

KfK 2957
Oktober 1980

**Elektrolysemischabsetzer
(2B-EMMA) und
Elektrooxidationszelle (ROXI)
für den zweiten Pu-Zyklus der
Wiederaufarbeitungsanlage
Karlsruhe
II. Plutonium-Betrieb**

H. Schmieder, H. Goldacker, M. Heilgeist,
M. Kluth, H. Hausberger, L. Finsterwalder
Institut für Heiße Chemie
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Heiße Chemie
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

KfK 2957

PWA 10/80

Elektrolysemischabsetzer (2B-EMMA) und Elektrooxidations-
zelle (ROXI) für den zweiten Pu-Zyklus der Wiederauf-
arbeitungsanlage Karlsruhe
II. Plutonium-Betrieb

H. Schmieder, H. Goldacker, M. Heilgeist, M. Kluth
und
H. Hausberger und L. Finsterwalder
Gesellschaft zur Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen mbH,
Karlsruhe

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

Wir danken Herrn Dr. W. Heinz für sein Interesse an diesem Projekt. Durch seine konsequente Unterstützung wurde der Einbau der Apparate in die WAK und damit der Test unter industriellen Bedingungen ermöglicht.

Zusammenfassung

Die Einführung der Elektroredoxverfahren ermöglicht durch den Ersatz der bisher üblichen Redoxchemikalien eine Senkung des Prozeß- und Abfallvolumens, und der Plutoniumverluste.

Die im Institut für Heiße Chemie des Kernforschungszentrums bereits Ende der sechziger Jahre begonnene Verfahrens- und Apparateentwicklung führte zum Einbau eines Elektrolyse-Mischabsetzers (2B-EMMA) und einer Elektrooxidationszelle (ROXI) in den zweiten Plutonium-Zyklus der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe (WAK). Seit Juni 1979 sind diese Apparate in der WAK erfolgreich im Betrieb.

Gegenstand dieses Berichtes sind die Ergebnisse eines umfangreichen Tests mit Plutonium im Institut für Heiße Chemie, dem die Apparate vor dem Einbau in die WAK unterzogen wurden.

Die in die Entwicklung gesetzten Erwartungen bezüglich Plutoniumverlusten und Produktkonzentration wurden voll bestätigt. Bei einer Pu-Produktkonzentration von ca. 30g Pu/l, konnten die Verluste im Raffinat bis auf 1mg Pu/l gesenkt werden.

Die Reoxidationszelle ROXI arbeitete unter allen Betriebsbedingungen des Testkreislaufes zufriedenstellend.

Electrolytical Mixer Settler (2B-EMMA) and
Electrooxidation Cell for the 2nd Plutonium
Cycle of the Reprocessing Plant Karlsruhe

II. Plutonium Test

Abstract

A necessary condition for the installation of electro-redox units in the Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe (WAK) was an endurance test of the units for over several weeks. The idea for the electro-redox technique originated at the end of the sixties in the Institut für Heiße Chemie of the Kernforschungszentrum Karlsruhe (KfK). The purpose of the development was the replacement of redox chemicals by electric current to reduce process inventory and waste volume as well as plutonium losses in conjunction with a simplification of the process. A similar development is pursued in the United States.

After successful completion of electrolysis-mixer settler tests of MILLI-size (1kg fuel/day) KfK proposed a design concept for an electrolysis-mixer-settler (2B-EMMA) and for an electro-oxidation cell (ROXI) of WAK-size to the Gesellschaft zur Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen (GWK) for installation in the WAK. In 1974 GWK decided to install these units in the second plutonium cycle. By end 1977, the devices were completed and in 1978 they were tested first with uranium and then for several weeks of shift-operations, in our test facility "2B-EMMA" with plutonium. The results of this plutonium run are given in this report.

Since June 1979, the devices are successfully operating in the WAK.

As has already been observed during the endurance test, the original design values of the organic raffinate losses (2BW₀)

of 0.005 g Pu/l at product ($2BP_a$) concentrations of 20 g Pu/l are surpassed in regular operation, yielding values of 0.001 g Pu/l and 30 g Pu/l resp. This allowed WAK to drastically reduce the Pu-concentration of the organic raffinate ($2BW_o$) as compared to the conventional procedure (0.08 to 2.4 g/l using acid strip). At the same time the product concentration is increased. An average current need of 47 Ah/l was expected in design. The average of 38 Ah/l Pu-Product actually observed is well below the expected value.

New laboratory experiments conducted in 1979 showed that especially for low uranium concentrations (conditions found in the 2nd and 3rd Pu-cycles of the purex-process), a catalytical reduction of Pu(IV) with hydrazine induced by the electrolysis can be observed in parallel to electro-reduction. This fact increases considerably the total reduction efficiency for a sufficiently long residence time in the extractor. Based on the experiments and considering the salting-out effect of Pu(III) on Pu(IV), it has been possible to approximate the observed 2B-EMMA concentration profiles by mathematical simulation.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Der Pu-Testkreislauf "2B-EMMA"	3
2.1	Allgemeines	3
2.2	Prozeßbeschreibung	4
3.	Ergebnisse im Testkreislauf	10
3.1	Funktionsprüfung und "kalter Betrieb"	10
3.1.1	Strombedarf der ROXI	10
3.1.2	Hydrazinumsatz in der 2B-EMMA	10
3.2	Plutonium-Betrieb	14
3.2.1	Extraktions-Mischabsetzer (2A-Batterie)	14
3.2.2	Elektroreduktionsbetrieb 2B-EMMA	15
3.2.2.1	Störungen im Testkreislauf	15
3.2.2.2	Bestimmungsgemäßer Betrieb	20
3.2.3	Pu-Rückwäsche mit verdünnter HNO ₃ in der 2B-EMMA	33
3.2.4	Elektrooxidationszelle, ROXI	39
3.2.4.1	Spannungsabfall und Betriebstemperatur	40
3.2.4.2	Strombedarf	41
3.2.4.3	Pu(VI)-Bildung	41
3.2.5	Konzentrierung des Plutoniumproduktes	42
3.2.6	Korrosionsbefunde	43
4.	Ergebnisse der Laborexperimente	46
4.1	Experimentelles zur Reduktion mit Hydrazin und zur Elektroreduktion	46
4.1.1	Pu(IV)-Reduktion mit Hydrazin	46

4.1.2	Elektroreduktion und katalysierte chemische Reduktion	51
4.2	Elektrooxidation von Hydrazin und Pu(III)	54
4.3	Plutonium-Grenzstromdichten	54
5.	Diskussion der Ergebnisse	56
5.1	Pu(IV)-Reduktion im Elektrolyse-Mischabsetzer	56
5.1.1	U(IV)-Bildung durch Elektroreduktion	68
5.2	Elektrooxidation in der ROXI-Zelle	69
5.3	Extraktive Verteilung	72
6.	Mathematische Simulation	78
6.1	Reduktionsmodell	80
6.2	Extraktionsmodell	85
6.3	Modell zur Elektrooxidation	87
7.	Schlußfolgerungen	89
8.	Formelzeichen	95
9.	Literatur	96

1. EINLEITUNG

Der Versuchsbetrieb der Elektroredoxapparate mit Plutonium über mehrere Wochen war Voraussetzung für den Einbau der Apparate in die Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe (WAK). Die Idee zu den Elektroredoxverfahren entstand Ende der sechziger Jahre im Institut für Heiße Chemie des Kernforschungszentrums Karlsruhe. Ersatz der Redoxchemikalien durch den elektrischen Strom zur Senkung des Prozeß- und Abfallvolumens, Senkung der Plutoniumverluste und Vereinfachung der Verfahrensweise sind die Ziele der Entwicklung (1,1a, 1b). Eine ähnliche Entwicklung wird in den Vereinigten Staaten betrieben (1c).

Nach erfolgreichem Abschluß der Experimente (1a) mit einem Elektrolyse-Mischabsetzer im MILLI-Maßstab (1 kg Brennstoff pro Tag) wurde der Gesellschaft zur Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen (GWK) ein Entwurfskonzept für Elektrolyse-Mischabsetzer (2B-EMMA) und Elektrooxidationszelle (ROXI) für den Einbau in die WAK vom Kernforschungszentrum vorgelegt. Die GWK entschied 1974 die Apparate für den Einbau in den zweiten Plutoniumzyklus auszurüsten. Ende 1977 waren die Apparate fertiggestellt und wurden 1978 zuerst mit Uran (4) und anschließend im Testkreislauf "2B-EMMA" mit Plutonium über mehrere Wochen im Schichtbetrieb getestet. Die Ergebnisse des Plutoniumbetriebes sind in dem vorliegenden Bericht dargestellt.

Seit Juni 1979 sind die Apparate in der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe (WAK) erfolgreich im Betrieb.

Die beim Design der 2B-EMMA erwarteten Werte von 0,005 g Pu/l im organischen Raffinat ($2BW_o$) bei Pu-Konzentrationen von ≥ 20 g/l im Produkt ($2BP_a$) werden bei bestimmungsgemäßem Betrieb übertroffen, was sich schon im Pu-Testkreislauf gezeigt hatte. Damit konnte der Pu-Gehalt im organischen Raffinat ($2BW_o$) der

WAK gegenüber der konventionellen Verfahrensweise (0,08 bis 2,4 g/l bei saurer Rückwäsche), bei gleichzeitiger Erhöhung der Produktkonzentration auf das zwei- bis dreifache, drastisch gesenkt werden.

Für die Elektrooxidationszelle wurde beim Design ein durchschnittlicher Strombedarf von 47 Ah/l erwartet. Der im Testkreislauf erzielte mittlere Wert von 38 Ah/l Pu-Produkt liegt unter diesem Erwartungswert.

Im Jahr 1979 durchgeführte Laborexperimente zeigen, daß insbesondere bei Anwesenheit von nur geringen Mengen Uran - Bedingungen die im zweiten und dritten Pu-Zyklus des Purex-Prozesses vorliegen - neben der Elektroreduktion eine durch die Elektrolyse induzierte katalytische Reduktion von Pu(IV) mit Hydrazin abläuft, die bei längeren Verweilzeiten im Extraktionsapparate zur Steigerung des Reduktionsumsatzes beträchtlich beiträgt. Auf der Basis dieser Experimente und unter Berücksichtigung des Aussalzeffektes von Pu(III) für Pu(IV) ist es annähernd gelungen, die experimentell gefundenen Konzentrationsprofile der 2B-EMMA mathematisch zu simulieren.

2. DER Pu-TESTKREISLAUF "2B-EMMA"

2.1 Allgemeines

Die Anlage befindet sich in einem Stahl-Caisson des Instituts für Heiße Chemie des Kernforschungszentrums Karlsruhe. Das Gesamtvolumen der Handschuhboxen beträgt ca. 40 m³. Die ursprünglich für einen anderen Zweck vorgesehene Box-Installation wurde umgerüstet und auf Anordnung des Ministeriums für Arbeit, Gesundheit und Soziales, BW (MAGS) wurde der TÜV Baden mit der Begutachtung des Testkreislaufes beauftragt. Zur Begutachtung wurden dem TÜV ein kompletter Sicherheitsbericht, eine detaillierte Betriebsanweisung mit VT-Schemas sowie Stromlaufpläne usw. für die Abnahmeprüfungen vorgelegt. Nach Abgabe des Gutachtens und Abschluß der Prüfungen durch den TÜV wurde nach Erfüllung von zusätzlichen Objektschutzauflagen durch das MAGS am 10.4.78 eine begrenzte Betriebsgenehmigung bis zum 31.5.78 erteilt.

Die "kalten" Funktionsprüfungen der Anlage hatten schon Ende Februar begonnen und wurden ab 20.3.78 im 3-Schichtenbetrieb durchgeführt. Die 2B-EMMA selbst war bereits ab Dez. 77 einem U-Test unterzogen worden (4). Am 13.4.78 wurde der 3-Schichtenbetrieb mit einem Inventar von 1,6 kg Plutonium gestartet und am 12.5.78 mit Abgabe des Plutoniums an die GWK beendet.

Die Betriebs- und Wartungsmannschaft bestand aus Mitarbeitern der IHCH-KfK und der GWK. Die Betriebsanalytik mit insgesamt 5000 Bestimmungen wurde von der IHCH-Analytikgruppe und die Spurenanalyse sowie die Pu-Isotopenbestimmung vom IRCH-KfK durchgeführt.

2.2. Prozeßbeschreibung

Der Versuchsaufbau ist als geschlossener Kreislauf aufgebaut, um einen kontinuierlichen Versuchsbetrieb mit einer möglichst geringen Pu-Menge bei geringen Verlusten zu gewährleisten. Die Abb. 1 zeigt ein typisches chemisches Fließschema. Die wäßrige Plutoniumlösung mit ca. 20 % Urananteil wird zunächst in eine zehnstufige Extraktionsbatterie eingespeist und mit 30 Vol.-% TBP im Gegenstrom extrahiert. Auf einen Scrubteil nach der Extraktion mußte aus technischen Gründen verzichtet werden. Zur Vermeidung von störend hohen HNO_3 -Konzentrationen im organischen Produkt (2AP) wurde die Speiselösung (2AF) niedrig in der HNO_3 -Konzentration eingestellt. Die plutoniumbeladene organische Phase läuft anschließend in die 2B-EMMA, wo sie im Gegenstrom mit Hydrazinlösung kontaktiert wird. Hydrazin ist als Nitritfänger notwendig, um eine autokatalytische Autoxidation des elektrochemisch reduzierten dreiwertigen Plutoniums und vierwertigen Urans zu verhindern. Das Plutoniumprodukt verläßt fast vollständig als dreiwertiges Plutonium die Batterie.

In einem weiteren Verfahrensschritt muß im Produktstrom Hydrazin zerstört und Plutonium in die extrahierbare vierwertige Form überführt werden. Im Teststand wurden hierfür zwei Apparate eingebaut:

- die Elektrooxidationszelle (ROXI)
- und - ein von der GWK entwickelter Apparat zur Oxidation mit flüssigem N_2O_4 (OXI) als Reserve bei Ausfall der ROXI. Diese Einrichtung wurde jedoch nicht betrieben, weil die ROXI ohne Störungen arbeitete.

Nach der Einstellung auf Extraktionsbedingungen in den Speiselösungsbehältern ist damit der Kreislauf für das Plutonium geschlossen.

Das die 2B-EMMA mit geringen Plutoniumrestmengen verlassende organische Raffinat (2BW) läuft anschließend in eine einstufige Lösungsmittelreinigung, in der die sauren Zersetzungsprodukte,

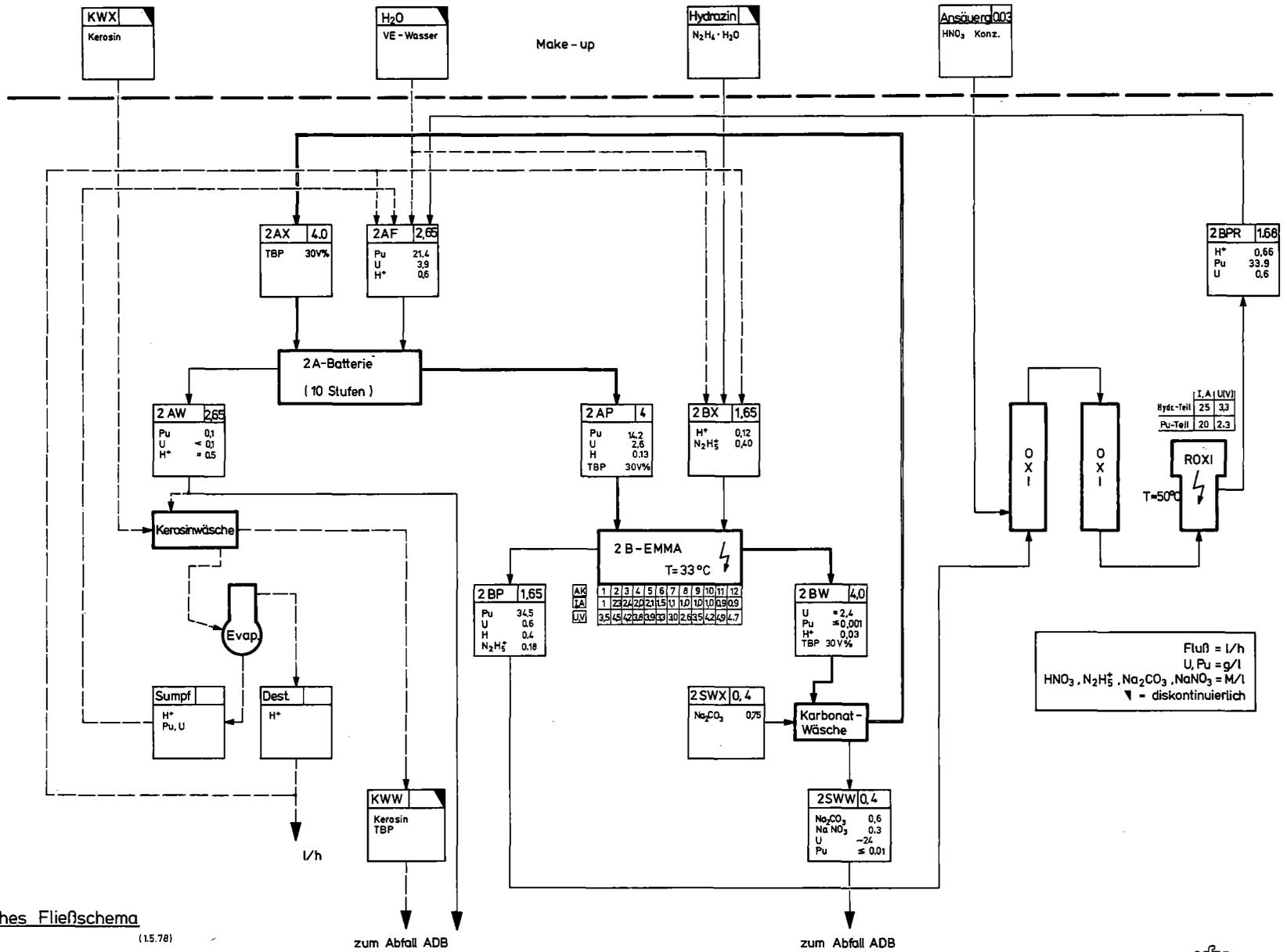


Abb.1 Typisches Fliefschema
(1.5.78)



sowie restliches Uran und Plutonium mit Natriumkarbonatlösung abgetrennt werden.

Die wäßrigen Waschlösungen aus dem Holley-Mott-Lösungsmittelwäscher werden als Abfall abgegeben. Das organische Lösungsmittel (2AX) wird in den Vorlagebehälter zurückgepumpt.

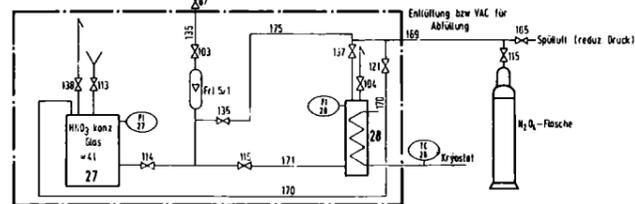
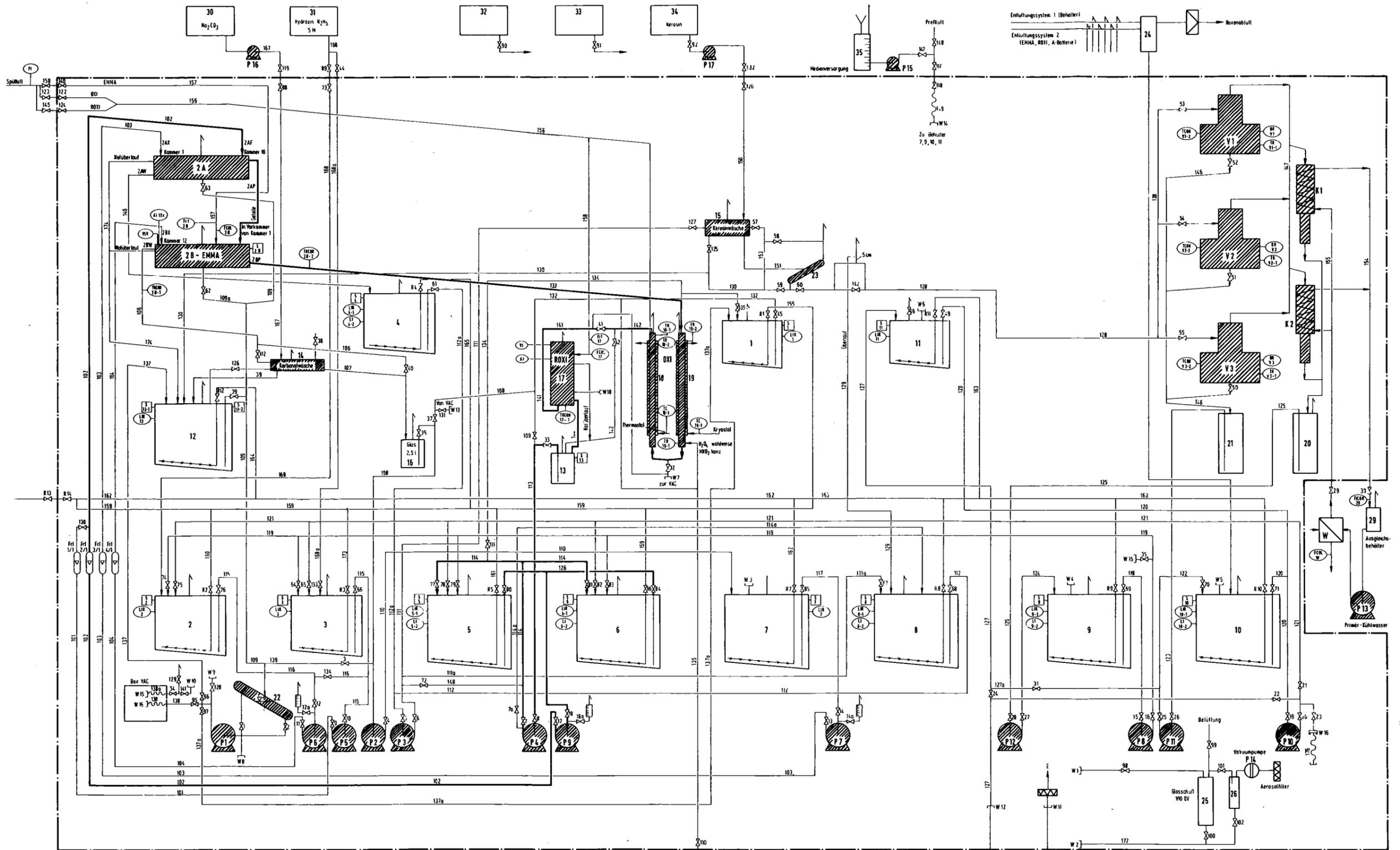
Das wäßrige Raffinat (2AW) aus der Extraktionsbatterie wird zunächst in einem Behälter aufgefangen und über eine Kerosinwäsche zur Entfernung von mitgerissenem und gelöstem TBP in elektrisch beheizte Verdampfer eingespeist. Aus Kondensat und Konzentrat können die Speise- und Waschströme angesetzt und der Überschuß als Abfall abgegeben werden.

Ein VT-Schema des Testkreislaufes ist in Abb. 2 dargestellt.

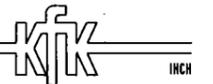
Die ursprünglich für die Erprobung eines kontinuierlichen Ionenaustauschers konzipierte Handschuhbox mußte für die Installation der 2B-EMMA durch eine ankoppelbare Zusatzbox erweitert werden. Dadurch ergibt sich ein U-förmiger Grundriß der Handschuhboxen. Die Verdampfer sind in einem Schenkel, die Behälter hauptsächlich im Mittelteil und die Mischabsetzer im zweiten Schenkel des U untergebracht. Zusätzlich ist eine weitere kleine Handschuhbox angekoppelt, die die zentrale Probenahme und die Pu-Abfüllstation enthält.

Neben Edelstahlscheibenbehältern (1-12, Abb. 2) mit 45 mm Schichttiefe sind als Pumpenvorlagen zylindrische Galsbehälter aus Quickfit-Duran-Glas installiert.

Für die Dosierung der Prozeßströme sind elektromagnetisch angetriebene Membran-Dosierpumpen (P1-P13, Abb. 2) mit einstellbarer Hublänge und Hubfrequenz eingesetzt. Die einfachen Pumpen zeigten während des Betriebes starke Flußschwankungen, die sich störend auf den gesamten Versuchsbetrieb auswirkten. Die Steuerung der Anlage erfolgt über handbetätigte Kugelhähne, die in die Verbindungsleitungen NW 8 mm eingeschweißt sind.



VT-Schema 2B-EMMA



Da die Anlage von Hand gefahren wird, besteht die Prozeßinstrumentierung aus einfachen bewährten Instrumenten zur Messung von Füllstand, Dichte, Durchfluß und Temperatur. So werden Füllstand und Dichte durch Lufteinperlmessung, Durchflüsse über Rotameter, Büretten oder Füllstandänderungen in kalibrierten Behältern gemessen. Die Füllstände in den Scheibenbehältern werden über ein Präzisionsfeinmeßmanometer mit 2 mm WS Skaleneinteilung, das über Magnetventile in die jeweilige Meßleitung eingeschaltet wird, erfaßt.

Für die Stromversorgung der zwölf Elektrolysestufen der 2B-EMMA sind Konstantstromquellen von 1 - 4 A mit Kurzschlußabschaltung vorgesehen.

Die elektrolytische Reoxidationseinheit ist mit zwei Konstantstromquellen für den Plutonium- und den Hydrazinteil bis 90 A Gesamtstromstärke ausgerüstet.

Die Mischabsetzermotoren werden über einen statischen Frequenzumformer versorgt. Kerosin- und Karbonatwäsche müssen an einem zweiten Frequenzumformer angeschlossen werden, da sie mit anderen Motoren und geringerer Rührerdrehzahl betrieben werden.

Die drei Glasverdampfer (V1-V3, Abb. 2) werden über Ringkerntrafos versorgt. Heiz- und Kühlkreisläufe sind als geschlossene Kreisläufe vorgesehen, die von Thermo- und Kryostaten versorgt bzw. über einen Zwischenkühler an den Kühlkreislauf der Technikumshalle angeschlossen sind.

Für die Füll- und Abfüllvorgänge von Plutoniumlösungen und Abfall sowie zur Aufnahme von größeren Leckagen in der Box dient eine Vakuumpumpe, die mit Flüssigkeitsabscheider, Vakuumgefäß und Aerosolfilter ausgerüstet ist.

Durch Einführung von Kapillarschläuchen über die Elektrolysestutzen konnten wäßrige und organische Proben aus den Kammern

1, 2, 3, 5, 7, 9, 11 und 12 der 2B-EMMA gezogen werden. Die Probenahmeleitungen aus den Behältern und Batterien wurden durch die Boxen auf die zentrale Probenahmestation mit Saugkolben und Nadelköpfen geführt.

Die Auslegung des Elektrolyse-Mischabsetzers (2B-EMMA) und die Auslegung der Elektrooxidationszelle (ROXI) ist an anderer Stelle beschrieben (1, 1a, 4, 5).

3. ERGEBNISSE IM TESTKREISLAUF

3.1 Funktionsprüfung und "kalter Betrieb"

Der Betrieb aller Komponenten im Verbund ohne Plutonium diente der Funktionsprüfung und dem Training des Betriebspersonals sowie der letzten Korrektur der Leitungsführung (ungenügendes Gefälle bei freiem Überlauf usw.). Daneben wurde das hydraulische Verhalten der Mischabsetzer als Funktion der Rührerdrehzahl überprüft und die sich einstellenden Betriebstemperaturen als Funktion der Stromstärke in 2B-EMMA und ROXI ermittelt. Außerdem wurde der Hydrazinumsatz in 2B-EMMA und ROXI bestimmt.

3.1.1 Strombedarf der ROXI

Laborexperimente in Glaszellen (1a) und Experimente mit zylinderförmigen Durchflußzellen (5) ergaben, daß die Hydrazin-oxidation nach einem Geschwindigkeitsgesetz nullter Ordnung bei Stromstärken oberhalb 1 mA/cm^2 verläuft. Die Stromausbeute wurde dabei mit nahezu 100 % bestimmt (s. Tab. 1).

Während des "kalten" Betriebes mit der ROXI (Trogzelle) konnte dieses Ergebnis bestätigt werden. Während der Schichtperiode vom 28.3. bis 12.4. wurde ein Strombedarf von $< 119 \text{ Ah/Mol N}_2\text{H}_4$ bestimmt (Tab. 1). Bei niedriger Säurekonzentration ($< 1 \text{ M/l}$) stieg dabei die Betriebstemperatur der ROXI bis auf 55°C bei einem Gesamtstrom von 45 A an. Die Hydrazinkonzentration am Einlauf der ROXI variierte zwischen 0,07 und 0,21 M/l und die Säurekonzentration lag bei 0,4 bis 1,5 M/l.

3.1.2 Hydrazinumsatz in der 2B-EMMA

Während des "kalten" Betriebes im Testkreislauf wurde für die 2B-EMMA ein im Vergleich zu früheren Experimenten (1a,2,3) hoher Hydrazinumsatz bei relativ niedrigeren Stromdichten von

Zelltyp	[HNO ₃] M/l	Temp. °C	U _Z V	$\frac{\text{Amph}}{\text{M N}_2\text{H}_4}$	Stromausbeute %
Zylinderzellen (5)	0,87 ÷ 1,0	29 ÷ 54		111	96
Trogzelle	0,75	55	3,5 b. 25A* 2,3 b. 20A**	<119	> 90

* Hydrazinanteil ** Pu - Teil



Tab.1 Spezifischer Strombedarf zur Hydrazinzerstörung
 $i_A = 1,3 - 76 \text{ mA cm}^{-2}$; $[U, \text{Pu}] = 0,0 \text{ g/l}$

Betriebzeit: 28.3 bis 12.4.78. $\Sigma = 370 \text{ h}$, Betriebstemperatur: $32 \div 35 \text{ °C}$

2AP₀ Q = 4 ÷ 5,1 l/h , [HNO₃]₀ = 0,3 ± 0,05 M/l

2BX₀ Q = 1 ÷ 2,8 l/h , [HNO₃] = 0,17 ÷ 0,36 M/l , [N₂H₅NO₃] = 0,15 ÷ 0,38 M/l

2BP₀ Q = 1 ÷ 2,8 l/h , [HNO₃] = 0,4 ÷ 1,5 M/l , [N₂H₅NO₃] = 0,07 ÷ 0,21 M/l

MITTELWERT $0,020 \pm 0,01 \text{ M N}_2\text{H}_4 / \text{Amph}$

KfK

Tab. 2 Spezifischer Hydrazinumsatz in der 2B-EMMA beim Funktionstest („kalt“)

<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: fit-content;"> <p>2 AP₀ 5 l/h [HNO₃] ≈ 0,30 M/l</p> </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: fit-content; margin-top: 10px;"> <p>2 BX_a 1,05 l/h [HNO₃] 0,17 M/l [N₂H₅NO₃] 0,38 M/l</p> </div>	Absetzkammer	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: fit-content;"> <p>2 BW₀ 5 l/h [HNO₃] ≈ 0,08 M/l</p> </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: fit-content; margin-top: 10px;"> <p>2 BP_a 1,05 l/h [HNO₃] ≈ 1,4 M/l [N₂H₅NO₃] ≈ 0,18 M/l</p> </div>
	[HNO ₃] Mol/l	1,31	1,31	1,42		1,22		1,06		0,85		0,62	0,40	
	[N ₂ H ₅ NO ₃] M/l	0,18	0,21	0,22		0,26		0,28		0,30		0,31	0,34	
	I Amp	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	
	U V	1,8	1,75	1,75	1,7	1,75	1,75	1,85	1,75	1,85	2,05	2,25	2,2	

	N ₂ H ₄	HNO ₃
EIN	0,399	1,68
AUS	0,189	1,80
Δ	- 0,210 ($\frac{0,029}{\text{M/Ah}}$)	0,12 7%

KfK

Tab. 3 Säure und Hydrazinprofil der 2B-EMMA beim Funktionstest („kalt“)
11. 4. 78, Temp. 33°C; Gesamtstrom 7,2 Amp

$< 2 \text{ mA/cm}^2$ (Kathode) ermittelt. Bezieht man den Hydrazinumsatz auf die Stromstärke, ergibt sich ein Wert von $0,02 \text{ M N}_2\text{H}_4/\text{Ah}$ mit einer Schwankungsbreite von $0,01 \text{ M/Ah}$ für die Schichtperiode vom 28.3. bis 12.4. (Tab. 2). Die Betriebstemperatur lag dabei zwischen 32 und 35°C . Der wäßrige Fluß (2BX) wurde zwischen 1 und $2,8 \text{ l/h}$ variiert. Das ergibt eine mittlere Verweilzeit von 6 bis 17 h für die wäßrige Phase im Mischabsetzer^{x)}. Diese ungewöhnlich hohe Verweilzeit könnte eine Erklärung für den vergleichsweise hohen Hydrazinumsatz darstellen. Die Tab. 3 zeigt das Konzentrationsprofil über den Mischabsetzer am 11.4.. Bei einer Verweilzeit von 17 h betrug der Hydrazinverbrauch $0,029 \text{ M N}_2\text{H}_4/\text{Ah}$ bei einer Betriebstemperatur von 33°C .

Bei Anwesenheit von Uran waren die Hydrazinumsätze wesentlich geringer (4). Tab. 4 zeigt in den letzten drei Reihen die Ergebnisse für die 2B-EMMA. Für das einphasige Experiment, bei dem mit einer $0,22 \text{ M/l}$ Uranlösung ohne Extraktionsmittel gefahren wurde, lag der Hydrazinumsatz unter $0,01 \text{ M/Ah}$. Im Zweiphasenexperiment stieg er auf $0,013 \text{ M/Ah}$ bei etwa gleicher Urankonzentration in der wäßrigen Phase. Die Tab. 4 zeigt zum Vergleich die Hydrazinumsätze in Elektroreduktionskolonnen (2,3) und in einer Prototypzelle, die im Maßstab den Mischabsetzern des ersten Zyklus der WAK entspricht (1a). Der höchste Umsatz wurde mit $0,017 \text{ M N}_2\text{H}_4/\text{Ah}$ bei der Elektroreduktionskolonne (Version III) ohne Uran im Einphasenexperiment gefunden. Da diese Kolonne jedoch ohne jede Trennung zwischen Anoden- und Kathodenraum aufgebaut ist, müssen etwa $0,009 \text{ M/Ah}$ als an der Anode umgesetzt angesehen werden. Für den Mischabsetzer gilt das nicht, weil der Mischabsetzer mit seinem Tauchrohr eine zumindest grobe Trennung zwischen Anoden- und Kathodenraum besitzt. Der Hauptteil dürfte im Kathodenraum umgesetzt werden. Auf welche Weise - durch Reaktion mit

^{x)} Die Mischabsetzer der WAK sind stark überdimensioniert. Beim Design der 2B-EMMA wurde die Größe des Mischabsetzers nicht verändert. Es wurden jedoch 12 statt bisher 10 Stufen installiert.

Apparate Typ	Spezif. N_2H_4 Verbrauch Mol / Amph	Uran Mol / l	Temperatur °C	Bemerkung
gr.Mischabsetzer zelle WAK (1a)	0,016	0,05	26 – 51	Einphasenexperiment
ELKE Version II (2)	0,006 ÷ 0,016 ≈ 0,01	0,25 0,23 _{aq.}	31 – 55 30	Einphasenexperiment Zweiphasenexperiment
ELKE Version III (3)	0,017 0,003 0,012	– 1,0 0,21 _{aq.}	19 – 23 23	Einphasenkreislaufexperiment Einphasenkreislaufexperiment Zweiphasenexperiment
2 B-EMMA (4)	0,0083 0,013 0,02 ± 0,01	0,22 0,23 _{aq.} –	23 – 26 ≈ 28 32 – 35	Einphasenexperiment Zweiphasenexperiment Zweiphasenexperiment



Tab. 4 Vergleich des spezifischen Hydrazinumsatzes in EMMA und ELKE (1a,2,3,4)
 $[U] \leq 1,0M/l$; $[HNO_3] \leq 3M/l$; i_k variiert

kathodischen Reduktionsprodukten oder durch katalytische Zersetzung an der Kathode - ist ungeklärt.

3.2. Plutonium-Betrieb

3.2.1. Extraktions-Mischabsetzer (2A-Batterie)

Die 10-stufige Mischabsetzerbatterie ist aus Edelstahl gefertigt. Die Konstruktion entspricht den in der WAK bewährten Mischabsetzern des zweiten Pu-Zyklus. Die Stufenwirksamkeit des Mischabsetzers dürfte durch die größeren Verweilzeiten von durchschnittlich 5 bis 10 min in der Mischkammer ähnlich hoch sein (90 %) wie in der 2B-EMMA (4). Die Mischabsetzer, 2A-Batterie und 2B-EMMA wurden bei einer Drehzahl von 650 - 750 U/min über die gesamte Versuchszeit betrieben. In diesem Drehzahlbereich hatten die Apparate während der Funktionsprüfungen stabiles hydraulisches Verhalten bei guter Extraktionswirksamkeit gezeigt.

Die 10-stufige 2A-Batterie wurde nur als Extraktor ohne Scrubteil betrieben, weil der Apparat ursprünglich für einen anderen Zweck vorgesehen war und deshalb nicht umgerüstet werden konnte. Deshalb mußte aus einer Speiselösung mit niedriger Salpetersäurekonzentration extrahiert werden, um eine zu hohe, bei der Rückwäsche störende Beladung des organischen Produktes (2AP) mit Salpetersäure zu vermeiden. Im Durchschnitt betrug die Salpetersäurekonzentration in der Speiselösung 0,7 M/l. Der Fluß der Speiselösung variierte abhängig von der Produktkonzentration (2BPR) zwischen 1,5 bis 3,5 l/h über die gesamte Versuchszeit. Das Flußverhältnis 2AX/2AF ergab sich zwischen 1 und 1,6. Unter diesen Bedingungen lagen die Pu-Verluste im 2AW durchschnittlich bei 0,07 g/l ab 21.4.78. Für eine 10-stufige Mischabsetzerbatterie berechnen sich Pu-Verluste von 0,07 g/l im 2AW nach einem Modell von G. Petrich (13) bei 100 % Stufenwirksamkeit und 35°C bei einem Flußverhältnis von 1,05 o/a.

In der Abb. 4 sind die berechneten Pu-Verluste als Funktion des Flußverhältnisses aufgetragen.

Höhere kurzzeitig aufgetretene Verluste während des Betriebes (max. 0,4 g/l) sind durch Fehloperationen (zu niedere Salpetersäurekonzentration in der Speiselösung usw.) und erhöhte Pu(VI)-Anteile im Produkt der ROXI (2BPR) zu erklären.

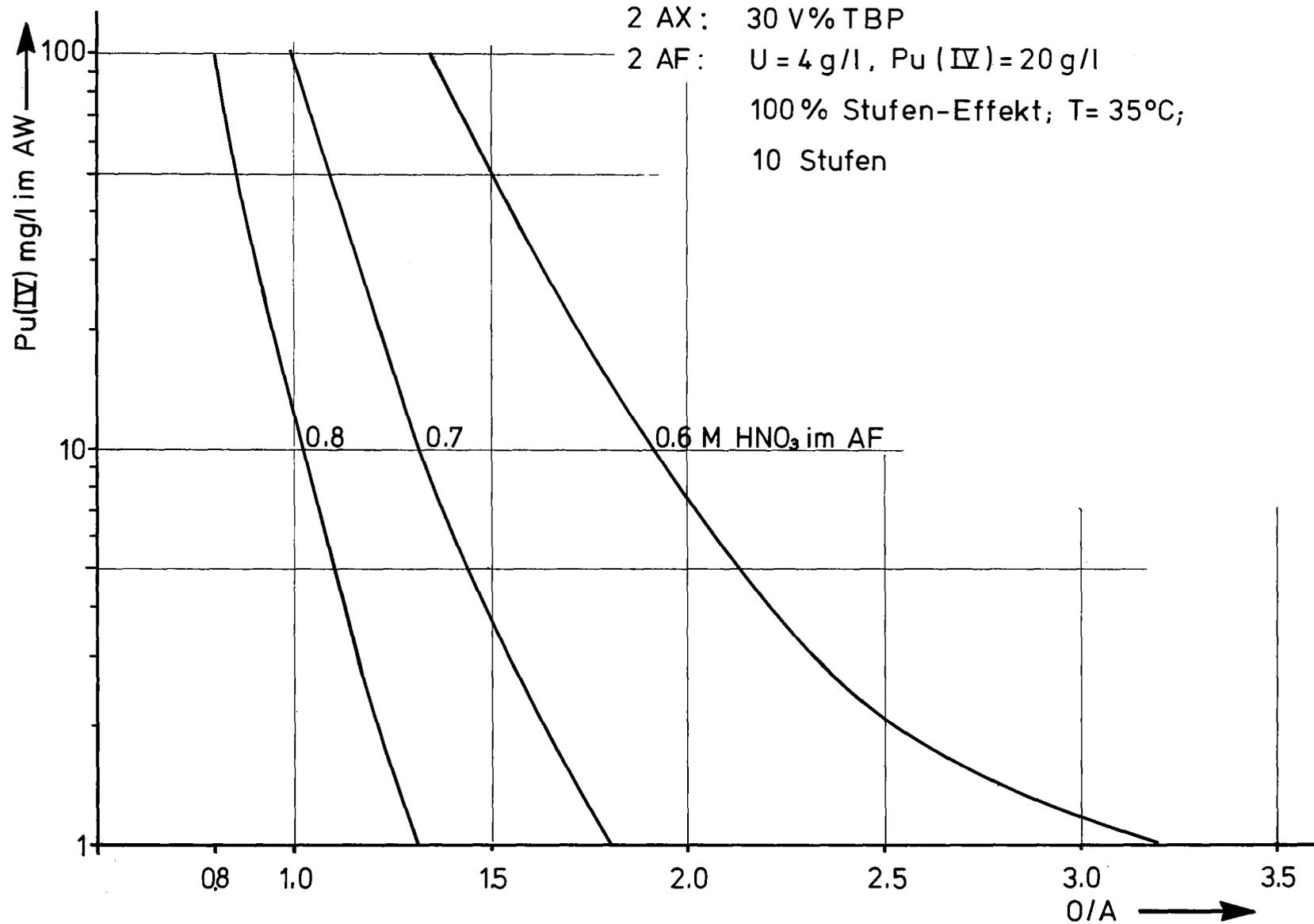
3.2.2 Elektroreduktionsbetrieb 2B-EMMA

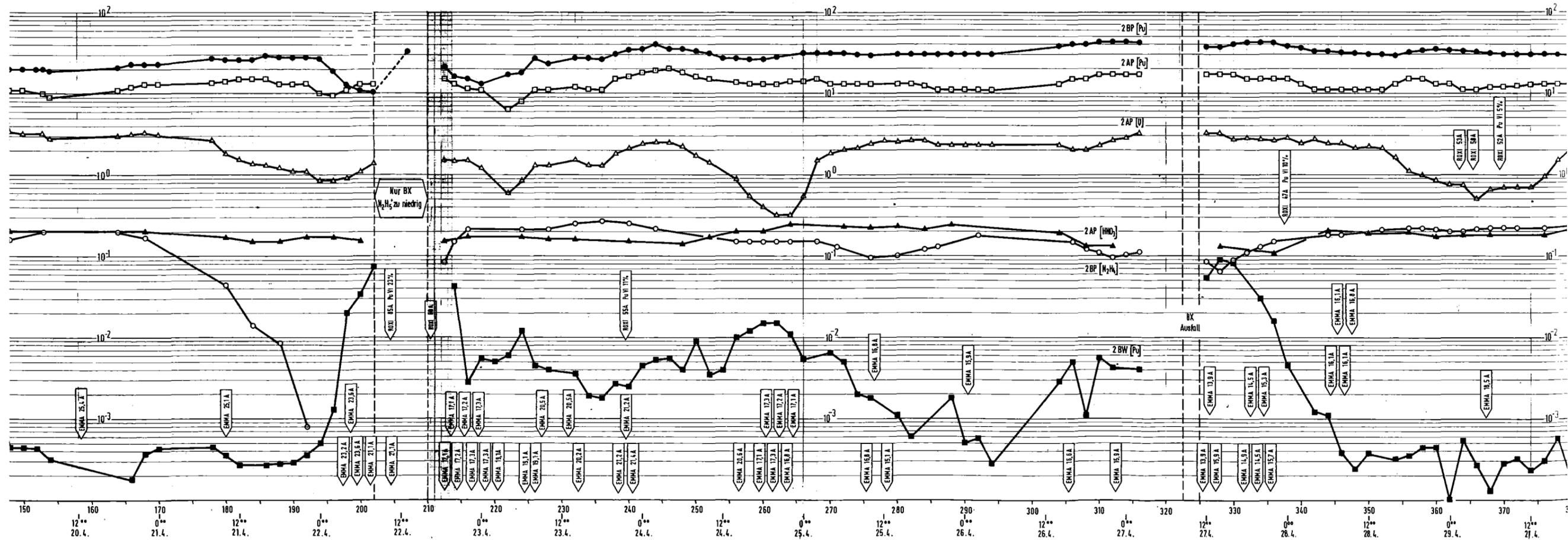
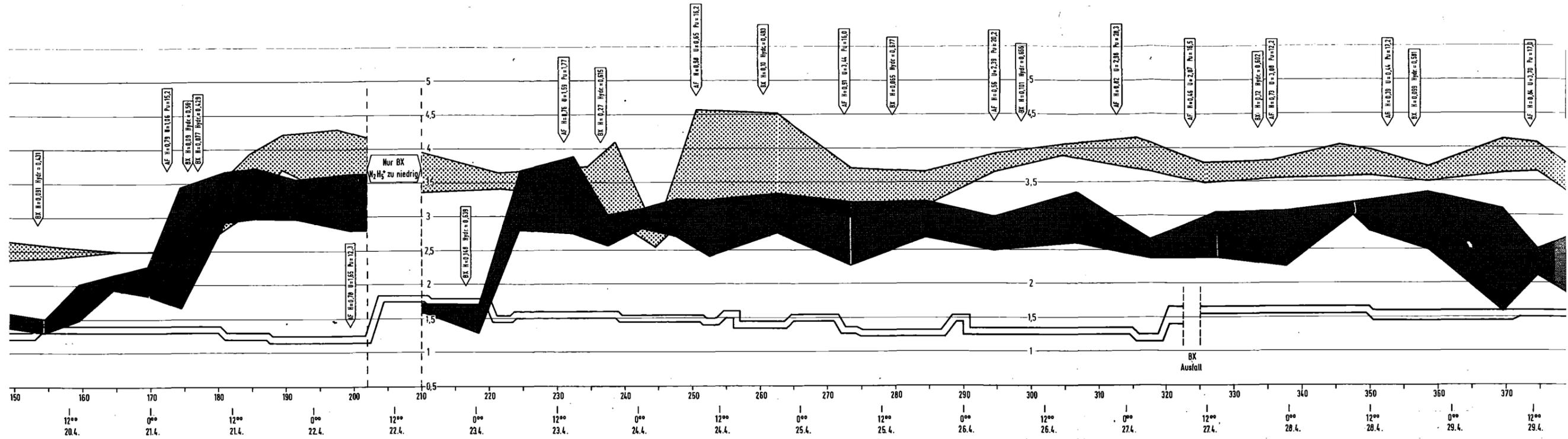
3.2.2.1 Störungen im Testkreislauf

Der nachfolgend beschriebene, nicht bestimmungsgemäße Betrieb von insgesamt 38 h ab 16.4. wurde durch Defekte in Nebenkomponten, Defekte an Dosierpumpen oder Fehlbedienungen des Testkreislaufs verursacht. Am Elektroreduktionsmischabsetzer selbst traten, abgesehen von kurzzeitigem Ausfall der Stromversorgung, während des Pu-Betriebes keine Störungen auf.

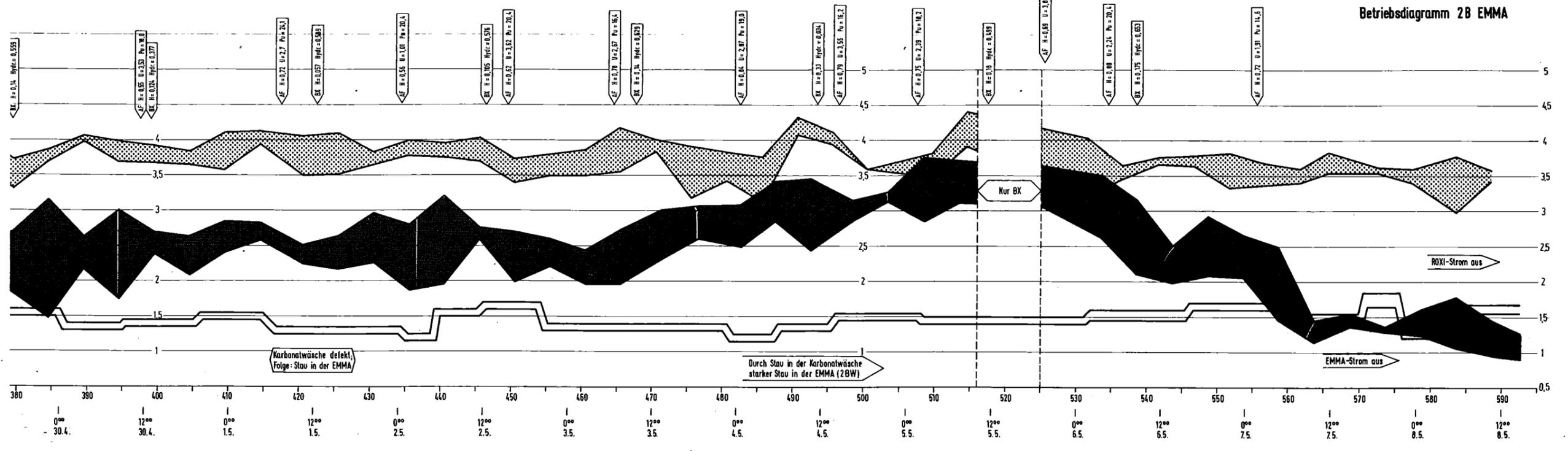
Ursprünglich war die Inbetriebnahme mit Plutonium für den 13.4. geplant. Durch einen Stau im Ablauf des zwischengeschalteten chemischen Oxidationsapparates (OXI) konnte jedoch kein bestimmungsgemäßer Betrieb erreicht werden. Der Stau führte letztlich zum Austritt von wäßriger Phase am organischen Auslauf der 2B-EMMA und Übertritt dieser in die Solventwäsche. Bei Behebung des Staus in der OXI flossen schlagartig mehrere Liter Produktlösung (2BP) durch die ROXI ohne oxidiert zu werden. Die als Folge notwendigen Reworkarbeiten dauerten bis zum 16.4. an. Der Verlauf ab 16.4. ist im Betriebsdiagramm dargestellt (Abb. 5). Im oberen Teil der Abb. 5 sind die Volumendurchsätze sowie die jeweilige Zusammensetzung der Speiselösung (2AF) und die der Striplösung (2BX) aufgetragen. Die Volumendurchsätze sind mit der aus Büretten und Füllstandsmessung abgeschätzten Schwankungsbreite als Band eingezeichnet. Die zur Dosierung verwendeten einfachen Teflon-Membranpumpen erwiesen sich als Störquelle während des Betriebes. Starke Schwankungen der Flüsse und relativ häufige Ausfälle erforderten

Abb.4 Pu -Verluste im 2 AW als Funktion von O/A

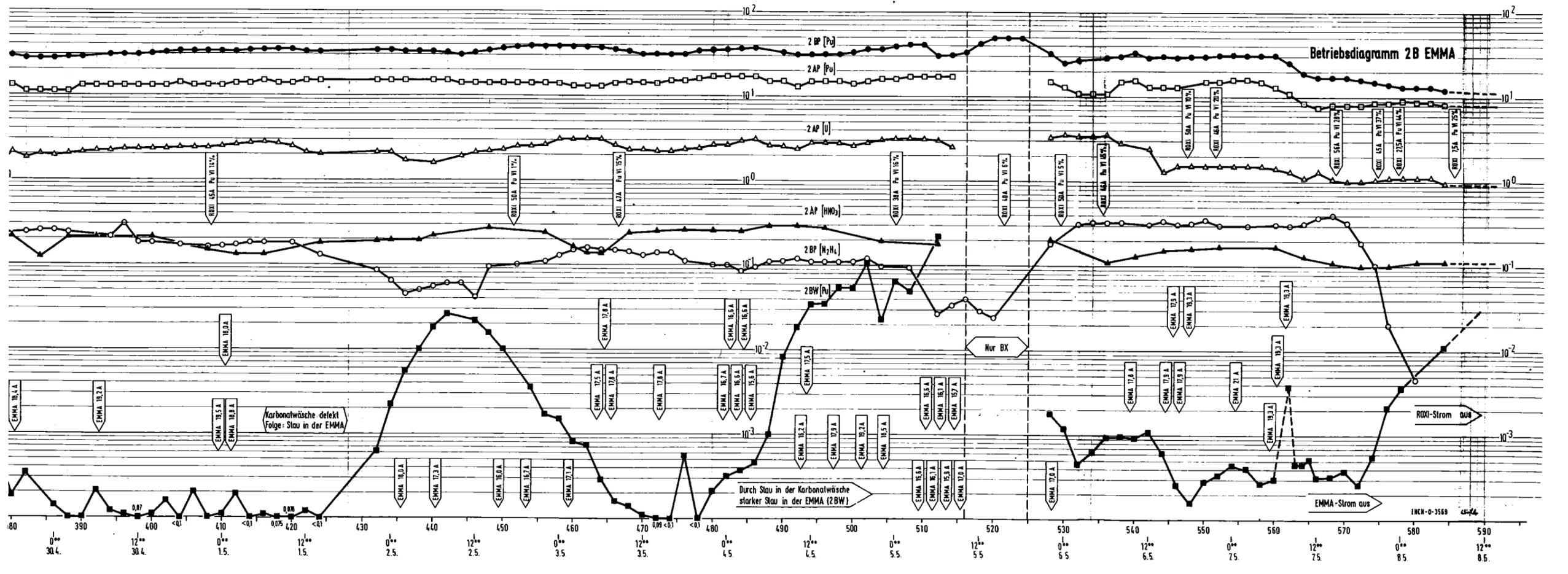




Betriebsdiagramm 2B EMMA



INCN-0-3568



INCN-0-3568

häufig Wartungsarbeiten und behinderten den bestimmungsgemäßen Betrieb. Während der Zeit vom 16.4. bis 17.4. konnte mit der 2AX-Pumpe (P7) kein auch nur annähernd konstanter Fluß wegen eines Fehlers im Druckhalteventil erreicht werden. Ein Stau am organischen Auslauf (2BW), verursacht durch eine Verstopfung im nachfolgenden Solventwäscher, erforderte schließlich das Abstellen der 2AX Förderung bis zum 18.4., um das in der Batterie in der wäßrigen Phase akkumulierte Pu durch den BX-Fluß wieder auszutragen. Ein Bild über den inneren Zustand der Batterie vermittelt die Abb. 6, ein am 18.4., 2.00 Uhr gezogenes Konzentrationsprofil. Durch den Stau im Ablauf der organischen Phase traten selbst noch in der Absetzkammer 11 und 12 Pu-Konzentrationen von 4 g/l in der wäßrigen Phase auf. Die Pu-Konzentration im organischen Raffinat (2BW) war am 17.4. auf über 0,1 g/l angestiegen, wie der untere Teil des Betriebsdiagrammes zeigt. Neben der 2BW-Pu-Konzentration ist die U-, Pu- und HNO_3 -Konzentration für das organische Produkt (2AP) sowie die Pu- und N_2H_4 -Konzentration im Pu-Produkt (2BP) aufgetragen. Im unteren Teil des Betriebsdiagramms ist der jeweilige Gesamtstrom für 2B-EMMA und ROXI und der Pu(VI)-Prozentsatz im Produkt der ROXI (2BPR) angegeben.

Ähnliche Ursachen, die sich zuerst im Ansteigen der Pu-Konzentration im organischen Raffinat (2BW) zeigten, hatten die Störungen am 2.5. und 4.5.. Der mit wenig Gefälle ausgelegte freie Überlauf zwischen 2B-EMMA und Solventwäscher führte bei Defekten am Solventwäscher (Rührerausfall usw.) zu Stauungen der organischen Phase in der 2B-EMMA. Während am 2.5. die 2BW-Konzentration kurzzeitig nur auf etwa 0,02 g Pu/l anstieg und der Betrieb weitergeführt werden konnte, mußte am 4.5. nach Anstieg der 2BW-Konzentration auf über 0,1 g Pu/l die 2AP-Zufuhr für 8 h gestoppt werden, um größere Pu-Verluste im Solventwäscher zu vermeiden.

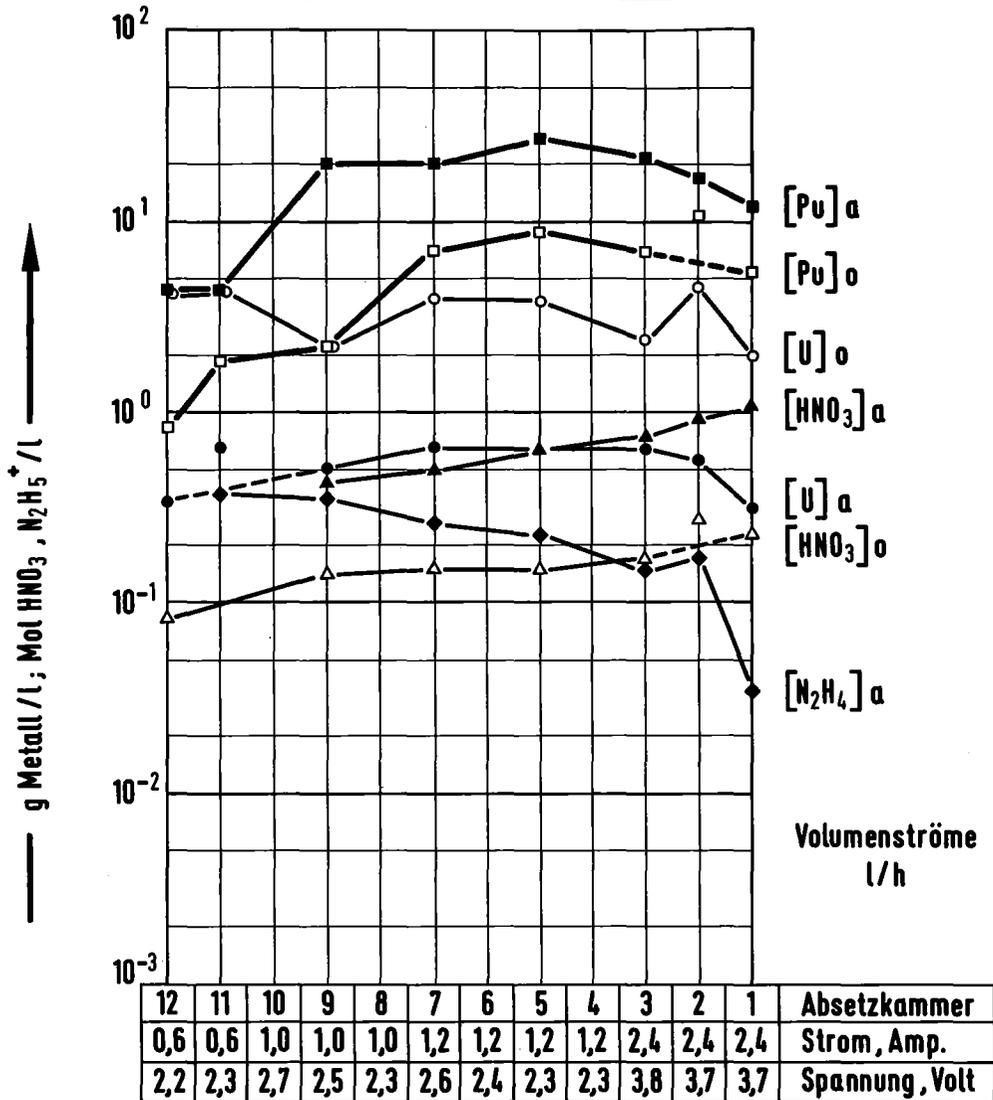
Die Störung am 22.4., die einen Stop der 2AP-Zufuhr von 8 h erforderte, wurde durch einen Abfall der Hydrazinkonzentration

Pu	0,84	2BWo
U	4,08	
HNO ₃	0,082	0
HDBP	103	

Pu	8,47	2APo
U	5,43	
HNO ₃	0,30	0

2BXa	HNO ₃	0,25
1,2	N ₂ H ₅ NO ₃	0,369

2BPa	Pu	12,2
1,2	U	0,68
	HNO ₃	1,22
	N ₂ H ₅ NO ₃	0,014



KIK IHCH

Abb.6 2B-EMMA Profil, 18.4.78, 2^{oo} (Störung, nur BX im Betrieb, 1,2 l/h)
T= 33 (2BP), 36 (2BW) °C

im Pu-Produkt (2BP) auf unter 0,01 M/l verursacht. Der Pu(IV)-Anteil im 2BP stieg auf über 50 %. Offenbar war die angebotene Hydrazinmenge unter den gegebenen Bedingungen zu gering. Formal berechnet sich der Hydrazinverbrauch während dieser Betriebsphase mit 0,021 M N_2H_4 /Ah. Nach den Erfahrungen des "kalten" Betriebes (s. Tab. 2) wäre damit das mit dem Stripstrom angebotene Hydrazin tatsächlich zu knapp bemessen gewesen.

Am 27.4. fiel die Förderung der Stripplösung 2BX aus, was einen Anstieg der 2BW-Konzentration auf knapp 0,1 g Pu/l kurzzeitig verursachte.

3.2.2.2 Bestimmungsgemäßer Betrieb

Wie die Abb. 5 zeigt, übertraf der Apparat über die bestimmungs--gemäße Dauerbetriebsperiode von etwa 500 Betriebsstunden die Erwartungswerte. Beim Design wurde eine Konzentration im organischen Raffinat von 0,005 g Pu/l bei einer Produktkonzentration von ≥ 20 g Pu/l zugrundegelegt.

Werden die während und im Gefolge der vorher beschriebenen Störphasen erzielten Konzentrationen außer Betracht gelassen, ergibt sich im Mittel aus 130 Messungen folgendes Ergebnis:

Organisches Raffinat, 2BW	0,0005	+ 0,001 - 0,0004	g/l
Pu-Produkt, 2BP	30	\pm 6	g/l
Pu-Dekofaktor	26000		

Die höchsten erzielten Pu-Produktkonzentrationen lagen dabei über 40 g/l und die niedrigsten Konzentrationen im organischen Raffinat unter 0,0001 g/l.

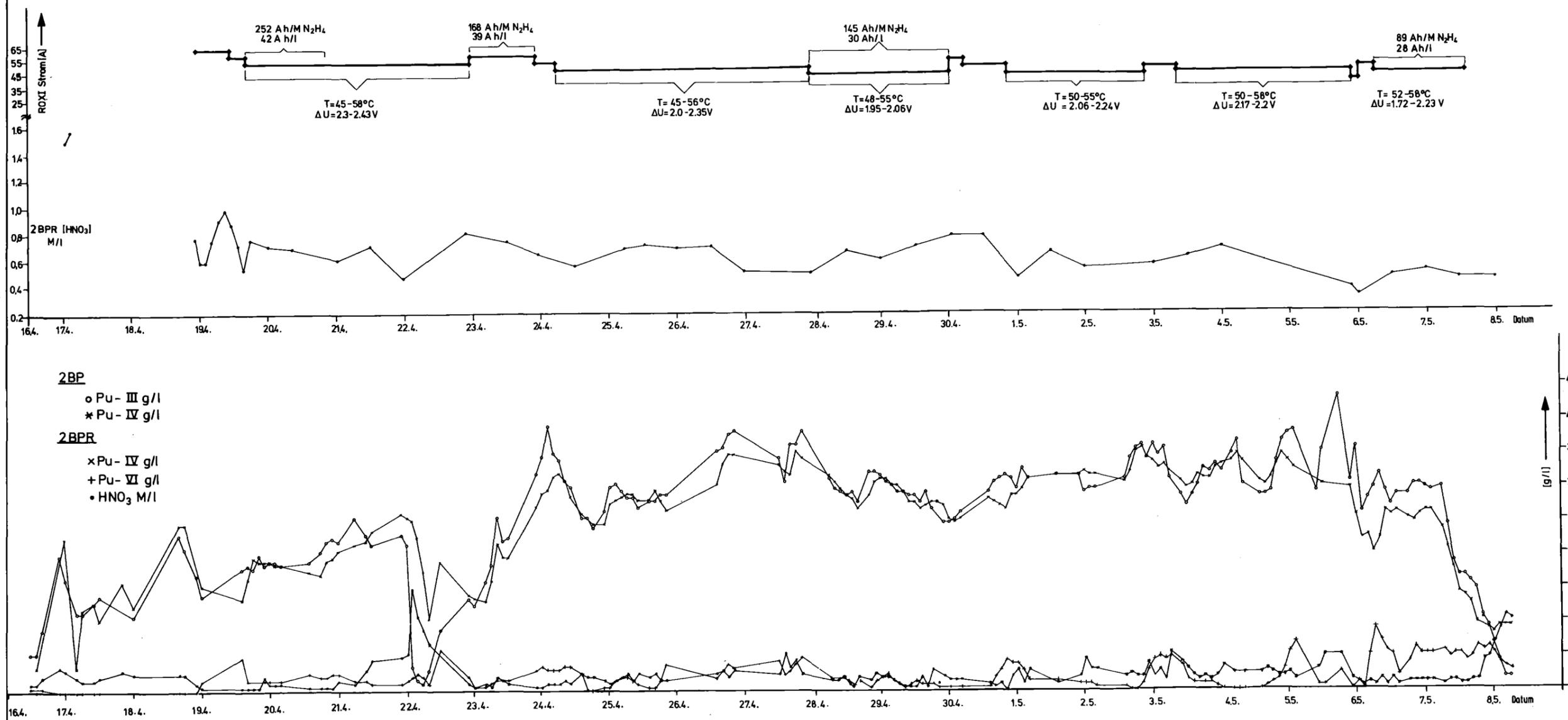
Während des Betriebes wurde das Flußverhältnis 2AX/2BX (o/a) zwischen etwa 2 und maximal 3 variiert. Versuche, das Flußverhältnis über 3 zu steigern, führten zu einem instabilen

Betrieb, der sich in schwankenden Konzentrationen an den Ausläufen der Batterie äußerte. Weil einerseits der organische Volumenstrom im Testkreislauf aus Bedienungsgründen nicht über 4 l/h gesteigert werden konnte und weil andererseits bei Volumenströmen $< 1,2$ l/h der 2BX-Striplösung eine konstante Dosierung mit der Pumpe (P6) problematisch war, ist nicht sicher, ob das erreichte Flußverhältnis unter den Fließschemabedingungen bei Pu-Gehalten im 2BW um 0,001 g/l ein Maximum darstellt.

Aufgrund der Erfahrungen aus den Experimenten mit dem MILLI-Mischabsetzer (1a) wurde die Salpetersäurekonzentration so niedrig wie möglich gehalten. Im Mittel lag die Säurekonzentration im organischen Extraktionsprodukt (2AP) zwischen 0,15 und 0,2 M/l bei einer Pu-Konzentration von 12 bis 15 g/l. Im Strip (2BX) wurde die freie Salpetersäurekonzentration auf etwa 0,1 M/l eingestellt. Die resultierende Säurekonzentration im Pu-Produkt (2BP) lag zwischen 0,4 und 0,7 M/l, abhängig vom gewählten Flußverhältnis. Der Restgehalt an Pu(IV) (s. Abb. 7) im Pu-Produkt schwankte zwischen 1 und 10 % bei ausreichender Hydrazinkonzentration, die durchschnittlich zwischen 0,1 und 0,2 M/l betrug. Der Gesamtstrom konnte im Laufe des Betriebes von 25 A auf etwa 17 A abgesenkt werden, ohne erkennbaren Einfluß auf den Pu-Dekontaminationsfaktor. Die formale Stromausbeute bezogen auf einen Pu-Durchsatz von 60 g/h entspricht bei 17 A etwa 40 %. Ein überraschend hoher Wert, der im Abschnitt "Diskussion der Ergebnisse" kommentiert wird.

Bezieht man für den niedrigen Gesamtstrom den Hydrazinumsatz auf den Strom, ergeben sich vergleichsweise hohe spezifische Hydrazinumsätze von $> 0,03$ M N_2H_4 /Ah. Da jedoch für höhere Gesamtströme (ca. 21 A) geringere spez. Umsätze von $< 0,03$ M N_2H_4 /Ah berechnet werden, muß angenommen werden, daß Hydrazin bei Anwesenheit von Plutonium noch auf andere Weise umgesetzt wird. Aus dem Betriebsdiagramm ergibt sich für den Hydrazinumsatz eine Abhängigkeit vom Pu-Massendurchsatz. Bei einem Massendurchsatz von 0,1 M Pu/h betrug beispielsweise der Hydrazinverbrauch 0,36 M/h ($3,6$ M N_2H_4 /M Pu) und für einen

Abb. 7 Betriebsdiagramm, ROXI
 Pu-Oxidationsstufen im Pu-Produkt
 (2 BP) und im ROXI-Auslauf (2BPR)
 sowie HNO_3 im 2BPR



Durchsatz von 0,18 M Pu/h errechnet sich der Hydrazinumsatz zu 0,57 M/h ($3,2 \text{ M N}_2\text{H}_4 / \text{M Pu}$) bei annähernd gleichem Gesamtstrom von 21 A. Auch aus den Konzentrationsprofilen^{x)}, die in den Abb. 8 bis 11 dargestellt sind, läßt sich deutlich ein Zusammenhang zwischen Pu-Konzentration und Hydrazinumsatz erkennen, insbesondere in den Abb. 10 und 11, Versuchen mit Produktkonzentrationen zwischen 30 und 40 g Pu/l.

Die Vermutung, daß Nitrit aus der Speiselösung (2AF) extraktiv transportiert mit dem organischen Produkt (2AP) für den hohen Hydrazinumsatz in der 2B-EMMA verantwortlich ist, bestätigte sich nicht. In insgesamt sechs Proben (2AF, 2AP) wurde in allen Fällen eine Nitritkonzentration $< 10^{-3} \text{ M/l}$ gefunden.

Bei den Experimenten mit dem Elektroreduktionsmischabsetzer im MILLI-Maßstab (1a) wurden wesentlich geringere spezifische Hydrazinumsätze bestimmt. Die Umsätze betragen 0,008 bzw. 0,016 $\text{M N}_2\text{H}_4 / \text{Ah}$ (s. Tab. 5 und 6). Das entspricht bezogen auf den Pu-Massendurchsatz einem Molverhältnis von 0,70 bzw. 0,97 $\text{M N}_2\text{H}_4 / \text{M Pu}$. Die geschätzten mittleren Verweilzeiten betragen dabei für die wäßrige Phase 5 (Tab. 5) bzw. 12 min (Tab. 6) pro Kammer und waren damit wesentlich geringer als die der 2B-EMMA mit 65 min (s. Tab. 7 bis 10). Aufgrund dieser Befunde wurde das Pu-Produkt (2BP) auf Ammonium analysiert, weil bei der chemischen Reduktion von Pu(IV) mit Hydrazin als Reaktionsprodukt Ammonium gebildet werden sollte (9,8). In der Tab. 11 sind die Ergebnisse zusammengestellt. Sie bestätigen die Vermutung, daß die chemische Reduktion eine bedeutende Rolle bei den großen Verweilzeiten in der 2B-EMMA spielt. Der spezifische Hydrazinumsatz variiert zwischen 2,4 und $3,2 \text{ M N}_2\text{H}_4 / \text{M Pu}$ für die Proben vom 6. und 7.5.. Aus den gemessenen NH_4^+ -Gehalten berechnet sich das Verhältnis des gebildeten Ammoniums zum umgesetzten Hydrazin zu 1 bzw. $1,4 \text{ M NH}_4^+ / \text{M N}_2\text{H}_4$. Für die Proben vom

^{x)} Die dargestellten Konzentrationsprofile sind teilweise lückenhaft, weil es auch technischen Gründen nicht immer möglich war repräsentative Proben aus dem Mischabsetzer zu ziehen.

Pu	0,0004	2BWo
U	2,4	
HNO ₃	0,02	
HDBP	150	
2,3		

Pu	13,1	2APo
U	3,2	
HNO ₃	0,2	
2,3		

2BXa	HNO ₃	0,09
1,35	N ₂ H ₅ NO ₃	0,43

2BPa	Pu-III	21,4	Pu-IV	1,8
	U	0,79		
	HNO ₃	0,45		
	N ₂ H ₅ NO ₃	≈ 0,15		
1,35				

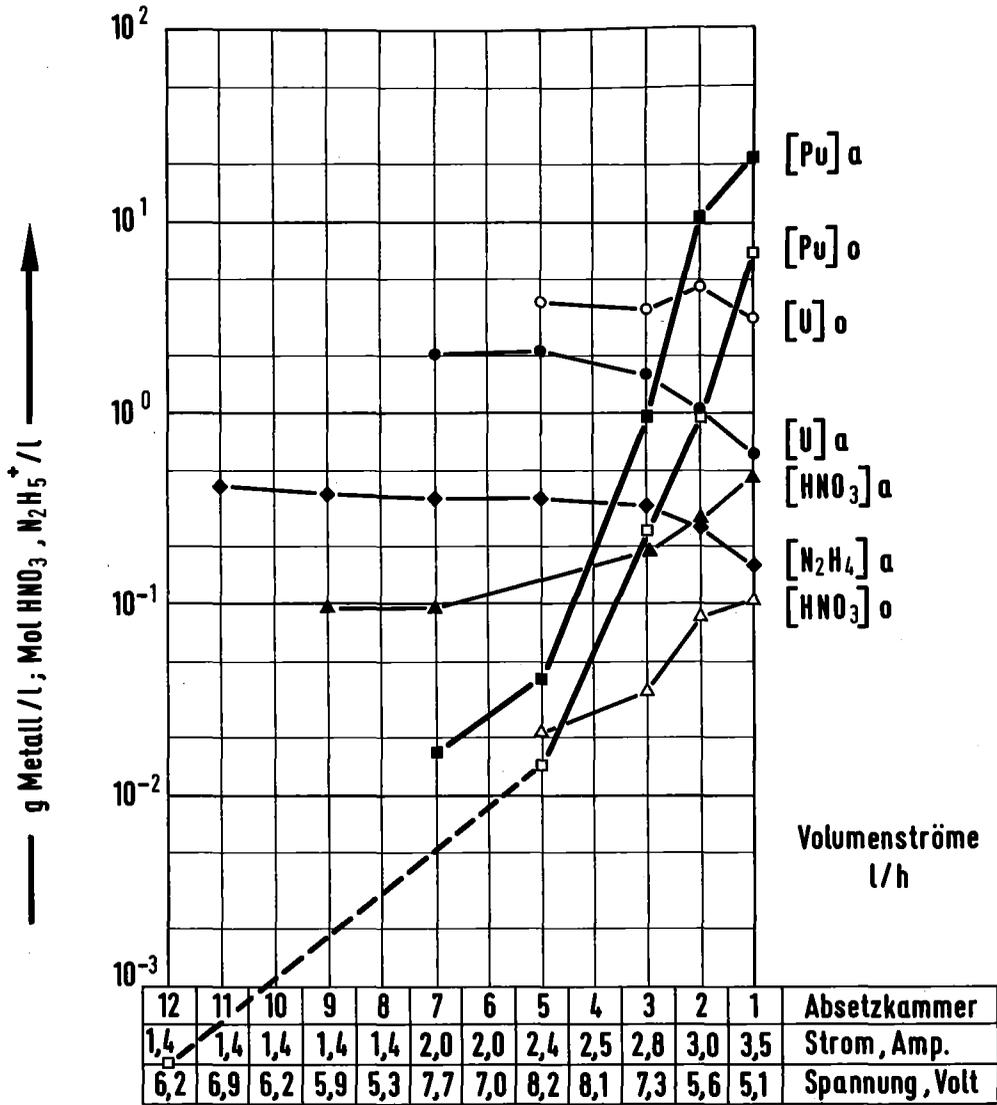


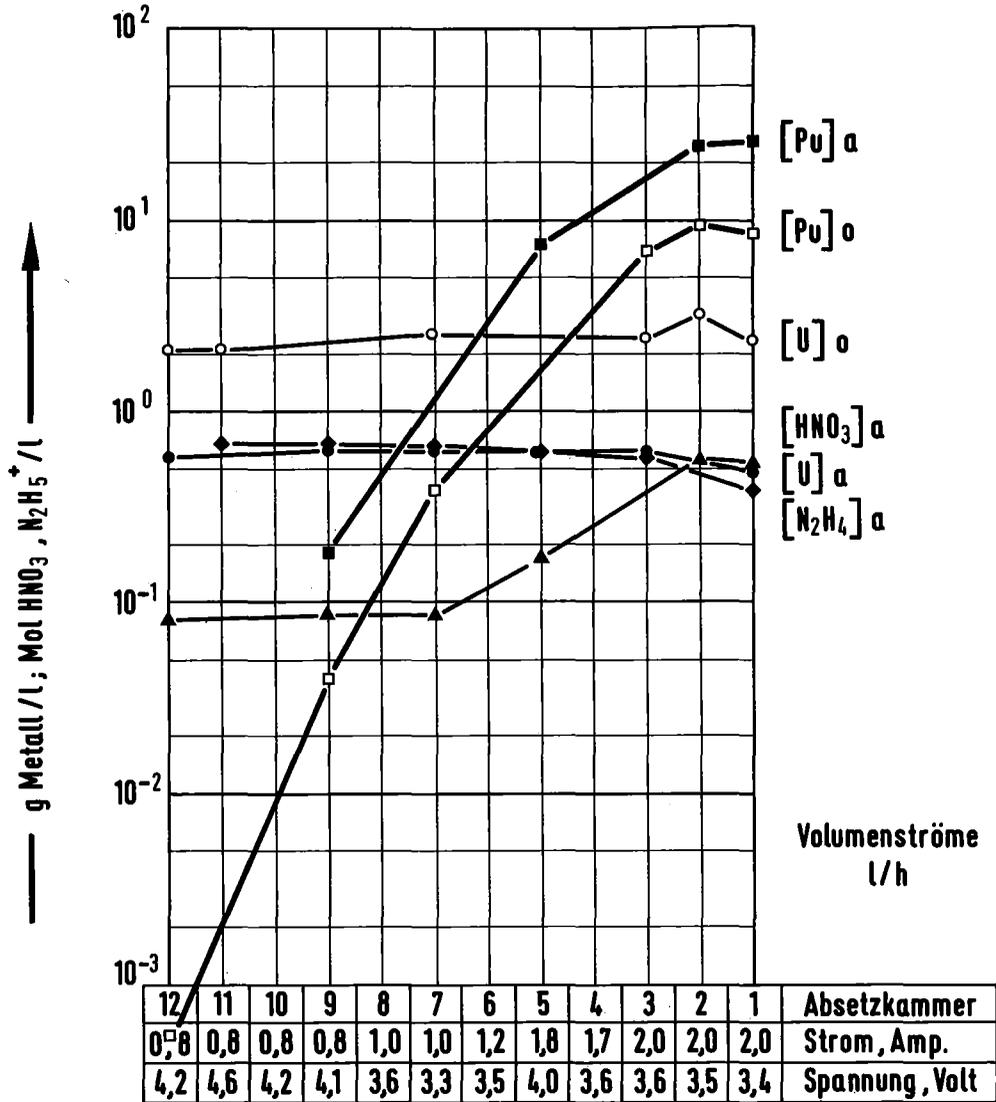
Abb.8 2B-EMMA Profil, 21.4.78, 2⁰⁰ Uhr
T=45 (2BP), 38 (2BW) °C

Pu	0,0006	2BWo
U	2,2	
HNO ₃	0,025	
HDBP	≈ 50	
		3,5

Pu	11,1	2APo
U	2,25	
HNO ₃	0,22	
		3,5

2BXa	HNO ₃	0,07
	N ₂ H ₅ NO ₃	0,68
1,35		

2BPa	Pu-III	28,1	Pu-IV 1,8
	U	0,47	
	HNO ₃	0,7	
	N ₂ H ₅ NO ₃	0,22	
1,35			



KfK

THCH

Abb.9 2B-EMMA Profil 26.4.78, 5⁰⁰ Uhr
T = 41 (2BP), 38 (2BW) °C

Pu	0,004	2BWo
U	2,7	
HNO ₃	≈ 0,03	
HDBP	≈ 50	
	3,45	

Pu	17,3	2APo
U	3,2	
HNO ₃	0,13	
	3,4	

2BXa	HNO ₃	0,10
	N ₂ H ₅ NO ₃	0,66
1,35		

2BPa	Pu-III	36,0	Pu-IV 4,0
	U	0,64	
	HNO ₃	0,48	
	N ₂ H ₅ NO ₃	0,047	
1,35			

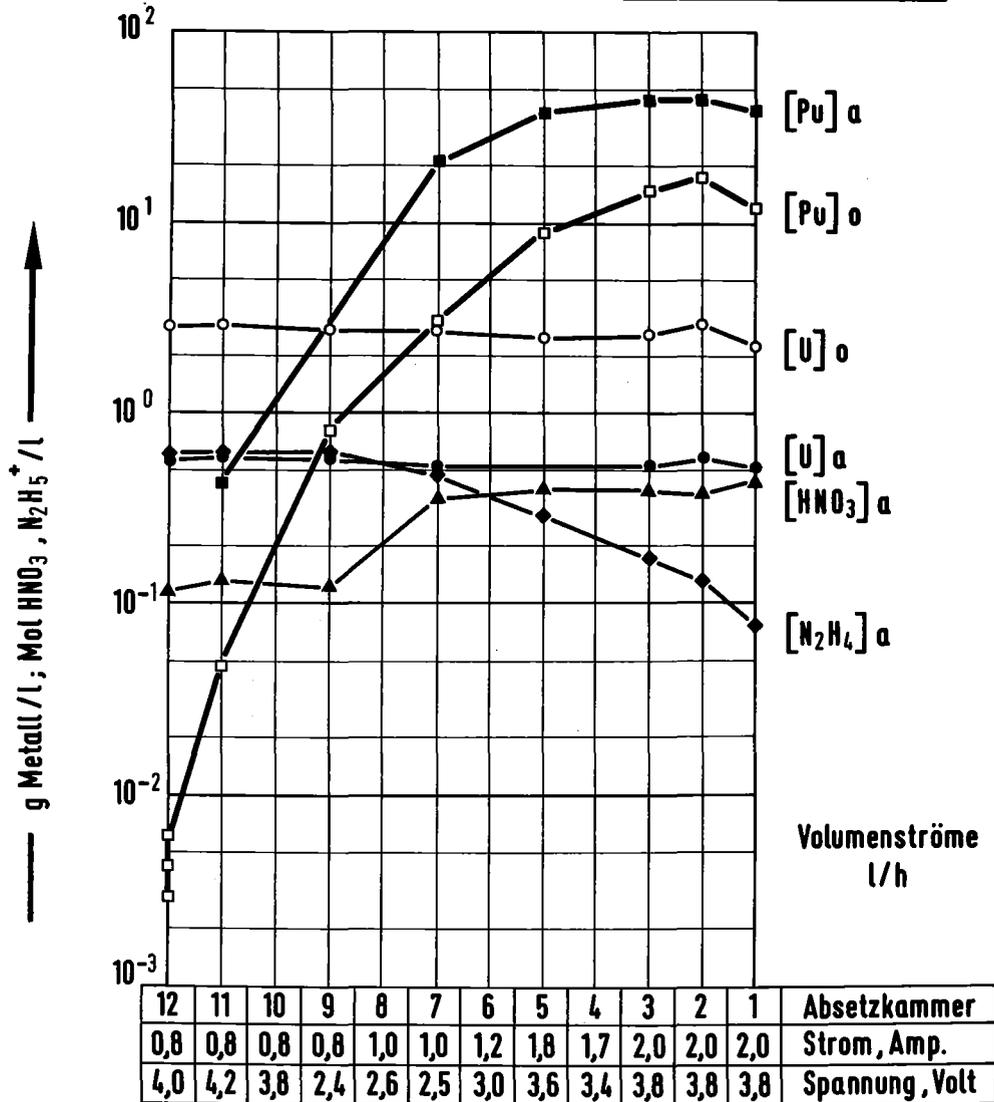


Abb.10 2 B-EMMA Profil, 27.4.78, 3³⁰ Uhr
T=37 (2BP), 34 (2BW) °C

Pu	0,0001	2BWo
U	2,1	
HNO ₃	0,03	
HDBP	—	
		3,4

Pu	15,2	2APo
U	2,1	
HNO ₃	0,18	
		3,4

2BXa	HNO ₃	0,06
1,28	N ₂ H ₅ NO ₃	0,59

2BPα	Pu-III	31,5	Pu-IV	1,85
1,28	U	0,62		
	HNO ₃	0,47		
	N ₂ H ₅ NO ₃	0,127		

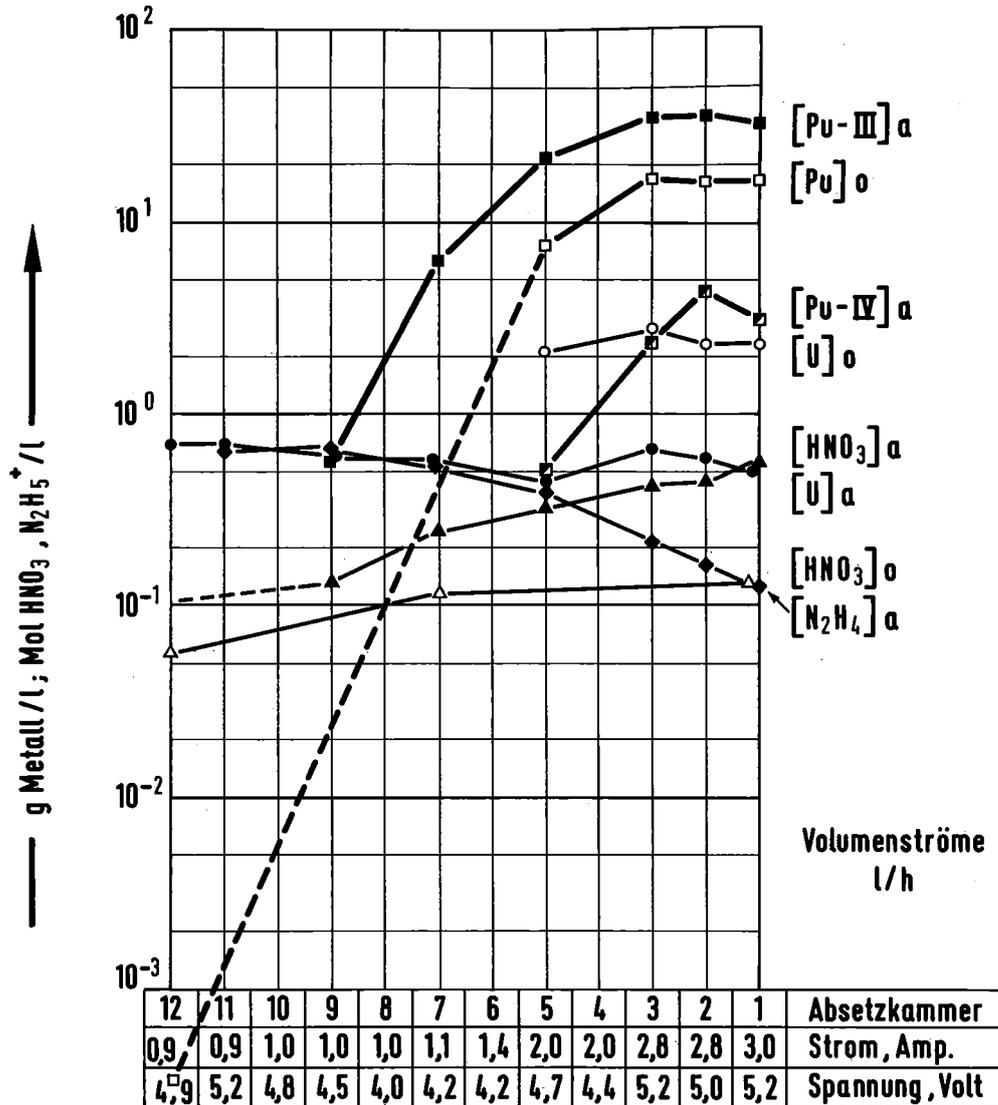


Abb.11 2B-EMMA Profil, 1.5.78, 16⁰⁰ Uhr
 (beginnender Stau im organ. Ablauf)
 T = 42 (2BP), 36 (2BW) °C

Absetzkammer	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
D_{Pu}	0,7	0,5	0,4	0,2	0,15	0,07	0,02	0,02	0,01	0,015	0,01	0,015	0,025	0,04	-	-
% Pu IV	11	11	10	8	7	8	8	6	-	-	-	-	-	-	-	-
D_U	3	-	3,2	3,4	2,5	2,3	2,8	2,7	2,5	2,6	2,1	2,5	2,6	2,5	-	-
H^+ (M/l)	0,47	0,43	0,35	0,27	0,24	0,24	0,22	0,21	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
I (Amp)	0,1	0,12	0,12	0,1	0,05	0,05	0,05	0,05	-	-	-	-	-	0,03	0,03	0,03

$Q_o/Q_a = 1$ $\Sigma I = 0,73$ Amp 2AP: 0,2 l/h, Pu 9,9, U 2,0, TBP 30, ΔN_2H_4 0,008 M/Amph, HDBP 80 mg/l
 MILLI-EMMA V18 Mk $t_{org} \approx 4$ min, Mk $t_{aq} \approx 2$ min 2BP-Pu III = 9
 Ak $t_{org} \approx 6$ min, Ak $t_{aq} \approx 3$ min



Tab.5 Ergebnisse der Elektroreduktion mit dem Mischabsetzer im MILLI-Maßstab (1a)

Absetzkammer	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
D_{Pu}	0,3	0,4	-	0,01	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
% Pu IV	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
D_U	1,8	2,1	3,8	2,0	1,1	0,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
H^+ (M/l)	0,56	0,46	0,32	0,31	0,24	0,23	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
I (Amp)	-	0,03	0,1	0,15	0,15	0,15	0,1	0,1	-	-	-	-	-	0,03	0,03	-

$Q_o/Q_a = 2,5$ $\Sigma I = 0,84$ Amp, 2AP: 0,2 l/h Pu 16; U 3,3, TBP 30, ΔN_2H_4 0,015 M/Amph, HDBP ~100mg/l
 MILLI-EMMA V38 (1a) Mk $t_{org} \approx 4$ min, Mk $t_{aq} \approx 5$ min 2BP-Pu III ≈ 38
 Ak $t_{org} \approx 6$ min, Ak $t_{aq} \approx 7,5$ min



Tab.6 Ergebnisse der Elektroreduktion mit dem Mischabsetzer im MILLI-Maßstab (1a)

Absetzkammer	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
D_{Pu}	0,3	0,1	0,25	-	0,3	-	(0,3)	-	(0,2)	-	(0,1)	(0,1)
%Pu-IV	8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
D_U	5,2	4,4	2,2	-	1,8	-	2,1	-	-	-	2,7	-
H^+ (M/l)	0,46	0,29	0,19	-	-	-	0,1	-	0,09	-	0,09	0,11
I_i (Amp)	3,5	3,0	2,8	2,5	2,4	2	2	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4

$Q_o/Q_a = 1,7$, $\Sigma I = 25,2 \text{ Amp}$, ZAP: 2,3 l/h, Pu 13,1, U 3,2, $H^+ 0,2$, $\Delta N_2H_4 0,014 \text{ M/Amph}$, HDBP 190 mg/l
 2B-EMMA 21. 4. 2^{oo} Uhr Mk $t_{org} = 5 \text{ min}$, Mk $t_{aq} = 20 \text{ min}$ ZBP-Pu III 21,4
 Ak $t_{org} = 11 \text{ min}$, Ak $t_{aq} = 45 \text{ min}$



Tab. 7 Versuchsergebnisse der 2B-EMMA

Absetzkammer	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
D_{Pu}	0,3	0,4	(0,3)	-	(0,2)	-	-	-	(0,2)	-	-	(0,1)
%Pu-IV	6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
D_U	4,9	-	3,9	-	4,7	-	4,0	-	-	-	3,9	3,7
H^+ (M/l)	0,51	0,55	0,17	-	0,17	-	0,09	-	0,09	-	0,09	0,08
I_i (Amp)	2	2	2	1,7	1,8	1,2	1,0	1,0	0,8	0,8	0,8	0,8

$Q_o/Q_a = 2,6$, $\Sigma I = 15,9 \text{ Amp}$, ZAP: 3,5 l/h, Pu 11,1, U 2,25, $H^+ 0,11$, $\Delta N_2H_4 0,025 \text{ M/Amph}$, ZBP-Pu III 28,1
 2B-EMMA 26. 4. 5^{oo} Uhr Mk $t_{org} = 3 \text{ min}$, Mk $t_{aq} = 20 \text{ min}$
 Ak $t_{org} = 7 \text{ min}$, Ak $t_{aq} = 45 \text{ min}$



Tab. 8 Versuchsergebnisse der 2B-EMMA

Absetzkammer	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
D_{Pu}	0,3	0,4	0,3	-	0,2	-	0,15	-	-	-	0,1	0,06
% Pu-IV	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
D_u	5,4	5,1	5,0	-	4,2	-	5,2	-	-	-	4,8	4,9
H^+ (M/l)	0,42	0,37	0,38	-	0,39	-	0,34	-	0,12	-	0,13	0,11
I_i (Amp)	2	2	2	17	1,8	1,2	1,0	1,0	0,8	0,8	0,8	0,8

$Q_o/Q_a = 2,5$, $\Sigma I = 15,9 \text{ Amp}$, ZAP: 3,4 l/h , Pu 17,3; U 3,2; $H^+ 0,13$, $\Delta N_2 H_4$ 0,05 M/Amph , 2BP-PuIII 36,0
 2B-EMMA 27.4. 3³⁰ Uhr Mk $t_{org} \approx 3 \text{ min}$, Mk $t_{aq} \approx 20 \text{ min}$
 Ak $t_{org} \approx 7 \text{ min}$, Ak $t_{aq} \approx 45 \text{ min}$



Tab. 9 Versuchsergebnisse der 2B-EMMA

Absetzkammer	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
D_{Pu}	0,5	0,4	0,4	-	0,3	-	(0,07)	-	(0,06)	-	-	-
% Pu-IV	9	11	6	-	2	-	4	-	-	-	-	-
D_u	4,5	3,9	4,2	-	4,9	-	-	-	-	-	-	-
H^+ (M/l)	0,52	0,43	0,41	-	0,32	-	0,24	-	0,13	-	0,19	0,17
I_i (Amp)	3	2,8	2,8	2,0	2,0	1,4	1,1	1,0	1,0	1,0	0,9	0,9

$Q_o/Q_a = 2,65$, $\Sigma I = 19,9 \text{ Amp}$, ZAP: 3,4 l/h , Pu 15,2; U 2,1; $H^+ 0,18$, $\Delta N_2 H_4$ 0,03 M/Amph , 2BP-PuIII 31,5
 2B-EMMA 1.5. 16⁰⁰ Uhr Mk $t_{org} \approx 3 \text{ min}$, Mk $t_{aq} \approx 20 \text{ min}$
 Ak $t_{org} \approx 7 \text{ min}$, Ak $t_{aq} \approx 45 \text{ min}$



Tab. 10 Versuchsergebnisse der 2B-EMMA

Datum Uhrzeit	Hydrazin- Umsatz M/h	Pu- Durchsatz M/h	spez. Hydrazin- Umsatz MN ₂ H ₄ /MPu	2 BP		2 BPR NH ₄ ⁺ -Gehalt M/l
				NH ₄ ⁺ -Gehalt M/l	NH ₄ ⁺ -Bildung M NH ₄ ⁺ /M Pu	
5.5 , 20 ⁰⁰	-	-	-	0,33	-	0,33
6.5 , 12 ⁰⁰	0,50	0,21	2,4	0,33	2,4	0,38
7.5 , 15 ⁰⁰	0,38	0,12	3,2	0,35	4,4	0,27
7.5 , 20 ⁰⁰	-	-	-	0,062	-	-

*Die zum Zeitpunkt der Probenahme real vorliegenden NH₄⁺-Konzentrationen sollten um etwa 0,05 M/l niedriger sein, weil die Proben erst nach mehreren Tagen analysiert wurden und die Hydrazinkonzentration weiter abgenommen hatte, wie Vergleichsmessungen zeigten.



Tab.11 Ammoniumgehalte in den Produktlösungen der 2 B-EMMA (2BP) und ROXI (2BPR)*

Absetzkammer	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
D _{Pu}	0,7	0,6	0,5	-	0,4	-	0,4	-	0,5	-	-	0,8
% Pu-IV	≤ 100											
D _U	2,1	1,3	1,5	-	1,5	-	1,0	-	1,0	-	1,0	1,3
H ⁺ (M/l)	0,42	0,3	0,24	-	0,25	-	0,28	-	0,24	-	-	0,27
I _i (Amp)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Q_o / Q_a = 1,95 , 2AP: 2,15 l/h , Pu 5,1, U 0,55, TBP 30 , 2BP- Pu 10,2
saure Rückwäsche 8.5. 23⁰⁰Uhr



Tab.12 Versuchsergebnisse der Pu-Rückwäsche mit verdünnter Salpetersäure in der 2 B-EMMA

5.5. und 7.5., 20.00 können die spezifischen Umsätze nicht angegeben werden, weil am 5.5. der 2AP-Strom abgestellt war und am 7.5. bereits auf chemische Rückextraktion umgestellt wurde. Einen weiteren Hinweis auf die Bildung von beträchtlichen Mengen NH_4^+ durch Reduktion von Pu(IV) mit Hydrazin aufgrund der Überkapazität (große Verweilzeiten) der WAK-Mischabsetzer generell, geben Analysen aus dem Pu-Produkt (1BP) des 1B-Mischabsetzers der WAK, in dem die Pu/U-Trennung mit U(IV) durchgeführt wird. Proben vom Mai und Juli 1978 ergaben NH_4^+ -Gehalte von 0,04 bis 0,07 M/l in den 1BP-Lösungen. Daraus berechnet sich ein Molverhältnis von 1,8 bis 5 M NH_4^+ /M Pu.

Die NH_4^+ -Analysen des ROXI-Produktes (1BPR) in der Tab. 11 erlauben keine vollkommen eindeutige Aussage über eine Bildung von NH_4^+ in dieser Zelle. Im Mittel der Analysen ergibt sich jedoch kein Hinweis auf NH_4^+ -Bildung, die unter den Bedingungen auf elektrochemischem Wege auch nicht zu erwarten ist.

Die aus den Konzentrationsprofilen (Abb. 8 bis 11 und Tab. 7 bis 10) für die einzelnen Kammern (Stufen) des Mischabsetzers berechneten Verteilungskoeffizienten für das Pu sind überraschend groß. Sie liegen teilweise über den Werten der Mischabsetzerversuche im MILLI-Maßstab (s. auch Tab. 5 und 6). Das wird besonders bei hohen wäßrigen Pu-Konzentrationen deutlich.

Während des Betriebes wurden zur Bestimmung des Dibutylphosphatgehaltes (HDBP) und zur Kontrolle der Tributylphosphatkonzentration (TBP) regelmäßig Proben des Solvents (2AX, 2BW) entnommen. Der TBP-Gehalt wurde anfänglich mit etwa 30 Vol.-% und am Ende des Betriebes mit ca. 31 Vol.-% bestimmt. Das verwendete Verdünnungsmittel war ein Gemisch aus gesättigtem C_{10} - C_{14} Kohlenwasserstoff mit einem C_{11} + C_{12} -Anteil von 84,6 %. Der Isomerenanteil wurde mit 2,56 % bestimmt.

Der HDBP-Gehalt im organischen Raffinat (2BW) wurde mit maximal 180 mg/l (19.4.) und minimal mit 43 mg/l (24.4.) bestimmt.

Abgesehen von extremen Werten (190 mg/l) - bei Defekten an der Solventwäsche wurde diese anfänglich umfahren - wurden im gewaschenen Solvent (2AX) HDBP-Gehalte zwischen <10 und 29 mg/l gefunden. Damit kann die Funktion der Solventwäsche als zufriedenstellend angesehen werden.

Die im organischen Raffinat (2BW) gefundenen HDBP-Gehalte halten sich im Rahmen der Erwartung (15). Die mittlere Verweilzeit des Solvents in der Mischkammer betrug bis zu 5 min. Das verwendete Plutonium hatte folgende Isotopenzusammensetzung:

Pu-238	0,28 %
-239	66,7 %
-240	26,4 %
-241	4,8 %
-242	1,7 %

Ein direkter Zusammenhang zwischen HDBP-Gehalt und Pu-Restkonzentration im organischen Raffinat (2BW) ist aus dem Betriebsdiagramm nicht zu erkennen. Offenbar waren die Resturangehalte zwischen 0,5 und 5 g/l 2AP (ca. 5 - 40 % des Pu) ausreichend um das an HDBP komplex gebundene Plutonium zu stripfen (1a).

3.2.3 Pu-Rückwäsche mit verdünnter Salpetersäure in der 2B-EMMA

Die Mischabsetzerbatterie (2B-EMMA) wurde in der Zeit vom 8. bis 9.5. mit verdünnter Salpetersäure zur Pu-Rückwäsche bei abgeschaltetem elektrischen Strom betrieben, um das Verhalten des Extraktors beim konventionellen Verfahren zu überprüfen.

Dabei wurden folgende Fließschemabedingungen angestrebt:

organ. Produkt, 2AP:	0,15 M/l HNO ₃
	5 g Pu/l
	0,5 g U/l
Striplösung, 2BX:	0,20 M/l HNO ₃
Flußverhältnis, 2AP/2BX:	2

Die Säurekonzentration im 2BX wurde mit mindestens 0,2 M/l gewählt, um die Pu(IV)-Hydrolyse im Mischabsetzer unter allen Umständen zu vermeiden. Das Flußverhältnis wurde auf maximal 2 angesetzt, um die Pu-Verluste im organischen Raffinat (2BW) möglichst unter 100 mg/l zu halten. Nach den Erfahrungen der WAK mit einem 10-stufigen Mischabsetzer sind diese mit 80 bis 2400 mg/l bei etwa 12 - 16 g Pu/l im Produkt (2BP) zu erwarten (16).

Unter diesen Fließschemabedingungen stiegen die Werte des organischen Raffinates 2BW bis zum 9.5. auf 250 mg Pu/l bei Produktkonzentrationen von etwa 10 g Pu/l 2BP an. Durch Hydrazinreste in der wäßrigen Phase wurden selbst bei Ende des Betriebes noch Pu(III)-Anteile im Pu-Produkt (2BP) von einigen Prozenten gefunden. In der Abb. 12 ist ein Konzentrationsprofil vom 9.5., 23.00 Uhr dargestellt. Tab. 12 zeigt die aus dem Konzentrationsprofil berechneten Verteilungskoeffizienten für Pu und U in den einzelnen Kammern der Batterie. Für die 12-stufige Batterie errechnet sich ein Pu-Dekontaminationsfaktor von 20 bis 200. Der Wert von 200 dürfte durch die anfänglich noch vorhandenen Hydrazinkonzentration von $>0,01$ M/l verfälscht sein.

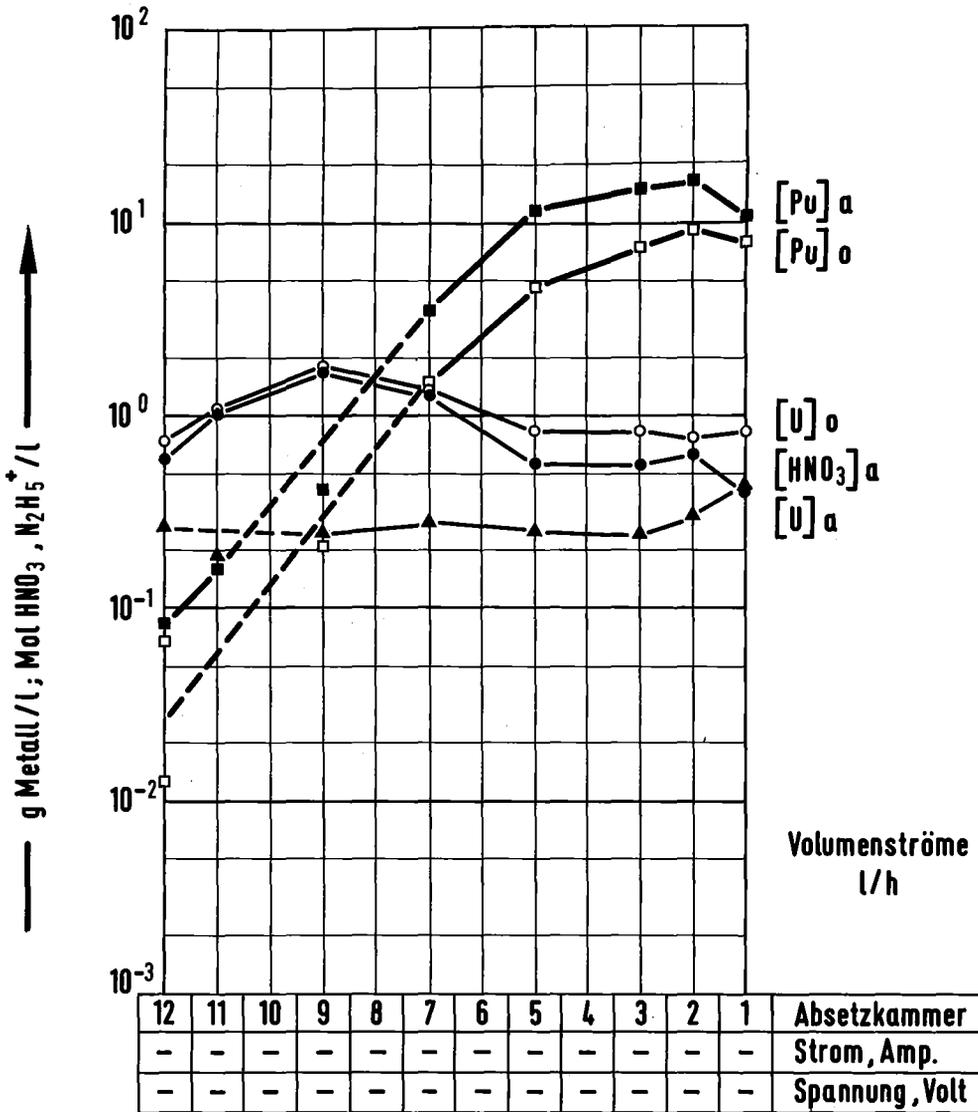
Einen Versuch zur mathematischen Simulation der Rückextraktion zeigen die Abb. 13a bis 13c. Es wurde mit zwei Modellen gerechnet. Das Modell 1 (17) - Quadrate für die organische und Pfeile für die wäßrige Konzentration - basiert auf einem halbempirischen Ansatz, während des Modell 2 (18) - durchgezogene Linie für die organische und gestrichelt für die wäßrige Konzentration - rein empirisch aufgebaut ist. Das Flußverhältnis wurde bei den Rechnungen mit $o/a = 1,67$ und die Säurekon-

Pu	0,025 ÷ 0,25	2BW _o
U	< 0,5	
HNO ₃	≈ 0,03	
HDBP	—	
		2,15

Pu	5,1	2AP _o
U	0,55	
HNO ₃	0,15	
		2,15

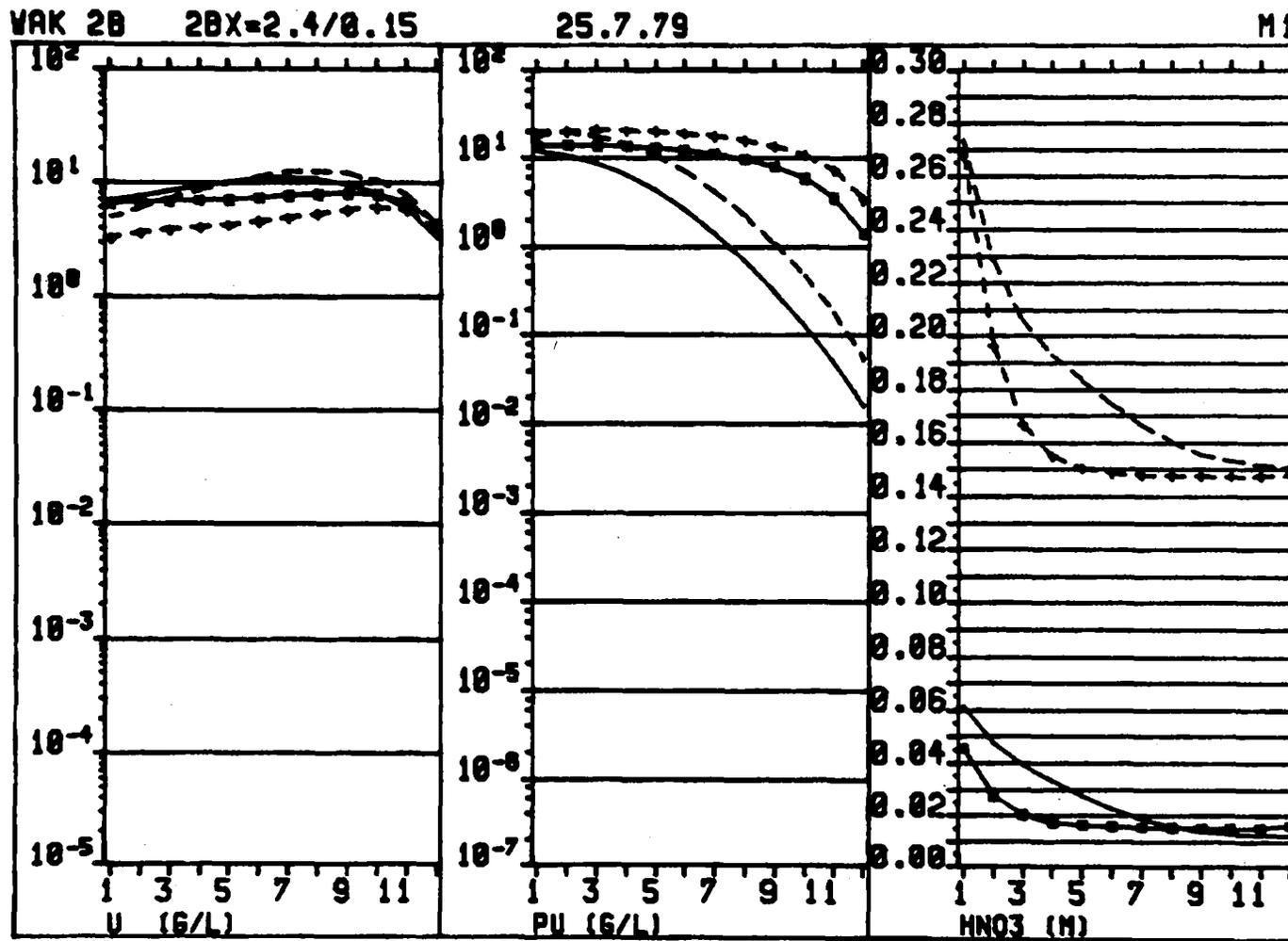
2BX _a	HNO ₃	0,27
1,1	N ₂ H ₅ NO ₃	< 0,01

2BP _a	Pu	10,2
1,1	U	0,29
	HNO ₃	0,42
	N ₂ H ₅ NO ₃	< 0,004



KfK THCH

Abb.12 2B-EMMA Profil, 8.5.78, 23⁰⁰ Uhr (ohne Strom)
 T = 31 (2BP), 31 (2BW) °C



$$\%a = 1,67$$

$$[HNO_3]-2AP = 0,1 \text{ M/l}$$

$$[HNO_3]-2BX = 0,15 \text{ M/l}$$

$$Pu/U = 2 ; T = 35^\circ C$$

org. Phase aq. Phase

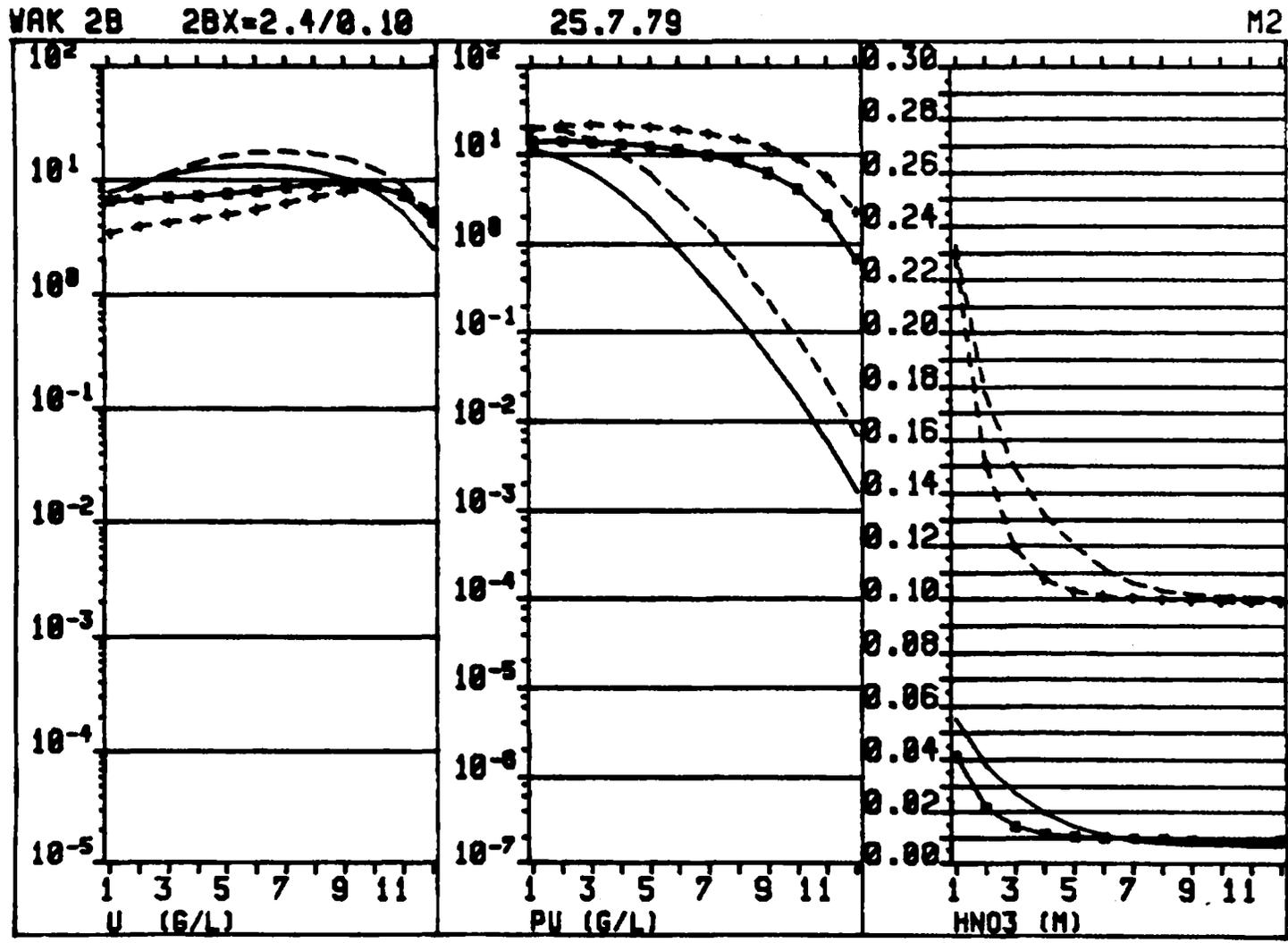
Modell 1

org. Phase aq. Phase

Modell 2

KfK

Abb. 13a Mathematische Simulation der sauren Pu - Rückwäsche in der 2B-EMMA (17,18)



$$\frac{0}{a} = 1,67$$

$$[HNO_3]-2AP = 0,1 M/l$$

$$[HNO_3]-2BX = 0,10 M/l$$

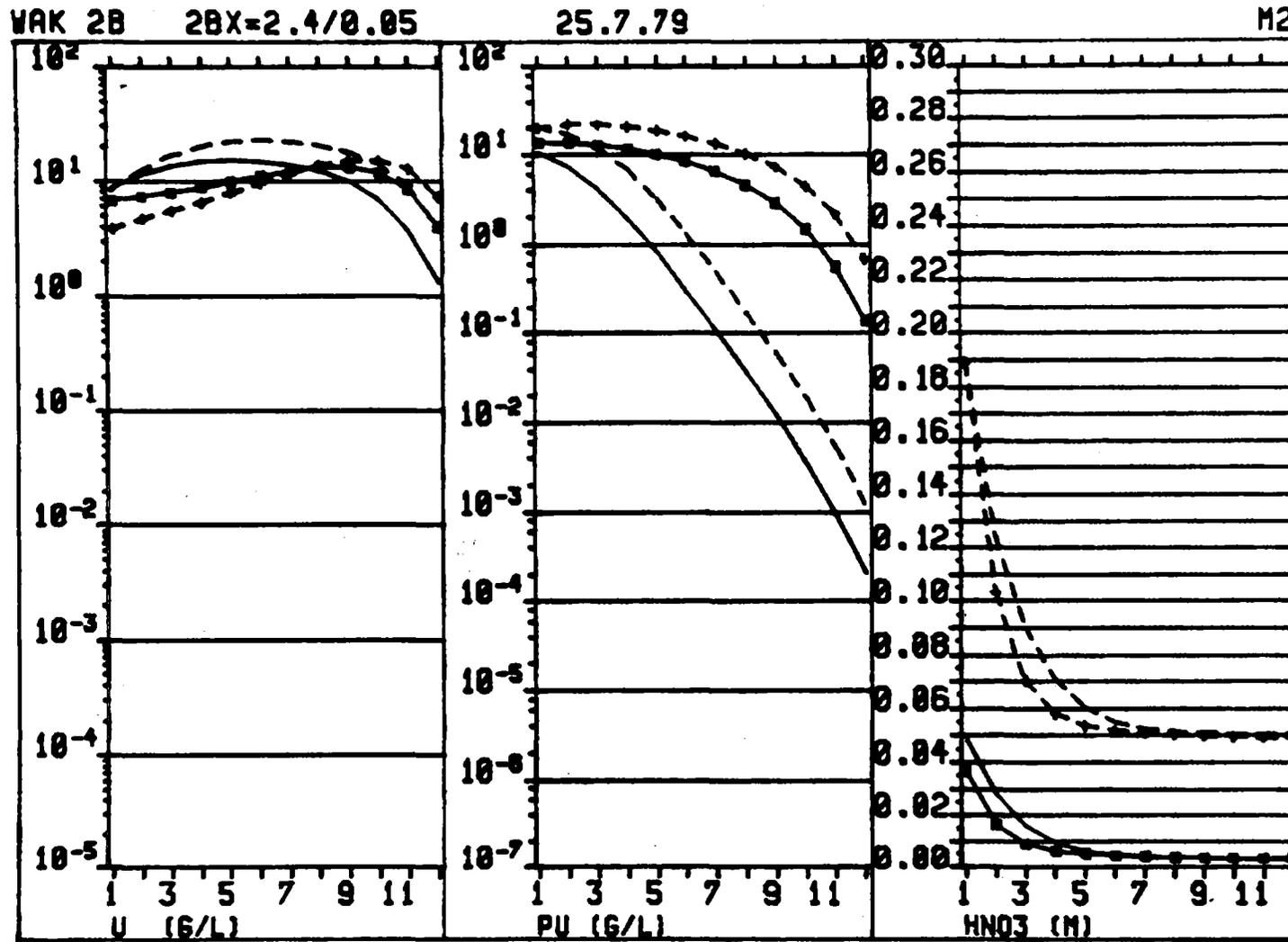
$$Pu/U = 2 ; T = 35^\circ C$$

org.Phase aq.Phase

org.Phase aq.Phase



Abb. 13 b Mathematische Simulation der sauren Pu- Rückwäsche in der 2B-EMMA (17,18)



$$D/a = 1,67$$

$$[HNO_3]-2AP = 0,1M/l$$

$$[HNO_3]-2BX = 0,05M/l$$

$$Pu/U = 2, T = 35^\circ C$$

Model 1

Model 2



Abb. 13 c Mathematische Simulation der sauren Pu- Rückwäsche in der 2B-EMMA (17,18)

zentration im 2AP mit 0,1 M/l angenommen. Nach dem Modell 1 müßte schon bei einer HNO_3 -Konzentration von 0,15 M/l im 1BX eine Pu-Konzentration von >1 g/l im organischen Raffinat (1BW) erwartet werden (Abb. 13a). Erst bei Senkung der 1BX-Konzentration auf 0,05 M/l HNO_3 wird im 1BW eine Pu-Restkonzentration von ca. 100 mg/l erreicht (Abb. 13c). Das Modell 2 beschreibt das Experiment offenbar besser. Mit einer HNO_3 -Konzentration im 1BX von 0,15 M/l werden Pu-Restkonzentrationen von 15 mg/l im 2BW berechnet (Abb. 13a). Für die im Experiment angewendete HNO_3 -Konzentration von 0,27 M/l und ein Flußverhältnis von 1,95 können nach der Tendenz aus den Abbildungen Pu-Restkonzentrationen von >100 mg/l im 2BW erwartet werden. Die U-Verteilung wird von beiden Modellen gut beschrieben. Allerdings wurde die U-Konzentration bei den Berechnungen fünfmal höher angenommen als im Experiment.

3.2.4 Elektrooxidationszelle, ROXI

Das die 2B-EMMA verlassende Pu-Produkt (2BP) wurde durch Dosierung von konz. Salpetersäure in die nicht betriebene chemische Oxidationseinrichtung, OXI (s. Abb. 2) in der Salpetersäurekonzentration erhöht, um die Leitfähigkeit des Elektrolyten zu verbessern. Als Sollwert wurde die für die Extraktion angestrebte Speiselösungskonzentration von 0,7 M HNO_3 /l vorgegeben. Abhängig von der Salpetersäurekonzentration im Pu-Produkt (2BP) wurden stündlich etwa 0,02 - 0,06 l konz. HNO_3 aus dem Behälter 27 dosiert. Nach der OXI trat die angesäuerte Produktlösung der 2B-EMMA in die Elektrooxidationszelle ROXI ein. Die Abb. 7 zeigt das Betriebsdiagramm der ROXI.

Der Hydrazinteil der Zelle wurde über die gesamte Betriebszeit mit 25 A betrieben. Das entspricht formal einer Anodenstromdichte von 17 mA/cm^2 und einer Kathodenstromdichte von 128 mA/cm^2 . Im oberen Teil der Abb. 7 ist der jeweils aufgebene Gesamtstrom und die im Auslauf der ROXI (2BPR) gemessene Salpetersäurekonzentration aufgetragen. Im unteren Teil sind neben den Oxidationsstufen des Plutoniums in der 2B-EMMA -

Produktlösung die Pu(IV)- und Pu(VI)-Konzentration im Auslauf der Elektrooxidationszelle eingezeichnet^{x)}.

3.2.4.1 Spannungsabfall und Betriebstemperatur

Der Volumendurchsatz der Zelle wurde über die gesamte Betriebszeit zwischen 1,2 und maximal 1,7 l/h variiert. Die Säurekonzentration im 2BPR-Auslauf lag dabei zwischen minimal 0,32 und maximal etwa 1,0 M/l. Abhängig von Säurekonzentration, Metallkonzentration und Temperatur wurden im Hydrazinteil Spannungsabfälle zwischen 3,0 und 3,4 V (25 A) gemessen. Für den Pu-Teil der ROXI lagen die Spannungsabfälle wegen der geringeren Stromdichten nur zwischen 1,7 und 2,4 V. Die formalen Stromdichten des Pu-Teiles wurden zwischen 1,6 und 3,2 mA/cm² für die Anode und 12 und 24 mA/cm² für die Kathode variiert (s. Abb. 7). Die sich unter diesen Bedingungen einstellenden Auslauftemperaturen (2BPR) lagen zwischen 45 und 58°C^{xx)}. Die ROXI ist mit einem Temperatur-Schwellenschalter ausgerüstet, der bei etwa 60°C die Stromzufuhr abschaltet. Bei Stauungen im Zulauf wurde diese Temperatur einige Male während der gesamten Betriebszeit überschritten und damit die Stromzufuhr kurzzeitig abgeschaltet. Abgesehen von diesen Unterbrechungen war die Elektrooxidationszelle zu hundert Prozent verfügbar.

x) Die spektralphotometrisch bestimmten Konzentrationen der Oxidationsstufen sind nicht temperaturkorrigiert und weichen auch deshalb von den Gesamtplutoniumkonzentrationen (mit RFA bestimmt) in Abb. 5 ab.

xx) Die Hauptwärmequelle stellten die Zuleitungen dar, weil die Querschnitte des Tantals zu gering ausgelegt waren.

3.2.4.2. Strombedarf

Die Stromversorgung ist für einen Gesamtstrom von max. 90 A ausgelegt. Dieser Strom wurde unter den Prozeßbedingungen nicht benötigt. Die anfänglich angewendeten 65 A Gesamtstrom konnten im Laufe der Betriebszeit auf 45 A gesenkt werden, ohne daß eine unvollständige Oxidation des Plutoniums festgestellt werden konnte. Einen sicheren Hinweis auf die vollständige Zerstörung des Hydrazins (Nachweisgrenze $8,5 \cdot 10^{-3}$ M/l) stellt die Anwesenheit von Pu(VI) in der Produktlösung dar, weil Pu(VI) in Anwesenheit von Hydrazin nicht stabil ist.

Für die Betriebsphasen am 20.4., 23.4. und 29.4. (s. Abb. 7) errechnet sich der gemittelte spezifische Strombedarf mit 252, 168 bzw. 145 Ah/M N_2H_4 . Das entspricht Stromausbeuten für Hydrazin von 43, 64 bzw. 74 %. Dabei wurde auch das Plutonium komplett oxidiert. Ab. 6.5. wurde mit 45 A Gesamtstrom das Stromangebot unter dem theoretisch erforderlichen Wert für Hydrazin gehalten (89 Ah/M N_2H_4 /120 % Stromausbeute). Auch unter diesen Bedingungen wurde das Pu komplett oxidiert (Pu(III) unter Nachweisgrenze) und die Hydrazinkonzentration in den 2BPR-Proben lag unter der Nachweisgrenze. Das Ergebnis ist nicht allzu überraschend, weil bei Laborexperimenten mit den Trogzellen (10,1) ähnliche Effekte gefunden wurden.

3.2.4.3. Pu(VI)-Bildung

Bei der aus technischen Gründen im Kreislaufbetrieb gewählten niedrigen Säurekonzentration im Elektrolyten (0,32 - 1 M HNO_3 /l) kam es erwartungsgemäß (5) zur Bildung von beträchtlichen Mengen Pu(VI). Die Pu(VI)-Konzentration ist in der Abb. 1 mit Kreuzsymbolen eingetragen. Die Abhängigkeit von der Säurekonzentration ist aus dem Betriebsdiagramm deutlich erkennbar. Bei einer Säurekonzentration von 0,3 - 0,4 M/l im 2BPR am 6.5. wurden die größten Pu(VI)-Anteile mit 5 - 9 g/l gebildet, während schon bei Säurekonzentrationen zwischen 0,7 und 0,8 M/l die Pu(VI)-Konzentration nur noch ca. 1 g/l betragen (Abb. 7, 30.4.).

3.2.5 Konzentrierung des Plutoniumproduktes

Am 10.5. wurde die Hauptmenge des Plutoniums in den Verdampfern (V1 + V2) konzentriert (siehe Abb. 2). Insgesamt wurde mit Konzentratresten (2AW-Konzentrat) und Spülsäuren etwa 100 l Pu-Lösung eingedampft. Vor den Verdampfern wurden die verdünnten Lösungen mit Kerosin in dem einstufigen Kerosinwäscher gewaschen, um die TBP-Reste zu entfernen. Es wurde auf ein Volumen von etwa 8 l eingeengt. Die maximale Pu-Konzentration während des Verdampfens lag über 200 g/l. Am Ende der Einengung kam es in den Verdampfern zur Ausfällung einer kristallisierten, grünen Substanz an den Produktablaßventilen. Die Gesamtmenge der Ausfällung betrug etwa 20 - 50 g. Proben des ausgefällten Materials zeigten folgendes Löslichkeitsverhalten:

Lösungsmittel	Löslichkeit	Farbe der Lösung
H ₂ O	mäßig	graubraun, trüb
1 M HNO ₃	gut	braun
konz. HNO ₃	gut	grün
konz. HCl	gut	orange
konz. H ₂ SO ₄	gut	rosa, Rückstand
konz. NaOH	Ausfällung, alkal. Gas	grüner Niederschlag
30 % TBP, C ₂ H ₅ OH	gut	grün

Beim Lösen trat in allen Fällen leichte Gasbildung auf. Die ursprüngliche Vermutung, daß es sich um Pu-Phosphate (PO₄³⁻, MBP, DBP) handeln könnte, hatte sich damit nicht bestätigt, weil die Löslichkeit der diversen Pu-Phosphate in Salpetersäure sehr gering ist (2 bis 200 mg/l, Gmelin-Handbuch Transurane). Auch der qualitative Nachweis auf Phosphat in der Substanz war negativ. Vielmehr scheint es sich um ein Plutonium-Ammonium-nitratsalz zu handeln. Die quantitative Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

Pu 35,0 G%, NH₄⁺ 5,5 G%

Für Ammoniumhexanitratoplutonat(IV) beträgt der Pu-Gehalt 37 G% und der NH_4^+ -Gehalt 5,5 G%. Die Löslichkeit der Pu-Ammoniumsalze wird in der Literatur als gut bezeichnet, eine quantitative Angabe konnte nicht gefunden werden. Eine Bildung von $(\text{NH}_4)_2 [\text{Pu}(\text{NO}_3)_6]$ in der Verdampfer-Produktlösung ist durchaus denkbar, wenn die in der Tab. 11 dargestellten NH_4^+ -Konzentrationen zugrundegelegt werden. Es muß hier jedoch darauf hingewiesen werden, daß die Bildung von Ammonium durch Reduktion von Pu(IV) mit N_2H_4 eine Funktion der Verweilzeit im Extraktor ist. Die extremen großen Verweilzeiten in der 2B-EMMA haben die Ammoniumbildung begünstigt. Im Elektroreduktionsmischabsetzer im MILLI-Maßstab war der Hydrazinumsatz und damit die NH_4^{4+} -Bildung bei 5- bis 10-fach geringerer Verweilzeit wesentlich niedriger (s. Abschn. 3.2.2.2).

3.2.6 Korrosionsbefunde

Die Korrosionsraten für Titankathoden und Platinanoden sind abhängig von Stromdichte, Salpetersäurekonzentration und Temperatur (1). Außerdem beeinflußt offenbar die Schwermetall- (Uran und Plutonium) und Hydrazinkonzentration den Abtrag. Die Korrosionsrate für Platin steigt deutlich mit der Temperatur und fällt steil bei steigender Salpetersäurekonzentration ab. Der Einfluß der Stromdichte ist insbesondere bei niederen Werten ausgeprägt. Weniger gut bekannt ist das Verhalten von Titankathoden. Offenbar sinkt jedoch der Abtrag bei Zulegierung von Palladium (0,2 %) ab (1,1a).

Die beim Urantest der 2B-EMMA über die Titan- und Platiningehalte in der Produktlösung (2BP) berechneten Abtragsraten lagen bei $<0,02$ mm/a und konnten wegen der Nachweisgrenze des verwendeten Analysenverfahrens nicht genauer bestimmt werden (4). Während des Pu-Betriebes wurden aus den Produktlösungen der 2B-EMMA und ROXI Proben gezogen und emissionsspektroskopisch auf Ti, Pt, Fe, Cr und Ni untersucht. Die Ergebnisse sind in der Tab. 13 dargestellt. Die berechneten Korrosionsraten für Titan stimmen gut mit früheren Abtragsmessungen überein (1).

Stromdichten: 2B-EMMA < 5mA/cm² kathodisch und ~ 15mA/cm² anodisch bei angenommener Korrosionsfläche von
 6000cm² kathodisch und 1400cm² anodisch
 ROXI ≈ 125mA/cm² kathodisch und ≈ 15mA/cm² anodisch

Probe	Titan		Platin	
	mg / l	abgeschätzte Korrosionsrate mm / a	mg / l	abgeschätzte Korrosionsrate mm / a
2 BP 5.5. 20 ⁰⁰ 2 BPR 5.5. 20 ⁰⁰	1,2 1,5	0,006	0,4 0,5	0,002
2 BP 6.5. 12 ⁰⁰ 2 BPR 6.5. 12 ⁰⁰	1,1 1,2	0,005	1,1 1,2	0,004
2 BP 7.5. 15 ⁰⁰ 2 BPR 7.5. 15 ⁰⁰	1,8 0,6	0,009	0,2 0,2	0,0009
2 BP 7.5. 20 ⁰⁰	0,5	0,002	0,2	0,0009



Tab.13 Ti-und Pt - konzentrationen in den Produktlösungen 2BP u. 2BPR und daraus abgeschätzte Korrosionsraten

Kathode	T °C	Mittlere max- Stromdichte mA /cm ² 0,1MPu (IV)	Stoffübergangszahl β cm/min
Titan	1)	22 ± 1	0,021 ± 0,01
		35 ± 0,5	0,029 ± 0,01
	2)	22 ± 1	0,13 ± 0,02
		35 ± 0,5	0,25 ± 0,04
Platin	1)	25 ± 1	0,021 ± 0,006
		35 ± 0,8	0,026 ± 0,01
	2)	25 ± 12	0,17 ± 0,03
		35 ± 0,8	0,23 ± 0,05

1) ohne, 2) mit Magnetrührer, geringe Drehzahl



Tab.14 Grenzstromdichten und Stoffübergangszahlen für Pu (IV) - HNO₃ - Lösungen

Der Abtrag in der ROXI-Zelle ist, wie die Messungen zeigen, gering. Das gilt auch für den Pt-Abtrag. Auch dieser ist in Übereinstimmung mit den erwarteten Werten für die 2BP-Proben. Es muß jedoch berücksichtigt werden, daß ein Teil des Platins kathodisch abgeschieden wird und deshalb die abgeschätzten niedriger als die realen Raten sein sollten.

Die gemessenen Konzentrationen an Fe, Cr und Ni in den 2BP- und 2BPR-Proben lagen bei durchschnittlich 1, 0,4 bzw. <0,4 mg/l.

4. ERGEBNISSE DER LABOREXPERIMENTE (10,19)

Zur Aufklärung der komplexen Vorgänge bei der Reduktion (2B-EMMA) und Oxidation (ROXI) wurden elektrokinetische und chemisch kinetische Modellversuche in Laborzellen durchgeführt.

4.1 Experimentelles zur Reduktion mit Hydrazin und zur Elektroreduktion (19)

Es wurde ein thermostatisierbarer Glasbecher verwendet. Das Reaktionsvolumen betrug bei allen Versuchen etwa 100 ml und wurde mit einem Magnetrührer langsam gerührt. Bei gleichzeitiger Elektrolyse wurde ein Ti-Ringblech als Kathode und eine Pt-Blechanode verwendet. Die Anode war in einem fast bis zum Boden des Glasbeckers reichenden Glasrohr untergebracht.

4.1.1 Pu(IV)-Reduktion mit Hydrazin

In der ersten Serie der Versuche wurde ohne Strom und in Abwesenheit der Elektroden die chemische Reduktion von Pu(IV) mit Hydrazin als Funktion der Temperatur untersucht. Die Ergebnisse einiger typischer Versuche sind in Abb. 14 dargestellt. Das Verhältnis $N_2H_4/Pu(IV)$ zur Zeit $t = 0$ war bei den hier dargestellten Versuchen konstant und betrug etwa zwei. Der Abfall der Pu(IV)-Konzentration verläuft in der halblogarithmischen Darstellung annähernd linear und ist stark temperaturabhängig.

Eine weitere Versuchsserie wurde mit eingebauten, vorher bereits elektrolytisch benutzten Elektroden bei offenem Stromkreis durchgeführt. Typische Ergebnisse sind in der Abb. 15 dargestellt. Es zeigte sich eine erhebliche Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber den in Abb. 14 dargestellten Versuchen. Als Grund für die Steigerung erwies sich die Anwesenheit der benutzten Ti-Ringblechkathode, die eine Größe

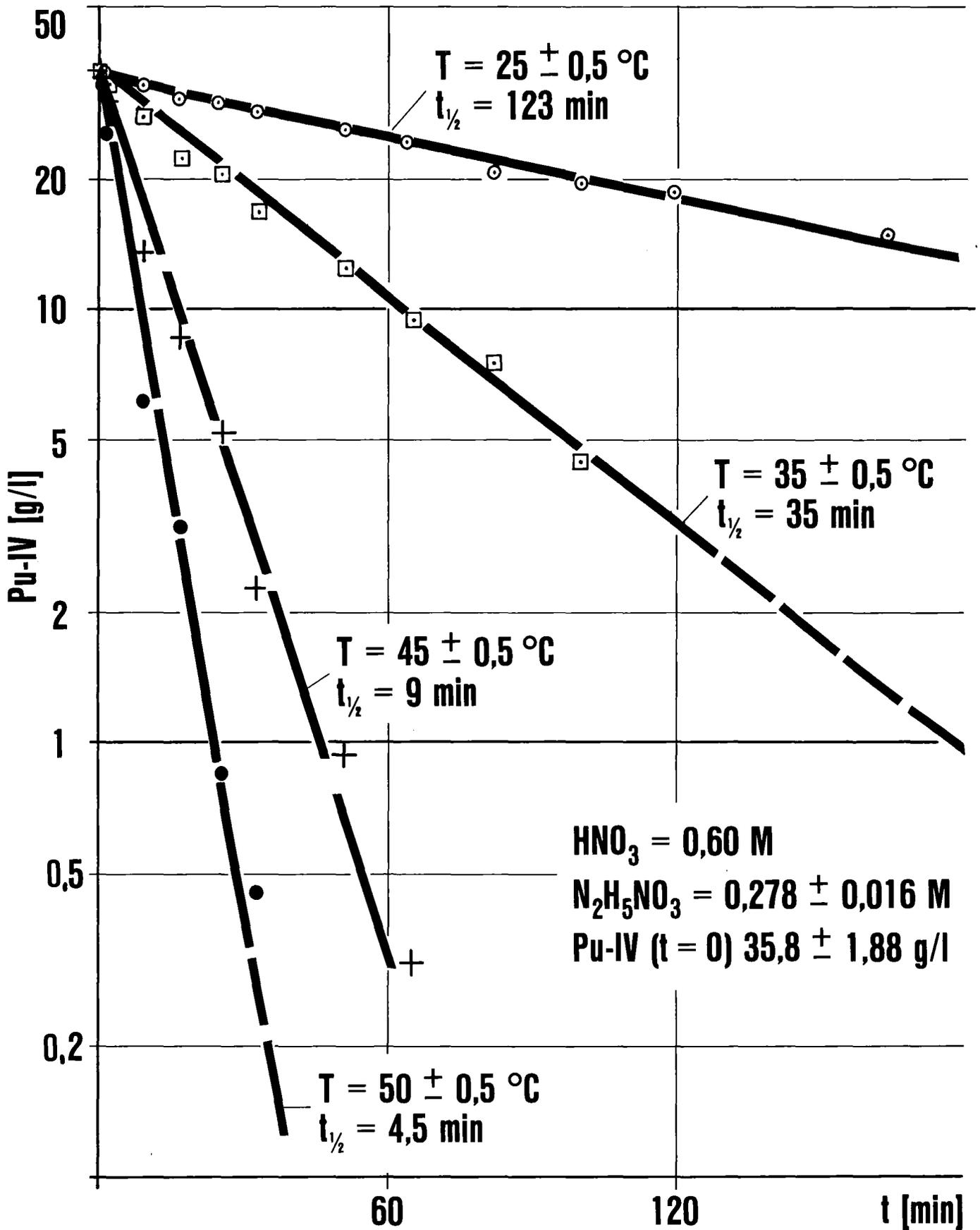


Abb. 14

Pu-IV Reduktion mit N_2H_4 ohne Katalysator

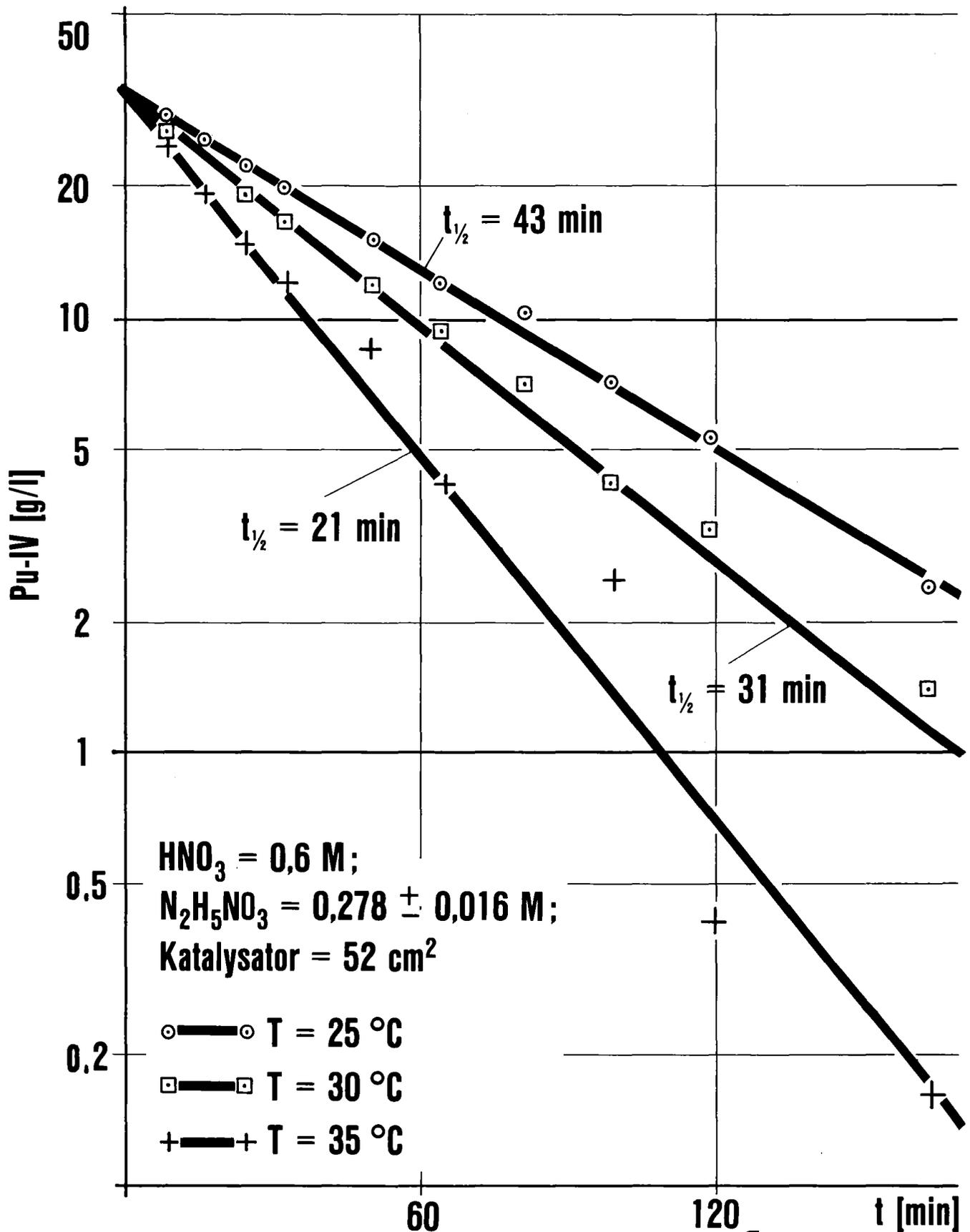


Abb. 15

Pu-IV Reduktion mit Hydrazin und Katalysator

von 52 cm^2 hatte. Eine weitere Steigerung der Reaktionsrate konnte durch zusätzliche Katalysatoroberfläche (benutzte Ti-Kathoden) erzielt werden, wie die Abb. 16 zeigt. Bei Verwendung von vorher nicht als Kathode benutztem Ti-Blech konnte keine Steigerung der Reaktionsrate festgestellt werden. Auch Platinblech zeigte dagegen einen gering beschleunigenden Effekt.

Der spezifische Hydrazinverbrauch ($M \text{ N}_2\text{H}_4 / M \text{ Pu(IV)}$) ist temperaturabhängig. Für die Experimente in der Abb. 14 wurden folgende Ergebnisse gefunden:

$t = 0$ $\frac{M \text{ N}_2\text{H}_4}{M \text{ Pu(IV)}}$	T °C	$\frac{\text{N}_2\text{H}_4, M}{\text{Pu(IV)}, M}$
1,76	25	0,84
1,95	35	0,75
1,76	45	0,43
1,71	50	0,43

Außerdem wird der Hydrazinverbrauch mit dem Angebot an Katalysatoroberfläche offenbar drastisch abgesenkt, wie die folgenden Ergebnisse zeigen (s. auch Abb. 15 und 16).

$t = 0$ $\frac{M \text{ N}_2\text{H}_4}{M \text{ Pu(IV)}}$	T °C	Katalysator- oberfläche (cm^2)	$\frac{\text{N}_2\text{H}_4, M}{\text{Pu(IV)}, M}$
2,09	25	52	0,57
2,02	30	"	0,35
2,17	35	"	0,43
1,62	25	117	0,10 ^x
1,83	25	182	0,07 ^x

x Die spezifischen Hydrazinumsätze unter $0,25 M \text{ N}_2\text{H}_5 / M \text{ Pu}$ sind nicht erklärbar; sie könnten aus Analysenungenauigkeiten resultieren (s. Abschn. 5.1).

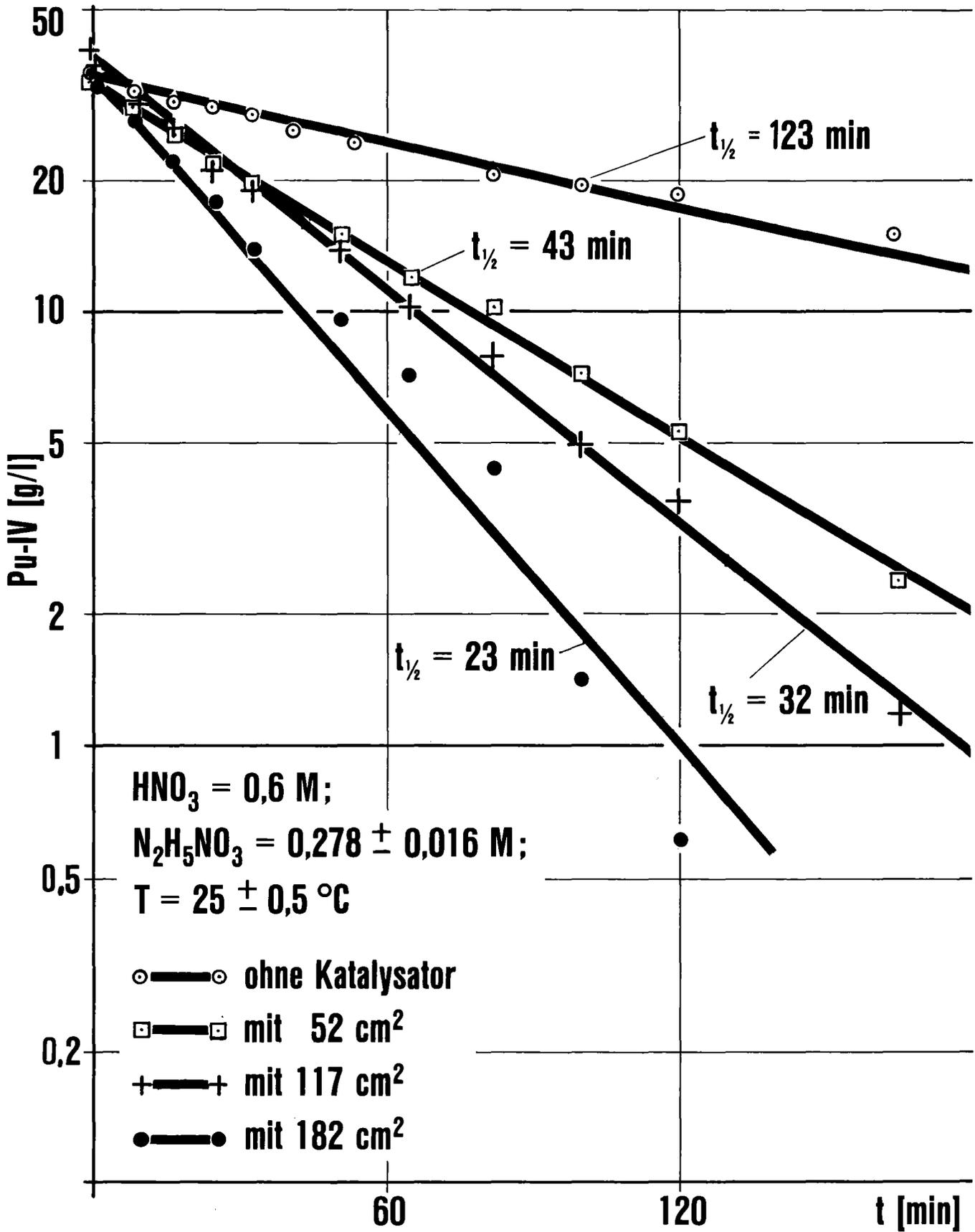


Abb. 16

Pu-IV Reduktion mit N_2H_4 und Katalysator

Die spezifische Bildung von Ammonium bei etwa 35°C und $M \text{N}_2\text{H}_4 / M \text{Pu(IV)} = 1,8$ ($t = 0$) wurde im Mittel zu $0,52 M \text{NH}_4^+ / M \text{Pu(IV)}$ für 52 cm^2 Katalysatoroberfläche bestimmt. Der spezifische Hydrazinverbrauch und die Ammoniumbildungsrate ist auch vom Verhältnis $M \text{N}_2\text{H}_4 / M \text{Pu(IV)}$ zur Zeit $t = 0$ abhängig. Bei Werten unter 1 sinkt der spezifische Hydrazinverbrauch und die NH_4^+ -Bildung deutlich ab (s. auch Abb. 17, stromloses Experiment).

4.1.2 Elektroreduktion und katalysierte chemische Reduktion

Durch Anwendung von Strom wird die Stoffumsatzrate erwartungsgemäß weiter gesteigert. Besonders deutlich zeigten das die in der Abb. 17 dargestellten Ergebnisse. Allerdings wurde bei den Versuchen mit einer geringeren Hydrazinstartkonzentration von nur $0,06 - 0,084 \text{ M/l}$ gearbeitet. Die sich formal aus dem Abfall der Pu(IV) -Konzentration während der ersten 10 min ergebende Halbwertszeit wird bei Anwendung von Strom von 49 bei 0 mA/cm^2 auf 45 bei 1 mA/cm^2 und weiter auf 9 min bei 10 mA/cm^2 gesenkt. Der Anstieg der Pu(IV) -Konzentration nach etwa 60 min Reaktionszeit bei Anwendung von 10 mA/cm^2 kann durch Rückreaktion (Pu(III) -Oxidation) an der Anode erklärt werden. Durch die Gasentwicklung im Anodenrohr entsteht eine Pumpwirkung durch die der Elektrolyt gefördert werden könnte. Bei Anwendung eines Diaphragmas konnte in keinem Fall ein solcher Anstieg der Pu(IV) -Konzentration gefunden werden (s. Abb. 18), während unter gleichen Versuchsbedingungen (30 mA/cm^2 , $[\text{N}_2\text{H}_4]_{t=0} = 0,28 \text{ M/l}$) in der Zelle mit Anodenrohr ein ähnlicher Anstieg wie bei dem Experiment in Abb. 17 gefunden wurde.

Der spezifische Hydrazinverbrauch wird bei Anwendung von Strom erhöht. Für 10 mA/cm^2 wurde ein Wert von etwa eins für $M \text{N}_2\text{H}_4 / M \text{Pu(IV)}$ und für 30 mA/cm^2 ein Wert von > 1 bei 35°C und 52 cm^2 Ti-Kathode bestimmt. Die spezifische NH_4^+ -Bildung sinkt im Vergleich zu den stromlosen Versuchen ab. Für 30 mA/cm^2 wurden etwa $0,2 M \text{NH}_4^+ / M \text{Pu(IV)}$ gemessen.

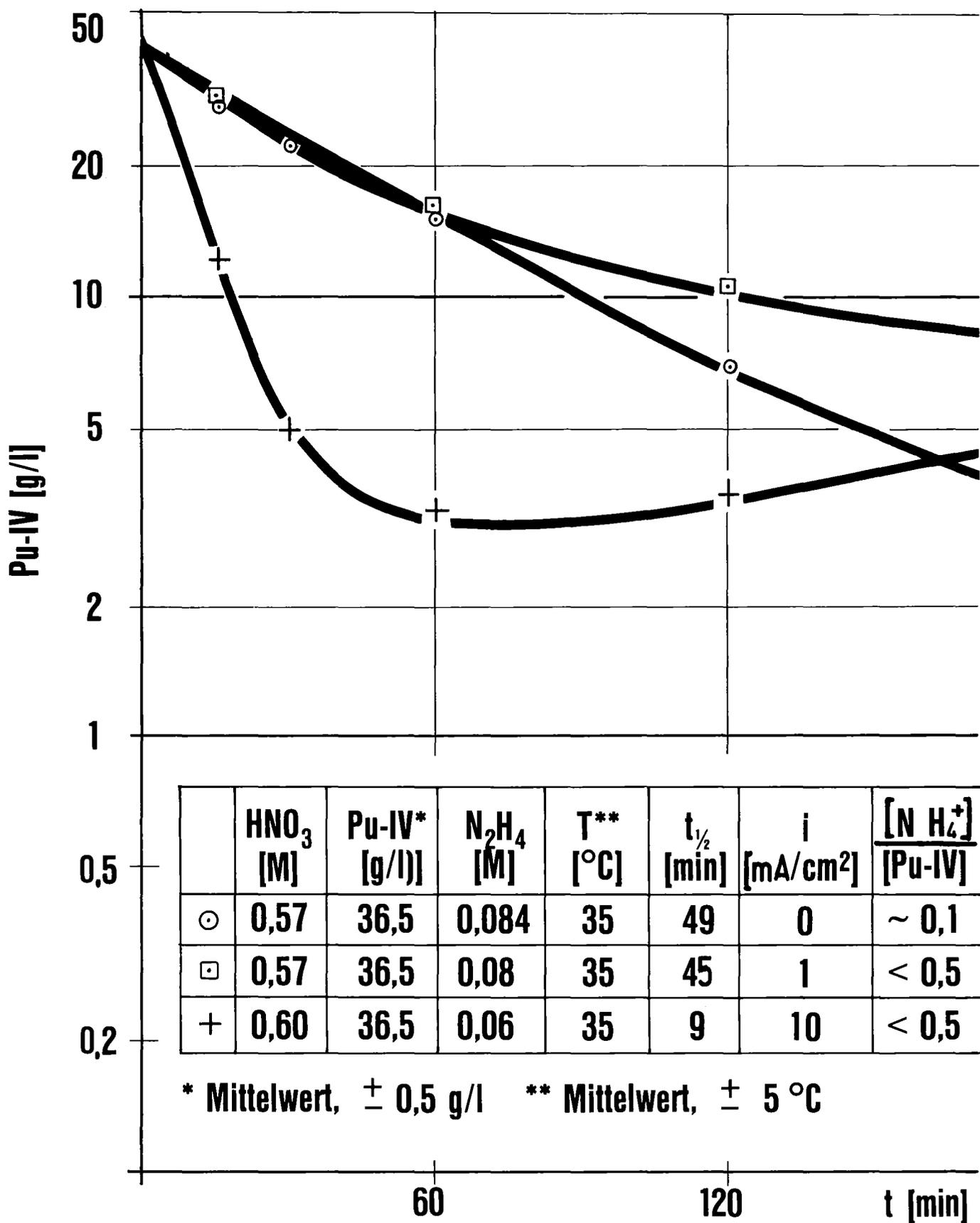


Abb. 17

Einfluß der Stromdichte auf die Reduktionsgeschwindigkeit

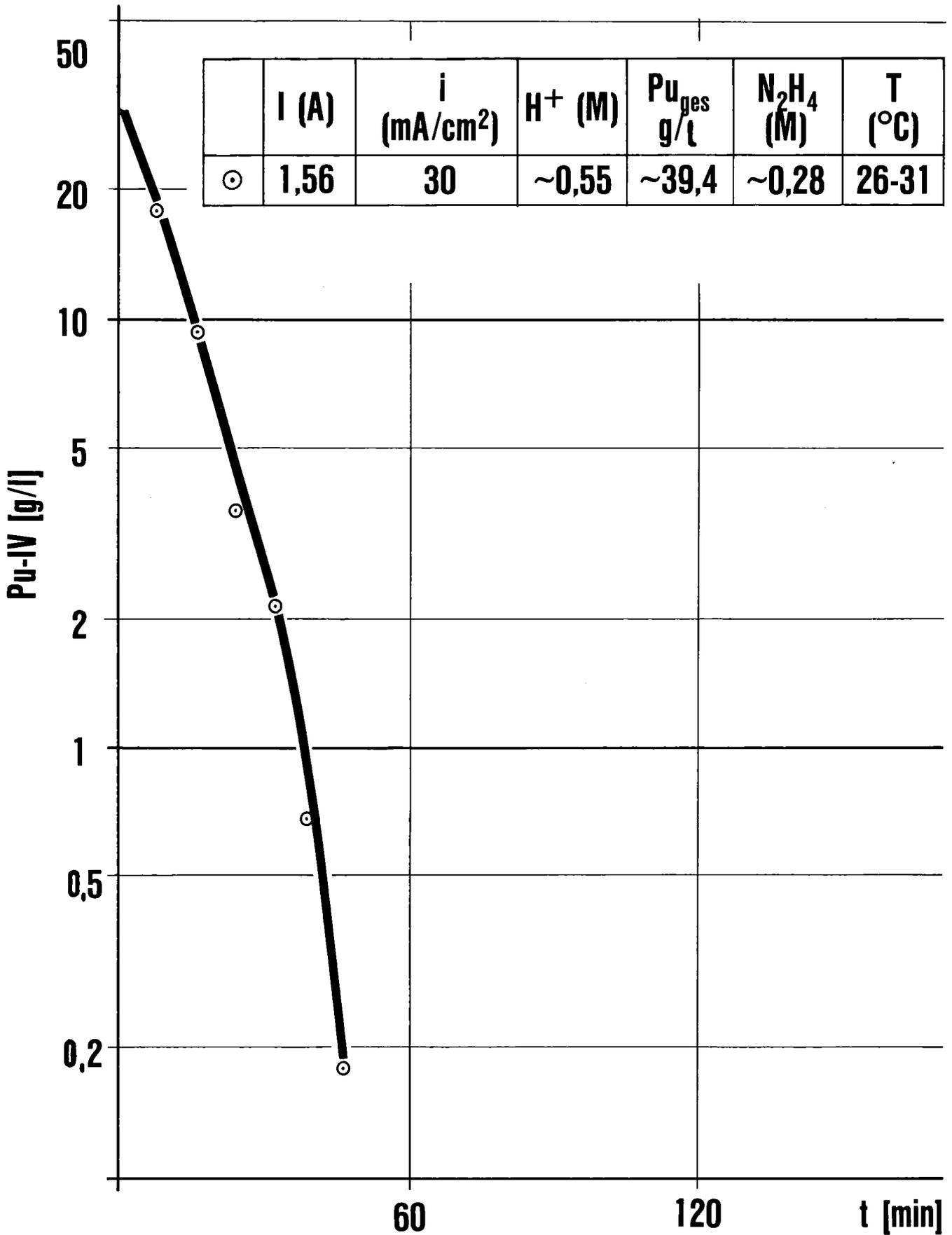


Abb. 18

Pu-IV Reduktion mit Diaphragma

4.2 Elektrooxidation von Hydrazin und Pu(III) (19)

Bei den Versuchen wurde die Säurekonzentration und die Stromdichte variiert. Die Pu-Konzentration war mit ca. 50 g/l konstant. Das Reaktionsvolumen betrug 100 ml. Platiniertes Pt-Streckblech wurde als Anode und Titan als Kathode in einem perforierten Schutzrohr aus Glas verwendet. Die Temperatur war mit 32 - 33°C bei allen Versuchen annähernd konstant.

Es soll hier nicht auf einzelne Ergebnisse eingegangen werden, weil eine getrennte Publikation dazu unterwegs ist (19). Die zwei wichtigsten Resultate, die von Bedeutung für das Verständnis der ROXI-Betriebszelle sind, waren folgende:

- 1) Im Konzentrationsbereich von 0,35 - 0,1 M N_2H_4 /l wurden Stromausbeuten über 100 % bei anodischen Stromdichten zwischen 3,9 und 23 mA/cm² erzielt. Bei Hydrazinkonzentrationen unter 0,1 M/l sinken die Stromausbeuten deutlich ab. Im Mittel wurden Stromausbeuten von 90 % bei 0,2 - 0,35 M N_2H_4 /l Speiselösung zur kompletten Oxidation des Hydrazins erzielt. Dieses Ergebnis deckt sich annähernd mit den früheren Messungen (1,1a,5).
- 2) Unter den Versuchsbedingungen wurde in keinem Fall Pu(VI) in der Produktlösung nachgewiesen. Dabei wurde die Säurekonzentration zwischen 1,5 und 6 M/l und die Stromdichte zwischen 3,9 und 23 mA/cm² variiert.

4.3 Plutonium-Grenzstromdichten (20)

Zum besseren quantitativen Verständnis der Vorgänge bei der Elektroreduktion wurde versucht, die Grenzstromdichten von Pu(IV)-Lösungen an Titan- und Platinkathoden (ca. 1 cm² Fläche) zu bestimmen. Dabei wurde mit einem Lösungsvolumen von 20 Millilitern in einem engen Becherglas ohne Diaphragma gearbeitet.

Es wurde ohne zusätzlichen Rührer - so daß die Lösung nur durch das Anodengas bewegt wurde - und mit Magnetrührer gemessen. Die Messungen wurden bei etwa 25 und 35°C durchgeführt. Die Pu(IV)-Konzentration lag zwischen 0,02 und 0,3 M/l und die Säurekonzentration zwischen 0,6 und 1,2 M/l. Es wurden mit der Dreiecksspannungsmethode verschiedene Potentialbereiche abgefahren und die Stromdichten am Maximum abgelesen. Die Reproduzierbarkeit der Messungen ließ, wie aus früheren Versuchen bekannt, zu wünschen übrig. Die gemittelten Ergebnisse sind in der Tab. 14 zusammengestellt. Neben den Grenzstromdichten, bezogen auf eine Pu(IV)-Konzentration von 0,1 M/l, sind die aus der Steigung der i_g -c-Diagramme abgeschätzten Stoffübergangszahlen, β eingetragen.

5. DISKUSSION DER ERGEBNISSE

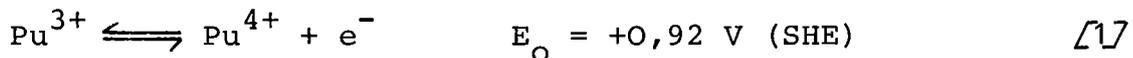
5.1 Pu(IV)-Reduktion im Elektrolyse-Mischabsetzer

Wie die Laborergebnisse im Abschnitt 4. zeigen, verläuft die Reduktion von Pu(IV) im Elektrolyse-Mischabsetzer auf zwei Wegen:

- 1) Elektroreduktion
- 2) Reduktion mit Hydrazin

Der Umsatzanteil auf dem zweiten Weg erhöht sich mit Erhöhung der Temperatur und Katalysatoroberfläche. Bei Anwesenheit von größeren Mengen Uran ($U/Pu > 10$) - Verhältnisse, wie sie im Trennschritt bei der Wiederaufarbeitung auftreten - tritt die Reduktion mit Hydrazin in den Hintergrund, weil durch die simultane Bildung von U(IV) durch Elektroreduktion Pu(IV) mit U(IV) schnell reduziert wird (1a). Dieser Fall soll hier jedoch nicht weiter diskutiert werden.

Die Elektroreduktion von Pu(IV) verläuft als Einelektronenübergang nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung (1a, 21).



Die Reaktion ist reversibel (11) und darf als transportdirigiert (diffusionsbestimmt) angesehen werden, weil die Grenzstromdichten deutlich strömungsabhängig sind (s. auch (21)).

Mit Hilfe der allgemeinen Materialbilanzgleichung für einen durchströmten Rohrreaktor

$$-Q \cdot dc = \beta \cdot \Omega_i \cdot dl \cdot c \quad [2]$$

und der Grenzstromdichtebeziehung

$$i_g = \beta \cdot sF \cdot c \quad [3]$$

kann unter der Annahme von Pfropfenströmung und eines mittleren Konzentrationsunabhängigen β , für den Fall, daß die Stromdichte immer größer als die Grenzstromdichte ist ($i > i_g$), angesetzt werden:

$$-\frac{d[\text{Pu}^{4+}]}{dl} = \frac{\beta_R \Omega_K [\text{Pu}^{4+}]}{Q} \quad [4]$$

Für das batch Experiment gilt entsprechend:

$$-\frac{d[\text{Pu}^{4+}]}{dt} = \beta_R \frac{\Omega_K}{V} [\text{Pu}^{4+}] \quad [5]$$

In einem Reaktor ohne Diaphragma muß die Rückreaktion an der Anode berücksichtigt werden. Für die Oxidation im Fließgleichgewicht gilt:

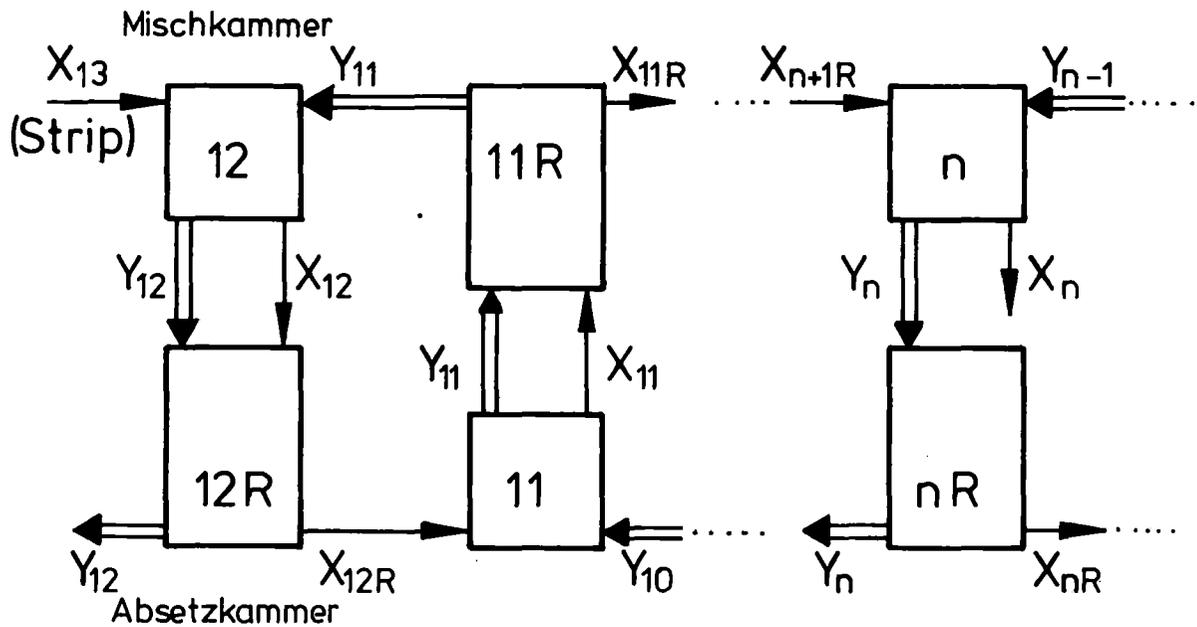
$$\frac{d[\text{Pu}^{4+}]}{dl} = \frac{\beta_O \Omega_A ([\text{Pu}^{3+}]_{t=0} + [\text{Pu}^{4+}]_{t=0} - [\text{Pu}^{4+}])}{Q} \quad [6]$$

und entsprechend für das batch Experiment

$$\frac{d[\text{Pu}^{4+}]}{dt} = \beta_O \frac{\Omega_A}{V} ([\text{Pu}^{3+}]_{t=0} + [\text{Pu}^{4+}]_{t=0} - [\text{Pu}^{4+}]) \quad [7]$$

Aus den Konzentrationsprofilen der 2B-EMMA (s. Abb. 8 bis 11 und Tab. 7 bis 10) lassen sich die in jeder Absetzkammer vor Eintritt in den Reduktionsbereich (zweiter Teil der Absetzkammer, s. (4)) vorliegenden Pu(IV)-Konzentrationen mit Hilfe der Materialbilanzgleichung für einen Extraktor (Gegenstromkaskade) berechnen (s. auch Abschn. 6.2, Abb. 23):

$$x_n (\text{Pu(IV)}) = \frac{Q_O}{Q_a} (y_{n-1} - y_n) + x_{n+1R} (\text{Pu(IV)}) \quad [8]$$



$${}^i Y_{n-1} \cdot Q_o + {}^i X_{n+1R} \cdot Q_a = {}^i Y_n \cdot Q_o + {}^i X_n \cdot Q_a \quad [48]$$

Materialbilanz der Komponente i

$${}^i D_n = \frac{{}^i Y_n}{{}^i X_n} = f(\text{HNO}_3, \text{Pu}^{3+}, \text{Pu}^{4+}, \text{N}_2\text{H}_4) \quad [49]$$

Verteilungskoeffizient der Komponente i

$$\text{Pu}(\text{IV}) - \text{D} = K \cdot [\text{NO}_3^-]^4 \cdot [\text{TBP}]_{\text{frei}}^2; K = 7,7 \quad [50]$$

Beispiel Verteilungskoeffizient für Pu-(IV)



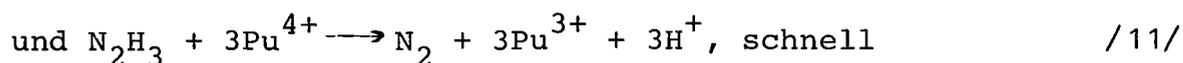
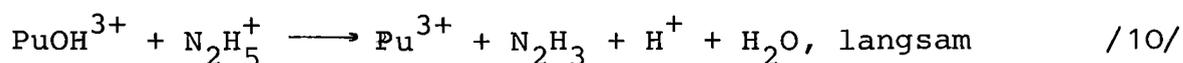
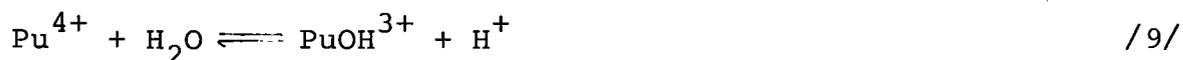
Abb. 23 Stufenweise Berechnung der Gegenstromkaskade

→ aq. Phase; ⇨ org. Phase

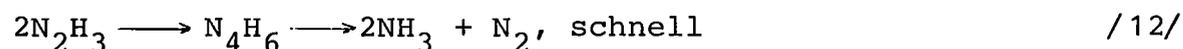
Dabei ist unterstellt, daß die Reoxidation von Pu(III) in der Mischkammer vernachlässigbar gering ist.

Die Werte für x_{n+1R} (Pu(IV) , wäßrige Phase) wurden, wenn keine Messungen vorlagen, mit 6 % vom Gesamtplutonium angenommen (gemessener Durchschnittswert). Wird weiter angenommen daß die Elektroreduktion nur im zweiten Teil der Absetzkammer (s. auch Abschn. 6.1) also in der Umgebung des Anodenrohres abläuft, steht eine Kathodenfläche von etwa 500 cm^2 pro Mischabsetzerstufe zur Verfügung (4). Wird darüberhinaus für den Mischabsetzer eine Stoffübergangszahl β_R von $0,06 \text{ cm/min}$ angenommen, das entspricht dem doppelten Wert für 35°C in der ungerührten Laborzelle (Tab. 14) und die Rückreaktion an der Anode vernachlässigt, kann mit Hilfe von Glg. [4] die Elektroreduktion von Pu(IV) für jede Stufe abgeschätzt werden. In der Tab. 15 sind die Ergebnisse zusammengefaßt. Demnach beträgt der maximale Pu(IV)-Umsatz 76 % durch den elektrischen Strom. Die in Klammern angegebenen Werte sind die gemessenen. Wird das Rest-Pu(IV) nach der Elektroreduktion auf das Gesamtplutonium in den einzelnen Kammern bezogen, so ergeben sich Pu(III)-Gehalte um 90 % und höhere Werte, die den gemessenen sehr nahe kommen. Die durchgeführte Abschätzung dient nur der Veranschaulichung des E-Reduktionsumsatzes unter den Bedingungen der 2B-EMMA. Bei simultaner Rückreaktion an der Anode und Reduktion mit Hydrazin werden die Verhältnisse komplizierter (s. Abschnitt 6.0).

Nach Koltunov (9) verläuft die Reduktion von Pu(IV) mit Hydrazin nach folgendem Mechanismus:



oder über Tetrazin zu Ammoniak



2B-EMMA Profil in Abb.Nr.		Absetzkammer Nr.							
		1	2	3	4	5	6	7	8
8	[Pu IV] g/l am Eingang AK (aq)	11,3	9,9	12					
	Pu IV Durchs.g/h	15,3	13,4	1,6					
	i > ig	+	+	+					
	% Pu III am Ausgang AK*	75 (92)							
9	[Pu IV] g/l am Eingang AK (aq)	8,0	-	7,3	9,5	4,3			
	Pu IV Durchs.g/h	10,8	-	9,9	12,8	5,9			
	i > ig	+		+	+	+			
	% Pu III am Ausgang AK*	75 (94)							
10	[Pu IV] g/l am Eingang AK (aq)	16,8	-	8,3	10,0	8,0	10,2	5,9	3,7
	Pu IV Durchs.g/h	22,7	-	11,2	13,5	10,7	13,7	8,0	5,0
	i > ig	-		+	-	+	-	+	+
	% Pu III am Ausgang AK*	<75(95)		75	<75	75	<75	75	75
11	[Pu IV] g/l am Eingang AK (aq)	2,2	2,4	-	13,8	11,5	13,1	5,8	
	Pu IV Durchs.g/h	2,8	3,1	-	17,0	15,0	16,7	7,5	
	i > ig	+	+		-	-	-	+	
	% Pu III am Ausgang AK*	76(91)	76(89)	(94)	<76	<76(98)	<76	76(96)	



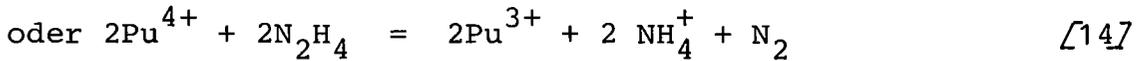
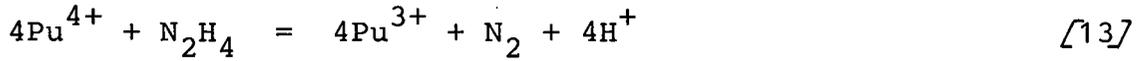
Tab. 15 Pu-(IV)-Umsatz in der 2B EMMA durch Elektroreduktion
*bezogen auf das eingegebene Pu(IV), β mit 0,06 cm/min
angenommen

VERSUCH IN ABBILDUNG NR.	ABSETZKAMMER Nr.	1	2	3	4	5	6	7
		9	Pu-IV, M/l am Eingang AK (aq)	0,033	-	0,031	0,040	0,018
N ₂ H ₄ M/l am Eingang AK	0,48			0,59	0,61	0,63		
$\frac{M \text{ N}_2\text{H}_4}{M \text{ Pu-IV}}$	2,4			0,7	1	1,1		
HWZ, t _{1/2} , min	6,9		-	4,3	3,2	2,5		
% Pu-III am Ausgang AK	98			>99	>99	>99		
11	Pu-IV M/l am Eingang AK (aq)	0,0092	0,01	-	0,058	0,048	0,055	0,024
	N ₂ H ₄ M/l am Eingang AK	0,16	0,21		0,39	0,45	0,53	0,58
	$\frac{M \text{ N}_2\text{H}_4}{M \text{ Pu-IV}}$	4	5		1,7	1,5	1,5	1,7
	HWZ, t _{1/2} , min	19,8	13,2	-	7	5,3	4	3,2
	% Pu-III am Ausgang AK	80	91		98	<99	<99	<99



Tab. 16 Abschätzung des Pu-IV Umsatzes in der 2B-EMMA durch katalysierte Reduktion
mit Hydrazin. T = 40 °C, $\bar{k} = 0,15$, Verweilzeit in Absetzkammer 45 min (aq. Ph), spez. Katalysatorfl. $\Omega = 0,5 \text{ cm}^{-1}$

Daraus ergeben sich zwei Möglichkeiten für die Bruttoreaktion:



wobei experimentell gefunden wurde, daß die Reaktion [13] bevorzugt bei Hydrazinunterschuss und die Reaktion [14] bei Hydrazinüberschuss abläuft. Auch die Experimente in Abschn. 4 bestätigen diese Tendenz.

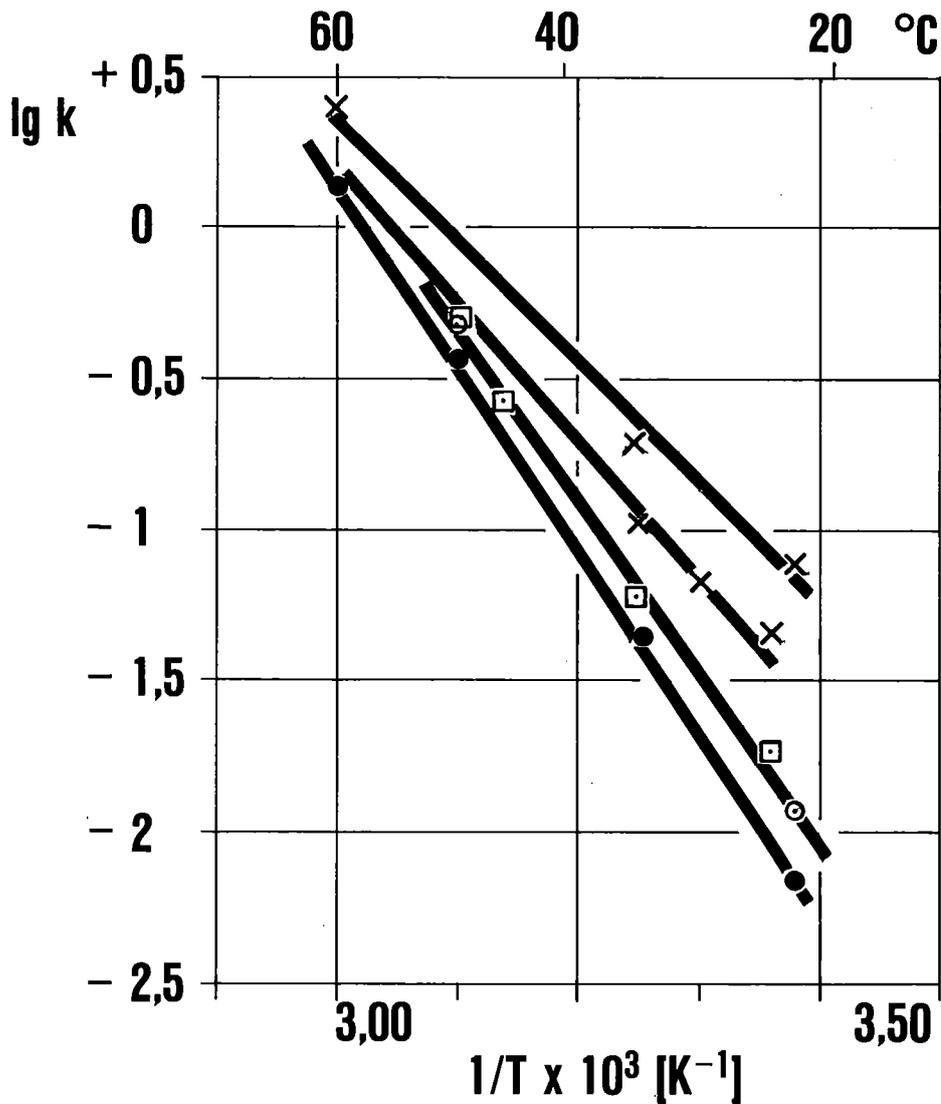
Die kinetischen Untersuchungen führten unter Berücksichtigung der Hydrolysekonstante ($K = 0,14$) zu folgender Geschwindigkeitsgleichung (9)

$$-\frac{d[\text{Pu}^{4+}]}{dt} = k_1 \cdot [\text{Pu}^{4+}] \cdot [\text{N}_2\text{H}_4] / (K + [\text{H}^+]) \quad [15]$$

Dabei wurde k_1 mit 0,361 für 50°C und Ionenstärke $\mu = 2$ bestimmt. Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante ist in der Abb. 19 dargestellt. Die Temperaturfunktion der im Abschnitt 4.1 beschriebenen Messungen zeigt die mit Quadraten markierte Gerade in der Abb. 19. Ergebnisse von Richardson (8), die mit Kreisen markiert sind, stimmen gut mit denen im Abschnitt 4.1 überein. Die Temperaturgerade wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$\lg k_1 = -5800 \frac{1}{T} + 17,66 \quad [16]$$

Die katalysierten Geschwindigkeiten der Reduktion mit Hydrazin sind beträchtlich höher wie die Abb. 19 (Kreuze) zeigt. Die Abweichungen der Werte bei den einzelnen Experimenten sind jedoch nicht vernachlässigbar, wie die Abbildung zeigt. Bei der Berechnung der k -Werte über die integrierte Form von Glg. [15]



●—● nach Koltunov (9), $\mu = 2$, $[H^+] = 0,56 \text{ M}$

○—○ nach Richardson (8) $[H^+] = 1,0 \text{ M}$

□—□ $[H^+] = 0,6 \pm 0,05 \text{ M}$

×—× $[H^+] = 0,6 \pm 0,05 \text{ M}$, katalysiert

$$k = \frac{d [\text{Pu-IV}] / dt (K + [H^+])}{[\text{Pu-IV}] [\text{N}_2\text{H}_4]}, \quad K = 0,14 \text{ (9)}$$

Abb. 19



Geschwindigkeitskonstante k als Funktion der Temperatur

$$\frac{k + [H^+]}{t_{1/2}} \cdot \frac{1}{[N_2H_4]_{t=0} - [Pu^{4+}]_{t=0}} \cdot \ln \frac{[Pu^{4+}]_{t=0} [N_2H_4]}{[N_2H_4]_{t=0} \cdot 0,5 [Pu^{4+}]_{t=0}} = k \quad [17]$$

$$\frac{[Pu^{4+}]_{t=0}}{[N_2H_4]_{t=0}}$$

wurde der spezifische Hydrazinumsatz $M N_2H_4 / M Pu^{4+}$ mit eins eingesetzt. Das ist bei Werten $M N_2H_4 / M Pu^{4+} (t=0) < 5$ (9) und nach den Ergebnissen im Abschnitt 4.1 nur eine ungenaue Näherung. Die Annahme wurde jedoch wegen des fast linearen Verlaufs in den Abb. 14 bis 16 (Abschn. 4.1) gewählt.

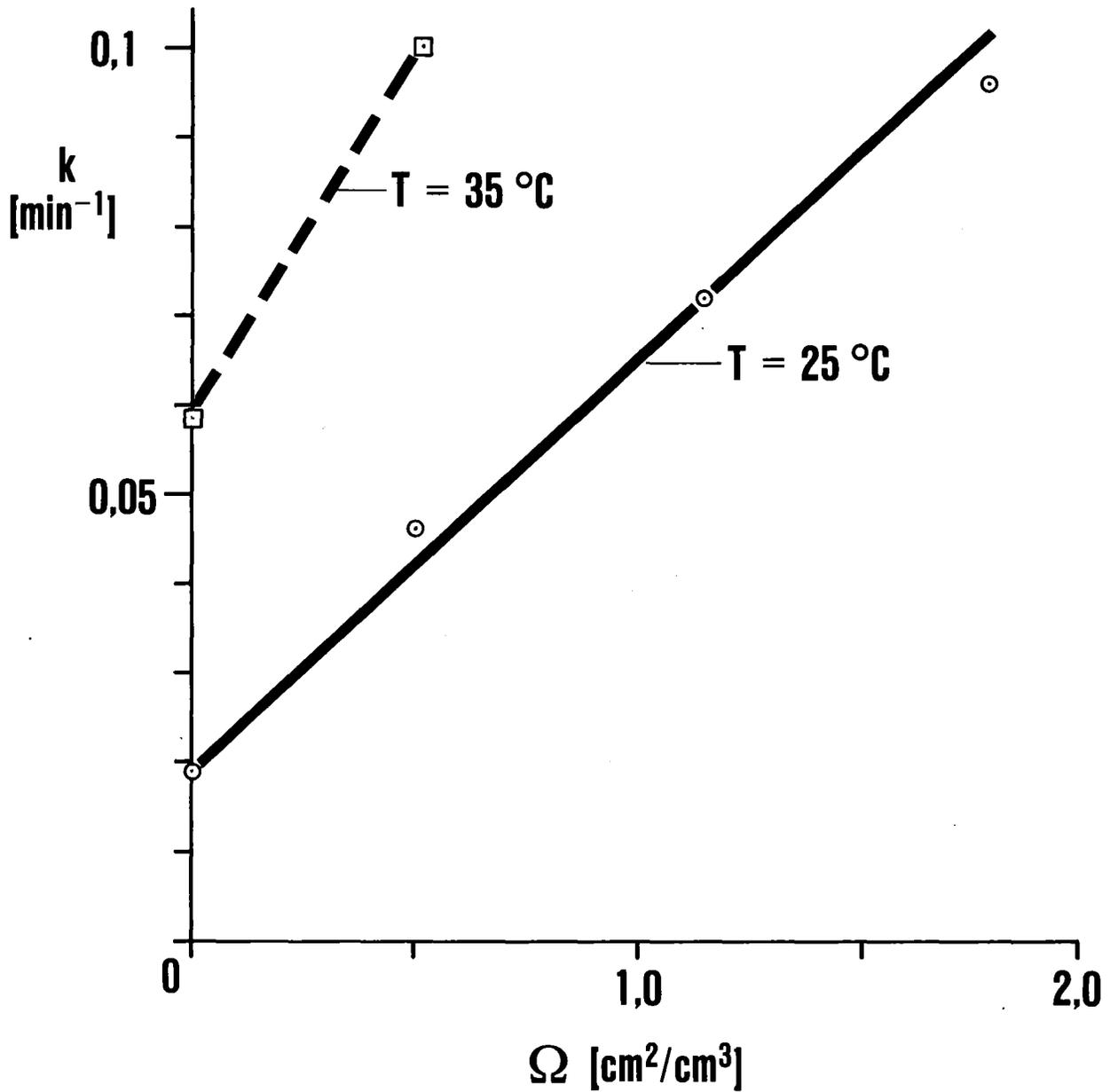
Im Mittel wird die Temperaturfunktion der Geschwindigkeitskonstante bei katalysierter Reduktion mit Hydrazine durch folgende Gleichung beschrieben:

$$\lg k_2 = - 4200 \frac{1}{T} + 12,87 \quad [18]$$

Bei Vergrößerung der angebotenen Katalysatoroberfläche erhöht sich die Geschwindigkeit, wie die Abb. 16 zeigt. Trägt man die spezifische Oberfläche des Katalysators ($\Omega = \text{cm}^2/\text{cm}^3$) gegen die Geschwindigkeit auf, so ergibt sich ein nahezu linearer Verlauf, der durch eine einfache Gleichung beschrieben werden kann (Abb. 20).

$$k_2 = 0,045\Omega + k_1 \quad (k_1 = 0,019 \text{ bei } 25^\circ\text{C}) \quad [19]$$

Der katalytische Effekt selbst ist nicht aufgeklärt. Es darf jedoch vermutet werden, daß die Ursache Platin ist, das in Spuren auf der Ti-Kathode abgeschieden wird. Swanson (22) hat Anfang der siebziger Jahre die Reduktion von Plutonium und Uran mit Hydrazin an Pt-Al₂O₃-Katalysatoren untersucht. Für Pu⁴⁺ erhielt er niedrige Halbwertszeiten ($N_2H_4/Pu (t=0) 20; 25^\circ\text{C}; t_{1/2} 2,5 \text{ min}$). Auch U(IV) konnte unter diesen Bedingungen



$$k_2 = 0,045 \Omega + k_1 \quad (k_1 = 0,019 \text{ b. } 25\text{ °C})$$

Abb. 20



k als Funktion der spezifischen Katalysatoroberfläche

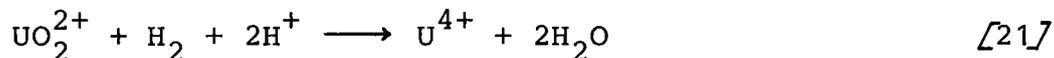
wenn auch mit viel kleineren Umsatzraten, reduziert werden. Bei allen Experimenten wurden vermutlich sehr große Katalysatoroberflächen angewendet (m^2/cm^3). Die Katalysatoren lösten sich jedoch unter den Versuchsbedingungen langsam auf und zeigten nach einigen Tagen Verwendung mit Lösungen aus der Hanford-Anlage Vergiftungseffekte mit völligem Verlust der katalytischen Aktivität. Wenn der hier diskutierte katalytische Effekt ebenfalls auf Platin zurückzuführen ist, kann die Vergiftung praktisch ausgeschlossen werden, weil durch die Elektrolyse der Katalysator ständig wieder erneuert wird.

Als Katalysator oder besser Mediator könnten sich auch Ti-Ionen bestätigen (26). Das ist jedoch unwahrscheinlich, weil unbenutztes Ti-Blech, was vorher nicht als Kathode verwendet wurde, keinen katalytischen Effekt zeigte (19).

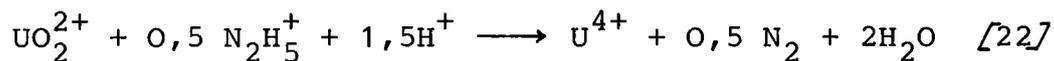
Swanson (22) versuchte, die Reduktion von Pu(IV) und U(VI) mit N_2H_4 über den katalytischen Zerfall von N_2H_4 am Katalysator



unter Bildung von Wasserstoff zu erklären^{x)}. Er vermutete, daß der Wasserstoff sich als Reduktionsmittel bestätigt:



und folglich gilt



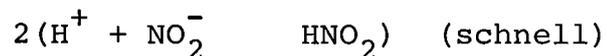
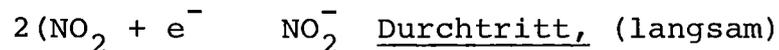
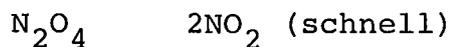
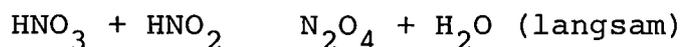
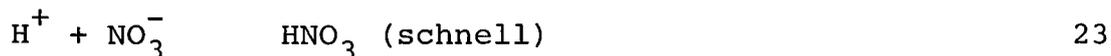
Experimentell wurde jedoch der Hydrazinumsatz mit 0,6 bis 1,4 M $\text{N}_2\text{H}_4/\text{M U(IV)}$ bestimmt und beträchtliche Mengen NH_4^+ gebildet (0,05 bis 0,55 M $\text{NH}_4^+/\text{M U(IV)}$). Die Bildung von NH_4^+ erklärt Swanson über Reduktion von Hydrazin mit H_2 .

^{x)} Rainey (23) hatte Pu(IV) mit Wasserstoffgas und Pt-Katalysator in Laborexperimenten in den sechziger Jahren reduziert.

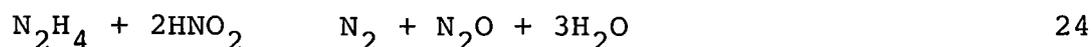
In der ROXI-Zelle wurde im Mittel keine NH_4^+ -Bildung beobachtet (s. Tab. 11) so daß die Reduktion von N_2H_4 mit H_2 wenig wahrscheinlich ist.

Dagegen könnte der katalytische Zerfall von N_2H_4 am Pt-Katalysator (Glg. 20) eine Erklärung für die großen spezifischen Hydrazinumsätze bei den langen Verweilzeiten in der 2B-EMMA sein. Das könnte sowohl für die Versuche ohne Plutonium (s. Tab. 2, 3 und 4) als auch für die Umsätze im 2B-EMMA Pu-Betrieb gelten (s. Tab. 11). Allerdings ist allein auf diesem Wege die NH_4^+ -Bildung im Pu-Produkt der 2B-EMMA (2BP) nicht erklärbar (s. Tab. 11).

Die großen Hydrazinumsätze über kathodisch gebildetes NO_2^- zu erklären ist nicht möglich. Nach Vetter (24) und anderen Autoren gilt folgender Mechanismus.

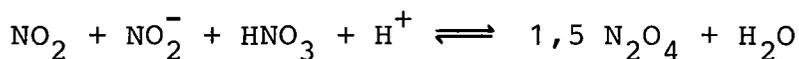
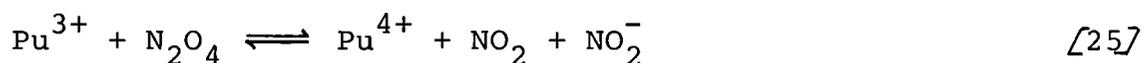


Die Elektroreduktion muß zumindest gehemmt sein, weil durch die Reaktion von N_2H_4 mit HNO_2



die als relativ schnell angenommen wird, das für den Durchtritt benötigte N_2O_4 bzw. NO_2 nicht gebildet wird (s. auch 24a).

Eine weitere Möglichkeit für die Erklärung der großen Hydrazinumsätze in der 2B-EMMA wäre die Reoxidation von Pu(III) im Zweiphasensystem, insbesondere in der Mischkammer und in der organischen Phase. Nach Duker (12) verläuft die Oxidation von Pu(III) mit HNO_2 bzw. N_2O_4 autokatalytisch:



Während N_2H_4 mit TBP nicht extrahierbar ist, extrahiert sich HNO_3 und insbesondere HNO_2 sehr gut. Es muß deshalb mit einer Reoxidation im Phasengemisch gerechnet werden. Allerdings sind die Oxidationsraten bei niedriger Säurekonzentration klein (25). In 0,5 M/l HNO_3 ($M \text{N}_2\text{H}_4 / M \text{Pu(IV)} \approx 1$, $t=0$) wurden pro Stunde weniger als 3 % Pu(III) oxidiert. Anders sind die Verhältnisse in der organischen Phase. Nach Verlassen der Mischkammer sollte Pu(III) in der organischen Phase sehr schnell oxidiert werden (29). Das gebildete NO_2 und NO_2^- verbraucht dann in der nachfolgenden Mischkammer N_2H_4 .

Die elektrochemische Reduktion von N_2H_4 zu NH_4^+ einerseits und die Elektrooxidation von NH_4^+ andererseits wurde bisher unter den hier diskutierten Bedingungen nicht untersucht. Vorversuche lassen jedoch, wenn überhaupt, nur kleine Ausbeuten werden.

Um eine Vorstellung über den Pu(IV)-Umsatz durch Reduktion mit Hydrazin zu erhalten, wurde dieser mit den im Abschnitt 4.1 gefundenen Geschwindigkeiten für die 2B-EMMA abgeschätzt. In der Tab. 16 sind die Ergebnisse für die Versuche in den Abb. 9 und 11 zusammengestellt. Dabei wurde eine Betriebstemperatur von 40°C , eine Gesamtverweilzeit für die wäßrige Phase in der Absetzkammer von $45 \text{ min}^{\text{x}}$ und eine mittlere Geschwindigkeitskonstante k von 0,15 angenommen. Es wurde davon ausgegangen, daß nur der zweite Teil der Absetzkammer ($t \approx 20 \text{ min}$) katalytisch aktiv ist, während im ersten Teil ($t \approx 25 \text{ min}$) unkatalysierte Reduktion abläuft (s. (4)). Darüberhinaus wurde mit einem Hydrazinverbrauch $M \text{N}_2\text{H}_4 / M \text{Pu(IV)} = 1$ gerechnet, was

^{x)} Die Reduktion in der Mischkammer wurde vernachlässigt.

nach den Meßergebnissen nur für Abb. 9, Kammer 3, 4 und 5 zutrifft. Bei der Abschätzung wurde wegen des großen $\text{N}_2\text{H}_4/\text{Pu(IV)}$ -Verhältnisses ($t=0$) die Halbwertszeit vereinfachend nach einem pseudo-first-order Gesetz berechnet. Die Ergebnisse für die einzelnen Kammern zeigen für die großen Verweilzeiten erwartungsgemäß hohe Umsätze (80 bis 99 %) abhängig vom $\text{N}_2\text{H}_4/\text{Pu(IV)}$ -Verhältnis und der Säurekonzentration. Bei den Versuchen mit dem Elektroreduktionsmischabsetzer im MILLI-Maßstab (1a), siehe Tab. 5 und 6 waren die Verweilzeiten mit 5 min und 12,5 min (MK + AK) sowie die N_2H_4 -Konzentration in der Waschlösung, BX mit 0,2 bis 0,3 M/l und damit der abgeschätzte Umsatz durch Reduktion mit Hydrazin wesentlich geringer. Hier muß der Umsatz hauptsächlich durch Elektroreduktion geleistet worden sein, was durch die größere spezifische Kathodenfläche, $\Omega \approx 2$ erklärt werden kann.

5.1.1 U(IV)-Bildung durch Elektroreduktion

Die Bildung von zumindest kleinen Mengen U(IV) im Mischabsetzer ist deshalb von Bedeutung, weil an Dibutylphosphat (HDBP) gebundenes Pu(IV) nur durch U(IV) effektiv rückextrahiert werden kann (15). (Pro Mol HDBP wird etwa 1 Mol Pu(IV) gebunden.) Dieser Effekt des U(IV), sich als hochwirksames "Stripaganz" für den Pu(IV)-HDBP Komplex zu betätigen, ist einer der entscheidenden Vorzüge des Elektroreduktionsprozesses. Weder mit Hydrazin noch mit Hydroxylamin wird ein vergleichbarer Wascheffekt erzielt (15,25).

Bei den Versuchen in den Abb. 8 bis 11 lagen in den relevanten Absetzkammern 8 bis 12 zwischen 0,6 und 2 g U/l vor. Wird für die Elektroreduktion von U(VI) eine geringere Stoffübergangszahl von etwa 0,005 cm/min angenommen (s. auch (1a) und (4)), errechnen sich Halbwertsflächen von 3000 cm^2 für die U(VI)-Elektroreduktion. Daraus läßt sich abschätzen, daß unter den Bedingungen der 2B-EMMA etwa 20 % des Urans als U(IV) vorgelegen haben sollte, das entspricht in den Kammern 8 bis 12 etwa 0,12 bis 0,4 g U(IV)/l. Diese Mengen sollten ausreichen, um Pu(IV) quantitativ bei HDBP-

Gehalten von 50 bis 150 mg/l im organischen Raffinat, 2BW (s. Abb. 8 bis 11) zu stripfen, was offenbar auch der Fall war.

5.2 Elektrooxidation in der ROXI-Zelle (1,1a,5,19)

Die Elektrooxidation von N_2H_4 verläuft bei Stromdichten oberhalb 1 mA/cm^2 konzentrationsunabhängig und liegt weit unterhalb dem Potential der Sauerstoffentwicklung (1a,5).



Hydrazin könnte auch durch kathodische Reduktionsprodukte Produkte wie H_2 und NO_2^- oder durch katalytische Zersetzung umgesetzt werden (s. Glg. [24] und [20], sowie (22)). Der Umsatz mit NO_2^- sollte wie vorher erwähnt eine geringere Rolle spielen (Glg. [23]). Die kathodische Reduktion von N_2H_4 zu NH_4^+ wurde bisher ebenso wie die Oxidation von NH_4^+ an der Anode nicht untersucht. Die letztere Reaktion könnte, wenn sie abläuft, eine Erklärung für eine Abnahme von NH_4^+ im Produkt der ROXI-Zelle, 2BPR sein (s. Tab. 11). Eine andere Möglichkeit der Hydrazinoxidation auf sekundärem Weg wäre die Zerstörung mit anodisch gebildetem Sauerstoff:



In Anwesenheit größerer Mengen Pu(III) steigt der Strombedarf bei N_2H_4 -Konzentrationen unter $0,1 \text{ M/l}$ über den theoretischen an, wie die Ergebnisse der Laborexperimente zeigen ((19), siehe Abschn. 4.2).

Hydrazin kann auch thermisch in salpetersaurer Lösung zersetzt werden. Die Umsatzraten sind jedoch unter der ROXI-Zelle vergleichbaren Bedingungen gering, wie vorläufige Resultate zeigen.

Die Pu(III)-Oxidation verläuft nach Glg. [1]. Chemisch wird Pu(III) schnell mit NO_2^- oxidiert (Glg. [25]), wenn die Hydrazinkonzentration $\ll 10^{-3}$ M/l ist.

Die Bildung von Pu(VI) ist bei HNO_3 -Konzentrationen über 1,5 M/l bei Temperaturen bis zu 60°C und Stromdichten bis zu 23 mA/cm^2 vernachlässigbar gering, wie Laborergebnisse im Abschnitt 4.2 und der ROXI-Betrieb im Absch. 3.2.4 zeigen. Für die technische Anwendung empfiehlt es sich deshalb, vor der Elektrooxidationszelle die Säurekonzentration auf $>1,5$ M/l einzustellen, wenn Pu(VI) vermieden werden soll.

Für die Umsatzrate von Hydrazin in der Elektrooxidationszelle kann nach den bisherigen Ergebnissen angesetzt werden:

$$\frac{[\text{N}_2\text{H}_4]}{t} = - \frac{i}{sF} \cdot \frac{O_A}{V} \quad [28]$$

Für den Massenstrom gilt:

$$\dot{n} = \frac{i}{sF} \quad [29]$$

Unter der Annahme von Pfropfenströmung kann entsprechend für das Fließgleichgewicht angenommen werden:

$$\frac{[\text{N}_2\text{H}_4]}{l} = - \frac{\dot{n} O_A}{Q} \quad [30]$$

Durch die Anwesenheit von Pu(IV) muß in der ROXI-Zelle auch Hydrazin durch die chemische Reduktion von Pu(IV) verbraucht werden. Gemäß Glg. [15] und [19] sollte gelten:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{N}_2\text{H}_4]}{dt} = & - \frac{k_1 + 0,045 \Omega}{K + [\text{HNO}_3]} ([\text{Pu}^{4+}]_{t=0} + [\text{Pu}^{3+}]_{t=0} - \\ & - [\text{Pu}^{3+}]) [\text{N}_2\text{H}_4] \end{aligned} \quad [31]$$

für einen durchschnittlich angenommenen Hydrazinumsatz $M \text{ N}_2\text{H}_4 / M \text{ Pu(IV)} = 1$ und 25°C .

Für das Fließgleichgewicht ergibt sich bei Annahme von Pfropfenströmung entsprechend:

$$\frac{d [N_2H_4]}{dl} = - \left(\frac{k_1 + 0,045 \Omega}{K + [HNO_3]} \right) \frac{S}{Q} ([Pu^{4+}]_{t=0} + [Pu^{3+}]_{t=0} - [Pu^{3+}]) [N_2H_4] \quad [32]$$

Die β -Werte für die Pu(III)-Elektrooxidation wurden bisher nicht bestimmt. Wegen des reversiblen Charakters (11) von Glg. [1] darf jedoch in erster Näherung $\beta_O = \beta_R$ angenommen werden. Bei $i > i_g$, was die Regel im stromkonstanten Betrieb ist, kann außerdem durch die parallele Gasentwicklung an der Anode mit einer Steigerung der β -Werte gerechnet werden. Deshalb darf unabhängig betrachtet von der parallelen N_2H_4 -Oxidation, rein formal, in erster Näherung angesetzt werden:

$$\frac{d [Pu^{3+}]}{dt} = - \beta_R \frac{O_A}{V} [Pu^{3+}] \quad [33]$$

und entsprechend für das Fließgleichgewicht

$$\frac{d [Pu^{3+}]}{dl} = - \frac{\beta_R \Omega_A [Pu^{3+}]}{Q} \quad [34]$$

Wird kein Diaphragma verwendet, wie in der ROXI-Zelle, läuft parallel die Reduktion an der Kathode analog Glg. [6] und [7] ab:

$$\frac{d [Pu^{3+}]}{dt} = \beta_R \frac{O_K}{V} ([Pu^{4+}]_{t=0} + [Pu^{3+}]_{t=0} - [Pu^{3+}]) \quad [35]$$

Für das Fließgleichgewicht gilt:

$$\frac{d [Pu^{3+}]}{dl} = \frac{\beta_R \Omega_K ([Pu^{4+}]_{t=0} + [Pu^{3+}]_{t=0} - [Pu^{3+}])}{Q} \quad [36]$$

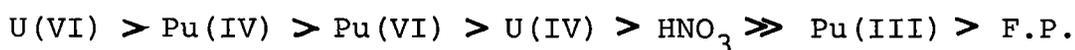
Darüberhinaus muß in der ROXI-Zelle auch die chemische Rückreaktion, d.h. die Pu(III)-Bildung durch Reduktion von Pu(IV) mit Hydrazin berücksichtigt werden. Formal kann angesetzt werden:

$$\frac{d [\text{Pu}^{3+}]}{dt} = \frac{k_1 + 0,045 \Omega}{K + [\text{HNO}_3]} ([\text{Pu}^{4+}]_{t=0} + [\text{Pu}^{3+}]_{t=0} - [\text{Pu}^{3+}]) [\text{N}_2\text{H}_4] \quad [37]$$

und entsprechend für das Fließgleichgewicht.

5.3 Extraktive Verteilung

Die Verteilungskoeffizienten (D) von Pu, U und Salpetersäure im Solvent sind temperaturabhängig und eine Funktion der Konzentration von TBP, Pu, U und HNO₃ (6,7,13,14,17,18). Die Größe von D hat die Reihenfolge:



Der kleine D-Wert von etwa 0,01 bis 0,02^{x)} (6,25) für Pu(III) erlaubt die komplette Rückextraktion von Plutonium, wenn Pu(IV) zu Pu(III) reduziert wird, wie es bei der U/Pu-Trennung und bei der Pu-Feinreinigung geschieht. Die Metalle haben ihre größten D-Werte in etwa 5 M/l HNO₃. Bei Säurekonzentrationen unter 0,5 M/l sinken alle D-Werte auf unter eins ab. Die einzelnen Metalle konkurrieren um den Komplexbildner TBP, was sich in einer gegenseitigen Verdrängung ausdrückt. Das Gesamtsystem wurde intensiv untersucht und ist weitgehend mathematisch simulierbar (13,14,17,18). Lücken bestehen für die Pu-Verteilung bei niedrigen Säurekonzentrationen (s. Abschn. 3.2.3). Eine brauchbare Modellbildung für die Mehrstufenextraktion bei gleichzeitiger Pu(IV)-Reduktion ist bisher nur für den Hydroxylamin-Hydrazin-Prozeß durch Computer-Simulation eines Experimentes mit Miniatur-Schnellextraktoren Richardson und Swanson (8) annähernd gelungen.

Wie schon in Abschnitt 3.2.2.2 erwähnt, erscheinen die aus den Konzentrationsprofilen (Abb. 8 bis 11, Tab. 7 bis 10) berechenbaren Verteilungskoeffizienten für Gesamtplutonium (Pu-D) ungewöhnlich hoch. Wird mit dem bisher bekannten Verteilungskoeffizienten

^{x)} neuere Resultate zeigen, daß der Pu(III)-D-Wert bis zu 0,04 erreicht (35°C, 30 % TBP, HNO₃ = 0,5 M/l, 35 g Pu(III)/l aq).

für Pu(III) und Pu(IV) (6) der Verteilungskoeffizient für Gesamtplutonium in den Mischkammern 1, 2, 3 und 5 der Abb. 11 mit den folgenden Beziehungen berechnet,

$$\text{Pu-D} = \frac{[\text{Pu(IV)}]_o + [\text{Pu(III)}]_o}{[\text{Pu(IV)}]_a + [\text{Pu(III)}]_a} \quad [38]$$

bzw.

$$\text{Pu-D} = \frac{[\text{Pu(IV)}]_a D_{\text{IV}} + [\text{Pu(III)}]_a D_{\text{III}}}{[\text{Pu(IV)}]_a + [\text{Pu(III)}]_a} \quad [39]$$

ergeben sich wesentlich kleinere Werte, die in der Tab. 17 in der Reihe "Pu-D, erwartet" aufgelistet sind. Für $[\text{Pu(IV)}]_a$ wurden die über Glg. [8] ermittelten, in der Tab. 15 enthaltenen Werte eingesetzt. $[\text{Pu(III)}]_a$ ergibt sich aus der Gesamtplutoniumkonzentration minus $[\text{Pu(IV)}]_a$. Die Verteilungskoeffizienten für Pu(IV) (Pu(IV)-D) wurden aus (6) entnommen und der für Pu(III) mit 0,015 angenommen (6,25). Bei Berücksichtigung der N_2H_4 -Konzentration, indem sie zur Säurekonzentration addiert wird ($[\widetilde{\text{HNO}}_3]_a = [\text{HNO}_3]_a + [\text{N}_2\text{H}_4]_a$) und der Verteilungskoeffizient für Pu(IV) über diese scheinbare Säurekonzentration ermittelt wird, ergibt sich keine entscheidende Verbesserung. Die erwarteten Pu-D Werte in den Kammern 1 und 2 sind um etwa Faktor 5 niedriger als die gefundenen. Der Effekt kommt offenbar hauptsächlich durch die Diskrepanz der erwarteten (Pu(IV)-D) und gefundenen (Pu(IV)-D) D-Werte für Pu(IV) zustande, die sich um etwa Faktor 10 in den Kammern 1 und 2 unterscheiden. Da in diesen Kammern hohe Pu(III)-Konzentrationen vorlagen (32 und 37 g/l), darf angenommen werden, daß die Erhöhung der Pu(IV)-D Werte auf Pu(III) zurückzuführen ist. Dieser Effekt ist bisher nicht bekannt, aber naheliegend, weil andere dreiwertige, nicht extrahierbare Metalle ähnliche Wirkung zeigen. Von Karraker (7) wurde der erhöhende Einfluß von Aluminiumnitrat auf die Pu(IV)-Verteilung untersucht.

Mischkammer Nr.	1	2	3	5
Pu - D gefunden	0,47	0,41	0,45	0,35
Pu - IV - D gefunden	7,0	6,5	-	0,65
Pu - IV - D erwartet	0,85	0,65	0,60	0,40
Pu - IV - D kalkuliert	5	4,5	4,0	1,0
Pu - D erwartet	0,07	0,05	-	0,22
Pu - D kalkuliert	0,34	0,29	-	0,54



Tab.17 Vergleich der gefundenen, erwarteten und kalkulierten Verteilungskoeffizienten für Pu-IV und Gesamtplutonium

Absetzkammer	1	2	4	5	6	7	
$\frac{\Omega_A \text{ kalkuliert}}{\Omega_A \text{ real}}$	0,05 (3A)	0,07 (2,8A)	0,02 (2A)	0,008 (2A)	0,005 (1,4A)	0,004 (1,1A)	
$[N_2H_4]$ kalkuliert	0,14	0,18	0,32	0,40	0,48	0,54	
M/l gefunden	0,12	0,16	0,28	0,39	0,45	0,54	
Umsätze	AK - Teil 1 Hydrazinred. Pu-(IV) g/l	0,6	0,9	8,2	7,8	10,2	4,9
	AK - Teil 2 katal. Hydrazin Pu-(IV) g/l	4,2	8,8	9,0	5,7	4,7	3,1
	Elektroreduktion Pu-(IV) g/l	3,6	4,9	2,6	1,2	0,8	0,5
	Pu anod. reoxidiert %	28	43	31	21	26	



Tab.18 Ergebnisse der Computer - Simulation für die Reduktion am Beispiel des 2 B - EMMA Profils in der Abb.11

Mit Hilfe dieser Ergebnisse kann die Wirkung von $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ auf Pu(IV)-D über die Ionenstärke μ auf folgendem Weg beschrieben werden:

$$\mu = 1/2 \sum c_i \cdot s^2 \quad [40]$$

Für $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ergibt sich μ mit $6[\text{Al}^{3+}]$. Wird dieser Wert zur HNO_3 -Konzentration in der Lösung addiert, ergibt sich eine scheinbare HNO_3 -Konzentration:

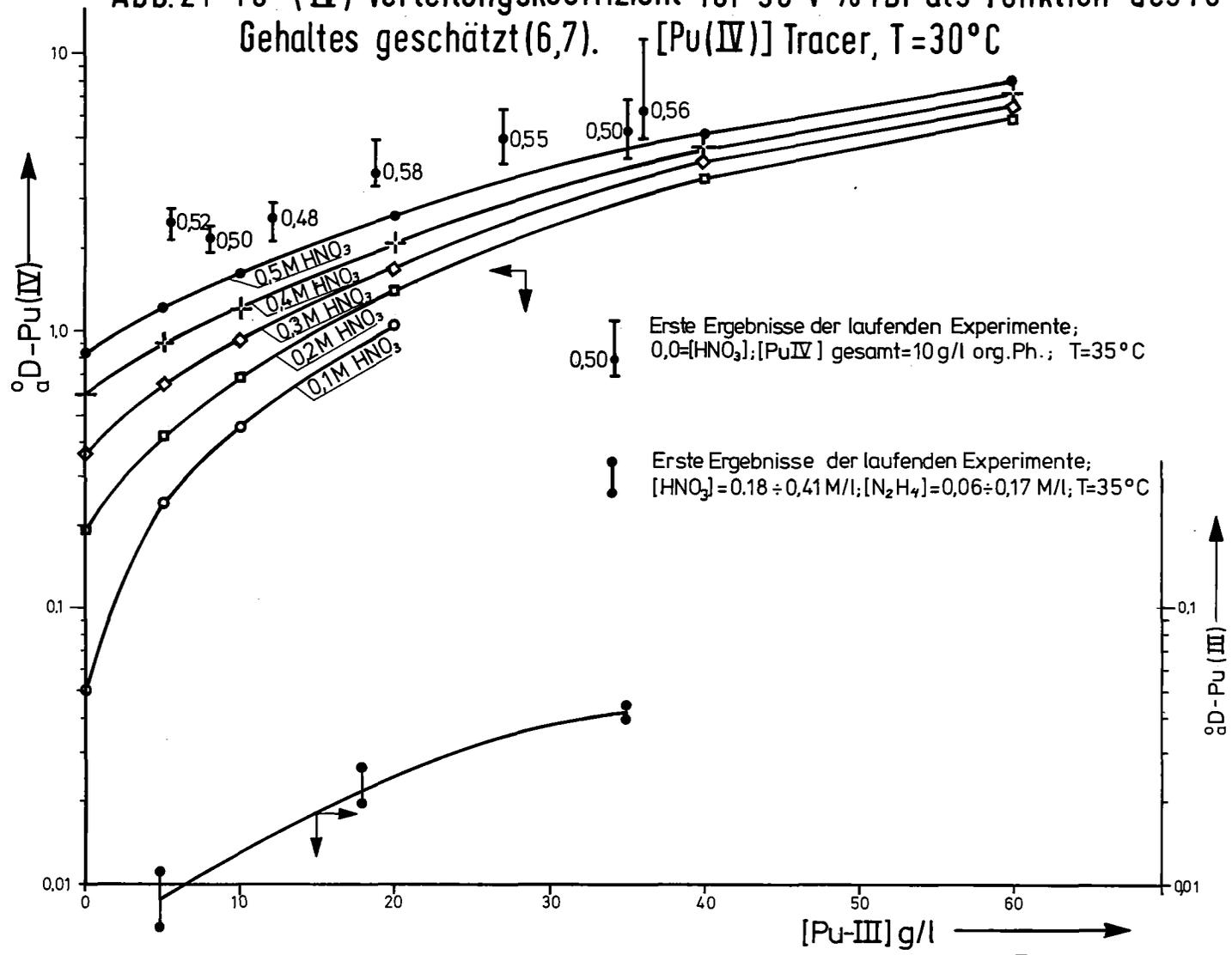
$$[\widetilde{\text{HNO}_3}] = [\text{HNO}_3] + 6[\text{Al}^{3+}] \quad [41]$$

Die sich mit der scheinbaren HNO_3 -Konzentration ergebenden Pu(IV)-D Werte stimmen mit den von Karraker (7) gemessenen annähernd gut überein. Wird für Pu(III) ein ähnlicher Effekt unterstellt, erhöhen sich die Pu(IV)-D-Werte als Funktion der Pu(III) Konzentration, wie in der Abb. 21 dargestellt. Mit Hilfe dieser Kurven läßt sich Pu(IV)-D und folglich Pu-D neu abschätzen. In der Tab. 17 sind diese Werte unter "Pu-D kalkuliert" und "Pu(IV)-D kalkuliert" eingetragen, sie sind etwa nur noch um 30 % niedriger als die in der Kammer 1 und 2 gemessenen. Experimente zur Überprüfung der dargestellten Annahmen sind z.Zt. unterwegs, erste experimentelle Ergebnisse wurden bei der Modellbildung im Abschnitt 6.2 verwendet.

Die gefundenen Verteilungskoeffizienten für Uran und HNO_3 sind im Vergleich mit den bekannten Werten ebenfalls hoch. Vermutlich ist dieser Effekt ähnlich zu erklären. Ein erhöhter U-D und HNO_3 -D in den hinteren Kammern, die nur noch geringe Pu-Konzentrationen enthalten, kann durch Hydrazin erklärt werden.

Die Geschwindigkeit des extraktiven Stoffübergangs für U(VI) und Pu(IV) wurde von L. Finsterwalder (27) untersucht. Sie ist groß im Vergleich zur Reduktionsgeschwindigkeit. Für die Rückextraktion von U(VI) mit verdünnter Salpetersäure wurden für die Anfangsgeschwindigkeit bei Tropfendurchmessern von 1 mm Halbwertszeiten von 2 bis 20 sec für Urankonzentrationen

Abb.21 Pu-(IV) Verteilungskoeffizient für 30 V % TBP als Funktion des Pu-III Gehaltes geschätzt (6,7). [Pu(IV)] Tracer, T=30°C



zwischen 0,01 und 0,3 M/l Uran bestimmt. Die Geschwindigkeiten für Pu(IV) sind von ähnlicher Größe. Diese großen Geschwindigkeiten erklären die hohen Stufenwirksamkeiten des 2B-EMMA Mischabsetzers von >95 % (4).

6. MATHEMATISCHE SIMULATION

H. Schmieder, G. Petrich

In diesem Abschnitt wird der Versuch unternommen, den Stoffumsatz bei der Pu-Abtrennung im Elektroreduktionsmischabsetzer in einem Modell darzustellen. Dabei werden verschiedene Parameter nur in grober Näherung abgeschätzt, während andere sogar, weil sie noch nicht quantifizierbar sind, vernachlässigt werden müssen. Zu diesen Vereinfachungen gehört:

- Die wirksame Kathoden- und Katalysatoroberfläche im Mischabsetzer kann nur grob abgeschätzt werden.
- Die Elektrolytströmung. Es wird Pfropfenströmung angenommen.
- Die Stoffübergangszahlen werden als konzentrationsunabhängig angenommen.
- Der anodisch reoxidierte Anteil wird durch Parameterfit ermittelt.
- Die chemische Reoxidation und
- die Komplexbildung von Pu(IV) mit Dibutylphosphat wird vernachlässigt.

In der Abb. 22 sind die wichtigsten chemischen Vorgänge im Elektroreduktionsmischabsetzer schematisch zusammengefaßt. Die Abbildung soll die Mischabsetzerstufe am Eingang der organischen Speiselösung veranschaulichen. Dabei wird davon ausgegangen, daß nur in der Mischkammer extraktiv Stoffaustausch abläuft, während in der Absetzkammer aufgrund der vergleichsweise kleinen Stoffaustauschoberfläche der Stofftransfer zwischen den Phasen vernachlässigt wird.

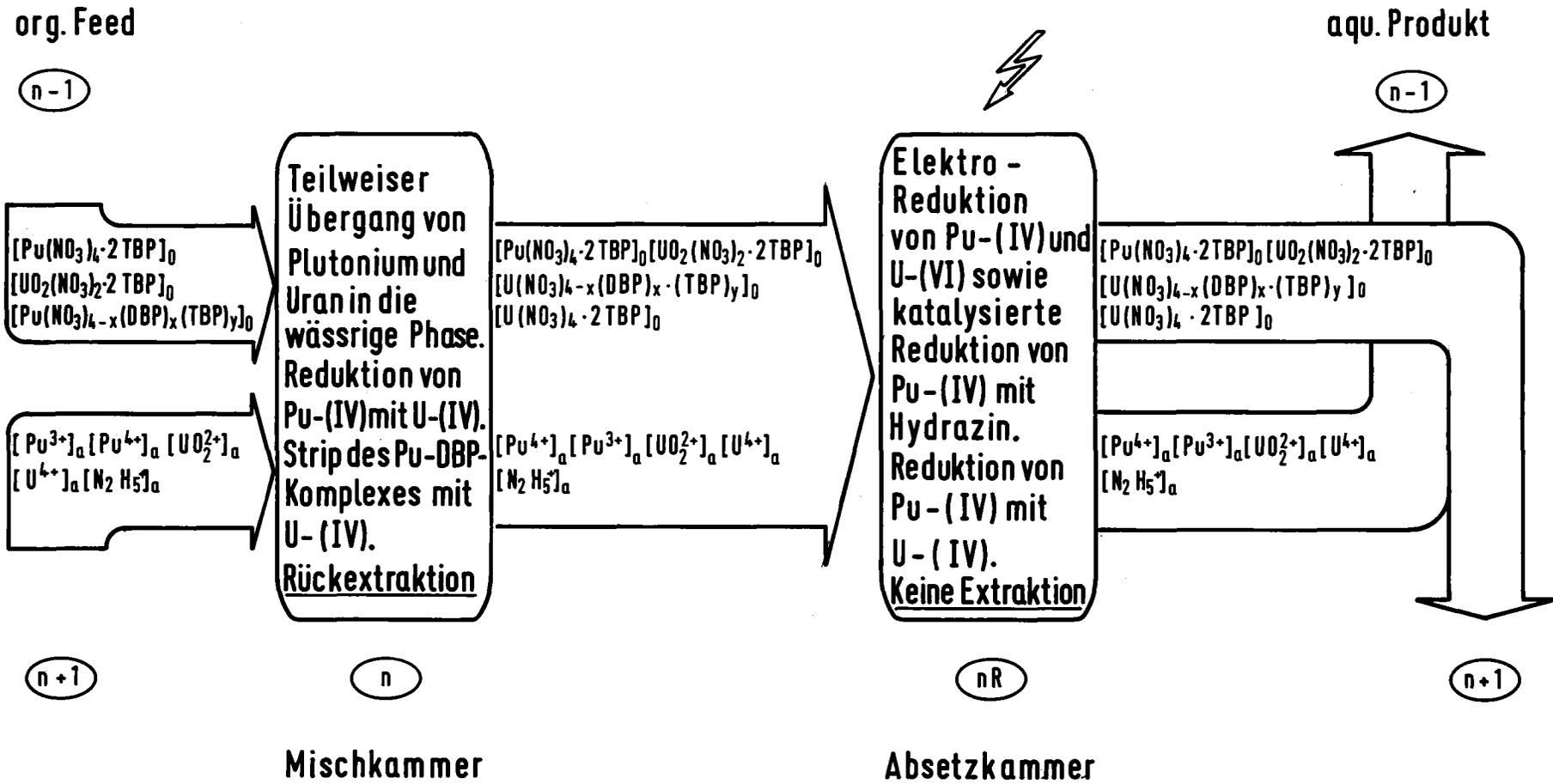
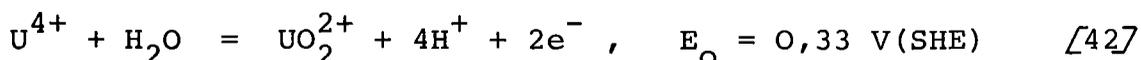


Abb. 22 Modell des Stoffumsatzes in einer Stufe des Elektrolyse Mischabsetzers (Aq. Produkt, Ausgang)

6.1 Reduktionsmodell

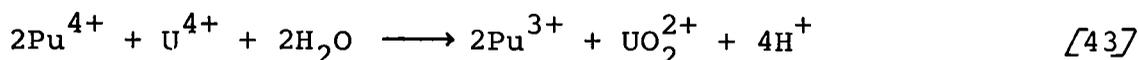
Obwohl das Ziel der Modellbildung in diesem Abschnitt die 2B-EMMA ist, in der die Reduktion mit U(IV) wegen des niederen Urangehaltes nur eine untergeordnete Rolle spielt, soll der Wissensstand über die Pu(IV)-Reduktion mit U(IV) hier kurz dargestellt werden.

U(IV) wird elektrochemisch nach folgender Bruttoreaktion gebildet:



Die Reduktion wurde als irreversibel erkannt. Experimente zeigten, daß U(IV) unterhalb des Potentials der Sauerstoffentwicklung praktisch nicht zu U(VI) oxidiert wird. Das war der Grund, weshalb auf ein Diaphragma in den Elektroreduktionsapparaten verzichtet werden konnte, weil Hydrazin bevorzugt an der Anode, deutlich unterhalb des Potentials der Sauerstoffentwicklung, oxidiert wird (1a).

Wie vorher (Abschnitt 5.1.1) erwähnt, sind die mittleren Stoffübergangszahlen für die U(IV)-Bildung an Titankathoden mit ca. 0,005 cm/min deutlich niedriger als die für Pu. Weil jedoch unter den Bedingungen der U/Pu-Trennung im Purex-Prozeß (U/Pu \approx 100 für LWR-Brennstoff) hohe Konzentrationen an U(VI) in der wäßrigen Phase vorliegen, werden auch beträchtliche Anteile zu U(IV) umgesetzt. Bei den Gegenstromexperimenten im Miniaturmischabsetzer wurden U(IV)-Konzentrationen bis zu 40 g/l in der wäßrigen Phase gemessen (1a). U(IV) reduziert sowohl in der wäßrigen als auch in der organischen Phase Pu(IV) schnell (28,29). Für die wäßrige Phase kann formuliert werden:

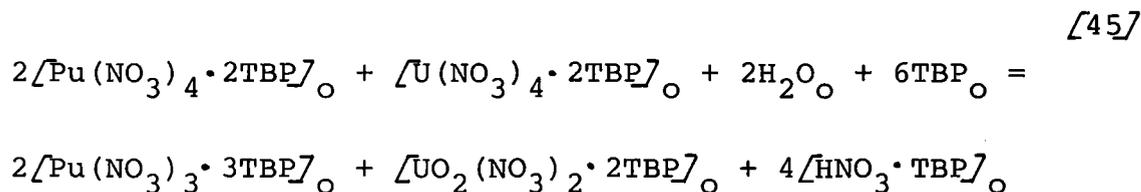


Die Geschwindigkeitsgleichung lautet:

$$-\frac{d[\text{Pu}^{4+}]}{dt} = \frac{k[\text{Pu}^{4+}][\text{U}^{4+}]}{[\text{H}^+]^2} \quad [44]$$

Für 25°C, 0,1 M/l N₂H₄ wurde in Anwesenheit von Luft k zu 2500 M min⁻¹ bestimmt (29).

Die Reaktion in der organischen Lösung kann wie folgt formuliert werden (29):



Die Reaktion ist langsamer als die in der wäßrigen Phase. Die Geschwindigkeit konnte bisher bei relevanten Temperaturen nicht genau bestimmt werden, weil u.a. komplizierte, autokatalytische Oxidationen von Pu(III) und U(IV) in der organischen Phase ablaufen. Aus den Untersuchungen von Salomon und Lopez-Menchero (29) ist jedoch folgende Abschätzung der Halbwertszeit der Pu(IV)-Reduktion mit U(IV) im Vergleich eines wäßrigen mit einem Mischphasensystem erlaubt.

	$t_{1/2}$ (sec.)	Zusammensetzung der Lösung
aq. Phase	~1	Pu(IV) = 1 g/l U(IV) = 10 g/l
Mischphase o/a = 1	< 0,5	N ₂ H ₄ = 0,3 M/l HNO ₃ = 2 M/l

Da die im Beispiel aufgeführte Lösungszusammensetzung durchaus typisch für eine Elektroreduktionsbatterie ist, ist sichergestellt, daß im Falle der U/Pu-Trennung, d.h. bei hohen U-Kon-

zentrationen, die Reduktion von Pu(IV) hauptsächlich über das elektrolytisch gebildete U(IV) abläuft. Die Reduktion mit Hydrazin kann vernachlässigt werden. Allerdings ist bisher durch die komplizierten, nicht genau bekannten Reoxidationsvorgänge in der organischen Phase bei Anwesenheit von U(IV) und Pu(III) noch keine brauchbare Simulation für den U(IV)-Trennprozeß gelungen. Auch der Apparatetyp und die Verweilzeiten beeinflussen den Reduktionsumsatz und damit letztlich die Trennwirksamkeit beträchtlich (28,29).

Eine spezielle Wirkung von U(IV) ist die Fähigkeit Pu(IV), das an Dibutylphosphat gebunden ist, aus der organischen Phase zu stripfen. Da Dibutylphosphat in der Betriebspraxis in beträchtlichen Konzentrationen auftritt (≈ 50 mg/l und größer), ist der U(IV)- und der Elektrolyseprozeß dem Hydroxylaminprozeß überlegen, weil Hydroxylamin das an HDBP gebundene Pu sehr viel weniger vollständig aus der organischen Phase strippt (15). Vermutlich kann der HDBP-Komplex wie folgt formuliert werden: $\sqrt[\text{Pu}(\text{NO}_3)_{4-x} \cdot (\text{DBP})_x \cdot (\text{TBP})_y]$, $x \approx 1$ (15). U(IV) ersetzt offensichtlich Pu(IV) im Komplex nach vorausgegangener Reduktion. Die Geschwindigkeit des Vorganges wurde bisher nicht untersucht. Im Laborexperiment waren Kontaktzeiten der beiden Phasen von 5 min voll ausreichend, um den Verteilungskoeffizienten von ca. 0,05 einzustellen.

Für die vorderen Kammern mit hohen Pu-Gehalten ist für die Reduktion des nicht an HDBP gebundenen Pu in der 2B-EMMA nur die Elektroreduktion und die katalysierte Reduktion von Pu(IV) mit Hydrazin von Bedeutung, weil die U(IV)-Konzentration im Mischabsetzer mit < 1 g/l abgeschätzt und damit vernachlässigt werden kann (s. Abschnitt 5.1.1).

Die einzelnen Geschwindigkeitsgleichungen ($\sqrt[4,6,15]$) im Abschnitt 5.1 für die katalytisch chemische Reduktion, die Elektroreduktion und die an einem Teilstrom wegen des "Pump-effektes" des Anodenrohres ablaufende anodische Reoxidation führen zu folgendem Ansatz für die Beschreibung der simultanen katalytischen und Elektroreduktion im Absetzkammerteil 2 (4) der 2B-EMMA:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{Pu}^{4+}]}{dt} &= - \frac{k_m}{K + [\text{H}^+]} \cdot \frac{S_2}{Q} [\text{Pu}^{4+}] [\text{N}_2\text{H}_4] \quad \text{chemisch katalytisch} \\ &\quad - \frac{\beta_R \cdot \Omega_K}{Q} \cdot [\text{Pu}^{4+}] \quad \text{Elektroreduktion} \\ &\quad + \frac{\beta_O \cdot \Omega_A}{Q} ([\text{Pu}^{3+}]_{t=0} + [\text{Pu}^{4+}]_{t=0} - [\text{Pu}^{4+}]) \quad \text{Elektrooxidation} \end{aligned}$$

[46]

Der Hydrazinverbrauch wird dabei mit $M \text{N}_2\text{H}_4 / M \text{Pu}^{4+} = 1$ angenommen, dann gilt für die Hydrazinumsatzrate:

$$\frac{d[\text{N}_2\text{H}_4]}{dt} = - \frac{k_m}{K + [\text{H}^+]} \cdot \frac{S_2}{Q} [\text{Pu}^{4+}] [\text{N}_2\text{H}_4] \quad [47]$$

Für den Mischabsetzer 2B-EMMA (4) wurden folgende Annahmen getroffen:

- 1 dem Absetzkammerteil 2 wird ein Teil des Absetzkammer-
teiles 1 als elektrolytisch und katalytisch wirksam
zugerechnet (Durchgriff)
- 1a Elektrolytweg, $l = 17 \text{ cm}$ (Pfropfenströmung)
- 1b mittlere spez. Kathodenfläche, $\Omega_K = 28 \text{ cm}^2/\text{cm}$
- 1c Stoffübergangszahl für die Reduktion, $\beta_R = 0,06 \text{ cm}/\text{min}^{\text{x}}$
- 1d mittlere Geschwindigkeitskonstante für die katalysierte
Pu(IV)-Reduktion mit Hydrazin, $k_m = 0,2^{\text{xx}}$
- 1e Querschnittsfläche, $S_2 = 44 \text{ cm}^2$ (Mittelwert)
- 1f Stoffübergangszahl für die Oxidation, $\beta_O = 0,25 \text{ cm}/\text{min}^{\text{xxx}}$

x) etwa doppelter Wert des "ruhenden" Elektrolyten in Tab. 14

xx) Mittelwert aus Abb. 19, spez. Katalysatoroberfläche,
 $\Omega \approx 0,6 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$

xxx) Maximalwert wegen starker Gasentwicklung angenommen, s.
Tab. 14

- 2 Für den Absetzkammerteil 1 wurden folgende Annahmen getroffen:
- 2a Elektrolytweg, $l = 8,6$ cm
 - 2b mittlere Geschwindigkeitskonstante für die unkatalysierte Reduktion von Pu(IV) mit Hydrazin, $k_1 = 0,06$ (s. Abb. 19)
 - 2c Querschnittsfläche, $S_1 = 50$ cm²

Mit diesen Werten wurde der Reduktionsumsatz des 2B-EMMA Profils in Abb. 11 berechnet. Die Pu(IV)-Konzentrationen am Austritt der Mischkammern wurden mit Glg. [8] ermittelt (s. auch Tab. 15). Alle anderen Konzentrationen wurden der Abb. 11 entnommen. Durch Parameterfit wurde die spezifische Anodenfläche Ω_A und die Hydrazinkonzentration berechnet. Ω_A kalkuliert / Ω_A real stellt in erster Näherung ein Maß für den Teilstrom dar, der durch das Anodenrohr per air-lift Effekt gepumpt wurde. In der Tab. 18 sind die Ergebnisse zusammengefaßt. Das Modell scheint zumindest den groben Umsatztrend brauchbar wiederzugeben. Ein Indiz sind die annähernd mit den gefundenen übereinstimmenden kalkulierten Hydrazinkonzentrationen. Auch die kalkulierten Verhältnisse Ω_A kalkuliert / Ω_A real sind einleuchtend, sie deuten auf Volumenströme im Anodenrohr zwischen 1 und 8 % des Gesamtvolumenstroms hin. Wie erwartet beträgt der Umsatzanteil durch Elektroreduktion nur in der Kammer 1 etwa 45 %, während er in den übrigen Kammern deutlich darunter liegt. Das Ergebnis wird durch die ungünstige Geometrie und niedere Kathodenflächendichte des Mischabsetzers bei den langen Verweilzeiten der wäßrigen Phase verständlich. Wenn in zukünftigen Apparaten der Umsatz durch N_2H_4 -Reduktion wegen der NH_4^+ -Bildung vermieden werden soll, muß die Kathodenflächendichte wahrscheinlich mehr als verdoppelt werden. Auch der berechnete Oxidationsumsatz ist unbefriedigend hoch. Durch eine verbesserte Konstruktion der Anodenzelle im Mischabsetzer sollte eine Senkung möglich sein. In der Pulskolonne ist der Oxidationsumsatz durch ein größeres Kathoden/Anoden-Verhältnis und durch erhöhte Stoffübergangszahlen an der Kathode durch die Pulsung niedriger zu erwarten.

6.2 Extraktionsmodell

Die Konzentrationsprofile der 2B-EMMA (Abb. 8 bis 11, Tab. 7 bis 10) zeigen durchweg Pu-Verteilungskoeffizienten die höher sind als die mit den bekannten Verteilungskoeffizienten zu erwartenden. Die Ursache ist in der "Aussalzwirkung" von Pu(III) zu suchen (s. Abschnitt 5.3). Z. Zt. stehen nur vorläufige Messungen zur Verfügung, die eine genauere Beschreibung der "Aussalzwirkung" von Pu(III) als das in Abschnitt 5.3 verwendete Ionenstärkemodell (Abb. 21) erlauben. Mit diesen vorläufigen Meßwerten wurden über einen halbempirischen Ansatz auf der Basis der einzelnen Komplexbildungsgleichgewichte (14) die Verteilungskoeffizienten abgeschätzt. Über den "least-square-fit" wurden dabei folgende Komplexbildungskonstanten ermittelt:

$$\begin{aligned}\text{Pu(III)-K} &= 0,05 \\ \text{Pu(IV) -K} &= 7,7 \\ \text{HNO}_3 \quad \text{-K} &= 0,33\end{aligned}$$

Mit Hilfe der so abgeschätzten Verteilungskoeffizienten wurde das Konzentrationsprofil der Abb. 11 in einer Kaskadenrechnung simuliert. Die stufenweise Berechnung der Gegenstromkaskade wird durch die Abb. 23 veranschaulicht.^{x)} Beginnend mit der Kammer 1 wurde unter Verwendung der Konzentrationen in der organischen Speiselösung und in der wäßrigen Produktlösung stufenweise iterativ die Materialbilanz für jede Kammer bis zur Kammer 7 mit Hilfe der Gleichungen [48] und [49] berechnet. Dabei wurde die gemessene Pu(III)-Säure- und Hydrazinkonzentration in jeder Kammer vorgegeben. Auf gleiche Weise wurde ausgehend von der Kammer 7 bis zur Kammer 1 gerechnet.

Das Ergebnis ist in der Abb. 24 dargestellt. Die berechneten organischen Konzentrationen für Gesamtplutonium sind mit senkrechten Strichen eingetragen. Der obere Wert ergibt sich aus der Berechnungsrichtung von Kammer 1 bis 7 und der untere

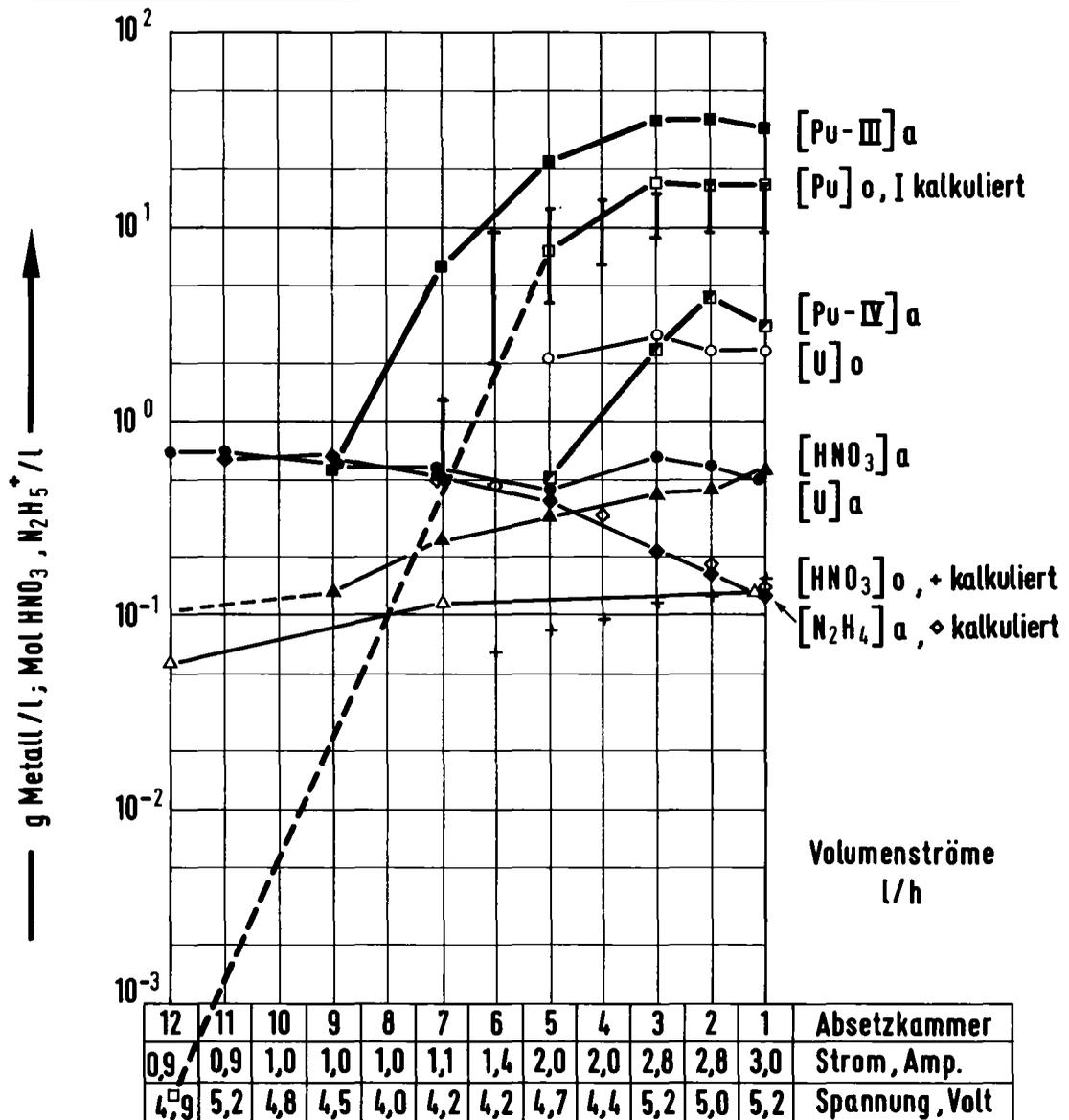
x) s.S.58

Pu	0,0001	2BWo
U	2,1	
HNO ₃	0,03	
HDBP	—	
		3,4

Pu	15,2	2 APo
U	2,1	
HNO ₃	0,18	
		3,4

2 BXa	HNO ₃	0,06
1,28	N ₂ H ₅ NO ₃	0,59

2 BPa	Pu-III	31,5	Pu-IV	1,85
1,28	U	0,62		
	HNO ₃	0,47		
	N ₂ H ₅ NO ₃	0,127		



IHCH

Abb.24 2 B - EMMA Profil, 1.5.78, 16⁰⁰ Uhr
mit kalkulierten Konzentrationen
T=42 (2BP), 36 (2BW) °C

Wert aus der umgekehrten Richtung. Die Werte zeigen, daß die vorläufigen Meßwerte der Verteilungskoeffizienten und der daraus resultierende least-square-fit den Konzentrationsverlauf sehr viel besser beschreiben als die bisher bekannten Verteilungskoeffizienten, obwohl die Abweichungen noch unbefriedigend groß sind. Eine brauchbare Simulation der Kammern 8 bis 12 gelingt mit dem Modell nicht. Der Grund dürfte hauptsächlich darin zu sehen sein, daß das Modell die Reduktion von Pu(IV) mit U(IV) nicht berücksichtigt. Das in diesem Bereich des Mischabsetzers mit 0,6 - 0,7 g/l in der wäßrigen Phase vorliegende Uran wird elektrochemisch zu U(IV) umgesetzt und sollte mit steigender Stufenzahl aufgrund der abnehmenden organischen Pu-Konzentration immer effektiver das Plutonium in den Mischkammern reduzieren und rückextrahieren.

Die mit Kreuzen eingetragenen, kalkulierten Werte für die organische Säurekonzentration weichen mit steigender Kammerzahl nach unten von den Meßwerten ab. Da jedoch nur zwei Meßwerte vorliegen und die Bestimmung kleiner organischer Säurekonzentrationen für die Routineanalytik nicht unproblematisch ist, ist eine Aussage über die Modellgüte für diese Komponente noch nicht möglich.

Mit auf der Spitze stehenden Quadraten sind die kalkulierten Hydrazinkonzentrationen aus der Tab. 18 in das Profil eingetragen, die wie schon erwähnt, gut mit den Meßwerten übereinstimmen.

6.3 Modell zur Elektrooxidation

Mit den in Abschnitt 5.2 diskutierten Gleichungen [28] bis [37] wurde bisher ohne befriedigenden Erfolg versucht, verschiedene Laborexperimente zur Elektrooxidation von N_2H_4 neben Pu(III) zu simulieren. Dabei zeigte sich folgende Tendenz:

1. Der Hydrazinumsatz wird vom Modell annähernd beschrieben.
2. Die experimentelle Pu-Oxidation verläuft anfangs scheinbar nach einem Gesetz nullter Ordnung, im Widerspruch zu den Gleichungen [33,34].

Für die Abweichungen zwischen Modell und Experiment sind folgende Gründe naheliegend:

1. Die effektiven Teilstromdichten für N_2H_4 und Pu^{3+} sind nicht bekannt und wurden deshalb vom Modell nicht berücksichtigt.
2. Die beim stromkonstanten Betrieb ($i \gg i_g$) auftretenden zusätzlichen Oxidations- (O_2) und Reduktionsprodukte (NO_2^-) oxidieren sekundär sowohl N_2H_4 als auch $Pu(III)$. Die Umsatzanteile sind nicht bekannt.

Eine Verbesserung des Modells durch zusätzliche experimentelle Arbeiten ist wünschenswert; allerdings ist die Modellbildung für die Elektrooxidationszelle sicherlich von geringerer Bedeutung für Auslegung und Scale-up als für die Elektroreduktionsextraktoren.

7. SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die nachfolgenden Schlußfolgerungen stellen eine zusammenfassende Bewertung dar und sollen andererseits die noch offenen Fragen aufzeigen, die vor einer möglichen industriellen Anwendung der Elektroredoxprozesse beantwortet werden müssen.

- U-Pu-Trennung ($U/Pu \geq 10$)

Die Reduktion und Rückextraktion des Plutoniums verläuft hier mit dem größten Umsatzanteil über den Mediator U(IV), der in ausreichendem Überschuß und direkt über den elektrischen Strom steuerbar, in-situ erzeugt wird. Neben den bekannten Vorteilen (1a) darf erwartet werden, daß bei der in-situ Elektroreduktion Instabilitäten durch spontane Reoxidationen, die in verschiedenen Wiederaufarbeitungsanlagen bei Einspeisung von extern erzeugtem U(IV) auftreten, vermieden werden. Der Grund ist darin zu sehen, daß bei der in-situ Elektroreduktion lokale Verarmungen an U(IV) im Extraktor vermieden werden können, weil es an jedem Ort im Extraktor erzeugt wird.

Der schlüssige Beweis dieser naheliegenden Annahme steht noch aus, weil die komplexe Extraktions-Redoxkinetik nicht vollständig beschrieben werden kann. In mehr als 1000 Stunden Testbetrieb mit der MILLI-EMMA (1a) traten diese Instabilitäten nicht auf.

- Pu-Feinreinigung im zweiten und dritten Purex-Zyklus ($0,04 \leq U/Pu \leq 1$)

- Bei genügend großer spezifischer Kathodenfläche wird der Reduktionsumsatz im Mischabsetzer bei mittleren Verweilzeiten durch E-Reduktion geleistet, wie die Experimente mit der MILLI-EMMA zeigen. Der Hydrazinumsatz wurde mit $< 1 \text{ M N}_2\text{H}_4/\text{M Pu}$ gemessen. Davon sollte der größte Teil durch indirekte kathodische Reduktion umgesetzt worden sein.

- Bei geringer spezifischer Kathodenfläche und ihrer Anordnung wie in der 2B-EMMA sowie großer Verweilzeit der wäßrigen Phase wird ein großer Teil des Pu durch Hydrazin unter Bildung von NH_4^+ reduziert. Dieser Umsatzanteil ist von der angebotenen Hydrazinkonzentration (2BX) von der spezifischen Katalysatoroberfläche (Kathodenfläche) und vor allem von der Temperatur abhängig. Bei einer Betriebstemperatur von etwa 50°C und großer Katalysatoroberfläche sowie Anwendung von nur geringen Strömen, die ausreichen um den Katalysator zu "regenerieren", sollte der Prozeß auch über katalytische Reduktion mit Hydrazin bei guter Trennwirkung geführt werden können. Durch E-Reduktion wird auch dann im hinteren Teil des Mischabsetzers (niedere Pu-Konzentration) noch genügend U(IV) produziert, um das an HDBP komplex gebundene Pu(IV) zu strippen. Bei dieser Variante wird NH_4^+ mit einer Ausbeute von etwa $1 \text{ M NH}_4^+ / \text{M N}_2\text{H}_4$ produziert. Ob diese Prozeßvariante technisch interessant werden kann, hängt von der Verfahrensweise bei der Pu-Weiterverarbeitung ab. Der Einfluß von NH_4NO_3 bei den möglichen Verfahrensschritten (Konzentrierung, Oxidation, Fällung) muß experimentell geklärt werden.

- Für Produktkonzentrationen (2BP) bis zu 40 g Pu/l (bzw. $60 \text{ g/l}^{\text{x}}$) bei Pu-Raffinatkonzentrationen um $0,001 \text{ g/l}$ reichen offenbar etwa 8 bzw. 11 theoretische Stufen im Mischabsetzer bei einem Flußverhältnis $o/a \leq 3$ aus, wie die Ergebnisse mit der MILLI-EMMA und der 2B-EMMA zeigen.

Eine weitere Steigerung der Prozeßkonzentration über Erhöhung der Stufenzahl und Erhöhung der Pu-Beladung im 2AP erscheint möglich. Eine belastbare Voraussage

^{x)} im WAK-Betrieb wurden zeitweise Konzentrationen von 60 g Pu/l erreicht.

ist aber wegen der noch fehlenden Verteilungsdaten für das Vielkomponentensystem z.Zt. nicht möglich.

- Wenn die Pu-Produktkonzentration im Extraktor auf ≥ 80 g/l^{x)} gesteigert werden soll, was letztlich einen Verzicht auf den nicht problemlosen Konzentrierungsschritt durch Verdampfen in Aussicht stellt, müßte vor dem Mehrstufenextraktor eine hochwirksame Reduktionsstufe installiert werden, die in der Mischphase das Plutonium praktisch komplett reduziert. Das kann mit Diaphragma durch E-Reduktion, aber auch durch ein schnelles chemisches Reduktionsmittel^{xx)} erreicht werden. Die zweite Variante könnte vorteilhafter sein:

- 1- Das Pu wird mit dem schnellen Reduktionsmittel in einer einzigen Stufe praktisch komplett reduziert. Dadurch wird die nicht problemlose Konstruktion einer Mischphasen-E-Reduktionszelle mit Diaphragma umgangen und
- 2- im nachfolgenden Mehrstufenextraktor werden die extrem niedrigen Pu-Konzentrationen im organischen Raffinat durch E-Reduktion (U(IV)) sichergestellt.

Eine einfache Übertragung der experimentellen Resultate vom Mischabsetzer auf eine Kolonne und damit eine Voraussage für die gepulste Elektroreduktionskolonne mit Siebböden ist z.Zt. noch nicht möglich. Die Gründe dafür sind folgende:

- XX) $(\text{NH}_3\text{OH})^+$ dürfte praktisch nicht geeignet sein, weil in der Reduktionszelle bei ≥ 30 g Pu(III)/l Verweilzeiten von mehr als einer Stunde realisiert werden müßten (30).
- X) Wie weit die Konzentration letztlich gesteigert werden kann wird vom Pu-(III)-Verteilungskoeffizienten und der Transfer-Geschwindigkeit unter diesen Bedingungen bestimmt. Nur durch das Experiment sind auch hier belastbare Aussagen möglich.

1. Extraktiver Stoffübergang und Redoxvorgänge dürfen im differentiellen Gegenstromextraktor nicht entkoppelt betrachtet werden.
2. Durch günstigere Geometrie und Fluidodynamik sollte die Reduktionsrate in der Kolonne größer sein und
3. die Trennung wird durch axiale Vermischung in der Kolonne verschlechtert. Der Effekt ist z.Zt. noch nicht quantifizierbar.

Belastbare Aussagen über die Kolonnenlänge für einen bestimmten Trenneffekt sind deshalb nur über das Experiment zu gewinnen.

- Wegen der Resturangehalte im 2. und 3. Pu-Zyklus, die zum Großteil mit den organischen Raffinaten (2BW, 3BW) geführt werden, empfiehlt sich eine Rückführung des Urans. Wir empfehlen die Rückführung der 2BW- und 3BW-Ströme in den 2D-Extraktor.

- Elektrooxidation (ROXI)

Die Elektrooxidation ist im Vergleich zu den Elektroreduktionsextraktoren unkompliziert. Elektrodengasverdünnung, Kühlung (möglichst mit Spülluft), Konstruktion der Anoden und Stromzuführungen sowie Spültechnik der Zelle müssen bei der Konstruktion besonders Beachtung finden.

- Korrosion
 - Die Anodenkorrosion aus Abtragsmessungen im Labor und den Pt-Bestimmungen im Produkt (2B-EMMA, ROXI) lassen Korrosionsraten von 4 - (10) μ/a erwarten. Für Standzeiten von 20 Jahren lassen sich daraus formal Platinschichten von 80 - (200) μ abschätzen. Ohne echte Langzeiterfahrungen ist jedoch eine belastbare Standzeitaussage für die Anoden nicht möglich.

- Die Titan-Korrosion ist nach den Messungen im Labor und an der 2B-EMMA und ROXI unproblematisch. Die Frage einer über längere Zeiten möglichen Wasserstoffversprödung wird wieder diskutiert und soll noch einmal untersucht werden. Auch die Verbindung Edelstahl / Titan (sprengplattiert, reibverschweißt) bedarf weiterer Untersuchungen, obwohl vorläufige Untersuchungen auch hier keine Schwierigkeiten erwarten lassen.

- Apparatevergrößerung (scale-up)

Stromdichteverteilungen an Modellzellen für die ROXI und die Elektroreduktionskolonnen lassen keine prinzipiellen Schwierigkeiten für Apparatedurchsätze bis zu mehreren Tonnen LWR-Brennstoff pro Tag erwarten (1a,31). Eine Optimierung der Konstruktion für große Apparate wurde bisher nicht durchgeführt. In diesem Zusammenhang sollte auch eine Entscheidung über die Instandhaltungsprinzipien von Elektroredoxapparaten getroffen werden.

Die Resultate dieses Berichtes wurden durch den Teamgeist und das engagierte fachliche Können der Planungs-, Aufbau- und Betriebsmannschaft und mit Hilfe der zuverlässigen Infrastruktur der KfK und GWK, ermöglicht.

Ohne die etwa 5000 Prozeßanalysen, die mit großer Zuverlässigkeit bewältigt wurden, hätte dieser Bericht nicht geschrieben werden können.

Wir danken ferner dem IRCH/KfK für die Spurenanalytik und die Analyse der Pu-Isotopenzusammensetzung.

Herrn Dr. H. Haug, IHCH und Herrn Dr. J. Wüst, PWA danken wir für ihren Einsatz und ihre bewundernswerte Geduld bei der Genehmigungsprozedur, die ohne sie nicht termingerecht abgeschlossen worden wäre.

8. FORMELZEICHEN

T	Temperatur (K) oder ($^{\circ}\text{C}$)
C	Konzentration allgemein
x	wäßrige Konzentration; i_x der Komponente i
y	organische Konzentration; i_y der Komponente i
D	Verteilungskoeffizient; i_D der Komponente i
[A]	Konzentration (Mol/l) oder (Mol/cm ³)
μ	Ionenstärke
z	Wertigkeit, chemisch
K	Hydrolyse- oder Komplexbildungskonstante
Q	Volumenstrom (l/h) oder (cm ³ /min); Index o = organisch a = wäßrig
t	Zeit (min)
l	Länge (cm)
S	Querschnittsfläche (cm ²)
V	Volumen (cm ³)
O	Oberfläche (cm ²); Index K = Kathode, A = Anode
Ω	spezifische Oberfläche (cm ² /cm ³)
Ω_K	spezifische Kathodenoberfläche (cm ² /cm)
Ω_A	spezifische Anodenoberfläche (cm ² /cm)
F	Faraday-Konstante (As/Äq)
s	elektrochemische Wertigkeit (Äq./Mol)
i	Stromdichte (A/cm ²)
i_g	Grenzstromdichte (A/cm ²)
k	Geschwindigkeitskonstante (min ⁻¹) Index 1 = unkatalysiert " 2 = katalysiert " m = mittlere
β	mittlere Stoffübergangszahl (cm/min) Index O = Oxidation " R = Reduktion
\dot{n}	Massenstrom (Mol/cm ² ·min)
E_o	Standardpotential (V)

9. LITERATUR

- (1) F. Baumgärtner, H. Schmieder
Radiochimica Acta 25, 191-210 (1978)
- (1a) H. Schmieder, F. Baumgärtner, H. Goldacker, H. Hausberger
Kernforschungszentrum Karlsruhe, KFK-2082, 1974
- (1b) F. Baumgärtner, E. Schwind, P. Schlosser
Deutsches Pat. Nr. OS 1965519 (6.8.1970), US Pat, 3730851
- (1c) A. Schneider, B.G. Wahlig
ACS/CSJ Chemical Congress, Honolulu, Hawaii, April 1979
- (2) bis (5) L. Finsterwalder, U. Galla, H. Goldacker,
M. Kluth, H. Schmieder, R. Schlenker
unveröffentlichte Ergebnisse.
- (6) L.L. Smith
USAEC-Rep. DP-700, 1962, p. 67
- (7) D.G. Karraker in (6)
- (8) G.L. Richardson, J.L. Swanson
US-ERDA Rep. HEDL-TME-7531 (1975)
- (9) W.S. Koltunov,
Reaktionskinetik der Aktiniden,
Moskva, Atomizdat, 1974 (russ.)
- (10) unveröffentlicht
- (11) C. Cohen
J. Inorg. Nucl. Chem. 18, 207 (1961)
- (12) E.K. Dukes
J. Am. Chem. Soc. 82 (1960), 9
- (13) G. Petrich
Proc. Intern. Symp. "Simulation 75", p. 425, Zürich,
23-26 June, 1975

- (14) W. Ochsenfeld, G. Baumgärtel, H. Schmieder, E. Kuhn
Kernforschungszentrum Karlsruhe, KFK 671 und 680 (1967)
- (15) L. Stieglitz, W. Ochsenfeld, H. Schmieder
Kernforschungszentrum Karlsruhe, KFK 691 (1968)
- (16) private Mitteilung
- (17) G. Petrich, Z. Kolarik
Kernforschungszentrum Karlsruhe, KFK 2536 (1977)
- (18) Z. Kolarik, G. Petrich
Berichte der Bunsengesellschaft für physik. Chemie (1979),
im Druck
- (19) M. Heilgeist
Veröffentlichung in Vorbereitung
- (20) M. Heilgeist, A. Hollmann
unveröffentlichte Ergebnisse.
- (21) M. Krumpelt, J.J. Heiberger, M.J. Steindler
USAEC Report, ANL 7946 (1972)
- (22) J.L. Swanson
USAEC Report, BNWL-1584 (1971)
- (23) R.H. Rainey, Nucl. Applic. 1, 310 (1965)
- (24) K.J. Vetter
Z. physik. Chemie 194, 199 und 284 (1950)
- (24a) He Jianyu, Zhang Quingxuan and Lo Longjun
Inst. of Atomic Energy, People's Rep. of China,
ACS/CSJ Chem. Congress, Honolulu, April 1-6, 1979

- (25) W. Ochsenfeld, H. Schmieder, S. Theiss
Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK 911 (1970)

- (26) J.W. Cahn, R.E. Powell
J. Am. Chem. Soc. 76, 2568 (1954)

- (27) L. Finsterwalder
Dissertation, Universität Heidelberg (1968)

- (28) W. Baxter, A. Naylor
Conf. "Solvent Extraction Chemistry of Metals", Harwell,
GB, Sept. 1965

- (29) L. Salomon, E. Lopez-Menchero
Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop. 9 (1970) 345

- (30) G.S. Barney
ARH - SA - 207, 1970

- (31) K. Flory, F. Steinbrunn, E. Warnecke
unveröffentlichte Ergebnisse.