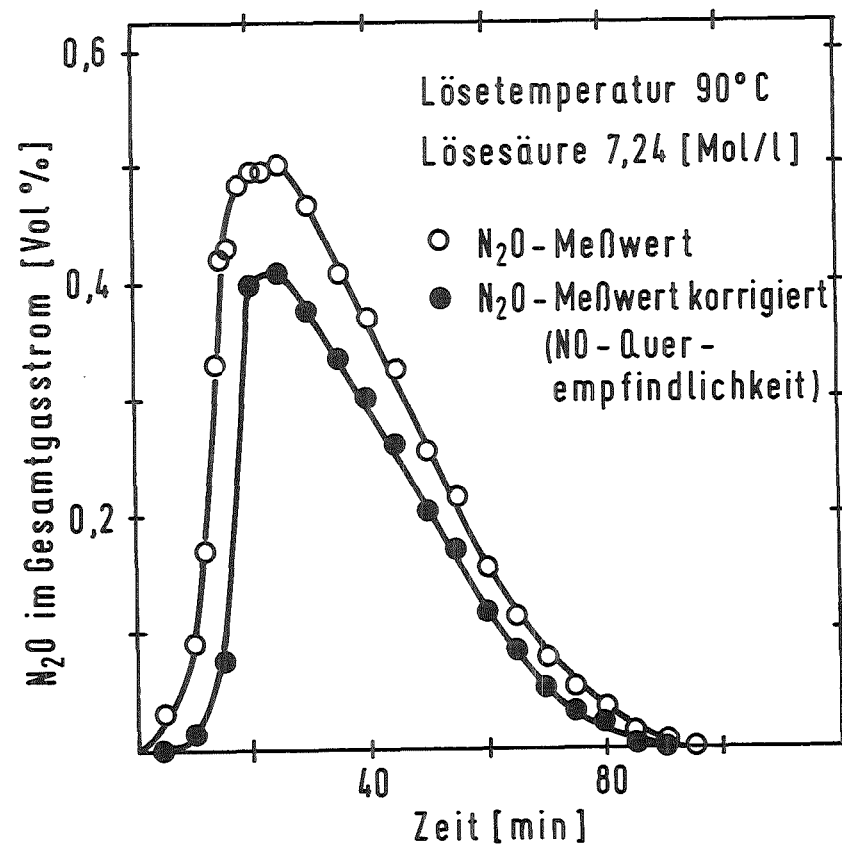


Abb. 49 Zeitlicher Verlauf der N₂O-Freisetzung
 im Gesamtgasstrom für die Auflösung
 von 12 UO₂-Pellets à 7,5 g
 in 800 ml HNO₃

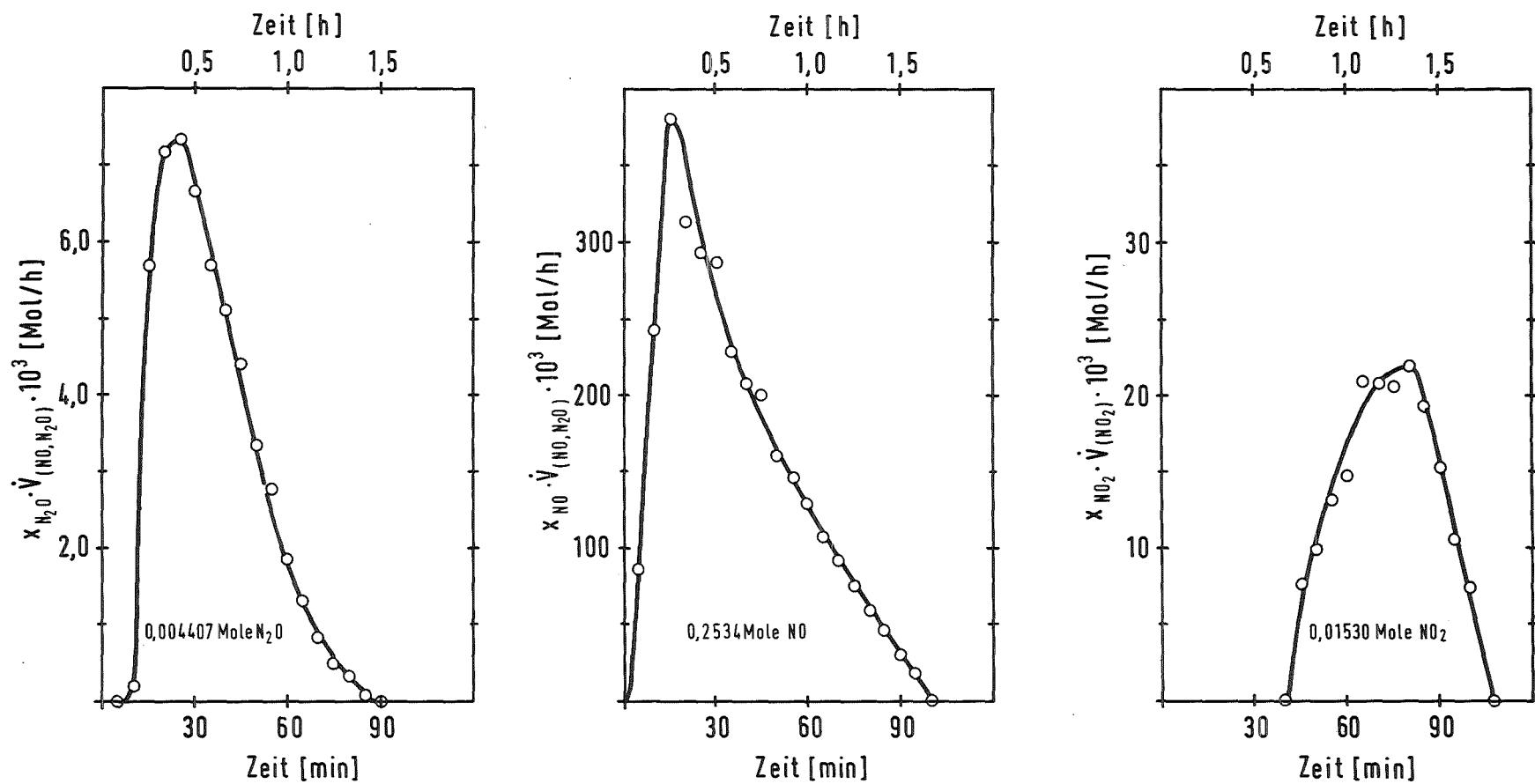


Abb. 50 Ermittlung der freigesetzten Molmengen an N₂O, NO und NO₂ bei der Auflösung von 12 UO₂-Pellets in 800 ml HNO₃ mit einer Molarität von 7,24 zu Reaktionsbeginn und einem Inertgasfluß \dot{v} von 32 Nl/h Argon bei 90 °C

5. Bestimmung des Stickstoffs im Reaktionsgas mit Hilfe eines Gaschromatographen

Eventuell entstandener Stickstoff im Reaktionsgas soll mittels eines Gaschromatographen (Fa. Perkin Elmer; Säulenmaterial: Molsieb 13 x (80 bis 100 mesh; Trägergas: Helium 4.8; Wärmeleitfähigkeits-Detektor) nachgewiesen werden.

Die Probenahme erfolgt hinter dem Kühler (vgl. Abb. 4). Um eine Zerstörung des Säulenmaterials durch das bei der Auflösung entstehende NO_2 und Wasser zu verhindern, wird eine Kühlfalle (Kühlung mit Trockeneis bei $-78,5^\circ\text{C}$) zwischen Rückflußkühler und Gaschromatographen eingebaut.

Es wurden 12 UO_2 -Pellets à 7,5 g in 800 ml HNO_3 mit einer Molarität von 7,79 zu Reaktionsbeginn bei einer Temperatur von 90°C gelöst.

Je nach dem während der Auflösung herrschenden NO_2/NO -Verhältnis wird das NO_2 in Form von N_2O_3 (NO plus NO_2 ¹⁾) als tiefblaue Flüssigkeit oder in Form von N_2O_4 (2NO_2) als farblose Kristalle²⁾ abgefangen.

Oberhalb der Nachweisgrenze von 20 vpm konnte bei diesem Versuch kein Stickstoff im Reaktionsgas nachgewiesen werden.

1) N_2O_3 ist nur bei Temperaturen $< -10^\circ\text{C}$ als tiefblaue Flüssigkeit beständig und erstarrt bei $-102^\circ\text{C} / 100/$. Die farblosen N_2O_4 -Kristalle bilden sich bei $-10,2^\circ\text{C} / 100 /$.

6. Bestimmung von Ammoniak als Ammoniumnitrat in der
Auflöserlösung

Es werden 12 UO_2 -Pellets à 7,5 g in 265 ml Salpetersäure (6,8 M zu Reaktionsbeginn) bei 90°C aufgelöst.

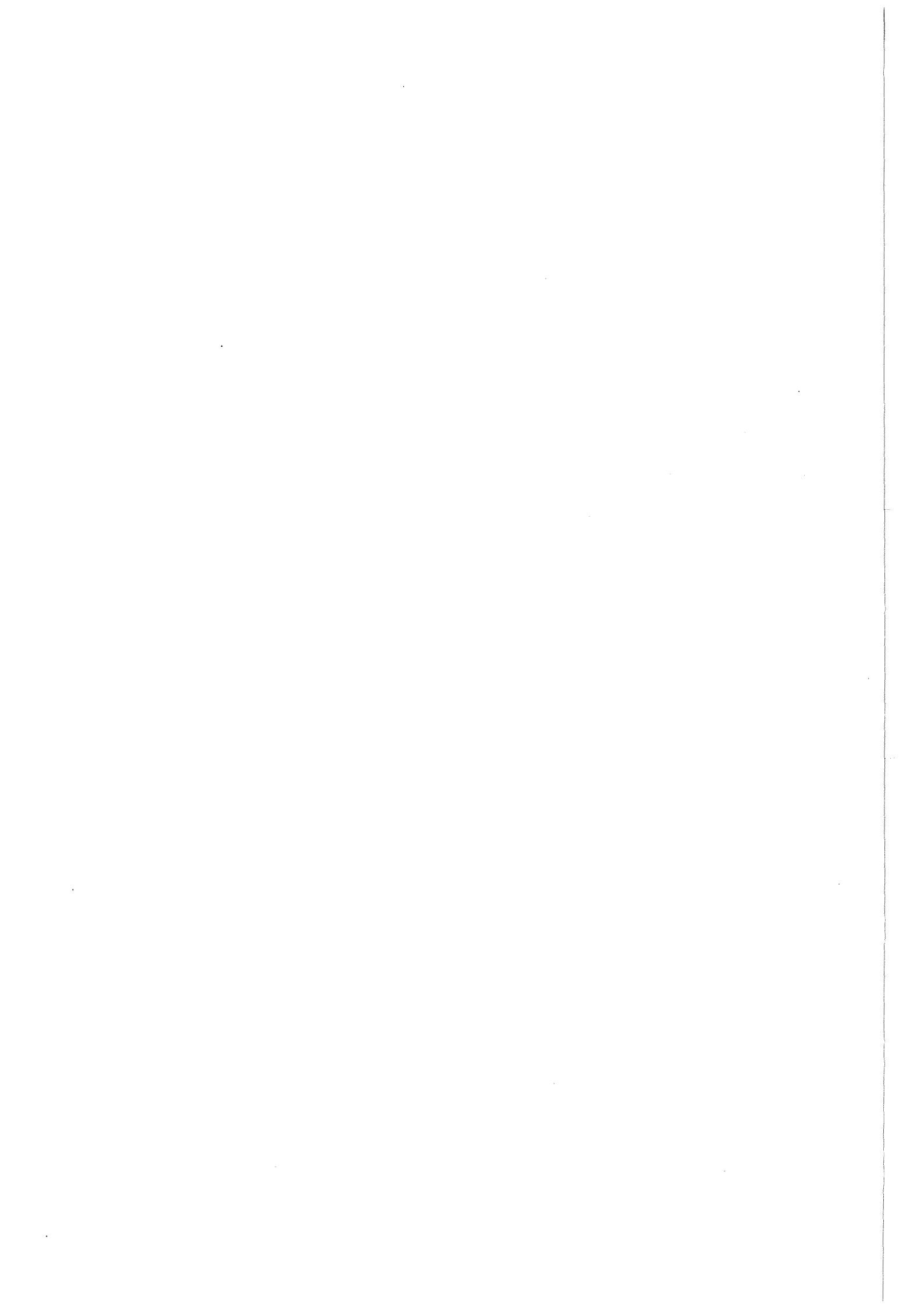
Zur Ammoniumbestimmung ¹⁾ wird von dieser Prozeßlösung ein Aliquot von 1,0 ml in die Destillationsblase einer Mikrowasserdampfdestillationsapparatur transferiert. Anschließend werden durch einen Trichter ca. 2 ml 5N NaOH in die geschlossene Apparatur gegeben. Während einer Destillationszeit von 8 Minuten mit Wasserdampf ist das Ammonium quantitativ in eine schwefelsäurehaltige Vorlage (1 - 2 ml 0,5N H_2SO_4) übergetrieben.

Nach dem Auffüllen auf 25 ml im Meßkolben wird davon ein Aliquot entnommen. Dieses wird mit Neßlers Reagens (1 ml) in einem weiteren 25 ml Meßkolben angefärbt. Nach 15 Minuten Wartezeit wird innerhalb weiterer 45 Minuten gegen eine Blindlösung (Wasser und Neßlers Reagens) die Extinktion ermittelt.

Aus der Extinktion ergibt sich mittels einer Eichkurve die entsprechende Konzentration.

Oberhalb der Nachweisgrenze von $2,56 \cdot 10^{-4}$ Mol/l konnte bei diesem Versuch kein Ammonium in der Auflöserlösung nachgewiesen werden.

1) Die Abwandlung der ursprünglichen Bestimmungsmethode nach Kjeldahl wurde im Institut für Heiße Chemie (Kernforschungszentrum Karlsruhe) entwickelt.



Literaturverzeichnis

- / 1/ W. Schüller
Betriebserfahrungen mit der Wiederaufarbeitung
Eine internationale Übersicht
Atomwirtschaft, 28, 80 (1983)

- / 2/ J. Höchel et al
Der Brennstoffkreislauf
Schriftenreihe des Deutschen Atomforums, Heft 19 (1972)

- / 3/ R.G. Wymer, B.L. Vondra
Light Water Reactor Nuclear Fuel Cycle
CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida (1981)

- / 4/ G. Koch
Brennstoffe für Kernreaktoren Teil II: Die chemische
Aufarbeitung abgebrannter Kernbrennstoffe
Chemie in unserer Zeit, 2, 179 (1968)

- G. Koch
Die chemische Aufarbeitung der bestrahlten Kernbrennstoffe
Chemiker-Zeitung, 101, 64 (1977)

- / 5/ G. Baumgärtel, R. Kroebel
Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung
Spiegel-Verlagsreihe, Märkte im Wandel
Bd. 2 Energie/Kernenergie, Hamburg 1979, S. 182f

- G. Baumgärtel, R. Kraemer, R. Kroebel
Entsorgung - Teil des nuklearen Brennstoffkreislaufes
Kommunalwirtschaft 5, 153 - 158 (1977)
Hrsg. Deutscher Kommunal-Verlag GmbH, Düsseldorf

- R. Kroebel
Die Entsorgung von Kernkraftwerken
KfK-Nachrichten 13, 1-2/1983, S.58-63

- / 6/ K.L. Huppert, H. Wiese
Die Wiederaufarbeitung von hochabgebrannten Oxidischen
Kernbrennstoffen in der WAK
Reaktortagung 1976, Düsseldorf, S. 319 f

- K.L. Huppert, W. Knoch
Der technische Stand der Wiederaufarbeitung
Reaktortagung 1977, Mannheim, S. 365-368

- H. Pirk
Wiederaufarbeitung von Brennelementen der Leitwasser-
Reaktoren
in Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie 14, 150 f (1977)
Verlag Chemie Weinheim

- / 7/ R.G. Wymer
Chemical Aspects of the Nuclear Fuel Cycle
Radiochimica Acta 25 (1978)
- / 8/ H. Frotscher, H. Gräbner, H. Kapulla
Konditionierung von Hüllen bestrahlter Brennelemente
durch Walzen und Einbetten in Beton
EUR 7728 DE (1982)
- / 9/ W. Schüller
Kann man die Kernenergie angesichts des Entsorgungspro-
blems verantworten ?
Atomwirtschaft 23, 327 f (1978)
- / 10/ K.H. Neeb
Zum Verhalten von Spaltprodukten in Kernbrennstoff von
Leichtwasserreaktoren
in Chemie der nuklearen Entsorgung Teil I
(Hrsg. F. Baumgärtner)
Thiemig, München (1978), S. 61 f
- / 11/ H. Witte, H. Muller, H. Pirk, R. Bachmann, F. Fleischmann
Methoden der Entsorgung
in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie 14, 160 (1977)
Verlag Chemie Weinheim
- / 12/ A. Jouan, R. Cartier, R. Bonniaud, C. Sombret
Developpement actuel du procédé de vitrification continue
des solutions de produits de fission
IAEA-SM-207/27 (1976)
- / 13/ R. Bonniaud, C. Sombret
Continuous Vitrification of Radioactive Wastes
CEP, S. 47, März 1976
- / 14/ R. Kroebel, H. Krause
Endlagerung von radioaktiven Abfällen
Kerntechnik 20, 371-377 (1978)
- / 15/ H.J. Engelmann
Technologie des Endlagers
in Wie sicher ist die Entsorgung
Hrsg. Kernforschungszentrum Karlsruhe (1980), S. 30 f
- Th. Dippel, R. Koester
Herstellung endlagerungsfähiger Abfallprodukte
in Wie sicher ist die Entsorgung
Hrsg. Kernforschungszentrum Karlsruhe (1980), S. 25 f
- / 16/ E. Henrich, H. Schmieder, K.H. Neeb
The Concentration of Tritium in the Aqueous and Solid
Waste of LWR Fuel Reprocessing Plants
IAEA-SM-245 (Wien 1980), S. 180

- / 17/ J. Lebouhellec, P. Miquel, X. Talmont
Problèmes posés par le comportement et le confinement
des produits de fission au cours du traitement des
combustibles de surgénérateurs
Colloque sur la gestion des déchets radioactifs résultant
du traitement du combustible irradié
OECD - Paris, 27. November - 1. Dezember 1972, S.1057-1077

- / 18/ F.J. Herrmann, E. Lang, J. Furrer, E. Henrich
Some Aspects of Aerosol Production and Removal
during Spent Fuel Reprocessing Steps
16th DOE Nuclear Air Cleaning Conference
San Diego, California, 20. - 23. Oktober 1980, S. 623 f

- / 19/ G. Schwarz, T.D. Urbas
Radioaktive Ableitungen aus der geplanten Wiederaufarbei-
tungsanlage in der BRD und die Strahlenexposition in der
Umgebung
Seminar über radioaktive Ableitungen aus Wiederauf-
arbeitungsanlagen für bestrahlten Brennstoff
Karlsruhe, 22. - 25. November 1977, Seite 305

- / 20/ W. Hübchmann et al
Kosten-Nutzen-Analyse der Kr-85-Rückhaltung in einer
Wiederaufarbeitungsanlage
KfK 3044 (1980)

- / 21/ E. Henrich
Vergleichende Untersuchungen von Verfahrensvarianten
beim Brennstoffaufschluß und bei der Auflöserabgas-
behandlung
KfK 2940, S. 162 (1980)

- / 22/ J.G. Wilhelm, J. Furrer
Jodabscheidung in Wiederaufarbeitungsanlagen
Seminar über radioaktive Ableitungen aus Wiederauf-
arbeitungsanlagen für bestrahlten Kernbrennstoff
Karlsruhe, 22. - 25. November 1977, S. 9 f

- / 23/ W.E. Unger et al
LMFBR Fuel Cycle Studies Progress Report
for September 1970, No. 19
ORNL-TM-3180 (1970)

- / 24/ J. Furrer et al
Aerosol- und Jodabscheidung in einer Wiederaufarbeitungsanlage
Seminar über radioaktive Ableitungen aus Wiederauf-
arbeitungsanlagen für bestrahlten Kernbrennstoff
Karlsruhe 22. - 25. November 1977, S. 519

- / 25/ R. v.Ammon et al
Der Einfluß von Verunreinigungen und die Rolle der Vor-
reinigung bei der kryogenen Abtrennung von Kr-85 aus
dem Abgas von Wiederaufarbeitungsanlagen
KfK Nachrichten, 14, 3/82, S. 166 f

- / 26/ R. v. Ammon et al
Trennung von Edelgasgemischen durch Tieftemperatur-
rektifikation: Entwicklungen für die kerntechnische
Abgasreinigung
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83, 1143 f (1979)
- A. Chesné, R. Kroebel, J. Lebouhellec, E. Schneider
Progrès réalisés dans le domaine intéressant le traitement
des effluants gazeux des usines de retraitement
Int. Symp. on Management of Radioactive Wastes from the
Nuclear Fuel Cycle, IAEA-SM-207/33, Wien (März 1976)
- / 27/ C.L. Bendixsen, F.O. German
1974 Operation of the ICPP Rare Gas Recovery Facility
ICP - 1057 (1975)
- / 28/ M.J. Stephenson, R.S. Eby
Development of the Faster Process for Removing Krypton-85,
Carbon-14 and other Contaminants from the Off-Gas of Fuel
Reprocessing Plants
14th ERDA Air Cleaning Conference
Sun Valley, Idaho, 2. - 4. August 1976, S. 1017 f
- / 29/ E. Henrich, R. Hufner, F. Weirich
Edelgasrückhaltung bei der Wiederaufarbeitung durch eine
drucklose Gaswäsche mit kleinem Radiokryptoninventar
KfK Nachrichten, 14, 3/82, S. 172 f
- / 30/ R.E. Blanco, C.D. Watson
Head-End Processes for Solid Fuels
Reactor Handbook, Vol II, Fuel Reprocessing
Interscience, New York, 1961
- / 31/ R. Kroebel et al
Investigations on the Zirflex Decanning Process
ETR 259 (1978)
- / 32/ C. Bernard
Brevet francais No. 7.318.073 (1973)
- / 33/ E. Henrich et al
The Concentration of Tritium in the Aqueous and Solid
Waste of LWR Fuel Reprocessing Plants
Int. Symp. Management of Gaseous Wastes, IAEA-SA-245/15
Wien, 18.-22. Februar 1980
- / 34/ F. Niezborala
L'atelier-pilote de retraitement des combustibles irradiés
Bull. Inf. scient. techn. C.E.A., No. 188, Janvier 1974, S. 17
- / 35/ Persönliche Mitteilung: H. Andriessen, R. Kroebel
- J. Auchapt
Appareil pour traiter des composés dans un liquide
Europäisches Patent Nr. 030 884 (1981)

- / 36/ M.J. Auchapt, R.P. Auchapt
Etudes et réalisations de dégainage et de dissolution
d'oxydes combustibles UO_2 et PuO_2 gaines inox ou zircaloy
CEA-BIB-191 (1970)
- / 37/ P.W. Smith
The Nitric Acid Leaching of Uranium Dioxide in a
Recirculating Dissolver
HW-66788 (1960)
- / 38/ C.D. Watson et al
Mechanical Processing of Spent Power Reactor Fuel at
Oak Ridge National Laboratory
TID-7583 (1959)
- / 39/ R.F. Taylor et al
Processing in limited Geometry, Part III: The Dissolution
of Uranium Dioxide Sintered Pellets in Nitric Acid
AERE - R - 3678 (1962)
- / 40/ R.F. Taylor et al
Dissolution Rates of Uranium Dioxide Sintered Pellets
in Nitric Acid Systems
J. appl. Chem., 13, 32 (1963)
- / 41/ J. van Caeneghem et al
Uranium Metal and Uranium Dioxide Dissolution
ETR 130 (1961)
- / 42/ A.L. Uriarte, R.H. Rainey
Dissolution of High-Density UO_2 , PuO_2 and $UO_2 \cdot PuO_2$ -Pellets
in Inorganic Acids
ORNL-3695 (1965)
- / 43/ M. Shabbir, R.G. Roins
Kinetic of Dissolution of Uranium Dioxide in Nitric Acid. II
J. appl. Chem., 19, 52 (1969)
- / 44/ A. Hultgren
Chemical Decanning and Dissolving of Fuel Elements, Section VII
The Advanced Summer Institute at Kjeller, AB Atomenergie
Stockholm (1960)
- / 45/ Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie
18. Band Uran (Fortsetzung) bis Zellwolle, S. 11
Verlag Chemie Weinheim 1967
- / 46/ E. Henrich et al
Untersuchung von Verfahrensvarianten zur Iod-Desorption
aus simulierter Brennstofflösung
in Nukleare Entsorgung, Band 1, S. 85
Verlag Chemie Weinheim 1981
- / 47/ R. v. Ammon et al
Die katalytische Reduktion von Sauerstoff und Stickoxiden mit
Wasserstoff im Abgas von Wiederaufarbeitungsanlagen
KfK 2437 (1977)

- / 48/ V.W. Schneider, F. Plöger
Herstellung von Brennelementen
Chemiker Zeitung 100, S. 475 f (1976)
- / 49/ J. Spitz, J. Besson
Hydrolyse des carbures d'uranium
Bull.de la Société Chimique de France, S. 1854 (1963)
- / 50/ B. Herrmann, F.J. Herrmann
Cinétique d'oxydation du monocarbure d'uranium par
l'oxygène sec ou humide
CEA-R-3496 (1968)
- / 51/ F.J. Herrmann, H. Huschka, P. Venet
Les éléments de combustibles pour réacteurs à haute
température refroidis au gaz
Rév. Int. Hautes Températures et Réfract., 9, S. 101 f (1972)
- F.J. Herrmann, P. Vygen
Fortschritte bei der Entwicklung von Brennelementen
für Hochtemperaturreaktoren vom Kugelhaufentyp
Kerntechnik 12, S. 159 f (1970)
- / 52/ Persönl. Mitteilung: C. Moreau C.E.A.
- / 53/ J. Belle
Second United Nations International Conference on the
Peaceful Uses of Atomic Energy
Vol. 6: Basic Metallurgy and Fabrication of Fuels
Genf, 1.-13. September 1958
- / 54/ H. Stehle et al
Uranium Dioxide Properties for LWR Fuel Rods
Nuclear Engineering and Design 33, S. 230 f (1975)
- / 55/ H. Assmann, H. Stehle
Anforderungen an LWR-Brennstoff aus der Sicht des
Betriebsverhaltens
Journal of Nuclear Materials 81, S. 19 f (1979)
- / 56/ P. Murray et al
Uranium Dioxide as a Reactor Fuel
Fuel Elements Conference, Book 2, S. 432 f
Paris, 18. - 23. November 1957
- / 57/ P. Biddle, G. Long
The Characterisation of UO₂-Compacts
AERE-R-3384 (1960)
- / 58/ W. Ehrfeld, U. Ehrfeld
Uranisotopentrennung
Chemiker Zeitung, 101. Jahrgang, Februar 1977, S. 53 f

- / 59/ H. Assmann
Überblick über die Zusammenhänge zwischen LWR-Brennstoff-
eigenschaften und Verfahrensabläufen bei der Brennstoff-
produktion
Journal of Nuclear Materials 106, S. 15 f (1982)
- / 60/ J. Clayton
Charakterization of Uranium Dioxide
in Uranium Dioxide: Properties and Nuclear Applications
(J. Belle Hrsg.) US Atomic Energy Commission, S. 97 (1961)
- / 61/ Gmelins Handbuch der Chemie
Band Stickstoff, 8. Auflage, S. 952 f
Springer Verlag Berlin
- / 62/ V.V. Zubov et al
Untersuchung des Gleichgewichts von nitrosen Gasen mit
Salpetersäurelösungen bei niedrigen Temperaturen und
geringen Stickoxid-Konzentrationen (1979)
KfK-tr-694 (1983)
- / 63/ L. Ye. Tereshchenko et al
Equilibrium between Nitrogen Oxides and Nitric Acid Solutions
Zhurnal Prikladnoi Khimii, Vol. 41, No 3, S. 487 f (1968)
- / 64/ V.L. Pogrebnyaya et al
Zur Oxidation von Stickoxid durch Salpetersäure (1978)
KfK-tr-695 (1983)
- / 65/ P.J. Hoftyzer et al
Absorption of Nitrous Gases
in Gas Purification Processes for Air Pollution Control
Edited by G. Nonhebel
London Newnos-Butterworths 1972
- / 66/ R.E. Carter
Kinetic Model for Solid State Reactions
J. Chem. Phys., 34, 2010 (1961)
- / 67/ M. Ohashi et al
Kinetische Untersuchungen zur Auflösung von Uranoxiden
in wässriger Salpetersäure
Bulletin of the Faculty of Engineering, Hokkaido University
Hokkaido daikaku kokakubu kenkyu hokoku, H.86, S.45 f (1978)
- / 68/ E. Brunner
Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen
Z. phys. Ch., 47, 62 (1904)
- / 69/ D.A. Frank-Kamenetskii
Diffusion and Heat Exchange in Chemical Kinetics, S. 94
Princeton University Press 1955
- / 70/ J.R. Lacher
Dissolving Uranium in Nitric Acid
Ind. Eng. Chem., Vol. 53, No 4, S. 282, (1961)

- / 71/ K.W. Carley M ca.ly, R.J. Moulton
Continuous Dissolution in a Packed Bed
Chem. Proc. Eng., September 1967, S. 85
- / 72/ A.L. Slade
Oxidation of Uranium IV by Oxygen and Nitrous Acid
DP-554 (1961)
- / 73/ M. Shabbir et al
Kinetics of the Dissolution of Uranium Dioxide in Nitric Acid I
J. appl. Chem., Vol. 18, 129 f (1968)
- / 74/ M.C. Cretella, H.C. Gatos
The Reaction of Germanium with Nitric Acid Solutions
J. Electrochem. Soc., S. 487 (1958)
- / 75/ E. Abel, W. Schmid, J. Weiss
Kinetik der Salpetersäure: Oxydation von arseniger Säure
Z. phys. Chem., 147, S. 69 (1930)
- / 76/ Encyclopedia of Electrochemistry of Elements, Vol VIII
Hrsg. Allen J. Bard
Marcel Dekker INC., New York und Basel (1978)
- / 77/ Hofmann - Rüdorff
Anorganische Chemie, S. 133
Friedr.Vieweg & Sohn, Braunschweig 1963
- / 78/ L. Hackspill, J. Besson, A. Hérold
Chimie Minérale I, S. 539
Presses Universitaires de France, Paris 1958
- / 79/ Riesenfeld / Remy
Anorganisch-chemisches Praktikum, S. 65
Rascher Verlag Zürich 1956
- / 80/ Chemical Engineers' Handbook, Fourth Edition, 3-63 u. 3-64
R.H. Perry, C.H. Chilton, S.D. Kirkpatrick (Hrsg.)
McGraw-Hill Book Company, Inc., New York 1974
- / 81/ K.J. Mundo
Der Stickstoff und seine anorganischen Verbindungen
in Chemische Technologie (Hrsg. K. Winnacker, L. Küchler)
S. 595 - 712, Bd. 1, Anorganische Technologie I
Carl Hanser Verlag München 1969
- / 82/ E. Henrich
Vergleichende Untersuchungen von Verfahrensvarianten
bei der Auflöserabgasbehandlung
3. Statusbericht des Projektes Wiederaufarbeitung und
Abfallbehandlung, S. 168
KfK 2940 (1980)
- / 83/ F. Habashi et al
Kinetics and Mechanism of the Dissolution of Uranium Dioxide
Energia Nucleare, Vol 14, No 4, S. 238 f (1967)

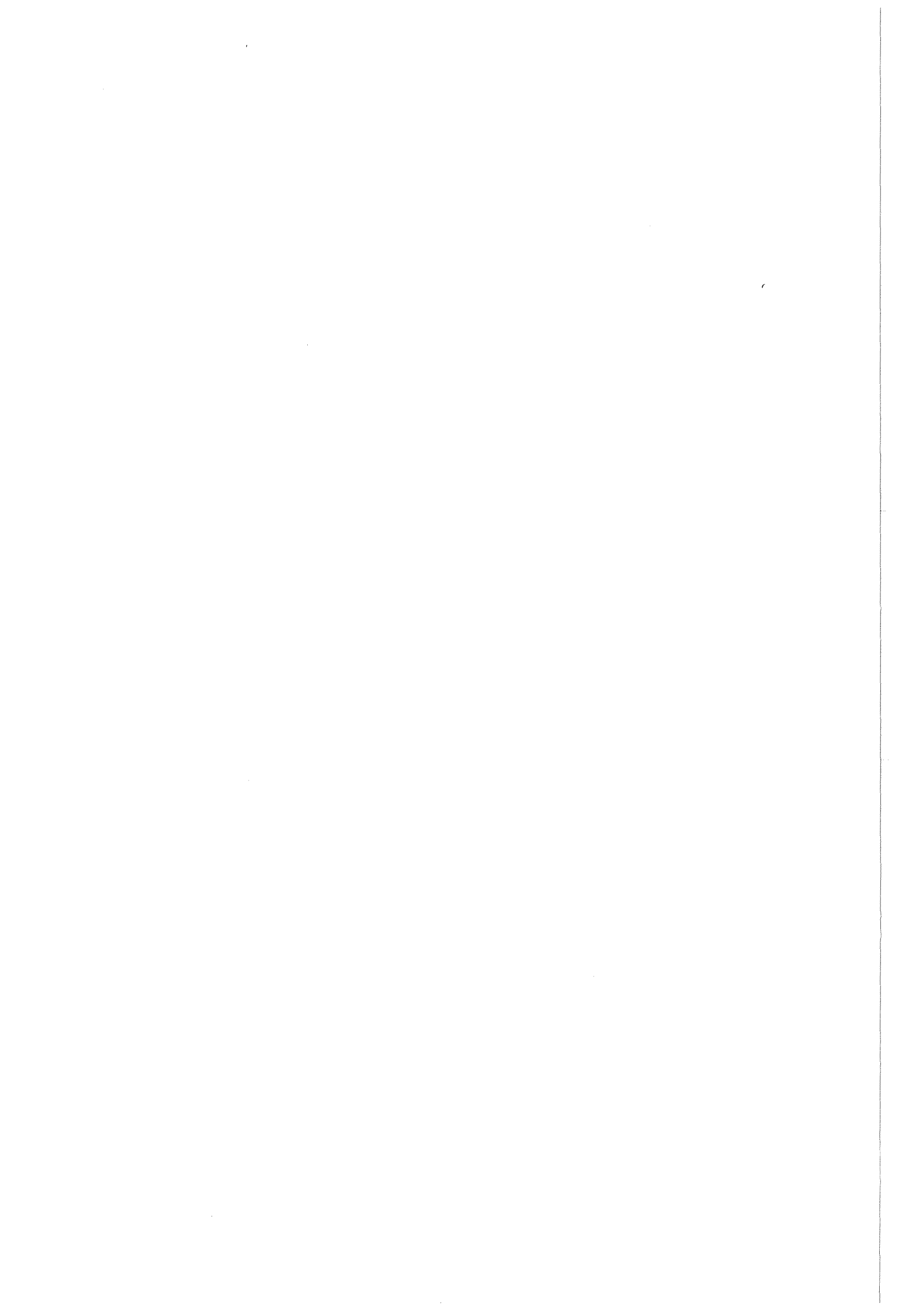
- / 84/ R. Wang
Probable Mechanisms for Oxidation and Dissolution
of Single-Crystal UO_2 - Surfaces
PNL-3566 (1981)
- / 85/ R. Wang, Y.B. Katayana
Probable Leaching Mechanisms for UO_2 and Spent Fuel
PNL-SA-8744 (1980)
- / 86/ V.J. Spitsyn et al
Thermodynamics and Kinetics of the Dissolution of
Uranium Oxides in Acid
Zh. Neorg. Khim., 5, S. 1938 f (1960)
- / 87/ L. Mac Kay et al
A Kinetic Study of the Dissolution of UO_2 in sulfuric Acid
Trans. Metall. Soc. AIME, 212, S. 597 f ² (1958)
- / 88/ W. Bähr, T. Dippel
Über die Auflösung von PuO_2 -haltigen Brüterbrennstoffen
in Salpetersäure für die wässrige Wiederaufarbeitung
nach dem Purex-Verfahren
KfK 673 (1967)
- / 89/ H.D. Harmon
Dissolution of PuO_2 with Ce(IV) and Fluoride Promotors
USAEC Report DP-1371 (1975)
- / 90/ A.S. Wilson
Method of Dissolving Plutonium Dioxide in Nitric Acid
using Cerium Ions
U.S. Patent 3,005,682 (1961)
- / 91/ D.E. Horner et al
Promotion of PuO_2 Dissolution in Nitric Acid with Cerium
TANSO 21, S. 252, (1975)
- / 92/ L.A. Bray, J.L. Ryan
Catalyzed Electrolytic Dissolution of Plutonium Dioxide
in Radioactive Waste Management, Vol 6
Hrsg. J.D. Navratil, W.W.Schulz
Henwood Academic Publishers 1982
- / 93/ W.S. Gilman
A Review of the Dissolution of Plutonium Dioxide, Part II
USAEC Report MLM-1513 (1968)
- / 94/ V.B. Sevchenko et al
Investigation of the Dissolution of Irradiated Plutonium Dioxide
Brüsseler Konferenz IAEA SM-88/61 März 1967
- / 95/ S. Peterson, R.G. Wymer
Chemistry in Nuclear Technology
Pergamon Press London 1963

- / 96/ F.J. Herrmann
Etude cinétique de la réaction de l'azote sur le
monocarbure d'uranium
CEA - R - 3398 (1968)
ORNL-TR-2125 (1969)
- / 97/ A. Skrabal
Über die Arten der instabilen Zwischenstoffe in der
chemischen Kinetik
Monatshefte für Chemie, 51, S. 93 (1929)
- / 98/ T.A. Turney, G.A. Wright
Nitrous Acid and Nitrosation
Chem. Rev., 59, S. 497 (1959)
- / 99/ F. Seel
Die Chemie des Stickoxid-Ions NO^+
Angew. Chem., 68, S. 277 f (1956)
- /100/ Hollemann-Wiberg
Lehrbuch der Anorganischen Chemie, S. 237
Walter de Gruyter & Co, Berlin 1955
- /101/ H. Hecht
Präparative Anorganische Chemie, S. 48
Springer Verlag Heidelberg 1951
- /102/ Paul Pascal
Nouveau traité de chimie minérale
Tome X, Azote-Phosphore, S. 403
Masson et Cie, éditeur, Paris 1958
- /103/ R. Haase et al
Aktivitätskoeffizienten und Dissoziationskonstanten
wässriger Salpetersäure und Überchlorsäure
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 69, Heft 2, S. 97 f (1965)
- /104/ F. Basolo, R.G. Pearson
A Study of Metal Complexes in Solution, S. 315
John Wiley & Sons, Inc., New York 1960
- /105/ Handbook of Chemistry and Physics
54th Edition 1973-1974
CRC Press
- /106/ P.A. Laxen
The Dissolution of UO_2 as an Electron Transfer Reaction
in the Recovery of Uranium
Proceedings of a Symposium, Sao Paulo, 17.-21. August 1970, S.321f
- /107/ Paul Pascal
Nouveau traité de chimie minérale
Tome XV, Uranium, S. 576
Masson et Cie, éditeur, 1967

- /108/ R.I. Newman
The Barnwell Nuclear Fuel Plant
Nucl. Eng. Int. 11, 938 (1972)
- /109/ Justin T. Long
Engeneering for Nuclear Fuel Reprocessing
Gordon and Breach Scienc Publishers inc.,
New York, London, Paris (1967), S. 294
- /110/ L.A.O. Bueno al
Estudo da dissolucao descontinua de oxidos de uranio
IEA-Pub-523 (1978)
- /111/ J. Centeno, Y. Marchant, J. Pivato
Etudes à échelle pilote sur la mise en solution de
combustibles nucléaires: I. Dissolution de pastilles
d' UO₂ non irradiées dans un dissolvreur pilote a
recirculation interne
ETR- 200 (1967)
- /112/ Gmelins Handbuch der Chemie
8. Auflage, Stickstoff-Band S. 980, Springer-Verlag
- /113/ Chemical Technology Division
Annual Progress Report for Period Ending May 31, (1963)
ORNL-3452
- /114/ R.F. Maness
Power Reactor Fuels Reprocessing Report on Corrosion
Aspects
USAEC Report HW-61662 (1959)
- /115/ A.T. Clark et al
Electrolytic Dissolution of Power Reactor Fuels in
Nitric Acid
DP-647 (1961)
- /116/ R.J. Meyer, F. Wendel
Ber., 36, 4055 - 4058 (1903)
- /117/ G.T. Seaborg, J.J. Katz
The Actinide Elements
Mc Graw-Hill Book Company, Inc. (1954), S. 147
- /118/ M.B. Abramson, C.V. King
The Rate of Dissolution of Iron in Acids
J. Am. Chem. Soc., 61, 2290 (1939)
- /119/ M.S. Farrell, S.R. Isaacs, M.E. Shying
Laboratory Development of the Grind-Leach Process for
the H.T.G.C.R. Fuel Cycle
Part 2. Dissolution of Beryllia in Nitric Acid Solutions
AAE/E 154 (1966)

- /120/ M. Cetnerswer, W. Zablocki
Lösengeschwindigkeit des Aluminiums
Z. phys. Chem., 122, 455 (1926)
- /121/ A. Clemenc, F. Pollak
Z. anorg. Chem., 147, 231 f (1924)
- /122/ L. Hackspill, J. Besson, A. Herold
Chimie Minérale, Vol. I, S. 543
Presses universitaires de France (1958),
- /123/ K. Vetter
Das Gleichgewicht zwischen Stickstoffdioxid und
salpetriger Säure
Z. anorg. Chem., 260, 242 (1949)
- /124/ H.T. Blaine
Dissolution of Power Reactor Fuel Cores
HW - 66320 (1960)
- /125/ W.S. Gronier et al
in Aqueous Fuel Reprocessing Quarterly Report
ORNL-TM-4240, S. 22 (1973)
- /126/ J.H. Goode, M.G. Baillie
Hot Cell Demonstration of Zirflex and Sulfex Process:
Report No. 3
ORNL-TM-187 (1962)
- /127/ J.H. Goode, M.G. Baillie, J.W. Ullmann
Demonstration of the Zirflex and Sulfex Decladding
Processes and a Modified Purex Solvent Extraction
Process, using irradiated Zircaloy-2 and Stainless
Steel-Clad Urania Specimens
ORNL - 3404 (1963)
- /128/ Savannah River Laboratory Quarterly Report
Light Water Reactor Fuel Recycle
July - September 1976
DPST-LWR-76-1-3
- /129/ J.F. Flagg
Chemical Reprocessing of Reactor Fuels
Academic Press, New York and London (1961)
- /130/ J.K. Davidson et al
The Fast Oxide Breeder:
The Fuel Cycle KAPL-1757 (1959)
- /131/ L.M. Ferris, A.H. Kibbey
Sulfex-Thorex and Darex-Thorex Processes for the
Dissolution of Consolidated Edison Power Reactor
Fuel: Laboratory Development
ORNL-2934 (1960)

- /132/ Exxon Nuclear Company, INC.
Preliminary Safety Analysis Report
XN-FR-32 (1976)
- /133/ Savannah-River Laboratory Quarterly Report
Light Water Reactor Fuel Recycle October-December 1976
DPST-LWR-76-1-4
- /134/ K.Jeßnitzer et al
Auflösen von UO_2 nach dem Chop-Leach-Verfahren
Entwicklungsauftrag Ar T 113 des Bundesministeriums
für Wissenschaftliche Forschung (1966)
- /135/ K.J.H. Mackay, R.P. Thorne
The Application of X-Ray Fluorescence Methods to the
In-line Determination of Uranium and Plutonium Concentrations
DEG Report 134 (CA) (1960)
- /136/ L.L.Williams, N. Sutin, J.M. Miller
Non-dispersive X-ray fluorescence analysis of uranium-
containing solutions
Inorg. Nucl. Chem. 19, 171 (1961)
- /137/ D. Ertel, E. Kuhn
Uran/Plutonium/Thorium/Monitor für Messungen im Durchfluß
Kerntechnik 13, 220 (1971)
- /138/ B.G. Harvey
Kernphysik und Kernchemie
Verlag Karl Thiemig KG München (1962), S. 202
- /139/ H. Günzler, H. Böck
IR-Spektroskopie
Verlag Chemie-Physik Verlag (1966), S. 202
- /140/ Messer Griesheim
Gase-Handbuch



Wie viele andere Arbeiten ist auch die vorliegende Arbeit nicht denkbar ohne das Zusammenwirken vieler Mitarbeiter des Instituts für Heiße Chemie. Die nachfolgenden Danksagungen können daher nicht vollständig sein.

Ohne die Mithilfe von Herrn W. Bumiller bei der Gasanalytik und von Herrn Dr. J. Römer bei der in-line Uranbestimmung wären die Ergebnisse in dem vorhandenen Umfang nicht denkbar. Ebenso sei der Analytik-Gruppe für die zahlreichen Analysen gedankt.

Ich danke ganz herzlich allen Mitarbeitern des Instituts für Heiße Chemie für die Hilfe und die Sympathie, die sie mir entgegenbrachten. Insbesondere danke ich Herrn E. Bolz, Herrn H. Weber, Herrn P. Fischer und Herrn H. Müller.

Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß mir der Strahlenschutz u.a. bei einer größeren Americium-Dekontamination hilfreich zur Seite stand.