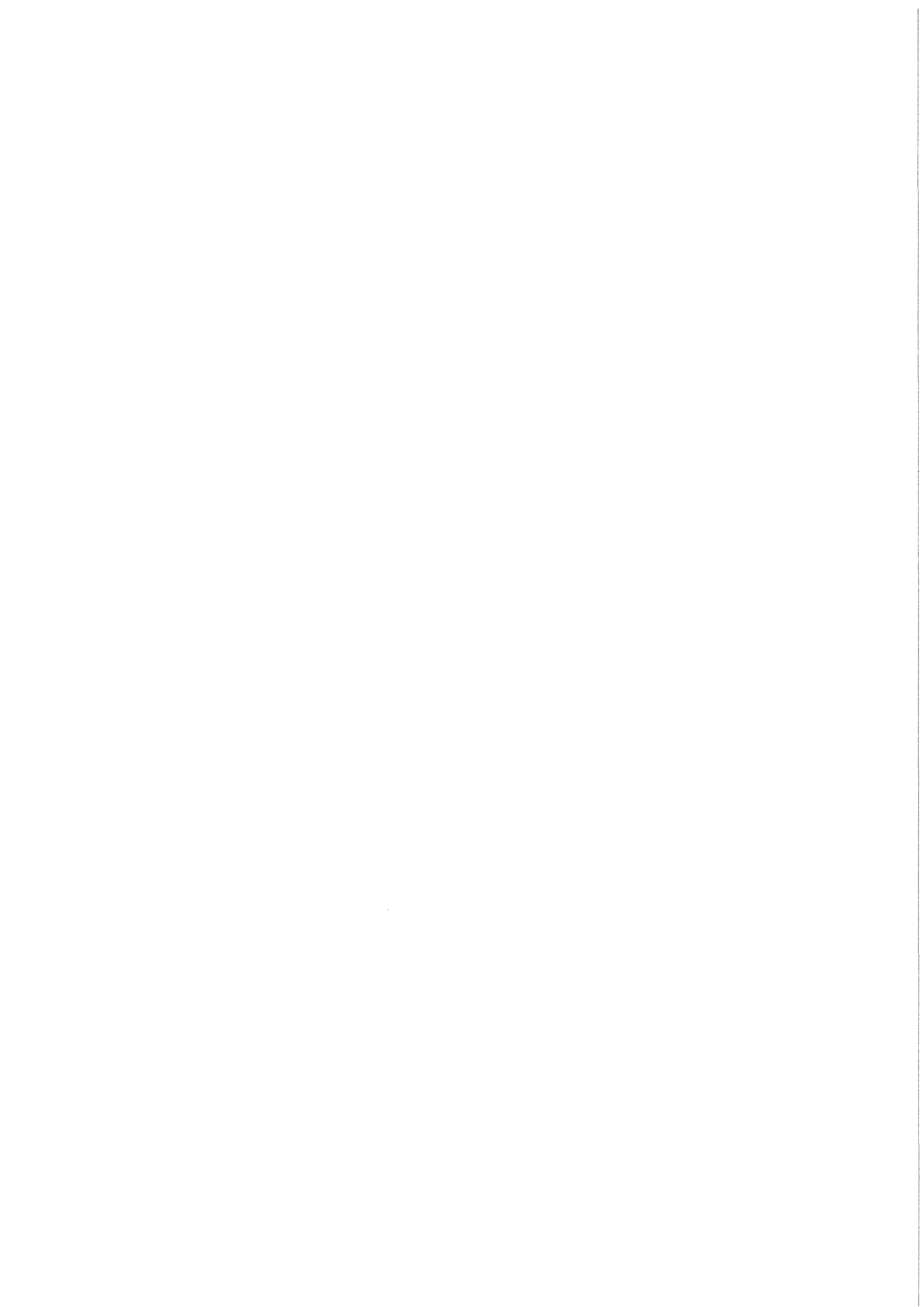


KfK 4208  
Dezember 1987

# **Untersuchungen zur hydrazinfreien, elektrochemischen Reduktion von Pu(IV) im Purex-Prozeß**

M. Heilgeist, K. Flory, U. Galla, H. Schmieder  
Institut für Heiße Chemie  
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Heiße Chemie  
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

KfK 4208

PWA 31/87

Untersuchungen zur hydrazinfreien, elektrochemischen Reduktion  
von Pu(IV) im Purex-Prozess

von

M. Heilgeist

K. Flory

U. Galla

H. Schmieder

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

## UNTERSUCHUNGEN ZUR HYDRAZINFREIEN, ELEKTROCHEMISCHEN REDUKTION VON PU(IV) IM PUREX-PROZESS

### ZUSAMMENFASSUNG

Im Purex-Prozess zur Wiederaufarbeitung von abgebrannten Brennelementen wird die Trennung zwischen Uran und Plutonium durch die Wertigkeitseinstellung von Pu(III) erreicht. Um Pu(III) gegen Aufoxidation durch salpetrige Säure zu schützen - Pu(III) würde in 1 M Salpetersäure sonst zu Pu(IV) oxidiert - wird Hydrazin als Nitritfänger eingesetzt.

Nach den Potential/pH-Diagrammen (Pourbaix-Diagrammen) von Pu und Stickstoffverbindungen verliert salpetrige Säure ihre oxidierenden Eigenschaften und wirkt sogar reduzierend auf Pu(IV), wenn man die Salpetersäurekonzentration auf  $\leq 0,4$  M absenkt.

Anstatt salpetrige Säure selbst (oder Stickoxide) als Reduktionsmittel zu verwenden, wurde in dem vorliegenden Bericht der Versuch unternommen, auf elektrochemischem Wege die Wertigkeitseinstellung von Pu(III) hydrazinfrei durchzuführen, und zwar in einem Bereich niedriger Säurekonzentration, wo salpetrige Säure gerade nicht mehr oxidierend wirkt.

Bei der experimentellen Arbeit zur elektrochemischen Wertigkeitseinstellung von Pu(III) wurden folgende Abhängigkeiten und Einflüsse untersucht:

Salpetersäurekonzentration / Stromdichte / Temperatur / Uran-Gehalt /  
Elektroden- Flächenverhältnis / Einfluß sehr niedriger  
Hydrazinkonzentrationen.

Außerdem wurde das Reoxidationsverhalten der durchreduzierten Pu(III)-haltigen Lösungen untersucht.

Die Ergebnisse der Laborexperimente, die in rein wäßrigen Systemen gewonnen wurden, wurden in einer Pulskolonne auf das TBP/Dodekan/ $\text{HNO}_3$ -System übertragen. Die in den Laborexperimenten gewonnene Erkenntnis, die U/Pu-Trennung grundsätzlich auch ohne Hydrazinzusatz durchführen zu können, wurde in den Pulskolonnenexperimenten bestätigt.

## INVESTIGATIONS INTO HYDRAZINE FREE, ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF PU(IV) IN THE PUREX PROCESS

### Summary

In the Purex Process applied to spent fuel element reprocessing the separation of uranium from plutonium is achieved by Pu(III) valence setting. In order to protect Pu(III) against oxidation by nitrous acid - otherwise Pu(III) would oxidize to Pu(IV) in 1 M nitric acid - hydrazine is used as a nitrite capturing compound.

According to the potential/pH diagrams (Pourbaix diagrams) of Pu and nitrogen compounds nitrous acid loses its oxidizing properties and even acts as a reductant for Pu(IV) if the nitric acid concentration is lowered to  $\leq 0.4$  M.

Instead of using nitrous acid (or nitrogen oxides) as a reductant, the attempt was made in this report to set the valence of Pu(III) electrochemically in the absence of hydrazine in a range of low acid concentration where nitrous acid has just lost its oxidizing properties.

In experimental work on electrochemical valence setting for Pu(III) the following dependencies and influences were studied:

nitric acid concentration / current density / temperature / uranium content / electrode surface ratio / influence of extremely low hydrazine concentrations.

Moreover, the reoxidation behavior was studied of the completely reduced Pu(III) containing solutions.

The results of the laboratory experiments run in pure aqueous systems, were applied in a pulse column with the TBP/dodecane/ $\text{HNO}_3$ - system. The conclusions drawn from the laboratory experiments, that electrochemical U/Pu-separation is in principle possible without adding hydrazine, was confirmed by the pulse column experiments.

## INHALTSVERZEICHNIS

### Zusammenfassung

Teil I.	Allgemeines	1
1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Grundlagen	3
2.1	Chemie des Plutoniums	3
2.2	Das System Plutonium / $\text{HNO}_2$	6
3.	Experimente und Fließschemauntersuchungen mit $\text{HNO}_2$ als Reduktionsmittel für Pu(IV)	11
Teil II.	Ergebnisse der Laborversuche	13
4.	Beschreibung und Auslegung der Elektrolysezelle	13
5.	Versuchsdurchführung	14
6.	Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	15
6.1	Vorversuche mit plutoniumfreien Uranlösungen	15
6.2	Umsatzversuche in Lösungen mit hohem U/Pu-Verhältnis	16
6.2.1	Reduktionsversuche	16
6.2.1.1	Säureabhängigkeit der hydrazinfreien, elektrochemischen Pu(IV)-Reduktion	16
6.2.1.2	Stromdichteabhängigkeit der hydrazinfreien, elektrochemischen Pu(IV)-Reduktion	18

6.2.1.3	Temperaturabhängigkeit der hydrazinfreien, elektrochemischen Pu(IV)-Reduktion	20
6.2.1.4	Einfluß eines erhöhten Urangehaltes auf die hydrazinfreie elektrochemische Pu(IV)-Reduktion	21
6.2.1.5	Einfluß des Kathoden/Anoden-Flächenverhältnisses auf die hydrazinfreie elektrochemische Pu(IV)-Reduktion	22
6.2.1.6	Einfluß von geringen Hydrazinmengen auf die elektrochemische Pu(IV)-Reduktion	23
6.2.1.7	Einfluß von geringen Harnstoffmengen auf die elektrochemische Pu(IV)-Reduktion	24
6.2.2	Reoxidationsversuche	25
6.2.2.1	Reoxidationsverhalten der hydrazinfreien reduzierten U/Pu-Lösungen beim Ansäuern	25
6.2.2.2	Reoxidationsverhalten der hydrazinfreien reduzierten U/Pu-Lösungen ohne Ansäuern	25
6.3	Umsatzversuche in Lösungen mit niedrigem U/Pu-Verhältnis	26
6.4	Umsatzversuche mit Uran-freien Plutonium-Lösungen	29
Teil III.	Ergebnisse der Technikumsversuche	31
7.	Technikumsversuche	31
7.1	Allgemeines	31
7.2	Daten der Pulskolonne "ELKE"	31
7.3	Betriebsdaten der Pulskolonne "ELKE"	32
7.4	Versuchsdurchführung	32
7.5	Versuchsergebnisse und Diskussion	32



8.	Schlußfolgerung	35
9.	Analytik	37
10.	Literaturverzeichnis	38
11.	Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole	42
	Tabellen	43
	Abbildungen	66

## TEIL I. ALLGEMEINES

### 1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Die Reduktion von Pu(IV) bei der reduktiven Plutonium-Rückextraktion im PUREX-Prozeß kann nach einem Patent des Kernforschungszentrums Karlsruhe (KfK) auf elektrochemischem Wege in situ durchgeführt werden (BAUMGÄRTNER-70). Das Verfahren wurde bereits erfolgreich in halbtchnischem Maßstab im Institut für Heiße Chemie (IHCH) des KfK (GALLA-83/1-3 u. -86) und in der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe (WAK) (WEISHAUPT-84 u. -86) demonstriert. In Konkurrenz zu dem elektrochemischen Verfahren stehen die Reduktionsverfahren mit chemischen Reduktionsmitteln wie U(IV) (ROTH-80) und Hydroxylammoniumnitrat (RICHARDSON-75).

In allen Reduktionsverfahren wird Hydrazin bzw. Hydrazinnitrat als Stabilisierungsmittel für Pu(III) eingesetzt. Hydrazin verhindert die Reoxidation von Pu(III) durch salpetrige Säure - die in dem salpetersauren Purex-Milieu stets anwesend ist - dadurch, daß sie schneller als Pu(III) mit der salpetrigen Säure reagiert.

Die Reaktionsgeschwindigkeit für die Pu(III)-HNO<sub>2</sub>-Reaktion ist abhängig von der Säurekonzentration. Die Reaktion verläuft autokatalytisch und rasch ab unter den im Purex-Prozeß üblichen Säurekonzentrationen von 0,8 - 1 M/l HNO<sub>3</sub> (DUKES-60).

Aus den Potential-pH-Diagrammen (Pourbaix-Diagrammen) (POURBAIX-66) für das System HNO<sub>3</sub>/HNO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>/Pu kann gefolgert werden, daß unterhalb einer bestimmten Salpetersäurekonzentration die salpetrige Säure nicht mehr oxidierend, sondern reduzierend auf das Pu(IV)-Pu(III)-Paar wirkt (BATHELLIER-65).

Entsprechende Versuche wurden unternommen, um salpetrige Säure oder Stickoxide als Reduktionsmittel in den Purex-Prozeß einzuführen (BATHELLIER-65, OCHSENFELD-70, TSUJINO-76, COLLINS-82).

Da die Redoxeigenschaften des Systems  $\text{HNO}_2/\text{Pu}$  nicht nur pH-abhängig sondern auch konzentrationsabhängig sind, dürften sich bei der Verwendung von salpetriger Säure bzw. Stickoxiden als Reduktionsmittel verfahrenstechnische Schwierigkeiten ergeben. Man muß einerseits hohe Nitritkonzentrationen anstreben, 0,01 bis 0,1 M/l, andererseits niedrige Säurekonzentrationen bis herab zu 0,1 M  $\text{HNO}_3$  um hinreichend hohe Reduktionsgeschwindigkeiten zu erzielen. Zudem wirkt die organische Phase extrahierend auf  $\text{HNO}_2$ . Außerdem können sich Probleme mit der Polymerbildung von Pu(IV) bei zu niedrigen Säurekonzentrationen ergeben.

Der vorliegenden experimentellen Arbeit liegt der Gedanke zugrunde, einerseits in einem Säurebereich zu arbeiten, in dem die salpetrige Säure nicht oxidierend, sondern reduzierend wirkt bzw. in dem die Oxidationsgeschwindigkeit gering ist, andererseits die Pu(IV)-Reduktion selbst auf elektrochemischem Wege vorzunehmen. Dadurch sollte die Hydrazinkonzentration stark verringert bzw. ohne Hydrazin gearbeitet werden können.

Als Vorteile dieses Verfahrens würden resultieren: die Hydrazinreoxidation entfällt, aus der Plutonium-Produktlösung muß kein Stickoxid entfernt werden, Pu(III) kann durch einfaches Ansäuern aufoxidiert werden.

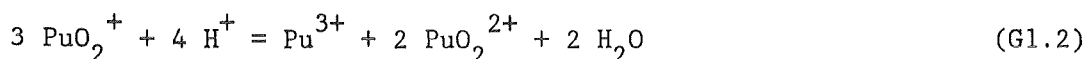
## 2. GRUNDLAGEN

### 2.1 Chemie des Plutoniums

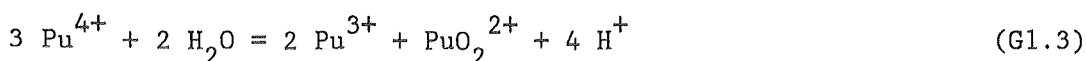
Die Chemie der Pu-Ionen in wäßrigen Lösungen (KELLER-71, CLEVELAND-79) unterscheidet sich von der Chemie anderer Metallionen darin, daß Pu in vier verschiedenen Wertigkeitsstufen nebeneinander in Lösung vorliegen kann: als Pu(III), Pu(IV), Pu(V) und Pu(VI). Dabei stellt sich ein Gleichgewicht der verschiedenen Wertigkeitsstufen nach Gl.1 ein:



In salpetersauren Lösungen mit einer Säurekonzentration  $\geq 0.04$  M ist Pu(V) nicht stabil und disproportioniert nach Gl.2 in Pu(III) und Pu(VI),



so daß nur noch drei Wertigkeiten im Gleichgewicht nebeneinander vorliegen können:



Dabei ist Pu(IV) die stabilste Wertigkeit des Plutoniums in salpetersauren Lösungen (ARTIUKHIN-59):

$$K = \frac{(\text{Pu}^{3+})^2 (\text{PuO}_2^{2+}) (\text{H}^+)^{5,3}}{(\text{Pu}^{4+})^3} \quad (\text{Gl.4})$$

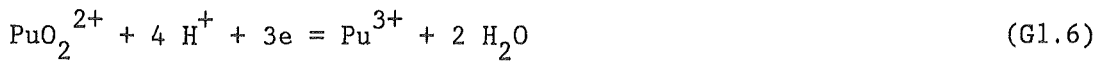
( $K = 4 \cdot 10^{-7}$ ,  $\text{HNO}_3 = 1$  M/l,  $\mu = 1,0$ ,  $T = 25$  °C (KELLER-71)).

Die Gleichgewichtslage bzw. die Anteile der verschiedenen Wertigkeitsstufen sind abhängig vom pH-Wert, der Temperatur, der Radiolyse und anderen evtl. vorhandenen Redoxsystemen.

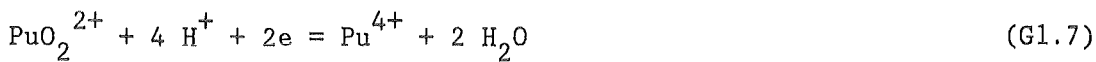
In dem salpetersauren System des Purex-Prozesses haben wir es daher mit drei verschiedenen Redoxsystemen des Plutoniums zu tun:



$$\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+} \quad E_{\text{O}} = + 970 \text{ mV SHE}$$



$$\text{PuO}_2^{2+}/\text{Pu}^{3+} \quad E_{\text{O}} = + 1010 \text{ mV SHE}$$



$$\text{PuO}_2^{2+}/\text{Pu}^{4+} \quad E_{\text{O}} = + 1040 \text{ mV SHE}$$

Entsprechend den Reaktionsgleichungen 6 und 7 sind die Redoxpotentiale der Redoxpaare Pu(IV)/(VI) und Pu(III)/(VI) gemäß der Nernst'schen Potentialgleichung für Redoxpaare:

$$E = E_{\text{O}} + (RT/nF) \cdot \ln ((\text{Ox})/(\text{Red})) \quad \{\text{mV}\} \quad (\text{Gl.8})$$

abhängig von der Säurekonzentration entsprechend:

Pu(III)/(VI)

$$\begin{aligned} E &= + 1010 + 0,059/3 \cdot \log ((\text{PuO}_2^{2+}) \cdot (\text{H}^+)^4) / (\text{Pu}^{3+}) \\ &= + 1010 + 0,059/3 \cdot \log ((\text{PuO}_2^{2+}) / (\text{Pu}^{3+})) - 0,079 \text{ pH} \end{aligned} \quad (\text{Gl.9})$$

Pu(IV)/(VI)

$$\begin{aligned} E &= + 1040 + 0,059/2 \cdot \log ((\text{PuO}_2^{2+}) \cdot (\text{H}^+)^4) / (\text{Pu}^{3+}) \\ E &= + 1040 + 0,059/2 \cdot \log ((\text{PuO}_2^{2+}) / (\text{Pu}^{4+})) - 0,118 \text{ pH} \end{aligned} \quad (\text{Gl.10})$$

Die Abhängigkeit des Redoxpotentials eines Redoxsystems von der Säurekonzentration bzw. dem pH-Wert wird in sog. "Pourbaix-Diagrammen" (pH/Potential-Diagrammen (POURBAIX-66)) graphisch dargestellt.

Eine solche Darstellung für das Pu-System ist in der folgenden Abbildung A erfolgt:

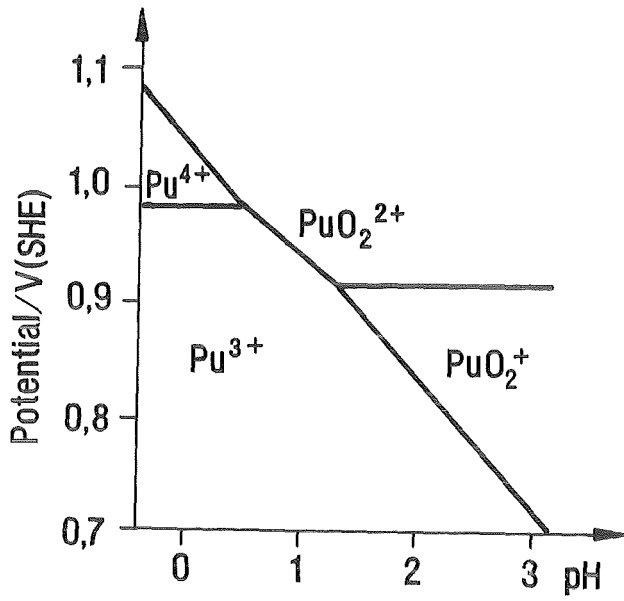


Abb.A Pourbaix-Diagramm für das System Plutonium  
in  $\text{HClO}_4$  ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ ) nach SILVER-71

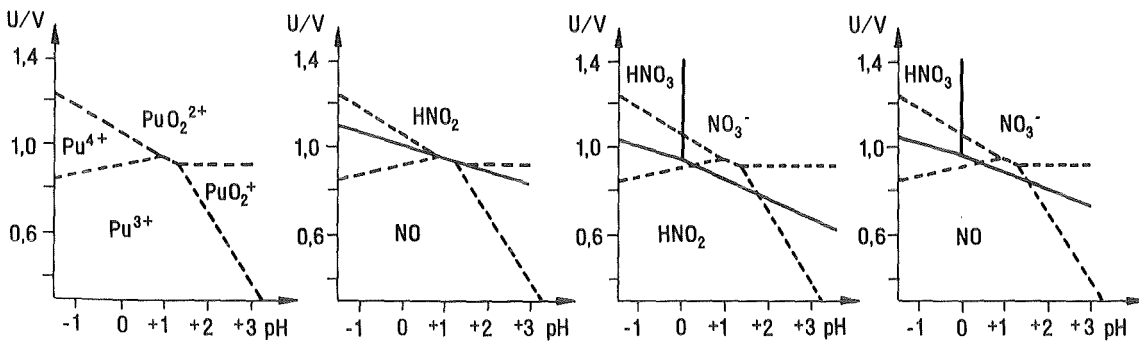


Abb.B Pourbaix-Diagramme für das System Plutonium und  $\text{NO}/\text{HNO}_2/\text{HNO}_3$   
unter Berücksichtigung der Werte von (ARTIUKHIN-58)

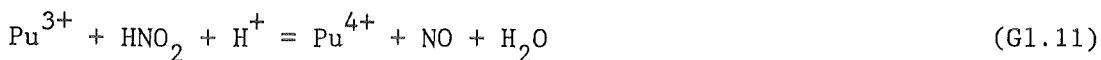
Verwendet man dagegen die von Artiukhin gemessenen formalen Redoxpotentiale für das System Pu(III)/Pu(IV) so zeigt sich auch hier eine pH-Abhängigkeit des Redoxpotentials. Tatsächlich ist dieser Effekt jedoch nicht auf eine Abhängigkeit des Redoxsystems von der  $H^+$ -Konzentration zurückzuführen, sondern darauf, daß  $Pu^{4+}$  aufgrund seiner größeren Tendenz zur Komplexbildung mit steigender Nitratkonzentration gegenüber  $Pu^{3+}$  und  $PuO_2^{2+}$  stabilisiert wird.

Das erste Diagramm in Abb.B zeigt den hieraus resultierenden größeren Stabilitätsbereich von  $Pu^{4+}$ .

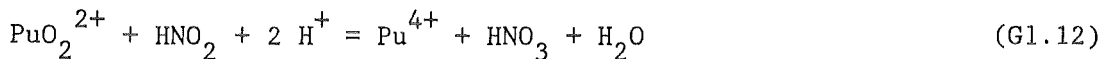
Da im Purex-Prozess die aus chemischer Sicht relativ unbeständige Salpetersäure als Lösungsmittel verwendet wird, sind reduzierte Spezies der  $HNO_3$  stets vorhanden. Das bedeutet auch, daß die Redoxsysteme der verschiedenen Stickstoffwertigkeiten auf die Gleichgewichtslage der Plutoniumwertigkeiten Einfluß nehmen.

## 2.2 DAS SYSTEM PLUTONIUM / $HNO_2$

Aus der Literatur ist bekannt, daß salpetrige Säure, Nitrite oder Stickoxide in salpetersaurer Lösung auf Pu(III) oxidierend (DUKES-60):

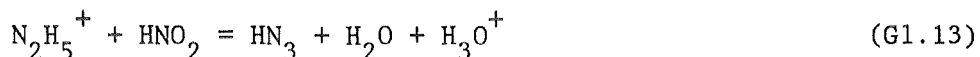


und auf Pu(VI) reduzierend wirken können (COLVIN-63):

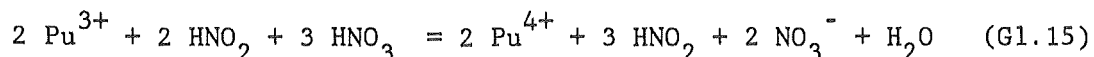


Diese sowohl oxidierende als auch reduzierende Wirkung der drei- und vierwertigen Stickstoffspezies auf Pu(III) und Pu(VI) wird bei der Einstellung der Speiselösung im Purex-Prozeß genutzt, um 100 %ig vierwertiges Pu in der Lösung vorliegen zu haben.

Bei der reduktiven Rückextraktion wird Plutonium in seine dreiwertige Form überführt, die in dem organischen Lösungsmittel 30% TBP/Dodekan kaum löslich ist. Bei diesem Prozeßschritt muß die Reoxidation von Pu(III) nach Gl.11 verhindert werden. Hierzu wird der wäßrigen Phase z.B. Hydrazin als Nitritfänger zugefügt, das die durch Radiolyse von  $\text{HNO}_3$  oder durch Korrosionsreaktion des Behälterstahls mit  $\text{HNO}_3$  entstehende  $\text{HNO}_2$  gemäß Gl.13 u.14 wegfängt:



Die Reaktion nach Gl.13 läuft wesentlich schneller ab als die Oxidation von Pu(III), so daß die Aufoxidation von Pu(III) vermieden wird. Dies ist besonders wichtig, da die Reaktion von Pu(III) mit  $\text{HNO}_2$  autokatalytisch entsprechend Gl.15 beschleunigt würde:



a) oxidierende Wirkung von  $\text{HNO}_2$

Im Falle der oxidierenden Wirkung von  $\text{HNO}_2$  auf Pu(III) wird  $\text{HNO}_2$  zu NO reduziert, d.h., daß die chemischen Eigenschaften des Redoxpaares  $\text{HNO}_2/\text{NO}$  ausschlaggebend sind:



$$E = E_0 + (RT/nF) \cdot \ln ((\text{Ox})/(\text{Red})) \quad \{\text{mV}\} \quad (\text{Gl.8})$$

$$E = + 990 + 0,059 \cdot \log (((\text{HNO}_2) \cdot (\text{H}^+)) / (\text{NO}))$$

$$E = + 990 + 0,059 \cdot \log ((\text{HNO}_2) / (\text{NO})) - 0,059 \text{ pH} \quad (\text{Gl.17})$$

Die Formulierung der elektrochemischen Teilgleichung für das Redoxpaar  $\text{NO}/\text{HNO}_2$  nach Gl.17 zeigt die pH-Abhängigkeit der Redox Eigenschaften auf (Abb.B, zweites Diagramm).

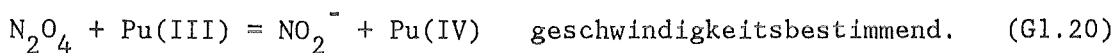
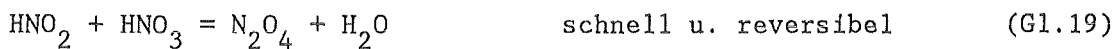


Die von DUKES-60 ermittelte Geschwindigkeitsgleichung der Reaktion

$$-\frac{d(\text{Pu(III)})}{dt} = k (\text{Pu(III)}) \cdot (\text{H}^+) \cdot (\text{NO}_3^-) \cdot (\text{HNO}_2) \quad (\text{Gl.18})$$

$$(k = 90 \text{ M}^{-3} \cdot \text{min}^{-1} \text{ bei } T = 24 \text{ }^\circ\text{C})$$

wird vom selben Autor mit folgendem Reaktionsmechanismus verknüpft:

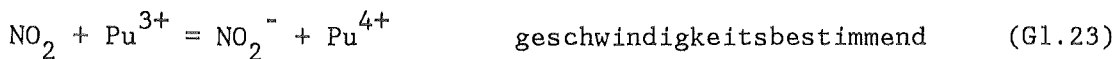
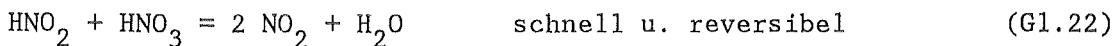


Nach neueren Untersuchungen von KOLTUNOV-76 wird die Geschwindigkeitsgleichung

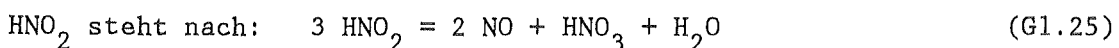
$$-\frac{d(\text{Pu(III)})}{dt} = k (\text{Pu(III)}) \cdot (\text{H}^+)^{0,5} \cdot (\text{NO}_3^-)^{0,4} \cdot (\text{HNO}_2)^{0,5} \quad (\text{Gl.21})$$

$$(k = 1.7 \text{ M}^{-1,4} \cdot \text{min}^{-1} \text{ bei } T = 26 \text{ }^\circ\text{C}, \mu = 2)$$

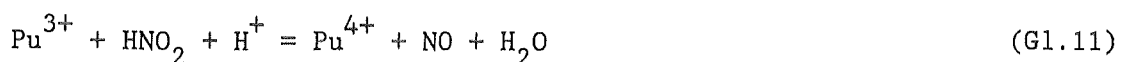
gefunden, die mit dem Mechanismus:



verknüpft wird.



im schnellen Gleichgewicht mit NO, so daß als stöchiometrische Reaktionsgleichung Gl.11



resultiert.

b) reduzierende Wirkung von  $\text{HNO}_2$

Im Falle der reduzierenden Wirkung von  $\text{HNO}_2$  auf Pu wird  $\text{HNO}_2$  zu  $\text{HNO}_3$  oxidiert, d.h., daß die chemischen Eigenschaften des Redoxpaares  $\text{HNO}_2/\text{HNO}_3$  ausschlaggebend sind:



$$E = + 940 + 0,059/2 \cdot \log ((\text{NO}_3^-) \cdot (\text{H}^+)^3) / (\text{HNO}_2)$$

$$E = + 940 + 0,059/2 \cdot \log ((\text{NO}_3^-) / (\text{HNO}_2)) - 0,087 \text{ pH} \quad (\text{Gl.27})$$

Die Formulierung der elektrochemischen Teilgleichung für das Redoxpaar  $\text{HNO}_2/\text{HNO}_3$  nach Gl.27 zeigt auch hier die pH-Abhängigkeit der Redoxeigenschaften auf (Abb.B, drittes Diagramm).

Eine Kopplung der Redoxsysteme  $\text{NO}/\text{HNO}_2$  und  $\text{HNO}_2/\text{HNO}_3$  führt zu einem neuen System  $\text{NO}/\text{HNO}_3$ , dessen Redoxverhalten nach der Nernst'schen Gleichung beide Redoxsysteme umfaßt (Abb.B, viertes Diagramm):



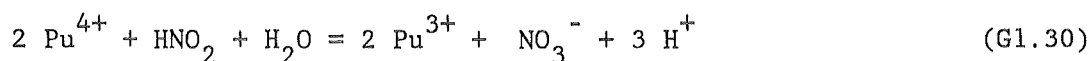
$$E = + 957 + 0,059/3 \cdot \log ((\text{NO}_3^-) \cdot (\text{H}^+)^4) / (\text{NO})$$

$$E = + 957 + 0,059/3 \cdot \log ((\text{NO}_3^-) / (\text{NO})) - 0,077 \text{ pH} \quad (\text{Gl.29})$$

Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß  $\text{NO}$  und  $\text{HNO}_2$  über eine schnelle Gleichgewichtseinstellung nach Gl.25 miteinander gekoppelt sind



läßt sich für die Reaktion der Redoxsysteme  $\text{Pu(III)}/\text{Pu(IV)}$  und  $\text{NO}/\text{HNO}_3$  nach Gl.30



eine Gleichgewichtskonstante angeben (KOLTUNOV-76),

$$K = \frac{(\text{Pu(III)}) \cdot (\text{H}^+)^{1,5} \cdot (\text{NO}_3^-)^{0,5}}{(\text{Pu(IV)}) \cdot (\text{HNO}_2)^{0,5}} \quad (\text{Gl.31})$$

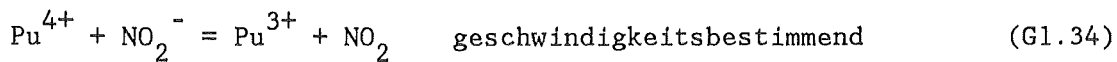
mit  $K = 0,78$  ( $\mu = 2$  und  $T = 21$  °C).

Für die Geschwindigkeit der Reaktion nach Gl.30 wird vom selben Autor folgende Gleichung angegeben:

$$-\frac{d(\text{Pu(IV)})}{dt} = k \frac{(\text{Pu(IV)}) (\text{HNO}_2)}{(\text{H}^+)} \quad (\text{Gl.32})$$

( $k = 1,28 \text{ min}^{-1}$  bei  $25$  °C und  $\mu = 2$ ).

Von KOLTUNOV-76 wird als Reaktionsmechanismus folgende Gleichung angegeben:



In der Abb.B werden die Pourbaix-Diagramme der Redoxsysteme von Plutonium (Pu (III), (IV), (V) und (VI) verglichen mit den Pourbaix-Diagrammen der Redoxsysteme  $\text{NO}/\text{HNO}_2$ ,  $\text{HNO}_2/\text{HNO}_3$  und  $\text{NO}/\text{HNO}_3$ .

Den Diagrammen ist zu entnehmen, daß salpetrige Säure ihre oxidierenden Eigenschaften verliert und sogar reduzierend auf Pu(IV) wirkt, wenn die Säurekonzentration sinkt bzw. der pH-Wert ansteigt. Oberhalb eines pH-Wertes von 1,4 ist mit einer Hydrolyse von Pu(IV) zu rechnen.

Aus dem Pourbaix-Diagramm kann gefolgert werden, daß  $\text{NO}$  bzw.  $\text{HNO}_2$  als Reduktionsmittel für Pu(IV) nach Gl.30 in einem Säurebereich  $0,04 \leq \text{H}^+ \leq 0,5 \text{ M}$  bzw.  $0,3 \leq \text{pH} \leq 1,4$  eingesetzt werden kann.

### 3. EXPERIMENTE UND FLIESSCHEMAUNTERSUCHUNGEN MIT $\text{HNO}_2$ ALS REDUKTIONSMITTEL FÜR $\text{Pu(IV)}$

Dementsprechend wurden auch  $\text{HNO}_2$  oder  $\text{NO}$ , das nach Gl.22 im Gleichgewicht mit  $\text{HNO}_2$  steht, als Reduktionsmittel für  $\text{Pu(IV)}$  bei der reduktiven Rückextraktion von Plutonium in den Reinigungszyklen des Purex-Prozesses eingesetzt.

In der folgenden Tabelle sind in der Literatur genannte Ergebnisse mit  $\text{HNO}_2$  oder  $\text{NO}_x$  oder  $\text{NO}_2^-$  als Reduktionsmittel für  $\text{Pu(IV)}$  im B-Extraktor aufgeführt:

Autoren	Zyklus	$\text{HNO}_3$ (M/l) (BX)	$\text{NO}_x$	Pu-Rückgewinnung Bemerkungen
Bathellier-65	2. B-Batterie	0,05	$\text{NO}$	99,8 %
Tsujino-76	2. B-Batterie	0,3	$\text{NaNO}_2$	99,9 % (40 % $\text{Pu(III)}$ )
Collins-82	1. (?) B-Batterie	0,1	$\text{HNO}_2$	99,9 %

Die von den verschiedenen Autoren genannten Ergebnisse zeigen, daß  $\geq 99$  % des Plutoniums rückextrahiert werden kann und zwar auch dann, wenn keine 100 %  $\text{Pu(III)}$ -Bildung erfolgt. Die angeführten Experimente wurden alle in Mischabsetzern durchgeführt.

Da die Redoxeeigenschaften des Systems  $\text{HNO}_2/\text{Pu}$  nicht nur pH-abhängig sondern auch abhängig sind von den jeweiligen Konzentration der reagierenden Partner, dürften sich bei der Verwendung von salpetriger Säure, bzw. Stickoxiden, als Reduktionsmittel verfahrenstechnische Schwierigkeiten ergeben. Man muß einerseits hohe Nitritkonzentrationen anstreben, 0,01 bis 0,1 M/l, andererseits niedrige Säurekonzentrationen bis herab zu 0,1 M  $\text{HNO}_3$ , um hinreichend hohe Reduktionsgeschwindigkeiten zu erzielen.

Die Vorteile die für  $\text{HNO}_2/\text{NO}_x$  als Reduktionsmittel resultieren, sind:

1.  $\text{HNO}_2/\text{NO}_x$  ist kein prozeßfremder Stoff ( $\text{HNO}_3$  ist das wäßrige Lösungsmittel im Purex-Prozeß)
2. es ist kein Nitritfänger notwendig
3. NO produziert keinen salzhaltigen Abfall

Als Nachteile werden genannt:

1.  $\text{HNO}_2/\text{NO}_x$  ist nicht für den 1. Zyklus geeignet.  
 $\text{HNO}_2$  wird bevorzugt in die organische Phase extrahiert und verdrängt das Uran aus der organischen Phase. Dadurch wird der Uran-DF verschlechtert (um ca. Faktor 20, BATHELLIER-65).
2. aus thermodynamischen Gründen ist prinzipiell keine U(IV)-Bildung möglich, so daß U(IV) nicht als Reduktionsmittel, speziell in der organischen Phase, wirken kann.
3.  $\text{HNO}_2$  wirkt auch bei  $\text{HNO}_3 \leq 0,3 \text{ M}$  in der organischen Phase oxidierend auf Pu(III) (REVYAKIN-84, SCHMIEDER-84).

## Teil II. Ergebnisse der Laborversuche

Die im folgenden Teil II beschriebenen Experimente wurden sämtlich in wäßriger salpetersaurer Lösung, d.h. im Einphasensystem, durchgeführt. Für Experimente im Zweiphasensystem ist am besten ein Gegenstromextraktor geeignet (s. Teil III).

Die Ergebnisse zur hydrazinfreien elektrochemischen Pu-Reduktion im Gegenstromextraktionsbetrieb einer Pulskolonne (organisch und wäßrig) sind im Teil III "Technikumsergebnisse" beschrieben. Weitere Mitteilungen über die Arbeiten im Gegenstromextraktionsbetrieb sind bei GALLA-84 u. -86 und bei PETRICH-84 beschrieben.

### 4. BESCHREIBUNG UND AUSLEGUNG DER ELEKTROLYSEZELLE

Zur Untersuchung des elektrochemischen Reduktionsverhaltens von Plutonium wurde eine diaphragmalose, zylinderförmige Zelle aus Titan mit zentriertem Anodenstab aus platinierterm Tantal eingesetzt. Das Gehäuse fungierte gleichzeitig als Kathode.

Die Auslegung des Flächenverhältnisses und der Packungsdichte der Elektroden erfolgte in Anlehnung an die Daten der elektrolytischen Pulskolonne ELKE (GALLA-83/1). Der Boden des Titangehäuses war mit einem Kunststoff aus Polytetrafluorethylen (PTFE) ausgekleidet.

Zur Erzielung der Temperaturkonstanz wurde die Elektrolysezelle in ein thermostatisiertes Wasserbad gestellt.

Aufbau s. Abb.1

ZELLENDATEN:

Kathoden- und Anodenraum ungeteilt

Kathodenmaterial/Gehäuse: Titanzylinder mit Titanboden  
(abgedeckt mit PTFE)

$h = 12 \text{ cm}; \varnothing = 4,0 \text{ cm}$

Kathodenfläche:  $90 \text{ cm}^2$

Anodenmaterial: platinierter Tantalstab, teilweise mit PTFE-Ringen abgedeckt

$h = 12 \text{ cm}; \varnothing = 0,5 \text{ cm}$

Anodenfläche:  $3,73 \text{ cm}^2$

Flächenverhältnis:  $A_{Ka}/A_{An} = 24 : 1$

Füllvolumen: 90 ml

Füllhöhe: 7,2 cm

Spezifische Kathodenfläche:  $1 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$

Magnetrührer: mit Rührfisch stets gerührt  
(100 - 200 /min)

5. VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Die Elektrolytlösung wurde in die thermostatisierbare Titanzelle gegeben und auf die erforderliche Arbeitstemperatur gebracht. Nach Einschalten des Stroms (I-konstant-Betrieb) wurde der Verlauf der Pu- und U-Wertigkeiten, der Zellenspannung und des Kathodenpotentials bis zur Einstellung des Gleichgewichts verfolgt.

GERÄTE:

Stromversorgung: Philips PE 4819

Potentialmessung: Keithley 160

Bezugselektrode: Kalomel-System in ges. KCl  
mit Haber-Luggin-Kapillare

Versuchsaufbau s. Abb.1.

## 6. EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE UND DISKUSSION

### 6.1 VORVERSUCHE MIT PLUTONIUMFREIEN URANLÖSUNGEN

Die Erprobung der Titanzelle erfolgte mit Plutonium-freien Uranlösungen. Dabei wurden Säurekonzentration, Stromdichte und Temperatur variiert.

Die Versuchsparameter sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

Elektrolyt	j mA/cm <sup>2</sup>	T °C
0,3 M HNO <sub>3</sub>	1	20
20 g/l Uran	3,5	20
	1	45
1 M HNO <sub>3</sub>	1	20
20 g/l Uran		

Der Verlauf der U(IV)-Bildung ist in Abb.2 als Funktion der Zeit dargestellt.

Der Vergleich des U(IV)-Verlaufs der einzelnen Versuche zeigt folgende Zusammenhänge:

- o die Anhebung der Salpetersäurekonzentration von 0,3 auf 1,0 M/l wirkt sich auf die U(IV)-Produktion nicht aus.
- o die Erhöhung der Stromdichte um den Faktor 3,5 bewirkt eine erhöhte Geschwindigkeit der U(IV)-Bildung entsprechend dem höheren Stromfluß. Vergleicht man die U(IV)-Bildung in Abhängigkeit von der Strommenge (x-Achse in Ah, gestrichelter Verlauf für den Versuch mit  $j = 3,5$  mA/cm<sup>2</sup>), so wird die Abnahme der Stromausbeute bei höherer Stromdichte deutlich.



- o die Steigerung der Temperatur der Reaktionslösung von 20 auf 45 °C bewirkt eine Abnahme der Stromausbeute.
- o für den als Rührkessel betriebenen elektrochemischen Reaktor stellt sich ein Gleichgewichtswert für die U(IV)-Reduktion und -Reoxidation ein, der bei 65 bis 75 % U(IV) liegt.
- o die Stromausbeute erreicht in der ersten Betriebsstunde einen Wert von  $\geq 80$  % und nimmt im Versuchsverlauf bis auf 0 % für den Gleichgewichtswert ab.
- o eine Bildung von  $\text{NH}_4^+$  konnte nicht festgestellt werden, da alle  $\text{NH}_4^+$ -Analysenwerte unter der Nachweisgrenze von  $10^{-3}$  M/l lagen.
- o das Reoxidationsverhalten der bei 5 °C aufbewahrten U(IV)-Proben zeigte den für autokatalytische Reaktionen typischen S-förmigen Verlauf. Der Beginn der Reoxidation setzte bei  $t \geq 24$  h ein.

## 6.2 UMSATZVERSUCHE IN LÖSUNGEN MIT HOHEM U/PU-VERHÄLTNIS

### 6.2.1 REDUKTIONSVERSUCHE

Die Konzentrationen von Uran und Plutonium wurden an die Konzentrationsverhältnisse angepaßt, die im wäßrigen Medium bei der Pu-Rückextraktion im 1. Zyklus bei der Wiederaufarbeitung von LWR-Brennstoff vorliegen (1-B-Elektrolyt). Für das Verhältnis von Plutonium zu Uran wurde ein Mittelwert von Pu:U = 1:4 angenommen. Die gewählten Konzentrationen in den wäßrigen, salpetersauren Lösungen lagen bei 5 g/l Pu(IV) und 20 g/l U(VI).

#### 6.2.1.1 SÄUREABHÄNGIGKEIT DER ELEKTROCHEMISCHEN, HYDRAZINFREIEN PU(IV)-REDUKTION

Das untersuchte Parameterfeld ist in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

j	T		HNO <sub>3</sub>					
	mA/cm <sup>2</sup>	°C	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,7
1	x				11	16/33	10/10a	9
1		x	55	54	51	34	58	
0,5	x				20	37	24	27
2	x				22	39	25	43
5	x				21	23		28

Zahlen = Versuchsnummer

Der Verlauf der Pu(III)-Konzentration als Funktion der Amperestundenzahl ist in den Abb.3 bis 7 für die verschiedenen Parameter aufgetragen. Eine tabellarische Übersicht über die Versuchsergebnisse ist in den Tab.2 - 5 enthalten.

An die Phase der Pu(IV)-Reduktion schließt sich entweder eine Phase der Reoxidation des gebildeten Pu(III) oder eine Phase der Stabilität bei 100 % Pu(III) an. Die Abhängigkeit dieses Verhaltens von der Temperatur und Stromdichte wird in den entsprechenden Kapiteln diskutiert.

Für die Säureabhängigkeit bei "Standardbedingungen" (1 mA/cm<sup>2</sup> und 30 °C) zeigt sich folgendes Bild:

- o mit fallender Säurekonzentration tritt der Zeitpunkt der Reoxidation zunehmend später oder im Rahmen der Versuchsdauer überhaupt nicht mehr auf (Abb.3a). Bei  $c(\text{HNO}_3) \leq 0,4 \text{ M/l}$  wird 100 % Pu(III)-Bildung gefunden.
- o das Reoxidationsverhalten von Pu(III) während der Elektrolyse ist abhängig vom U(IV)-Aufbau und vom Nitrit-Aufbau. Während der Nitritaufbau mit fallender Säurekonzentration abnimmt (Abb.3b) nimmt die U(IV)-Bildung zu (Abb.3c). Die Abhängigkeit des Nitritaufbaus von der Säurekonzentration läßt sich einerseits erklären mit der fallenden Stromausbeute der elektrochemischen Salpetersäurereduktion, andererseits mit der säureabhängigen Reduktionsgeschwindigkeit von Pu(IV) durch HNO<sub>2</sub>.

- o der Verlauf von U(IV) (Abb.3c) kann folgendermaßen erklärt werden: die meßbare Reduktion von U(VI) setzt erst nach einer vollständigen Pu(IV)-Reduktion ein (vergl. Abb.3a u 3c). Sofern die Nitritkonzentration  $2 \cdot 10^{-3}$  M/l noch nicht erreicht hat wird U(IV) gebildet. Bei einer Nitritkonzentration von  $\geq 2 \cdot 10^{-3}$  M/l tritt Reoxidation von Pu(III) und U(IV) ein (Abb.3, Vers.51).
- o mit steigender kathodischer Stromdichte ( $j = 0,5$  bis  $5 \text{ mA/cm}^2$ ,  $T = 20$  °C, Abb.4 - 7) wird die Pu(III)- Bildung und die Stabilitätsphase zunehmend unabhängig von der Säurekonzentration. Dabei spielt sowohl die bei gleicher Kathodenfläche und zunehmender Stromdichte steigende Strommenge eine Rolle als auch die Veränderung des Kathodenpotentials. Parallel zur erhöhten Bildungsrate von Pu(III) und U(IV) werden mit negativer werdendem Kathodenpotential die ablaufenden Nebenreaktionen von der Nitritbildung zur Wasserstoff- bzw.  $\text{NH}_4^+$ -Bildung verlagert, so daß selbst in  $0,7 \text{ M HNO}_3$  die Pu(III)-Reoxidation durch Nitrit unterbleibt (Abb.7).

#### 6.2.1.2 STROMDICHTERABHÄNGIGKEIT DER HYDRAZINFREIEN ELEKTROCHEMISCHEN PU(IV)-REDUKTION

a) Zur Erfassung der Zusammenhänge zwischen Potential und Stromdichte wurden in der beschriebenden Elektrolysezelle (Kap.2) "Strom/Potential-Kurven" gemessen. Hierbei wurde ausgehend vom Ruhepotential der Titanelektrode ( $E_R \approx +500$  bis  $+700 \text{ mV SHE}$ ) mit einer Potentialänderungsgeschwindigkeit von  $10 \text{ mV/sec}$  das Potential der Titanelektrode in negativer Richtung verschoben und der resultierende Strom gemessen. Dies wurde für die Elektrolyte  $0,4 \text{ M HNO}_3$  /  $0,4 \text{ M HNO}_3$  und  $5 \text{ g/l Pu(IV)}$  /  $0,3 \text{ M HNO}_3$  und  $20 \text{ g/l U(VI)}$  / und  $0,4 \text{ M HNO}_3$  und  $5 \text{ g/l Pu(IV)}$  und  $20 \text{ g/l U(VI)}$  bei  $T = 20$  °C durchgeführt (s. Abb.8).

b) Für die gleichen Elektrolyte wurde umgekehrt bei vorgegebenen Strom bzw. bei vorgegebener Stromdichte das Potential gemessen, das sich innerhalb der ersten 5 Minuten konstant einstellte. Diese "Potential/Strom-Kurven" sind in Abb.9 dargestellt.

Der Vergleich der Strom/Potential-Kurven (Abb.8) mit den verschiedenen Elektrolyten zeigt, daß am Titan im Potentialbereich +500 bis 0 mV die Reduktion von Pu(IV) und/oder U(VI) bevorzugt gegenüber der  $\text{HNO}_3$ -Reduktion abläuft. Bei Potentialen negativer als 0 mV setzt zusätzlich die Wasserstoffentwicklung ein. Da die Gleichgewichtseinstellung der Titanelektrode sehr langsam abläuft, geben die Strom/Potential-Kurven nur begrenzt Aussagen für den stromkonstantem Umsatzbetrieb. Eine bessere Annäherung liefern hier die "Potential/Strom-Kurven" (Abb.9). Die Potentiallage bei stromkonstantem Betrieb mit Uran- und Plutonium-Lösungen wird offensichtlich vom Urangehalt bestimmt, wie der Vergleich mit dem Potentialverlaufs in den Elektrolyten ohne Uran zeigt.

c) Umsatzversuche

Es wurde das folgende Parameterfeld untersucht:

HNO <sub>3</sub>	T			j			
	M/1	°C		mA/cm <sup>2</sup>			
	20	30	40	0,5	1	2	5
0,3	x			20	11	22	21
0,4	x			37	16/33	39	23
0,5	x			24	10/10a	25	26
0,7	x			27	9	43	28
0,3		x			51	52	53
0,4		x			34	49	50
0,4			x	38	35	40	42

Zahlen = Versuchsnummer

Die Stromdichte wurde zwischen 0,5 und 5 mA/cm<sup>2</sup> variiert, so daß der Arbeitsbereich der PUTE-Titan-ELKE abgedeckt war.

Der Verlauf der Pu(III)- und Nitrit-Konzentrationen ist in den Abb.10 - 16 dargestellt. Eine tabellarische Übersicht über die Versuchsergebnisse ist in den Tab.6 - 11 enthalten.

Die für unterschiedliche Säure- und Temperaturbedingungen durchgeführten Versuche zeigen eine deutliche Abhängigkeit der Pu(III)-Bildung von der Stromdichte. Dies gilt besonders für Bedingungen, unter denen die Reoxidation des Pu(III) durch  $\text{HNO}_2$  üblicherweise rasch abläuft, d.h., bei höheren Temperaturen und höheren Säurekonzentrationen. So weist bei  $\text{HNO}_3 = 0,7 \text{ M}$  (Abb.13) nur noch der Versuch mit  $j = 5 \text{ mA/cm}^2$  ein hinreichend negatives Potential und der Strommenge entsprechende U(IV)-Bildung auf, um die Pu(III)-Reoxidation durch  $\text{HNO}_2$  zu kompensieren.

Der Potential-Zeit-Verlauf ist in Abb.17 beispielhaft wiedergegeben. Mit der Abnahme der Konzentration der reduzierbaren Spezies sinkt das Potential entsprechend dem Nernst'schen Gesetz. Die U(IV)-Bildung ist erst bei 100 % Pu(III)-Bildung meßbar, da evtl. vorher gebildetes U(IV) Pu(IV) reduziert und selbst reoxidiert wird.

#### 6.2.1.3 TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER HYDRAZINFREIEN, ELEKTROCHEMISCHEN PU(IV)-REDUKTION

Der Temperatureinfluß wurde mit folgendem Parameterfeld untersucht:

j	HNO <sub>3</sub>		T				
	mA/cm <sup>2</sup>	M/l	20	25	30	40	50
1	x		11		51	41	
1		x	16/33	44	34	35	36

Zahlen = Versuchsnummern

Die Versuchsergebnisse sind in den Abb.18 u. 19 dargestellt. Eine tabellarische Übersicht über die Versuchsergebnisse ist in den Tab.11 u. 12 enthalten.

Die Änderung der Temperatur erweist sich als ein wesentlicher Reaktionsparameter, da im Bereich der üblichen Betriebstemperatur der PUTE-ELKE von 30 °C die Durchführbarkeit der hydrazinfreien elektrochemischen Pu-Reduktion entscheidend beeinflusst wird. Für  $j = 1 \text{ mA/cm}^2$  und  $\text{HNO}_3 = 0,4 \text{ M/l}$  (Vers.34, Abb.18) wird bei 30 °C eine "Grenztemperatur" gefunden oberhalb der keine 100 %ige Pu(III)-Bildung mehr möglich ist. Bei Senkung der Reaktionstemperatur auf 25 bzw. 20 °C wird durch U(IV)-Bildung das Pu(III) zunehmend stabilisiert.

Wie die Temperaturvariation bei 0,3 M  $\text{HNO}_3$  zeigt (Abb.19) wird Pu(III) hier bis 30 °C stabil gehalten. Bei 40 °C ist in 0,3 M  $\text{HNO}_3$  eine oxidierende statt einer reduzierenden Wirkung festzustellen, wobei Pu(III) einen maximalen Wert von 60 % erreicht.

#### 6.2.1.4 EINFLUSS EINES ERHÖHTEN URANGEHALTES AUF DIE HYDRAZINFREIE ELEKTROCHEMISCHE PU(IV)-REDUKTION

Zur Untersuchung des Reduktionsverhaltens im oberen Teil der Titan/ELKE, in dem ein wesentlich höheres U/Pu-Verhältnis vorliegt ( $\approx 100$  bis  $1000:1$ ) als in den bisher beschriebenen Versuchen, wurde ein Versuch mit einem U:Pu-Verhältnis von  $\approx 345 : 1$  durchgeführt.

Versuchsbedingungen:  $T = 40 \text{ °C}$ ,  $j = 1 \text{ mA/cm}^2$

Elektrolyt: 0,3 M  $\text{HNO}_3$ , 58,1 mg/l Pu(IV), 20 g/l U(VI) (Vers.61)

zum Vergleich: 0,3 M  $\text{HNO}_3$ , 5 g/l Pu(IV), 20 g/l U(VI), (Vers.41, s. Abb.19)

Meßwerte bei Versuchsende:

	U:Pu	Pu(III)%	U(IV)%	$\text{NO}_2^-$ (mg/l)	$E_{\text{SHE}}$ (mV)
Vers.41	4:1	62	0	125	- 23
Vers.61	345:1	100	43	0	+ 49

Trotz der "erschwert" Umsatzbedingungen bei  $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , bei denen im Vers.41 nur eine 62 %ige Pu(III)-Bildung erzielt werden konnte ( $\text{U:Pu} = 4 : 1$ ), wird bei Vers.61 ( $\text{U:Pu} = 345 : 1$ ) eine komplette Reduktion mit kräftigem U(IV)-Aufbau erreicht (s. Tab.13 u. Abb.20). Entscheidend scheint dabei nicht so sehr das höhere U:Pu-Verhältnis zu sein, als vielmehr die um den Faktor 86 niedrigere Pu-Konzentration. Zusätzlich wird die ebenfalls autokatalytisch ablaufende elektrochemische Bildung von  $\text{HNO}_2$  reduziert, obwohl das Kathodenpotential bei Vers.61 gegenüber Vers.41 einen positiveren, für Nitritbildung besser geeigneten Wert aufweist.

#### 6.2.1.5 EINFLUSS DES KATHODEN/ANODEN-FLÄCHENVERHÄLTNISSES AUF DIE HYDRAZINFREIE ELEKTROCHEMISCHE PU(IV)-REDUKTION

Bei gleichbleibender Kathodenfläche (Zellenkörper ist vorgegeben) wurde die Anodenfläche um den Faktor 2,3 vergrößert, indem die Teflonabdeckung des zentralen Anodenstabes entfernt wurde. Hierdurch wurde das Flächenverhältnis  $A_{\text{Ka}}/A_{\text{An}}$  von  $\approx 24 : 1$  auf  $\approx 10 : 1$  gesenkt. Der Einfluß der erhöhten Anodenfläche auf die Reduktionseffektivität der Elektrolysezelle wurde mit folgenden Versuchen überprüft:

Elektrolyt:  $0,4\text{ M HNO}_3$ ,  $5\text{ g/l Pu(IV)}$ ,  $20\text{ g/l U(VI)}$ ,  $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$

j	$A_{\text{Ka}}/A_{\text{An}}$	$A_{\text{Ka}}/A_{\text{An}}$
$\text{mA/cm}^2$	24:1	10:1
0.5		65
1	34	66
2	49	67

Zahlen = Versuchsnummern

Gegenüber den Vergleichsversuchen waren mit der größeren Anodenfläche keine wesentlichen Änderungen im Reaktionsverlauf festzustellen (s. Tab.13).

#### 6.2.1.6 EINFLUSS VON GERINGEN HYDRAZINMENGEN AUF DIE ELEKTROCHEMISCHE PU(IV)-REDUKTION

Der Einfluß von geringen Hydrazinmengen (in der Größenordnung  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  M/l) wurde in den Grenzbereichen der Säurekonzentration und der Temperatur untersucht, in denen eine 100 %ige Pu(III)-Bildung gerade noch oder gerade nicht mehr möglich ist. Hierzu wurden für die Versuche 10a (Abb.4), 34 und 58 (Abb.3a) und 35 (Abb.16) Parallelversuche mit Hydrazinzugabe durchgeführt:

Elektrolyt: 5g/l Pu(IV), 20 g/l U(VI),  $j = 1 \text{ mA/cm}^2$

Vers.Nr.	HNO <sub>3</sub> M/l	Hydrazinnitrat M/l	T °C
14 (10a)	0,5	$10^{-4}$	20
45 (34)	0,4	$10^{-3}$	30
46 (58)	0,5	$10^{-3}$	30
56 (34)	0,4	$10^{-4}$	30
47 (35)	0,4	$10^{-3}$	40

Der Verlauf der Pu(III)-Konzentrationen (s. Tab.14 u. Abb.21) zeigt deutlich den "positiven" Einfluß des Hydrazins. In allen hier untersuchten Fällen konnte eine vollständige Pu(III)-Bildung ohne anschließende Reoxidation beobachtet werden.

Theoretisch wäre hier zu erwarten, daß das Hydrazin innerhalb kurzer Zeit an der Anode oxidiert wird und anschließend eine Reoxidation des Pu(III) erfolgen kann. Bei 100 % Stromausbeute (anodisch) und einem Faraday'schen Strombedarf von 107,2 Ah/Mol sollte unter den gegebenen Versuchsbedingungen bei  $1 \cdot 10^{-4}$  M/l Hydrazin nach 0,6 min, bzw. bei  $1 \cdot 10^{-3}$  M/l Hydrazin nach 6 min eine vollständige Aufoxidation des Hydrazins erfolgt sein.



Da dies über einen Versuchszeitraum von drei Stunden offensichtlich nicht passiert, muß angenommen werden, daß

1. die Stromausbeute für die Hydrazinoxidation bei so niedriger Hydrazinkonzentration sehr viel niedriger als 100 % liegt
2. Pu(III) an der Anode bevorzugt oxidiert wird ( $c_{\text{Pu(III)}}/c_{\text{Hy}} = 20 : 1$  bis  $200 : 1$ )
3. die geringe Hydrazinmenge ausreicht, um die autokatalytisch ablaufende Pu(III)-NO<sub>2</sub>-Reaktion zu unterdrücken
4. das U(IV)-"Polster" eine anschließende schnelle Pu(IV)-Reduktion sichert.

#### 6.2.1.7 EINFLUSS VON GERINGEN HARNSTOFFMENGEN AUF DIE ELEKTROCHEMISCHE PU(IV)-REDUKTION

Als Ersatz für Hydrazin ist eventuell auch Harnstoff zur Stabilisierung von Pu(III) in salpetersauren Lösungen geeignet. Die Reaktion von Harnstoff mit NO<sub>2</sub><sup>-</sup> verläuft jedoch langsamer als diejenige von Hydrazin mit NO<sub>2</sub><sup>-</sup>.

Elektrolyt: 5g/l Pu(IV), 20 g/l U(VI), 0,4 M HNO<sub>3</sub>, 0,01 M Harnstoff  
Versuch 62

Versuchsbedingungen:  $j = 1 \text{ mA/cm}^2$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$

Zum Vergleich können die Versuche 34 (ohne Hydrazin) und 56 ( $10^{-4}$  M/l Hydrazin) herangezogen werden.

Der Reduktionsverlauf ist in Abb.22 dargestellt. Er ist vergleichbar mit dem hydrazinstabilisierten Versuch Nr.56. Es wird komplette Reduktion des Pu(IV) mit anschließendem U(IV)-Aufbau erreicht. Nach ca. 3 Stunden tritt Reoxidation auf. Der Nitritanstieg deutet auf den Verbrauch des Harnstoffs hin, dessen Konzentration hier nicht analysiert wurde.

## 6.2.2 REOXIDATIONSVERSUCHE

### 6.2.2.1 REOXIDATIONSVERHALTEN DER HYDRAZINFREIEN REDUZIERTEN U/PU-LÖSUNGEN BEIM ANSÄUERN

Die Lösungen der Versuche 10 bis 28 wurden nach Versuchsende auf 2 M HNO<sub>3</sub> eingestellt und die Zeit bis zur vollständigen Reoxidation gemessen.

In allen untersuchten Fällen wurde eine Reoxidationszeit von  $\leq 30$  min gemessen.

### 6.2.2.2 REOXIDATIONSVERHALTEN DER HYDRAZINFREIEN REDUZIERTEN U/PU-LÖSUNGEN OHNE ANSÄUERN

Es wurden separate Lösungen mit unterschiedlichen Uran(IV)- und Pu(III)-Anfangskonzentrationen hergestellt. Hierzu wurden die U/Pu-haltigen Lösungen mit  $I = 500$  mA ( $j = 5$  mA/cm<sup>2</sup>) jeweils für 5, 10, 15 bzw. 60 Minuten in der Titanzelle elektrolysiert.

Versuchsbedingungen: Elektrolyt: 0,4 M HNO<sub>3</sub>, 5 g/l Pu(IV), 20 g/l U(VI), T = 30 °C

Hieraus resultierten folgende Startkonzentrationen:

Vers.Nr.	mAh	Pu(III)		U(IV)	
		g/l	%	g/l	%
59	500	5,8	100	9,6	46
60	125	5,6	100	1,5	6,7
63	83	5,1	100	0,24	1,1
64	42	3,5	69	0	0

Der Pu(III)-Verlauf und der U(IV)-Verlauf wurden auf zwei verschiedenen Wegen spektralphotometrisch bestimmt. Einmal wurde jeweils eine Probe gezogen und dieselbe Probe im zeitlichen Abständen durchgemessen, zum anderen wurde stets eine "frische" Probe aus der in der Titanzelle verbliebenen Lösung für die Analyse entnommen.

Der Konzentrationsverlauf ist in Abb.23 dargestellt. Der U(IV)-Verlauf ist hier gestrichelt dargestellt. Eine tabellarische Übersicht über die Versuchsergebnisse ist in Tab.15 enthalten.

Wie zu erwarten war, setzt die Reoxidation umso später ein, je höher die anfängliche U(IV)-Konzentration gewählt wurde. Im Gleichgewicht nach Reoxidation liegen die Pu(III)-Werte bei 40 bis 60 %.

Nur für Vers.59 mit hohem U(IV)-Anteil wird eine merklich höhere Stabilität des Pu(III) und U(IV) aus der in der Elektrolysezelle verbliebenen Lösung gegenüber der einmalig gezogenen Probe festgestellt. Das bedeutet, daß die Reoxidation durch das Photometerlicht katalysiert wird (wahrscheinlich hauptsächlich durch die Lichtempfindlichkeit der Systeme U(IV)/U(VI) und  $\text{HNO}_3/\text{HNO}_2$ ) (DePOORTER-79).

### 6.3 UMSATZVERSUCHE IN LÖSUNGEN MIT NIEDRIGEM U/PU-VERHÄLTNIS

Die Konzentrationen von Uran und Plutonium wurden an die Konzentrationsverhältnisse angepaßt, die im wäßrigen Medium bei der Pu-Rückextraktion im 2. Zyklus bei der Wiederaufarbeitung von LWR-Brennstoff vorliegen (2-B-Elektrolyt). Gegenüber der Zusammensetzung im 1. Zyklus (s. Kap. 6.2) sinkt im 2. Zyklus der Urananteil ab, so daß der U:Pu-Wert bei 1:1 bis 1:10 liegt. Ein weiterer wesentlicher Unterschied zur U/Pu-Trennung besteht im  $\text{HNO}_3$ -Profil, das sich bei der Elektroreduktion im Pu-Reinigungszyklus in der Kolonne aufbaut. Die Säurekonzentration ist aufgrund der Fließschema-Bedingungen im 2. Zyklus in der Regel nicht unter 0,7 M  $\text{HNO}_3$  zu erwarten.

Zur Unterscheidung der Einflüsse der Säurekonzentration von der Auswirkung, die durch ein niedriges U:Pu-Verhältnis ausgeht, wurden die Reduktionsversuche sowohl bei niedriger (0,3/0,4 M/l) als auch bei höherer (0,7 M/l) Säurekonzentration durchgeführt.

Das untersuchte Parameterfeld für die Versuche mit niedriger Säure ist in der folgenden Tabelle angegeben (s. auch Abb.24 und Tab.15).

Vers. Nr.	HNO <sub>3</sub> M/l	U(VI) g/l	Pu(IV) g/l	U:Pu	j mA/cm <sup>2</sup>	T °C	A <sub>Ka</sub> /A <sub>An</sub>
57	0,3	5	5	1:1	1	30	24
(51)	0,3	20	5	4:1	1	30	24
68W	0,3	5	5	1:1	1	30	10
68	0,4	5	5	1:1	1	30	10
(66)	0,4	20	5	4:1	1	30	10

Die vergleichbaren Versuche mit hohem U/Pu-Verhältnis, die in Klammern mit angeführt sind, unterscheiden sich im Reduktionsverlauf nicht wesentlich. Sowohl bei den Versuchen mit U:Pu = 1:1 als auch bei den Versuchen mit U:Pu = 4:1 wird beim Anheben der Säurekonzentration von 0,3 auf 0,4 M/l keine vollständige Pu(IV)-Reduktion mehr erreicht (Tab.15).

Als Konsequenz der schlechter werdenden Reduktionseffektivität bei steigender Säurekonzentration wurde die Stromdichte bei den Versuchen mit 0,7 M HNO<sub>3</sub> von vornherein auf 5 mA/cm<sup>2</sup> festgesetzt. Die Konzentration des Plutoniums wurde auf 20 g/l angehoben. Als Parameter wurden variiert: U:Pu-Verhältnis (1:100, 1:10, 1:1), Hydrazingehalt (0, 10<sup>-3</sup>, 10<sup>-2</sup> M/l) und Temperatur (10, 30 °C), s. Tab:

Vers. Nr.	HNO <sub>3</sub> M/l	U(VI) g/l	Pu(IV) g/l	U:Pu	j mA/cm <sup>2</sup>	T °C	A <sub>Ka</sub> /A <sub>An</sub>	Hydrazin M/l
69	0,7	0,29	20	1:69	5	30	24	-
70	0,7	2	20	1:10	5	30	24	-
71	0,7	0,42	20	1:48	5	30	24	10 <sup>-3</sup>
72	0,7	2	20	1:10	5	30	24	10 <sup>-3</sup>
73	0,7	20	20	1:1	5	30	24	10 <sup>-3</sup>
74	0,7	2	20	1:10	5	30	24	10 <sup>-2</sup>
75	0,7	2	20	1:10	5	10	24	10 <sup>-3</sup>
76	0,7	2	20	1:10	5	10	24	10 <sup>-2</sup>

Der Reduktionsverlauf ist in den Abb.25-27 dargestellt. Eine tabellarische Übersicht über die Versuchsergebnisse ist in den Tab.16 u.17 enthalten.

Uran-Einfluss:

Vers.71,72,73 (U:Pu = 1 : 48 / 1 : 10 / 1 : 1)

Für die hydrazinfreien Versuche 69 und 70 (U:Pu = 1 : 69 bzw. 1 : 10) als auch für die hydrazinhaltigen Versuche 71,72 und 73 (U:Pu = 1 : 48, 1 : 10 bzw. 1 : 1) ist kein Einfluss des Urans auf die Pu(III)-Bildung festzustellen.

Die Zugabe von Hydrazin (Vers.71 - 74) bewirkt erst ab einer Konzentration von 0,01 M/l eine 90 %ige Pu(IV)-Reduktion.

Auch eine Absenkung der Reaktionstemperatur von 30 auf 10 °C (Vers.75 u. 76 ) macht sich "nur" in einer Erhöhung der Pu(III)-Konzentration auf 80 bis 90 % bemerkbar.

In keinem der durchgeführten Versuche mit 0,7 M HNO<sub>3</sub> und U:Pu ≤ 1 wurde eine 100 %ige Pu(III)-Bildung mit U(IV)-Aufbau beobachtet, obwohl die NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Konzentration zum Teil unter 2.10<sup>-4</sup> M/l lag.

#### 6.4 UMSATZVERSUCHE MIT URAN-FREIEN PLUTONIUM-LÖSUNGEN

Die elektrochemische Reduktion von Plutonium in Uran- und hydrazinfreien salpetersauren Lösungen wurde mit folgendem Parameterfeld untersucht:

Vers.Nr.	Pu(IV) g/l	HNO <sub>3</sub> M/l	T °C	j mA/cm <sup>2</sup>
8	5	0,3	20	1
15	5	0,4	20	1
7	5	0,5	20	1
6	5	0,7	20	1
5	5	1,0	20	1
12	1	0,3	20	1
13	3	0,3	20	1
(8)	5	0,3	20	1
17	5	0,3	20	0,5
(8)	5	0,3	20	1
18	5	0,3	20	2
19	5	0,3	20	5
(8)	5	0,3	20	1
29	5	0,4	30	1
30	5	0,4	40	1
31	5	0,4	50	1
32	5	0,4	40	0,5

Es wurden die Parameter Säure, Pu-Konzentration, Stromdichte und Temperatur variiert. Der Reduktionsverlauf ist in den Abb.28 bis 30 dargestellt (s. auch Tab.18 - 20).

Saeureabhaengigkeit: (Abb.28, Tab.18)

Es wird keine 100 %ige Pu(III)-Bildung erreicht. Der erreichbare Pu(III)-Anteil steigt mit fallender Säurekonzentration. Der maximale Pu(III)-Anteil liegt bei 60 %:

HNO <sub>3</sub> (M/l)	0,3	0,4	0,5	0,7	1,0
Pu(III)(%)	62	64	42	31	19

Pu(IV)-Einfluss:(o. Abb., Tab.19)

Der höchste Pu(III)-Anteil wird mit der niedrigsten untersuchten Plutonium-Konzentration erzielt:

Pu(ges.)(g/l)	1	3	5
Pu(III)(%)	82	62	62

Einfluss der Stomdichte:(Abb.29, Tab.19)

Es bildet sich ein Minimum der Reduktionseffektivität aus, das bei  $j = 1$  mA/cm<sup>2</sup> liegt. Der gegenläufige Verlauf der Nitritkonzentration weist deutlich auf den entscheidenden, reoxidierenden Einfluß der HNO<sub>2</sub> hin:

j(mA/cm <sup>2</sup> )	0,5	1	2	5
Pu(III),max(%)	85	62	70	74
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ,max(mg/l)	25	100	75	75

Einfluss der Temperatur:(Abb.30, Tab.20)

Im Reaktionsgleichgewicht wird eine Pu(III)-Konzentration beobachtet, die umso höher liegt (Max. 60 %) je niedriger die Temperatur der Reaktionslösung ist.

### Teil III. Ergebnisse der Technikumsversuche

#### 7. Technikumsversuche

##### 7.1 Allgemeines

Aufgrund der Erfolg versprechenden Ergebnisse der Laborexperimente, die sämtlich in wäßriger Phase durchgeführt wurden, wurden im Verlauf der "PUTE"-Kampagne 1983 mehrere Testläufe durchgeführt, um die Eignung der hydrazinfreien reduktiven Pu-Rückextraktion im TBP/Dodekan/ $\text{HNO}_3$ -System des Purex-Prozesses zu überprüfen.

Die Anlage "PUTE" (= Plutonium-Teststand) des KfK/IHCH ist ein Testbett zur Demonstration des elektrochemisch durchgeführten, reduktiven Pu-Rückextraktionsschrittes im Purex-Prozeß. Ein vereinfachtes Fließschema der Anlage ist in Abb.31 dargestellt.

Eine ausführliche Beschreibung der Anlage findet sich bei (GALLA-82).

Die Prozeßführung der Anlage ist so gewählt, daß Extraktion, Rückextraktion und Wäsche so gekoppelt sind, daß ein quasi kontinuierlicher Kreislaufbetrieb ermöglicht wird.

Mittelpunkt der Anlage ist die elektrolytisch betriebene Pulskolonne "ELKE", in der im Gegenstromextraktionsverfahren das Plutonium als Pu(III) vom Uran getrennt wird und aus der organischen Phase in die wäßrige Phase überwechselt.

##### 7.2 Daten der Pulskolonne "ELKE"

- gepulste Siebbodenkolonne (Ringraumkolonne)
- Höhe: 10 m
- Außendurchmesser: 9 cm
- Kathode = Kolonnenmantel + Siebböden = Titan
- Kathodenfläche:  $30900 \text{ cm}^2$
- spezifische Kathodenfläche:  $1 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$
- Anode = Zentralstab, Durchmesser 5 cm = platinisiertes Tantal
- Anodenfläche:  $1283 \text{ cm}^2$
- $A_{\text{Ka}} / A_{\text{An}} = 24 : 1$
- kein Diaphragma
- Isolatoren = Keramik
- wäßrig kontinuierliche Betriebsweise



### 7.3 Betriebsdaten der Pulskolonne "ELKE"

- wäßrige Speiselösung: 0,1 M/l  $\text{HNO}_3$ , 0,1 bis 0 M/l Hydrazin,  
Q = 4 to 10 l/h
- organische Speiselösung: 30 vol.% TBP/Dodekan, Uran ca. 95 g/l,  
Plutonium ca. 1 g/l,  $\text{HNO}_3$  ca. 0,1 M/l, Q = 24,5 l/h
- Strom I = 31 - 44 Amp.
- Temperatur T = ca. 30 °C.

### 7.4 Versuchsdurchführung

Unter konstanten Fließschemabedingungen wurde die Hydrazinkonzentration in der wäßrigen Rückextraktionslösung stufenweise von 0,1 M/l bis hydrazinfrei erniedrigt.

Die Gesamtflußrate betrug etwa 1/4 der Flutungsgrenze der Kolonne.

Die Fließschemabedingungen sind in Abb.32 zusammengefaßt. Die gewählten Fluß- und Konzentrationsverhältnisse entsprechen den Bedingungen des 1B-Extraktors des Purex-Prozesses. Allerdings wurde bei diesem Fließschema (FS) kein Scrubschritt durchgeführt.

### 7.5 Versuchsergebnisse und Diskussion

Die Plutonium-Restkonzentration im organischen Auslauf der ELKE blieb konstant bei Werten zwischen 2 und 3 mg/l Plutonium (s. folgende Tabelle). Auch bei geänderten Flußverhältnissen konnte kein Einfluß der Hydrazinkonzentration auf die Trenneffektivität der Kolonne festgestellt werden.

Die Ergebnisse zeigen, daß unter den Bedingungen des Trennzyklusses die Pu-Abtrennung in der elektrolytischen Pulskolonne wenig sensitiv auf die Hydrazinkonzentration reagiert und daß der Prozeß bei Säurekonzentrationen  $\leq 0,5$  molar und bei Betriebstemperaturen  $\leq 30$  °C auch hydrazinfrei durchgeführt werden kann.

Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

FS	(N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> ) aqu. M/l	Fluß- Verhältnis org./aqu.	(Pu) org. mg/l	Trenn- Effekt Pu <sub>ein</sub> /Pu <sub>aus</sub>
1	0.1	4	2.0	363
2	0.04	4	2.6	288
3	0.02	4	2.2	314
4	0.008	4	2.5	320
5	0.002	4	3.0	267
6	0.0	4	2.0	350
7	0.002	2.4	0.8	1300
8	0.0	2.4	0.5	2083
9	0.1	6	3.0	195
10	0.0	6	3.2	219

Die Spalte "Trenneffekt" gibt das Verhältnis der Pu-Konzentration der organischen Speiselösung zur Pu-Konzentration der organischen Phase wieder, die die Kolonne verläßt (U-Produkt).

Die "Dekofaktoren" dieser Kampagne, die zwischen 200 und 2000 liegen, sind zwar für den U/Pu-Trennprozeß noch akzeptabel, liegen aber wesentlich niedriger als bei den Experimenten zur Pu-Rückextraktion im Reinigungszyklus, obwohl für das hohe U/Pu-Verhältnis von 100 ein wesentlich höherer Trenneffekt erwartet werden durfte.

Die gemessenen Pu-Konzentrationsprofile (Abb.33) zeigen in der wäßrigen Phase einen sehr flachen Verlauf. Es fällt weiterhin auf, daß die Pu-Konzentration im organischen Auslauf der Kolonne etwa um den Faktor 6 niedriger ist als an der obersten Profilprobenahmestelle der Kolonne, d.h., daß allein im oberen Dekanter der Kolonne ein "Dekofaktor" von etwa 6 erzielt wird. Im Mittel aller während dieser Kampagne durchgeführten Profilmessungen wurde sogar ein "Dekofaktor" von 20 erhalten. Dieser Wert ist stark abhängig von den Flußverhältnissen. Auffällig ist auch, daß die Säurekonzentration im oberen Teil der Kolonne nicht unter 0,25 m sinkt, obwohl die Säurekonzentration in der wäßrigen Rückextraktionslösung nur 0,1 m betrug.

Diese Effekte werden zur Zeit noch nicht verstanden und sollen untersucht werden. Gründe hierfür könnten Verschleppungseffekte von wäßriger Phase sein oder der Unterlastbetrieb (kleiner Volumendurchsatz) der Kolonne.

Abb.34 liefert einen Vergleich von ELKE-Kolonnenprofilen des ersten und des zweiten Zyklus (1B und 2B). Das Säureprofil und das U/Pu-Profil lassen erwarten, daß unter den Bedingungen des zweiten Zyklus in der oberen Kolonnenhälfte geeignete Bedingungen zur Pu(III)-Bildung herrschen und daß zumindest mit einer stark gesenkten Hydrazinkonzentration ein erfolgreicher Betrieb möglich sein müßte.

Das zu den beiden Prozessen zugehörige Temperaturprofil ist in der folgenden Tabelle angegeben:

Meßstellen-   bezeichnung	Lage (m)	Temperatur (°C)	
		5/84 (2B)	15/83 (1B)
K03-02	6	26	25
K03-18	4	40	27
K03-22	2	43	27
K03-23	org.	20	23
	Einsp.		

Während sich das Temperaturprofil für den ersten Zyklus unterhalb der 30 °C-Grenze bewegt, zeigt das Temperaturprofil des zweiten Zyklus, daß für einen hydrazinfreien Prozeß eine Kühlung der Kolonne erforderlich ist.

## 8. SCHLUSSFOLGERUNG

Für die Bedingungen des 1. Zyklus (U:Pu-Verhältnis  $\geq 4:1$ ) eröffnen sich Möglichkeiten, die reduktive Rückextraktion von Plutonium hydrazinfrei durchzuführen.

Auf der Basis der Laborexperimente in wäßrigen Lösungen und den Testläufen im Technikumsbetrieb mit dem org./wäßrigen Purex-System konnte gezeigt werden, daß die U/Pu-Trennung im Purex-Prozeß auch ohne Hydrazin als Stabilisator durchgeführt werden kann, wenn in einem niedrigen Säurebereich gearbeitet wird.

Als Vorteil eines solchen Verfahrens lassen sich folgende Punkte anführen:

1. Kein Auftreten von Stickstoffwasserstoffsäure, die bei der Reaktion von Hydrazin mit  $\text{HNO}_2$  gebildet wird.
2. Keine Bildung von Ammonium, das bei der direkten Reduktion von Pu(IV) durch Hydrazin entsteht.
3. Kein 'Aussalzen' des Plutoniums durch einen Nitritfänger und/oder durch ein Reduktionsmittel.
4. Kein spezieller Reoxidationsschritt mehr für die Aufoxidation von Pu(III) und Hydrazin erforderlich, da Pu(III) in einer nicht stabilisierten Lösung einfach durch Anheben der Säurekonzentration reoxidiert werden kann.
5. Vermeidung des Umgangs mit kanzerogenem Hydrazin.

Ein wichtiger Betriebsparameter ist die Salpetersäurekonzentration. Da in einem Extraktor die Säurekonzentration nicht nur durch die Konzentration der Lösung sondern auch durch den Fluß bestimmt wird, sind konstante Förderraten der Pumpen eine wichtige Voraussetzung für einen hydrazinfreien Prozess.

Ein weiterer wichtiger Betriebsparameter ist die Temperatur. Eine Kühlmöglichkeit für die 1-B-Batterie bzw. 1-B-Kolonne ist wünschenswert, um einen breiten Arbeitsbereich für die Säurekonzentration zu erhalten. Wie die Ergebnisse in der 1B-Kampagne der PUTE zeigen, ist eine Kühlung allerdings nicht notwendig.

Für die Bedingungen des 2. Zyklus (U:Pu-Verhältnis  $\leq 4:1$ ,  $\text{HNO}_3$  ca. 0,7 M) läßt sich der Prozeß selbst bei niedrigen Temperaturen (10 °C) hydrazinfrei nicht durchführen, sofern 100 % Pu(III)-Bildung als Randbedingung gelten.

Die Ergebnisse des Plutoniumbetriebs in der PUTE lassen erwarten, daß auch für den Reinigungszyklus mit einer zumindest stark verringerten Hydrazinkonzentration im BX gearbeitet werden kann. Voraussetzung hierfür scheint jedoch, daß die Kolonne gekühlt werden kann.

## 9. ANALYTIK

### Uran- und Plutonium-Wertigkeitsbestimmung

Die Konzentrationen der Oxidationsstufen von Uran -  $U^{4+}$  und  $UO_2^{2+}$  - und Plutonium -  $Pu^{3+}$ ,  $Pu^{4+}$  und  $PuO_2^{2+}$  - wurden mit dem Spektralphotometer Cary 14 (Fa. Varian) bestimmt. Zur Auswertung wurden folgende Peak/Tal-Kombinationen herangezogen:  $U^{4+}$ : 648/518 nm,  $UO_2^{2+}$ : 415/518 nm,  $Pu^{3+}$ : 602/518 nm,  $Pu^{4+}$ : 476/518 nm,  $PuO_2^{2+}$ : 831/747 nm.

Die rechnerische Auswertung erfolgte unter Verwendung eines Computerprogramms, das die Temperatur- und Salpetersäureabhängigkeit der Extinktionen berücksichtigt (SCHMIEDER-70).

### Plutonium-Gesamtbestimmung

Die Plutoniumbestimmung erfolgte mit der Methode der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA). Ausgewertet wurden die Intensitäten der  $L\alpha$ -Linien, wobei Thorium als innerer Standard der Meßlösung zugesetzt wurde (ERTEL-76, WATT-52)

### Hydrazinbestimmung

Die Hydrazinbestimmung erfolgte photometrisch durch Messung der Extinktion der gelb gefärbten Verbindung mit 4-Dimethylaminobenzaldehyd bei 457 nm. Nachweisgrenze  $\leq 10^{-4}$  M/l. Die Anwesenheit von Plutonium beeinflusst die Messung und verschlechtert die Nachweisgrenze auf  $\approx 10^{-2}$  M/l (WATT-52, ERTEL-80).

### Saeurebestimmung

Die  $HNO_3$ -Bestimmung erfolgte alkalimetrisch nach Komplexierung von Uran und Plutonium (ERTEL-80).

### Nitritbestimmung

Die  $NO_2^-$ -Bestimmung wurde halbquantitativ mit "Merckoquant"-Teststäbchen, Abstufung 1 - 50 mg/l, (Fa. Merck, Darmstadt) durchgeführt.

10. LITERATURVERZEICHNIS

ARTIUKHIN-58

P.I. Artiukhin, A.D. Gel'man, V.I. Medvedovskii,  
Doklady AN, SSSR 120 (1958) 269

ARTIUKHIN-59

P.I. Artiukhin, V.I. Medvedovskii, A.D. Gel'man,  
Russ. J. Inorg. Chem. 4 (1959) 596

BATHELLIER-65

A. Bathellier, Solvent Extraction Chemistry of Metals, Macmillan  
1965, S. 295 - 304

BAUMGÄRTNER-70

F. Baumgärtner, E. Schwind, P. Schlosser,  
Deutsche Patentschrift 1 905 519 (1970)

CLEVELAND-79

J.M. Cleveland, "The Chemistry of Plutonium",  
ANS, La Grange Park, Illinois (1979)

COLLINS-82

E.D. Collins, D.E. Benker, J.E. Bigelow, F.R. Chattin,  
L.J. King, M.H. Lloyd, R.G. Ross, R.G. Stacy, H.C. Savage,  
TANSAO, 40 (1982) 120

COLVIN-63

C.A. Colvin, "Reduction of Pu(VI) to Pu(III) and Pu(IV)  
by Sodium Nitrite", HW 79354 (1963)

DePOORTER-79

G.L. DePoorter, C.K. Rofer-DePoorter and S.W. Hayter,  
Nucl. Technol. 43 (1979) 132

DUKES-60

E.K. Dukes, J. Am. Chem. Soc. 82 (1960) 9

ERTEL-76

D. Ertel, P. Groll, G. Knittel, W. Theiss,  
J. Radioanalyt. Chem. 32 (1976) 297

ERTEL-80

D. Ertel, G. Horn,  
unveröffentlichter Bericht des KfK (1980)

GALLA-82

U.Galla, D. Leuchtman,  
KfK-Nachrichten 3 (1982)

GALLA-83/1

U.Galla, R. Schlenker, W. Zetzl  
unveröffentlichter Bericht des KfK (1983)

GALLA-83/2

U.Galla, K. Buchmüller, H. Evers, H. Goldacker, M. Kluth,  
H. Schmieder, R. Schlenker, W. Schlindwein  
unveröffentlichter Bericht des KfK (1983)

GALLA-83/3

U.Galla, H. Evers, H. Goldacker, M. Kluth,  
R. Schlenker, H. Schmieder  
unveröffentlichter Bericht des KfK (1983)

GALLA-84

U.Galla, H. Goldacker, R. Schlenker, H. Schmieder  
unveröffentlichter Bericht des KfK (1984)

GALLA-86

U. Galla, H. Schmieder  
KfK-Nachrichten 2 (1986) 66

KELLER-71

C. Keller, "The Chemistry of the Transuranium Elements",  
Verlag Chemie, Weinheim (1971)



KOLTUNOV-76

V.S. Koltunov, G.I. Zhuravleva, V.I. Marchenko, M.F. Tikhonov,  
Russ. Radiochem. 17 (1975) 301

OCHSENFELD-70

W. Ochsenfeld, OS 1 592 416 (1970) (zurückgezogen)

PETRICH-84

G. Petrich, U.Galla, H. Goldacker, M. Heilgeist, M. Kluth,  
R. Schlenker, H. Schmieder, K. Ebert  
Proc. Conf. "Extraction '84", Dounreay (1984), S. 267 - 278,  
Pergamon Press, Oxford 1984

POURBAIX-66

N. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous  
Solutions", Pergamon Press, Oxford (1966)

REVYAKIN-84

V.V. Revyakin, V.I. Marchenko, E.S. Gitkovich,  
N.A. Korableva, V.P. Varykhanov,  
Russ. Radiochem. 25 (1983) 336

RICHARDSON-75

G.L. Richardson, J.L. Swanson, Bericht HEDL-TME 75-31 (1975)

ROTH-80

K. Roth in "Entsorgung von Kernkraftwerken",  
Verlag TÜV Rheinland (1980), S. 72

SCHMIEDER-70

H. Schmieder, E. Kuhn, W. Ochsenfeld, KfK-Bericht 1306 (1970)

SCHMIEDER-83

H. SCHMIEDER, priv. Mitteilung, 1983

SCHMIEDER-84

H. SCHMIEDER, Dissertation,  
Institut National Polytechnique de Grenoble 1984

SILVER-71

G.L. Silver, Radiochem. Radioanal. Letters 7 (1971) 1

TSUJINO-76

T. Tsujino, T. Aochi, J. Nucl. Sci. Techn. 13 (1976) 321

WATT-52

G.W. Watt, J.D. Chrisp, Anal. Chem. 24 (1952) 2006

WEISHAUPT-84

M. Weishaupt, H. Hausberger, "Betriebserfahrungen mit dem  
elektrolytischen Mischabsetzer (2-B-EMMA) in der WAK,  
Vortrag Winterseminar Obertraun (1984)

WEISHAUPT-86

M. Weishaupt, H. Hausberger, H. Schmieder  
KfK-Nachrichten 2 (1986) 61

11. VERZEICHNIS DER VERWENDETEN ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE

$A_E$	Elektrodenoberfläche	$(\text{cm}^2)$
An	Anode	
aq	wäßrig	
c	Konzentration	$(\text{Mol/l})$
E	Potential	$(\text{V})$
$E_o$	Standardpotential	
e	elektrische Elementarladung	
EMK	elektromotorische Kraft einer Zelle	$(\text{V})$
$EMK^o$	Standard-EMK einer Zelle	
F	Faraday-Zahl	$(\text{As/Mol})$
I	Strom	$(\text{A})$
i	Stromdichte	$(\text{mA/cm}^2)$
Ka	Kathode	
M	Mol/l	
n	Wertigkeit des Elektroden- vorgangs	
NWG	Nachweisgrenze	
org	organisch	
Q	Fluß	$(\text{cm}^3/\text{min})$
SHE	Potential gegen die Standardwasserstoffelektrode	$(\text{V})$
SCE	Potential gegen die Gesättigte Kalomelelektrode	$(\text{V})$
T	Temperatur	$(\text{K}; \text{ }^\circ\text{C})$
t	Zeit	$(\text{min})$
V	Volumen	$(\text{ml})$
V	Volt	
$\Omega$	spezifische Elektrodenfläche	$(\text{cm}^2/\text{cm}^3)$

TABELLE 1: LISTE DER DURCHGEFÜHRTEN VERSUCHE

+-----+							
Elektrolyt							
Vers	Pu(III)	Pu(IV)	U	HNO <sub>3</sub>	T	I <sub>ges.</sub>	Bemerkungen
Nr.	g/l	g/l	g/l	M/l	°C	mA	
+-----+							
1	-	-	19,5	0,3	20	100	
2	-	-	19,5	0,95	20	100	
3	-	-	19,5	0,3	45	100	
4	-	-	19,5	0,3	20	350	
5	0,08	5,43	-	1,03	20	100	
6	0,03	5,62	-	0,82	20	100	
7	0,03	5,89	-	0,6	20	100	
8	1,18	3,88	-	0,34	20	100	
9	0,23	5,45	20,4	0,78	20	100	
10	0,41	5,10	20,4	0,57	20	100	
10a	0,02	5,66	20,9	0,59	20	100	
11	1,12	3,69	21,6	0,34	20	100	
12	0,00	1,27	-	0,36	20	100	
13	0,00	3,31	-	0,36	20	100	
14	0,00	5,70	21,0	0,58	20	100	1x10 <sup>-4</sup> M Hydrazin
15	0,00	5,41	-	0,44	20	100	
16	0,35	5,02	17,5	0,47	20	100	
17	0,00	5,41	-	0,38	20	50	
18	0,00	5,54	-	0,36	20	200	
19	0,00	4,98	-	0,36	20	500	
20	0,09	5,42	20,7	0,37	20	50	
+-----+							

TABELLE 1, Forts.

-----+							
Elektrolyt							
Vers	Pu(III)	Pu(IV)	U	HNO <sub>3</sub>	T	I <sub>ges.</sub>	Bemerkungen
Nr.	g/l	g/l	g/l	M/l	°C	mA	
-----+							
21	0,00	5,38	20,3	0,35	20	500	
22	0,00	5,64	20,5	0,36	20	200	
23	0,00	5,74	20,4	0,48	20	500	
24	0,12	5,87	20,2	0,54	20	50	
25	0,00	5,90	19,7	0,54	20	200	
26	0,00	5,83	19,7	0,54	20	500	
27	0,11	6,02	20,9	0,76	20	50	
28	0,00	5,97	20,5	0,71	20	500	
29	0,00	5,11	-	0,42	30	100	
30	0,70	4,52	-	0,42	40	100	
31	1,01	3,78	-	0,40	50	100	
32	0,72	4,06	-	0,40	40	50	
33	0,04	5,12	20,2	0,40	20	100	
34	0,12	4,70	20,1	0,40	30	100	
35	0,62	4,33	19,6	0,40	40	100	
36	0,73	4,00	19,0	0,39	50	100	
37	0,05	4,99	19,0	0,39	20	50	
38	0,40	4,41	20,6	0,40	40	50	
39	0,00	4,66	21,4	0,39	20	200	
40	0,38	4,11	21,0	0,39	40	200	
-----+							

TABELLE 1, Forts.

-----+							
Elektrolyt							
Vers	Pu(III)	Pu(IV)	U	HNO <sub>3</sub>	T	I <sub>ges.</sub>	Bemerkungen
Nr.	g/l	g/l	g/l	M/l	°C	mA	
-----+							
41	0,95	3,93	21,1	0,31	40	100	
42	0,53	4,11	20,6	0,40	40	500	
43	0,00	5,28	20,4	0,66	20	200	
44	0,00	5,50	22,3	0,44	25	100	
45	0,30	5,40	20,9	0,41	30	100	1x10 <sup>-3</sup> M Hydrazin
46	0,25	5,41	21,4	0,49	30	100	1x10 <sup>-3</sup> M Hydrazin
47	0,59	4,77	21,1	0,41	40	100	1x10 <sup>-3</sup> M Hydrazin
48	0,33	5,67	18,4	0,42	30	100	U(IV)-Vorgabe
49	0,10	4,72	23,5	0,42	30	200	
50	0,09	4,48	21,6	0,41	30	500	
51	0,29	3,87	20,6	0,29	30	100	
52	0,71	3,40	20,8	0,30	30	200	
53	0,65	3,60	20,3	0,29	30	500	
54	0,58	3,50	21,0	0,22	30	100	
55	1,64	1,68	19,8	0,11	30	100	
56	0,11	5,04	19,8	0,41	30	100	1x10 <sup>-4</sup> M Hydrazin
57	0,50	4,07	4,40	0,32	30	100	U:Pu = 1:1
58	0,23	5,44	20,6	0,49	30	100	
59	0,03	5,42	22,0	0,40	30	500	Reoxidation
60	0,00	5,52	22,0	0,47	30	500	" "
-----+							

TABELLE 1, Forts.

-----+							
Elektrolyt							
Vers	Pu(III)	Pu(IV)	U	HNO <sub>3</sub>	T	I <sub>ges.</sub>	Bemerkungen
Nr.	g/l	g/l	g/l	M/l	°C	mA	
+-----+							
61	0,00	58mg	20,6	0,33	40	100	U:Pu-Verhältnis
62	0,00	5,41	22,5	0,43	30	100	0,01 M/l Harnstoff
63	0,55	4,29	22,6	0,39	30	500	Reoxidation
64	0,58	3,91	22,7	0,40	30	500	" "
65	0,43	4,08	20,8	0,40	30	50	größere Anode
66	0,16	4,85	22,0	0,41	30	100	" "
67	0,11	4,54	22,5	0,42	30	200	" "
68	0,45	4,28	5,50	0,42	30	100	" "
68w	0,71	4,05	5,08	0,33	30	100	" "
69	0,74	19,2	4,10	0,70	30	500	
70	0,88	18,6	10,5	0,71	30	500	
71	1,04	18,8	0,60	0,70	30	500	1x10 <sup>-3</sup> M Hydrazin
72	0,62	20,4	9,81	0,70	30	500	1x10 <sup>-3</sup> M Hydrazin
73	0,88	17,7	25,6	0,70	30	500	1x10 <sup>-3</sup> M Hydrazin
74	0,88	16,2	3,44	0,68	30	500	1x10 <sup>-2</sup> M Hydrazin
75	0,88	16,2	3,44	0,68	10	500	1x10 <sup>-3</sup> M Hydrazin
76	1,13	15,5	0,47	0,68	10	500	1x10 <sup>-2</sup> M Hydrazin
+-----+							

TABELLE 2

HYDRAZINFREIE ELEKTROCHEMISCHE PU(IV)-REDUKTION:  
SÄUREABHÄNGIGKEIT

Vers.Nr.	11	16	33	10	10a	9
Pu-IV (g/l)	3,70	5,02	5,12	5,62	5,66	5,45
U (g/l)	21,6	17,4	20,1	20,4	20,9	20,4
HNO <sub>3</sub> (M/l)	0,34	0,47	0,40	0,57	0,59	0,78
T (°C)	20	20	20	20	20	20
j (mA/cm <sup>2</sup> )	1	1	1	1	1	1
N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> (M/l)	-	-	-	-	-	-
Pu-III (%)						
maximal	100	100	100	80	100	51
bei t(h) =	1,0	1,0	0,75	0,5	1,0	1,0
bei t = 3 h	100	100	100	41	37	24
U-IV (%)						
maximal	25	8	34	0	5	0
bei t(h) =	3,0	2,0	3,0	-	1,5	-
bei t = 3 h	25	2,7	34	0	0	0
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mM/l)						
maximal	1,6	2,7	1,1	2,2	3,3	2,8
bei t(h) =	0,5	2,5	2,5	1,0	3,0	1,5
bei t = 3 h	1,6	2,7	1,1	2,2	3,3	1,5
Pu-III-stromausbeute integral(%)						
bei t(h) =						
0,25	-	-	51	-	-	-
0,5	61	61	73	86	95	48
1,0	42	50	54	30	56	28
Potential E <sub>SCE</sub>						
bei t(h) =						
0	-191	-186	-206	-184	-159	-227
1,0	-223	-211	-226	-207	-193	-249
3,0	-276	-219	-278	-242	-203	-273



TABELLE 3

HYDRAZINFREIE ELEKTROCHEMISCHE PU(IV)-REDUKTION:  
SÄUREABHÄNGIGKEIT

Vers.Nr	55	54	51	34	58
Pu-IV (g/l)	3,63	3,50	3,87	4,70	5,44
U (g/l)	19,8	21,0	20,6	19,9	20,6
HNO <sub>3</sub> (M/l)	0,11	0,22	0,29	0,40	0,49
T (°C)	30	30	30	30	30
j (mA/cm <sup>2</sup> )	1	1	1	1	1
N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> (M/l)	-	-	-	-	-
Pu-III (%)					
maximal	100	100	100	100	60
bei t(h) = 1,0	1,0	0,75	0,75	0,75	0,75
bei t = 3 h	100	100	100	53	38
U-IV (%)					
maximal	23	31	16	0,4	0
bei t(h) = 3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	-
bei t = 3 h	23	31	16	0,4	0
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mM/l)					
maximal	0,32	0,11	2,7	3,3	6,6
bei t(h) = 1,75	1,75	3,0	3,0	2,5	3,0
bei t = 3 h	0,0	0,11	2,7	3,3	6,6
Pu-III-stromausbeute integral(%)					
bei t(h) = 0,25	56	62	67	57	63
0,5	49	72	73	75	62
1,0	38	47	47	43	26
Potential E <sub>SCE</sub>					
bei t(h) = 0	-165	-157	-193	-177	-132
1,0	-225	-183	-214	-195	-166
3,0	-235	-184	-225	-215	-195

TABELLE 4

HYDRAZINFREIE ELEKTROCHEMISCHE PU(IV)-REDUKTION:  
SÄUREABHÄNGIGKEIT

Vers.Nr.	20	37	24	27
Pu-IV (g/l)	5,42	5,0	5,9	6,0
U (g/l)	20,7	19,1	20,0	20,9
HNO <sub>3</sub> (M/l)	0,37	0,39	0,54	0,76
T (°C)	20	20	20	20
j (mA/cm <sup>2</sup> )	0,5	0,5	0,5	0,5
N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> (M/l)	-	-	-	-
Pu-III (%)				
maximal	100	100	47	36
bei t(h) =	1,5	2,0	2,0	1,0
bei t = 3 h	100	100	33	15
U-IV (%)				
maximal	3,6	4,0	0	0
bei t(h) =	3,0	3,0	-	-
bei t = 3 h	3,6	4,0	0	0
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mM/l)				
maximal	2,2	1,6	3,3	4,4
bei t(h) =	3,0	3,0	2,5	2,5
bei t = 3 h	2,2	1,6	3,3	4,4
Pu-III-stromausbeute integral(%)				
bei t(h) =				
0,25	-	55	-	-
0,5	58	71	53	52
1,0	79	62	53	43
Potential E <sub>SCE</sub>				
bei t(h) =				
0	-103	-169	-110	- 90
1,0	-121	-200	-123	- 97
3,0	-154	-225	-135	-109

TABELLE 5

HYDRAZINFREIE ELEKTROCHEMISCHE PU(IV)-REDUKTION:  
SÄUREABHÄNGIGKEIT

Vers.Nr.	22	39	25	43	21	23	28
Pu-IV (g/l)	5,64	4,66	5,90	5,28	5,38	5,74	5,97
U (g/l)	20,5	21,4	19,7	20,4	20,3	20,4	20,5
HNO <sub>3</sub> (M/l)	0,36	0,39	0,54	0,66	0,35	0,48	0,71
T (°C)	20	20	20	20	20	20	20
j (mA/cm <sup>2</sup> )	2	2	2	2	5	5	5
N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> (M/l)	-	-	-	-	-	-	-
Pu-III (%)							
maximal	100	100	100	100	100	100	100
bei t(h) = 0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
bei t = 3 h	100	100	100	47	100	100	100
U-IV (%)							
maximal	53	53	53	10	61	65	65
bei t(h) = 3,0	3,0	3,0	3,0	1,0	3,0	3,0	2,5
bei t = 3 h	53	53	53	0	61	65	64
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mM/l)							
maximal	0,33	0,33	2,2	3,3	0,22	0,54	1,1
bei t(h) = 2,5	2,5	2,0	2,0	2,0	2,0	1,0	1,0
bei t = 3 h	0,33	0,02	1,1	3,3	0,22	0	0,11
Pu-III-stromausbeute integral(%)							
bei t(h) = 0,25	-	44	-	65	-	-	-
0,5	59	53	59	54	22	23	24
1,0	29	26	30	27	12	11	12
Potential E <sub>SCE</sub>							
bei t(h) = 0	-226	-298	-209	-237	-307	-289	-272
1,0	-281	-330	-271	-271	-368	-452	-286
3,0	-337	-337	-305	-259	-378	-520	-303

TABELLE 6

HYDRAZINFREIE ELEKTROCHEMISCHE PU(IV)-REDUKTION:  
STROMDICHTERABHÄNGIGKEIT

Vers.Nr.	20	11	22	21
Pu-IV (g/l)	5,42	3,69	5,64	5,38
U (g/l)	20,7	21,6	20,5	20,3
HNO <sub>3</sub> (M/l)	0,37	0,34	0,36	0,35
T (°C)	20	20	20	20
j (mA/cm <sup>2</sup> )	0,5	1	2	5
N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> (M/l)	-	-	-	-
Pu-III (%)				
maximal	100	100	100	100
bei t(h) = 1,5	1,5	1,0	0,5	0,5
bei t = 3 h	100	100	100	100
U-IV (%)				
maximal	3,6	25	53	61
bei t(h) = 3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
bei t = 3 h	3,6	25	53	61
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mM/l)				
maximal	2,2	1,6	0,33	0,22
bei t(h) = 3,0	3,0	0,5	2,5	2,0
bei t = 3 h	2,2	1,6	0,33	0,22
Pu-III-stromausbeute integral(%)				
bei t(h) =				
0,25	-	-	-	-
0,5	58	61	59	22
1,0	79	42	29	12
Potential E <sub>SCE</sub>				
bei t(h) =				
0	-103	-191	-226	-307
1,0	-125	-223	-281	-368
3,0	-154	-276	-337	-378

TABELLE 7

HYDRAZINFREIE ELEKTROCHEMISCHE PU(IV)-REDUKTION:  
STROMDICHTERABHÄNGIGKEIT

Vers.Nr.	37	16	33	39	23
Pu-IV (g/l)	5,0	5,02	5,12	4,66	5,74
U (g/l)	19,1	17,4	20,2	21,4	20,4
HNO <sub>3</sub> (M/l)	0,39	0,47	0,40	0,39	0,48
T (°C)	20	20	20	20	20
j (mA/cm <sup>2</sup> )	0,5	1	1	2	5
N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> (M/l)	-	-	-	-	-
Pu-III (%)					
maximal	100	100	100	100	100
bei t(h) =					
2,0	2,0	1,0	0,75	0,5	0,5
bei t = 3 h	100	100	100	100	100
U-IV (%)					
maximal	4,0	8,2	34	53	65
bei t(h) =					
3,0	3,0	2,0	3,0	3,0	3,0
bei t = 3 h	4,0	2,7	34	53	65
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mM/l)					
maximal	1,6	2,8	1,1	0,33	0,54
bei t(h) =					
3,0	3,0	2,5	2,0	2,0	1,0
bei t = 3 h	1,6	2,8	1,1	0,02	0,0
PuOIII-stromausbeute integral(%)					
bei t(h) =					
0,25	55	-	51	44	-
0,5	71	62	73	53	23
1,0	62	50	54	26	11
Potential E <sub>SCE</sub>					
bei t(h) =					
0	-169	-186	-206	-298	-289
1,0	-192	-211	-226	-330	-452
3,0	-220	-219	-278	-337	-520

TABELLE 8

HYDRAZINFREIE ELEKTROCHEMISCHE PU(IV)-REDUKTION:  
STROMDICHTERABHÄNGIGKEIT

Vers.Nr.	24	10	10a	25	26
Pu-IV (g/l)	5,87	5,10	5,66	5,90	5,83
U (g/l)	20,0	20,4	20,9	19,7	19,7
HNO <sub>3</sub> (M/l)	0,54	0,57	0,59	0,54	0,54
T (°C)	20	20	20	20	20
j (mA/cm <sup>2</sup> )	0,5	1	1	2	5
N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> (M/l)	-	-	-	-	-
Pu-III (%)					
maximal	50	80	100	100	100
bei t(h) = 1,0	1,0	0,5	1,0	0,5	0,5
bei t = 3 h	33	41	37	100	100
U-IV (%)					
maximal	0	0	5,4	53	63
bei t(h) = 1,5	-	-	1,5	3,0	3,0
bei t = 3 h	0	0	0	53	63
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mM/l)					
maximal	3,3	2,2	3,3	2,2	0,54
bei t(h) = 2,5	2,5	1,0	3,0	2,0	2,0
bei t = 3 h	3,3	2,2	3,3	2,2	0,44
Pu-III-stromausbeute integral(%)					
bei t(h) = 0,25	-	-	-	-	-
0,5	53	86	95	59	24
1,0	61	30	56	30	12
Potential E <sub>SCE</sub>					
bei t(h) = 0	-110	-184	-159	-209	-280
1,0	-123	-207	-193	-271	-327
3,0	-135	-242	-203	-305	-345

TABELLE 9

HYDRAZINFREIE ELEKTROCHEMISCHE PU(IV)-REDUKTION:  
STROMDICHTTEABHÄNGIGKEIT

Vers.Nr.	27	09	43	28
Pu-IV (g/l)	6,02	5,45	5,28	5,97
U (g/l)	20,9	20,4	20,4	20,5
HNO <sub>3</sub> (M/l)	0,76	0,78	0,66	0,71
T (°C)	20	20	20	20
j (mA/cm <sup>2</sup> )	0,5	1	2	5
N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> (M/l)	-	-	-	-
Pu-III (%)				
maximal	36	51	100	100
bei t(h) =				
1,0	1,0	1,0	0,5	0,5
3 h	15	24	47	100
U-IV (%)				
maximal	0	0	10	65
bei t(h) =				
-	-	-	1,0	2,5
3 h	0	0	0	64
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mM/l)				
maximal	4,4	2,7	3,3	1,1
bei t(h) =				
2,5	2,5	1,5	2,0	1,0
3 h	4,4	2,7	3,3	0,11
Pu-III-stromausbeute integral(%)				
bei t(h) =				
0,25	-	-	65	-
0,5	52	48	54	24
1,0	43	28	27	12
Potential E <sub>SCE</sub>				
bei t(h) =				
0	- 90	-227	-237	-272
1,0	- 97	-249	-271	-286
3,0	-109	-273	-259	-303

TABELLE 10

HYDRAZINFREIE ELEKTROCHEMISCHE PU(IV)-REDUKTION:  
STROMDICHTTEABHÄNGIGKEIT

Vers.Nr.	51	52	53	34	49	50
Pu-IV (g/l)	3,87	3,40	3,60	4,70	4,72	4,49
U (g/l)	20,6	20,8	20,3	20,1	23,4	21,6
HNO <sub>3</sub> (M/l)	0,29	0,30	0,29	0,40	0,42	0,41
T (°C)	30	30	30	30	30	30
j (mA/cm <sup>2</sup> )	1	2	5	1	2	5
N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> (M/l)	-	-	-	-	-	-
Pu-III (%)						
maximal	100	100	100	100	100	100
bei t(h) =	0,75	0,5	0,25	0,75	0,5	0,25
bei t = 3 h	100	100	100	53	59	100
U-IV (%)						
maximal	17	53	66	0,4	7,8	75
bei t(h) =	2,5	3,0	3,0	3,0	0,75	3,0
bei t = 3 h	16	53	66	0,4	0	75
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mM/l)						
maximal	2,8	1,1	0,44	3,3	6,6	0,22
bei t(h) =	3,0	1,0	0,75	2,5	2,0	1,5
bei t = 3 h	2,8	0,2	0,44	3,3	-	0
Pu-III-stromausbeute integral(%)						
bei t(h) =						
0,25	67	58	36	57	81	42
0,5	73	43	18	75	53	22
1,0	47	22	9	43	26	11
Potential E <sub>SCE</sub>						
bei t(h) =						
0	-193	-251	-335	-177	-287	-361
1,0	-214	-306	-434	-195	-346	-572
3,0	-225	-409	-533	-215	-329	-461



TABELLE 11

HYDRAZINFREIE ELEKTROCHEMISCHE PU(IV)-REDUKTION:

STROMDICHTTEABHÄNGIGKEIT

| TEMPERATURABHÄNGIGKEIT

Vers.Nr.	38	35	40	42	11	51	41
Pu-IV (g/l)	4,41	4,33	4,11	4,11	3,69	3,87	3,93
U (g/l)	20,7	19,6	21,0	20,6	21,6	20,6	21,1
HNO <sub>3</sub> (M/l)	0,40	0,40	0,39	0,40	0,34	0,29	0,31
T (°C)	40	40	40	40	20	30	40
j (mA/cm <sup>2</sup> )	0,5	1	2	5	1	1	1
N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> (M/l)	-	-	-	-	-	-	-
Pu-III (%)							
maximal	45	49	71	100	100	100	62
bei t(h) =	2,5	1,5	0,25	0,25	1,0	0,5	0,75
bei t = 3 h	43	51	58	73	100	100	62
U-IV (%)							
maximal	0,8	0,4	0,8	1,7	25	53	-
bei t(h) =	2,5	0,5	2,5	0,25	3,0	3,0	-
bei t = 3 h	0,2	0,2	0,2	0	25	53	-
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mM/l)							
maximal	2,7	3,3	3,3	3,3	1,6	1,1	2,8
bei t(h) =	1,5	2,0	2,0	0,5	0,5	1,0	1,5
bei t = 3 h	2,7	3,3	3,3	2,8	1,6	0,2	2,8
Pu-III-stromausbeute integral(%)							
bei t(h) =							
0,25	61	43	67	38	-	58	27
0,5	46	35	33	13	61	43	34
1,0	29	26	12	6,6	42	22	25
Potential E <sub>SCE</sub>							
bei t(h) =							
0	+50	-150	-237	-325	-191	-251	-180
1,0	-149	-170	-252	-319	-223	-306	-211
3,0	-166	-190	-250	-299	-276	-409	-230

TABELLE 12

HYDRAZINFREIE ELEKTROCHEMISCHE PU(IV)-REDUKTION:  
TEMPERATURABHÄNGIGKEIT

Vers.Nr.	16	33	44	34	35	36
Pu-IV (g/l)	5,02	5,12	5,50	4,70	4,33	4,00
U (g/l)	17,4	20,1	22,3	20,1	19,6	19,1
HNO <sub>3</sub> (M/l)	0,47	0,40	0,44	0,40	0,40	0,39
T (°C)	20	20	25	30	40	50
j (mA/cm <sup>2</sup> )	1	1	1	1	1	1
N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> (M/l)	-	-	-	-	-	-
Pu-III (%)						
maximal	100	100	100	100	47	49
bei t(h) = 1,0	1,0	0,75	1,0	0,75	0,75	1,5
bei t = 3 h	100	100	51	53	51	49
U-IV (%)						
maximal	8,2	34	3,6	0,4	0	0
bei t(h) = 2,0	2,0	3,0	1,5	3,0	0	0
bei t = 3 h	2,7	34	0	0,4	0	0
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mM/l)						
maximal	2,8	1,1	2,8	3,3	3,3	2,8
bei t(h) = 2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,0	1,0
bei t = 3 h	2,8	1,1	2,8	3,3	3,3	2,2
Pu-III-stromausbeute integral(%)						
bei t(h) =						
0,25	-	51	74	57	43	29
0,5	62	73	69	75	35	20
1,0	50	54	58	43	20	16
Potential E <sub>SCE</sub>						
bei t(h) =						
0	-186	-206	-202	-177	-150	-140
1,0	-211	-226	-209	-195	-170	-160
3,0	-219	-278	-215	-215	-190	-181

TABELLE 13

HYDRAZINFREIE ELEKTROCHEMISCHE PU(IV)-REDUKTION:

URANEINFLUSS | EINFLUSS DES KATHODEN/ANODENFLÄCHENVERHÄLTNISSSES

Vers.Nr.	41	61	65	34	66	49	67
Pu-IV (g/l)	3,93	58mg	4,08	4,70	4,85	4,72	4,54
U (g/l)	21,1	20,6	20,8	20,1	22,0	23,4	22,5
HNO <sub>3</sub> (M/l)	0,31	0,33	0,40	0,40	0,41	0,42	0,42
T (°C)	40	40	30	30	30	30	30
j (mA/cm <sup>2</sup> )	1	1	0,5	1	1	2	2
N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> (M/l)	-	-	-	-	-	-	-
Pu-III (%)							
maximal	62	100	44	100	79	100	100
bei t(h) =	0,75	0,25	1,0	0,75	0,75	0,5	0,5
bei t = 3 h	62	100	44	53	47	59	60
U-IV (%)							
maximal	0	43	0	0	0	7,8	4,5
bei t(h) =	-	3,0	-	-	-	0,75	0,75
bei t = 3 h	0	43	0	0	0	0	0
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mM/l)							
maximal	2,8	0	2,8	3,3	7,7	6,6	5,5
bei t(h) =	1,5	-	1,5	2,5	3,0	2,0	2,5
bei t = 3 h	2,8	0	2,8	3,3	7,7	0	5,5
Pu-III-stromausbeute integral(%)							
bei t(h) =							
0,25	27	-	49	57	69	81	68
0,5	34	-	44	75	68	53	54
1,0	25	-	35	43	43	26	27
Potential E <sub>SCE</sub>							
bei t(h) =							
0	-180	-164	+70	-177	-192	-287	-247
1,0	-211	-145	-150	-195	-227	-346	-313
3,0	-230	-158	-160	-215	-265	-329	-340

TABELLE 14

HYDRAZINFREIE ELEKTROCHEMISCHE PU(IV)-REDUKTION:  
EINFLUSS VON GERINGEN HYDRAZINMENGEN

Vers.Nr.	14	45	46	56	47
Pu-IV (g/l)	5,70	5,40	5,40	5,04	4,77
U (g/l)	21,0	20,9	21,3	19,8	21,1
HNO <sub>3</sub> (M/l)	0,58	0,41	0,49	0,41	0,41
T (°C)	20	30	30	30	40
j (mA/cm <sup>2</sup> )	1	1	1	1	1
N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> (M/l)	0,0001	0,001	0,001	0,0001	0,001
Pu-III (%)					
maximal	100	100	100	100	100
bei t(h) = 1,0	1,0	1,0	0,75	1,0	0,75
bei t = 3 h	100	100	100	100	100
U-IV (%)					
maximal	34	29	30	29	24
bei t(h) = 3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
bei t = 3 h	34	29	30	29	21
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mM/l)					
maximal	0,11	0	0	0,6	0
bei t(h) = 3,0	3,0	-	-	2,5	-
bei t = 3 h	0,11	0	0	0,6	0
Pu-III-stromausbeute integral(%)					
bei t(h) =					
0,25	-	68	59	63	53
0,5	78	79	75	86	66
1,0	56	58	55	55	51
Potential E <sub>SCE</sub>					
bei t(h) =					
0	-193	-206	-189	-138	-161
1,0	-224	-211	-214	-189	-186
3,0	-258	-229	-239	-219	-198

TABELLE 15

HYDRAZINFREIE ELEKTROCHEMISCHE PU(IV)-REDUKTION:

REOXIDATIONSVERHALTEN

| REDUKTION VON 2-B-ELEKTROLYTEN

Vers.Nr.	59	60	63	64	57	68w	68
Pu-IV (g/l)	5,42	5,52	4,29	3,91	4,07	4,05	4,28
U (g/l)	22,0	22,0	22,6	22,7	4,40	5,08	5,50
HNO <sub>3</sub> (M/l)	0,40	0,47	0,39	0,40	0,32	0,33	0,42
T (°C)	30	30	30	30	30	30	30
j (mA/cm <sup>2</sup> )	5	5	5	5	1	1	1
N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> (M/l)	-	-	-	-	-	-	-
Pu-III (%)							
maximal	100	100	100	69	100	100	68
bei t(h) =	0,5	0,25	0,16	5min	1,0	1,5	1,0
bei t = 3 h	100	100	100	-	100	100	65
U-IV (%)							
maximal	46	6,7	1,1	-	38	13	1,2
bei t(h) =	1,0	0,25	0,2	-	3,0	3,0	0,75
bei t = 3 h	-	-	-	-	38	13	0,0
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mM/l)							
maximal	0,11	-	0,55	0,44	0,55	0,22	2,2
bei t(h) =	1,0	-	0,2	0,1	3,0	1,0	1,5
bei t = 3 h	0,11	-	-	-	0,55	0,22	2,2
Pu-III-stromausbeute integral(%)							
bei t(h) =							
0,25	-	47	58	51	55	55	57
0,5	24	-	-	-	53	46	48
1,0	12	-	-	-	53	41	34
Potential E <sub>SCE</sub>							
bei t(h) =							
0	-287	-303	-315	-328	-202	-225	-282
1,0	-366	-	-	-	-295	-315	-334
3,0	-	-	-	-	-312	-349	-337

TABELLE 16

HYDRAZINFREIE ELEKTROCHEMISCHE PU(IV)-REDUKTION:  
REDUKTION VON 2-B-ELEKTROLYTEN

Vers.Nr.	69	70	71	72
Pu-IV (g/l)	19,2	18,6	18,8	20,4
U (g/l)	4,1	10,5	0,6	9,8
HNO <sub>3</sub> (M/l)	0,70	0,71	0,70	0,70
T (°C)	30	30	30	30
j (mA/cm <sup>2</sup> )	5	5	5	5
N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> (M/l)	-	-	0,001	0,001
Pu-III (%)				
maximal	25	22	28	36
bei t(h) = 0,5	0,5	0,25	0,25	0,25
bei t = 3 h	25	20	23	20
U-IV (%)				
maximal	0	0	0	0
bei t(h) =	-	-	-	-
bei t = 3 h	0	0	0	0
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mM/l)				
maximal	16,3	22,0	22,0	22,0
bei t(h) =	1,0	1,5	2,0	1,0
bei t = 3 h	16,3	22,0	22,0	22,0
Pu-III-stromausbeute integral(%)				
bei t(h) =				
0,25	33	31	41	58
0,5	19	12	19	26
1,0	9	6	8	8
Potential E <sub>SCE</sub>				
bei t(h) =				
0	-318	-336	-330	-324
1,0	-453	-445	-373	-375
3,0	-499	-429	-383	-380

TABELLE 17

HYDRAZINFREIE ELEKTROCHEMISCHE PU(IV)-REDUKTION:  
REDUKTION VON 2-B-ELEKTROLYTEN

Vers.Nr.	73	74	75	76
Pu-IV (g/l)	17,7	16,3	16,2	15,5
U (g/l)	25,6	3,40	3,40	0,47
HNO <sub>3</sub> (M/l)	0,70	0,68	0,68	0,67
T (°C)	30	30	10	10
j (mA/cm <sup>2</sup> )	5	5	5	5
N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> (M/l)	0,001	0,01	0,001	0,01
Pu-III (%)				
maximal	25	88	83	88
bei t(h) = 0,25	0,25	1,5	1,75	2,0
bei t = 3 h	17	88	64	90
U-IV (%)				
maximal	0	0	0	0
bei t(h) = -	-	-	-	-
bei t = 3 h	0	0	0	0
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mM/l)				
maximal	22,0	0,04	2,2	0,11
bei t(h) = 1,0	1,0	1,5	3,0	0,25
bei t = 3 h	22,0	0,04	2,2	0,11
Pu-III-stromausbeute integral(%)				
bei t(h) =				
0,25	35	45	40	40
0,5	12	40	31	30
1,0	6	28	24	24
Potential E <sub>SCE</sub>				
bei t(h) =				
0	-321	-326	-358	-343
1,0	-397	-441	-538	-411
3,0	-416	-514	-596	-516

TABELLE 18

HYDRAZINFREIE ELEKTROCHEMISCHE PU(IV)-REDUKTION:  
URAN-FREIE PLUTONIUM-LÖSUNGEN

Vers.Nr.	08	15	07	06	05
Pu-IV (g/l)	3,88	5,41	5,89	5,62	5,43
U (g/l)	-	-	-	-	-
HNO <sub>3</sub> (M/l)	0,34	0,44	0,60	0,82	1,03
T (°C)	20	20	20	20	20
j (mA/cm <sup>2</sup> )	1	1	1	1	1
N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> (M/l)	-	-	-	-	-
Pu-III (%)					
maximal	60	64	42	31	19
bei t(h) =					
1,5	1,5	2,0	1,5	1,0	0,5
3 h	62	60	33	22	15
U-IV (%)					
maximal	-	-	-	-	-
bei t(h) =	-	-	-	-	-
3 h	-	-	-	-	-
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mM/l)					
maximal	2,2	2,2	2,2	2,8	2,2
bei t(h) =					
1,5	2,5	2,5	2,0	2,0	1,0
3 h	2,2	2,2	2,2	2,8	2,2
Pu-III-stromausbeute integral(%)					
bei t(h) =					
0,25	-	-	-	-	-
0,5	22	32	33	30	21
1,0	18	29	25	19	10
Potential E <sub>SCE</sub>					
bei t(h) =					
0	-244	-250	-234	-217	-232
1,0	-431	-391	-357	-367	-325
3,0	-499	-426	-377	-362	-338



TABELLE 19

HYDRAZINFREIE ELEKTROCHEMISCHE PU(IV)-REDUKTION:  
URAN-FREIE PLUTONIUM-LÖSUNGEN

Vers.Nr.	12	13	17	18	19
Pu-IV (g/l)	1,27	3,31	5,41	5,54	4,98
U (g/l)	-	-	-	-	-
HNO <sub>3</sub> (M/l)	0,36	0,36	0,38	0,36	0,36
T (°C)	20	20	20	20	20
j (mA/cm <sup>2</sup> )	1	1	0,5	2	5
N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> (M/l)	-	-	-	-	-
Pu-III (%)					
maximal	82	58	79	69	74
bei t(h) =	2,0	1,5	3,0	1,5	1,5
bei t = 3 h	80	62	79	70	73
U-IV (%)					
maximal	-	-	-	-	-
bei t(h) =	-	-	-	-	-
bei t = 3 h	-	-	-	-	-
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mM/l)					
maximal	1,1	2,2	1,1	1,6	1,6
bei t(h) =	2,5	1,5	0,5	2,0	1,5
bei t = 3 h	1,1	2,2	0	1,6	0,54
Pu-III-stromausbeute integral(%)					
bei t(h) =					
0,25	-	-	-	-	-
0,5	10	25	78	25	13
1,0	8	18	43	19	8
Potential E <sub>SCE</sub>					
bei t(h) =					
0	-273	-253	-224	-256	-284
1,0	-436	-425	-277	-419	-434
3,0	-592	-559	-334	-449	-367

TABELLE 20

HYDRAZINFREIE ELEKTROCHEMISCHE PU(IV)-REDUKTION:  
URAN-FREIE PLUTONIUM-LÖSUNGEN

Vers.Nr.	29	30	31	32
Pu-IV (g/l)	5,11	4,52	3,78	4,06
U (g/l)	-	-	-	-
HNO <sub>3</sub> (M/l)	0,42	0,42	0,40	0,40
T (°C)	30	40	50	40
j (mA/cm <sup>2</sup> )	1	1	1	0,5
N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> (M/l)	-	-	-	-
Pu-III (%)				
maximal	58	48	47	45
bei t(h) =	1,25	1,75	1,25	2,5
bei t = 3 h	52	47	50	45
U-IV (%)				
maximal	-	-	-	-
bei t(h) =	-	-	-	-
bei t = 3 h	-	-	-	-
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mM/l)				
maximal	2,8	2,8	3,3	2,8
bei t(h) =	2,5	1,5	2,0	1,5
bei t = 3 h	2,8	2,8	2,2	2,2
Pu-III-stromausbeute integral(%)				
bei t(h) =				
0,25	70	38	27	62
0,5	47	27	22	44
1,0	30	19	14	32
Potential E <sub>SCE</sub>				
bei t(h) =				
0	-194	-208	- 81	- 24
1,0	-234	-226	-286	- 77
3,0	-233	-283	-277	-244

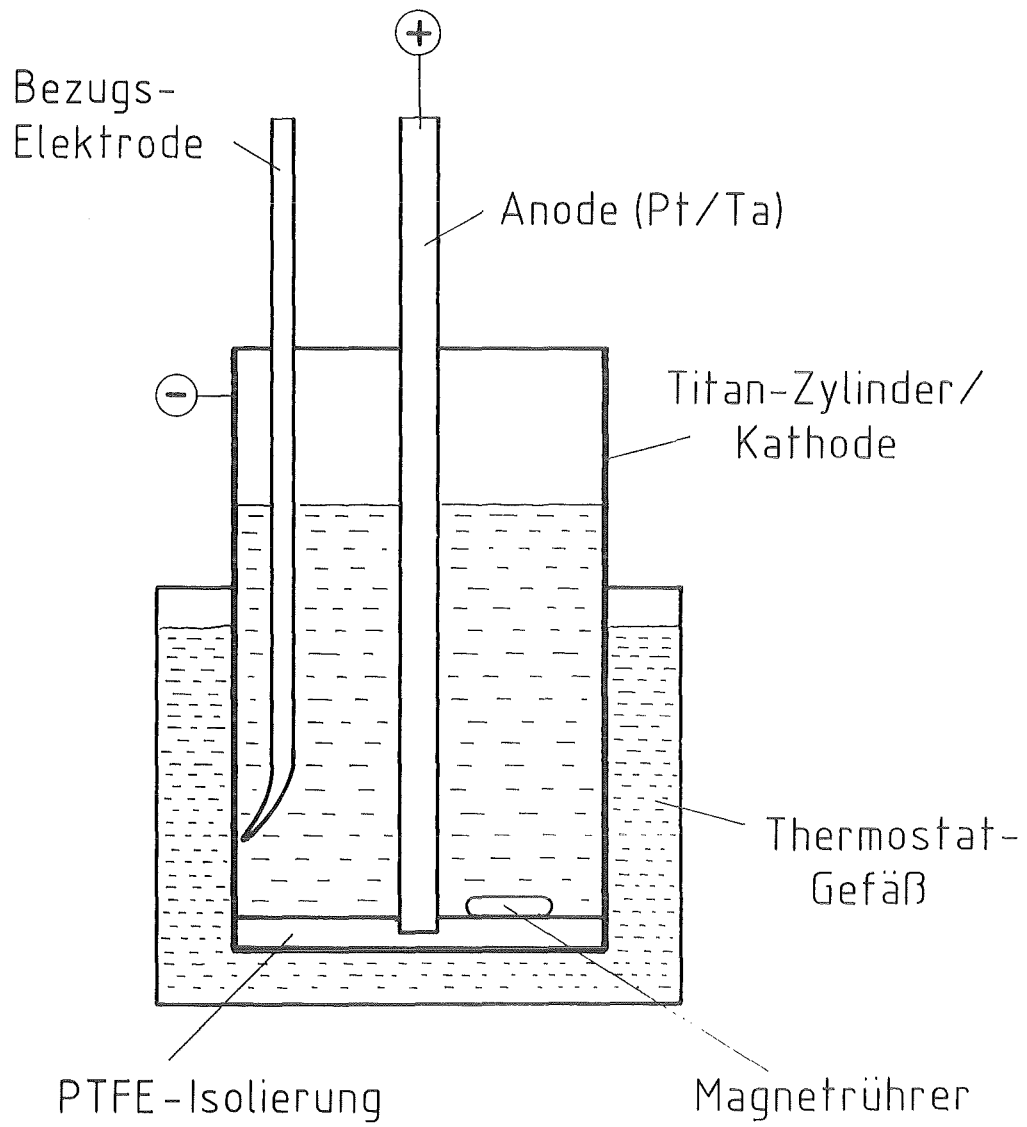


Abb.: 1 Versuchsaufbau

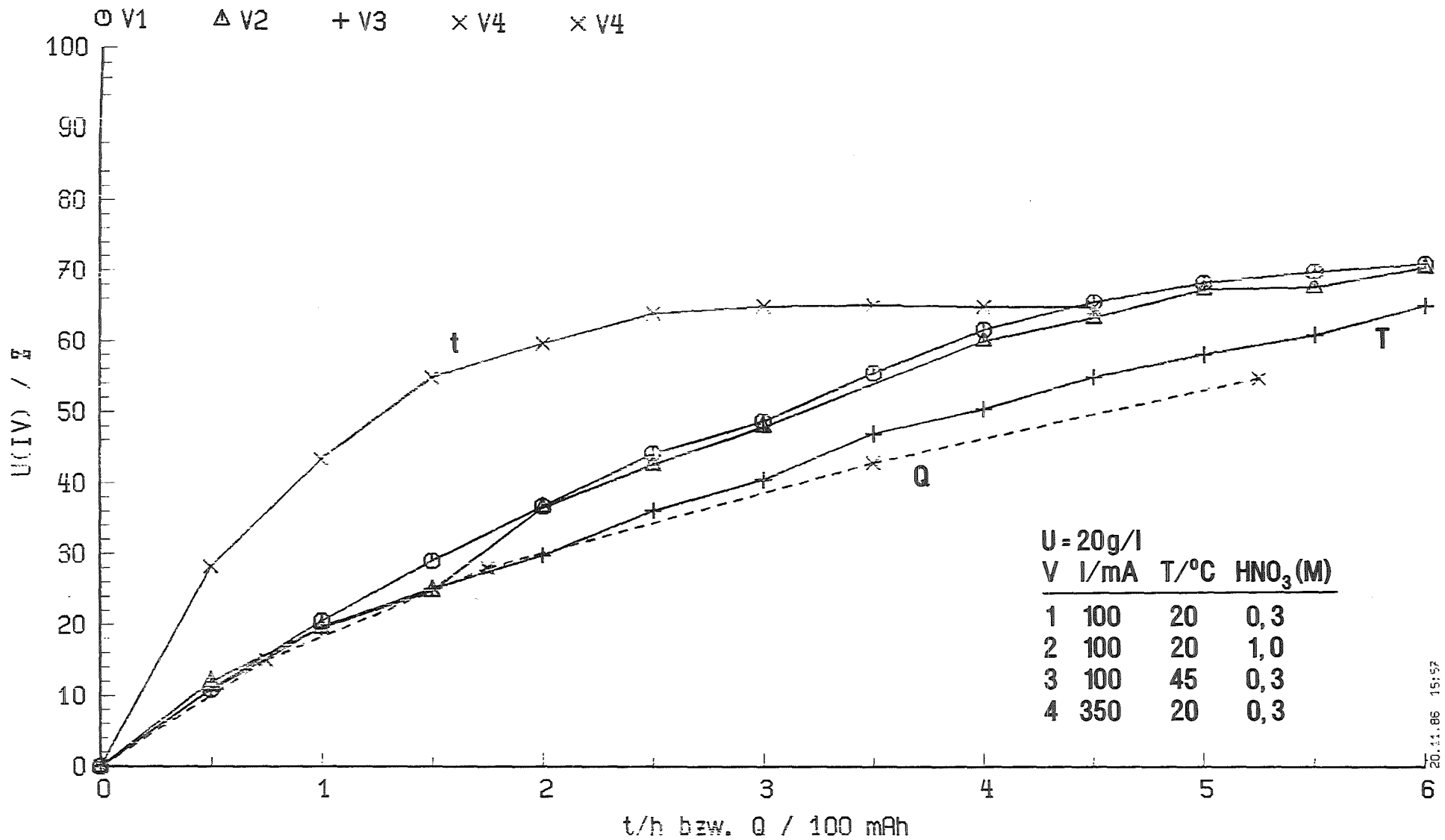
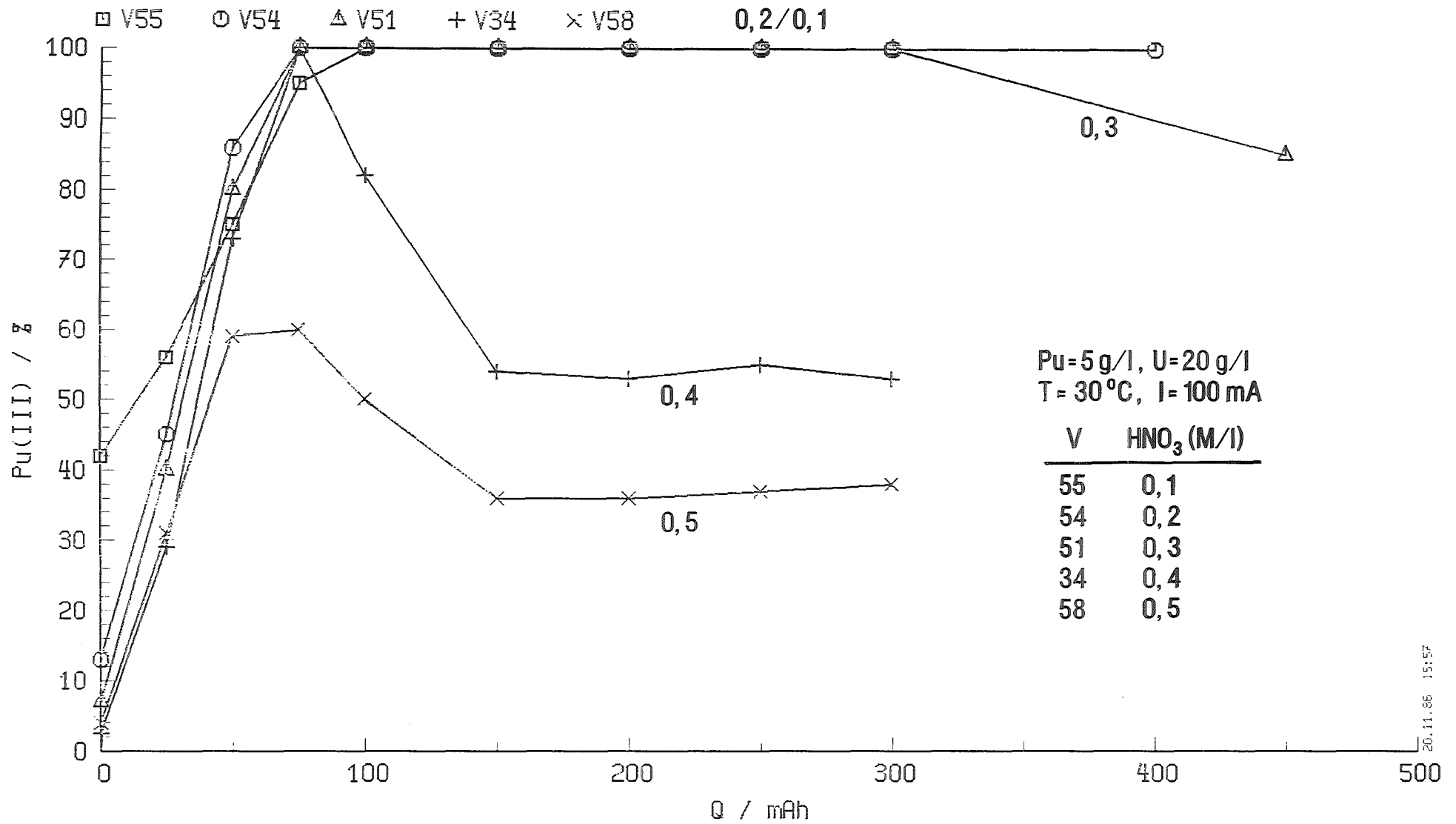


Abb. 2 Elektrochemische Uran-Reduktion:  $f(I)$ ,  $f(\text{HNO}_3)$ ,  $f(T)$



20.11.86 15:57



Abb. 3a Pu(III)-Verlauf: f(HNO<sub>3</sub>)

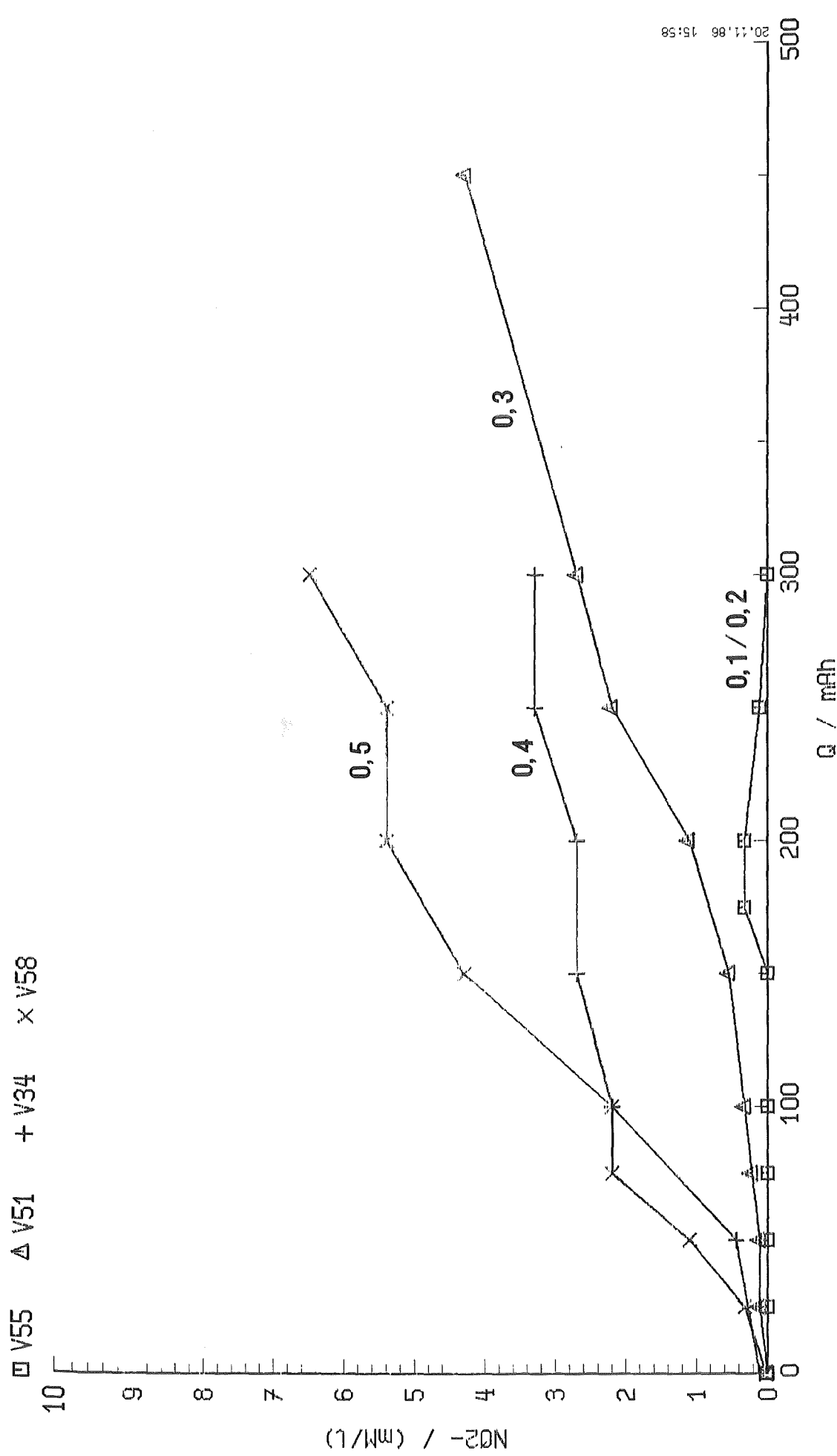


Abb. 3b Nitritaufbau

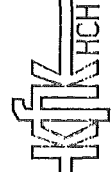
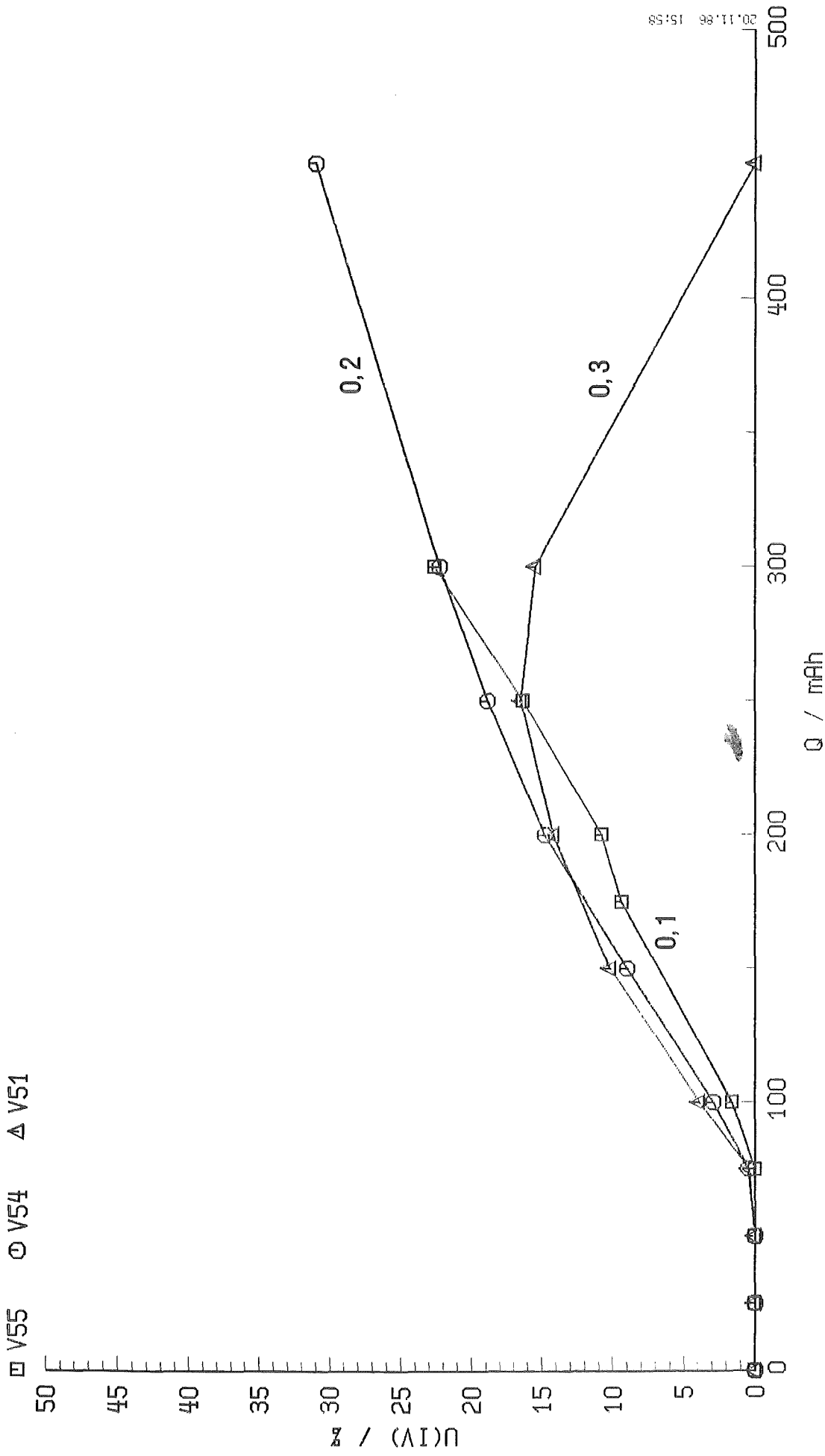


Abb. 3c U(IV) - Verlauf

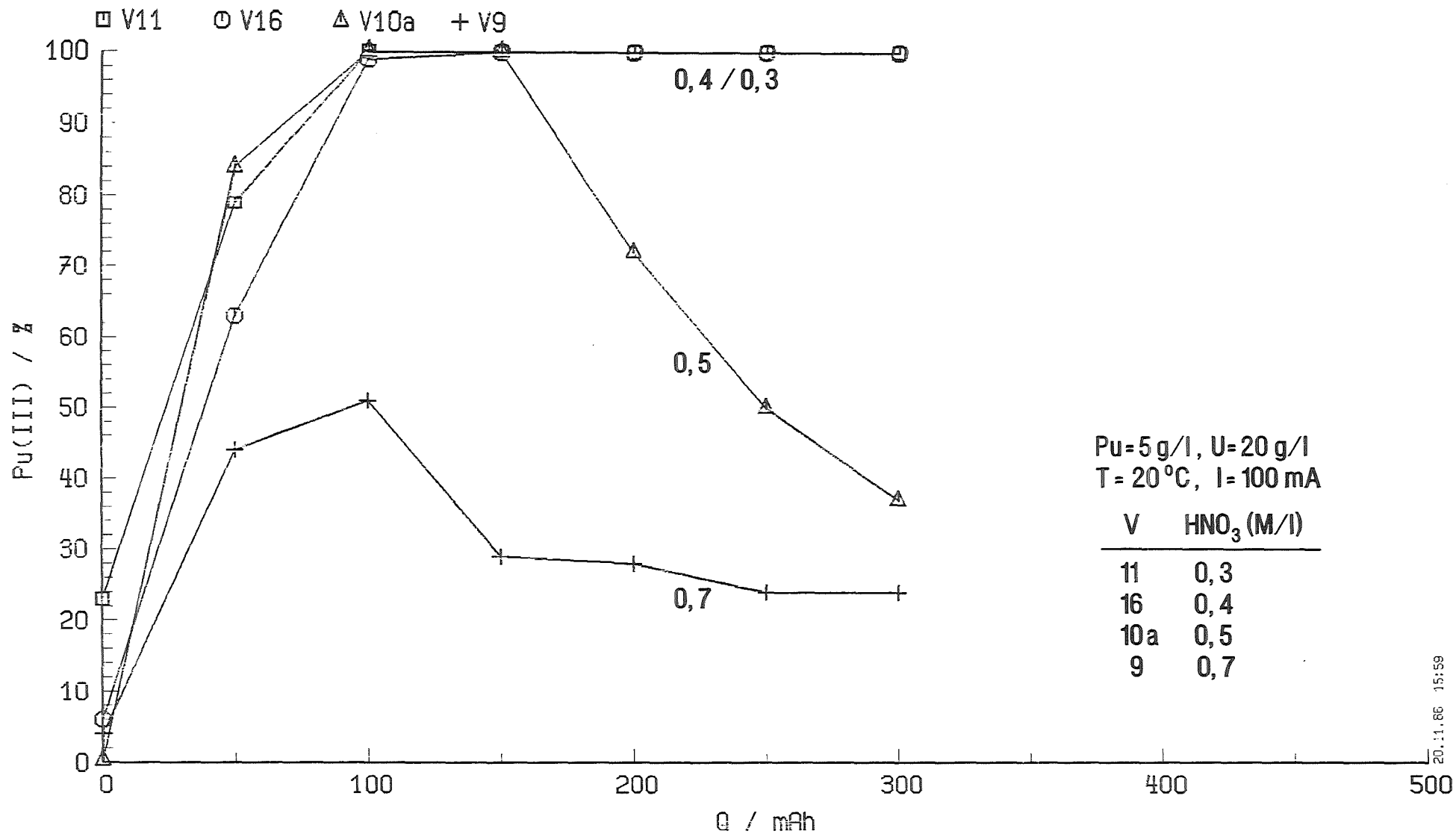
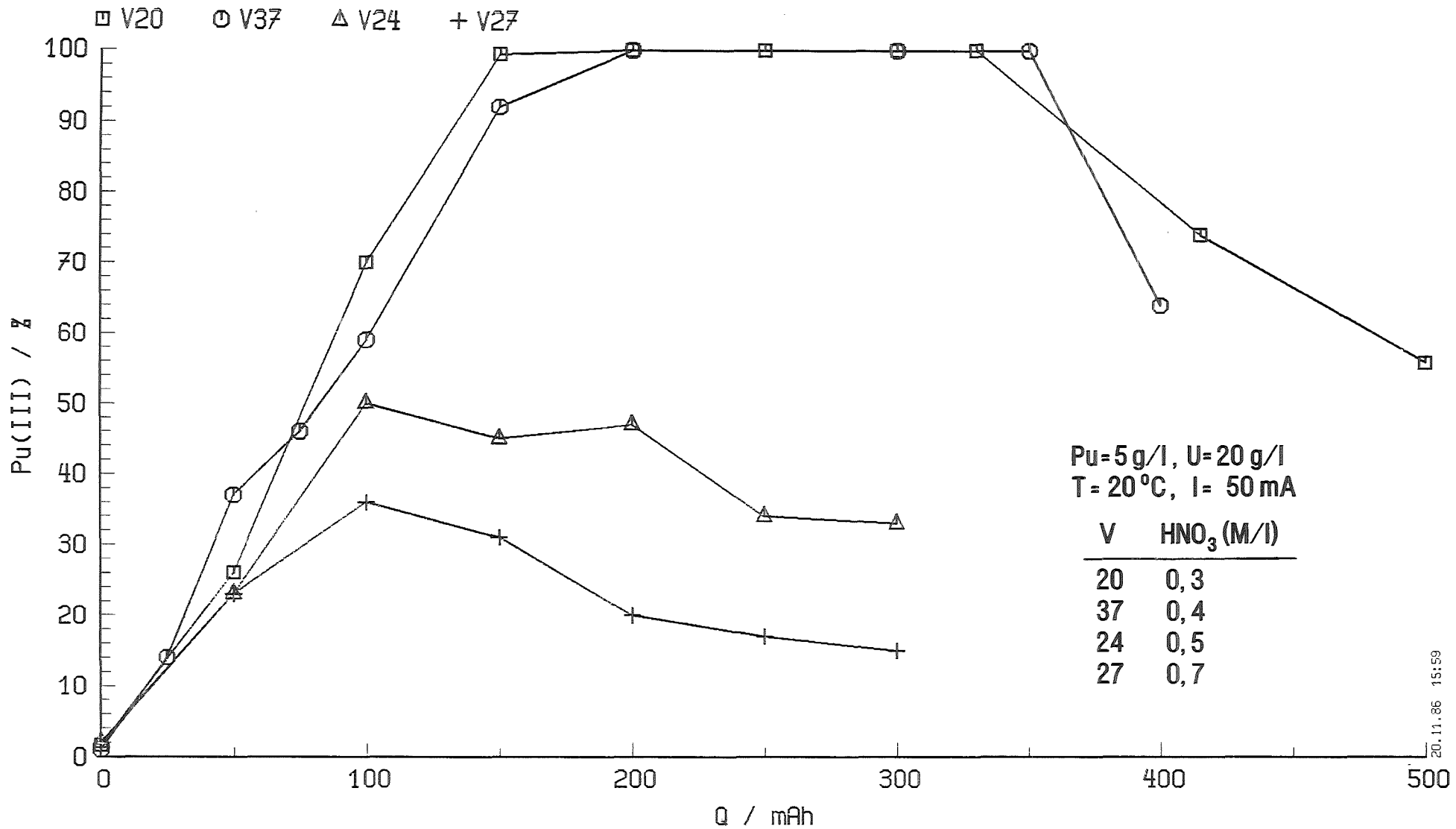


Abb. 4 Pu(III)-Verlauf: f(HNO<sub>3</sub>)





20.11.86 15:59



Abb. 5 Pu(III)-Verlauf: f(HNO<sub>3</sub>)

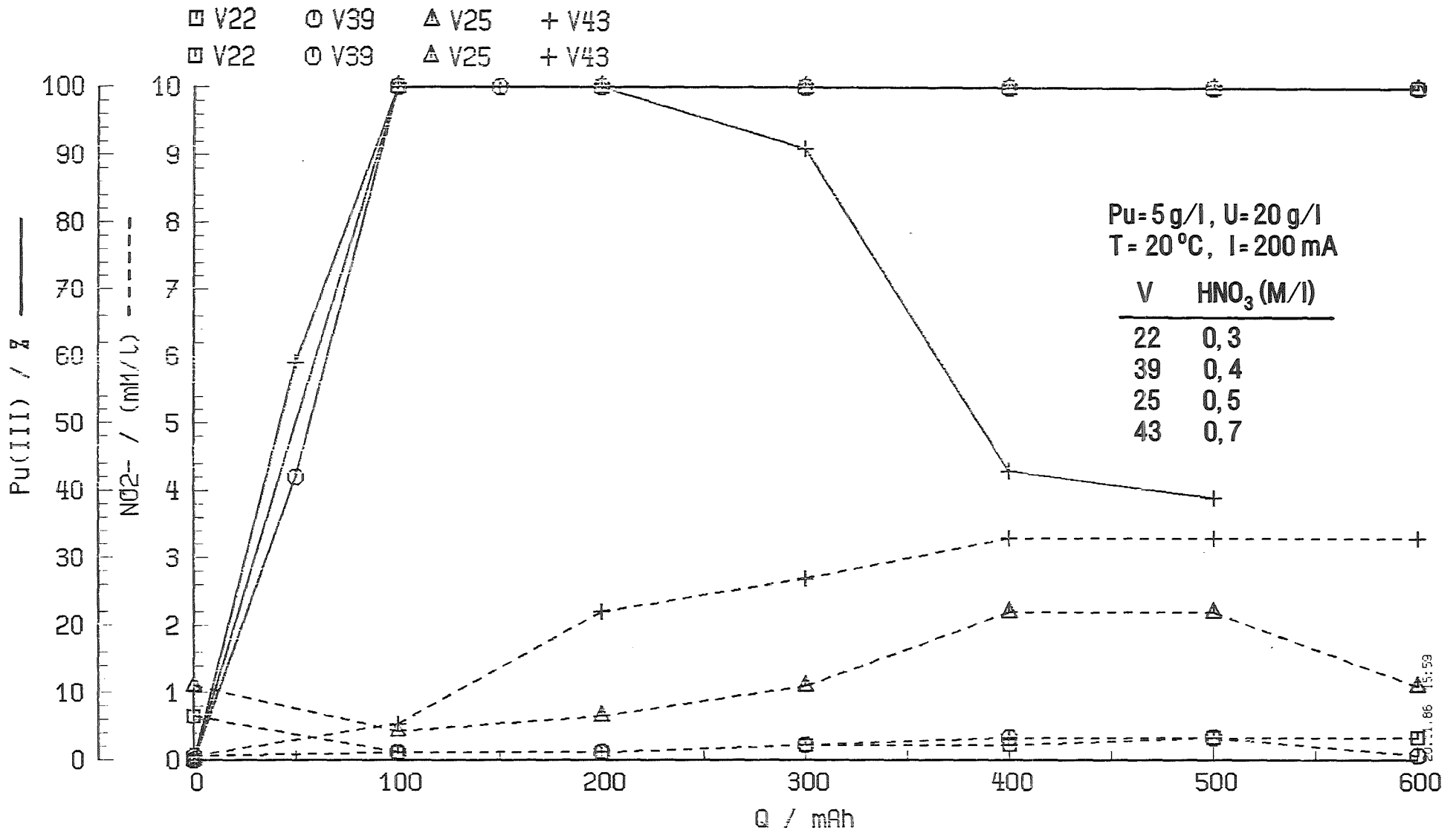


Abb. 6 Pu(III)-Verlauf: f(HNO<sub>3</sub>)



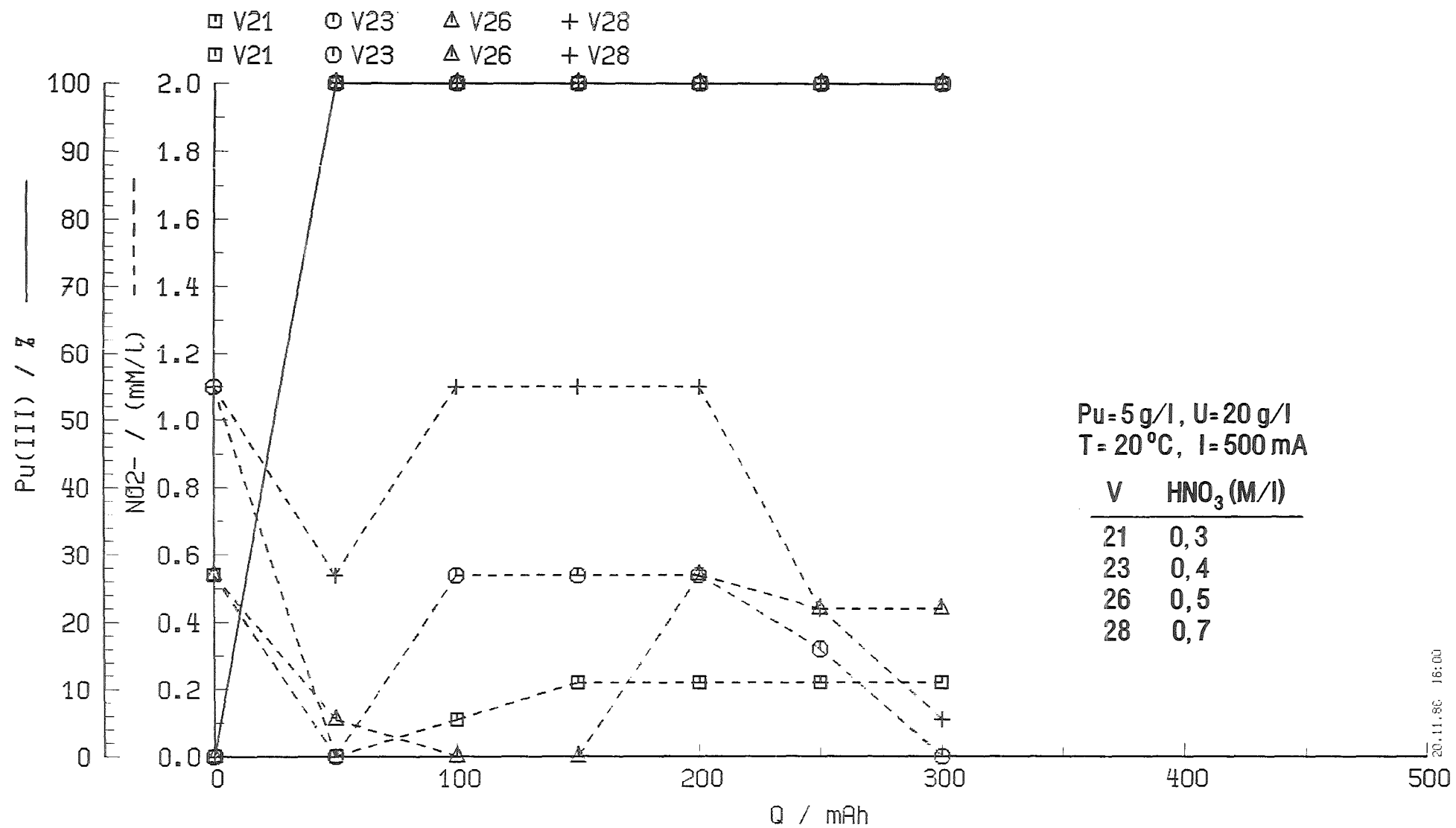


Abb. 7 Pu(III)-Verlauf: f(HNO<sub>3</sub>)

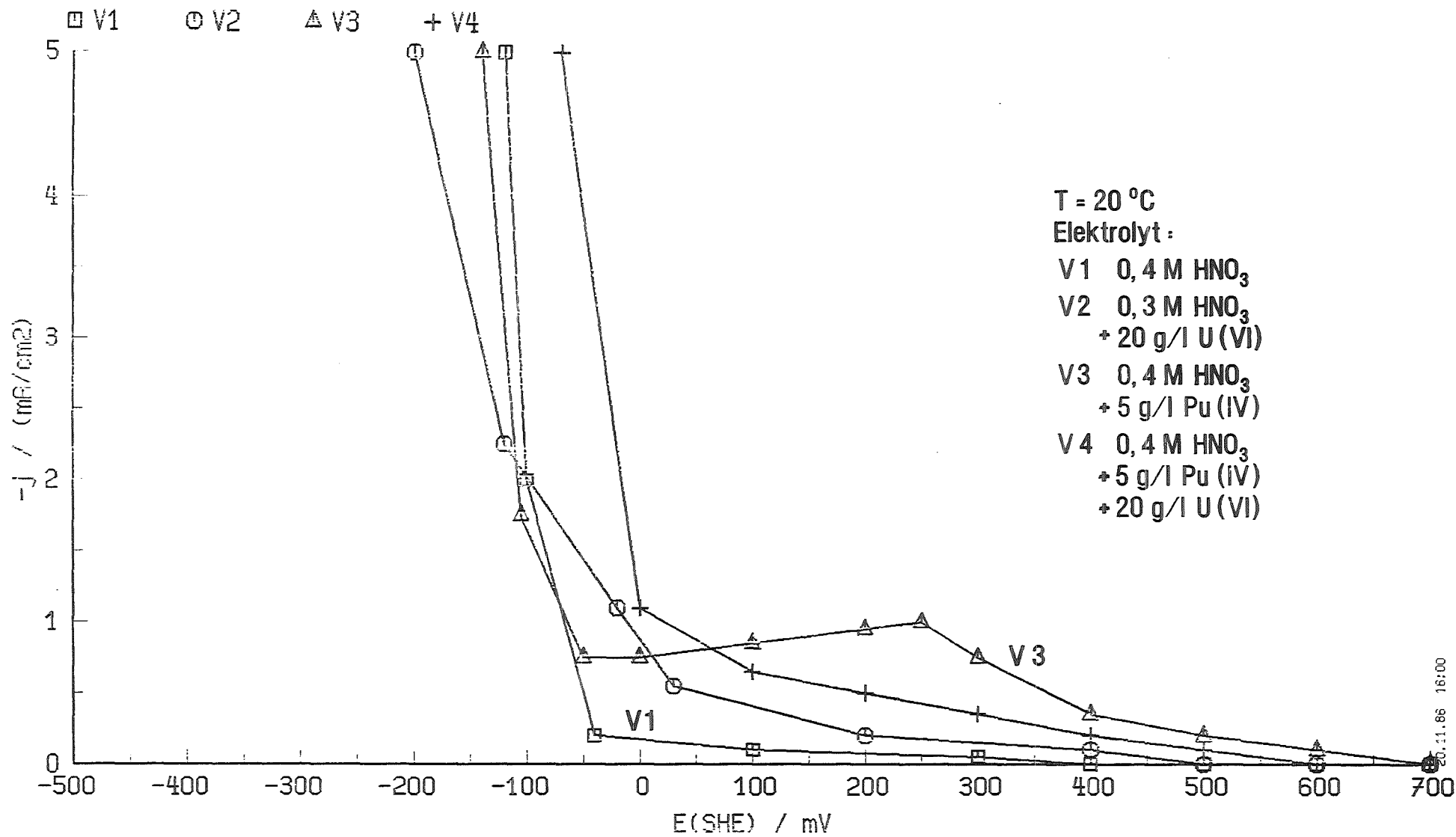
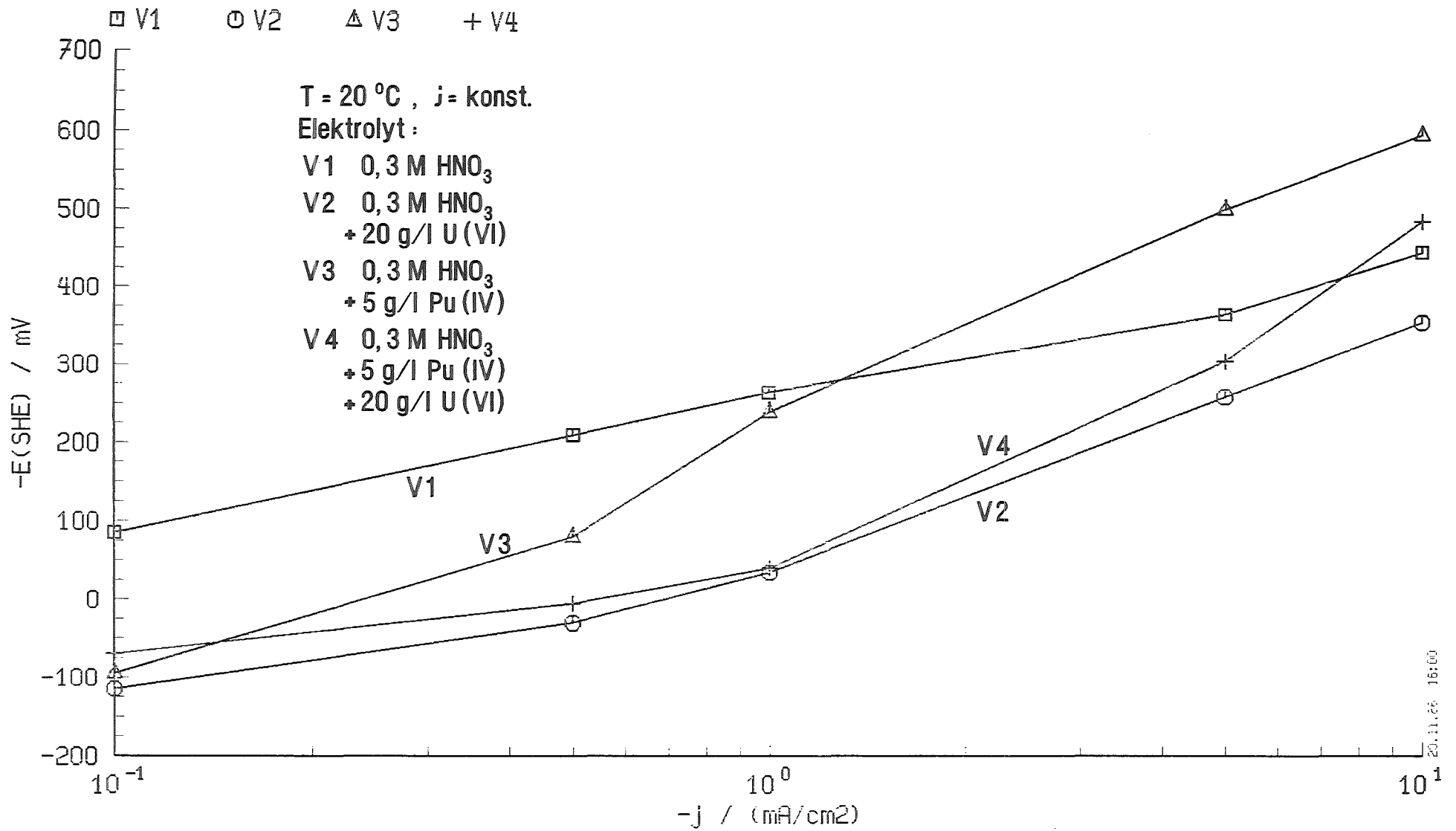


Abb. 8 Stromdichte-Potential-Kurve: f(Elektrolyt)



20.11.26 16:00



Abb. 9 Potential-Strom-Kurve: f(Elektrolyt)

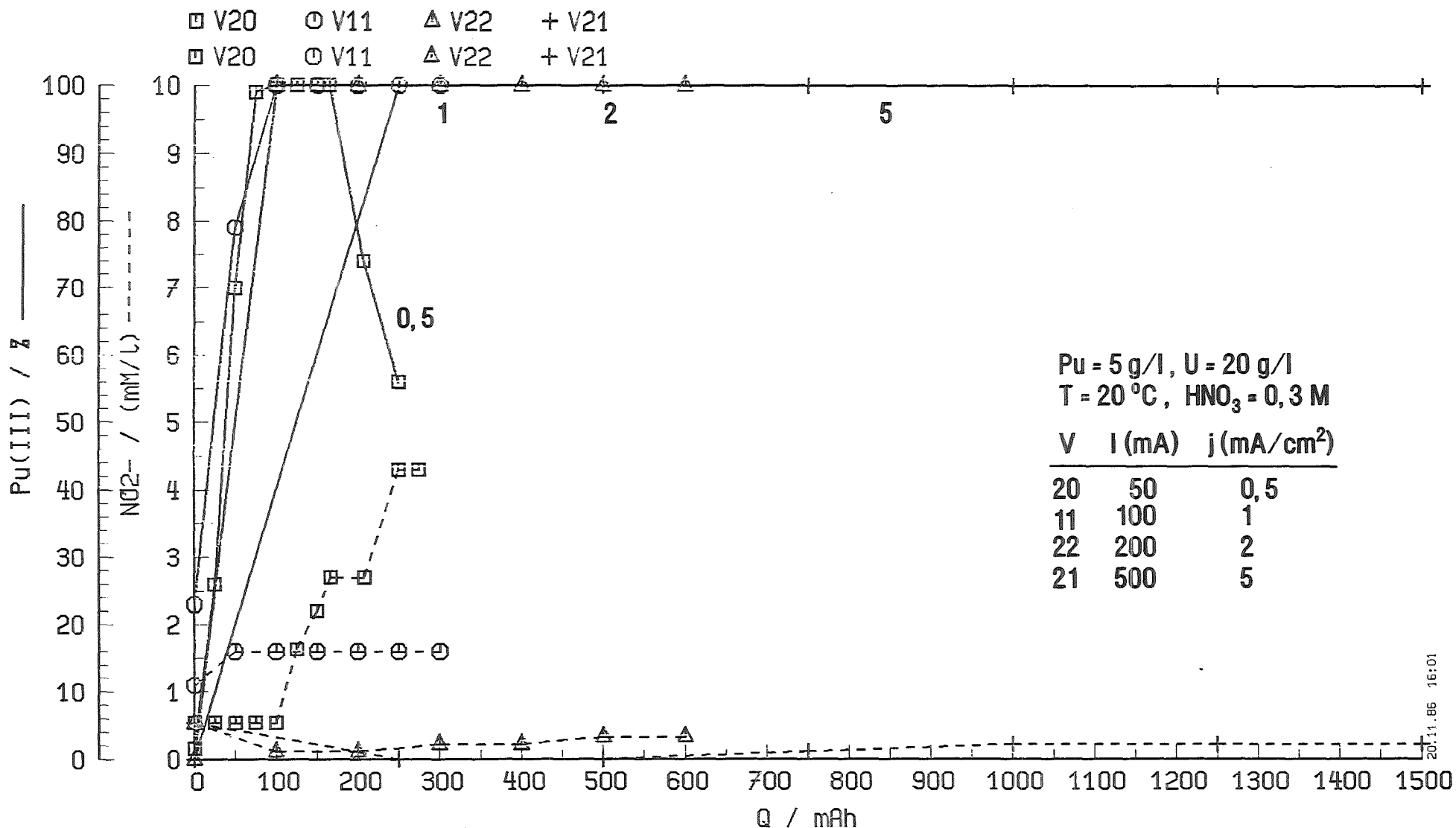


Abb. 10 Pu(III)-Verlauf: f(I) / f(j)

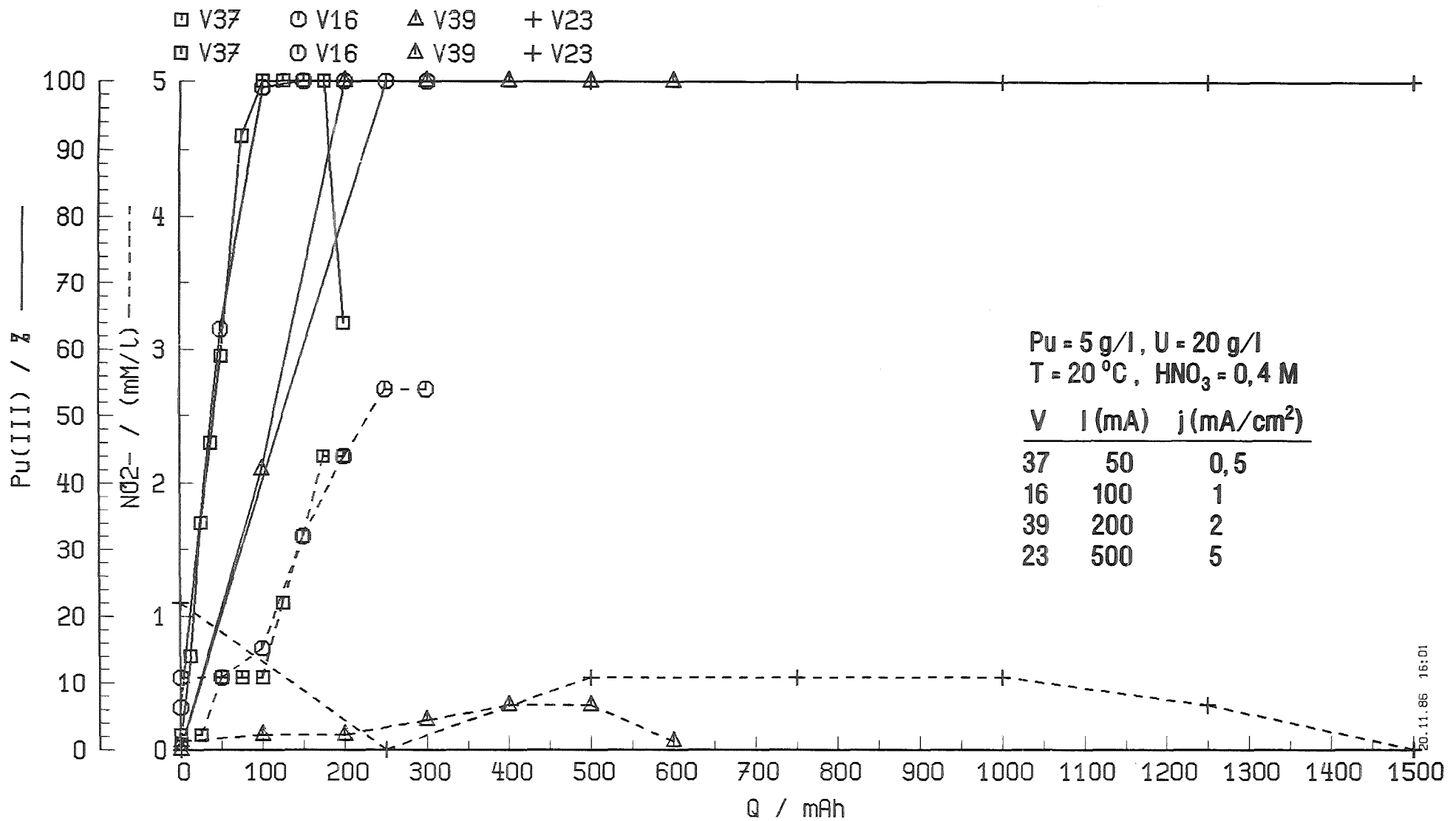


Abb. 11 Pu(III)-Verlauf: f(I) / f(j)

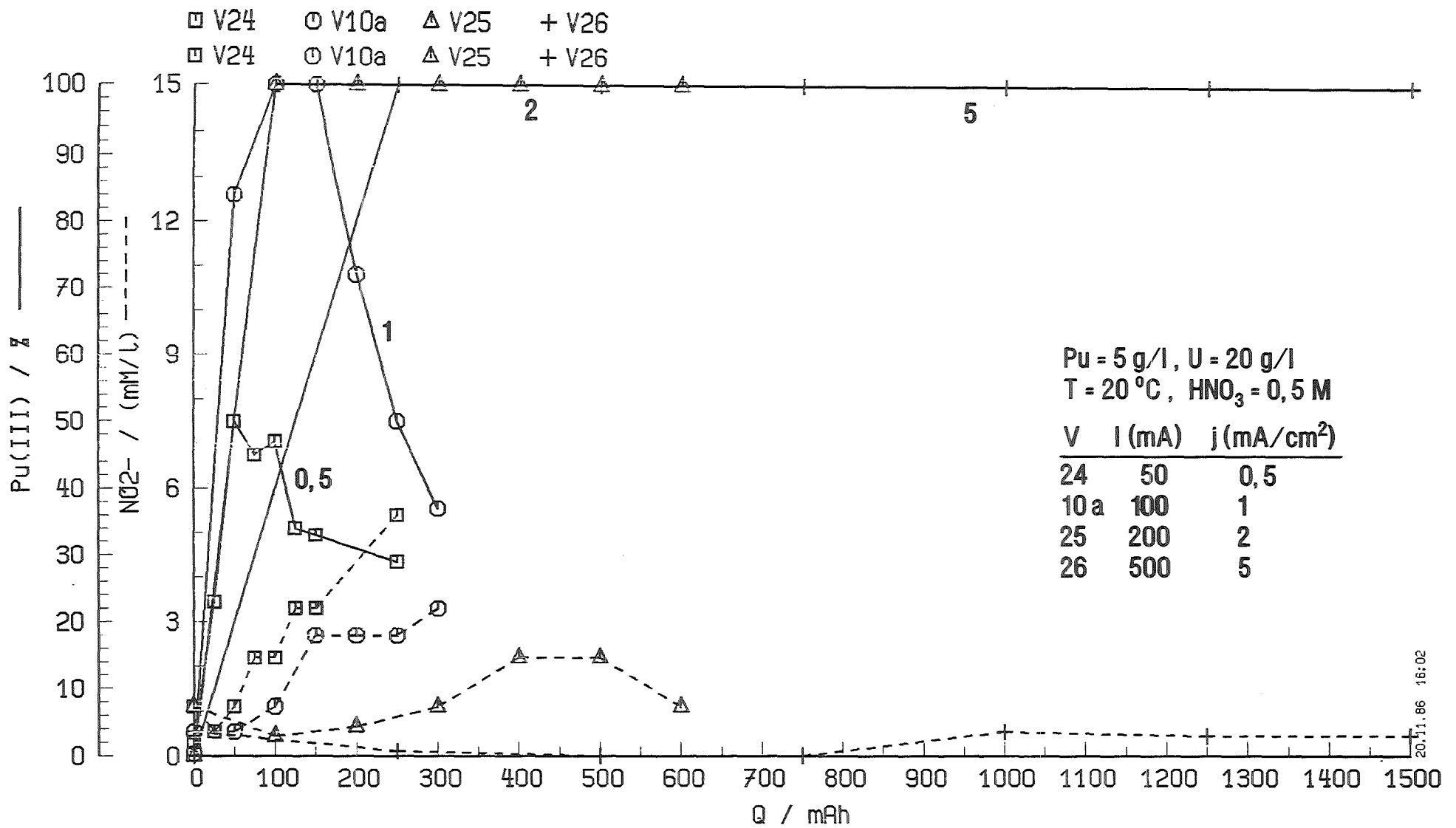


Abb. 12 Pu(III)-Verlauf: f(I) / f(j)



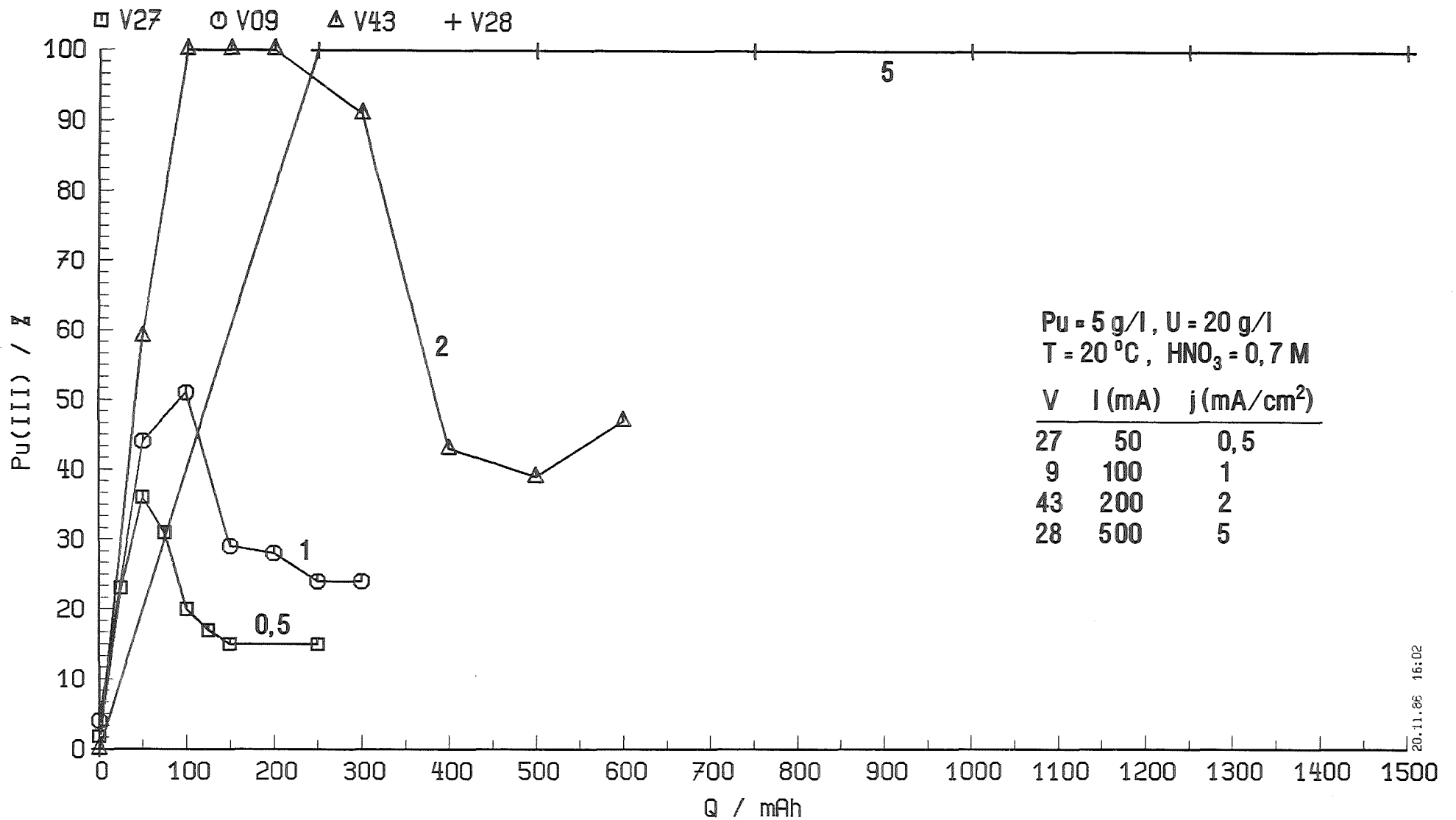


Abb. 13 Pu(III)-Verlauf: f(I) / f(j)

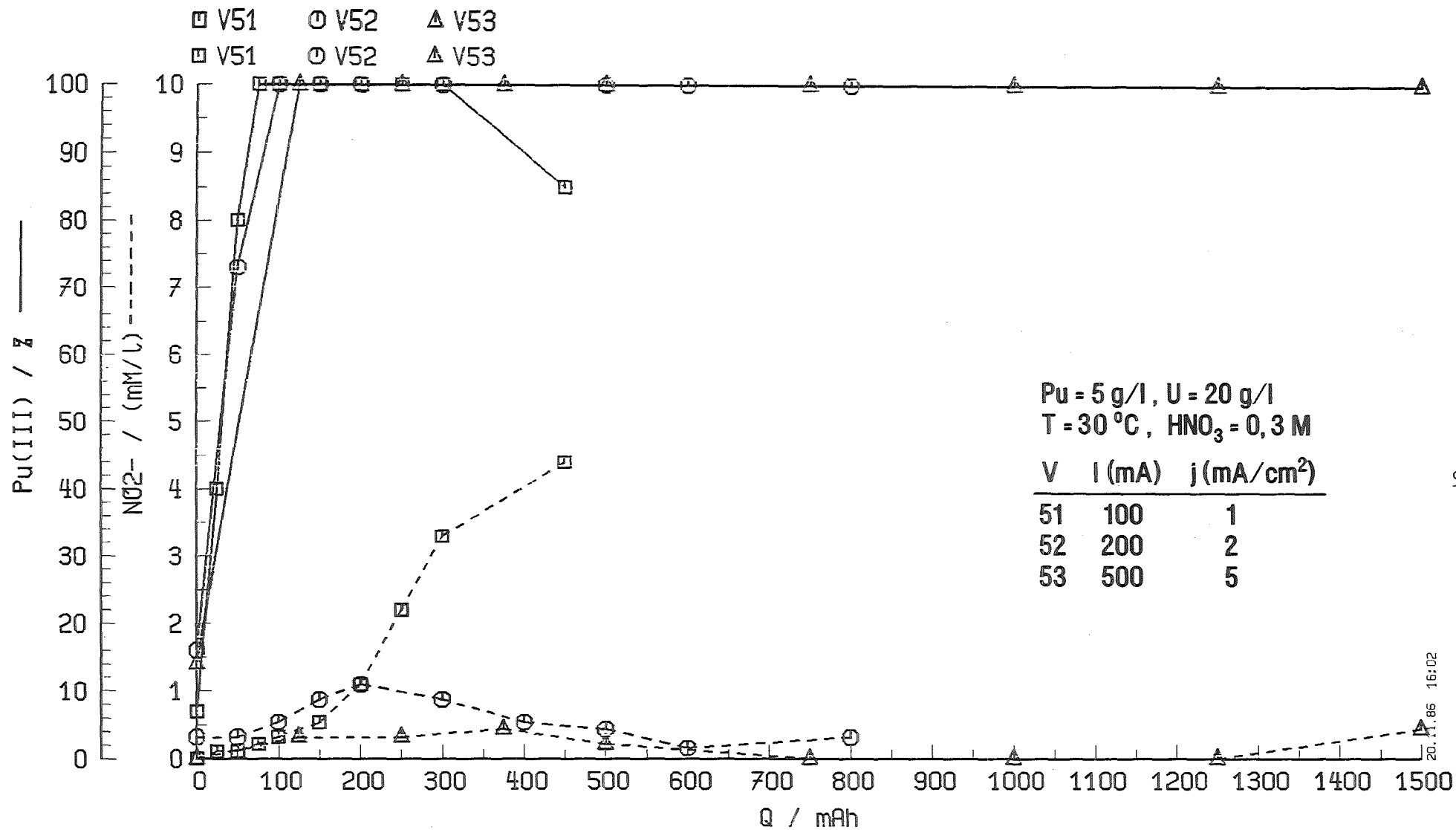


Abb. 14 Pu(III)-Verlauf: f(I) / f(j)

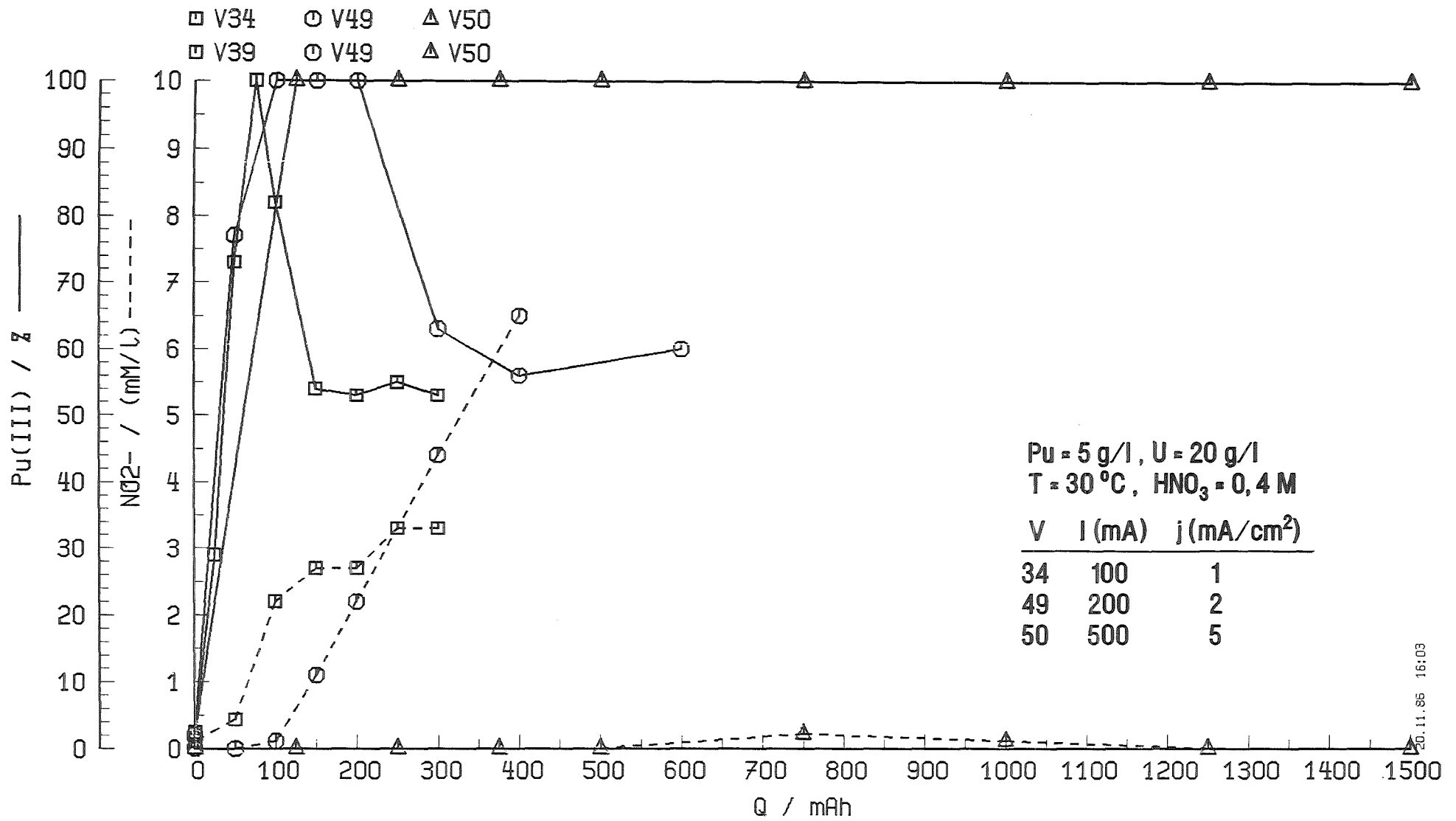


Abb. 15 Pu(III)-Verlauf: f(I) / f(j)

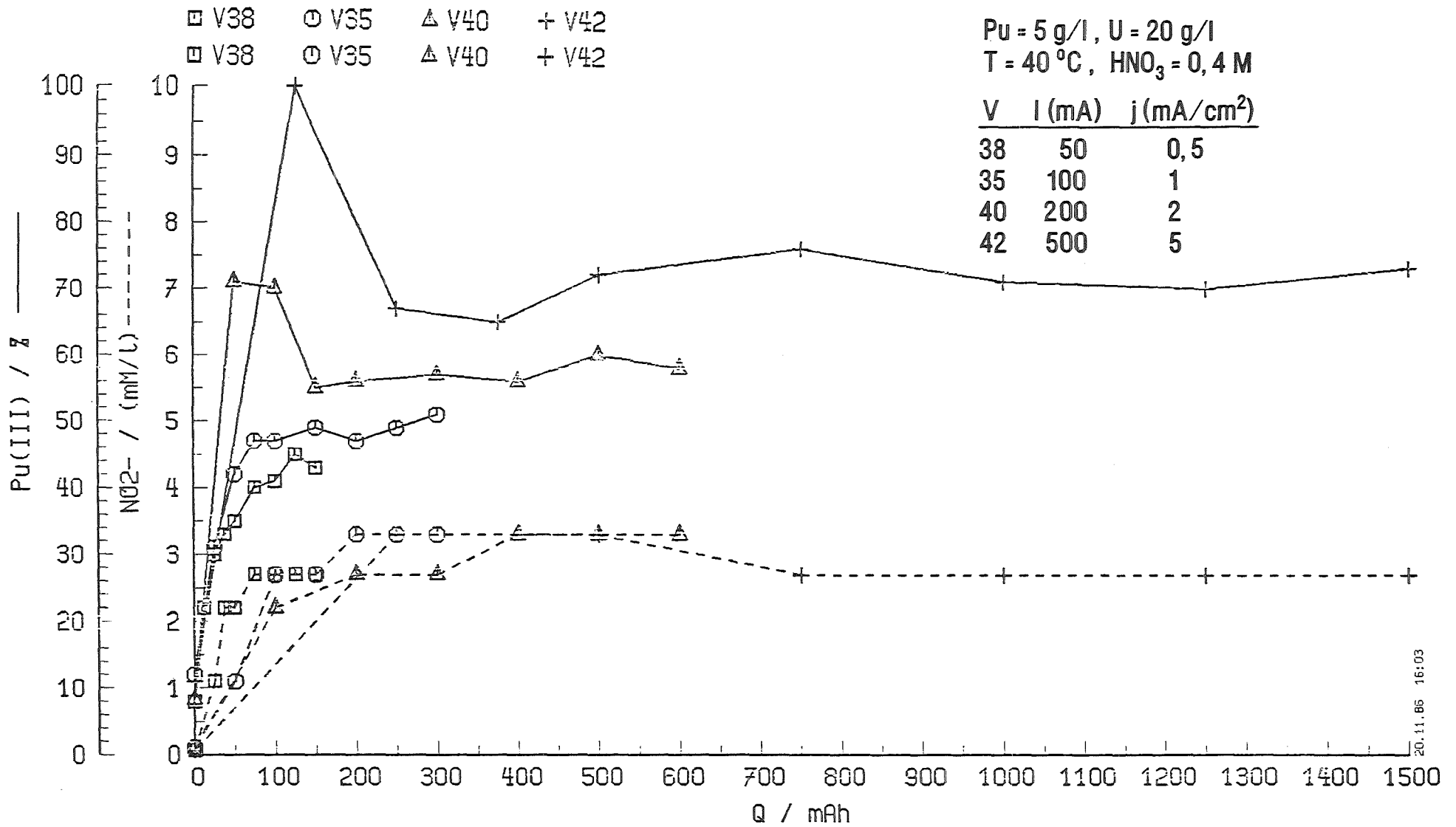


Abb. 16 Pu(III)-Verlauf: f(I) / f(j)

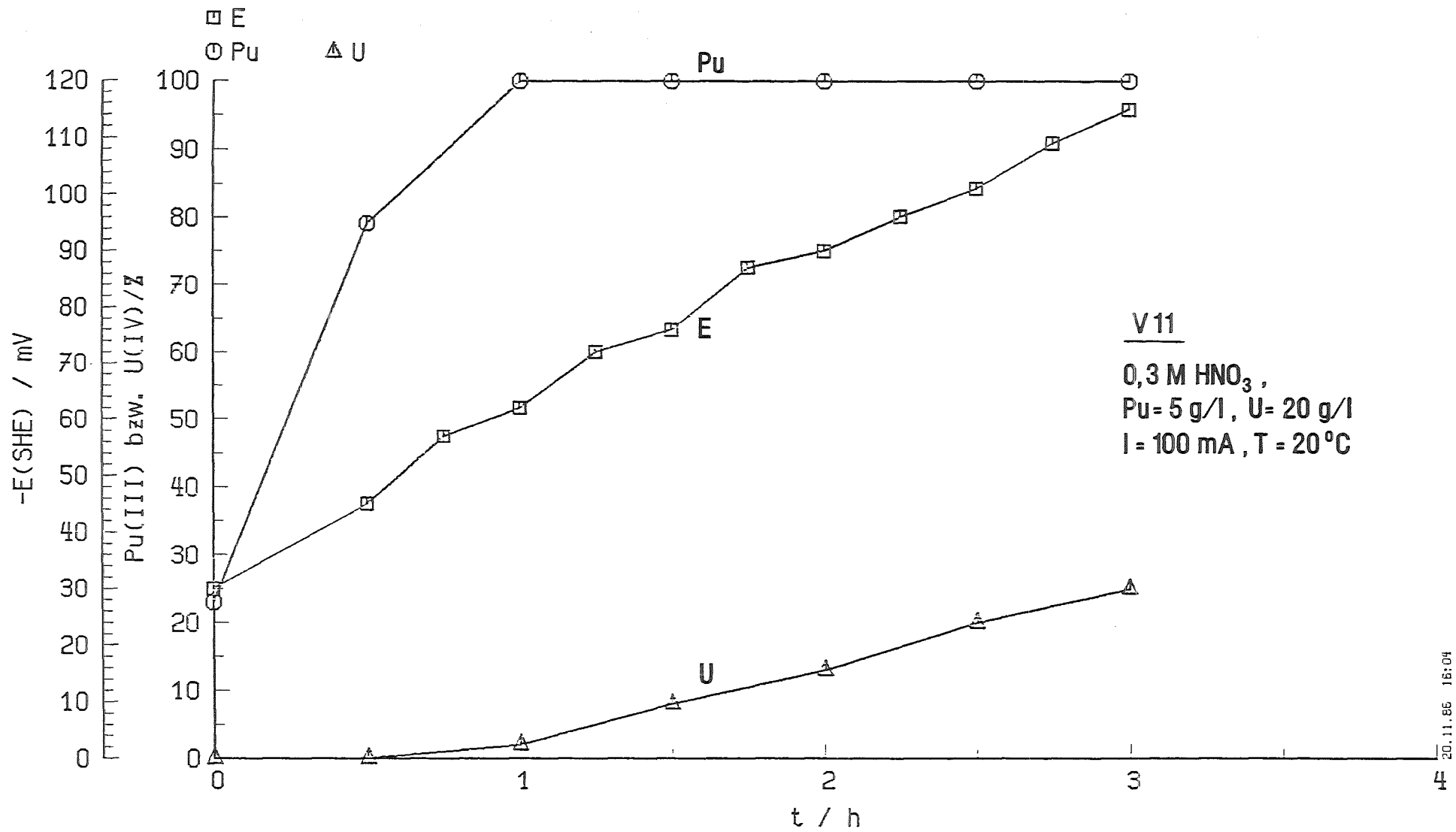


Abb. 17 Potential-Zeitverlauf

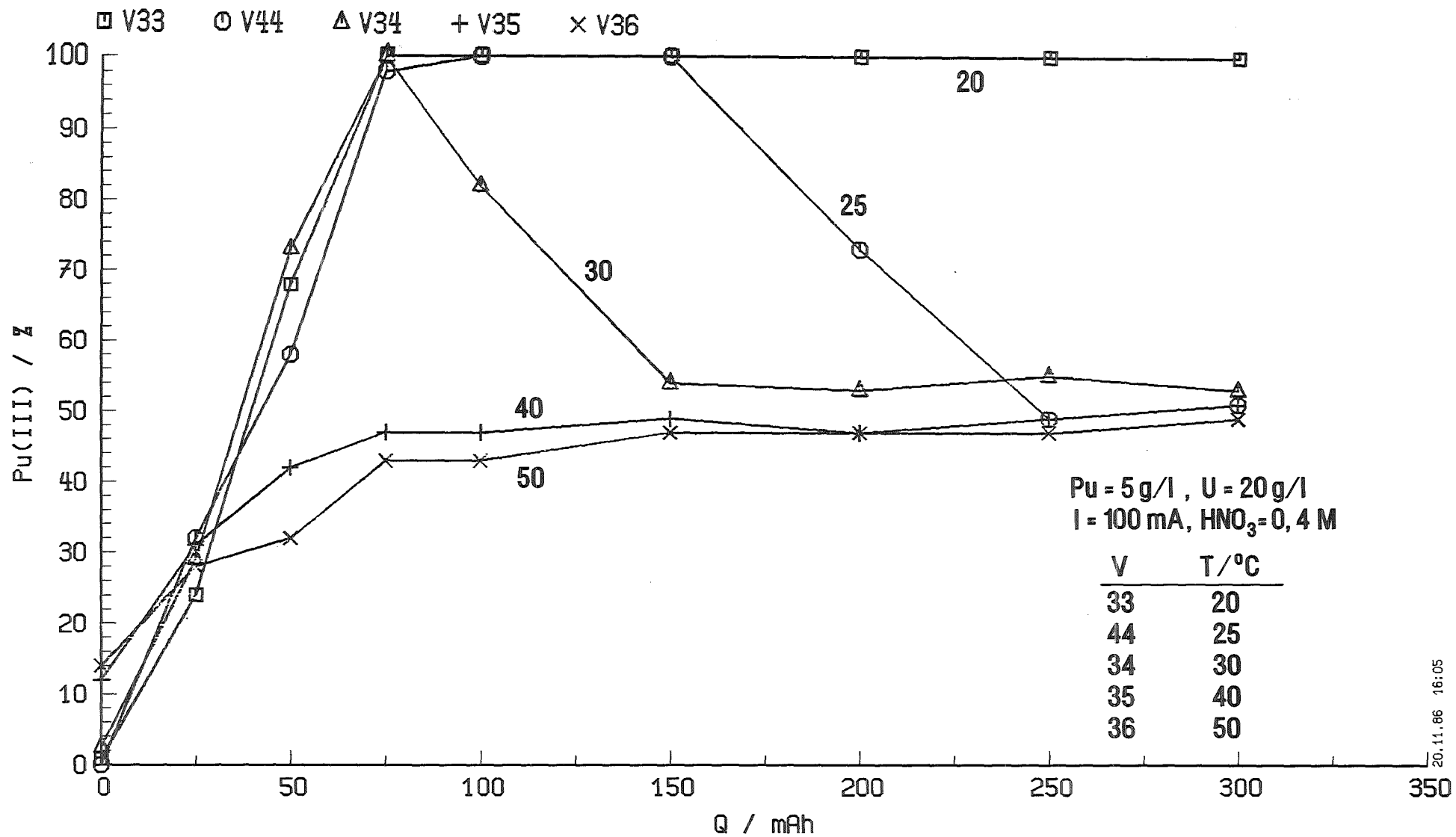


Abb. 18 Pu(III)-Verlauf: f(T)

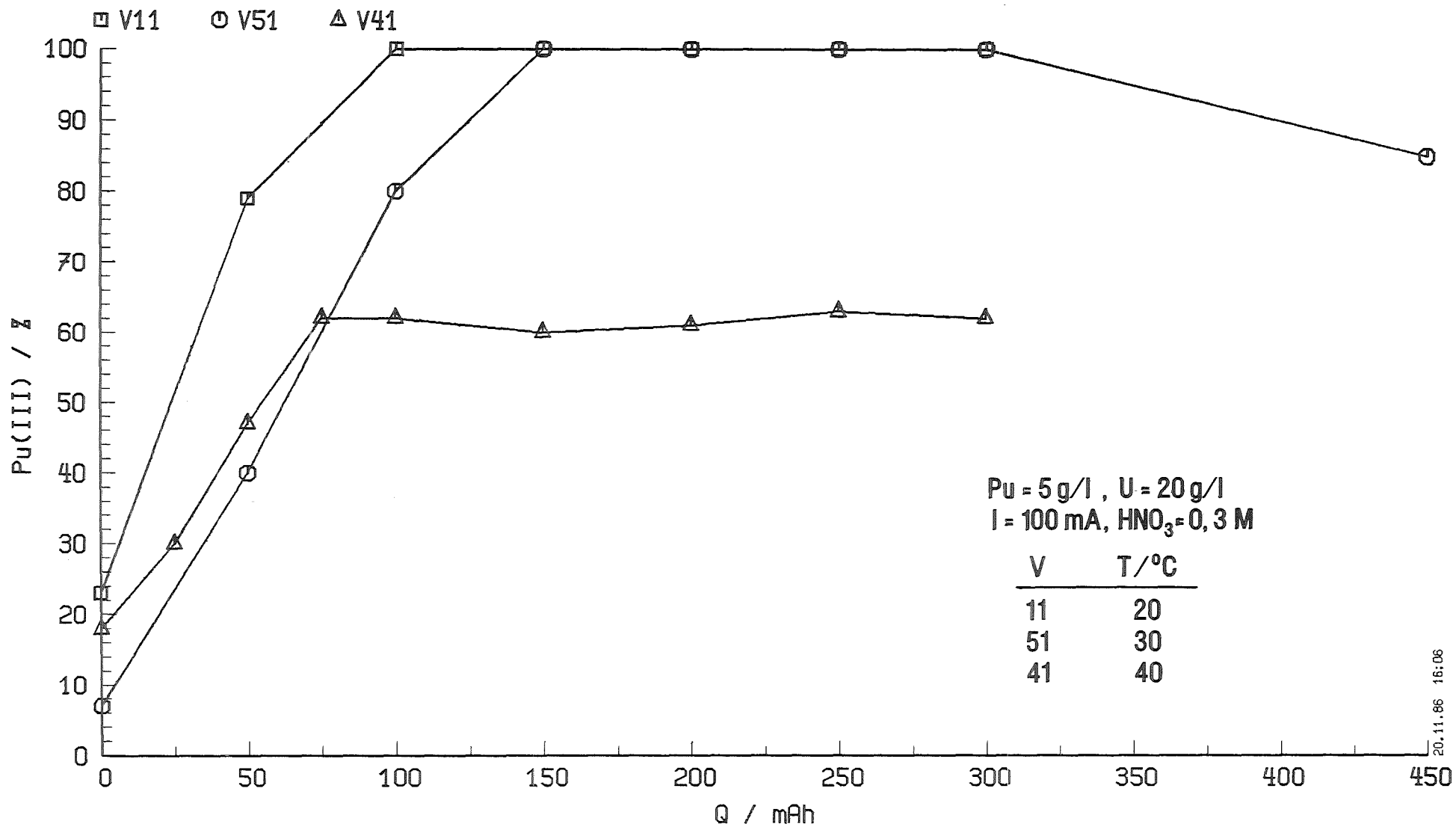


Abb. 19 Pu(III)-Verlauf: f(T)

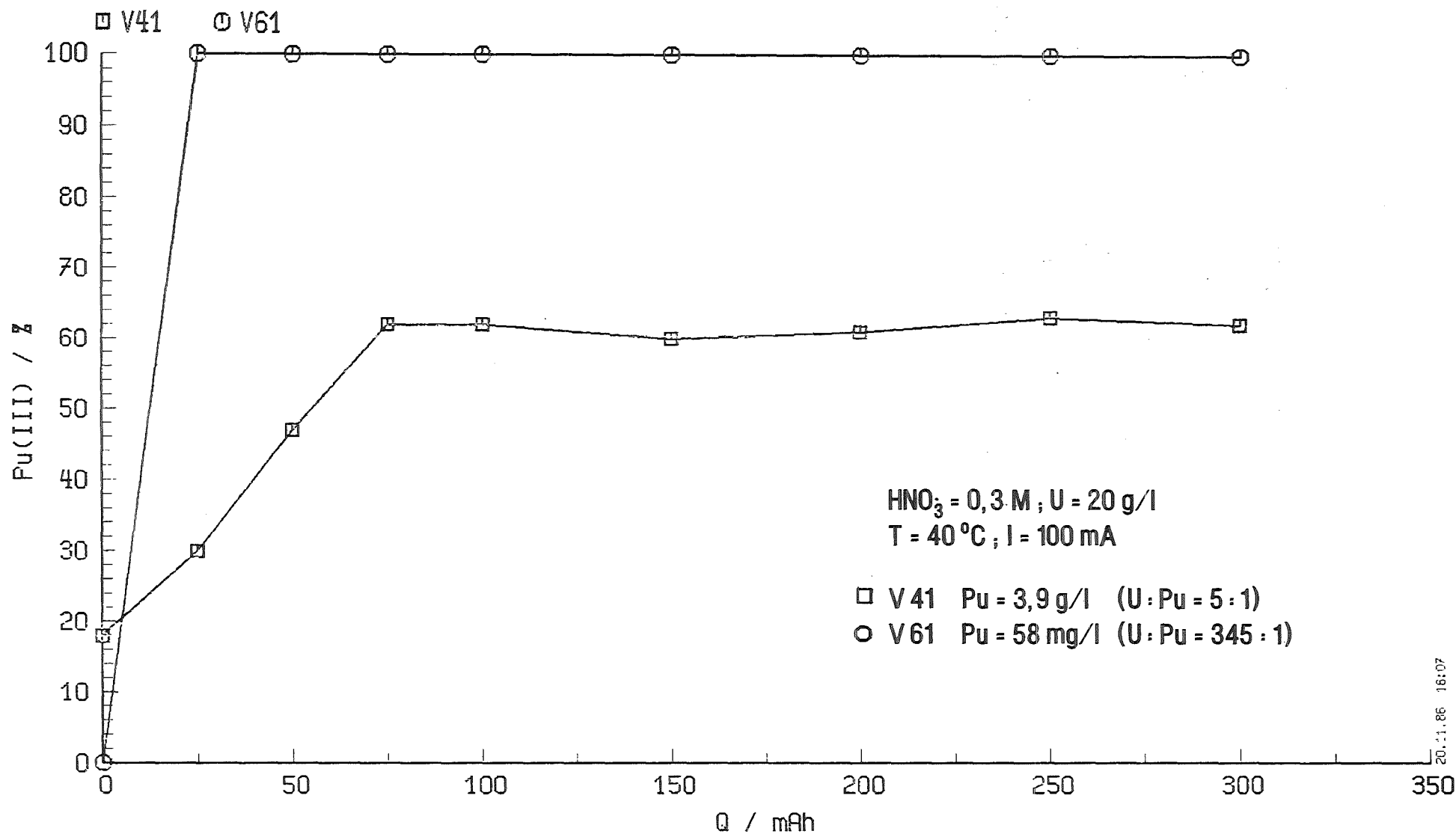
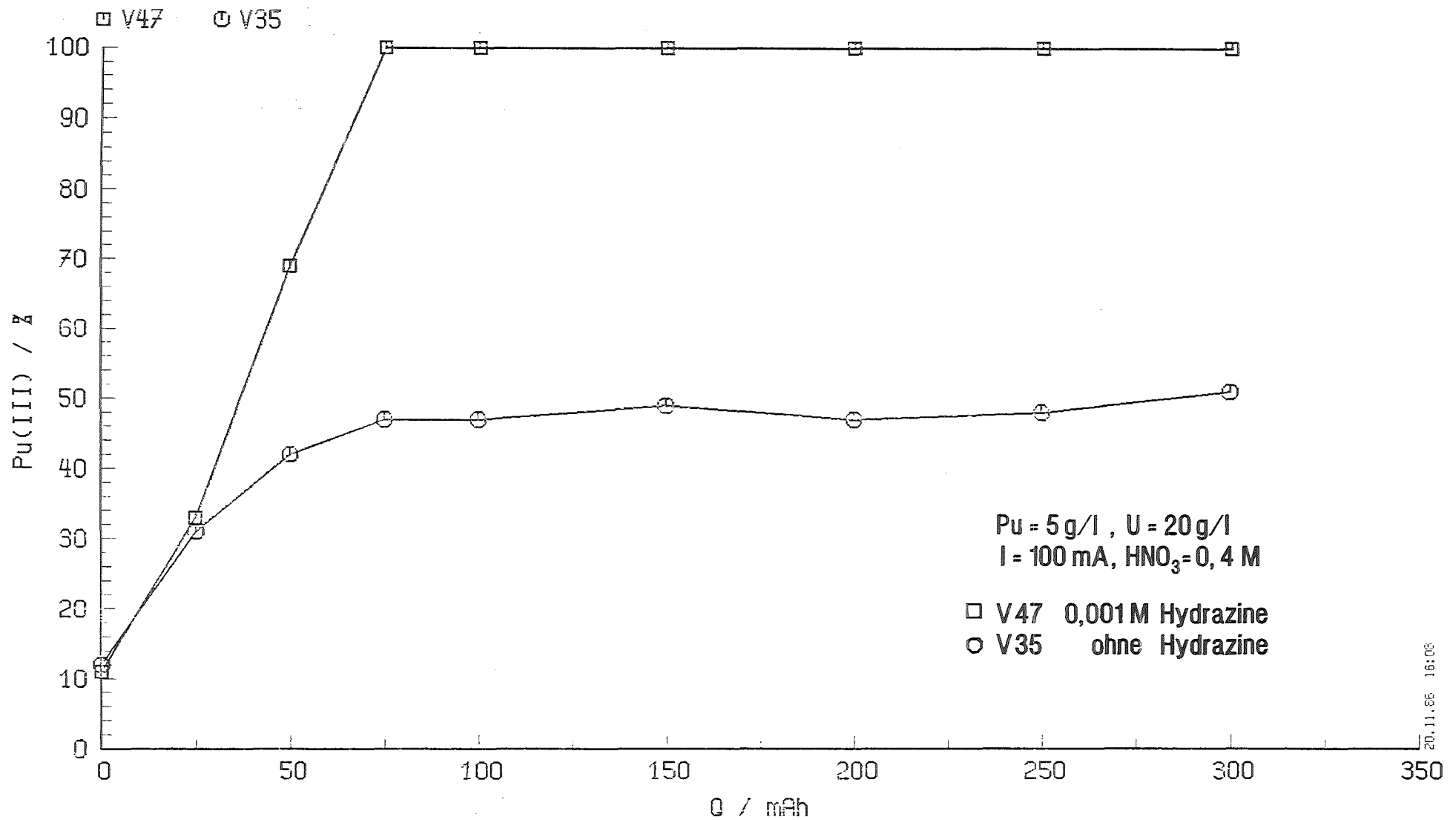


Abb. 20 Pu(III)-Verlauf:  $f(\text{U/Pu})$

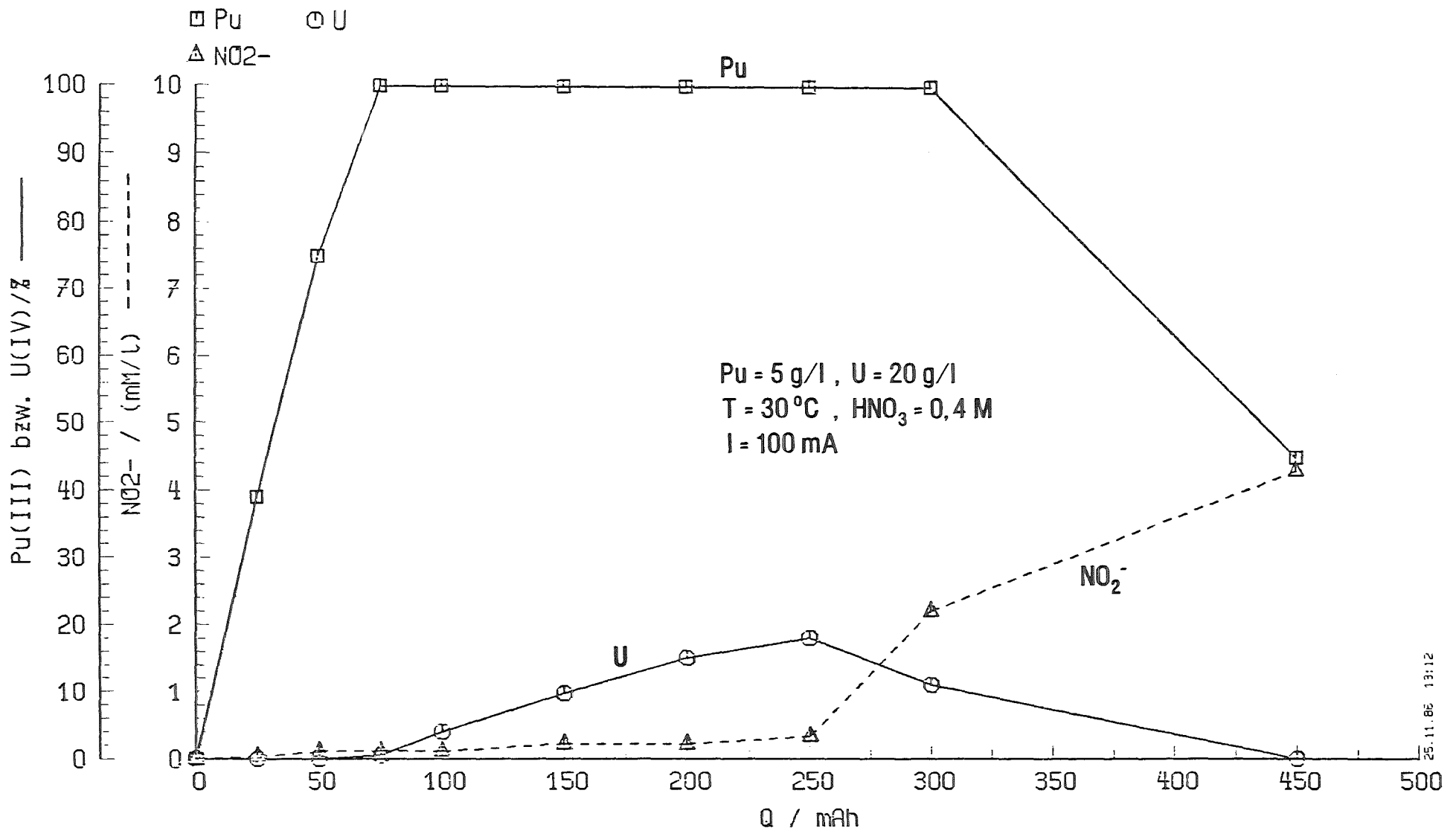




20.11.86 16:06



Abb. 21 Einfluss von geringen Hydrazinmengen



25.11.86 13:12



Abb. 22 Einfluss von geringen Harnstoffmengen (0,01 M/l)

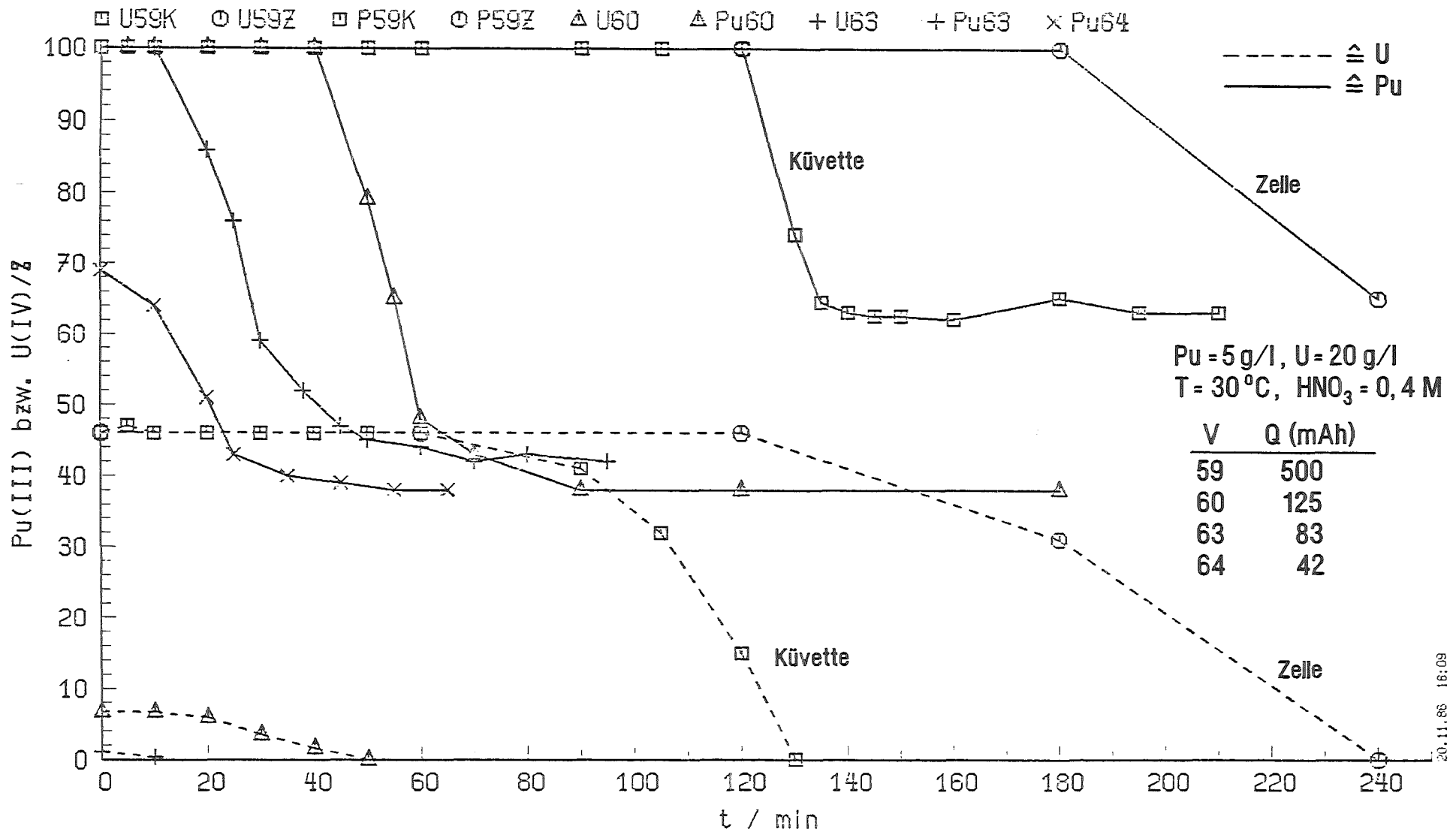
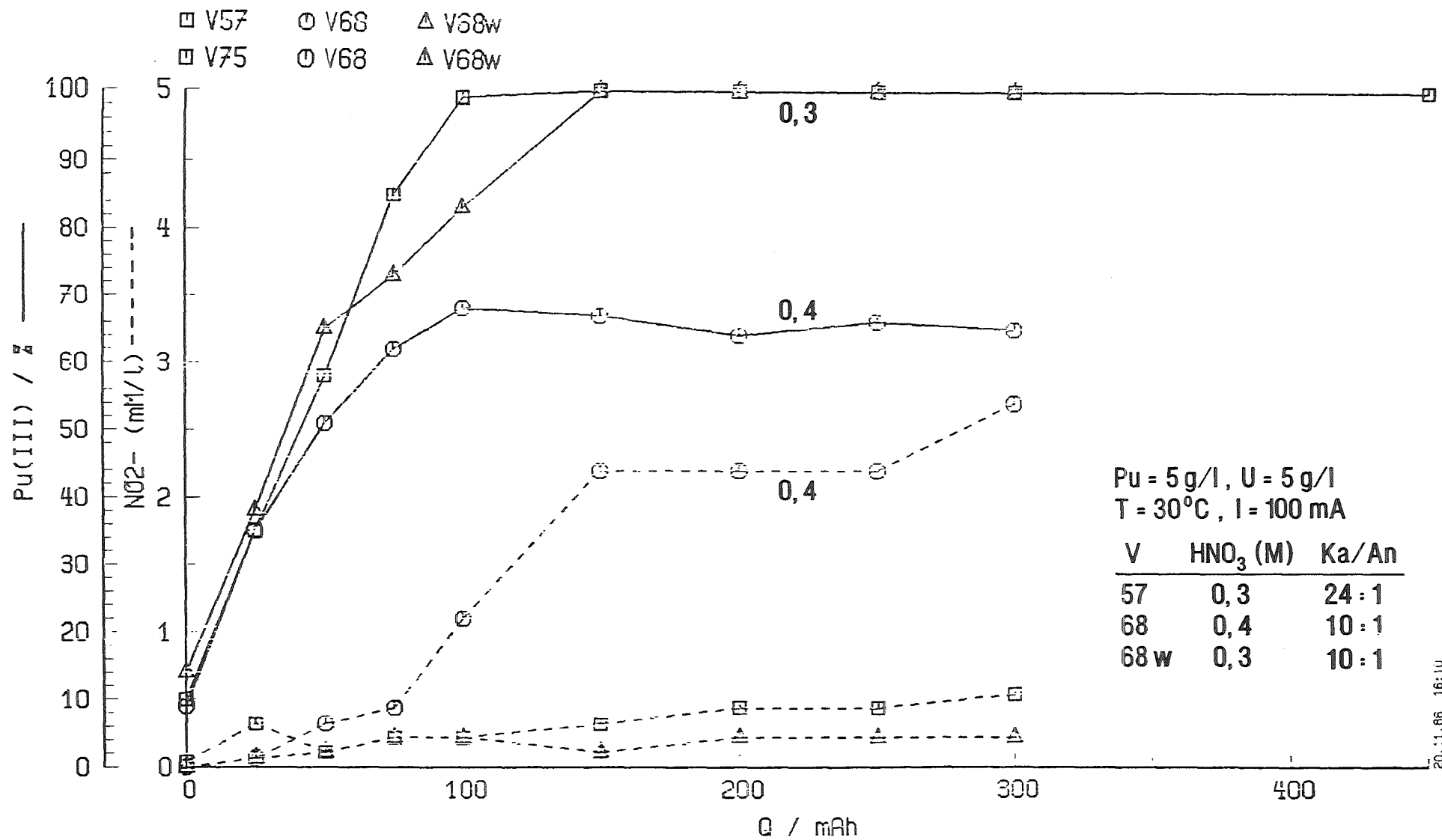


Abb. 23 Reoxidationsverhalten von U(IV) und Pu(III)



20.11.86 16:10



Abb. 24 Verhalten von 2-BP-Elektrolyt / 0,3(0,4) M HNO<sub>3</sub>

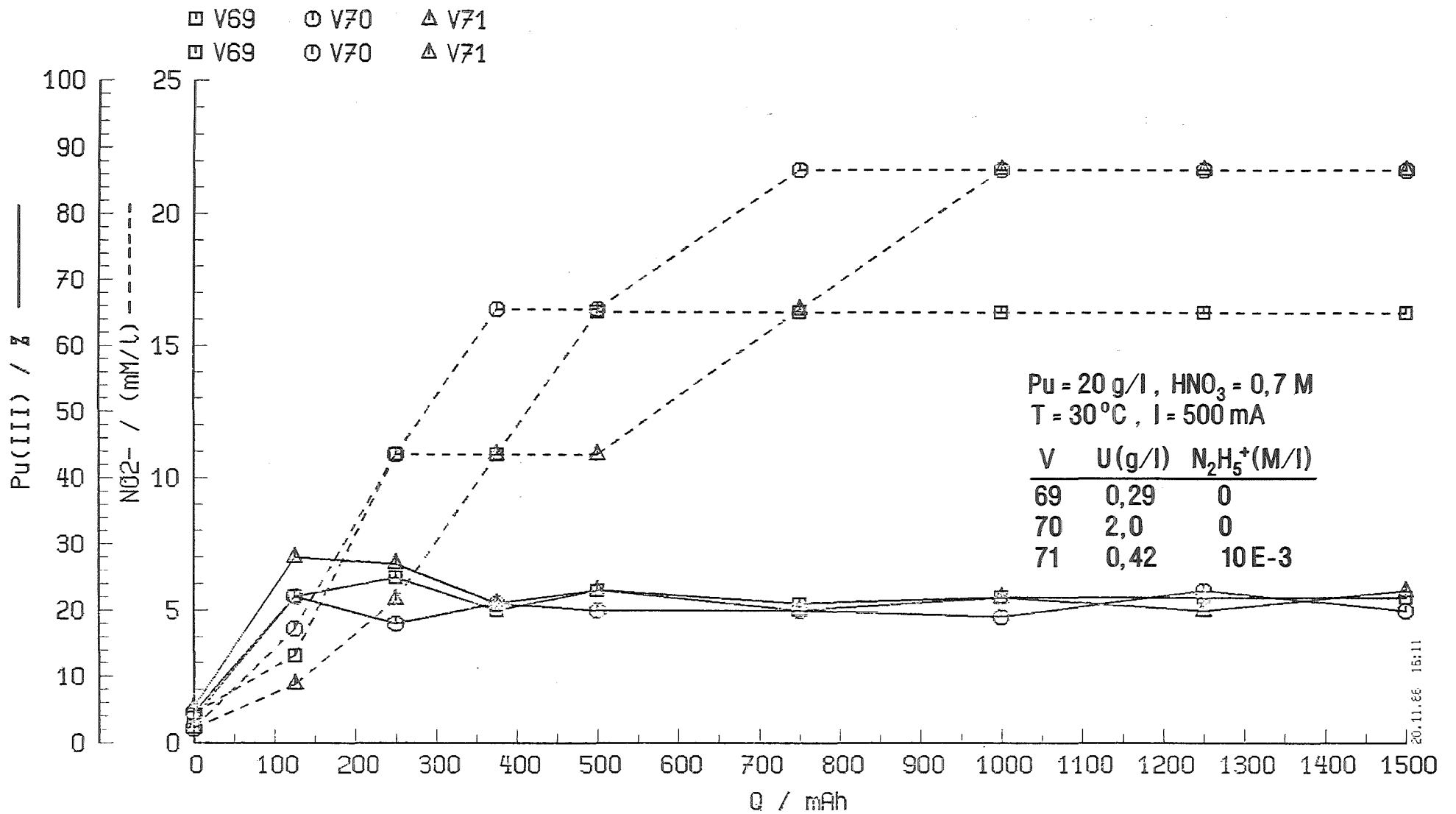


Abb. 25 Verhalten von 2-BP-Elektrolyt / 0,7 M HNO<sub>3</sub>

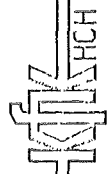
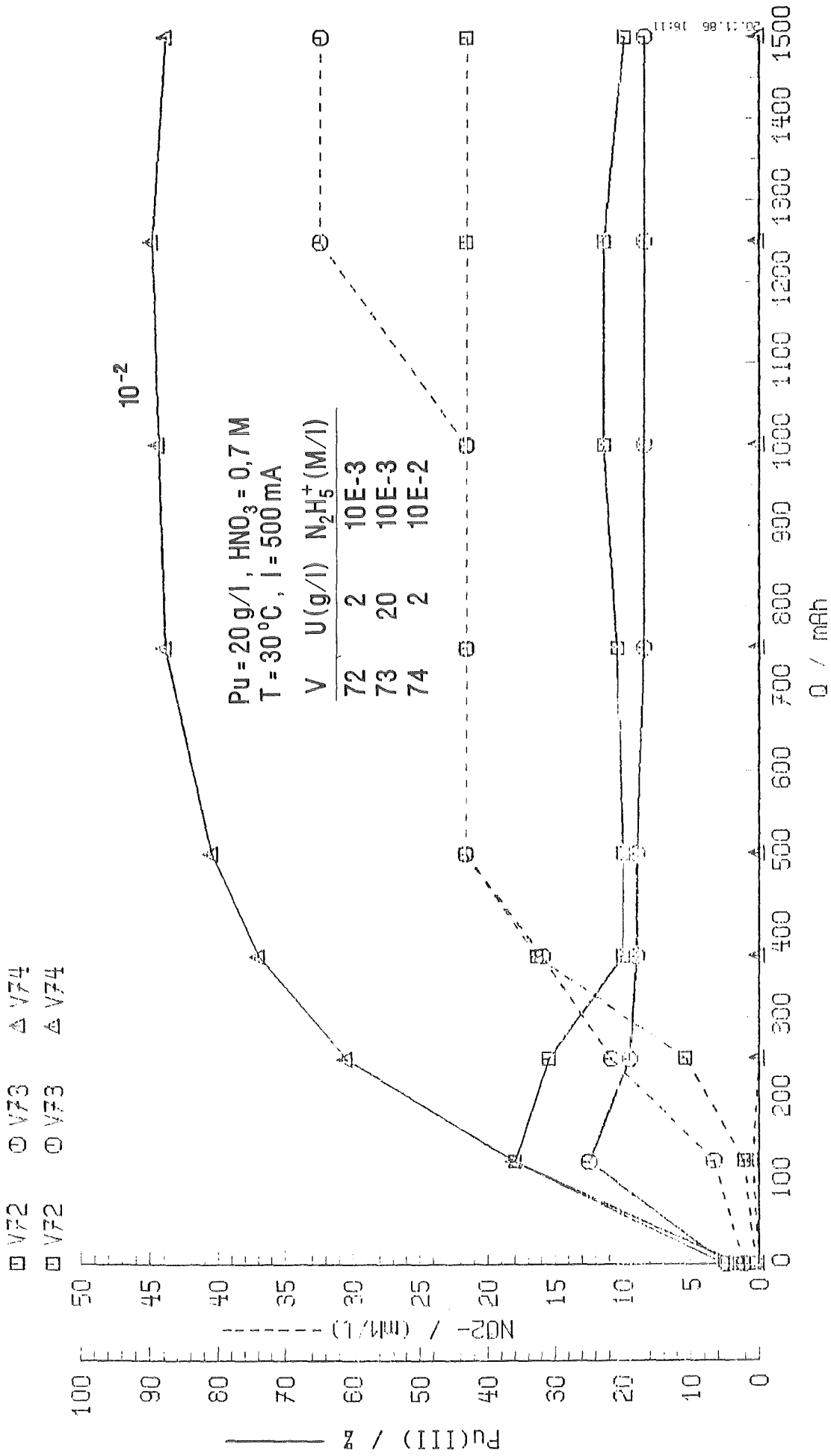


Abb. 26 Verhalten von 2-BP-Elektrolyt / 0,7 M HNO<sub>3</sub>

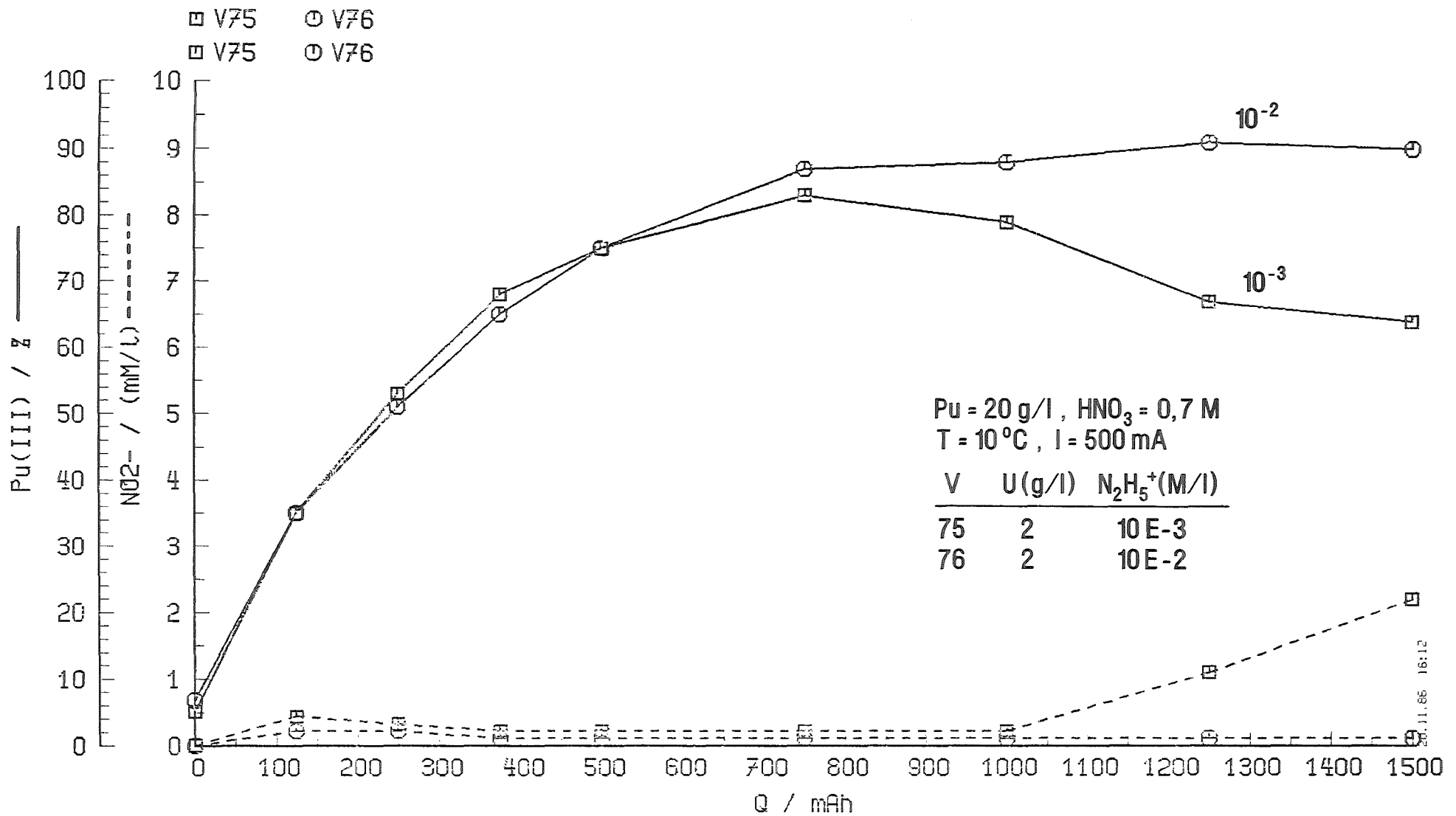


Abb. 27 Verhalten von 2-BP-Elektrolyt / 0,7 M HNO<sub>3</sub>

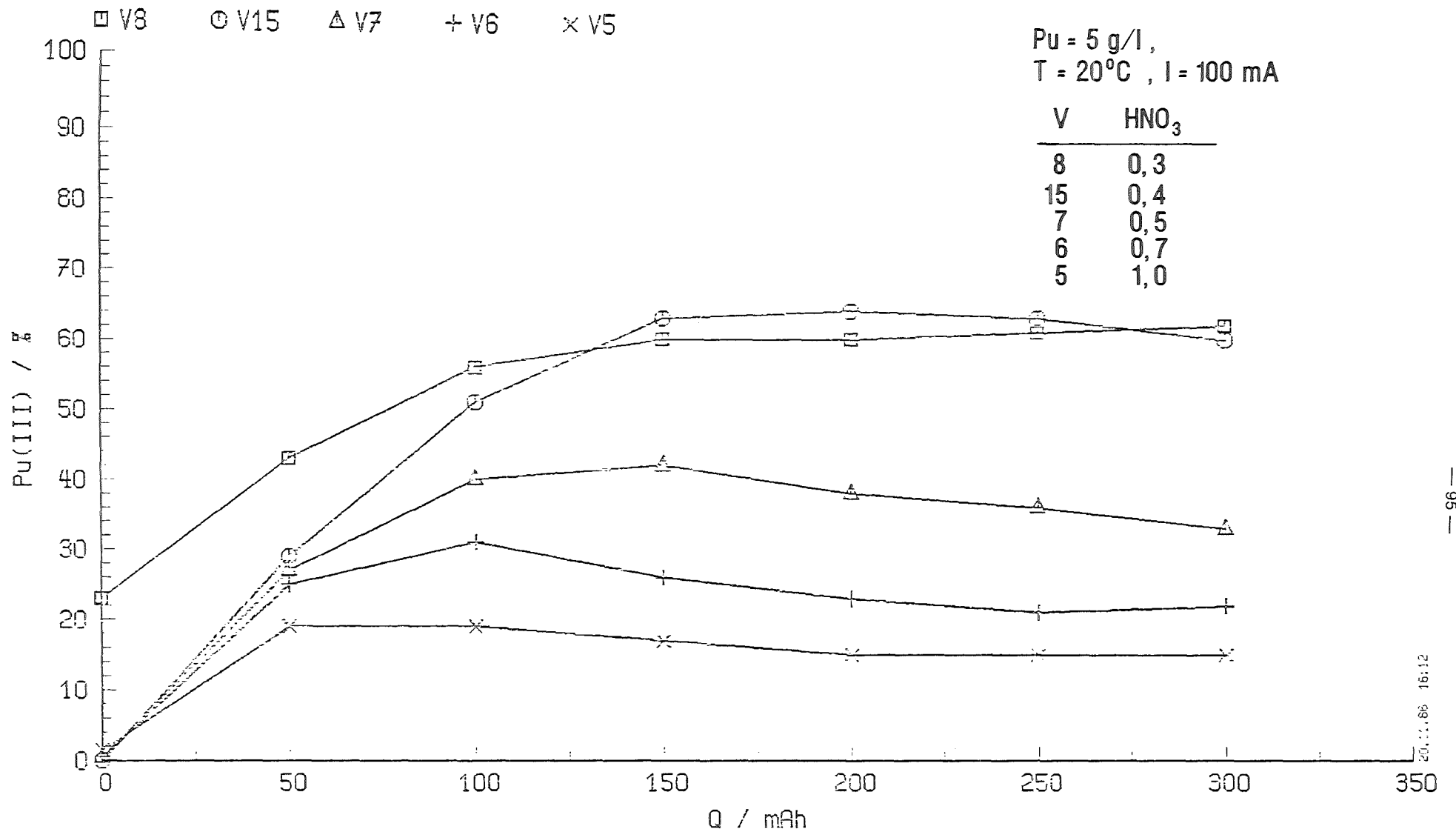


Abb. 28 Pu-Reduktion in Abwesenheit von Uran: f(HNO<sub>3</sub>)



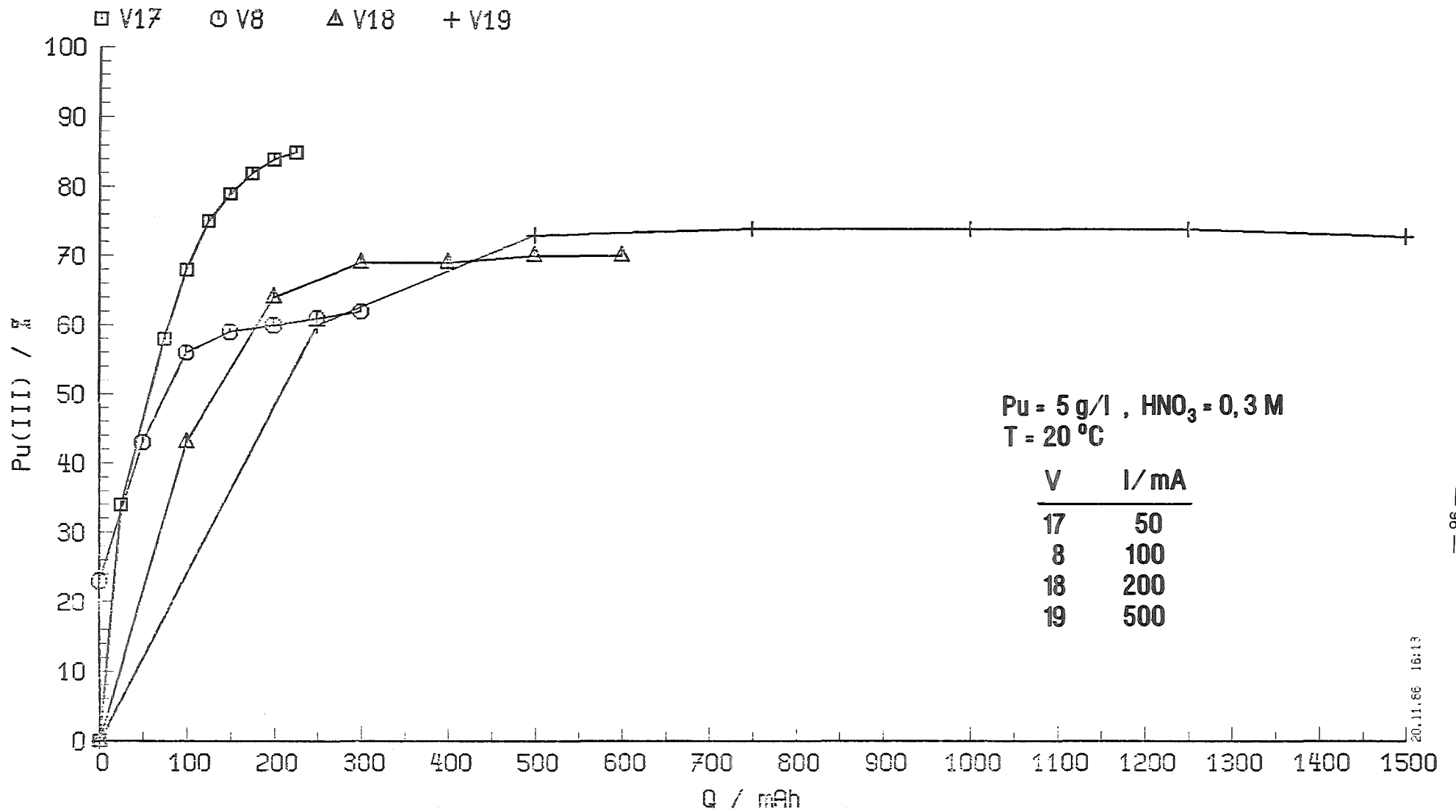


Abb. 29 Pu-Reduktion in Abwesenheit von Uran: f(I)

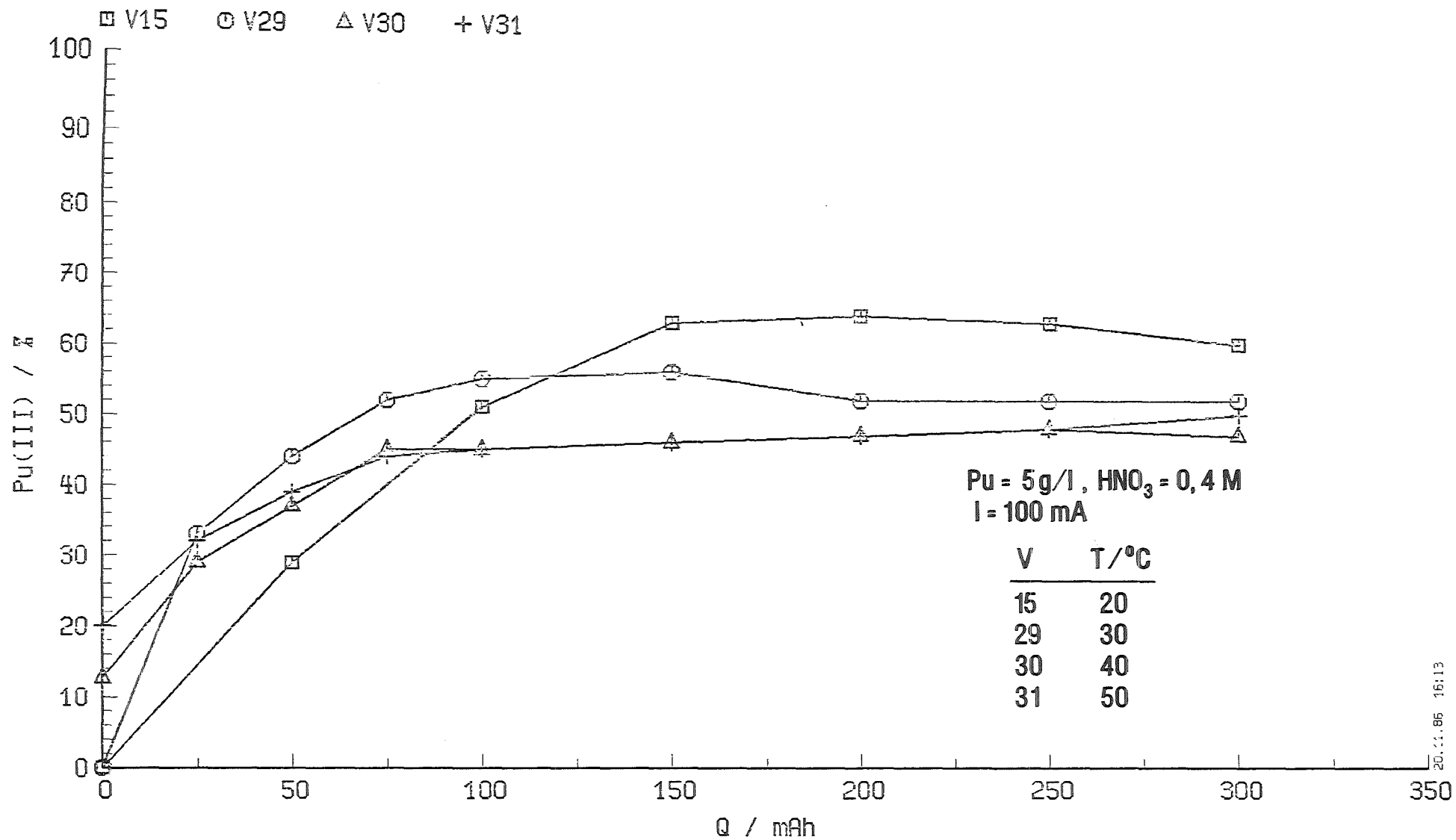


Abb. 30 Pu-Reduktion in Abwesenheit von Uran: f(T)



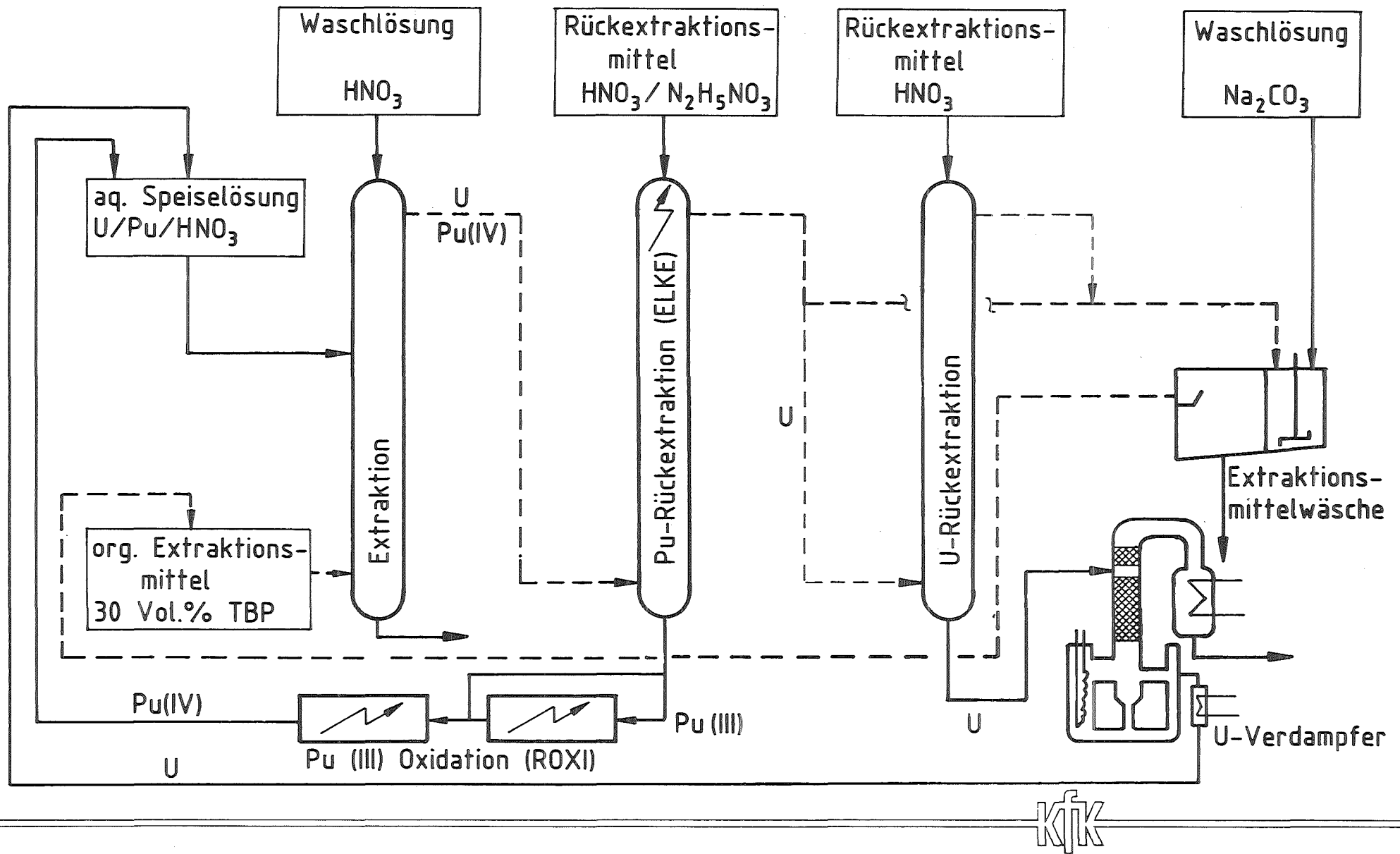


Abb. 31

Plutoniumtestanlage PUTE

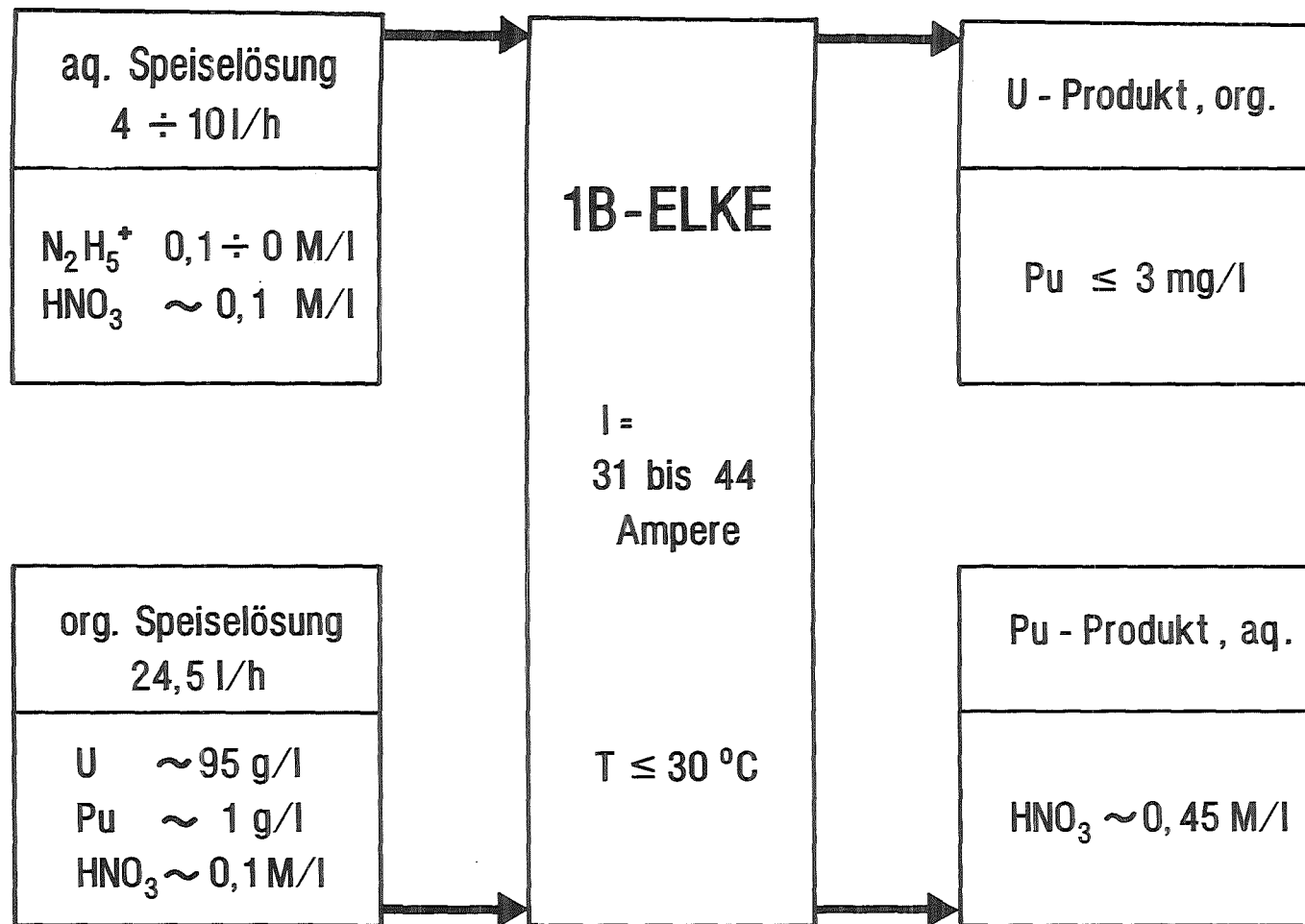


Abb. 32 Fließschemabedingungen des 1B - Prozesses

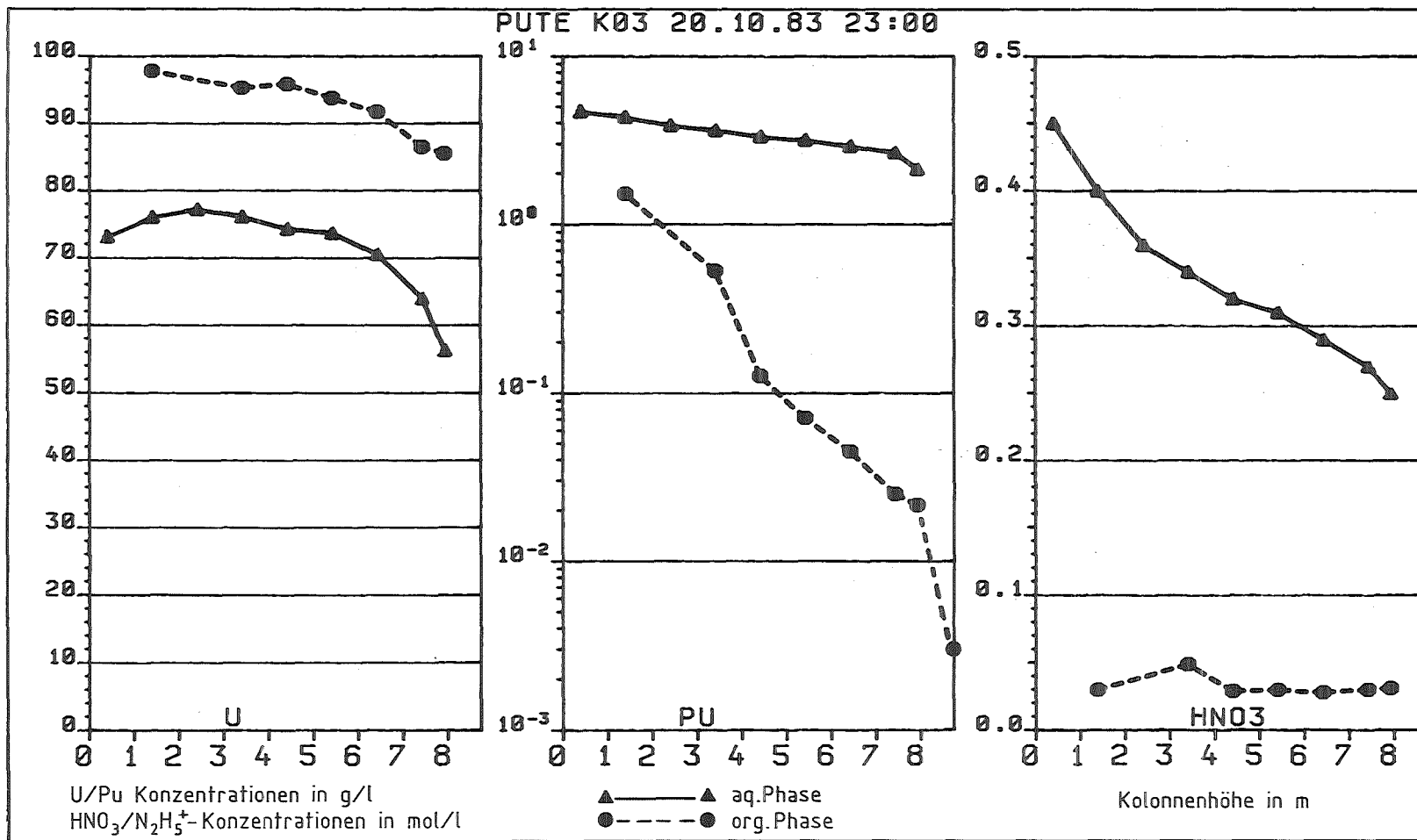


Abb. 33

Profil 1B-ELKE FS 15/83

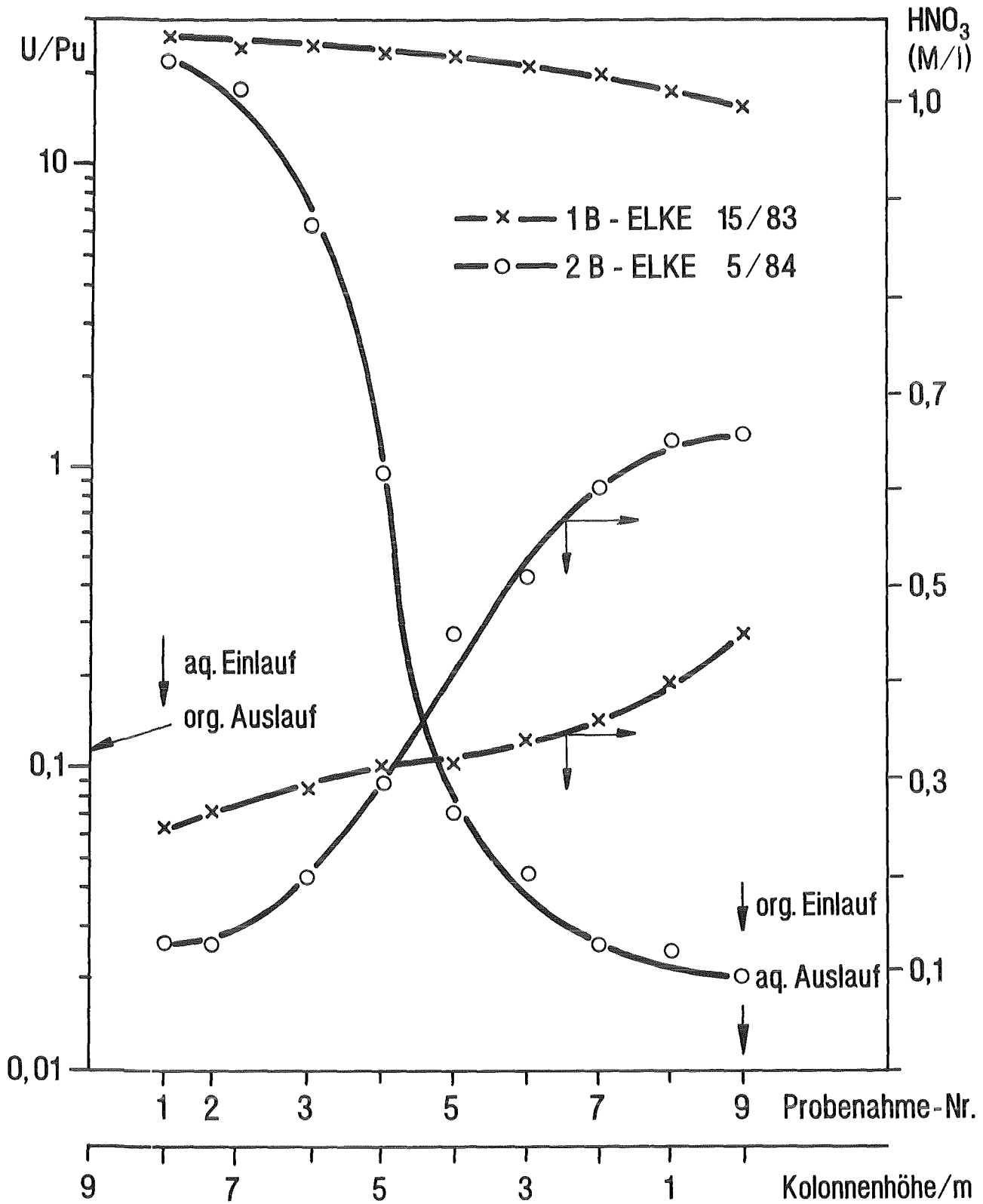


Abb. 34 U/Pu- und HNO<sub>3</sub>-Profil der B-ELKE (aq.)