

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

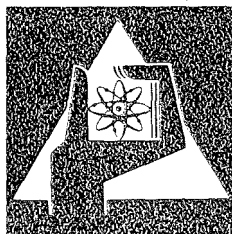
Juli 1976

KFK 2323

Institut für Heiße Chemie

**Differenzdichte: Ein In-Line-Meßgerät zur Bestimmung
der Urankonzentration in organischen Phasen**

M. Väh, E. Kuhn, G. Gütle
S. Radek, P. Groll, G. Baumgärtel



**GESELLSCHAFT
FÜR
KERNFORSCHUNG M.B.H.**

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

KFK 2323

PWA 37/75

Institut für Heiße Chemie

Differenzdichte: Ein In-Line-Meßgerät zur Bestimmung
der Urankonzentration in organischen Phasen

M. Väth, E. Kuhn, G. Gütle, S. Radek, P. Groll,
G. Baumgärtel



Gesellschaft für Kernforschung mbH, Karlsruhe

Zusammenfassung

Es wird eine Methode und ein Gerät beschrieben, um die Konzentration von Schwermetallionen in organischen Prozeßströmen zu messen und zu überwachen. Das Gerät wurde mit Uran/TBP/Dodekan unter den Bedingungen der Rückextraktion im PUREX-Prozeß getestet. Die Einsatzmöglichkeiten liegen bei Urankonzentrationen von 10 - 100 g/l organische Lösung, die Standardabweichung beträgt etwa 4 %. Es wurde ein Dauertest von mehr als 3 Monaten durchgeführt.

Difference density: An In-Line Instrument for the Determination of the Uranium Concentration in organic phases.

Summary

A method and an instrument for the determination and control of the concentration of heavy metal ions in organic process solutions is described. The instrument was tested with uranium/TBP/dodecane under the conditions of the reextraction in the PUREX-process. It is applicable within the range of 10 - 100 g uranium per liter organic solution; the standard deviation is 4 %. It has been tested for more than three months.

Gliederung

I Einleitung

II Aufbau und Funktionsweise

III Durchführung von Experimenten

1. Vorversuche

- a) Einfluß von H_2O und H^+
- b) Test der Magnetventile und Zeitsteuerung
- c) Filtertest
- d) Überprüfen der "Krohne"-Eichkurven und Abgleich
- e) Zyklus Meß- und Pausenzeit

2. Dauerversuche

- a) Standardabweichung der Meßköpfe
- b) Kontrolle der Eichkurven
- c) Reproduzierbarkeit der Werte

3. Uran-Eichkurven

- a) Abhängigkeit der Differenzdichte von der Uran-Konzentration in 30 % TBP/Dodekan
- b) Eichkurven für die Differenzdichte-Meßanordnung
- c) Dauermessungen

IV Fehlerbetrachtung und Diskussion

V Literaturverzeichnis

I Einleitung

Bei der Wiederaufarbeitung von bestrahlten Kernbrennstoffen tritt immer wieder das Problem auf, die Schwermetallionen-Konzentration (Uran oder Plutonium) in organischen Prozeßströmen zu messen oder zu überwachen. Dies trifft vor allem auf die Rückextraktionsbatterien in Uranzyklen zu.

Diese Aufgabe sollte durch ein In-line-Meßgerät gelöst werden. Im Gegensatz zu analytischen Bestimmungen im Betriebslabor ermöglicht es eine laufende Kontrolle der Konzentration und erlaubt Schwankungen oder Veränderungen des Meßwertes ohne Zeitverzögerung festzustellen und eventuell zu beheben.

Handelt es sich bei den überwachten Strömen nicht um Waste, in dem die Schwermetallionenkonzentration klein ist, sondern um Produktströme mit relativ hoher Konzentration, so kann dieses Problem mit Hilfe eines Differenz-Dichte-Meßgerätes gelöst werden.

Es besteht im wesentlichen aus zwei Schwingungsdichtemessern der Fa. Agar (England), (im weiteren als /3 und /1 bezeichnet), die diskontinuierlich die Dichte der beladenen und als Referenz der unbeladenen TBP/Dodekan-Phase messen, und über Umformer und Verstärker als ein der Dichte proportionales lineares Signal anzeigen.

Da die Meßlösungen direkt aus den Prozeßströmen entnommen werden, und letztere im allgemeinen nicht absolut frei von Feststoffen sind, muß man diese Verunreinigungen und die durch das Ansaugen eingewirbelte Luft bei der Konstruktion der Meßanordnung berücksichtigen, da diese die Messungen erheblich stören würden.

Um den Meßfehler möglichst klein zu halten, wird die Dichte der unbeladenen und der beladenen organischen Phase gemessen. Schwankungen in der Dichte des Kerosens, die 2 % betragen können, beeinflussen das Meßergebnis nicht, da die unbeladene organische Phase als Bezugspunkt genommen wird und die Schwermetallionenkonzentration durch Differenzbildung von beladener und unbeladener Phase das eigentliche Meßsignal ergibt. Die Änderung der Dichte der organischen Phase bei Änderung der Säurekonzentration ist so gering, daß sie die Messung kaum beeinflußt.

II Aufbau und Funktionsweise

Die Differenz-Dichtemeßstelle besteht aus einer Handschuhbox, in der die Meßanordnung (Meßwertgeber mit Meßfühler (Meßkopf) und Verstärker) sowie die nötigen Rohrleitungen (Abb. 1) untergebracht sind.

Die Umformer und die Steuerung der Meßgeräte sowie die Anzeigegeräte befinden sich außerhalb der Box und können in einer Warte untergebracht werden.

Die Meßanordnung besteht aus einem Luftstrahler (I), der mit kontrolliertem Druck betrieben wird. Er wird über Magnetventile (MV 3+4) gesteuert und erzeugt in den Plexiglasbehältern (II) (über MV 1+2) und den Dichtemeßgeräten (III) einen Unterdruck. Dadurch steigt bei geöffnetem V2 und V3 die Meßlösung bzw. die Referenzlösung über die Rohrleitungen in die Dichtemeßgeräte und weiter in die Vorratsbehälter. Dafür sind jeweils mindestens 500 ml Lösung erforderlich. Die Niveauregelung übernehmen metallische Schwimmkörper (IV), die durch die steigenden Lösungen in den Vorratsbehältern emporgehoben werden und bei einer bestimmten Höhe die außen an den Behältern angebrachten induktiven Meßgeber (V) auslösen. Gleichzeitig werden MV 1+2 geschlossen. Dabei ist als Sicherung je ein zweiter Meßgeber darüber eingebaut, der beim Versagen des unteren bzw. von MV 1 oder MV 2 verhindern soll, daß die Lösung weiter angesaugt wird. Er schaltet MV 4, das normalerweise offen ist, auf "Zu".

Dem Luftstrahler wurde gegenüber Pumpen der Vorzug gegeben, da er korrosionsbeständig, wartungsfrei und vor allem sicher ist. Bei dem verwendeten System ist sicher-

gestellt, daß bei einem kleinen Leck keine aktive Flüssigkeit austreten kann und bei einem großen Leck die Flüssigkeit erst gar nicht angesaugt wird.

Während der Meßzeit (variabel 1 - 5 Min) sind MV 1+2 geschlossen. Anschließend werden sie geöffnet, MV 3 bleibt geschlossen. Die Belüftung wird über die Abluft und V1 vorgenommen und die Lösungen fließen zurück. Nach einer Pausenzeit (variabel 2 - 5 Min) beginnt wieder das Hochsaugen. Mit dem Schließen der MV 1+2 werden erst MV 3, dann die Schreiber oder sonstige Anzeigegeräte gestartet. Dadurch wird vermieden, daß alle Schwankungen der Meßgeber beim Hochsaugen auf die Schreiber übertragen werden. Dasselbe geschieht in umgekehrter Reihenfolge am Ende der Messung.

Die Steuerung der Magnetventile und Anzeigegeräte wird von einem Timer übernommen, der im IHCH entwickelt wurde. Sie kann auch durch Umschalten auf Handbetrieb manuell vorgenommen werden.

Die Schwingungsdichtemesser System Agar beruhen auf dem Meßprinzip, daß die Dämpfung eines mit einer Schwingung konstanter Frequenz angeregten Meßfehlers außer von seinen mechanischen Eigenschaften auch von der Dichte des umgebenden Stoffes abhängt.

Der Meßfühler des Schwingungsdichtemessers besteht aus einem dünnwandigen Rohr, das so in die Armatur eingebaut wird, daß ein Ende frei beweglich ist, während das andere mit einem Gewinding fest eingespannt wird.

Durch eine außen angebrachte Erregerspule wird der Meßfühler zu elliptischen Schwingungen angeregt. Ein zweites, ebenfalls außen angebrachtes Spulensystem mißt die tatsächlichen Schwingungen des Meßfühlers. Ein nachgeschalteter, elektronischer Verstärker wandelt die Differenz zwischen Erregerfrequenz und Schwingung des Meßfühlers in ein der Dichte proportionales lineares Signal um.

Zur Verringerung der Totzeit und damit zur Steigerung der Empfindlichkeit des Systems dient als Ausgangsgröße für die Umwandlung nicht die Frequenz, sondern mit Hilfe von Taktgebern die Schwingungszeit.

Der für das jeweilige Meßproblem gewünschte Meßbereich kann unter bestimmten Voraussetzungen beliebig gewählt und mit Hilfe der Abgleichelemente des elektronischen Umformers in einen genormten Stromausgang (z.B. 0-20 mA) umgewandelt werden. Dabei kann die gemessene Dichte mit Hilfe einer elektrischen Temperaturkompensation auf eine beliebige Temperatur bezogen werden.

Der Meßwertgeber ist senkrecht in der Rohrleitung mit Hilfe von Flanschen und Verschraubungen montiert. Im Flansch unterhalb des Gebers ist zwischen zwei Teflon-dichtringen ein V4A-Edelstahlfilter (Dichte 2.1) eingebaut, um eventuelle Verschmutzungen der Meßlösungen zurückzuhalten.

Durch die senkrechte Strömungsrichtung der Medien wird weitgehend vermieden, daß sich Luftblasen im Meßwertgeber festsetzen, die durch ihren Beitrag zur Dichte die Messung verfälschen würden.

Eine Probenahmestelle befindet sich an den Plexiglasvorratsbehältern, um von Zeit zu Zeit die Dichtemesser zu kontrollieren und nachzueichen.

Diese Kontrollmessungen müssen in einem Labor durchgeführt werden, da eine direkte Eichung z.B. mittels Eichpräparate nicht möglich ist.

Alle Kontrollmessungen wurden mit einem Dichtemeßgerät der Firma Paar (Graz) durchgeführt. Es beruht auf dem Prinzip des Biegeschwingers, der mit Präparat gefüllt, auf elektronischem Wege zu einer ungedämpften Schwingung angeregt wird. Auf digitaler Anzeige bekommt man den Kehrwert der Frequenz, woraus man leicht die Dichte berechnen kann.

Die an den Plexiglasbehältern angebrachte Probenahmestelle besteht aus einem Edelstahlventil (VI) und einer Halterung (VII) für Probefläschchen. Sie ist später durch einen Handschuhstutzen in der Frontseite der Glove-box leicht zugänglich. Das Einschleusen kann über eine Plexiglasschleuse an der linken oder rechten Schmalseite, das Ausschleusen über eine Sackschleuse im Deckel der Box erfolgen.

Die Box endet unten in einem zylindrischen Teil, in dem die Ventile für Zu- und Abluft und für die Meßlösungen untergebracht sind. Über ein Doppeldeckelsystem ist die Box direkt an den Prozeßstrom oder einen Bypass angekoppelt. Am Boden des angeflanschten Zylinders befindet sich ein Feuchtefühler, der mittels Leitfähigkeit auf eine Undichtigkeit im Rohrsystem innerhalb der Box anspricht und MV 4 schließt, so daß die Zuluft des Luftstrahlers sicher unterbrochen ist, wodurch das Rohrsystem leer bleibt.

Während der Tests mit Uran wurde auf die Plexiglasscheibe an der Frontseite verzichtet.

Im Prinzip kann die Dichtemessung auch im Durchfluß durchgeführt werden. Wie aus Abb. 1 ersichtlich, sind Anschlüsse für einen Betrieb im Durchfluß oder Kreislauf am Meßgerät angebracht. Allerdings müßten für eine solche Inbetriebnahme die Niveauregelung abgeschaltet und die Magnetventile MV 1-4 geschlossen werden. Die Förderung der Meßlösungen würde dann von einer Pumpe übernommen werden.

III Durchführung von Experimenten

1. Vorversuche

a) Einfluß von H₂O und H⁺

Durch Vergleichsmessungen wurde der Einfluß von Wasser und verdünnter Salpetersäure auf die Dichte untersucht.

Lösung	Behandlung	Dichte	Analyse
30% TBP/Dodekan	nicht vorbehandelt	0,8118	
"	H ₂ O äquilibriert	0,8114	
"	0,1 M HNO ₃ äquili.	0,8116	H ⁺ : <0,05 M HNO ₃
"	0,8 M HNO ₃ äquili.	0,8156	H ⁺ : 0,15 M HNO ₃

Tab. 1: Abhängigkeit der Dichte der organischen Phase von Wasser- und Säuregehalt

Dabei wurde festgestellt, daß H₂O keine wesentliche und erst ein HNO₃-Gehalt über 0,1 Mol/Liter in der organischen Phase eine meßbare Veränderung der Dichte hervorruft. Da eine höhere Konzentration als 0,15 Mol HNO₃/Liter organische Phase bei der Rückextraktion von Uran, wo dieses Gerät eingesetzt werden soll, nicht vorkommt, bleibt der Fehler ziemlich klein. Die 0,15 M HNO₃ täuschen eine U-Konzentration von etwa 2 g Uran/Liter (TBP/Dodekan) vor.

b) Test der Magnetventile und Zeitsteuerung

Die im Dichtemeßgerät verwendeten Magnetventile (Luzifer) wurden vor Beginn der Tests mit organischen Lösungen ca. 2000 Betriebsstunden im Dauerbetrieb mit H₂O getestet.

Dabei wurden sie durch die automatische Zeitsteuerung geschaltet. Es waren keine Ausfälle zu verzeichnen.

c) Filtertest

Da zwar die Meßfühler der Dichtemeßgeräte unempfindlich gegenüber Verschmutzungen der Medien sind, aber durch Verschmutzungen die Dichte der Medien verändert wird, wurden verschiedene Filter zwecks Reinigung der Meßlösung ausprobiert. Als nicht optimal erwiesen sich Glasfritten, da sie bei kleiner Porengröße sehr viel Luft beim Ansaugen einwirbeln, bei größeren Poren die Verschmutzungen der Medien durchlassen.

Am geeignetsten erwiesen sich V4A-Edelstahlfilter mit der Dichte 2.1 eingebettet in die Teflonringe, die als Dichtungen im Flansch unterhalb der Dichtemeßköpfe verwendet werden. Sie halten Verschmutzungen weitgehendst zurück und sind bei Bedarf leicht über Handschuhstutzen auszutauschen. Da sie bei jedem Probenrücklauf gespült werden, wird ein Festsetzen der Verschmutzungen vermieden.

d) Überprüfen der "Krohne"-Eichkurven und Abgleich

Die von der Firma Krohne (frühere Vertretung der Fa. Agar in der BRD) mitgelieferten Eichkurven wurden durch Messungen mit verschiedenen TBP/Dodekan-Lösungen überprüft. Die Kurve für Meßkopf /1 stimmte mit der der Herstellerfirma nicht ganz überein. Bei gleichem Strom zeigte sie eine größere Dichte an (Kurve 30.10.74) (Abb. 2).

Die Kurve für Meßkopf /3 mußte ganz neu erstellt werden, da er werksmäßig mit einem falschen Meßfühler, der nicht schwingfähig war, ausgestattet war. Dieser mußte ausgetauscht werden. Um die Eichkurven der beiden Meßköpfe

abzugleichen, wurde die Schwingzeit des Meßkopfes /3 verändert. Dadurch wurde die Kurve in Richtung einer größeren Dichte verändert, nicht aber die Steigung (Abb. 3).

Nach drei Monaten wurden die Tests unterbrochen, da sich die TBP-Eichkurven von Meßkopf /1 in der Steigung veränderten. Nach der Reparatur bei Fa. Agar, England, (die Stabilität der Meßwerte wurde wieder hergestellt) wurde die Eichkurve an Hand mitgelieferter Daten für den benötigten Meßbereich selbst erstellt. Sie entspricht jetzt der theoretischen Kurve und weist nach drei Monaten Dauerbetrieb keine Abweichung auf.

e) Zyklus Meß- und Pausenzeit

Bei der Wahl der Meß- bzw. Pausenzeit kommt es darauf an, welches Anzeigegerät verwendet wird.

Dieses wiederum wird man nach den Gesichtspunkten auswählen, welche Messungen vorgenommen werden sollen.

Es bieten sich dabei mehrere Möglichkeiten an:

- 1) Ein direktes Anzeigegerät (mA-Meter), das die Differenz der Verstärkerausgangssignale angibt. Es wird am sinnvollsten für Kontroll- oder Eichmessungen verwendet, da es eine kurze Einstellzeit hat und die Werte leicht und sehr genau abgelesen werden können. Dementsprechend genügt eine Meßzeit von 1 - 1,5 Minuten und eine Pausenzeit von 2 Minuten. Wir verwendeten ein digitales Multi-meter der Fa. Fluka.

- 2) Kompensationsschreiber (verwendet wurden Schreiber der Fa. Siemens)

Dies empfiehlt sich hauptsächlich für Dauerversuche, da der personelle Aufwand gering ist und auch spätere Kontrollen der Meßwerte möglich sind. Dafür erwies sich eine Meßzeit von etwa 3 Minuten als optimal, um möglichst genau den Schreiberausschlag ablesen zu können. Die Pausenzeit kann nach Belieben eingestellt werden.

- 3) Anschluß an einen Rechner

Diese Möglichkeit wurde noch nicht getestet, wird aber im Anschluß an die nachfolgend beschriebenen Versuche noch durchgeführt werden. Zu diesem Zweck wird das Differenz-Dichtemeßgerät in die Modellanlage TAMARA /1/ eingebaut und im Dauerbetrieb getestet werden. Dabei wird auch die Auswertung der gemessenen Differenz der Verstärkerausgangssignale vom Rechner vorgenommen werden.

2. Dauerversuche

a) Standardabweichung der Meßköpfe

Um die Stabilität der Meßköpfe zu kontrollieren, wurden über mehrere Wochen Dauermessungen durchgeführt.

Dabei wurde in Meßkopf /3 eine UNH/TBP-Lösung (Uranyl-nitrat-hexahydrat in 30 % Tributylphosphat/Dodekan) und als Referenz in Meßkopf /1 eine 30 % TBP/Dodekan-Lösung gemessen.

Alle 2 - 3 Tage wurde von den angefallenen Werten die Standardabweichung ermittelt.

Diese lag im Durchschnitt bei 1 % für die Meßköpfe, wie auch für die Differenz der Ausgangssignale (vor der Instabilität von MK/1).

Nach der Reparatur wurden diese Dauermessungen erneut durchgeführt. Dabei ergab sich für Meßkopf /3 eine Standardabweichung von etwa 0,5 %, für Meßkopf /1 von 2,5 - 3 %, für die Differenz der Ausgangssignale 2 - 3 %.

b) Kontrolle der Eichkurven

Zwischen den Dauermessungen wurden jeweils für beide Meßköpfe die Eichkurven kontrolliert.

Dafür wurden TBP/Dodekan-Lösungen verschiedener Konzentration und somit unterschiedlicher Dichte (0,75 - 1,0) verwendet.

Vor der Reparaturpause war die Kurve für Meßkopf /3 sehr konstant, während die für Meßkopf /1 sich in Richtung größerer Dichte verschob.

Später blieb die von Meßkopf /1 stabil (deckungsgleich), die von /3 verschob sich parallel in Richtung einer kleineren Dichte und blieb dann konstant (Abb. 2 und 3).

c) Reproduzierbarkeit der Werte

Die Reproduzierbarkeit der Analysenwerte ist in Tabelle 2 zusammengefaßt. Hierbei wurde mit Meßkopf /1 die unbeladene und mit Meßkopf /3 die beladene Phase gemessen. Der geringe Urangehalt von 1,09 g/l der unbeladenen Phase kam dadurch zustande, daß Meßkopf /1 für Kalibrationszwecke mit der beladenen Phase gefüllt wurde. Nach Entleerung verblieb ein Rest Lösung im Meßkopf, der bei den folgenden Versuchen mit unbeladener Phase sich mit dieser mischte.

Dichte, Uran- und TBP-Gehalt sowie die Säurekonzentration wurde im Labor bestimmt. Hierbei beträgt die Standardabweichung der TBP-Bestimmung mittels Gaschromatographie etwa 5 %. Da der Einfluß von Ungenauigkeiten im TBP- und Säuregehalt kaum von Einfluß ist, wurde bei den weiteren Versuchsreihen diese Konzentration nicht mehr analysiert.

3. Uran-Eichkurven

a) Abhängigkeit der Differenzdichte von der Urankonzentration in 30 % TBP/Dodekan

Für die Ermittlung der Abhängigkeit der Differenzdichte Δd von der Urankonzentration wurde eine Lösung mit 100 g U/l 30 % TBP/Dodekan angesetzt, die Dichte am Paar-Gerät gemessen und mit 30 % TBP/Dodekan verdünnt und wieder gemessen. Von den ermittelten Dichtewerten wurde jeweils der Dichtewert der unbeladenen 30 % TBP/Dodekan-Lösung abgezogen. Das ergab den Wert Δd .

Die Uranlösungen wurden nach der Messung analysiert und die Werte dann gegen Δd aufgetragen.

Somit konnte ein Faktor ermittelt werden, der, multipliziert mit Δd , die Urankonzentration der Lösung angibt (Abb. 4).

b) Eichkurven für die Differenzdichte-Meßanordnung

Für die experimentellen Uran-Eichkurven wurden Uranlösungen verschiedener Konzentration in Meßkopf /3 gemessen. Als Referenz wurde in Meßkopf /1 eine 30 % TBP/Dodekan-Lösung verwendet.

	Unbeladene organische Phase			Beladene organische Phase		
	Meßwert	Fehler abs.	Fehler %	Meßwert	Fehler abs.	Fehler %
Meßsignal (mA)	5,1	0,13	± 2,6	14,18	0,071	± 0,5
Dichte (g/ml)	0,8271	$0,744 \times 10^{-3}$	± 0,09	0,9254	$0,833 \times 10^{-3}$	± 0,09
Uran (g/l)	1,09	0,109	± 10	73,55	0,565	± 0,77
TBP (Vol.%)	30,5	1,65	± 5,4	30,8	1,61	± 5,2
Säure (M/l)			0,01 - 0,1 M			

Tab. 2: Analysenwerte von unbeladener und beladener organischer Phase

Die Uranlösungen wurden folgendermaßen hergestellt:

1 l von ungefähr 30 % Tributylphosphat/Dodekan wird mit 100 ml 3 M Salpetersäure versetzt und kräftig geschüttelt. Dann werden etwa 230 g Uranyl-nitrat-hexahydrat p.A. (UNH) zugegeben und abermals geschüttelt, bis sich das UNH gelöst hat. Das Ganze läßt man einige Zeit stehen und trennt dann die organische Phase von der wäßrigen. Die organische Phase läßt man einige Tage stehen (zwischendurch kräftig schütteln) und filtriert dann ab, bis die Lösung klar ist.

Diese Lösung hat ungefähr eine Konzentration von 100 - 105 g U/l und wurde als Ausgangslösung verwendet.

Nach dem Messen wurde zur Uranbestimmung eine Probe entnommen. Anschließend die Lösung mit H₂O-äquilibriertem 30 % TBP/Dodekan verdünnt und wieder gemessen usw..

Die Urankonzentration kann dann entweder gegen Δd (= Dichte beladenes TBP/Dodekan - Dichte unbeladenes TBP/Dodekan) oder gegen ΔmA (= Differenz der Verstärker Ausgangssignale) aufgetragen werden (Abb. 5 und 6).

c) Dauermessungen

Um die Genauigkeit der Differenz-Dichtemessung festzustellen, wurden etwa 3 Monate lang 2 UNH-Lösungen (70 bzw. 45 g U/l) im Wechsel gemessen und jeweils analytisch die Uran-Konzentration bestimmt.

Dabei wurde, wie auch bei allen früheren Versuchen, die Uranlösung in Meßkopf /3 gemessen, und in Meßkopf /1 als Referenz eine ~30 % TBP/Dodekan-Lösung.

Die Standardabweichung der direkten Meßwerte (mA) sowie die Differenz der Meßwerte, die Urankonzentration, die Dichte und die Differenzdichte wurden bestimmt und sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Am Ende des Versuches wurden auch von den übrigen Werten (g U/l, Dichte, Δ Dichte, Δ mA) die Abweichungen errechnet.

~75 % der Uranmeßwerte liegen innerhalb einer Abweichung von \pm 3,5 %. Die größte Abweichung liegt bei \pm 8,5 %.

Mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzspektroskopie wurde für diese Stammlösung ein Urangehalt von 103 g U/l bestimmt. Die einzelnen Meßlösungen wurden durch Verdünnen der Stammlösung mit H₂O äquilibrierten 30 % TBP/Dodekan hergestellt, wobei die Urankonzentration jeweils durch RFA-Analyse kontrolliert wurde.

	70 g U/l		45 g U/l		Referenzlösung	
mA	14,9	(\pm 0,5%)	10,9	(\pm 1,0%)	6,29	(\pm 1,8 %)
Δ mA	8,62	(\pm 3,5%)	4,65	(\pm 2,9%)		
Dichte	0,931	(\pm 0,22%)	0,8843	(\pm 0,74%)	0,8276	(\pm 0,49%)
Δ Dichte	0,1039	(\pm 3,6%)	0,0568	(\pm 6,7%)		
g U/l	70,52	(\pm 3,5%)	45,57	(\pm 1,8%)		

Tab. 3: Standardabweichung der Meßwerte während der Dauer-
versuche

IV Fehlerbetrachtung und Diskussion

Beim Erstellen einer Geraden aus den Werten der Eichkurven vom 7.8.75 und 15.8.75 und den Werten der anschließenden Dauermessung ergab sich ein mittlerer Fehler nach der Methode der Summe der kleinsten Fehlerquadrate von $\pm 3,5 \%$.

Veränderungen der TBP-Konzentration und somit der Dichte bleibt ohne Einfluß, da sie durch die Differenzmessung kompensiert werden.

Die Säure kann maximal 2 g U/l vortäuschen. Da sie aber bei der Reextraktion des Uran betriebsmäßig nur wenig schwankt ($< 0,05 \text{ M HNO}_3$), ist der direkte Fehler auch wesentlich kleiner ($\sim 0,5 \text{ g U/l}$).

Somit beläuft sich die Standardabweichung auf etwa 4 %.

Da die Differenz-Dichtemessung keine Absolutmessung darstellen soll, sondern eine Tendenzmessung, wird sie der Problemstellung hinreichend gerecht.

Die Einsatzmöglichkeiten dieses In-line-Gerätes liegen bei Urankonzentrationen von etwa 10 - 100 g/l org. Lösung bei Vorwahl eines Dichtebereiches von 0,75 - 1,0 g/cm³.

Konzentrationsbestimmungen unter 10 g/l sind nur schwer durchführbar und dann sehr ungenau. Dafür sind andere Analysenmethoden geeigneter.

Durch Auslegung des Meßfühlers für größere oder andere Dichtebereiche und entsprechender Eichung des Umformers kann das Gerät auch für andere Meßprobleme eingesetzt werden, z.B. Schwermetallionenbestimmung in wäßrigen Lösungen.

Das Kontrollieren der Eichkurven kann etwa monatlich erfolgen, wie es auch sinnvoll ist, bei Dauerbetrieb die Umformer der Dichtemeßgeräte im gleichen Zeitabstand zu kontrollieren und eventuell nachzueichen. Diese Umformer wandeln die gemessene Zahl der Schwingungen innerhalb der vorgegebenen Meßzeit in das Ausgangssignal (mA) um. Das kann an Hand der Bedienungsanleitung ohne großen Aufwand leicht durchgeführt werden (z.B. in der Meßwarte).

Bei Einsatz der Dichtemesser im Routinebetrieb ist es ratsam, ein Gerät als Ersatz anzuschaffen, da bei einem etwaigen Ausfall eines Gerätes mit sehr langen Reparaturzeiten (3 - 9 Monate) zu rechnen ist.

V Literaturverzeichnis

- /1/ G. Baumgärtel, K. Bier, E. Kuhn, H.R. Mache, S. Radek
TAMARA - Eine Uranextraktionsanlage zur Demonstration
der rechnergeführten Prozeßüberwachung bei der Wieder-
aufarbeitung
Teil 1: Beschreibung der Anlage und Versuchsergebnisse
KFK-2041, November 1975

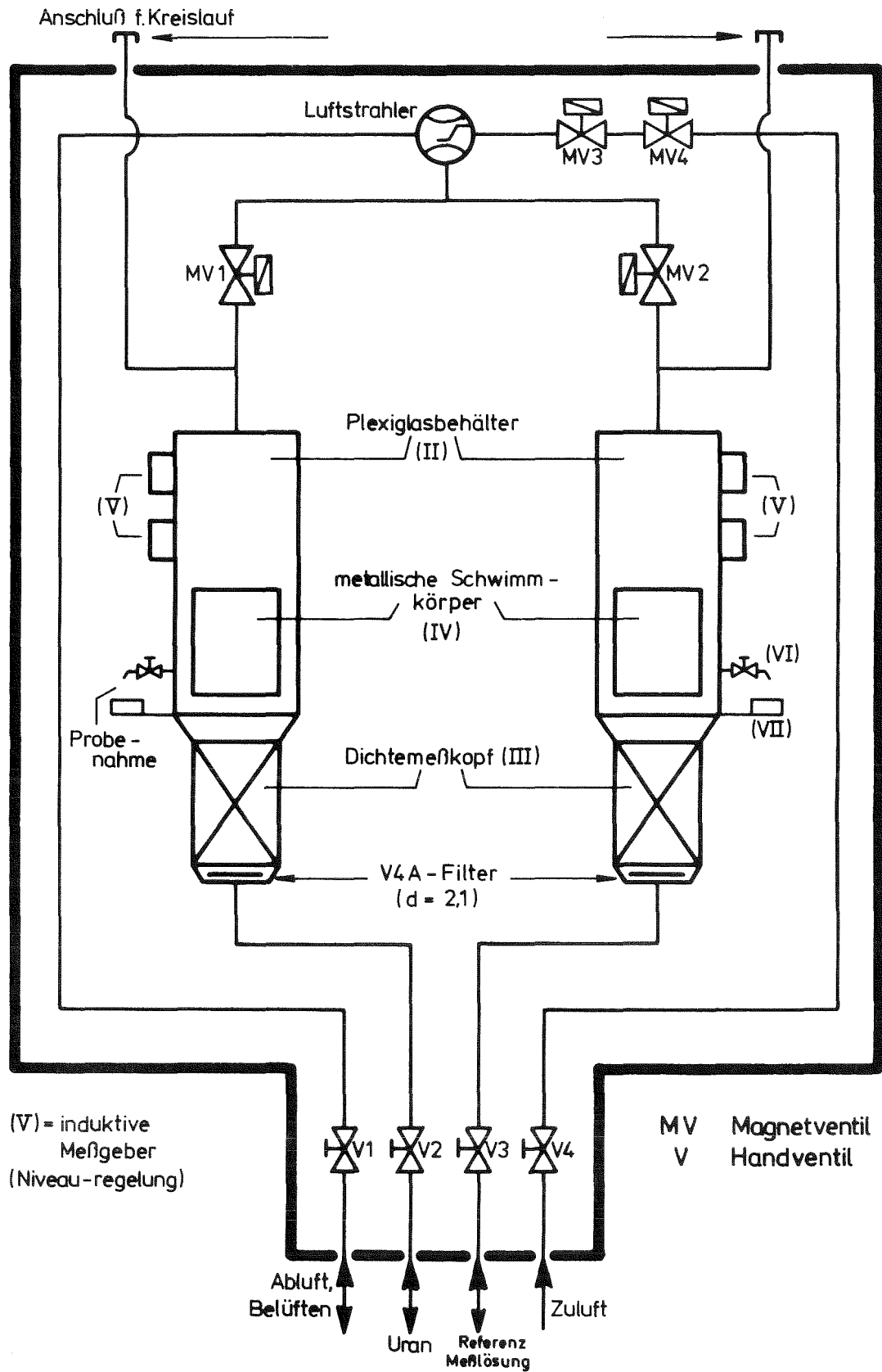


Abb. 1 Anordnung einer "Doppelten Dichtemeßstelle" in einer Jn-Line-Box

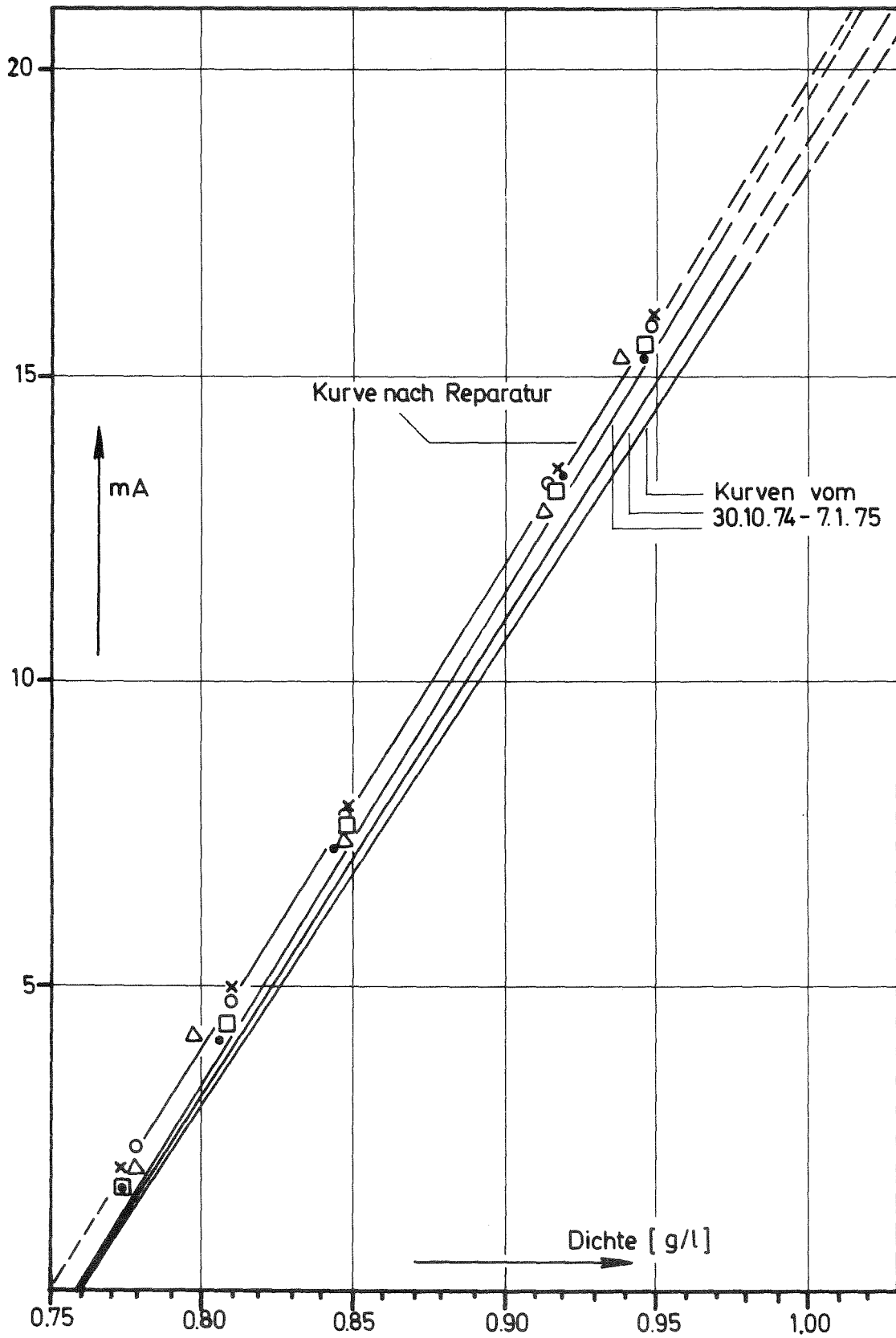


Abb.2 Eichkurven Meßkopf (Referenz)

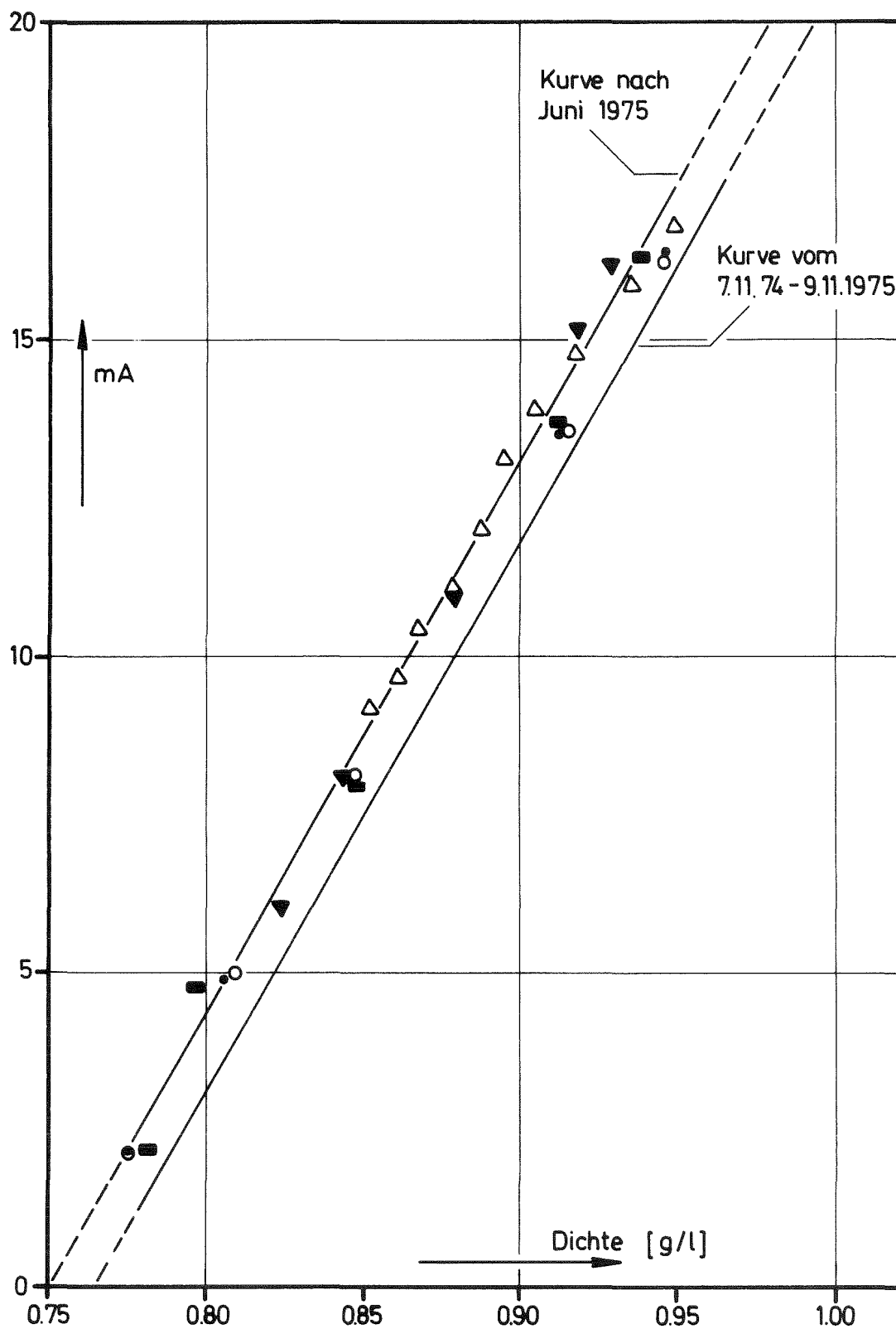


Abb. 3 Eichkurven Meßkopf/3 (Probe)

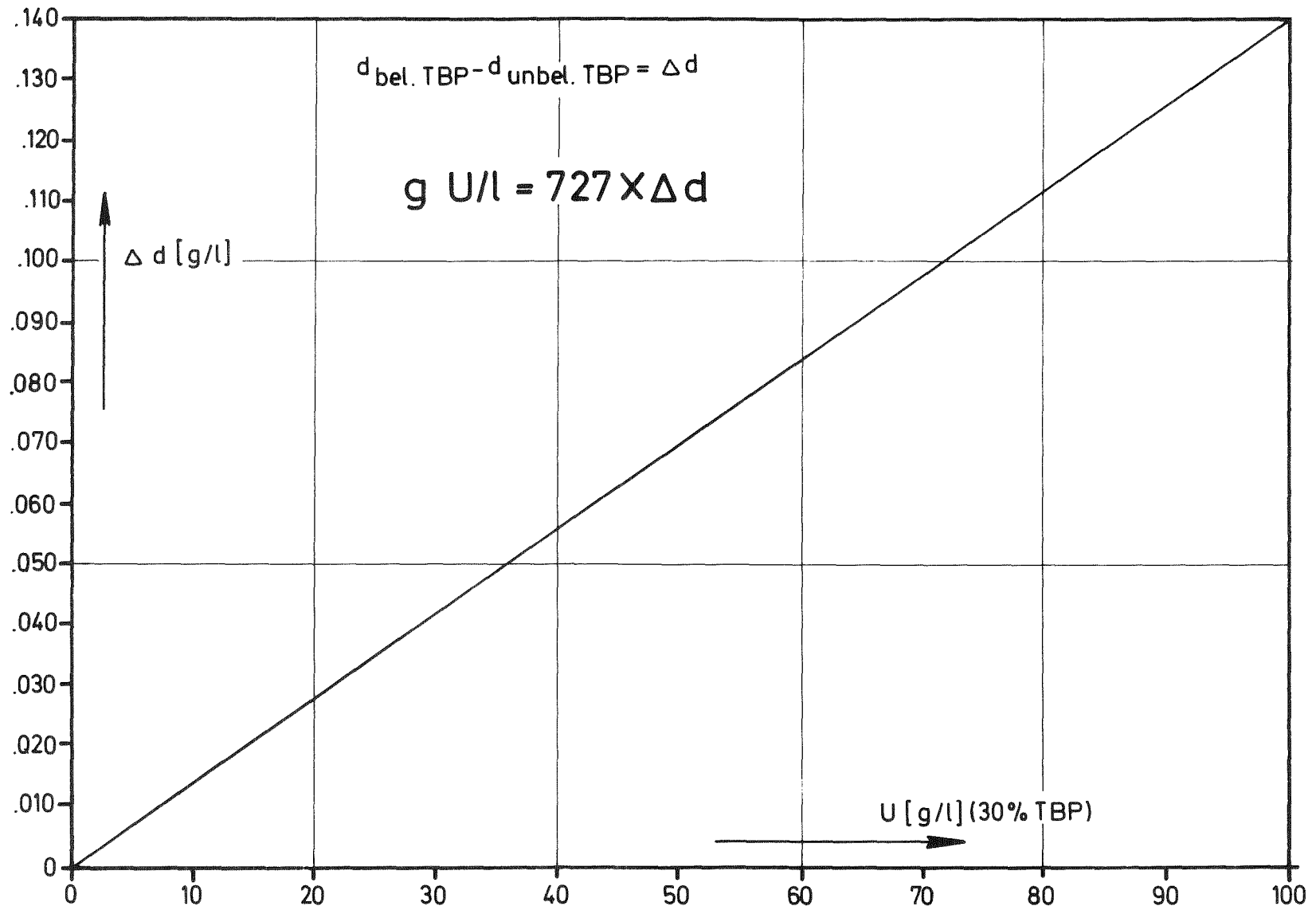


Abb.4 Abhängigkeit der Differenzdichte Δd von der Uran-Konzentration in 30% TBP-Dodekan

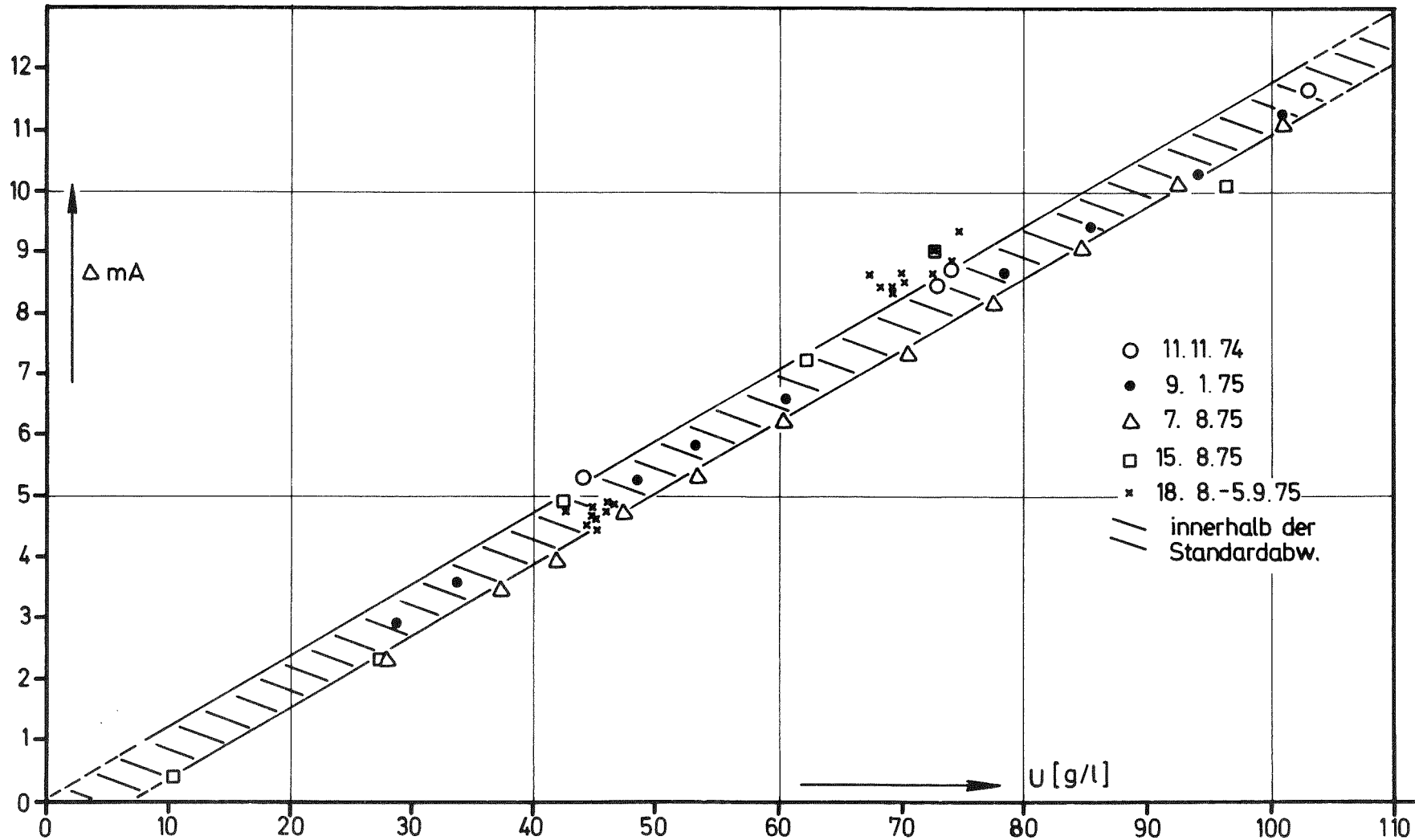


Abb.5 Differenz des Ausgangssignals als Funktion der Uran-Konzentration

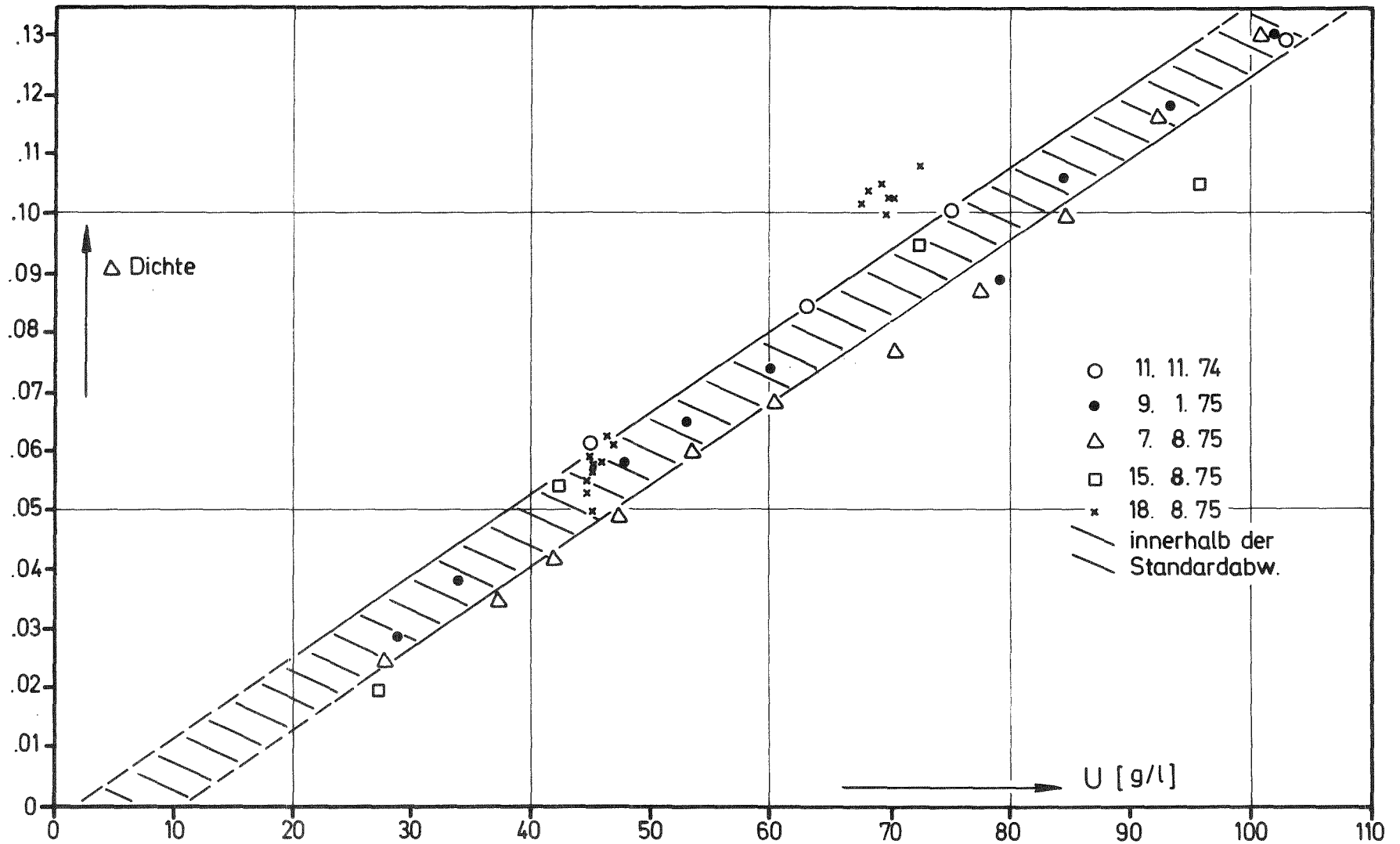


Abb.6 Differenzdichte als Funktion der Uran Konzentration