

KFK-258

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

April 1964

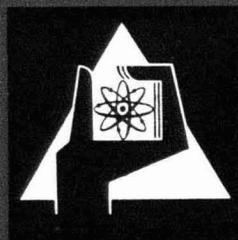
KFK 258

Institut für Radiochemie

Geithoff
15. März 1965
1965 M.B.H.

Über das Verhindern der Spalt-Jod-Verflüchtigung
beim Lösen von UO_2 -Proben

D. Geithoff, V. Schneider



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

April 1964

K F K 258

Institut für Radiochemie

Über das Verhindern der Spalt-Jod-Verflüchtigung
beim Lösen von UO_2 -Proben

von

D. Geithoff und V. Schneider ⁺⁾

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M.B.H. KARLSRUHE

+)

Diese Arbeit wurde im Rahmen der Assoziation zwischen der EUROPÄISCHEN ATOMGEMEINSCHAFT und der GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG auf dem Gebiete der schnellen Reaktoren durchgeführt.

1. Einleitung

Bei der radiochemischen Bestimmung von Spaltnukliden in bestrahltem UO_2 wird die Analysenprobe gewöhnlich zuerst in Salpetersäure gelöst. Das Spalt-Jod tritt dabei zum Teil in der elementaren Form auf, die leicht flüchtig ist. Verdampfungsverluste sind die Folge. Es ist bekannt, daß z.B. beim Lösen von bestrahltem Uran in HNO_3 bis zu 30 % des Spalt-Jods während des Löseprozesses verflüchtigt wird⁽¹⁾.

Die im folgenden beschriebenen Versuche zielten darauf hin, ein Säuregemisch zu finden, das Spalt-Jod während des Löseprozesses vollständig zurückhält. Außerdem sollte die Säure die Brennstoffproben in weniger als einer Stunde auflösen und bei der Analyse anderer Spaltprodukte möglichst wenig stören. Salpetersäure mittlerer Konzentration (6-8 molar) erfüllt die beiden letzten Forderungen; es erschien daher sinnvoll, Salpetersäure als Grundbestandteil beizubehalten. Durch einen Zusatz sollte versucht werden, die Verflüchtigung des Spalt-Jods zu unterdrücken. Ausgehend von der Überlegung, daß dieser Zusatz das Spalt-Jod möglichst schnell in die nicht-flüchtige Jodat-Form überführen sollte, fiel die Wahl auf konzentrierte Salzsäure, die im Gemisch mit Salpetersäure Nitrosylchlorid, ein starkes Oxidationsmittel bildet.

Es wurden Mischungen von konzentrierter Salpetersäure mit 2,5 und 30 Mol% Salzsäure und zum Vergleich außerdem reine Salpetersäure verschiedener Konzentrationen untersucht. Die Versuche wurden jeweils zweifach durchgeführt; in einigen Fällen, sowohl mit, als auch ohne Zusatz von Trägerjod.

Als Lösetemperatur wurden 90°C gewählt, da bei dieser Temperatur mit einem Rückflußkühler ohne kontinuierlichen Wasserdurchlauf gearbeitet werden kann, was beim Arbeiten in einer heißen Zelle vorteilhaft ist.

Anfangs wurden die Untersuchungen mit unbestrahlten UO_2 -Proben durchgeführt, wobei die Versuchsvoraussetzungen zunächst nur simuliert wurden, indem zu den unbestrahlten UO_2 -Griesproben vor dem Zugeben des Säuregemisches, trägerfreie J-131-Lösung (als Jodid, in thiosulfat-haltiger Lösung) zugesetzt wurde. Da das gesamte Jod hierbei sofort der Lösesäure ausgesetzt ist, während das Spalt-Jod beim Lösen von bestrahlten Proben nur allmählich frei wird, war zu erwarten, daß unsere Versuche ein ungünstigeres Bild von der Jod-Verflüchtigung geben würden. Später durchgeführte Versuche mit bestrahltem UO_2 bestätigten diese Annahme.

Die Wertigkeit des Spalt-Jods in den Säuregemischen und in reiner Salpetersäure wurde über eine Extraktion des elementaren Jods mit CCl_4 bestimmt. Dabei zeigte sich, daß das Jod in den Gemischen im wesentlichen in einer oxidierten, nicht extrahierbaren Form vorliegt, während in reiner Salpetersäure der elementare Zustand überwiegt.

2. Löseversuche mit bestrahltem Uran

2.1. Versuchsdurchführung

UO_2 -Pellets wurden zerstoßen und der Gries durch Sieben in verschiedenen Fraktionen geteilt. Die Fraktion mit einer Korngröße von 0,8 - 1 mm \varnothing wurde verwendet.

In ein trockenes Spitzkölbchen (Bild 1) von 50 ml Inhalt wurde je Versuch 50 ± 2 mg UO_2 eingewogen, 5 μCi J-131 als Jodid in Lösung einpipettiert und das Kölbchen dann sofort an einen Rückflußkühler angeschlossen. Das obere Ende des Rückflußkühlers war mit einer Gasfalle abgeschlossen, die mit Natronlauge gefüllt war. In einer Reihe von Versuchen war ein weiteres derartiges Jod-Absorptionsgefäß vorgeschaltet, das sich jedoch als überflüssig erwies, da kein Jod die erste Falle passierte. Die Verbindung der Glasgeräte erfolgte durch ungefettete Normalschliffe.

Die Lösesäure wurde vor jedem Versuch neu gemischt und über einen seitlichen Trichter in das Kölbchen eingelassen (10 ml je Versuch). Hierauf wurde umgeschüttelt und eine Probe zur Bestimmung der Ausgangsaktivität der Lösung entnommen.

Das Kölbchen wurde dann in ein Wasserbad von 90°C eingehängt, wo es 90 Minuten lang verblieb, unabhängig davon, ob das UO_2 bereits viel früher gelöst war (bei 7 molar und stärkerer Säure) oder selbst nach dieser Zeit noch ungelöst vorlag (5 molar und schwächer).

Schließlich wurde nach dem Lösevorgang, während das Kölbchen noch im Wasserbad verblieb, 10 Minuten lang Stickstoff durch die Lösung geleitet. Mit dem Stickstoffstrom sollen bei aktiven Proben die Spalt-Edelgase aus dem Lösegefäß in eine Falle übergeführt werden. In Vorversuchen war mit der Einleitung von N_2 gleich nach dem Einfüllen der Säure begonnen worden. Es zeigte sich jedoch, daß dadurch die Lösezeiten für das UO_2 wesentlich verlängert werden.

Zur Bestimmung des verflüchtigten Jods wurde der Uran-Lösung im Lösekölbchen und der Natronlauge im Absorptionsgefäß je ein aliquoter Teil entnommen. Der Kühler wurde mit NaOH durchgespült, die ebenfalls aliquotiert wurde. Alle Lösungen wurden nach entsprechender Verdünnung mit einem Bohrlochszintillationszähler gemessen und mit der eingesetzten Aktivität verglichen.

2.2 Ergebnis

In Bild 2 sind die Ergebnisse für die nachstehenden Versuchsreihen grafisch dargestellt. Jeder Block entspricht einer konstanten Säurekonzentration von der angegebenen Molarität; nur das Verhältnis HNO_3/HCl wurde variiert. Folgende Mischungsverhältnisse wurden untersucht:

Versuchsreihe	A	100 Mol%	HNO_3	
"	B	98 "	HNO_3	+ 2 Mol% HCl
"	C	95 "	HNO_3	+ 5 Mol% HCl
"	D	95 "	HNO_3	+ 5 Mol% HCl (Trägerzusatz)
"	E	70 "	HNO_3	+ 30 Mol% HCl

Um den Einfluß eines Zusatzes von J-Träger kennenzulernen, wurde die Versuchsreihe C unter Zusatz von 1 mg J^- -Träger wiederholt (Reihe D).

Alle Bestimmungen wurden in zwei Parallelversuchen durchgeführt; wenn sich Abweichungen ergaben, wurde jedes Ergebnis für sich dargestellt. Das Diagramm zeigt, daß die Reproduzierbarkeit in den Fällen weniger gut ist, in denen das Jod aus der Lösung entweicht.

Wie aus dem Diagramm weiter hervorgeht, bringt der HCl-Zusatz bei Säurekonzentrationen über 12 m keinen deutlichen Vorteil gegenüber reiner Salpetersäure; er führt im Gegenteil bei 14 m Säure sogar noch zu einer Verschlechterung der Ergebnisse. Dagegen erfolgt bei 10 m und schwächeren Säuren eine Oxidation über die Stufe des elementaren Jods hinaus bei Zusatz von HCl offensichtlich wesentlich rascher, so daß eine Verflüchtigung von J_2 aus der Lösung gar nicht oder nur in sehr geringem Maße stattfindet.

3. Reaktionsverhalten des Jods

In zwei weiteren Versuchsreihen sollte die Vorstellung belegt werden, daß das Jod in der Lösung zurückgehalten wird, wenn es gelingt, sehr schnell höhere Oxidationsstufen des Jods zu erhalten, während bei unvollständiger Oxidation, die im wesentlichen nur zum elementaren Jod führt, oder bei einer teilweisen Reduktion des bereits gebildeten Jodats mit starken Verlusten gerechnet werden muß.

In zwei Versuchen wurde 8 bzw. 4 m reine Salpetersäure und in zwei weiteren Versuchen dieselbe Säurekonzentration, jedoch unter Zusatz von 5 Mol% HCl, wie oben beschrieben, mit J-131-Lösung auf 90°C erwärmt. Extrahiert man nach 5 Minuten Erwärmen einen aliquoten Teil dieser Lösung mit CCl_4 , so sind im Falle der reinen Salpetersäure 90 % der Aktivität in der organischen Phase und nur 10 % in der wässrigen, während es bei Zusatz von 5 Mol% HCl gerade umgekehrt ist. Wiederholt man nach 30 Minuten Erwärmen die Extraktion mit einem weiteren aliquoten Teil, so erhält man für die HCl-haltige Lösung dasselbe Ergebnis wie zuvor; bei reiner HNO_3 ist jedoch bei gleicher Aktivität in der wässrigen Phase eine deutliche Aktivitätsabnahme in der organischen Phase infolge Abdampfen von Jod festzustellen.

In einer anderen Versuchsreihe wurde die wässrige Phase nach der Extraktion in zwei gleiche Anteile geteilt und einmal nach Zusatz von KJ, im anderen Falle nach Zusatz von KJO_3 erneut mit CCl_4 extrahiert. Wie zu erwarten war, wurde bei Zugabe von KJO_3 der Hauptanteil der Aktivität (über 90 %) in der wässrigen, bei Zugabe von KJ in der organischen Phase angetroffen.

4. Versuche mit bestrahlten UO₂-Proben

Je 50 mg UO₂-Gries, wie unter 2.1 beschrieben, wurden in kleine Quarzampullen eingeschmolzen und die Ampullen im Reaktor bei einem Neutronenfluß von $1,7 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \text{ sec}$ 350 Stunden lang bestrahlt. Nach einer Abkühlzeit von 10 Tagen wurden die Ampullen aufgeschnitten und ihr Inhalt in die Löseapparat-ur überführt. Es wurde wie unter 2.1 weiter verfahren, wobei die in Tabelle 1 wiedergegebenen Säurekonzentrationen und -zusammensetzungen untersucht wurden.

Die gebildete Jod-Menge wurde aus den Bestrahlungsdaten errechnet, wobei sich bei einer zur Kontrolle durchgeführten quantitativen Ba-140-Bestimmung⁺⁾ nur eine Abweichung von 2,5 % vom berechneten Wert ergab.

Tabelle 1 zeigt die gleiche Tendenz, wie sie auch bei den unbestrahlten Proben zu beobachten war.

5. Zusammenfassung

Anhand der beschriebenen Versuche konnte gezeigt werden, daß die Oxidation von Jod zu höheren Oxidationsstufen in Salpetersäure mittlerer Konzentration wesentlich besser verläuft, wenn die Lösung einen Zusatz von ca. 5 Mol% HCl enthält. Bei Verwendung von 8 m Salpetersäure ist die Lösegeschwindigkeit für UO₂ noch gut genug, wobei durch den Zusatz der Salzsäure das Jod nahezu quantitativ in Lösung gehalten werden kann.

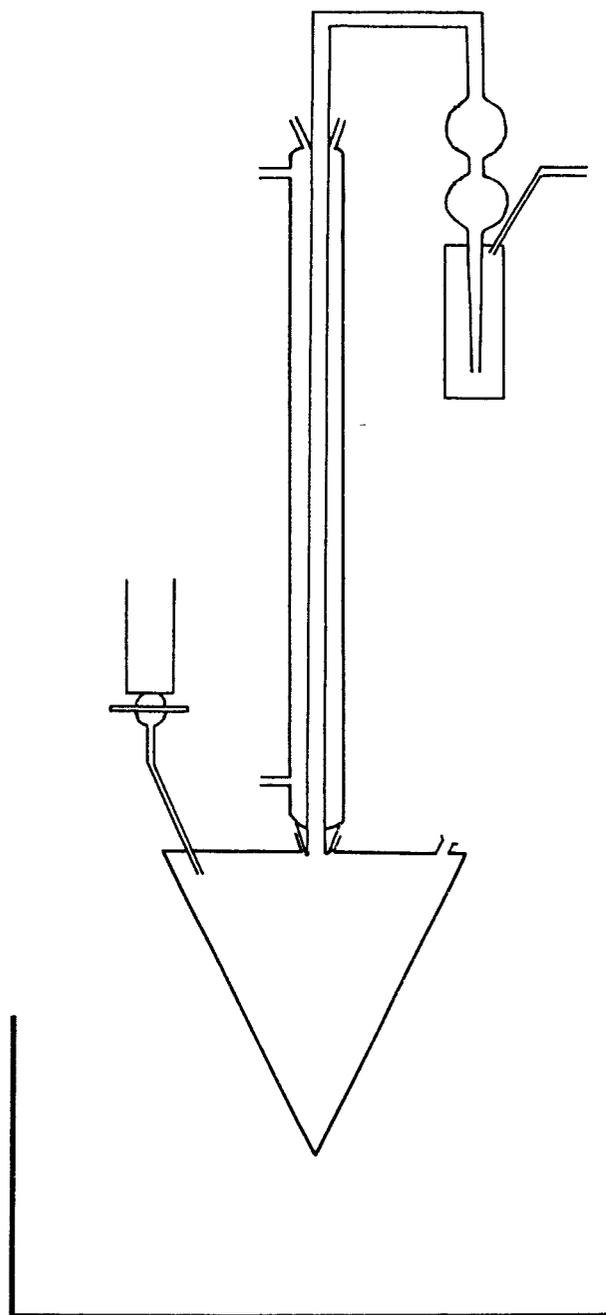
Herrn Liedtke und Herrn Junghans danken wir für die praktische Durchführung der Versuche.

6. Literatur

- (1) A.E.Rupp, E.E.Beauchamp, J.R.Farnakes
Production of Fission Product Iodine 131 ORNL-1047

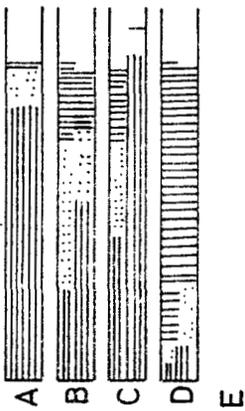
+) Herrn Dr. Ruf danken wir für die Durchführung der Ba-140-Bestimmung.

BILD 1



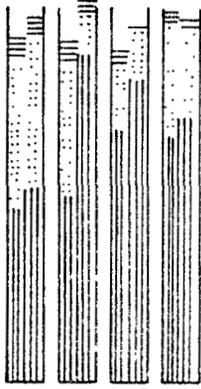
Löseapparatur für UO_2

14 m



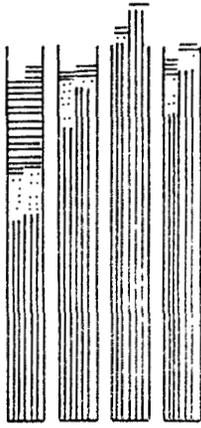
% 20 40 60 80 100

13 m



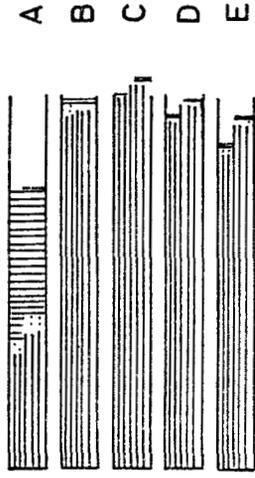
% 20 40 60 80 100

12 m



% 20 40 60 80 100

10 m



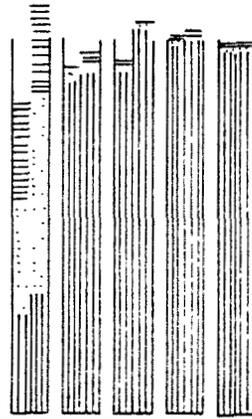
% 20 40 60 80 100

8 m



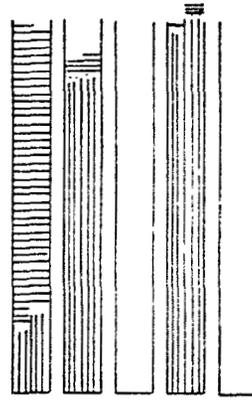
% 20 40 60 80 100

6 m



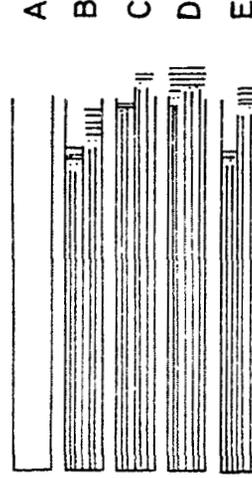
% 20 40 60 80 100

5 m



% 20 40 60 80 100

4 m



% 20 40 60 80 100

- A = 100% HNO₃ trägerfrei
- B = 98% HNO₃ + 2% HCL trägerfrei
- C = 95% HNO₃ + 5% HCL trägerfrei
- D = 95% HNO₃ + 5% HCL + 1 mg J-Träger
- E = 70% HNO₃ + 30% HCL trägerfrei

- Gemessene Aktivität
- in der Lösung
- im Kühler
- in der Vortage

BILD 2

Tabelle 1: Verflüchtigung von Spalt-Jod in bestrahlten UO₂-Proben

Lösesäure	verflüchtigte Jod-Aktivität (in Kühler u. Vorlage)	Lösesäure	verflüchtigte Jod-Aktivität (in Kühler u. Vorlage)
6 m HNO ₃	12,3 % * 8,9 % *	6 m HNO ₃ + 5 % HCl	1,9 % * 1,7 % *
8 m HNO ₃	10,8 % 6,5 %	8 m HNO ₃ + 5 % HCl	0,3 % 0,3 %
12 m HNO ₃	6,3 %	12 m HNO ₃ + 5 % HCl	0,21 % *

* Spalt-Jod-Anfangsaktivität durch Ba-140-Bestimmung geeicht.

Die anderen Proben wurden in unmittelbarer Nachbarschaft der geeichten Proben bestrahlt. Eine zusätzliche Eichung war daher überflüssig.