



KfK 2873
November 1979

Der Einfluß chemischer und radiolytischer Veränderungen auf die Grenzflächenspannung des Purex-Systems

L. Stieglitz, R. Becker, H. Bautz
Institut für Heiße Chemie
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

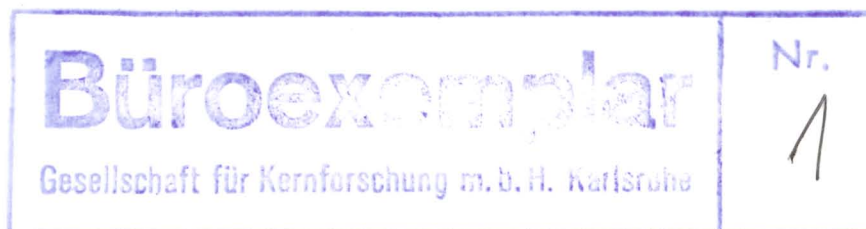
Institut für Heiße Chemie
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

KfK 2873

PWA 30/79

Der Einfluß chemischer und radiolytischer Veränderungen auf die
Grenzflächenspannung des Purex-Systems

L. Stieglitz, R. Becker, H. Bautz



Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Bei der Wiederaufarbeitung bestrahlter Brennelemente im Purex-Prozeß werden durch chemische und radiolytische Vorgänge im Extraktionsmittel TBP-n-Alkan Verbindungen gebildet, die die Solventqualität und damit den Prozeßablauf nachteilig beeinflussen. Es wurde deshalb versucht, mithilfe der Grenzflächenspannung σ diese Veränderungen pauschal zu erfassen. Zur Messung wurden die Ringmethode und die Tropfenabrißmethode eingesetzt. Es wurde der Einfluß der TBP-Konzentration, Uranbeladung und Strahlendosis auf die Grenzflächenspannung untersucht. Bei der Messung bestrahlter Proben zeigte sich, daß die Grenzflächenspannung gegen 0,5 M Na_2CO_3 -Lösung mit der Strahlendosis (0 - 15 Wh/l) nach einer halblogarithmischen Funktion abnimmt.

Rein chemische Veränderungen, wie sie durch lange Phasenkontaktzeiten (bis zu 15 Tage) und erhöhte Temperaturen (75°C) verursacht werden, bewirken keine meßbare Änderung der Grenzflächenspannung. Die Grenzflächenspannung eignet sich somit in erster Linie zur Beschreibung der Bestrahlungseffekte des Solvents.

Abstract

The Influence of Chemical and Radiolytic Changes on the Interfacial Tension of the Purex System

During the reprocessing of irradiated fuel elements in the Purex process by chemical and radiolytical reactions compounds are formed in the extraction solvent TBP-n-Alkane, which cause a decrease of solvent quality and process performance. Attempts were therefore made to describe these changes by the measurement of interfacial tension. Methods used for the measurement of the interfacial tension were: the ring method and the stalagmometric method. The influence of TBP-concentration, uranium loading and radiation dose were investigated. Measurements of irradiated samples versus 0,5 M Na₂CO₃ solution show that the interfacial tension is decreased by doses up to 15 Wh/l according to a semi logarithmic function. Chemical changes, as induced by long phase contact times (up to 15 days) and increased temperatures (75°C) have no measurable influence on the interfacial tension. Therefore the interfacial tension is especially valuable for the description of irradiation effects of the solvent.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Beschreibung der Meßverfahren	3
2.1	Ringmethode	3
2.2	Tropfenabrißmethode	4
3.	Experimentelles	6
3.1	Chemikalien	6
3.2	Bestrahlung	6
3.3	Chemische Zersetzung	7
3.4	Probenvorbehandlung	7
3.5	Durchführung der Grenzflächenspannungsmessungen	7
3.5.1	Messung mit Pt-Ir-Ring (Ringmethode)	7
3.5.2	Messung der Grenzflächenspannung nach der Tropfenabriß- methode	8
3.6	Dichtemessungen	9
4.	Ergebnisse und Diskussion	10
4.1	Bestimmung der Standardabweichung für beide Meß- verfahren	10
4.2	Vergleich von Ring- und Tropfenabrißmethode bei der Messung unbestrahlter Proben	12
4.3	Untersuchung der Grenzflächenspannung unbestrahlter Systeme	12
4.3.1	Abhängigkeit der Grenzflächenspannung von der TBP- Konzentration	14
4.3.2	Einfluß der Urankonzentration auf die Grenzflächen- spannung im System 30 Vol.-% TBP/n-Alkan - 3 M HNO ₃	16
4.4	Untersuchung der Grenzflächenspannung bestrahlter Systeme	20
4.4.1	Messung von 30 Vol.-% TBP/n-Dodekan gegen 0,5 M Na ₂ CO ₃ -Lösung (Ringmethode)	20

4.4.2	Messung von 30 Vol.-% TBP/n-Alkan gegen 0,5 M Na ₂ CO ₃ - Lösung (Tropfenabrißmethode)	23
4.4.3	Messung der Grenzflächenspannung bestrahlter Systeme (30 Vol.-% TBP / 70 Vol.-% n-Alkan) gegen Salpetersäure	25
4.5	Die Änderung der Grenzflächenspannung als Folge von chemischer Zersetzung	27
5.	Zusammenfassung	31
6.	Literatur	

Abbildungen

1. Einleitung

Die Wiederaufarbeitung bestrahlter Brennelemente erfolgt heute allgemein durch den sogenannten Purex-Prozeß. Bei diesem Verfahren werden in mehreren Flüssig-Flüssig-Extraktionszyklen die Wertstoffe Uran und Plutonium von den Spaltprodukten abgetrennt [1].

Die organische Phase, 30 vol.-% Tributylphosphat in n-Alkan, wird dabei besonders im 1. Zyklus einer hohen Strahlenbelastung ausgesetzt. Dies hat die Bildung von zahlreichen, chemisch sehr verschiedenen Radiolyseprodukten zur Folge, die sich nur teilweise durch eine alkalische Wäsche wieder aus dem Lösungsmittel entfernen lassen.

Die angestrebte Minimierung des anfallenden radioaktiven Abfalls macht jedoch eine möglichst weitgehende Rezyklierung der organischen Phase wünschenswert. Voraussetzung dafür ist eine regelmäßige Kontrolle der Solventqualität. Andernfalls besteht die Gefahr, daß sich ein Teil der Zersetzungsprodukte so weit anreichert, daß der Prozeßablauf durch erniedrigte Dekontaminationsfaktoren, durch Uran- und Plutoniumverluste sowie durch die Bildung von Niederschlägen und Emulsionen empfindlich gestört wird.

Für die Untersuchung der Solventqualität wurde bisher eine Reihe von verschiedenen Methoden vorgeschlagen:

- die Bestimmung der Zirkon- oder Hafnium-Retentionszahl [2,3]
- die polarographische Untersuchung des bestrahlten Solvent [4]
- die Messung der Grenzflächenspannung zwischen der organischen und einer alkalischen wäßrigen Phase [5,6]
- die Bestimmung des Permanganatverbrauchs [5]
- die Messung der Entmischzeit bestrahlter organischer und wäßriger alkalischer Lösung [5].

Keines dieser Verfahren liefert Meßwerte, die - einzeln betrachtet - eine Änderung der Solventqualität eindeutig beschreiben. Die Erfahrung aus dem

Anlagenbetrieb [5,6] zeigt vielmehr, daß

- belastbare Aussagen nur durch Kombination mehrerer Parameter (Grenzflächenspannung, polarographischer Diffusionsstrom etc.) erhalten werden,
- kleine Änderungen der Meßwerte von fraglicher Bedeutung sind, wenn sie nicht im Zusammenhang mit langfristigen Trends stehen.

Im Rahmen unserer Arbeiten zur Charakterisierung der Solventqualität wurde als erstes die Grenzflächenspannung und ihre Änderung untersucht, da diese Meßgröße spezifisch die Anwesenheit von langkettigen, polaren bzw. ionischen Verbindungen anzeigt, die sich durch chemische und radiolytische Einflüsse im Solvent bilden können.

Es wurden dazu zwei Meßverfahren auf ihre Anwendbarkeit für das System 30 vol.-% TBP - 70 vol.-% n-Alkan geprüft und der Einfluß von Bestrahlung und chemischer Zersetzung (Hydrolyse) auf die Grenzflächenspannung untersucht. Dabei wurde gegen 0,5 M Na_2CO_3 -Lösung, sowie gegen die bei der Bestrahlung anwesende Säure als wäßrige Phase gemessen. Bei den Bestrahlungsserien wurde Dosis und Säurekonzentration der wäßrigen Phase, bei der chemischen Zersetzung die Reaktionstemperatur variiert.

Außerdem wurde der Zusammenhang zwischen TBP-Konzentration, Uranbeladung und Grenzflächenspannung im System 30 % TBP/Alkan - 3 M HNO_3 studiert.

2. Beschreibung der Meßverfahren

Aus einer Reihe von Verfahren zur Messung der Grenzflächenspannung [7] wurden zunächst zwei ausgewählt und geprüft. Für die Auswahl waren dabei folgende Kriterien maßgebend

- einfache, experimentelle Durchführung
- Schnelligkeit der Messung
- Einsetzbarkeit für radioaktive Proben, insbesondere im Boxenbetrieb.

2.1 Ringmethode [8,9]

Bei diesem Verfahren wird ein dünner, horizontal aufgehängter Ring in die zu untersuchende Flüssigkeit eingetaucht und langsam aus ihr herausgezogen. Für die Deformation der Flüssigkeitsoberfläche ist eine Kraft k erforderlich, die kurz vor dem Abreißen des Ringes ihren größten Wert erreicht und proportional der Grenzflächenspannung σ ist. Die Kraft k kann mit einer Torsionswaage gemessen werden. Für die Grenzflächenspannung gilt dann in erster Näherung:

$$\sigma = \frac{k}{4\pi R}$$

R = Radius des Ringes

k = Kraft, die kurz vor dem Abreißen am Ring angreift

Harkins und Jordan [10] wiesen jedoch nach, daß Ergebnisse, die nach dieser Gleichung berechnet wurden, um 30 % und mehr vom tatsächlichen Wert abweichen. Daher ist zur Auswertung solcher Messungen ein Korrekturfaktor F erforderlich, der folgendermaßen definiert wird:

$$F = a + \sqrt{\frac{4b}{\pi^2} \cdot \frac{1}{R^2} \cdot \frac{k}{\rho_1 - \rho_2}} + c$$

- k = Kraft, die kurz vor dem Abreißen am Ring angreift [dyn/cm]
R = Radius des Rings
 ρ_1, ρ_2 = Dichte der schwereren und leichteren flüssigen Phase
c = Konstante = $0,04534 - 1,679 \frac{r}{R}$
r = Radius des Drahtdurchmessers des Rings
a = 0,725
b = 0,0009077 } = universelle Konstanten für alle Ringe

Für die Grenzflächenspannung σ gilt dann

$$\sigma = k \cdot F \quad [\text{dyn/cm}]$$

2.2 Tropfenabrißmethode (Stalagmometrie) [11,12]

Für dieses Verfahren gibt es zwei unterschiedliche Meßanordnungen. Bei der einen tropft die schwerere Flüssigkeit aus einer Kapillare mit bekanntem Durchmesser langsam in die leichtere ein. Bei der anderen steigt die leichtere Phase tropfenweise in der schwereren auf.

Unmittelbar vor dem Abriß des Tropfens stehen die an ihm angreifenden Kräfte im Gleichgewicht. Es gilt

$$k_1 = k_2 + k_3$$

- Dabei ist
- | | |
|--|------------------------------|
| k_1 = Gewicht des Tropfens | = $\rho_1 \cdot V \cdot g$ |
| k_2 = Auftrieb | = $\rho_2 \cdot V \cdot g$ |
| k_3 = Kraft infolge der Grenzflächenspannung | = $\sigma \cdot \pi \cdot d$ |

- ρ_1 = Dichte der schwereren Phase
 ρ_2 = Dichte der leichteren Phase
V = Tropfenvolumen
g = Erdbeschleunigung
d = Kapillardurchmesser
 σ = Ober- bzw. Grenzflächenspannung

Beim Abtropfen bleibt ein bestimmtes Restvolumen an der Kapillarspitze zurück. Es wird durch die Funktion

$$\psi = f\left(\frac{r}{a}\right)$$

r = Kapillarradius

$$a = \text{Laplace-Operator} = \sqrt{\frac{2\sigma}{\Delta\rho \cdot g}}$$

beschrieben. ψ wurde sowohl rechnerisch [13] als auch experimentell [11] bestimmt und in Tabellen zusammengefaßt. Berücksichtigt man diesen Korrekturfaktor, dann errechnet sich die Grenzflächenspannung σ als

$$\sigma = \frac{V_r \cdot \Delta\rho \cdot g}{\pi \cdot d \cdot f\left(\frac{r}{a}\right)} \quad [\text{dyn/cm}]$$

3. Experimentelles

3.1 Chemikalien

n-Tributylphosphat (TBP), p.a. Fa. Fluka, wurde vor der Verwendung zur Entfernung von sauren Zersetzungsprodukten mit 1 M Na_2CO_3 -Lösung, 3 M HNO_3 und bidestilliertem Wasser gewaschen.

n-Dodekan (Fa. Schuchardt; p.a., gaschromatographischer Reinheitsgrad > 99 %) wurde ohne weitere Vorbehandlung zur Verdünnung des TBP auf 30 vol.-% verwendet.

n-Alkan (Fa. Gelsenberg) ist ein Gemisch von verschiedenen geradkettigen Kohlenwasserstoffen. Es enthält ca. 3,7 Gew.-% $\text{n-C}_{10}\text{H}_{22}$, 44 Gew.-% $\text{n-C}_{11}\text{H}_{24}$, 39,6 Gew.-% $\text{n-C}_{12}\text{H}_{26}$, 9,7 Gew.-% $\text{n-C}_{13}\text{H}_{28}$ sowie 0,5 Gew.-% $\text{n-C}_{14}\text{H}_{30}$. Es wurde ebenfalls ohne weitere Vorbehandlung zur Verdünnung des TBP eingesetzt.

Dilaurylphosphat (HDLP) wurde als handelsübliches Präparat der Fa. Riedel de Haen ohne weitere Reinigung verwendet.

3.2 Bestrahlung

Die Bestrahlung erfolgte mit einer 20 Curie Sr-90 Strahlenquelle (Typ Si F 22 der Fa. Radiochemical Centre Amersham). Es handelte sich dabei um ein hochgesintertes Pellet aus Strontiumtitanat, das in einer doppelten Edelstahlzelle mit sehr dünnen Endfenstern (0,075 mm) enthalten war.

Die Dosisleistung der Strahlenquelle betrug $2,4 \cdot 10^4$ rad/hr. Sie wurde mit dem sog. "Fricke-Dosimeter" bestimmt. Es wurden jeweils 60 ml 30 % TBP/n-Dodekan bzw. n-Alkan und 20 ml 0,5 M oder 3 M HNO_3 zusammenbestrahlt. Die Säure enthielt 120 g Uran/l. Durch Rühren wurden die beiden Phasen während der Bestrahlung intensiv durchmischt. Die Versuchsanordnung ist in Abbildung 1 dargestellt.

Bei den ersten Bestrahlungsserien wurden die Proben bei ungehindertem Luftzutritt bestrahlt. Um die Reproduzierbarkeit der Versuchsbedingungen zu erhöhen, wurde später ein definierter schwacher Luftstrom (synth. Luft, \approx 500 ml/h) durch den Gasraum des Bestrahlungsgefäßes geleitet.

3.3 Chemische Zersetzung

Um die Bildung grenzflächenaktiver Substanzen bei der chemischen Zersetzung im System 30 % TBP/n-Alkan / 3 M HNO_3 (120 g U/l) zu untersuchen, wurden 300 ml der organischen mit 100 ml der wäßrigen Phase über 2 Wochen hinweg bei Zimmertemperatur (23°C), 50°C und 75°C intensiv gerührt. Der Versuch wurde bei Lichtausschluß durchgeführt, um photochemische Reaktionen zu vermeiden; Luftzutritt war während der ganzen Zeit ungehindert möglich.

Die Temperatur wurde während der Versuche mit einem Thermostaten konstant gehalten.

3.4 Probenvorbehandlung

Vor den Messungen der Grenzflächenspannung wurden organische und wäßrige Phase durch längeres intensives Schütteln ins Gleichgewicht gebracht. Zusammensetzung der wäßrigen Phase und Volumenverhältnisse sind in den jeweiligen Tabellen angegeben.

3.5 Durchführung der Grenzflächenspannungsmessungen

3.5.1 Messung mit dem Pt-Ir-Ring (Ring-Methode)

Diese Messungen wurden mit einem Meßgerät Modell K 8600 EIF der Fa. Krüß durchgeführt.

Der Ring wird zunächst in die schwerere wäßrige Phase eingetaucht, die dann mit etwa dem gleichen Volumen der leichteren organischen Phase über-

schichtet wird. Anschließend zieht man den Ring vorsichtig in die organische Phase. Das Meßgefäß ist während dieser Untersuchungen konstant auf 25°C thermostatisiert. Am Abrißpunkt ist die Kraft, die am Ring angreift, der Grenzflächenspannung direkt proportional. Diese kann von einer Skala abgelesen werden. Ablesegenauigkeit: 0,5 Teilstriche. Multipliziert man den so erhaltenen Wert mit dem bereits erwähnten Korrekturfaktor F , dann erhält man den tatsächlichen Wert der Grenzflächenspannung.

3.5.2 Messung der Grenzflächenspannung nach der Tropfenabrißmethode

Für diese Messungen wurde ein Gerät der Fa. Normag verwendet (Abb. 2).

Es handelt sich dabei um eine Bürette mit Kapillare und einem Auffanggefäß. Zur Thermostatisierung sind Bürette und Auffanggefäß doppelwandig ausgeführt. Bei den Kapillaren handelt es sich um scharfgratig geschliffene Edelstahlkapillaren mit 2,4 bzw. 6 mm Durchmesser. Die Zählung der Tropfen erfolgt über eine Lichtschranke.

Da die Apparatur zur Untersuchung aktiver Proben, deren Volumen aus strahlenschutztechnischen Gründen begrenzt ist, eingesetzt werden soll, wurde sie vor den Versuchen umgebaut. Bürette und Auffanggefäß wurden gegen Teile mit wesentlich geringerem Volumen ausgetauscht, so daß 8 - 10 ml Probenvolumen für eine Messung ausreichend waren. Zur Messung wird die schwerere wäßrige Phase (5 ml) in die Bürette gefüllt und die leichtere organische im Auffanggefäß (10 ml) vorgelegt. Die wäßrige Phase wird nun sehr langsam (höchstens 3 Tropfen / Minute) in die organische eingetropft, damit zum Zeitpunkt des Tropfenabrisses ein quasistatischer Zustand vorliegt.

Um Ablesefehler an der Bürette möglichst gering zu halten, wurden zu jeder Messung mindestens 50 Tropfen herangezogen. Die Apparatur war für die Messungen auf 25°C thermostatisiert.

Aus dem durchgesetzten Probenvolumen und der Anzahl der Tropfen wurde ein mittleres Tropfenvolumen V errechnet.

Aus dem Tropfenvolumen und der Dichte konnte dann unter Berücksichtigung des an der Kapillare verbleibenden Restvolumens ψ die Grenzflächen-
spannung bestimmt werden.

3.6 Dichtemessungen

Die Dichte von organischer und wäßriger Phase wurde mit einem Dichtemeß-
gerät der Fa. Paar KG bestimmt. Es arbeitet nach folgendem Prinzip: Die
Probe wird in die Meßzelle, einem schwingenden Rohr aus Quarz, eingebracht.
Die Schwingungsdauer T dieses Meßschwingers ändert sich mit der Dichte
des Meßpräparates. Durch Eichung des Gerätes mit Substanzen bekannter
Dichte läßt sich aus der Schwingungsdauer T die Dichte des untersuchten
Präparates nach folgender Gleichung bestimmen:

$$\rho_x = k \cdot (T_x^2 - T_v^2) + \rho_v \text{ [g/cm}^3\text{]}$$

ρ_x = Dichte der gesuchten Probe [g/cm³]

ρ_v = Dichte einer bekannten Vergleichssubstanz [g/cm³]

T_x = Schwingungsdauer bei der gesuchten Probe

T_v = Schwingungsdauer bei der Vergleichsprobe

k = Gerätekonstante

Die Gerätekonstante k wurde durch Messung von Luft, bidest. Wasser, Methanol,
Äthanol, Benzol und Dichlormethan ermittelt.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Bestimmung der Standardabweichung für beide Meßverfahren

Vor der Untersuchung bestrahlter Proben war es erforderlich, die Standardabweichung der eingesetzten Meßverfahren zu ermitteln.

Eine unbestrahlte Ausgangsprobe (30 vol.-% TBP / 70 vol.-% n-Alkan) wurde dafür in fünf Fraktionen aufgeteilt, die unter identischen Bedingungen gegen 0,5 M Na₂CO₃-Lösung äquibriert und dann gemessen wurden.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Es wurden die Mittelwerte und deren Standardabweichungen ermittelt. Danach ergibt sich für die Grenzflächenspannung des Systems mit der Ringmethode:

$$\sigma_R = 11,3 \pm 0,2 \text{ dyn/cm}$$

mit der Tropfenmethode:

$$\sigma_T = 13,1 \pm 0,2 \text{ dyn/cm}$$

Die relativen Standardabweichungen liegen für beide Methoden mit $\pm 1,4 \%$ bzw. $\pm 1,7 \%$ in der gleichen Größenordnung, so daß beide Verfahren ähnliche Reproduzierbarkeit der Meßwerte besitzen.

Die Mittelwerte der Messungen zeigen jedoch eine systematische Abweichung: die Meßwerte mit der Ringmethode liegen um 1,5 - 2 dyn/cm niedriger als die mit der Tropfenmethode erhaltenen. Eine eindeutige Erklärung dieser Abweichung kann zunächst nicht gegeben werden. Aus der Literatur ist jedoch bekannt, daß die Ringmethode schon gegen leichte Veränderungen der Geometrie des Ringes anspricht und dann niedrigere Werte liefert [10]. Ebenso ist die Lage des Ringes auf der Flüssigkeitsoberfläche von großer Bedeutung. Leichte Abweichungen von einer absolut ebenen Lage führen ebenfalls zur Erniedrigung der Zugkraft und damit der Meßwerte.

Aus diesen Gründen liefert nach unserer Ansicht das stalagmometrische Meßverfahren richtigere Ergebnisse.

Tabelle 1 Ermittlung der Standardabweichung von Ring- und Tropfenabrißmethode

Ring-Methode		Tropfenabrißmethode	
Probe	Grenzflächenspannung	Probe	Grenzflächenspannung
1	11,3 dyn/cm	1	12,7 dyn/cm
2	11,1 dyn/cm	2	13,1 dyn/cm
3	11,2 dyn/cm	3	13,0 dyn/cm
4	11,5 dyn/cm	4	13,3 dyn/cm
5	11,4 dyn/cm	5	13,2 dyn/cm
Mittelwert	11,3 dyn/cm \pm 0,2 dyn/cm	Mittelwert	13,1 dyn/cm \pm 0,2 dyn/cm

4.2 Vergleich von Ring- und Tropfenabrißmethode bei der Messung unbestrahlter Proben

Zum weiteren Vergleich der beiden Meßverfahren wurde die Grenzflächenspannung zwischen 30 % TBP / 70 % n-Alkan (n-Dodekan) und verschiedenen wäßrigen Systemen bestimmt. In Tabelle 2 sind die Ergebnisse nebeneinander aufgetragen. Bei der Ringmethode handelt es sich um Mittelwerte aus Doppel- bzw. Dreifachmessungen, bei der Tropfenabrißmethode wurde 5 x die Ablesung von je 10 Tropfen als Meßwert herangezogen.

Auch hier liegen die Werte, die mit der Ring-Methode gemessen wurden, durchweg niedriger als die mit der Tropfenabrißmethode. Der Unterschied beträgt 0,2 - 2,1 dyn/cm und kann nach unserer Meinung durch die in 4.1 diskutierten Effekte erklärt werden.

4.3 Untersuchung der Grenzflächenspannung unbestrahlter Systeme

Zur Beurteilung des Einflusses von chemischen und radiolytischen Veränderungen des Systems TBP-n-Alkan auf die Grenzflächenspannung war es zunächst erforderlich, das Verhalten des unbestrahlten Systems zu untersuchen.

Aus Literaturdaten ist zu entnehmen [14]:

- a) Die Grenzflächenspannung sinkt mit zunehmendem TBP-Gehalt von 45 dyn/cm (für reines Verdünnungsmittel) bis auf Werte von 10 - 12 dyn/cm für 30 vol.-% TBP-AMSCO 125 - 90 W. Die Konzentration der wäßrigen Phase an Salpetersäure ist dabei von untergeordneter Bedeutung.
- b) Bei Anwesenheit von Uran wird eine beträchtliche Erhöhung der σ -Werte beobachtet, z.T. bis um 5 dyn/cm.

Bei der Durchführung unserer Versuche wurde deshalb einerseits die TBP-Konzentration, andererseits die Uranbeladung des Systems variiert.

Tabelle 2 Messung der Grenzflächenspannung zwischen 30 % TBP / 70 % n-Alkan(n-Dodekan) und verschiedenen wäßrigen Systemen

System	Grenzflächenspannung	
	Ring-Methode	Tropfenabrißmethode
30 % TBP / 70 % n-Alkan / H ₂ O	9,4 [±] 0,2 dyn/cm	11,6 dyn/cm
30 % TBP / 70 % n-Dodekan / 0,5 M Na ₂ CO ₃	11,3 [±] 0,1 dyn/cm	13,0 dyn/cm
30 % TBP / 70 % n-Alkan / 0,5 M Na ₂ CO ₃	11,3 [±] 0,15 dyn/cm	13,1 dyn/cm
30 % TBP / 70 % n-Alkan / 0,5 M HNO ₃	9,3 [±] 0,1 dyn/cm	11,1 dyn/cm
30 % TBP / 70 % n-Dodekan / 3 M HNO ₃	-	11,3 dyn/cm
30 % TBP / 70 % n-Alkan / 3 M HNO ₃	10,9 [±] 0,15 dyn/cm	11,5 dyn/cm
30 % TBP / 70 % n-Alkan / 0,5 M HNO ₃ + 120 g U/l [3:1]	10,9 [±] 0,1 dyn/cm	12,2 dyn/cm
30 % TBP / 70 % n-Dodekan / 3 M HNO ₃ + 120 g U/l [3:1]	11,5 dyn/cm	13,3 dyn/cm
30 % TBP / 70 % n-Alkan / 3 M HNO ₃ + 120 g U/l	11,45 [±] 0,1 dyn/cm	13,35 dyn/cm

4.3.1 Abhängigkeit der Grenzflächenspannung von der TBP-Konzentration

Proben mit 2,5 bis 40 vol.-% TBP in n-Alkan wurden im Volumenverhältnis organisch / wäßrig = 1:1 mit 3 M HNO₃ äquilibriert. Organische und wäßrige Phasen wurden direkt zur Messung der Grenzflächenspannung nach der Tropfenabreißmethode eingesetzt.

Die Werte sind in Tabelle 3 als Mittelwerte aus jeweils vier Messungen gezeigt und in Abbildung 3 dargestellt. Zum Vergleich wurden die Literaturdaten [14] für verschiedene wäßrige Systeme (Wasser, 5 M HNO₃, Uranylнитrat) mit in Abbildung 3 aufgenommen. Unsere Meßwerte (3 M HNO₃) folgen dem Kurvenverlauf der Literaturdaten sehr gut, liegen jedoch wahrscheinlich um ca. 1 - 1,5 dyn/cm zu hoch gegenüber den Literaturwerten.

Die Abhängigkeit von σ von der Konzentration des TBP kann durch eine logarithmische Beziehung der Form $\sigma = a + b \cdot \ln c$ (c = TBP-Konzentration mol/l) beschrieben werden. Die für unsere Meßwerte und die Literaturdaten durch Ausgleichsrechnung ermittelten Koeffizienten sind wie folgt:

für das System TBP/n-Alkan - 3 M HNO₃

$$a_1 = 12,4 \quad b_1 = -2,67 \quad r_1^2 = 0,963$$

für das System TBP/AMSCO - 5 M HNO₃ [14]

$$a_2 = 12,03 \quad b_2 = -3,09 \quad r_2^2 = 0,922$$

für das System TBP/AMSCO - H₂O [14]

$$a_3 = 11,04 \quad b_3 = -3,52 \quad r_3^2 = 0,947$$

für das System TBP/AMSCO - 0,8 M UNH [14]

$$a_4 = 17,32 \quad b_4 = -3,16 \quad r_4^2 = 0,992$$

Die so errechneten Kurven sind für die jeweiligen Systeme in Abbildung 3 eingetragen.

Aus den Werten für das Bestimmtheitsmaß r^2 ist zu ersehen, daß über die logarithmische Gleichung eine hochsignifikante Korrelation von σ und TBP-Konzentration besteht.

Tabelle 3 Abhängigkeit der Grenzflächenspannung des Systems TBP/n-Alkan -
3 M HNO₃ von der TBP-Konzentration

Nr.	TBP-Konzentration		Grenzflächenspannung σ [dyn/cm]
	vol.-%	mol/l	
1	2,5	0,092	19,4 \pm 0,4
2	5	0,183	16,8 \pm 0,3
3	10	0,367	14,5 \pm 0,1
4	15	0,550	13,5 \pm 0,2
5	20	0,733	12,8 \pm 0,2
6	25	0,917	12,5 \pm 0,1
7	30	1,100	12,4 \pm 0,2
8	40	1,470	12,4 \pm 0,1

Tabelle 4 Grenzflächenspannung zwischen 30 % TBP / 70 % n-Alkan und 3 M HNO₃ (120 g U/l) bei unterschiedlichem Phasenverhältnis

Nr.	Volumenverhältnis organisch / wäbrig	Dichte (org.) [g/cm ³]	Dichte (wäbr.) [g/cm ³]	Konzentration Uran		Grenzflächen- spannung [dyn/cm]
				org. [g/l]	wäbr. [g/l]	
1	1:1	0,9423	1,125	87,6	22,2	17,13
2	2:1	0,8964	1,0908	51,2	5,15	13,86
3	3:1	0,8741	1,0787	34,7	3,16	13,35
4	4:1	0,8627	1,068	26,8	2,39	12,03

$$C_f = C_{\text{ges}} - C_{\text{geb}}, \quad C_{\text{geb}} = 2 \cdot C_u$$

wobei C_{ges} die Gesamtkonzentration des TBP (30 vol.-% = 1,1 mol/l) und C_u die Urankonzentration (in mol/l) der organischen Phase sind. Eine derartige Datenauswertung ist in Tabelle 5 enthalten.

In Spalte 4 ist die errechnete Konzentration des nicht an Uran gebundenen TBP aufgeführt und der gemessenen Grenzflächenspannung (Spalte 5) gegenübergestellt. Dabei wurden die Werte Nr. 5 und 6 aus der Literatur [15,16] mit übernommen.

Die Korrelationsrechnung zeigt, daß die bereits eingeführte logarithmische Beziehung zwischen σ und der TBP-Konzentration auch in diesem Falle gilt, wenn als TBP-Konzentration der Wert für das nicht an Uran gebundene TBP eingesetzt wird. Die Grenzflächenspannung des Systems 30 vol.-% TBP-n-Alkan gegenüber 3 M HNO_3 läßt sich durch folgende Gleichung darstellen:

$$\sigma = 11,7 - 5,3 \cdot \ln (C_{\text{ges TBP}} - 2 \cdot C_u)$$

Das Bestimmtheitsmaß $r^2 = 0,976$ zeigt eine hochsignifikante Korrelation. In Spalte 6/7 von Tabelle 5 sind die mit der gefundenen Beziehung errechneten σ -Werte den gemessenen gegenübergestellt. Die Abweichungen von experimentell und rechnerisch ermittelten Werten liegen zwischen 0,1 und 0,5 dyn/cm, die Literaturwerte (Nr. 5, 6) folgen ebenso weitgehend dieser Beziehung.

In erster Näherung kann somit die Erhöhung von σ bei steigender Uranbeladung der organischen Phase durch die Abnahme der Konzentration grenzflächenaktiver TBP-Moleküle infolge Komplexbildung durch UO_2^{2+} erklärt werden.

Tabelle 5 Korrelation von Grenzflächenspannung und nicht-gebundenem TBP in TBP/Alkan -
 $\text{HNO}_3 / \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ (Tropfenabrißmethode)

Nr.	Konzentration Uran		Konzentration TBP [mol/l]		Grenzflächenspannung gemessen	[dyn/cm] berechnet
	org. Phase g/l	mol/l	org. Phase an U gebunden	frei		
1	87,6	0,37	0,74	0,36	17,1	17,2
2	51,2	0,22	0,44	0,66	13,9	13,85
3	34,7	0,15	0,30	0,80	13,35	12,8
4	26,8	0,11	0,22	0,88	12,0	12,3
5 ^{x1}	90	0,38	0,76	0,34	18	17,5
6 ^{x2}	76,5	0,32	0,64	0,46	15,1	15,8

x1) aus [16]

x2) aus [15]

4.4 Untersuchung der Grenzflächenspannung bestrahlter Systeme

4.4.1 Messung von 30 % TBP/n-Dodekan gegen 0,5 M Na₂CO₃-Lösung (Ring-Methode)

Die Änderung der Grenzflächenspannung von bestrahlten 30 % TBP / 70 % n-Dodekan-Proben wurde in Abhängigkeit von Strahlendosis und Säurekonzentration untersucht.

Die Dosis lag bei diesen Versuchen im Bereich von 1 - 12 Wh/l. Bestrahlt wurde in Anwesenheit von 0,5 M bzw. 3 M Salpetersäure, in der 120 g Uran/l gelöst waren. Das Phasenverhältnis organisch / wäßrig betrug 3:1. Luftzutritt war bei diesen Versuchen ungehindert möglich.

Vor der Messung wurden die Proben zur Entfernung der sauren Radiolyseprodukte gründlich mit 0,5 M Na₂CO₃-Lösung gewaschen.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 und Abbildung 4 zusammengefaßt. Sie wurden als Mittelwerte aus je 2 Bestrahlungsserien ermittelt.

Die Grenzflächenspannung des Solvents, gemessen gegen 0,5 M Na₂CO₃, sinkt in Abhängigkeit von der Strahlendosis bis auf Werte um 5 - 6 dyn/cm. Die Abnahme ist dabei im Dosisbereich von 1 - 5 Wh/l innerhalb der Meßgenauigkeit des Verfahrens unabhängig von der Säurekonzentration (0,5, 3,0 M HNO₃) der wäßrigen Phase während der Bestrahlung. Bei höheren Strahlendosen (6 - 12 Wh/l) ist eine stärkere Abnahme bei dem System zu beobachten, das mit 3 M HNO₃ bestrahlt wurde.

Die Reproduzierbarkeit der Messungen an ein und derselben Probe war mit relativen Standardabweichungen von 1 - 3 % gut. Schwieriger war es, die Bestrahlungsversuche entsprechend reproduzierbar durchzuführen. Proben mit gleicher Strahlendosis, jedoch aus verschiedenen Bestrahlungen, zeigen σ -Werte, die sich um ein Mehrfaches der Standardabweichung unterscheiden. Diese Effekte konnten z.T. dadurch vermieden werden, daß während der Bestrahlung ein konstanter Luftstrom durch das Bestrahlungsgefäß geleitet wurde.

Tabelle 6 Änderung der Grenzflächenspannung von 30 % TBP / 70 % n-Dodekan in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis (gemessen gegen 0,5 M Na₂CO₃-Lösung mit der Ring-Methode)

a = Mit 0,5 M HNO₃ (120 g U/l) bestrahlt

b = Mit 3 M HNO₃ (120 g U/l) bestrahlt

Bestrahlungsdosis [Wh/l]	Grenzflächenspannung	
	a (0,5 M HNO ₃)	b (3 M HNO ₃)
unbestrahlt	11,3 ± 0,1 dyn/cm	11,3 ± 0,1 dyn/cm
1	10,4 ± 0,1 dyn/cm	9,9 ± 0,2 dyn/cm
3,2	-	9,8 ± 0,15 dyn/cm
3,3	9,3 ± 0,1 dyn/cm	-
4,5	7,8 ± 0,15 dyn/cm	7,6 ± 0,3 dyn/cm
5,5	7,5 ± 0,1 dyn/cm	-
7,8	6,7 ± 0,2 dyn/cm	5,8 ± 0,15 dyn/cm
10	6,3 ± 0,2 dyn/cm	-
10,5	-	5,1 ± 0,1 dyn/cm
11,9	-	5,0 ± 0,2 dyn/cm

In Abb. 4 sind außerdem σ -Werte von 30 vol.-% TBP- - 70 vol.-% Dodekan- Lösung eingetragen, die $0 - 10^{-3}$ Mol/l Dilaurylphosphat (HDLP) enthielten. HDLP ist als Modells substanz für langkettige, saure Phosphorsäureester zu betrachten, die grenzflächenaktiv sind, bei der Bestrahlung gebildet werden können [17,18] und für die Komplexbildung mit Zirkon(IV) und Plutonium(IV) verantwortlich sind. Bereits geringe Zusätze von HDLP erniedrigen die Grenzflächenspannung. Die σ -Werte für HDLP-Konzentrationen C von $1 \cdot 10^{-4}$ bis 10^{-3} M sind

C_{HDLP} [Mol/l]	$1 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}
σ [dyn/cm]	8,1	6,4	5,5	4,6

Die Abhängigkeit von σ von der Konzentration des HDLP läßt sich durch die logarithmische Beziehung $\sigma = 7,97 - 1,5 \cdot \ln c$ mit sehr guter Übereinstimmung (Bestimmtheitsmaß $r^2 = 0,99$) darstellen.

Diese Korrelation kann zu einer Deutung der Abhängigkeit der Grenzflächenspannung von der Strahlendosis D herangezogen werden. Unter der Annahme, daß radiolytisch gebildete, grenzflächenaktive Substanzen durch Primärreaktionen entstehen, ist deren Konzentration als zunächst proportional der Strahlendosis anzunehmen. Die Funktion $\sigma_f(D)$ sollte somit ebenfalls durch eine logarithmische Funktion der Form $\sigma = a + b \cdot \ln D$ zu beschreiben sein.

Eine Untersuchung der vorliegenden Daten bestätigt die Korrelation von σ und Dosis. Die Kurvenanpassung nach der Methode der kleinsten Quadrate ergibt folgende Koeffizienten:

für das System 1 (0,5 M HNO_3 als wäßr. Phase bei Bestrahlung)

$$a_1 = 10,71 \quad b_1 = -1,86 \quad r^2 = 0,93$$

für das System 2 (3 M HNO_3 als wäßr. Phase bei Bestrahlung)

$$a_2 = 10,77 \quad b_2 = -2,24 \quad r^2 = 0,85$$

Das Bestimmtheitsmaß $r^2 = 0,96$ für das System 1 ist in der Weise zu deuten, daß 96 % der gesamten Streuung von σ sich aus der Veränderung von D durch die logarithmische Funktion erklären lassen. Die Koeffizienten a_1 und a_2 mit 10,71 und 10,77 liegen innerhalb der Fehlerbreite. Die Funktionen der beiden Systeme unterscheiden sich somit nur durch die Koeffizienten b. Die stärkere Abnahme von σ im System, das mit 3 M HNO_3 bestrahlt wurde, ist durch den größeren Koeffizienten $b_2 = -2,24$ beschrieben. Der Unterschied der Koeffizienten b_1 und b_2 beider Systeme weist darauf hin, daß im System mit 3 M HNO_3 wahrscheinlich grenzflächenaktive Substanzen anderer Konstitution gebildet werden.

4.4.2 Messung von 30 vol.-% TBP / 70 vol.-% n-Alkan gegen 0,5 M Na_2CO_3 -Lösung (Tropfenabrißmethode)

Bei diesen Bestrahlungsserien wurden gegenüber den Messungen unter 4.4.1 folgende Parameter geändert:

- a) anstelle von n-Dodekan wurde n-Alkan als Verdünnungsmittel eingesetzt;
- b) die Messung der Grenzflächenspannung erfolgte nach der Tropfenabrißmethode;
- c) die Reproduzierbarkeit der Bestrahlungsversuche wurde dadurch erhöht, daß ein definierter Luftstrom (500 ml/h synthet. Luft) durch den Gasraum des Bestrahlungsgefäßes geleitet wurde.

Die Ergebnisse sind für den Dosisbereich von 0 - 13 Wh/l in Tabelle 7 aufgeführt. In Abb. 5 ist die Abnahme der Grenzflächenspannung σ in Abhängigkeit von der Strahlendosis für zwei Systeme gezeigt, bei denen 0,5 M HNO_3 bzw. 3 M HNO_3 als wäßrige Phase (mit 120 g U/l) während der Bestrahlung anwesend war.

Die Werte für σ liegen im Vergleich zu den in 4.4.1 gezeigten Ergebnissen generell um 3 - 5 dyn/cm höher. Ein Teil dieser Differenz (etwa 2 dyn/cm) ist, wie unter 4.1 gezeigt, als systematischer Fehler der unter 4.4.1 ange-

Tabelle 7 Änderung der Grenzflächenspannung von 30 % TBP / 70 % n-Alkan
in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis (gemessen gegen 0,5 M
Na₂CO₃-Lösung; Tropfenabrißmethode)

a = bestrahlt mit 0,5 M HNO₃ (120 g U/l), ≈ 500 ml Luft/h

b = bestrahlt mit 3 M HNO₃ (120 g U/l), ≈ 500 ml Luft/h

Bestrahlungsdosis $\sqrt{Wh/l}$	Grenzflächenspannung	
	a (0,5 M HNO ₃)	b (3 M HNO ₃)
unbestrahlt	13,2 dyn/cm	13,2 dyn/cm
0,28	-	13,2 dyn/cm
1,1	-	12,8 dyn/cm
3,1	12,3 dyn/cm	-
3,2	-	12,5 dyn/cm
5,1	-	-
5,4	11,4 dyn/cm	11,2 dyn/cm
7,5	10,55 dyn/cm	10,6 dyn/cm
8,9	-	-
9,7	11,1 dyn/cm	10,0 dyn/cm
11,8	10,4 dyn/cm	-
12,7	-	9,2 dyn/cm

wandten Meßmethode (Ringmethode) zu erklären. Darüberhinaus bestätigt sich der Effekt, daß bei niederen Strahlendosen (0 - 6 Wh/l) die strahlenchemischen Vorgänge in Systemen mit 0,5 M und 3 M HNO₃ praktisch zu gleichen Werten für σ führen. Bei höheren Dosen (10 Wh/l) ist dagegen wiederum ein signifikanter Unterschied zu erkennen: Bestrahlungen in 3 M HNO₃ ergeben σ Werte, die für 9 - 12 Wh/l um ca. 1 dyn/cm niedriger liegen als in verdünnter Säure.

Für den untersuchten Dosisbereich lassen sich die Daten σ/D wie unter 4.4.1 durch die logarithmische Funktion darstellen. Die Koeffizienten sind für

System 3 (mit 0,5 M HNO₃ während der Bestrahlung)

$$a_3 = 13,65 \quad b_3 = -1,31 \quad r_3^2 = 0,82$$

System 4 (mit 3,0 M HNO₃ während der Bestrahlung)

$$a_4 = 12,58 \quad b_4 = -1,00 \quad r_4^2 = 0,81$$

Die Abhängigkeit der Grenzflächenspannung des Systems 4 von der Dosis kann mit $r^2 = 0,98$ auch durch folgende lineare Beziehung beschrieben werden:

$$\sigma D = 13,2 - 0,33 \cdot D$$

4.4.3 Messung der Grenzflächenspannung bestrahlter Systeme (30 vol.-% TBP / 70 vol.-% n-Alkan) gegen Salpetersäure

Zur Untersuchung des Einflusses der Strahlendosis auf die Grenzflächenspannung des Systems TBP-n-Alkan / HNO₃ (0,5 M, 3 M) wurden die bestrahlten Proben nach der Tropfenabrißmethode gemessen. Als wäßrige Phase wurde dabei die bei der Bestrahlung anwesende Salpetersäure eingesetzt. Die Bestrahlungsbedingungen sind in den vorhergehenden Abschnitten beschrieben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 enthalten. Neben den Werten für die Grenzflächenspannung ist auch die Konzentration der Dibutylphosphorsäure (HDBP) der organischen Phase angegeben, wie sie nach der Bestrahlung vorliegt. Aus den

Tabelle 8 Einfluß der Bestrahlungsdosis auf die Grenzflächenspannung
zwischen 30 vol.-% TBP / 70 vol.-% n-Alkan und Salpetersäure
(120 g U/l, o/a = 3:1)

HNO ₃ konz. [M]	Dosis [Wh/l]	HDPB-Konzentration org. Phase [mg/l]	Grenzflächenspannung [dyn/cm]
0,5 ¹⁾	0	-	12,2
	3,1	308	12,1
	9,7	610	12,3
	13,0	753	12,1
3,0 ²⁾	0	-	13,4
	5,1	n.b.	12,1
	8,7	572	12,1
	10,8	523	12,6
	11,7	n.b.	12,8

¹⁾ bestrahlt mit Luftstrom 500 ml/l

²⁾ bestrahlt mit unbeschränktem Luftzutritt

Messungen ist zu ersehen, daß Strahlendosen bis zu 13 Wh/l mit HDBP-Konzentrationen bis zu 750 mg/l zu keiner wesentlichen Beeinflussung der Grenzflächenspannung führen. Die σ -Werte liegen vielmehr unabhängig von der HNO_3 -Konzentration während der Bestrahlung und der Dosis bei 12,1 - 12,8 dyn cm^{-1} ; ein Trend ist nach den Testmethoden [19] nicht feststellbar. Aus diesen Ergebnissen kann geschlossen werden, daß über die Grenzflächenspannung das hydrodynamische Verhalten des Systems (Phasentrennung, Tröpfchengröße) in den Extraktionszyklen der Wiederaufarbeitung innerhalb des untersuchten Dosisbereiches nicht direkt beeinflußt wird.

4.5 Die Änderung der Grenzflächenspannung als Folge von chemischer Zersetzung

Auch ohne den Einfluß ionisierender Strahlung laufen in den Extraktionssystemen des Purex-Prozesses eine Reihe von chemischen Reaktionen (Hydrolyse, Redoxreaktionen) ab, die zu Veränderungen des Systems führen. Das Ausmaß dieser Änderungen - im Vergleich zu radiolytischen Effekten - hängt dabei im wesentlichen von der Kontaktzeit der Phasen und der Temperatur ab.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde deshalb der Einfluß von Kontaktzeit und Versuchstemperatur auf die Grenzflächenspannung des Systems TBP-Alkan studiert. Die Grenzflächenspannung wurde dabei nach der Tropfenabrißmethode unter folgenden Bedingungen gemessen:

- a) Organische Phase (wie aus dem Zersetzungsversuch enthalten) gegen Salpetersäure, wie sie beim Versuch anwesend war.

Bei diesen Messungen sind somit alle Zersetzungsprodukte in den beiden Phasen vorhanden. In Tabelle 9 sind die σ -Werte für das System TBP-n-Alkan / 3 M HNO_3 (120 g U/l) in Abhängigkeit von Kontaktzeit und Versuchstemperatur enthalten. In Spalte 3 sind außerdem die Konzentrationen der organischen Phase an Dibutylphosphatsäure mit aufgeführt, die als Hauptprodukt der säurekatalysierten Hydrolyse des TBP entsteht.

Tabelle 9 Einfluß der chemischen Zersetzung auf die Grenzflächenspannung zwischen 30 vol.-% TBP / n-Alkan und 3 M HNO₃ (120 g U/l)

Versuchs- temperatur °C	Kontaktzeit [d]	HDBP-Konzentration der organ. Phase [mg/l]	Grenzflächenspannung [dyn/cm]
23,5	0	-	13,35
	1	27	13,8
	7	46	13,7
	10	63	13,7
	14	100	14,3
			<u>13,8 ± 0,3</u>
50	0	-	13,35
	1	97	13,25
	3	253	12,7
	7	577	14,7
	13	1091	13,5
	15	1214	14,1
			<u>13,6 ± 0,7</u>
75	0	-	13,35
	1	978	12,7
	5	6100	12,9
	8	10000	13,1
	13	15500	13
			<u>13,0 ± 0,25</u>

Eine Auswertung der Daten zeigt:

- Veränderungen des Systems während einer Versuchszeit von bis zu 13 - 15 Tagen haben keine Auswirkungen auf die Grenzflächenspannung gegen 3 M HNO_3 . Dies bedeutet vor allem, daß auch höhere Konzentrationen von Dibutylphosphorsäure (bis zu 15 g/l) keinen Einfluß auf die σ -Werte besitzen. Eine ähnliche Feststellung wurde bereits bei den bestrahlten Proben (siehe 4.4.3) gemacht.
 - Eine wesentliche Änderung ist auch bei erhöhter Temperatur (50, 75°C) nicht festzustellen. Die Meßwerte können für jede Temperatur zu Mittelwerten zusammengefaßt werden: So ergibt sich für 23,5°C $\sigma = 13,8 \pm 0,3$, für 50°C $13,6 \pm 0,7$, und für 75°C $\sigma = 13,0 \pm 0,25$.
- b) Organische Phase, nach alkalischer Wäsche zur Entfernung von sauren Reaktionsprodukten, gegen wäßrige 0,5 M Na_2CO_3

Die organische Phase aus den Messungen nach a) wurde zur Entfernung von sauren Zersetzungsprodukten, wie HDBP, gründlich mit 0,5 M Na_2CO_3 Lösung gewaschen. Die so behandelte organische Probe wurde zur Messung der Grenzflächenspannung gegen 0,5 M Na_2CO_3 eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 für die drei verschiedenen Reaktionstemperaturen enthalten. Die Analyse der Daten durch Korrelationsrechnung führt zu ähnlichen Ergebnissen wie unter a) beschrieben. Bei Verwendung aller Meßpunkte ist keine Korrelation von σ und Versuchszeit feststellbar.

Weitere belastbare Aussagen sind aufgrund des bisher vorliegenden Zahlenwertes nicht möglich.

Tabelle 10 Änderung der Grenzflächenspannung zwischen 30 % TBP / n-Alkan
und 0,5 M Na₂CO₃-Lösung nach chemischer Zersetzung der orga-
nischen Phase

Kontaktzeit [d]	Grenzflächenspannung [dyn/cm]		
	23,5°C	50°C	75°C
0	13,2	13,2	13,2
1	13,5	13,2	12,8
3	13,6	13,2	-
5	-	-	14,7
7	13,3	14,0	-
8	-	-	12,3
10	13,2	13,0	-
13	-	12,8	12,0
14	13,5	-	-
15	-	12,6	-

5. Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Eignung der Grenzflächenspannung als Parameter zur Beurteilung der Solventqualität zu untersuchen.

Es kamen dabei zwei unterschiedliche Meßverfahren, nämlich die Ringmethode und die Tropfenabrißmethode, zum Einsatz. Beide Methoden sind hinsichtlich der Reproduzierbarkeit der Messungen gleichwertig, die Standardabweichung lag jeweils bei $\pm 0,2$ dyn/cm (5 Messungen). Mit der Ring-Methode erhielt man jedoch stets niedrigere Werte, der Unterschied betrug je nach System $0,6 - 2,1$ dyn/cm. Nach unserer Erfahrung ist die Tropfenabreißmethode infolge der einfacheren, experimentellen Durchführung und ihrer Einsetzbarkeit im Boxenbetrieb bei Untersuchungen von bestrahlten Extraktionssystemen vorzuziehen.

Die Meßverfahren wurden zunächst an unbestrahlten TBP-Alkan-Systemen getestet. Die in der Literatur beschriebene Abhängigkeit der Grenzflächenspannung σ von der TBP-Konzentration wurde bestätigt. Die Beziehung σ -TBP-Konzentration C ist durch eine logarithmische Funktion der Form $\sigma = a + b \cdot \ln c$ zu beschreiben. Der Einfluß der Uranbeladung der organischen Phase auf die σ -Werte wurde ebenfalls untersucht. Hier konnte ein Anstieg der Grenzflächenspannung von 12 dyn/cm bis auf $17,1$ dyn/cm festgestellt werden. In erster Näherung kann diese Erhöhung durch die Abnahme der Konzentration grenzflächenaktiver TBP-Moleküle infolge Komplexbildung durch UO_2^{2+} erklärt werden.

Bei der Messung bestrahlter Proben gegen $0,5$ M Na_2CO_3 -Lösung wurde im Dosisbereich von $0 - 10$ Wh/l eine Abnahme der Grenzflächenspannung bis auf Werte von 5 bis 6 dyn/cm festgestellt. Demgegenüber änderte sich die Grenzflächenspannung dieser Proben gegenüber 3 M HNO_3 innerhalb der Meßgenauigkeit nicht.

Im Vergleich zu den radiolytischen Effekten wird durch rein chemische Reaktionen (Hydrolyse des TBP, Oxidationen, Nitrierungsreaktionen) die

Grenzflächenspannung weit weniger beeinflusst. So haben weder lange Kontaktzeiten (bis zu 15 Tagen) mit 3 M HNO_3 , noch erhöhte Temperaturen (bis zu 75°C) merkliche Auswirkungen auf die σ -Werte.

Aus den vorliegenden Meßdaten können zweierlei Schlüsse gezogen werden:

Die Grenzflächenspannung, gemessen gegenüber 0,5 M Na_2CO_3 , ist eine Meßgröße, die vor allem auf radiolytische Veränderungen des Systems anspricht. Sie scheint somit geeignet zur Charakterisierung des Solvents, besonders hinsichtlich dessen Bestrahlungsgeschichte.

Auswirkungen der Grenzflächenspannung auf den Prozeßablauf bei der Wiederaufarbeitung sind in den Extraktionszyklen nicht zu erwarten, da die σ -Werte gegenüber Salpetersäure selbst durch hohe Strahlendosen (12 Wh/l) und extreme Reaktionsbedingungen nicht wesentlich verändert werden. Demgegenüber können im Prozeß bei der Alkali-Wäsche Effekte auftreten, da höhere Strahlendosen zu einer Erniedrigung der Grenzflächenspannung gegenüber 0,5 M Na_2CO_3 bis auf 5 dyn/cm führen.

Untersuchungen, bei denen Proben aus den Anlagen (Milli, WAK) mit einbezogen werden, sind z.Zt. im Gange.

6. Literatur

- [1] F. Baumgärtner
"Chemie der Nuklearen Entsorgung"
Thiemig Taschenbücher Bd. 66
Verlag Thiemig, München, 1978
- [2] T.P. Garrett
DP-237 (1957)
- [3] B.O. Field, E.N. Jenkins
AERE-R 3507 (1960)
- [4] R.C. Propst
DP-573 (1961)
- [5] D.A. Orth, T.W. Olcott
Nucl. Sci. Eng. 17, S. 593 (1963)
- [6] D.A. Orth, in:
McKay, Healy, Jenkins, Naylor
"Solvent Extraction Chemistry of Metals"
McMillan, London, Melbourne, Toronto 1965, S. 47
- [7] Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie
Bd. 2/1 (1961) S. 770
- [8] P. Du Nouy
J. Gen. Physiol. 1, S. 521 (1919)
- [9] F. Seelich
Fette und Seifen 41, S. 15 (1941)

- [10] W. Harkins, H.F. Jordan
J. Am. Chem. Soc. 52, S. 1751 (1930)
- [11] W.D. Harkins, E.C. Humphrey
J. Am. Chem. Soc. 36, S. 228 (1916)
- [12] W. Harkins, F.E. Brown
J. Am. Chem. Soc. 36, S. 246 (1916)
- [13] T. Lohnstein
Ann. Physik 20, S. 237 (1906)
- [14] L.H. Clark, E.D. McClanahan, L.L. Burger
HW-27727 (1953)
- [15] HW-31000
- [16] H. Schmidt
private Mitteilung
- [17] R. Becker, L. Stieglitz
KFK 1373 (1973)
- [18] R. Becker, F. Baumgärtner, L. Stieglitz
KFK 2304 (1977)
- [19] G. Gottschalk, R. Kaiser
"Elementare Tests zur Beurteilung von Meßdaten"
B.I. Hochschultaschenbücher, Bd. 774

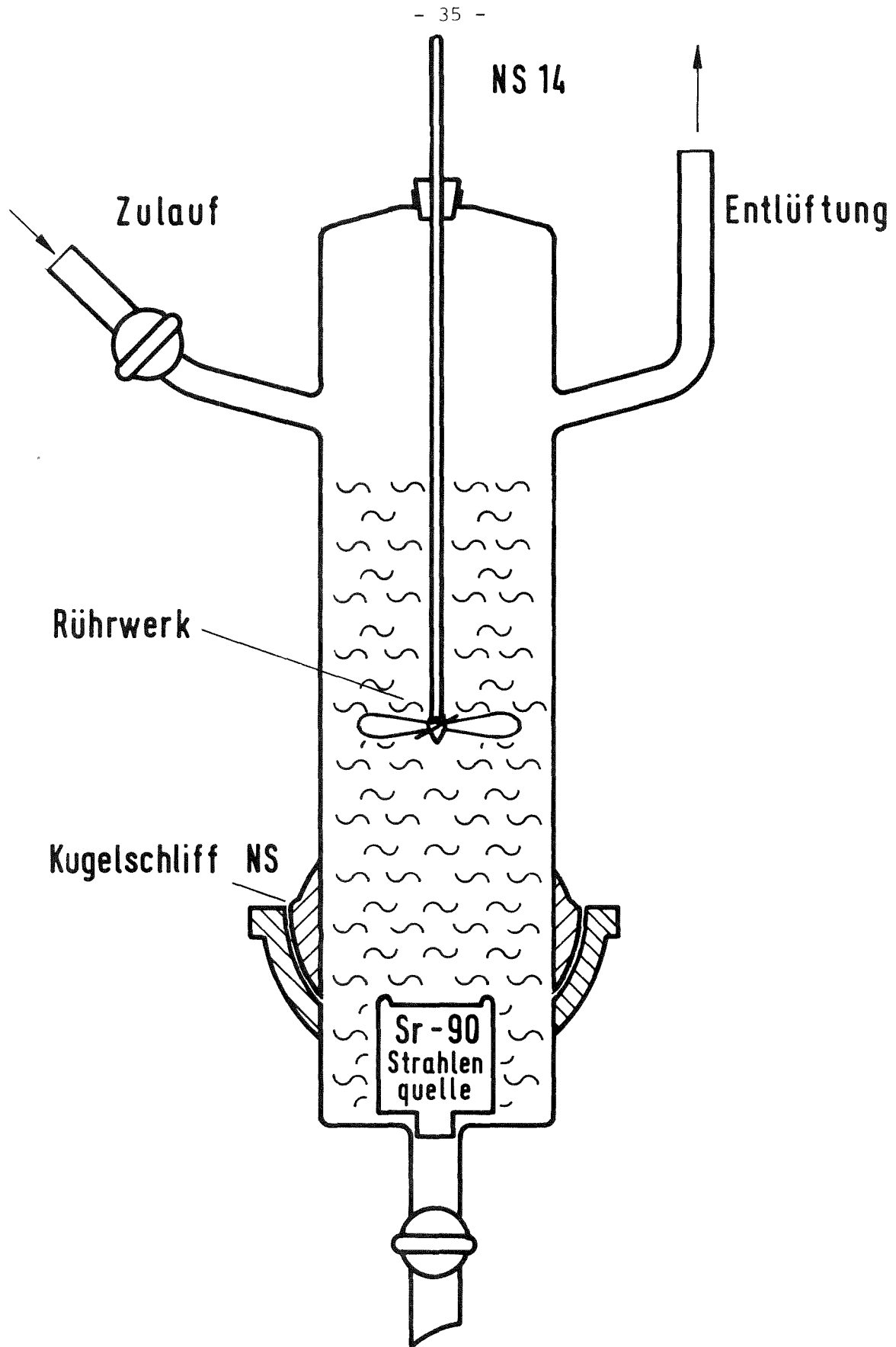


Abb. 1: Versuchsanordnung zur Bestrahlung von Mischphasen
(TBP/Alkan - HNO_3) durch Sr-90

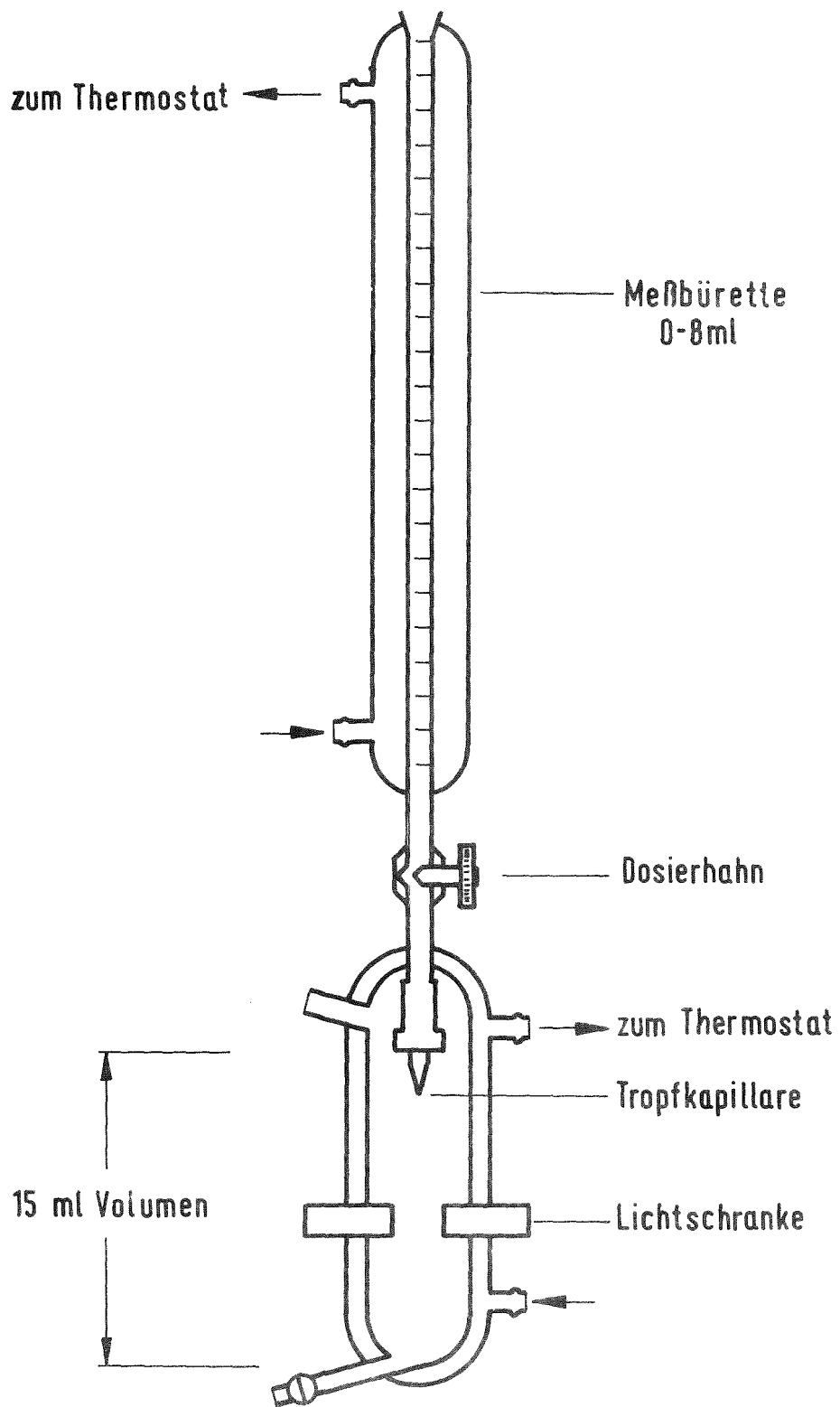


Abb. 2: Apparatur zur Messung der Grenzflächenspannung nach der Tropfenabrißmethode

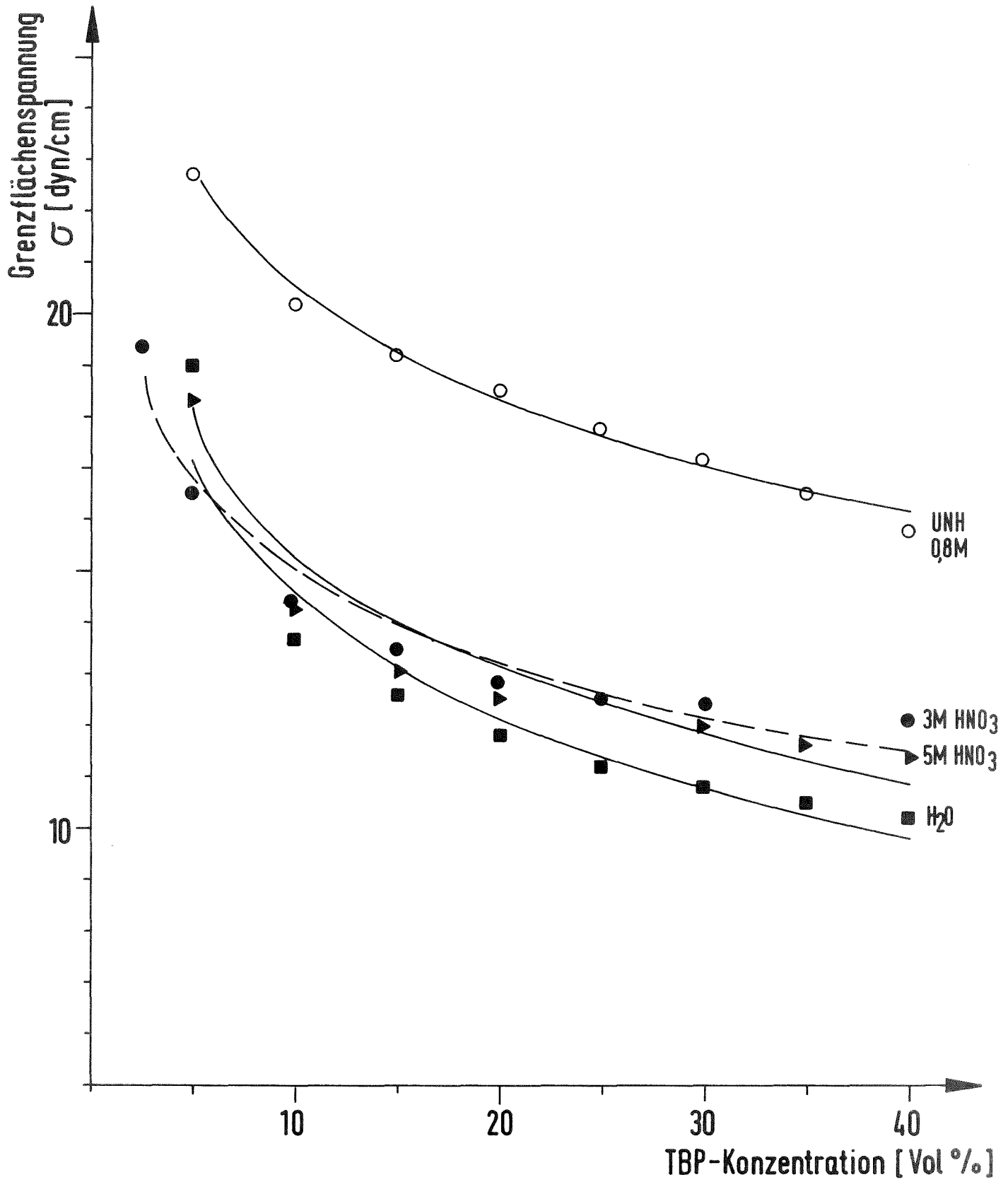


Abb. 3: Abhängigkeit der Grenzflächenspannung von der TBP-Konzentration für verschiedene wäßrige Phasen

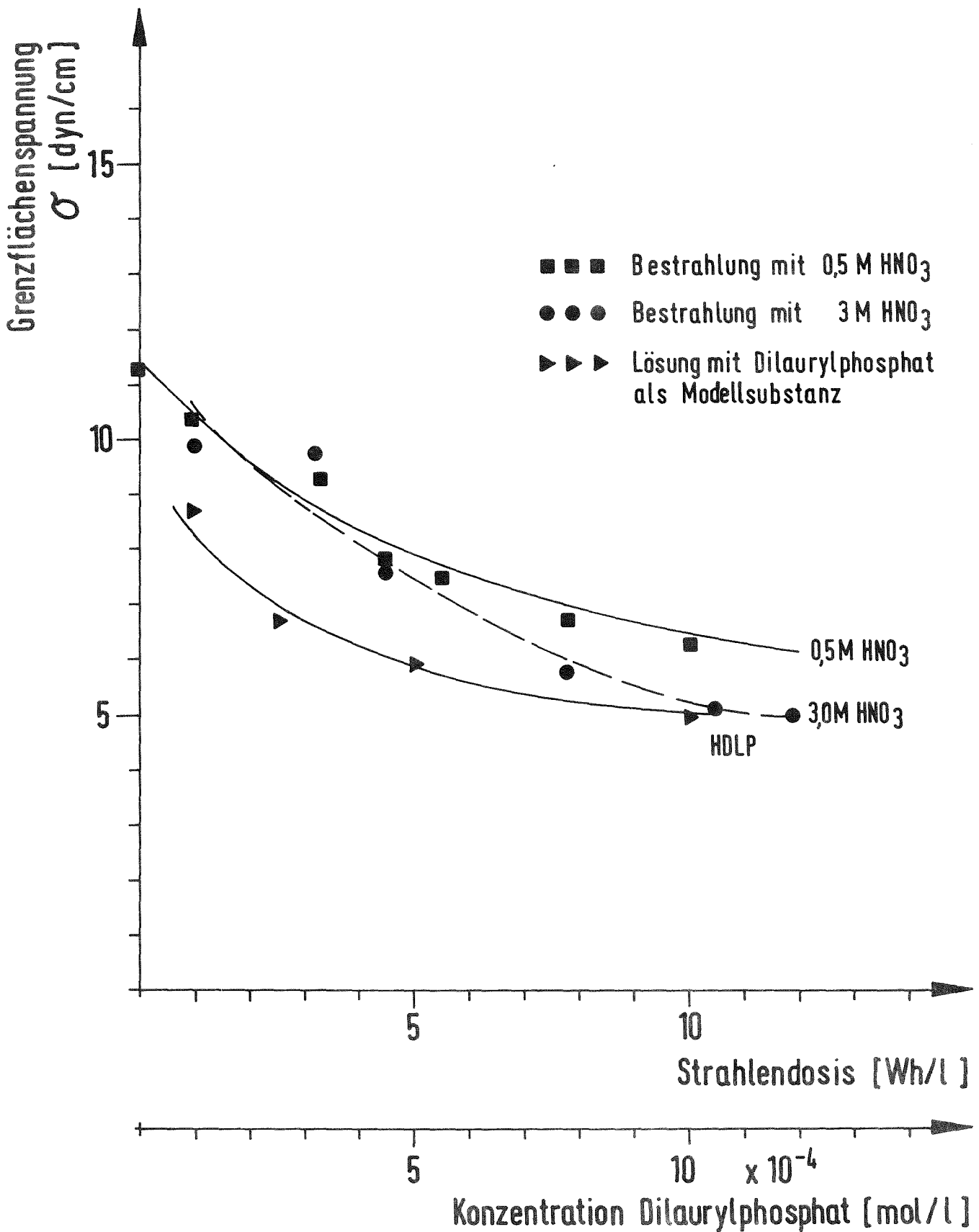


Abb. 4: Abhängigkeit der Grenzflächen­spannung von der Strahlendosis (Ringmethode)
organ. System: 30 Vol.-% TBP-n-Dodekan
bestrahlt in Mischphase mit 0,5 M und 3 M HNO₃
Modell-System: 30 Vol.-% TBP-n-Dodekan mit Dilaurylphosphat
wäßriges System: 0,5 M Na₂CO₃

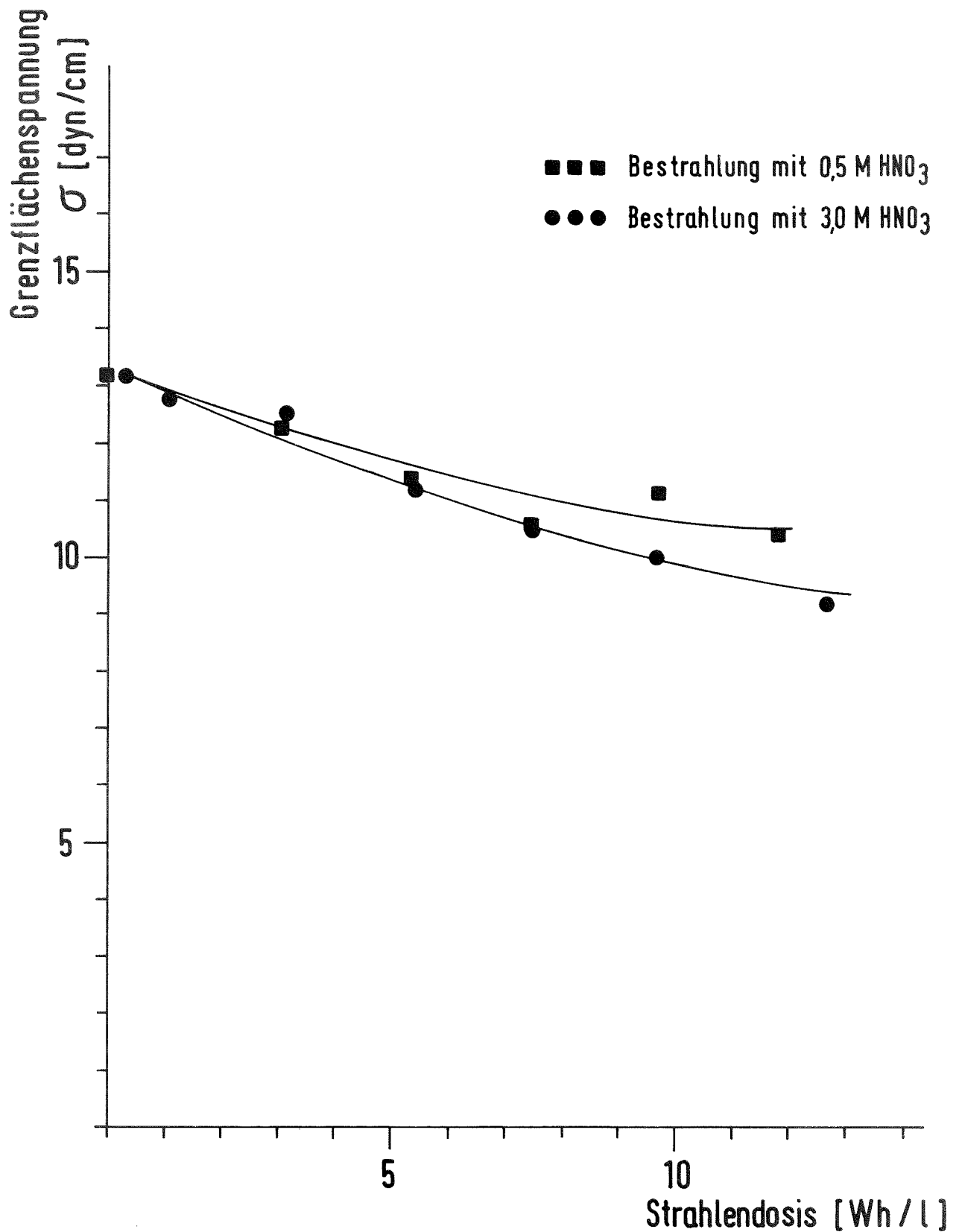


Abb. 5: Abhängigkeit der Grenzflächenspannung von der Strahlendosis (Tropfenabrißmethode)

organ. System: 30 Vol.-% TBP-n-Alkan bestrahlt
in Mischphase mit 0,5 M und 3 M HNO₃

wäßriges System: 0,5 M Na₂CO₃