

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

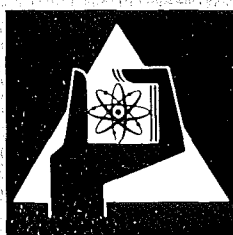
Dezember 1974

KFK 2082

Institut für Heiße Chemie

Elektrolytische Verfahren im Purex-Prozeß

H. Schmieder, F. Baumgärtner, H. Goldacker, H. Hausberger



**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

Institut für Heiße Chemie

KFK 2082

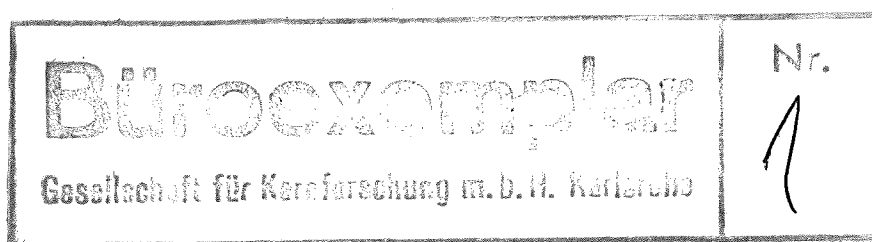
PWA 3

"ELEKTROLYTISCHE VERFAHREN IM PUREX-PROZESS"

H. Schmieder, F. Baumgärtner, H. Goldacker, H. Hausberger

Herrn Dr. Schnurr

zum 70. Geburtstag gewidmet



Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

Zusammenfassung

Nach Untersuchungen über den elektrolytischen Stoffumsatz an verschiedenen Elektrodenmaterialien und Korrosionsuntersuchungen wurde ein 16-stufiger elektrolytischer Mischabsetzer aus Titan, der ohne Diaphragma arbeitet, gebaut. In über 1000 Betriebsstunden wurde die Pu-U-Trennung (1B-Batterie) und die elektrolytisch reduzierende Pu-Rückextraktion (2B-Batterie) erfolgreich getestet. Stoffumsatzexperimente mit Uran ergaben, daß bei der Maßstabsvergrößerung der Apparate keine grundsätzlichen Schwierigkeiten zu erwarten sind.

Experimente mit einer elektrolytischen Pulskolonnen zeigten, daß vergleichbar gute Stoffumsätze wie im Mischabsetzer erreicht werden können.

Aufgrund von Laborexperimenten zur anodischen Oxidation des Plutoniums zwischen den Zyklen des Purex-Prozesses wurden Durchflußzellen gebaut und erfolgreich getestet.

Abstract

Electrolytic Methods in the Purex-Process

A 16-stage electrolytic mixer-settler, operating without diaphragma, was constructed on the basis of investigations on corrosion rates and electrolytic mass transfer at different electrode materials. The mixer-settler casing was made of titanium. The Pu-U-separation (1B-Battery) and the Pu back-extraction by electrolytic reduction (2B-Battery) were successfully tested during more than 1000 hours of operation. The mass transfer coefficients obtained for uranium proved that no fundamental difficulties should arise from the scale-up of the apparatus.

Experiments with an electrolytic pulse-column showed favourable mass transfer coefficients, which are comparable to those of the tested mixer-settler.

Flowcells were constructed and successfully tested on the basis of laboratory experiments concerning the anodic oxidation of plutonium between the cycles of the Purex-process.

I N H A L T

- 1.0 Einführung

- 2.0 Grundlagen
- 2.1 Chemie und Elektrochemie der wichtigsten Reaktionen
- 2.11 Primärreaktionen an den Elektroden
- 2.111 Uran
- 2.112 Plutonium
- 2.113 Neptunium
- 2.114 Salpetersäure
- 2.115 Hydrazin
- 2.12 Wichtige Sekundärreaktionen
- 2.2 Konsequenzen für das Fließschema bei Verwendung von
 elektrolytischen Extraktionsapparaten
- 2.21 Elektrolytische Pu-U-Trennung
- 2.22 Plutonium Reinigungszyklen
- 2.3 Stofftransport bei der Elektrolyse (s. Anhang)

- 3.0 Elektrolytische Mehrstufenextraktionsapparate
- 3.1 Ergebnisse der Korrosionsversuche
- 3.2 Konstruktionsprinzipien
- 3.21 Mischabsetzer
- 3.211 Mischabsetzer im MILLI-Maßstab
- 3.212 Mischabsetzer im WAK-Maßstab
- 3.22 Elektrolytische Pulskolonnen

- 4.0 Elektrolytischer Stoffumsatz in Modellextraktoren
- 4.1 Experimente in der Monozelle vom Typ MILLI
- 4.2 Experimente in der Monozelle vom Typ WAK
- 4.3 Experimente an Pulskolonnen-Abschnitten
- 4.4 Kinetik des elektrolytischen Stoffumsatzes

- 4.5 Die kathodische Stromdichteverteilung unter Mischabsetzer-Geometrie
- 4.6 Der Einfluß von Spalt- und Korrosionsprodukten auf den elektrolytischen Stoffumsatz
- 5.0 Halbtechnische Gegenstromextraktionsexperimente im elektrolytischen Mischabsetzer (MILLI-EMMA)
- 5.1 Der Versuchsstand
- 5.11 Die Extraktionseffektivität des Mischabsetzers
- 5.2 Elektrolytische Pu-U-Trennung
- 5.21 Verhalten des Neptunium bei der Pu-U-Trennung
- 5.3 Elektrolytische Plutonium-Rückextraktion (2B-Batterie)
- 6.0 Elektrolytische Oxidation im Purex-Prozeß
- 6.1 Grundsätzliche Überlegungen
- 6.2 Ergebnisse der Laborexperimente
- 6.3 Konstruktionsprinzipien der elektrolytischen Oxidationszelle
- 7.0 Schlußfolgerungen
- 8.0 Anhang
- 9.0 Literaturverzeichnis

1.0 Einführung

Die Plutonium-Abtrennung beim Purex-Prozeß ist durch wiederholten Wechsel der Oxidationsstufe gekennzeichnet. Die Trennung des Plutoniums vom Uran wird durch Reduktion des Pu(IV) zum Pu(III) erreicht. Für die weiteren Reinigungsschritte muß aber das Plutonium wieder in der extrahierbaren vierwertigen Form vorliegen.

Bei der Rückextraktion des Plutoniums mit verdünnter Salpetersäure können Schwierigkeiten auftreten, weil Komplexbildner die durch Radiolyse des Extraktionsmittels entstehen, Plutonium(IV) in der organischen Phase zurückhalten. Durch eine reduzierende Rückwäsche können diese Plutoniumverluste gesenkt werden. Auch im zweiten Uran-Zyklus wird unter reduzierenden Bedingungen gearbeitet, um das Restplutonium bis auf die durch die Spezifikation festgelegte Konzentration (etwa $1,5 \cdot 10^4$ Z/min/gU, $\sim 10^{-7}$ g Pu/gU) abzutrennen.

Ganz ähnlich wird die Abtrennung des Neptuniums durch wiederholten Oxidationsstufenwechsel erreicht.

Das traditionelle Reduktionsmittel beim Purex-Prozeß ist Eisen(II)-sulfamat. Die damit verbundenen Nachteile, nämlich die Einführung größerer Mengen prozeßfremder und korrosiver Ionen^[1] sind offensichtlich und führten auch zu zahlreichen Bemühungen, andere Reduktionsmittel einzuführen^[2-9]. Die einzige bisher technisch realisierte Alternative ist die Anwendung von Uran(IV) als Reduktionsmittel^[2,3,4]. Bei plutoniumreichen Brennstoffen muß dabei aber eine erhebliche Vergrößerung des Prozeßvolumens in Kauf genommen werden, weil die 5-10-fach stöchiometrisch notwendige Menge an Uran(IV) zur Reduktion des Plutoniums benötigt wird.

Andere Verfahrensentwicklungen, wie die an Platin katalysierte Reduktion durch Wasserstoff^[5], die Verwendung von Eisen(II)-nitrat^[6], die Trennung durch Komplexbildung^[7], die platin-katalysierte Reduktion mit Hydrazin^[8] und die Reduktion durch Hydroxylammoniumnitrat^[9] sind bisher über den Labormaßstab nicht hinausgekommen. Die beiden letztgenannten Verfahren erzeugen erhebliche Abgasmengen, außerdem wird an radiolytische Zersetzungsprodukte gebundenes Plutonium durch beide Reduktionsmittel nur unbefriedigend rückextrahiert. Weiterhin sind sicherheitstechnische Probleme bei der Herstellung und Lagerung von großen Mengen Hydroxylammoniumnitrat zu erwarten. Für eine vorgesehene Anlage von 1500 t Jahresdurchsatz ist für die Pu/U-Trennung und für den zweiten Pu-Zyklus ein Tagesverbrauch von mehr als 200 kg Hydroxylammoniumsulfat zu erwarten. Allein die Materialkosten dafür liegen sehr viel höher als die Strom- und Hydrazinkosten bei dem elektrolytischen Verfahren (s. Anhang IV).

Für die Oxidation des Plutonium(III) zum Plutonium(IV) wird Nitrit oder besser NO_2 bzw. N_2O_4 verwendet. Dabei werden ebenfalls große Überschüsse benötigt, so daß auch hier Interesse an einem chemikalienfreien Prozeß besteht.

Die elektrolytische diskontinuierliche Herstellung von Uran(IV)-Nitrat in verschiedenen Apparatetypen und an verschiedenem Kathodenmaterial zum Zweck der Verwendung als Reduktionsmittel bei der Pu-U-Trennung ist aus der Literatur gut bekannt^[10,11,12]. M.B. Finlayson und J.A.S. Mowat^[13] erzielten in einer Serie von Durchflußzellen mit Tantal-Kathoden eine 99,8%ige Reduktion des Urans.

Die Pu-U-Trennung mittels elektrolytischer Reduktion im Extraktionsapparat selbst wurde erstmals in der Gesellschaft für Kernforschung durchgeführt^[14].

Über Versuche zur kontinuierlichen Reoxidation des Plutoniums im Purex-Prozeß durch anodische Oxidation wurde in der Literatur bisher nicht berichtet.

Die Hauptvorteile der elektrolytischen Verfahren sind:

1. Minimales Prozeß- und Abfallvolumen
2. Erleichterte Prozeßsteuerung und damit erhöhte Betriebssicherheit
3. Erhaltung der Uran-Isotopenzusammensetzung
4. Senkung der Betriebskosten

Für die Pu-U-Trennung und die Plutonium-Rückextraktion hat sich als zweckmäßigste Lösung die Elektrolyse im Extraktionsapparat selbst erwiesen. Der Extraktionsapparat übernimmt eine Doppelfunktion: elektrolytische Reduktion und extraktive Trennung. Nach unseren Ergebnissen^{/14a, 21, 22, 23, 23a, 23b/} ist das für Mischabsetzer durch Verwendung der Absetzkammer als Elektrolyse-raum und für Extraktionskolonnen mit kontinuierlicher wässriger Phase durch Einbau von elektrolytischen Böden prinzipiell möglich. Bei der Verwendung von Schnellextraktoren empfiehlt sich der Einbau von Elektrolysezellen zwischen den Zentrifugalextraktorstufen (siehe auch^{/15/}).

Für die technische Realisierung der Reoxidation des Plutoniums durch anodische Oxidation sind prinzipiell vom elektrochemischen Standpunkt keine Schwierigkeiten zu erwarten.

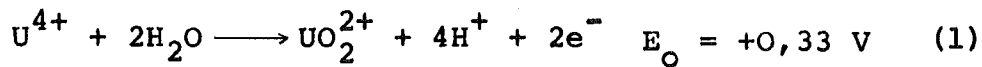
2.0 Grundlagen

2.1 Chemie und Elektrochemie der wichtigsten Reaktionen

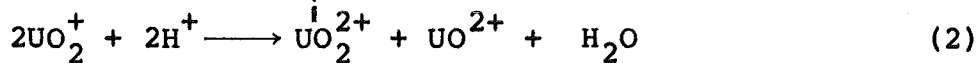
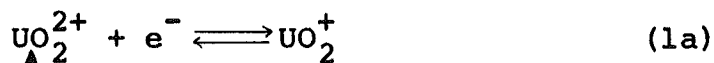
2.11 Primärreaktionen an den Elektroden

2.111 Uran

Die Bruttoreaktion für die Reduktion des UO_2^{2+} lautet:

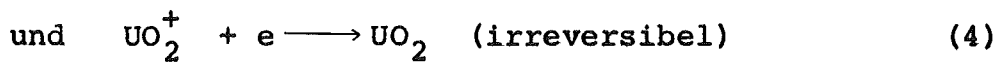
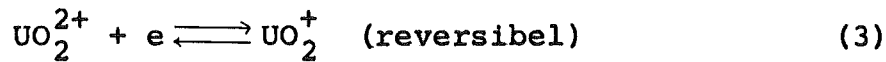


Für höhere Säurekonzentrationen wurde von Kolthoff und Harris^[16] folgender Mechanismus aufgrund polarographischer Experimente postuliert:



Auf den Disproportionierungsschritt, der als irreversibel angenommen wird^[27], wurde wegen der Erhöhung des Diffusionsstromes mit Erhöhung der Perchlorsäurekonzentration geschlossen. Zum gleichen Ergebnis kommt Schwind^[17] in einem $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{H}_5^+$ -Elektrolyten.

Demgegenüber formuliert Heal^[18] aus dem Stromspannungsverlauf bei Oxidationsversuchen von U(IV) in H_2SO_4 und HCl an Pt eine reversible Elektrodenreaktion und eine irreversible UO_2^+ -Reduktion:

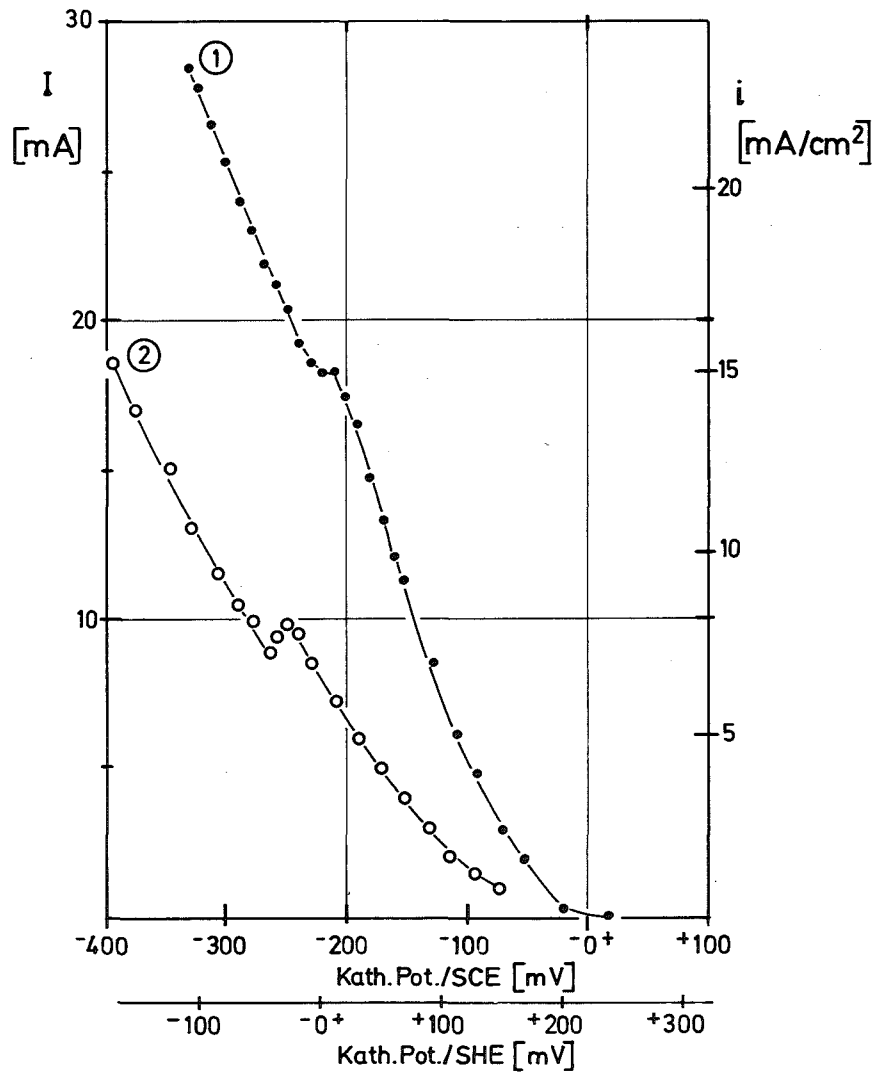


Die Tatsache jedenfalls, daß bei Anwesenheit von Hydrazin auch in einem gemeinsamen Kathoden-Anodenraum keine Abnahme von U(IV) sondern nur seine kathodische Bildung beobachtet wird, solange das Potential unter der Sauerstoffentwicklung liegt, läßt auf eine hohe Überspannung der U(IV)-Oxidation schließen.

Die Abb. 1 veranschaulicht die kathodische Überspannung an verschiedenen Kathodenmaterialien bei Verwendung eines 0,1 M UO_2^{2+} - 1 M HNO_3 - 0,1 M N_2H_5^+ - Elektrolyten. Der eigenartige Verlauf bei Verwendung von Edelstahl als Kathode ist wahrscheinlich auf die Korrosion des Edelstahls zurückzuführen.

Abb. 1 a vermittelt ein Bild über den Stromdichte-Potential-Verlauf im U- HNO_3 - N_2H_5^+ - Elektrolyten. Es wurde an Pt als Kathode und der in Abb. 1 beschriebenen Zelle im ruhenden Elektrolyten gearbeitet. Werden die Haltepunkte in den Kurven (ca. -200 bis -250 mV bezogen auf SCE) als Grenzstromdichten angenommen, so würde sich für die 1 M/l Uran enthaltende Lösung ca. 15 mA/cm² und für die 0,5 molare Uran-Lösung ungefähr die Hälfte an Grenzstromdichte ergeben. Die Strom-Potential-Kurven sind in dem Mischelektrolyten nur schwer reproduzierbar und erfordern lange Einstellzeiten.

Die Gasbildung an den Elektroden wurde in speziellen Experimenten untersucht. Die Versuchsergebnisse sind in Abb. 2 dargestellt. Dabei wurde in einem ruhenden Elektrolyten (0,1 M U - 1,5 M HNO_3 - 0,1 M N_2H_5^+) an Ti-Kathoden (6 cm²) gearbeitet^[19]. Die Abb. 2, Kurve 1, zeigt die Gasentwicklungsrate in Abhängigkeit vom



Elektrolyt: ●—● 1.0 M/l U-1 M/l HNO₃-0.2 M/l N₂H₅⁺
 ○—○ 0.5 M/l U-1 M/l HNO₃-0.2 M/l N₂H₅⁺

Abb.1a Strom-Potential-Kurven an Platin

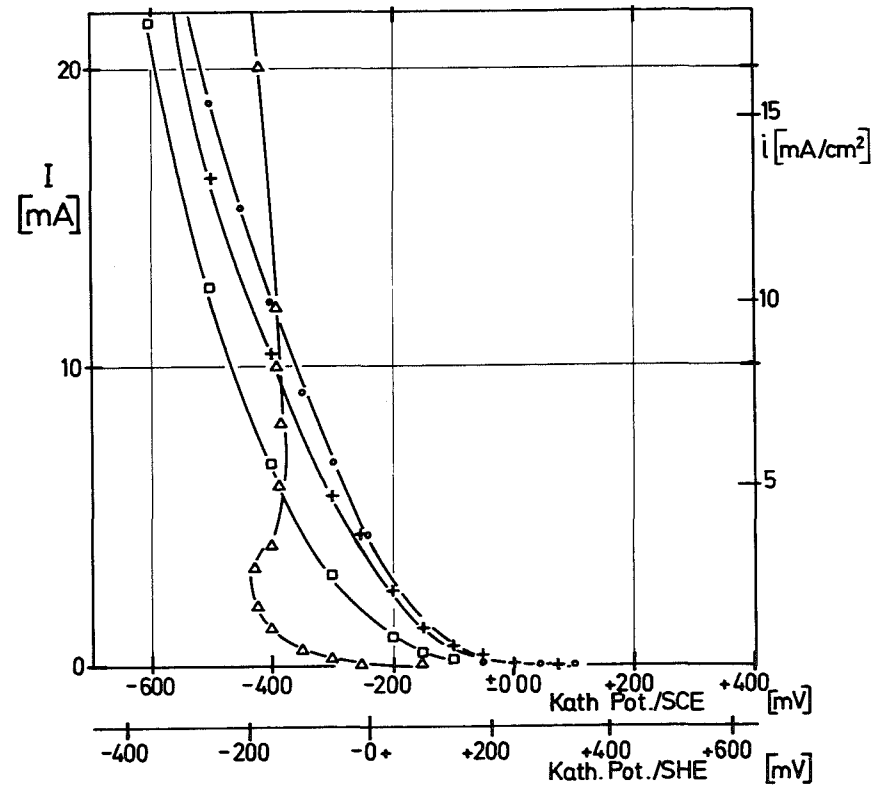


Abb.1 Strom-Potential-Kurven an verschiedenem Kathodenmaterial, 25 °C, langsam gerührt.

●—● Au, 1,22 cm²
 +—+ Pt, 1,22 cm²
 □—□ Ti, 1,22 cm²
 △—△ Edelstahl, 1,22 cm²

Elektrolyt:
 0,1 M/l U-1 M/l HNO₃-0.1 M/l N₂H₅⁺
 Vol.: 50 ml

Abstand der Haber-Luggin-Kapillare mit SCE -
 Bezugselektrode von der Kathode ~ 3 mm

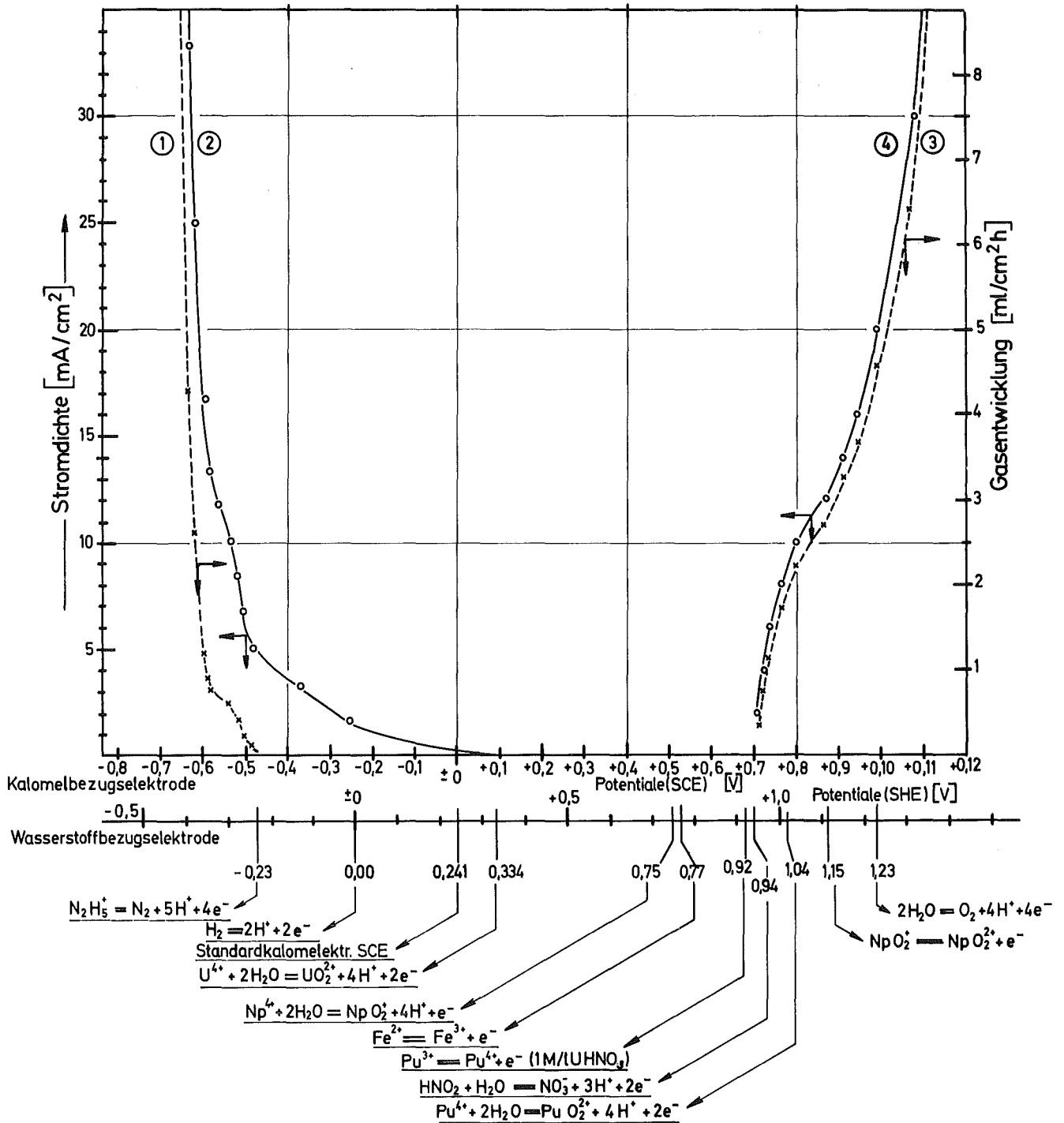


Abb.:2 Elektrodengasentwicklung in Abhängigkeit vom Potential.
 Elektrolyt (ruhend): 0,1M/l U-1,5 M/l HNO₃-0,1 M/l N₂H₅⁺

- ① Kathodengasentwicklung [ml/cm²h]; ② entsprechende Kathodenpotential-Stromdichte-Abhängigkeit
 ③ Anodengasentwicklung [ml/cm²h] an Platin (5cm²) ④ entsprechende Anodenpotential-Stromdichte-Abhängigkeit

Kathodenpotential. Der zugehörige Stromspannungsverlauf wird durch die Kurve 2 wiedergegeben. Unter den Bedingungen des Experimentes setzte deutliche Gasentwicklung oberhalb -250 mV (SHE) bzw. bei Stromdichten von $\sim 5 \text{ mA/cm}^2$ ein. Die Kathodengaszusammensetzung war über den untersuchten Stromdichtebereich von $5 - 33 \text{ mA/cm}^2$ konstant: $\text{H}_2 \sim 51\%$, $\text{N}_2 \sim 47\%$, $\text{NO} < 1\%$. Die Stromausbeuten für die H_2 -Entwicklung betragen im Bereich von ~ 5 bis 33 mA/cm^2 ca. 3 bis 16% oder anders ausgedrückt: pro Ah werden aus $0,1 \text{ M U} - 1,5 \text{ M HNO}_3 - 0,1 \text{ M N}_2\text{H}_5^+$ 0,013 bis 0,067 l H_2 entwickelt.

2.112 Plutonium

Die Reduktion von Pu^{4+} zu Pu^{3+} verläuft nach der Formulierung



Von Cohen^[20] wurde in HClO_4 -Lösungen eine einstufige Stromspannungskurve gemessen.

In salpetersauren Lösungen, in denen Pu(IV) in Abhängigkeit von der Salpetersäurekonzentration in verschiedenen Nitratkomplexspecies vorliegt, erhielten wir ebenfalls typische diffusionsbestimmte Stromdichte-Potential-Kurven. Allerdings waren auch hier nur mäßige Reproduzierbarkeiten in den HNO_3 - N_2H_5^+ -Elektrolyten zu erzielen. Die Abb. 3 veranschaulicht die Unterschiede in der Überspannung und in der Grenzstromdichte zwischen Platin und Titan als Kathoden-Material in einem $0,05 \text{ M Pu}^{4+} - 0,1 \text{ M UO}_2^{2+} - 1 \text{ M HNO}_3$ - Elektrolyten.

Für die Reduktion des Pu O_2^{2+} erhielt Cohen^[20] in HClO_4 einen ähnlichen Strom-Spannungsverlauf wie bei der Reduktion von UO_2^{2+} .

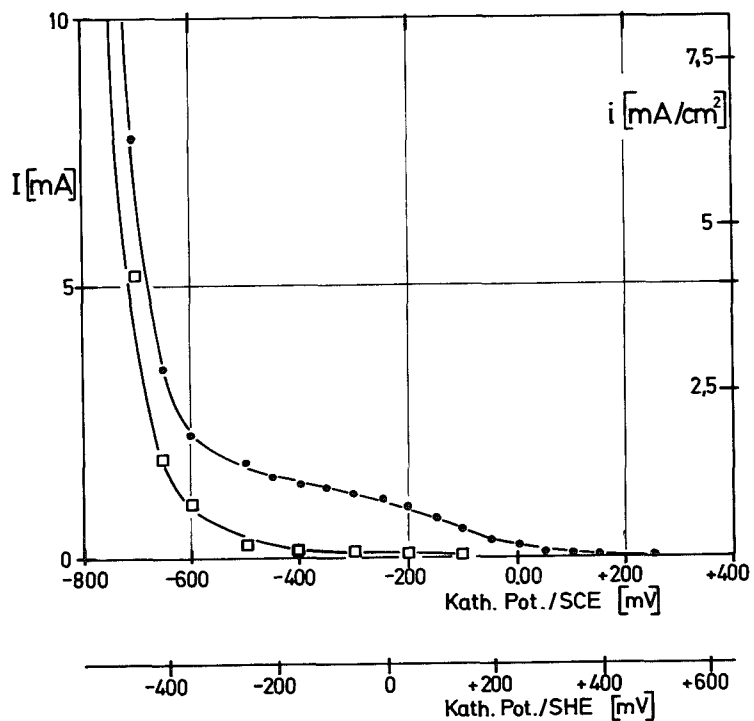


Abb.4 Strom-Potential-Kurven an Titan, 25°C, langsam gerührt.

Elektrolyt : ●—● 3,2 mg/ml Np(VI)-1,5 M/l HNO₃ a.)
 □—□ 3,2 mg/ml Np(V)-1,5 M/l HNO₃ b.)

Versuchsbedingungen vgl. Abb.1

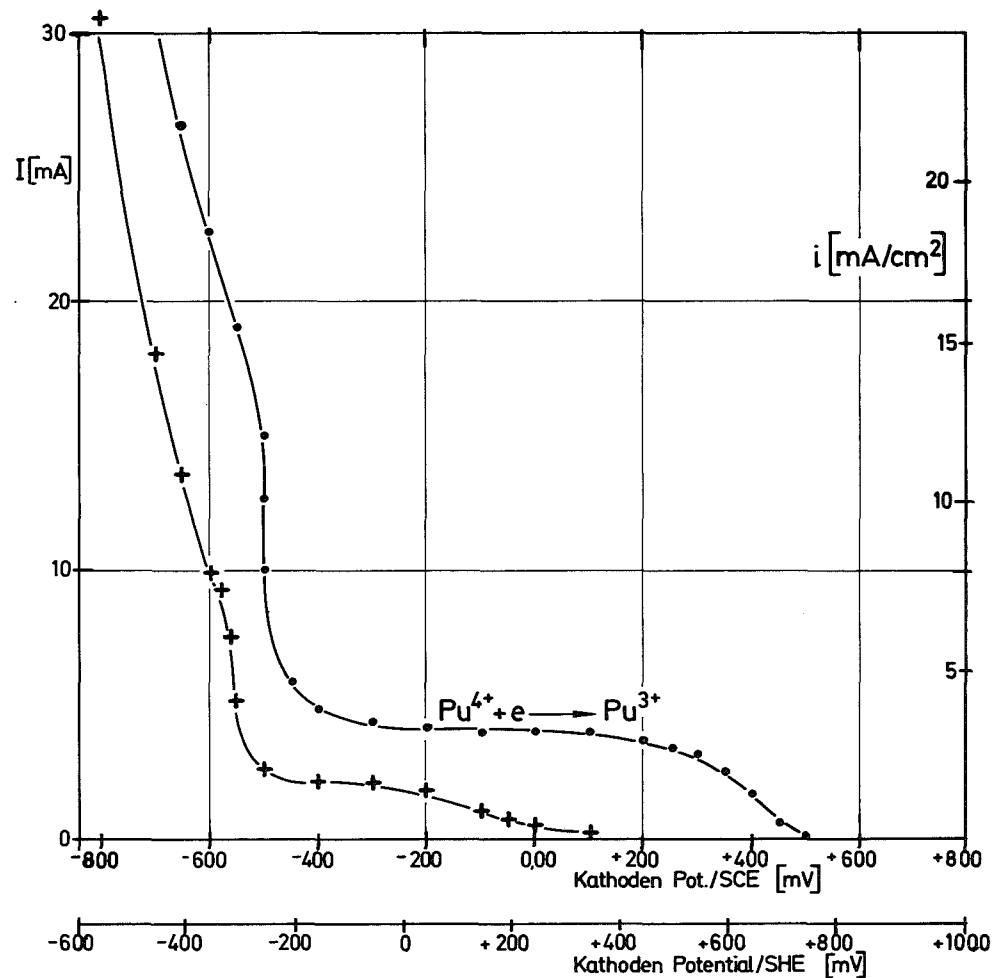


Abb.:3 Strom-Potentialkurven an verschiedenem Kathodenmaterial, 25°C, langsam gerührt

Elektrolyt : 0.1 M/l UO₂²⁺-0.05 M/l Pu⁴⁺-1 M/l HNO₃
 Versuchsbedingungen vgl. Abb.1

●—● Platin
 +—+ Titan

Er konnte nachweisen, daß hohe Überspannungen bei dem Reduktionsschritt $\text{PuO}_2^+ / \text{Pu}^{4+}$ auftreten. Deshalb war es auch nicht möglich, selektiv Pu(IV) durch Reduktion aus PuO_2^+ oder PuO_2^{2+} herzustellen, weil stets Pu(III) mitgebildet wird.

Es kann auch nicht PuO_2^{2+} aus Pu(III) oder Pu(IV) durch anodische Oxidation ohne gleichzeitige Sauerstoffentwicklung hergestellt werden, während Pu(III) anodisch quantitativ zu Pu(IV) oxidiert wird.

2.113 Neptunium

Im Gegensatz zum Uran und Plutonium, bei denen die Oxidationsstufe V in salpetersauren Lösungen praktisch nicht existiert, ist Neptunium(V) über den Konzentrationsbereich von ca. 0,5 - 3 M HNO_3 die stabilste Oxidationsstufe. Aus dieser Tatsache heraus erklären sich auch die Schwierigkeiten bei der Abtrennung des Neptuniums im Purex-Prozeß. Die Redoxpotentiale der hier interessierenden Oxidationsstufen geben die folgenden Gleichungen:

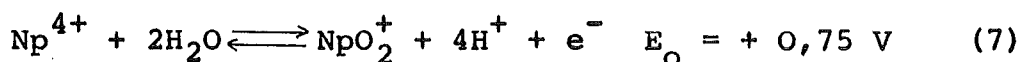


Abb. 4 zeigt Strom-Potential-Kurven an Ti in 1,5 M HNO_3 . Dabei wurde für die Kurve a) Np(VI) und für die Kurve b) Np(V) im Elektrolyt vorgelegt. Hinzuweisen ist auf das deutlich höher liegende und ausgeprägte Stromplateau in der Kurve, bei der von Np(VI) ausgegangen wurde.

In Durchflußexperimenten mit einer Titan-Elektrolysezelle vom Typ MILLI (s. Abschnitt 3.0) wurden brauchbare Stoffumsätze bei der Reduktion von Np(V) zu Np(IV) erzielt. Abb. 5 zeigt die Stromausbeute in Abhängigkeit vom Np(V)-Restgehalt. Die Stromausbeuten zeigen Werte von der gleichen Größenordnung wie sie bei der Reduktion von Uran(VI) mit der MILLI-Zelle erzielt werden.

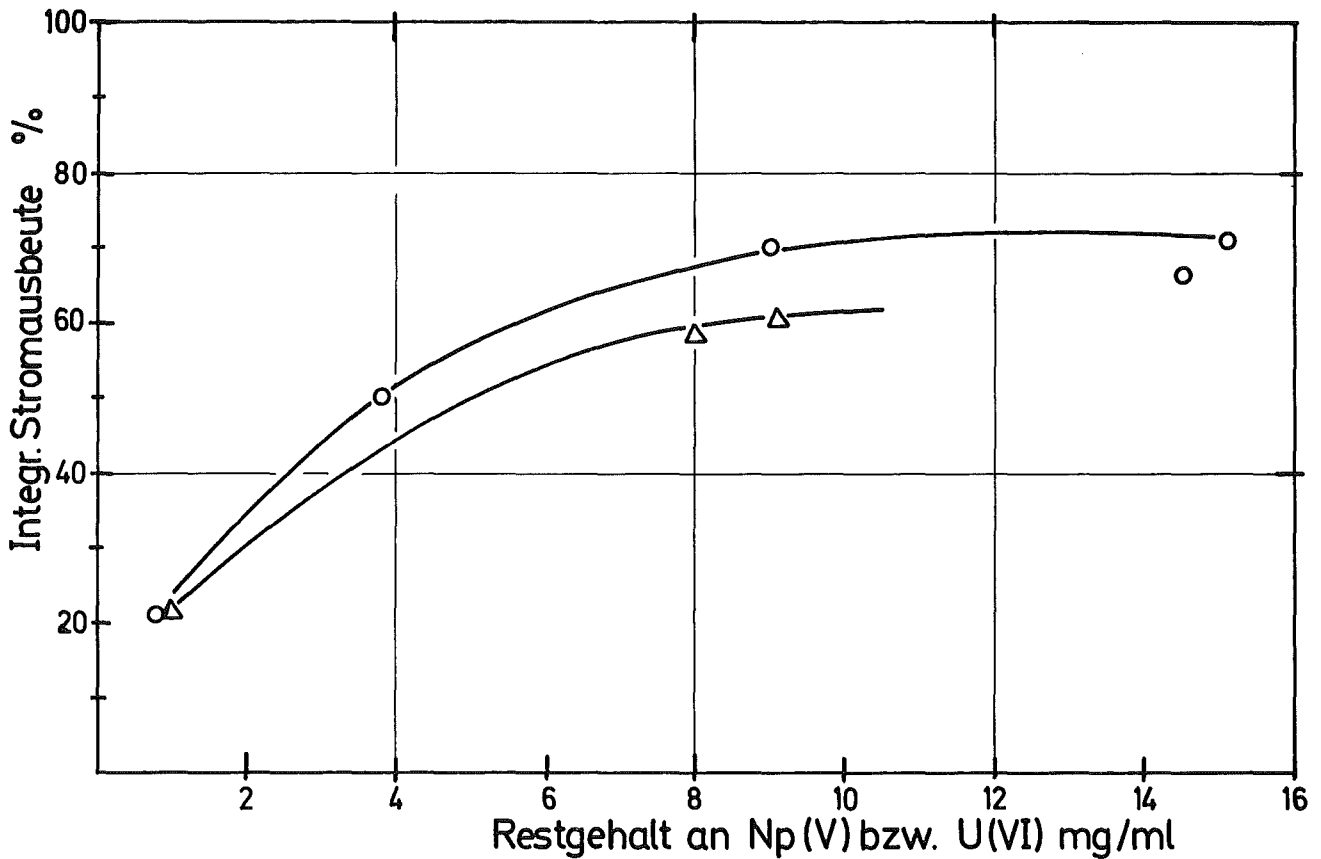


Abb. 5 Elektrolytische Np(V) Reduktion im Kreislauf
Stromausbeute in Abhängigkeit vom Restgehalt an Np(V)

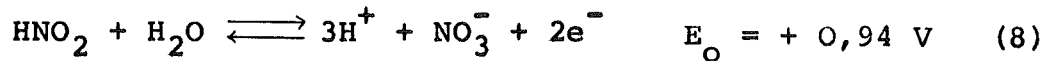
Zelle: Monozelle aus Ti, Typ MILLI, ohne Einbauten
Kathode: Zellgehäuse, ca. 56 cm² wirksame Fläche
Anode: Pt; Kathodenstromdichte: ca. 5 mA/cm²

○—○ Einsatzlösung: ~ 20 mg Np(V)/ml - 1.1 M/l HNO₃ - 0.2 M/l N₂H₅⁺
Kreislauf: ~ 0,6 cm/min, 60 ml Vol.

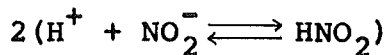
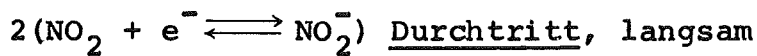
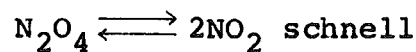
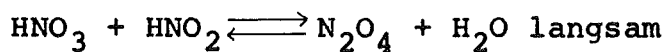
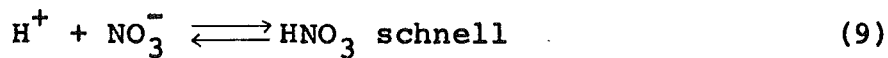
△—△ Reduktion von U(VI), Einsatzlösung: 11,5 mg U(VI)/ml - 1 M/l HNO₃ - 0.2 M/l N₂H₅⁺

2.114 Salpetersäure

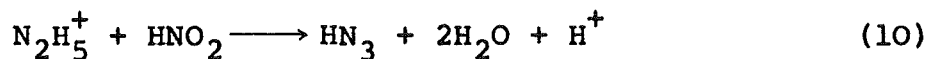
Die Elektrodenbruttoreaktion der $\text{HNO}_3/\text{HNO}_2$ -Redoxelektrode wird durch folgende Formulierung beschrieben:



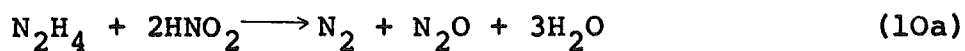
Der Reaktionsmechanismus wurde von Vetter^[28,29] folgendermaßen formuliert:



Nach diesem Reaktionsmechanismus läuft vor dem Durchtritt eine Reaktion ab, die salpetriger Säure bedarf. Im Purex-Prozeß ist andererseits eine Zugabe von Hydrazin zur Stabilisierung von Pu(III) und U(IV) erforderlich. Das Hydrazin verbraucht aber nach folgender Formulierung salpetrige Säure:



oder auch



Dadurch ist damit zu rechnen, daß unter den Prozeßbedingungen die kathodische Reduktion der HNO_3 gehemmt ist.

Die im Abschnitt 2.111 erwähnte Stickstoffentwicklung an der Kathode könnte sich durch obige Reaktionen erklären (s. Abb. 2).

2.115 Hydrazin

Ob Hydrazin an der Elektrodenfläche, ähnlich wie an Platin^[8], zersetzt werden kann, und so direkt für den Stickstoffanteil im Kathodengas verantwortlich ist, ist nicht geklärt worden.

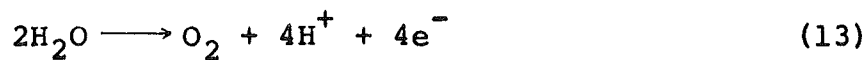


Den hohen Stickstoffanteil von 95 V% neben 4 V% O_2 und <1V% NO im Anodengas (s. Abb. 2, Kurve 3) erklären wir durch direkte anodische Oxidation von Hydrazin.



Die Zusammensetzung des Anodengases blieb dabei über dem untersuchten Stromdichtebereich konstant. Es entstanden pro Ah ca. 0,2 l Anodengas.

Die Sauerstoffentwicklung nach:

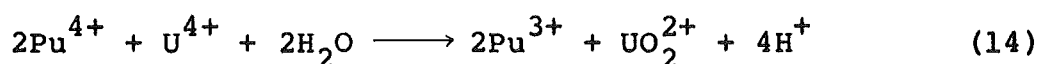


setzt gegenüber der Hydrazinzersetzung im HNO_3 -Elektrolyt erst bei beträchtlich höheren Potentialen ein.

Dieser Sachverhalt - Hydrazinoxidation als Anodenreaktion unterhalb der Sauerstoffentwicklung einerseits und der irreversible Charakter der U(VI) / U(IV) Reaktion andererseits, ist von entscheidender Bedeutung für die Konstruktion der elektrolytischen Extraktionsapparate, weil sich dadurch grundsätzlich die Möglichkeit bietet, auf ein Diaphragma zu verzichten.

2.12 Wichtige Sekundärreaktionen

Bei simultaner Erzeugung von Uran(IV) im elektrolytischen Extraktionsapparat muß als wichtigste Sekundärreaktion die Reduktion von Plutonium(IV) durch Uran(IV) angesehen werden. Die Reaktion wurde von Newton^[30] in Perchlorsäure untersucht und wie folgt formuliert:



Die Geschwindigkeitsgleichung für die Pu^{4+} Reduktion wird vom gleichen Autor wie folgt angegeben:

$$-\frac{d[\text{Pu}^{4+}]}{dt} = K [\text{Pu}^{4+}] [\text{U}^{4+}] / [\text{H}^+]^2 \quad (15)$$

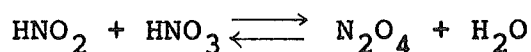
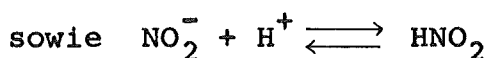
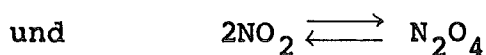
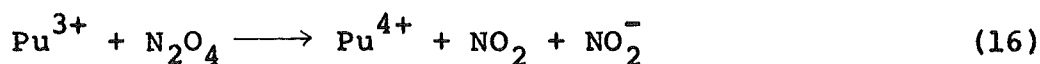
Im Purex-Verfahren erfolgt der Trennschritt in einem Zweiphasengemisch bestehend aus wässriger salpetersaurer Lösung und einem organischen Extraktionsmittel (TBP-n-Alkan). Untersuchungen von Biddle et al.^[31] in wässrigen salpetersauren Lösungen ergaben Geschwindigkeitskonstanten die ausreichend sind für die komplette Reduktion des Plutoniums während der Verweilzeit in Mischabsetzern. Der Hauptteil des Pu(IV) liegt jedoch infolge des Phasenverhältnisses (org./aq. ≈ 10) in der organischen Phase vor. Die Reduktionsraten in 30 Vol.% TBP liegen um den Faktor 100 niedriger als in der wässrigen Phase. Aus Untersuchungen an Mischphasen errechnete Biddle^[31] Halbwertszeiten von 0,02 - 0,2 min für die Reduktion bei Salpetersäurekonzentrationen von 0,04 - 0,14 M/l in der organischen Phase. Zu ähnlichen Aussagen kamen Baseter und Naylor^[32].

So gesehen sollten die in einem Mehrstufenmischabsetzer üblicherweise angebotenen Verweilzeiten ausreichen, um eine komplette Plutoniumabtrennung zu erzielen. In der Praxis werden jedoch weit unter den theoretischen Werten liegende Reduktionsgeschwindigkeiten gefunden. Dieser Umstand ist vermutlich auf komplexbildende Verunreinigungen in technischen Prozeßlösungen und auf Uran(IV)-Verluste durch Reoxidation zurückzuführen.

Uran(IV) und Plutonium(III) werden durch NO_3^- (langsam) und NO_2^- (schnell) oxidiert. Letztere Oxidation wird, wie eingangs schon erwähnt, zumindest in der wässrigen Phase durch Anwesenheit von Hydrazin verhindert.

In der organischen Phase, die erhebliche Mengen Nitrit enthält, ist Hydrazin nicht löslich und wird deshalb als Stabilisierungsmittel für Pu(III) und U(IV) nicht wirksam.

Bei der Oxidation von Plutonium(III) wird nach Duker^[33] mehr Oxidationsmittel produziert als verbraucht wird:



In der organischen Phase ist daher die Oxidation von Plutonium(III) sehr schnell^[31,4,34,35]. Ähnliches gilt für die Oxidation von Uran(IV)^[36], die durch Plutonium in der organischen Phase beschleunigt werden soll^[34].

Versuche, die Reoxidationsproblematik durch extrahierbare Stabilisierungsmittel zu umgehen, führten nicht zum Erfolg^[31]. In diesem Zusammenhang wurde auch Stickstoffwasserstoffsäure, die sich relativ gut mit TBP extrahiert, verwendet.

2.2 Konsequenzen für das Fließschema bei Verwendung von elektrolytischen Extraktionsapparaten

Eine möglichst einfache und kompakte Apparatekonstruktion war das Hauptziel unserer Entwicklung, weil diese beiden Gesichtspunkte in der Kerntechnik von noch größerer Bedeutung sind als in der konventionellen chemischen Technik. Das führte dazu, das Extraktorgehäuse selbst als Kathode zu verwenden und auf ein Diaphragma zu verzichten. Als Folge dieses einfachen Bauprinzips stellt sich eine ungleichmäßige Stromdichte-Verteilung über die kathodische Gehäuseoberfläche ein. Da eine optimale Pu(III)-Ausbeute über die gesamte Kathodenfläche angestrebt wird, ergeben sich dadurch im anodennahen Bereich an der Kathode Potentiale, die eine Bildung von U(IV) und andere Nebenreaktionen (z.B. H₂-Entwicklung) bewirken.

Die Bildung von U(IV) ist vorteilhaft, weil dadurch die Pu-Rückextraktion auch aus komplexbildenden Verunreinigungen (Radiolyseprodukte) ermöglicht wird. Vor allem aber erhöht es als zusätzliches Reduktionsmittel die Pu(III)-Ausbeute.

Abb. 6a und 6b veranschaulichen die Größe dieses Effektes.

Es wurde bei verschiedenen Stromstärken im Durchflußexperiment in einer Mischabsetzerzelle aus Titan, jeweils bis zum Gleichgewicht, reduzierend extrahiert. Dabei wurde die organische Phase beladen mit Pu(IV) (Abb. 6a) bzw. mit Pu(IV) und U(VI) (Abb. 6b) und eine Salpetersäure-Hydrazin-Lösung in die Mischkammer eingespeist. Während bei der nur mit Pu beladenen organischen Phase ein Restgehalt an Pu von ~ 34% verbleibt, erniedrigt sich dieser bei gleichzeitiger Bildung von U(IV) auf ~ 1,9 %.

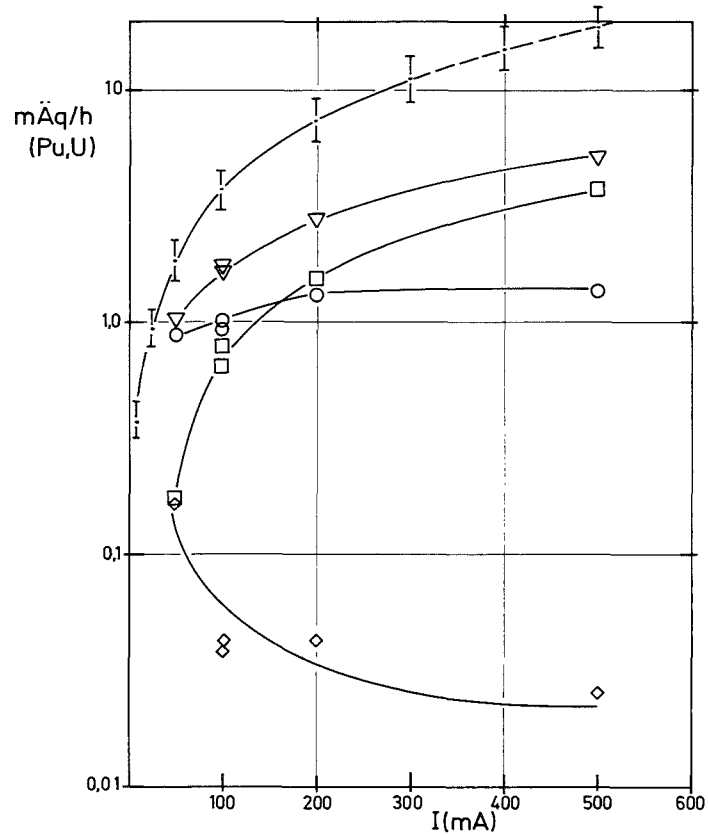


Abb.:6b Elektrolytische Reduktion von Pu-(IV) und U-(VI) im Durchflußexperiment als Funktion der Stromstärke.
Bedingungen wie unter Abb. 7a

$\frac{V_0}{V_a} = 1,09 \pm 0,15$; Pu - Durchsatz : $0,97 \pm 0,15$ mÄq./h
U - Durchsatz : $12,1 \pm 1,2$ mÄq./h
[HNO₃]_{aq.} $0,85 \pm 0,05$ M/l; [N₂H₅⁺] $0,2$ M/l; [U-VI] aq. $13-18$ g/l

- Pu-(III) Bildung
 - U- (IV) Bildung
 - ▽ Pu-(III)+U-(IV) Bildung
 - ◇ (Pu)org.
 - I mÄq./h, theoretisch
- (Pu) org. b. 500 mA ~1,9 %
Stromausbeute ——— ~27%
(bezogen auf Pu+U)

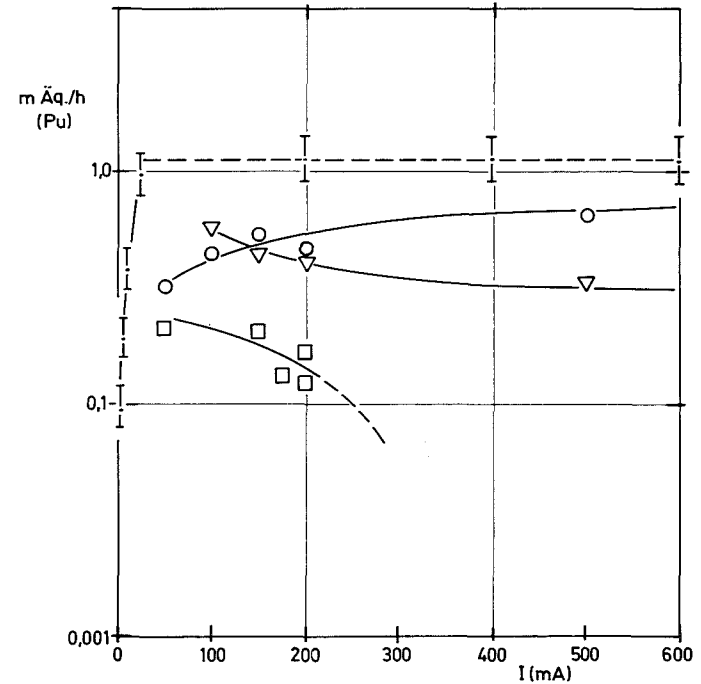


Abb.:6a Elektrolytische Reduktion von Pu-(IV) im Durchflußexperiment als Funktion der Stromstärke

org.Phase : 20 % TBP - Pu; aq.Phase : HNO₃-N₂H₅⁺; $\frac{V_0}{V_a} = 0,99 \pm 0,1$
Zelle : Ti-Monozelle, Typ MILLI,
Pu - Durchsatz : $1,07 \pm 0,1$ mÄq./h; [HNO₃]_a $0,75 \pm 0,05$ M/l; [N₂H₅⁺] $0,2$ M/l

- Pu-(III) Bildung
 - ▽ (Pu)org.
 - (Pu-(IV))aq
 - I mÄq./h, theoretisch
- (Pu) org. b. 500 mA ~ 34 %
Stromausbeute b. 500 mA ~ 3,5%

Aus diesem Sachverhalt folgt, daß für die Auslegung des Fließschemas beim elektrolytischen Trennprozeß weitgehend die gleichen Voraussetzungen gelten wie bei der Trennung mit extern erzeugtem U(IV) als Reduktionsmittel. Damit läßt sich im voraus die Verteilung der Anoden im Extraktor festlegen, d.h., daß ähnlich wie beim konventionellen chemischen Reduktionsprozeß die Anwesenheit von U(IV) in den Mischabsetzer-Kammern des BX-Teiles der Trennbatterie sichergestellt sein muß. Strommenge und Stromprofil, bzw. die Verteilung des Stromes über die Absetzkammern im Mischabsetzer und über die elektrolytischen Böden der Kolonnen müssen im Experiment optimiert werden.

In den nachfolgenden Reinigungszyklen (2. und 3. Pu-Zyklus) wird beim konventionellen Verfahren das Plutonium als Pu(IV) durch Anwendung von verdünnter Salpetersäure in die wässrige Phase zurückextrahiert. Dagegen wird beim elektrolytischen Verfahren Pu(IV) zu Pu(III) reduziert, was bezüglich der Pu-Verluste und der erreichbaren Pu-Produktkonzentration vorteilhaft ist. Vermutlich spielt hier der in der Nebenreaktion kathodisch gebildete Wasserstoff eine Rolle als zusätzliches Reduktionsmittel. Der kleine Resturangehalt im Pu-Produkt des 1. Zyklus verdrängt außerdem nach der Reduktion zu U(IV) an Radiolyseprodukte gebundenes Pu(IV).

2.21 Elektrolytische Pu-U-Trennung

In der Abb. 7a ist das Fließschema für die elektrolytische Plutonium-Uran-Trennung dargestellt. Im folgenden werden stichwortartig die wichtigsten Einflußgrößen auf die Trenngüte diskutiert:

- a) Aus dem Mengenverhältnis der organischen Speiselösung zur wässrigen Extraktionslösung (BF_o/BXS_a) ergibt sich die Pu-Konzentration im Produkt (BP_a). Andererseits beeinflusst dieses Flußverhältnis auch das Säurekonzentrationsprofil im Extraktionsapparat.
- b) Der organische Waschstrom BSX_o hat die Aufgabe des Rücktransportes von Uran aus der wässrigen in die organische Lösung BU_o . Damit wirkt das Flußverhältnis BSX_o/BXS_a bestimmend auf die Güte der Abtrennung des Urans vom Plutonium.
- c) Das Säurekonzentrationsprofil im Trennapparat ist eine der entscheidenden Einflußgrößen. Einerseits ist die Reduktionsgeschwindigkeit des Plutonium(IV) durch Uran(IV) dem Quadrat der HNO_3 -Konzentration umgekehrt proportional (s. Gl. 15), andererseits sinkt die Stabilität von Uran(IV) mit abnehmender Säurekonzentration in wässrigen Lösungen (vgl. Gl. 1). Da jedoch auch die Oxidationsrate von Plutonium(III) in der organischen Phase mit sinkender Säurekonzentration steil abnimmt^[31, 34, 4], und das gleiche grundsätzlich für Uran(IV) in organischen Lösungen gilt^[4, 36], empfehlen sich für den BX-Teil möglichst geringe Salpetersäurekonzentrationen von 0,4 - 0,8 M/l. Dabei sollte jedoch die Extraktion von Uran(IV) durch ein genügend großes Flußverhältnis von BF_o/BXS_a gesichert werden.
- d) Im BS-Teil müssen die Säurekonzentrationen höher gewählt werden, um eine komplette Abtrennung des Urans vom Plutonium zu erzielen. Wegen des niedrigen, normalerweise um eins liegenden Flußverhältnisses von BSX_o/BXS_a , ergeben sich keine Schwierigkeiten, solche Verhältnisse in der Trennbatterie ohne zusätzliche Säureeinspeisung zu realisieren. Die Säurekonzentration im BP_a sollte wegen der Reoxidation 2M/l nicht überschreiten^[4].

- e) Nach unseren Erfahrungen^[4, 21] reichen Hydrazinkonzentrationen von 0,1 bis 0,2 M/l im BXS aus, um im BP noch genügend hohe Restkonzentrationen von Hydrazin zu halten.
- f) Vom Standpunkt des Stoffübergangs von Phase zu Phase sollten in den Mischkammern von Mischabsetzern Verweilzeiten von > 60 sec gehalten werden. Das müßte nach Abschätzung über die Stoffübergangsgeschwindigkeit ausreichen, um bei nur mäßiger Dispersion nahezu 100%ige Stufenwirksamkeit zu erreichen. Finsterwalder^[38] hat die Stoffübergangsgeschwindigkeiten des Pu(IV) im Purex-System gemessen.

Das Uran(IV) hat gleiche Ladung und einen relativ ähnlichen Ionenradius wie Pu(IV). Wenn wir deshalb eine ähnliche Stoffübergangsgeschwindigkeit unterstellen, ergeben sich für den Übergang in die organische Phase bei Annahme von einem mittleren $\overset{\circ}{K}_D = 0,15$ und 0,7 M/l HNO₃ sowie TBP = 30 V % und einem Flußverhältnis $\text{BF}_o + \text{BSX}_o / \text{BXS}_a = 9$ mit einer geschätzten Anfangsgeschwindigkeit von 0,2 $\mu\text{M}/\text{cm}^2 \text{ sec}$ wässrige Tröpfchengrößen von ca. 5 mm Durchmesser in den Mischkammern.

- g) Längere Verweilzeiten der abgetrennten organischen Phasen in den Absetzkammern müssen vom Standpunkt der Reoxidation als ungünstig angesehen werden, weil praktisch keine Wechselwirkung mit dem unextrahierbaren Stabilisierungsmittel besteht. Das berechtigt zu der Annahme, daß in Extraktionskolonnen grundsätzlich bessere Trennergebnisse als in Mischabsetzern erzielt werden können^[34].
- h) Wegen des hohen Verteilungskoeffizienten von HNO₂ im Extraktionsmittel sollte grundsätzlich der Nitrit-Gehalt in der wässrigen Speiselösung des A-Extraktor soweit wie möglich durch Einblasen von Luft unter Erwärmung abgebaut werden^[34, 37].

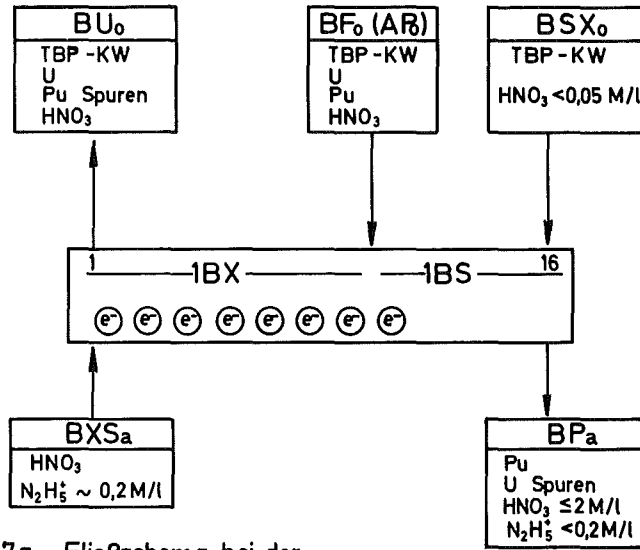


Abb.:7a Fließschema bei der elektrolytischen Pu-U-Trennung
 ⊖ elektrolytisch wirksamer Bereich des Extraktionsapparates

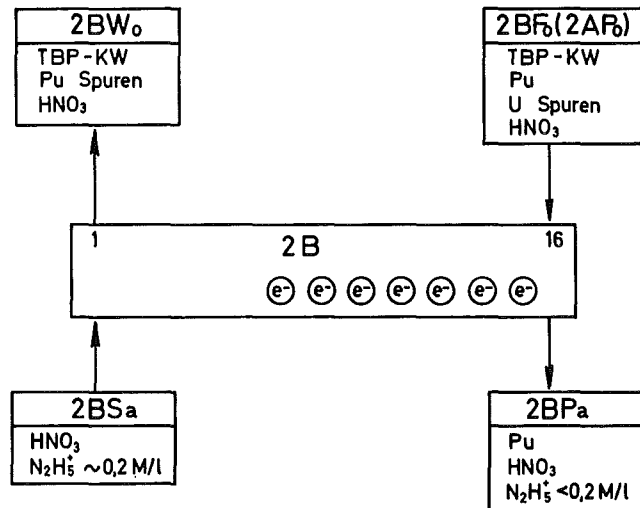


Abb.:7b Fließschema bei der elektrolytischen Pu-Rückwäsche
 ⊖ elektrolytisch wirksamer Bereich des Extraktionsapparates.

- i) Die Erzeugung von Uran(IV) ist besonders in den letzten Stufen des BX-Teiles (im MA Stufe 14, 15 und 16) anzustreben, weil Plutonium(IV) mit den radiolytischen Zersetzungsprodukten des Solvents (HDBP usw.) sehr stabile Komplexe bildet. Derart gebundenes Plutonium läßt sich mit Uran(IV) reduktiv wie bereits erwähnt vollständig rückextrahieren^[39,4], weil die Stabilität dieser Komplexe mit Pu(III) sehr gering ist.
- j) Das Stromprofil sollte dem Angebot an Reduzierbarem (Pu(IV), U(VI)) angepaßt werden.

2.22 Plutonium Reinigungszyklen

In Abb. 7b ist ein experimentell erprobtes Fließschema dargestellt. Über die allgemeinen, unter 2.2 angeführten Kriterien hinaus, müssen durch die Rückextraktion des Pu als Pu³⁺ für das Fließschema noch folgende zusätzliche Punkte berücksichtigt werden:

- a) Gegenüber der sauren Rückwäsche ist Hydrazinzugabe zur Stabilisierung des Pu³⁺ notwendig.
- b) Höhere Säurekonzentrationen sind anwendbar bei gleichzeitig höheren Pu-Konzentrationen im Produkt (> 50 g Pu/l).

2.3 Stofftransport bei der Elektrolyse

Eine gestraffte allgemeine Darstellung des in der elektrolytischen Verfahrenstechnik üblicherweise verwendeten Stofftransportmodells sowie einige spezielle Gesichtspunkte des Stofftransportes in den hier diskutierten elektrolytischen Extraktionsapparaten werden im Anhang behandelt.

3.0 Die elektrolytischen Mehrstufenextraktoren

3.1 Ergebnisse der Korrosionsversuche

Wie die Abb. A-1 und Abb. 1 zeigen, besitzt neben den Edelmetallen Gold und Platin auch noch Titan eine befriedigende Reduktionsrate und kann als Kathodenmaterial in Betracht gezogen werden.

Da sich unter anodischen Bedingungen Metalle besonders leicht auflösen, kommen von vornherein nur Edelmetalle als Anodenmaterial in Frage.

Die Korrosionsraten in salpetersaurem Milieu wurden für geeignete Metalle gemessen und sind in Tab. 1 zusammengefaßt^[19].

Tabelle 1

Korrosionsraten geeigneter Elektrodenmaterialien

Elektrolyt: 0,1 M U - 0,02 M Pu - 1 M HNO₃ - 0,2 M N₂H₅⁺/20 V% TBP

Temp.: 28-30°C; Stromdichte: 25-30 mA/cm²

Mat.	Korrosionsrate (mg/cm ² d)	
	anodisch	kathodisch
Pt	~ 0,02	0,01
platin.Ti	< 0,09	0,02
platin.Ta	< 0,07	~ 0,02
Au	0,12	0,16
Pd	2,2	0,11
Ti	92 (lokale Zerstörung)	0,29
Graphit ^{x)}	31	-
Edelstahl	240	~ 24
Ta	passiviert	< 0,01
Hf ^{xx)}	passiviert	≪ 0,01

x) Batterie-Graphit, Fa. Pertrix

xx) Elektrolyt: 1,5 M HNO₃ - 0,2 M N₂H₅NO₃

Wie die Ergebnisse zeigen, eignen sich als Anodenmaterial nur Platin bzw. platinierter Metalle, vorzugsweise platinierteres Tantal.

Als Kathodenmaterial scheidet lediglich Edelstahl aus.

3.2 Konstruktionsprinzipien

Grundsätzlich kann jeder der drei hier in Frage kommenden Extraktionsapparate: Mischabsetzer, Kolonne und Schnellextraktor, zur Elektrolyse geeignet ausgestattet werden, wobei aber nur bei den ersten beiden Apparatetypen die "in-situ" Elektrolyse unter minimaler Änderung der Apparatkonstruktion realisierbar ist. Soll der entscheidende Vorteil des Schnellextraktors, nämlich seine sehr kurze Kontaktzeit, erhalten bleiben, so erfordert das für die Elektrolyse sehr große Kathodenoberflächen, die in dieser kompakten Konstruktion kaum unterzubringen wären. Hier scheinen Durchflußzellen zwischen den einzelnen Schnellextraktor-Stufen der einzig gangbare Weg zu sein. Eine inzwischen durchgeführte Studie von Krumpelt et al.^[15] bestätigt diese Ansicht.

3.21 Mischabsetzer

Der Mischabsetzer bietet im Vergleich mit der Kolonne die eindeutigsten Betriebsbedingungen im Hinblick auf Phasentrennung, Aufteilung in Stufen und Zugänglichkeit für Probenahme an. Andererseits ist auch die WAK^{x)} als mögliche Demonstrationsanlage mit Mischabsetzern ausgerüstet. Deshalb wurde die elektrolytische Extraktion zuerst am Mischabsetzer angewendet.

x) Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe

3.211 Mischabsetzer im MILLI-Maßstab (MILLI-EMMA,
Durchsatz ~1 kg/d)

Unsere ersten Überlegungen zur Konstruktion eines elektrolytischen Mischabsetzers gingen von der Annahme aus, daß die Kathode im Bereich intensiver Flüssigkeitsbewegung liegen müsse, um hohe Reduktionsgeschwindigkeiten zu erreichen. Das führte zur Anordnung der Elektroden in der Mischkammer. Dabei diente der Rührer als Kathode. Bei entsprechenden Versuchen in einer Monozelle zeigten sich jedoch erhebliche Schwierigkeiten:

- 1) Stromunterbrechungen dann, wenn statt der wässrigen, die organische die kontinuierliche Phase bildet,
- 2) beschränkter Platz in der Mischkammer und Störung des Mischvorganges durch das Anodengehäuse,
- 3) durch Korrosion der Schleifkontakte an der Rührerwelle sind Störungen im Betrieb zu erwarten.

Der nächste Entwicklungsschritt war deshalb die Verlegung des Elektrolysevorganges in die Absetzkammer.

Um maximale Kathodenflächen ohne Störung der Hydrodynamik des Extraktors zu erhalten, wurde der Mischabsetzer mit seinem gesamten Gehäuse kathodisch geschaltet und eine Anodenzelle in den Absetzraum eingebaut. Dieses Konstruktionsprinzip bewährte sich und ließ sich dann auch im technischen Maßstab unter Verwendung von Titan als Konstruktionswerkstoff beibehalten.

Nach den Ergebnissen der Laborexperimente, die eine hohe Überspannung für die U^{4+} -Oxidation zeigten, wurde auf die Verwendung eines Diaphragma wegen seiner offensichtlichen Nachteile verzichtet.

Diese sind:

- hoher elektrischer Widerstand, damit verbundene hohe Spannungsabfälle und nachteilige Erwärmung des Prozeßstromes,
- Wartungsprobleme durch Verstopfungen mit organischer Phase und Schwebestoffen (cruds).

Stattdessen wurde in die Absetzkammer eine Anodenzelle aus Isolatormaterial versenkt unter das Bodenniveau des Mischabsetzers eingesetzt (Abb. 8). Die unter dem Bodenniveau gelegene Spaltöffnung stellt die elektrisch leitende Verbindung zwischen den Elektroden her und wirkt gleichzeitig als Separator, der das Eindringen von organischer Phase in den Anodenraum verhindert, auch wenn z.B. aufgrund von Betriebsstörungen die organische Phase den wässrigen Elektrolyten gänzlich aus der Absetzkammer verdrängt.

Die in den Extraktor eingesetzte Anodenzelle kann entweder aus dichtgebranntem Keramikmaterial oder anderen geeigneten Isolatormaterialien gefertigt werden.

Als Anode wird aus Kostengründen platinisiertes Tantal verwendet.

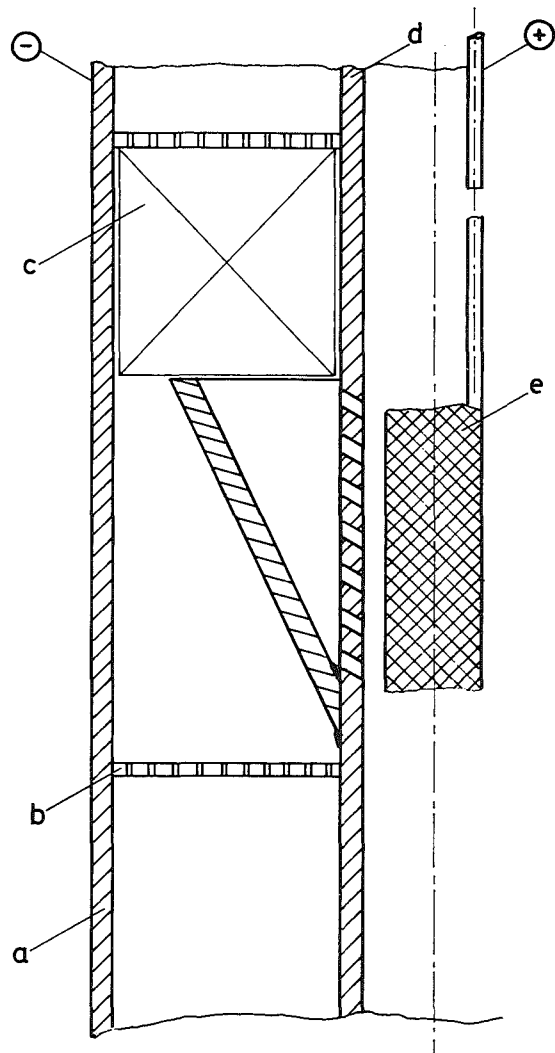


Abb.:9 Prinzipskizze der elektrolytischen Pulskolonne (ELKE)

- a Kolonnenwand b Siebboden c Kathode m.Radialblechen
 d Anodenzelle(Zentralrohr) e Anode

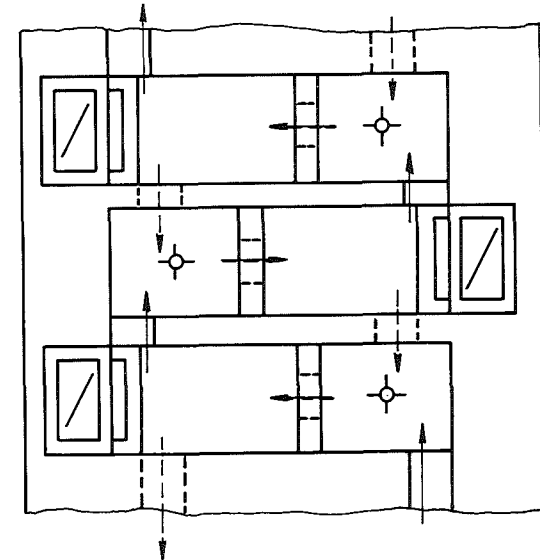
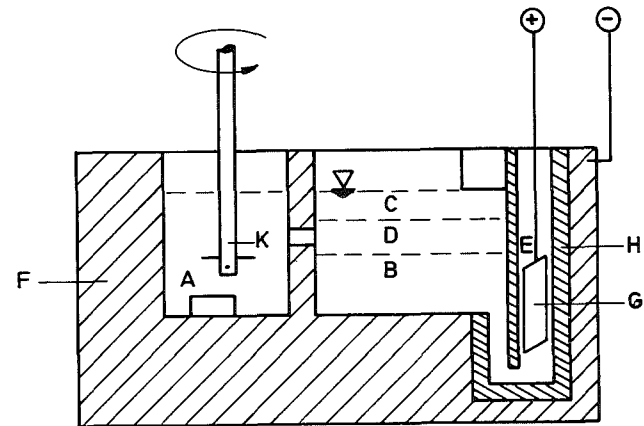


Abb.:8 Mischabsetzer im MILLI-Maßstab, schematisch

- | | |
|---------------------------------|-------------------|
| A = Mischkammer | E = Anodenzelle |
| B = wässr.Phase | F = Titan-Gehäuse |
| C = organ.Phase | G = Anode |
| D = Trennschicht | H = Isolator |
| ---> aq-Phase / --> org.Phase / | K = Rührer |

Dieses Konzept eines elektrolytischen Mischabsetzers wurde für einen Durchsatz von einem Kilogramm pro Tag verwirklicht. In den Jahren 1972/73 war der Extraktor in Betrieb und hat alle Erwartungen bestätigt. Einzelergebnisse sind in Abschnitt 5.0 zusammengestellt.

3.212 Mischabsetzer im WAK-Maßstab (WAK-EMMA,
Durchsatz ~ 100 kg/d)

Es ist vorgesehen, den Mischabsetzer, der in der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe zur Pu-U-Trennung verwendet wird, durch einen elektrolytischen Extraktor zu ersetzen. Die Anordnung der Anodenzelle an dem der Mischkammer abgewandten Ende der Absetzkammer, wie es bei dem MILLI-Mischabsetzer möglich ist, kann bei dem WAK-Mischabsetzer nicht angewendet werden, da einerseits das Verhältnis O_K/V_{AK} (Verhältnis von Kathodenoberfläche zu wässrigem Absetzkammervolumen) mit $\sim 0,5$ verhältnismäßig klein wird (MILLI-EMMA ca. 1,8) und bei der Absetzkammerlänge von 600 mm andererseits sich zu lange Stromwege ergeben. Die Anodenzelle wurde daher in der Kammerlängsachse vorgesehen. Die Stromwege sind in diesem Fall von ähnlicher Länge wie in der MILLI-EMMA. In den WAK-Absetzkammern können höhere Fließgeschwindigkeiten und damit günstigere Diffusionsschichtdicken erwartet werden.

Für die Werkstoffauswahl gilt dasselbe, in den vorangegangenen Abschnitten wurde es bereits erläutert.

Von diesem Konzept wurden verschiedene Monozellen verwirklicht und in ihrem Verhalten erfolgreich getestet.

3.22 Elektrolytische Pulskolonne (ELKE, Durchsatz ~ 100 kg/d)

Die Pulskolonne besitzt nur eine stationäre Phasentrennschicht unmittelbar vor dem Auslauf. Das ist gegenüber dem Mischabsetzer, der in jeder Absetzkammer eine solche Trennschicht aufweist, vorteilhaft, weil sich im technischen Betrieb unvermeidliche Verunreinigungen in dieser Trennschicht ansammeln und zu Verstopfungen führen, dagegen bei der Pulskolonne einfach ausge- tragen werden können. Obwohl in der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe bisher keine Pulskolonnen betrieben werden, besitzt dieser Extraktor für die Zukunft ein größeres Anwendungs- potential.

In der Elektrolyse-Kolonne bildet die wässrige Phase die kontinuierliche. Die Phasentrennschicht muß mit Hilfe einer Niveaueinrichtung in den Kolonnenkopf gelegt werden. Die im Kolonnenbau üblichen Einspeisevorrichtungen für die leichte und schwere Phase bleiben erhalten, ebenso die Dekanter der Säule. Der Kolonnenschaft übernimmt die Aufgabe von Extraktions- und Kathodenraum, wobei als Kathode die Kolonnenwand und die Siebbleche dienen, die an geeigneten Stellen mit radialen Zusatzflächen versehen sind. Den Anodenraum bildet ein im Kolonnenschaft konzentrisch angeordnetes Rohr aus Isoliermaterial. Die elektrolytisch leitende Verbindung wird beispielsweise über Bohrungen in diesem Zentralrohr hergestellt (vgl. Abb. 9). Die Basis des im Beispiel abgebildeten Kegelstumpfes, der ebenfalls aus Isoliermaterial besteht, endet unmittelbar unterhalb der oben erwähnten Kathodenflächen.

Diese Separatorbauweise verhindert, daß nennenswerte Mengen an dispergierter organischer Phase in den Anodenraum gelangen kann. Zur Entlüftung wird das Zentralrohr durch den Kopfraum der Säule hindurchgeführt. Dadurch besteht auch noch die Möglichkeit, allmählich angesammelte organische Phase abzuführen.

Auch hier wird Titan als Konstruktions- und Kathodenwerkstoff, Keramik für das Zentralrohr und die Separatoren und platinisiertes Tantal als Anode verwendet.

In Abb. 9 ist schematisch ein Kathodenboden dargestellt. Dieses Konzept wurde mit verschiedenen Separatorausführungen in Modellkolonnenabschnitten getestet und optimiert. Die Ergebnisse führten zum Bau und erfolgreichen Urantestbetrieb einer kompletten Kolonne mit 12 Kathodenböden.

4.0. Elektrolytischer Stoffumsatz in Modellelektrolyseapparaten

Der Stoffumsatz bei der Elektrolyse wurde in den oben diskutierten Apparatetypen mit Uran bestimmt. Ziel der Experimente war eine Abschätzung des Stoffumsatzes in großtechnischen Apparaten zu ermöglichen und die Konzeption von solchen Apparaten für Durchsätze in der Größenordnung von Tonnen Brennstoff/d festzulegen.

4.1 Experimente in der Monozelle vom Typ MILLI

Der Aufbau der Zelle entspricht der Abb. 8. Die Gesamtlänge über Mischkammer und Absetzkammer beträgt 100 mm, die Breite 25 mm und die Höhe des organischen Wehres 30 mm. Weitere Daten finden sich in der Tab. II auf S. 41.

Bei den in der Abb. 10 dargestellten Ergebnissen wurde im Einphasenexperiment eine U-(VI)- HNO_3 - $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ -Lösung im Kreislauf elektrolytisch reduziert. Aufgetragen ist der Logarithmus der U-(VI)-Konzentration gegen die Strommenge pro Liter. Parameter ist die Stromdichte entsprechend 100, 300 und 500 mA. Die Kathodenfläche wurde konstant gehalten durch Einstellung der Füllhöhe auf 30 mm.

Der Einfluß der Kathodenfläche und der U-(VI)-Ausgangskonzentration auf den Stoffumsatz wurde in speziellen Versuchsreihen ermittelt. Dazu wurde in einfachen Durchflußexperimenten (Fließgleichgewicht) gearbeitet. Die Füllhöhe war dabei dem zu erwartenden Phasenstand von 22 mm angepaßt. Als Versuchsparameter wurde einerseits mit unterschiedlicher U-(VI)-Konzentration in der Speiselösung gearbeitet und andererseits zusätzliche

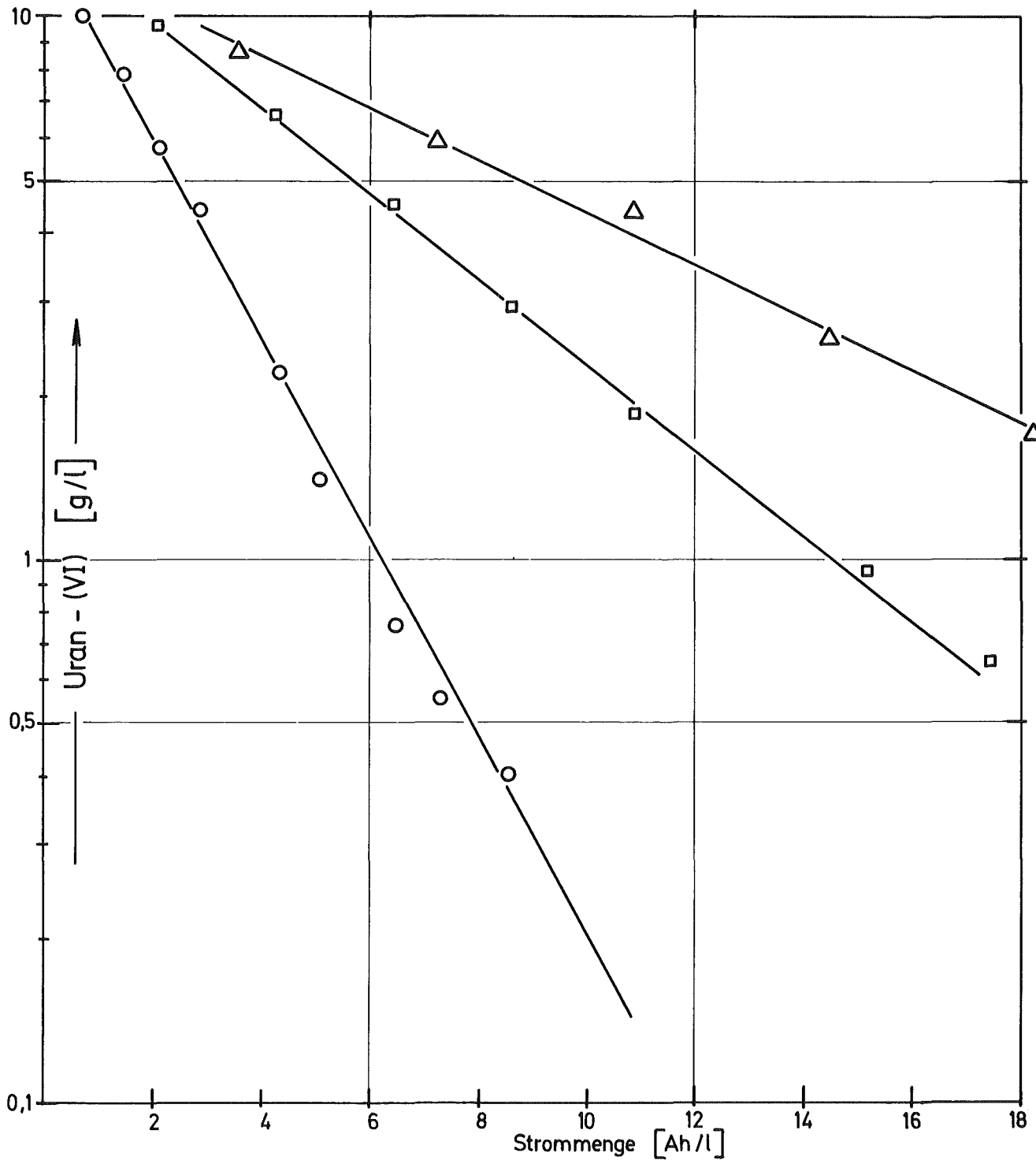


Abb.:10 Elektrolytische U-(VI)-Reduktion im Kreislauf

Zelle: Monozelle aus Titan, Typ „MILLI“ ohne Einbauten

Kathode: Zellgehäuse $\sim 73 \text{ cm}^2$; Anode: Pt, 8 cm^2

Einsatzlösung: $\sim 1 \text{ M/l HNO}_3 - 0,2 \text{ M/l N}_2\text{H}_5^+$, \circ $11,5 \text{ g U-VI/l}$; \square Δ $12,0 \text{ g U-VI/l}$

Flußgeschwindigkeit: $\sim 0,6 \text{ cm/min}$

$\circ-\circ$ $I = 100 \text{ mA}$, $U = 3,85 \text{ V}$

$\square-\square$ $I = 300 \text{ mA}$; $U = 6,6 \text{ V}$

$\Delta-\Delta$ $I = 500 \text{ mA}$; $U = 8,5 \text{ V}$

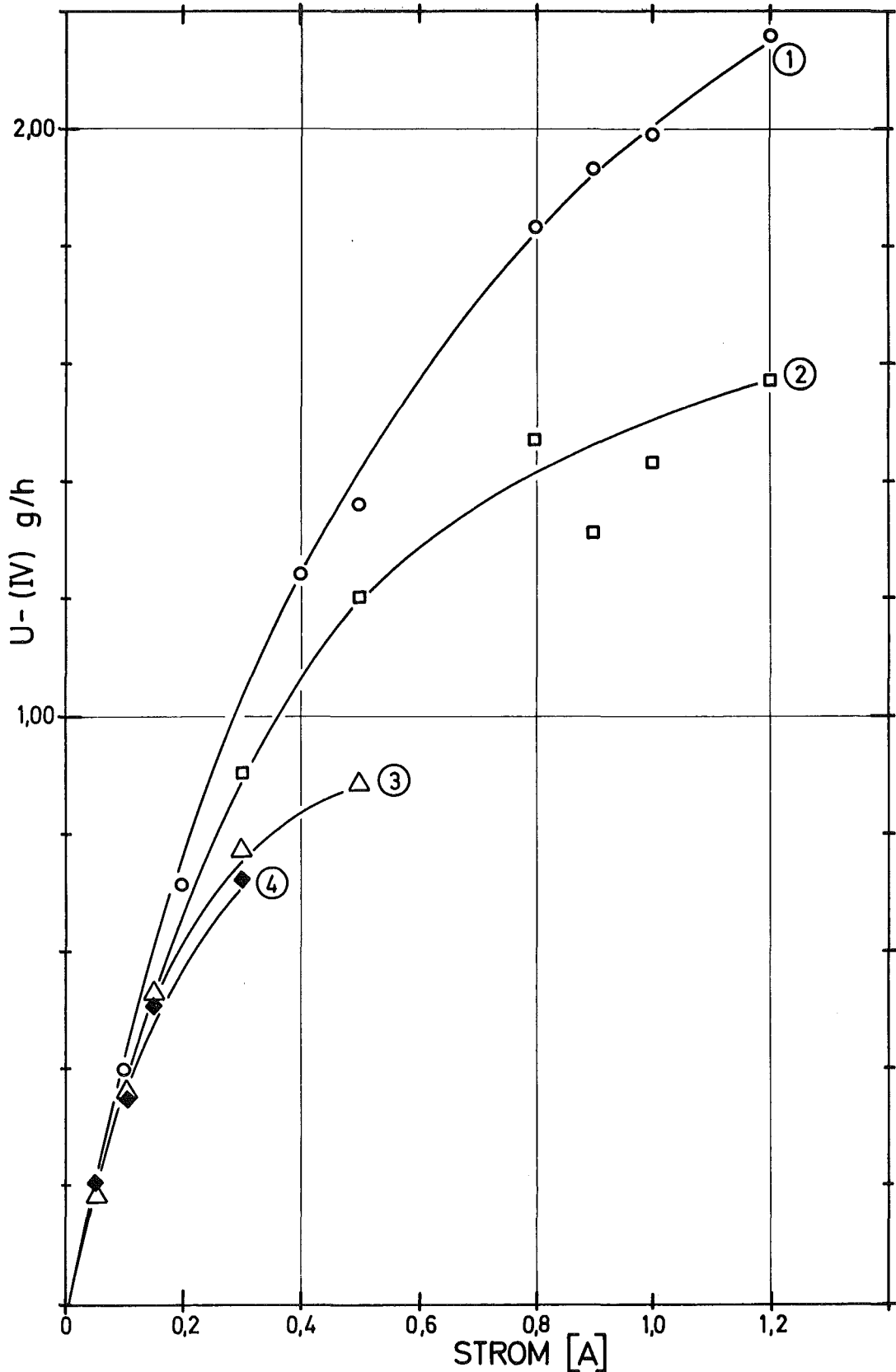


Abb.11 Elektrolytische U-(IV)-Bildung in Abhängigkeit von der Stromstärke,
Parameter: U-(VI)-Konzentration und Kathodenfläche

Zelle: Typ MILLI, Titan, Füllhöhe: ~22 mm, Durchsatz ~60 ml/h

- | | | |
|---|--|--|
| ① | ○ „Igel-Zelle“; ~71cm ² ; [HNO ₃] _a 0.7-0.8 M/l; U-(VI) _a 15-25 g/l | } Speiselösg. 0.2 M/l U-1M/l HNO ₃
-0.2 M/l N ₂ H ₅ ⁺ |
| ② | □ ~59 cm ² 0.8-1 M/l " 24-30g/l | |
| ③ | △ „Igel-Zelle“; 71cm ² ; 1.4-1,6 M/l " 9-22g/l | } Speiselösg. 0.1M/l U-1.6 M/l HNO ₃
-0.2 M/l N ₂ H ₅ ⁺ |
| ④ | ◆ ~59 cm ² 1.4 16M/l " 12-21g/l | |

Kathodenfläche durch eingeschweißte Ti-Stifte ("Igel-Zelle") angewendet. Abb. 11 zeigt die Ergebnisse. Dabei ist die U-(IV)-Bildungsrate als Funktion der angewendeten über den jeweiligen Versuch konstanten Stromstärke aufgetragen. Der Vergleich von Kurve (1) und (2) zeigt besonders deutlich den positiven Effekt der zusätzlichen Kathodenfläche auf die U-(IV)-Bildungsrate.

4.2 Experimente in der Monozelle vom Typ WAK

Der Aufbau der aus Titan gefertigten Elektrolysezelle entspricht der Beschreibung im Abschnitt 3.0 (WAK-EMMA). Die Gesamtlänge über Misch- und Absetzkammer beträgt 720 mm, die Breite 115 mm und die Füllhöhe der wäßrigen Phase war bei allen Experimenten ~ 60 mm.

Die Abb. 12 zeigt Kreislaufexperimente wie bei der MILLI-Monozelle und mit der gleichen U-(VI)-Konzentration in der Speiselösung. Aufgetragen ist der Logarithmus der U-(VI)-Konzentration als Funktion der Strommenge pro Liter. Versuchsparameter ist einerseits wieder die angewendete über den jeweiligen Versuch konstante Stromstärke und andererseits zusätzliche Kathodenfläche, die aus auf den Boden der Absetzkammer aufgeschweißten Streckblechen aus Titan bestand.

Im oberen Teil der Abbildung ist der Hydrazingehalt, der bei diesen Kreislaufexperimenten besonders deutlich mit der durchgesetzten Strommenge abnimmt, aufgetragen. Als durchschnittlicher Verbrauch ergeben sich pro Ah $0,016 \text{ Mol } \text{N}_2\text{H}_5^+$. Die relativ frühe Abweichung vom linearen Verlauf bei der U-(VI)-Reduktion in den Experimenten 1, 2, 3, 4 und 5 kann durch die schlechtere

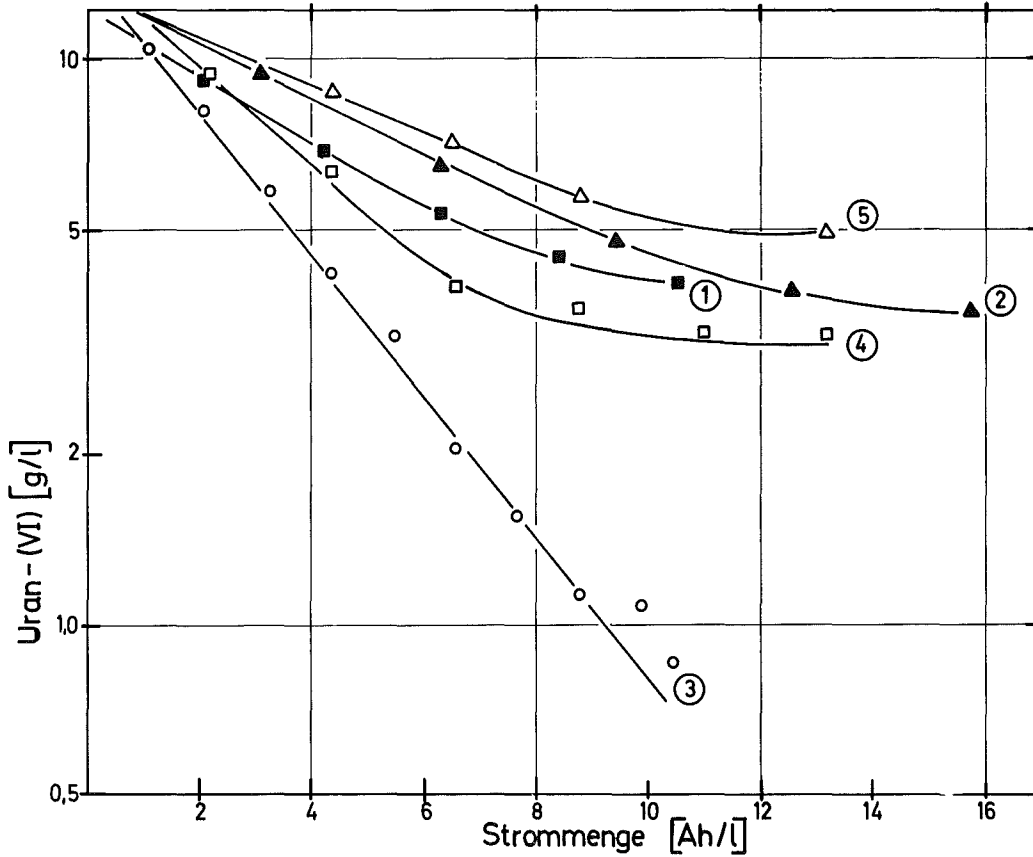
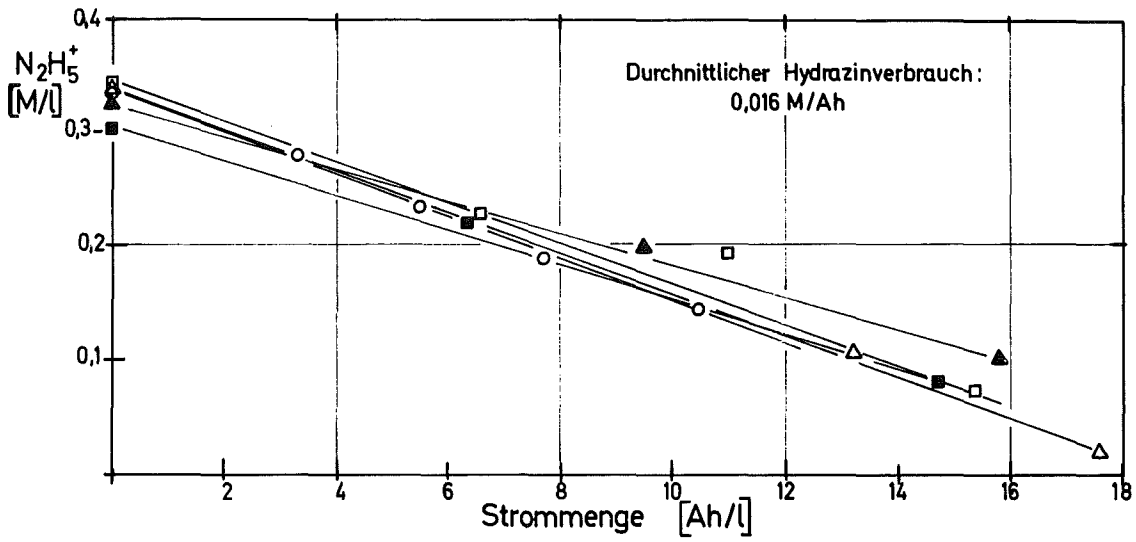


Abb.:12 Elektrolytische U-(VI)-Reduktion im Kreislauf

Zelle: Monozelle aus Titan, Typ WAK; Einsatzlösg. $\sim 1,5 \text{ M/l HNO}_3 - 0,2 \text{ M/l N}_2\text{H}_5^+ - 12,3 \pm 0,2 \text{ g U-(VI)/l}$

- ① ■ I = 10 A; U = 5,5V; $T_{\text{max}} = 36^\circ\text{C}$; Kathodenfläche $\sim 1300 \text{ cm}^2$
- ② ▲ I = 15 A; U = 7,0V; $T_{\text{max}} = 42^\circ\text{C}$; — " — $\sim 1300 \text{ cm}^2$
- ③ ○ I = 5 A; U = 3,8V; $T_{\text{max}} = 26^\circ\text{C}$; — * — (eingebaute Streckbleche) $\sim 2350 \text{ cm}^2$
- ④ □ I = 10 A; U = 5,8V; $T_{\text{max}} = 34^\circ\text{C}$; — " — (— " —) $\sim 2350 \text{ cm}^2$
- ⑤ △ I = 20 A; U = 8,5V; $T_{\text{max}} = 51^\circ\text{C}$; — * — (— " —) $\sim 2350 \text{ cm}^2$

Separatorwirkung zwischen Anolyt und Katholyt, bedingt durch größere Elektrolytspalte als bei der MILLI-Zelle erklärt werden. Da in der Praxis ohnehin keine vollständige Reduktion des U-(VI) erforderlich ist, hat dieser Effekt nur wenig Bedeutung für den gesamten Trennprozeß.

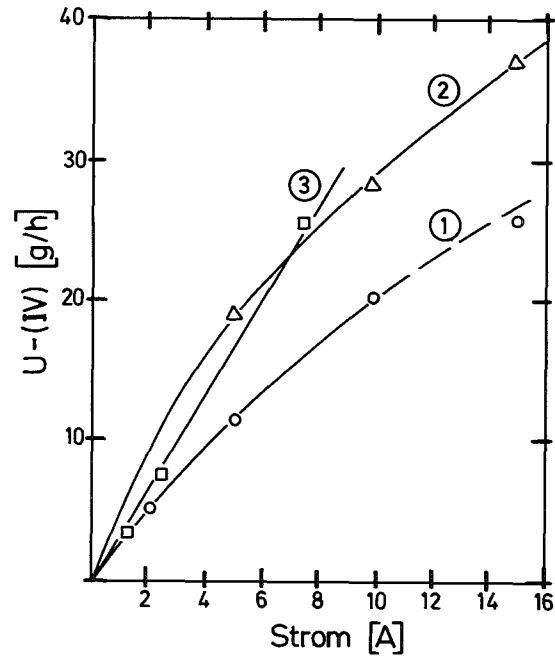
Abb. 13 zeigt die Ergebnisse der Durchflußexperimente mit zusätzlicher Kathodenfläche (Streckbleche). Die Speiselösungskonzentrationen waren 0,1 M/l und 0,16 M/l U(VI). Es ist wieder die U-(IV)-Bildungsrate gegen die angewendete im jeweiligen Versuch konstant bleibende Stromstärke aufgetragen.

4.3 Experimente an Pulskolonnen-Abschnitten

Der grundsätzliche Aufbau der Kolonne entspricht der Beschreibung im Abschnitt 3,0, Abb. 9.

Für Stoffumsatzexperimente im Fließgleichgewicht wurde zuerst ein Kolonnenabschnitt mit einem einzelnen Kathodenboden aus Titan mit einer Kathodenoberfläche von 811 cm^2 betrieben. Das Kolonnenrohr mit einem inneren Durchmesser von 100 mm bestand aus Plexiglas. Auch der Anodenraum mit dem konischen Separator war aus Plexiglas gefertigt und hatte einen inneren Durchmesser von 28 mm. Als Anode wurde eine perforierte Platin-Folie verwendet. Die Gesamthöhe des Kolonnenabschnittes betrug 260 mm. Mit dieser Versuchszelle wurden mit einer 0,13 M U(VI)-Lösung elektrolytische Durchflußexperimente bei verschiedenen Stromstärken wie in den Mischabsetzer-Monozellen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Abb. 14, Kurve 1, dargestellt. Zum Vergleich sind die U-(IV)-Bildungsraten in der Mischabsetzer-Zelle vom Typ WAK mit Streckblechen aufgetragen. Die geringeren

Abb.14 Elektrolytische U-(IV)-Bildung in Abhängigkeit von der Stromstärke



- ① ○ Zelle: Einzelner Kathodenboden vom Typ ELKE
 $O_k = 811 \text{ cm}^2$, Durchsatz $3000 \text{ cm}^3/\text{h}$
 Speiselösung: $0,131 \text{ M/l U} - 0,9 \text{ M/l HNO}_3 - 0,2 \text{ M/l N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$
- ② △ Zelle: Typ WAK, Titan mit Streckblechen
 Speiselösung: $0,1 \text{ M/l U} - 1,6 \text{ M/l HNO}_3 - 0,2 \text{ M/l N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ /Vgl. Abb. 13
- ③ □ Zelle: Elektrolysekolonne, 8 m hoch, 12 Kathodenböden
 (U-(IV)-Bildung auf einzelne Kathode berechnet)
 $O_k = 1365 \text{ cm}^2$, Durchsatz $\sim 20000 \text{ cm}^3/\text{h}$
 Speiselösung: $0,19 \text{ M/l U} - 1,05 \text{ M/l HNO}_3 - 0,12 \text{ M/l N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$

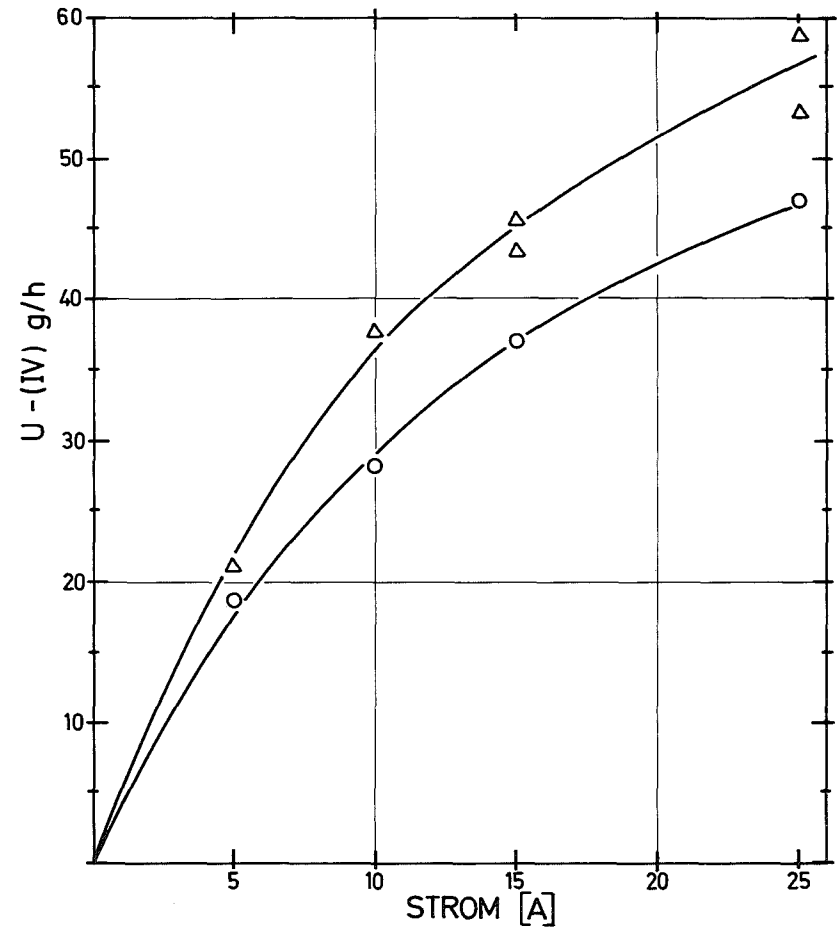


Abb.13 Elektrolytische U-(IV)-Bildung in Abhängigkeit von der Stromstärke, Parameter: U-(VI)-Konzentration

Zelle: Typ WAK, Titan; Füllhöhe: $\sim 60 \text{ mm}$, Durchsatz: $\sim 5000 \text{ cm}^3/\text{h}$
 Kathodenfläche: $\sim 2350 \text{ cm}^2$ (m. Streckblechen)

- $[\text{HNO}_3]_a \sim 1,5 - 1,6 \text{ M/l}$ $[\text{U-(VI)}]_a$ 14,5 - 20 g/l; Speiselsg.: $0,1 \text{ M/l U} - 1,6 \text{ M/l HNO}_3 - 0,2 \text{ M/l N}_2\text{H}_5$
- △ $[\text{HNO}_3]_a \sim 1,5 - 1,6 \text{ M/l}$ $[\text{U-(VI)}]_a$ 24 - 34 g/l; Speiselsg.: $0,155 \text{ M/l U} - 1,6 \text{ M/l HNO}_3 - 0,2 \text{ M/l N}_2\text{H}_5$

Stromausbeuten mit dem Kolonnenabschnitt gegenüber der Mischabsetzervelle sind in erster Linie auf die größeren mittleren Stromdichten zurückzuführen. Andererseits war auch in dieser ersten Modellzelle die Gesamtgeometrie (Kathode zu Separator und Anode) noch nicht optimal gewählt. Das zeigt sich auch in den vergleichsweise hohen Spannungsabfällen ΔU , die sich wahrscheinlich durch Anodengas im Bereich des Separatorpaltes (Vergrößerung des Elektrolytwiderstandes) erklären. Bei dem Experiment mit einem Strom von 15 A (s. Tabelle II) ergibt sich ein Spannungsabfall von >20 V und bei dem geringen Durchsatz Q von nur 3 l/h eine Gleichgewichtstemperatur im Kathodenraum von 77°C . Selbst unter diesen extremen Bedingungen wird noch eine Bildungsrate von ~ 25 g U-(IV)/h bei einer Stromausbeute von 39 % erreicht (Abb. 14).

Nach dem oben beschriebenen Prinzip und mit den angegebenen Abmessungen wurde auch ein insgesamt 2,5 m hoher Kolonnenabschnitt einschließlich Dekanter aufgebaut. Der Siebbodenabstand betrug 50 mm. Die Siebbodenbohrungen hatten einen Durchmesser von 4,5 mm und der freie Querschnitt wurde annähernd auf 25 % gehalten. Es wurden vier Kathodenböden eingebaut. Der Puls wurde mit einer Membranpumpe erzeugt. Den Versuchsaufbau zeigt die Abb. 15. Extraktionsexperimente mit dem System U-(VI)- HNO_3 /30 Vol.% TBP ergaben theoretische Bodenhöhen von 1,3 m in dieser Anordnung. Die angestrebte Kapazität von 100 l/h organischer und 10 l/h wässriger Phase wurde erreicht.

Durch Austausch der Siebböden mit 4,5 mm Bohrung gegen solche mit 3,5 mm Bohrung erniedrigte sich die theoretische Bodenhöhe auf 1,0 m. Bei diesen Experimenten wurde mit 30 Vol.% TBP und einer wässrigen Speiselösung von 70 g U/l - 0,95 M/l HNO_3 gearbeitet. Der wässrige Durchsatz betrug 39 l/h und der organische 40 l/h.

Bei einem Experiment mit einer Speiselösung von 0,237 M/l U - 0,9 M/l HNO_3 - 0,2 M/l $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ bei einem Durchsatz von 5 l/h und einem Gesamtstrom von 30 A wurden Bildungsraten von 51 g U-(IV)/h in dieser Anordnung erzielt (S. Tab. II, ELKE 4 Kb.).

Nach diesen Ergebnissen wurde die Separatorkonstruktion und Gesamtgeometrie (Kathode/Separator/Anode) verbessert. Der freie Querschnitt im Separator (Stromdurchgang) wurde vergrößert und der Stromweg verkleinert. Die geometrische Kenngröße Ω (Kathodenoberfläche zu freien Kolonnen eines einzelnen Kathodenbodens) betrug dabei ca. 1,6. Mit dieser Konstruktion wurde eine 8 m hohe Kolonne mit insgesamt 12 Kathodenböden, die mit einem Abstand von jeweils 470 mm angeordnet waren, aufgebaut. Die mit dieser Kolonne erreichten elektrolytischen Stoffumsätze sind in der Tab. II (ELKE, 8 m-Kolonne) und Abb. 14, Kurve 3, zusammengestellt. Die erreichten Stromausbeuten sind deutlich höher und die notwendigen Zellspannungen niedriger als bei den Experimenten mit vier oder einem einzelnen Kathodenboden (Tab. II), die mit dem ersten Separatortyp ausgeführt worden waren. Beim Versuch mit 30 A wurden Bildungsraten von 92 g U-(IV)/h erzielt. In Versuchen mit einer weiter verbesserten Zylinderkathode konnten die Stromwege noch stärker verkürzt werden. Dabei verringerten sich die notwendigen Zellspannungen etwa um die Hälfte.

Auch elektrolytische Zweiphasen-Experimente, bei denen 30 Vol.-% TBP nur niedrig beladen mit 59 g U/l und einem Durchsatz von 100 l/h und als wäßrige Phase 0,4 M/l HNO_3 - 0,2 M/l $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ mit 10 l/h eingespeist wurde, führten bei einem Gesamtstrom von 119 A in der wäßrigen Phase zu U-(IV)-Gleichgewichtskonzentrationen von 16 g/l nach dem letzten der 12 Kathodenböden. Solche U-(IV)-Konzentrationen sind ausreichend, um Plutonium (vgl. Abschnitt 5,0) quantitativ zu reduzieren und damit vom Uran abzutrennen.

Tab. II: Stoffumsatzexperimente in Modellextraktoren

Zelltyp	Speiselösung			Durchsatz Q [cm ³ /min]	Querschnittsfläche F _q [cm ²]	Fließgeschw. u [cm/min]	Kathodenoberfläche [cm ²]	$\Omega = \frac{Q_k}{V}$ [cm ⁻¹]	Zellspannung ΔU [V]	Temp [°C]	Strom, I [A]	mittlere Kathodenstromdichte [A/cm ²]	Stoffübergangszahl, β [cm/min]	ig Grenzstromdichte [A/cm ²]	Stromausbeute [% η]	
	U [M/l]	HNO ₃ [M/l]	N ₂ H ₄ [M/l]													
MILLI ("Igel-Zelle")	0,201	~0,8	0,2	1,0	5,5	~0,18	71	~1,8			0,10	0,0014	0,0021	0,0014	~90	
	"	"	"	"	"	"	"	"			0,20	0,0028	0,0040	0,0028	~80	
	"	"	"	"	"	"	"	"			0,40	0,0056	0,0079	0,0052	~70	
	"	"	"	0,98	"	"	"	"			0,50	0,0070	0,0091	0,0059	61	
	"	"	"	0,97	"	"	"	"			0,80	0,011	0,0146	0,0094	51	
	"	"	"	0,97	"	"	"	"			0,90	0,013	0,0161	0,0104	49	
	"	"	"	0,97	"	"	"	"			1,00	0,014	0,0171	0,011	45	
	"	"	"	0,97	"	"	"	"			1,20	0,017	0,0203	0,0131	40	
	"	0,100	~1,5	0,20	1,0	5,5	~0,18	71	~1,8			0,05	0,0007	0,0019	0,0006	84
	"	"	"	"	"	"	"	"	"			0,10	0,0014	0,00395	0,0013	80
	"	"	"	"	"	"	"	"	"			0,15	0,0021	0,0065	0,0021	79
	"	"	"	"	"	"	"	"	"			0,30	0,0042	0,0109	0,0035	58
	"	"	"	"	"	"	"	"	"			0,50	0,0070	0,0136	0,0044	40
	MILLI	0,201	~0,8	0,20	1,0	5,5	~0,18	59	~1,5			0,10	0,0017	0,0027	0,0018	~80
"		"	"	"	"	"	"	"			0,30	0,0051	0,0064	0,0042	~68	
"		"	"	"	"	"	"	"			0,50	0,0085	0,0092	0,0059	54	
"		"	"	"	"	"	"	"			0,80	0,014	0,0121	0,0078	41	
"		"	"	"	"	"	"	"			0,90	0,015	0,0103	0,0067	33	
"		"	"	"	"	"	"	"			1,00	0,017	0,0117	0,0076	33	
"		"	"	"	"	"	"	"			1,20	0,020	0,0135	0,0087	29	
"		0,100	~1,5	0,20	1,0	5,5	~0,18	59	~1,5			0,05	0,00085	0,0026	0,0008	92
"		"	"	"	"	"	"	"	"			0,10	0,0017	0,0049	0,0016	
"		"	"	"	"	"	"	"	"			0,15	0,0025	0,0074	0,0024	78
WAK mit Streckblechen	0,101	1,5	0,20	80	~35	~2,3	~2350	~0,95	3,5	21	5	0,0021	0,0059	0,0019	84	
	"	"	"	"	"	"	"	"	6,0	26	10	0,0042	0,0095	0,0031	63	
	"	"	"	83	"	"	"	"	8,0	34	15	0,0064	0,0133	0,0043	57	
	"	"	"	80	"	"	"	"	10,0	47	25	0,011	0,0176	0,0057	42	
	0,161	1,5	0,20	84	"	"	"	"	3,6	22	5	0,0021	0,0042	0,0022	95	
	"	"	"	"	"	"	"	"	6,0	27	10	0,0042	0,0078	0,004	85	
	"	"	"	88	"	"	"	"	7,5	34	15	0,0064	0,0096	0,005	69	
	"	"	"	82	"	"	"	"	9,5	48	25	0,011	0,0116	0,006	48	
	0,149	~1,5	0,20	84	"	"	"	"	7,0	32	15	0,0064	0,010	0,0049	65	
	"	"	"	86	"	"	"	"	9,5	50	25	0,011	0,0143	0,0068	52	
ELKE einzelner Kathodenboden 4 Kb.	0,131	0,9	0,2	50	~67	~0,75	811	(~2,4) ^x	4,4		2	0,0025	0,0034	0,0014	55	
	"	"	"	"	"	"	"	"	9,1		5	0,0062	0,0080	0,0034	51	
	"	"	"	"	"	"	"	"	13,4		10	0,0123	0,0148	0,0063	45	
	0,169	0,45	"	"	"	"	"	"	~24	77!	15	0,0185	0,0148	0,008	39	
	0,237	~0,9	0,2	90	~67	~1,3	3240 (811x4)	(~2,4) ^x	13,8	55	30	0,0093	0,0053	0,004	38	
	0,194	1,19	0,13	333	65	5,1	16380 (1365x 12)	(1,6) ^x	3,7	23	15	0,00092	0,00086	0,00054	58	
	0,194	0,99	0,13	339	65	5,2	"	"	5	25	30	0,0018	0,0021	0,0013	69	
0,192	0,98	0,11	341	65	5,2	"	"	9,9	40	90	0,0055	0,0086	0,0054	78		

x) Oberfläche zu Volumen des einzelnen Kathodenstromes

4.4 Kinetik des elektrolytischen Stoffumsatzes

Die Kurven in Abb. 10 und 12, die Kreislaufexperimente in der MILLI- und WAK-Monozelle zeigen, werden durch ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung beschrieben. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt ist die Diffusion anzusehen. Das wird durch potentiostatische Experimente bestätigt, bei denen der Strom mit steigender Rührerdrehzahl deutlich ansteigt. Damit kann angesetzt werden:

$$\frac{dc}{dt} = -k \cdot c \quad (17)$$

und die Lösung lautet:

$$\ln \frac{c_1}{c_2} = k \cdot t \quad (18)$$

Da die Geschwindigkeitskonstante k [min^{-1}] bei der diffusionsbestimmten Elektrolyse in einem Flußreaktor einerseits der Kathodenoberfläche direkt proportional und dem Zellvolumen umgekehrt proportional ist und andererseits bei konstanter Stromdichte direkt von der systembestimmten Stoffübergangszahl β [$\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$] abhängt, kann in erster Näherung folgender empirischer Ansatz gemacht werden:

$$k = \frac{\beta \cdot O_k}{F_q \cdot l} \quad (19)$$

(F_q = Zellquerschnitt, l = Zelllänge, O_k = Kathodenoberfläche) und daraus folgt unter Verwendung des Durchsatzes $Q = f_q \cdot l/t$:

$$\ln \frac{c_1}{c_2} = \frac{\beta \cdot O_k}{Q} \quad (20)$$

Mit Hilfe von:

$$i_g = sF\beta c_1 \quad (\text{vgl. Anhang, Gl. A-7})$$

läßt sich die Grenzstromdichte i_g berechnen. Darin bedeutet s die Wertigkeit des Elektrodenvorganges und F die Faradaykonstante.

Für die in den Abb. 12, 13 und 14 dargestellten "steady-state"-Experimenten (Fließgleichgewicht) wurden die β -Werte und die formalen Grenzstromdichten berechnet. Tab. II zeigt die Ergebnisse und die wichtigsten Versuchsdaten.

In der Abb. 16 sind die verschiedenen β -Werte der Experimente gegen die mittleren Stromdichten aufgetragen. Als Kathodenoberfläche wurde bei der MILLI-Monozelle Mischkammer und Absetzkammer und bei der WAK-Monozelle nur die Absetzkammer zur Berechnung herangezogen.

Die den Stoffübergang verbessernde Wirkung von zusätzlichen Kathodenflächen in der Milli-Monozelle wird besonders deutlich im Vergleich von Kurve 2 und Kurve 4.

4.5 Die kathodische Stromdichteverteilung unter Mischabsetzer-Geometrie

Durch die von der Mischabsetzer- und Kolonnenkonstruktion grundsätzlich vorgegebene Elektrodengeometrie sind in den der Anode nahen Kathodenbereichen hohe, weit über der mittleren Stromdichte

liegende Werte zu erwarten. Das bedeutet für die Praxis, daß die in diesen Bereichen ablaufenden Nebenreaktionen 100 %-ige Stromausbeuten für die Nutzreaktionen, Pu- und U-Reduktion, verhindern. Um ein annäherndes Bild über diese die Nutzstromausbeute begrenzende Stromdichteverteilung zu erhalten, wurden mit der in Abb. 17 dargestellten Versuchsanordnung Messungen durchgeführt. Die Zelle ist als Durchflußzelle aus Plexiglas aufgebaut und enthält im Zellenboden eingelassen 25 galvanisch getrennte Kathodenstreifen aus Reintitan mit je $1,35 \text{ cm}^2$ Oberfläche. Die Widerstände der einzelnen Kathodenstreifenkreise sind gleich groß ($\sim 1,5 \Omega$, $< 0,5 \%$ Abweichung untereinander). Jeder Einzelkreis enthält einen Präzisionswiderstand als Meßwiderstand über dessen Spannungsabfall der Strom bestimmt wird. Die Einzelkreise sind parallel an eine spannungskonstant betriebbare Stromversorgung angeschlossen. Die Stromdichteverteilung wurde bei folgenden Versuchsparametern gemessen:

- Elektrolytfüllhöhe
- mittlere Stromdichte
- Gesamtkathodenlänge (Anzahl der angewendeten Streifen)
- U-(VI)-Konzentration im Elektrolyt
- unterschiedlicher Abstand des ersten Kathodenstreifens vom Elektrolytspalt und
- Fließgeschwindigkeit des Elektrolyten.

In den Abb. 18a - 18c sind die Ergebnisse zusammengefaßt. Darin sind in doppeltlogarithmischer Darstellung die Stromwerte an den einzelnen Kathodenstreifen gegen den reziproken Abstand in cm vom Separatorspalt (reziproke Kathodenlänge) aufgetragen.

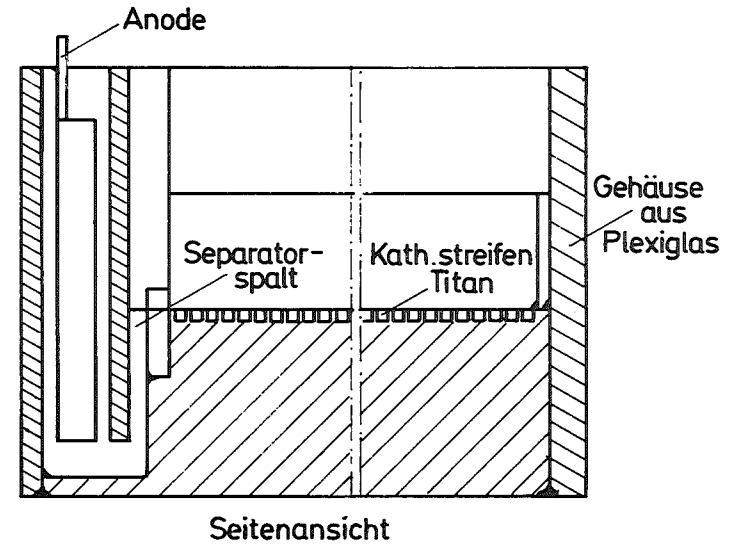
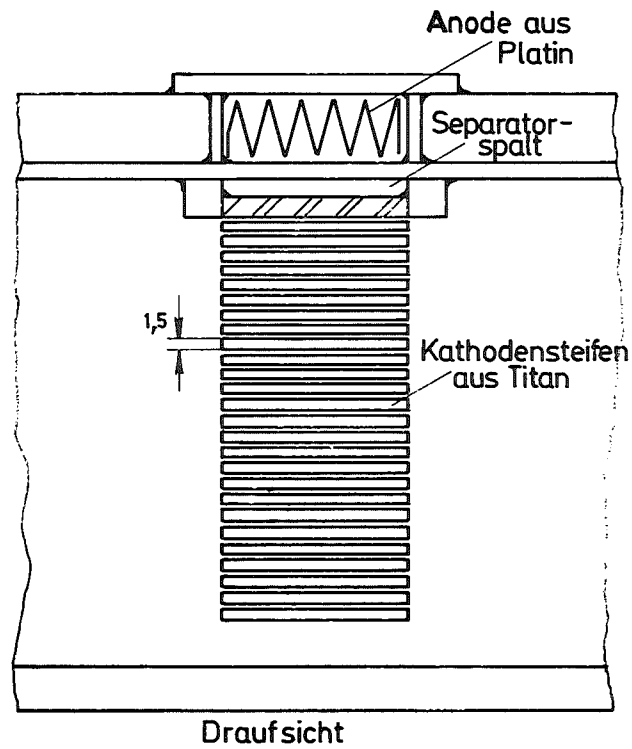


Abb.: 17 Versuchszelle aus Plexiglas mit 25 galvanisch getrennten Kathodenstreifen aus Reintitan zur Bestimmung der Stromdichteverteilung unter Mischabsetzergeometrie.

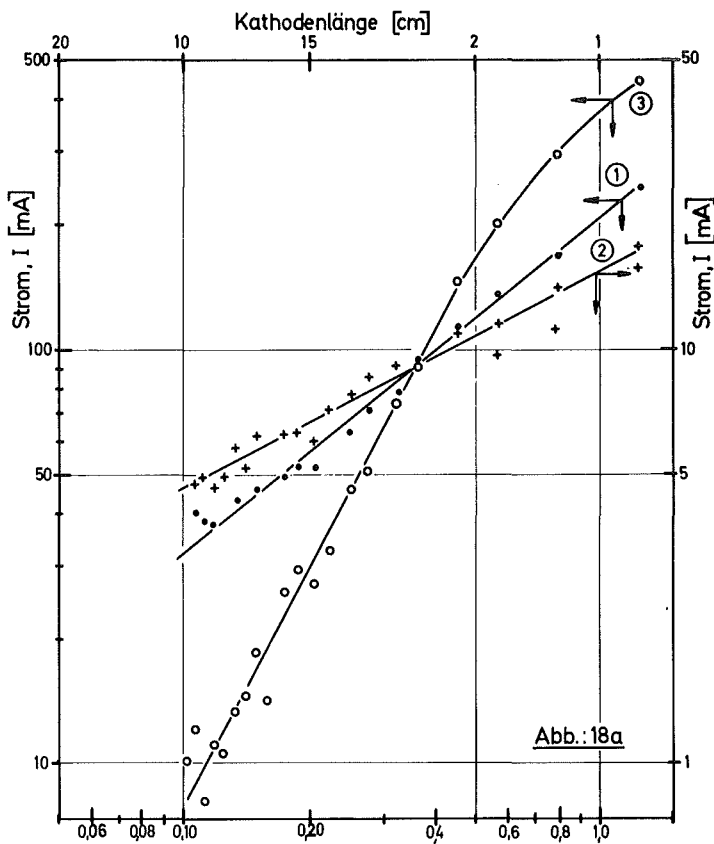
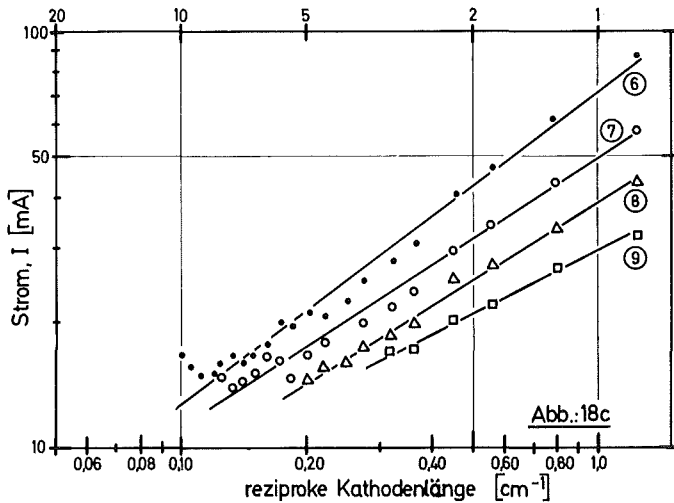
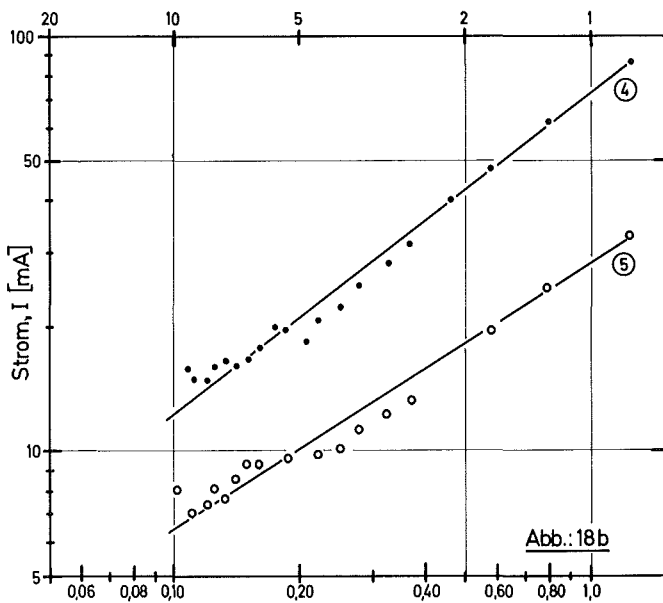


Abb.18
 Stromverteilung als Funktion der Kathodenlänge unter Mischabsetzergeometrie
 Parameter : mittlere Stromdichte, Füllhöhe, Gesamtkathodenlänge
 Zelle : siehe Abb. 17

Elektrolyt: 0,05 M/l U(VI)-1M/l HNO₃ -0,2 M/l N₂H₅ NO₃

Abb. Nr.	Kurve Nr.	Gesamt Kath. länge [mm]	Gesamt-strom [mA]	mittlere Stromdichte [mA/cm ²]	Füllhöhe [cm]	Badspanng. [V]	m #
18a	1	102,5	1594	54	5	12,2	0,808
18a	2	102,5	158	5,3	5	2,2	0,522
18a	3	102,5	1580	53	1	13,5	—
18b	4	102,5	582	19,6	5	5,8	0,765
18b	5	102,5	259	8,8	5	3,2	0,637
18c	6	102,5	582	19,5	5	5,9	0,765
18c	7	85,1	401	16,5	5	4,2	0,626
18c	8	57,5	266	16,2	5	3,4	0,629
18c	9	36	157	16,6	5	2,5	0,517

* entsprechend Glg.: $I_n = \frac{I_0}{l \cdot m}$



Es ergeben sich in doppeltlogarithmischer Darstellung für die Stromverteilung annähernd Geraden folgender analytischer Form: (Abb. 18a)

$$\lg I_n = \lg I_0 - m \cdot \lg l_n \quad (21)$$

und delogarithmiert ergibt sich eine Hyperbel-Funktion:

$$I_n = \frac{I_0}{l_n^m} \quad (22)$$

worin I_n für den Strom am n -ten Kathodenstreifen, l_n für den entsprechenden Abstand vom Separatorspalt und I_0 für den Strom in einem Zentimeter Abstand vom Separatorspalt steht. Für den Gesamtstrom I_g folgt:

$$\begin{aligned} I_g &= \sum_{n=1}^{n=i} I_n = \sum_{n=1}^{n=i} \frac{I_0}{l_n^m} = \\ &= I_0 \sum_{n=1}^{n=i} l_n^{-m} \end{aligned} \quad (23)$$

und I_0 ergibt sich durch:

$$\lg I_0 = \lg \sum_{n=1}^{n=i} I_n - \lg \sum_{n=1}^{n=i} l_n^{-m} \quad (24)$$

Beim Vergleich von Kurve 1 und 3, Abb. 18a, bei denen gleiche mittlere Stromdichten über 22 Kathodenstreifen angewendet wurden, zeigt sich, wie erwartet, deutlich der Einfluß der Elektrolytfüllhöhe auf die Steigung m . Bei einem Zentimeter Füllhöhe fällt der Strom sehr viel steiler ab als bei 5 cm.

Kurve 2, Abb. 18a, zeigt den Einfluß der mittleren Stromdichte auf die Steigung. Die bei Kurve 2 um Faktor 10 geringere Stromdichte als bei Kurve 1 bewirkt einen weniger steilen Abfall

des Stromes. Auch in der Abb. 18b wird der Einfluß der mittleren Stromdichte auf die Steigung im gleichen Sinne deutlich, obwohl in der Kurve 4 nur die doppelte mittlere Stromdichte angewendet wurde, erhöht sich m von 0,64 auf 0,77.

In der Abb. 18c, Kurve 6 - 9, ist der Einfluß der Gesamtkathodenlänge (Abstand vom Separatorpalt) auf die Steigung dargestellt. Bei den Experimenten wurde mit annähernd gleicher mittlerer Stromdichte gearbeitet. Die Kathodenlänge wurde zwischen 3,6 und 10 cm variiert. Die Steigung erhöht sich bei diesen Experimenten deutlich mit Erhöhung der Gesamtkathodenlänge (Anzahl der angewendeten Kathodenstreifen).

Experimente mit unterschiedlicher U-(VI)-Konzentration (0,05 M/l und 0,1 M:1) im Elektrolyt zeigten keinen meßbaren Einfluß auf die Steigung. Das gleiche gilt für die Experimente, bei denen der Durchsatz zwischen Null, 720 und 7200 cm³/h bei 1 cm Elektrolytfüllhöhe variiert wurde. Es war kein deutlicher Effekt auf die Steigung nachweisbar.

Versuche, bei denen der Abstand des ersten stromdurchflossenen Kathodenstreifens vom Separatorpalt variiert wurde, zeigen nur geringen Einfluß auf den Kurvenverlauf. Bei einem mit der Kurve 3, Abb. 18a, vergleichbaren Experiment, bei dem jedoch erst der fünfte Kathodenstreifen stromdurchflossen war, bei gleicher mittlerer Stromdichte, zeigte sich nur im Anfangsteil der Kurve eine Änderung im Verlauf.

In der Abb. 19, Kurve 1, sind die der Kurve 3, Abb. 18a, entsprechenden Potentiale an den einzelnen Kathodenstreifen aufgetragen. Dabei wurde die Differenz zwischen Ruhepotential und Kathodenpotential aufgetragen. Kurve 2 zeigt die Potentiale bei einer um Faktor 10 kleineren mittleren Stromdichte.

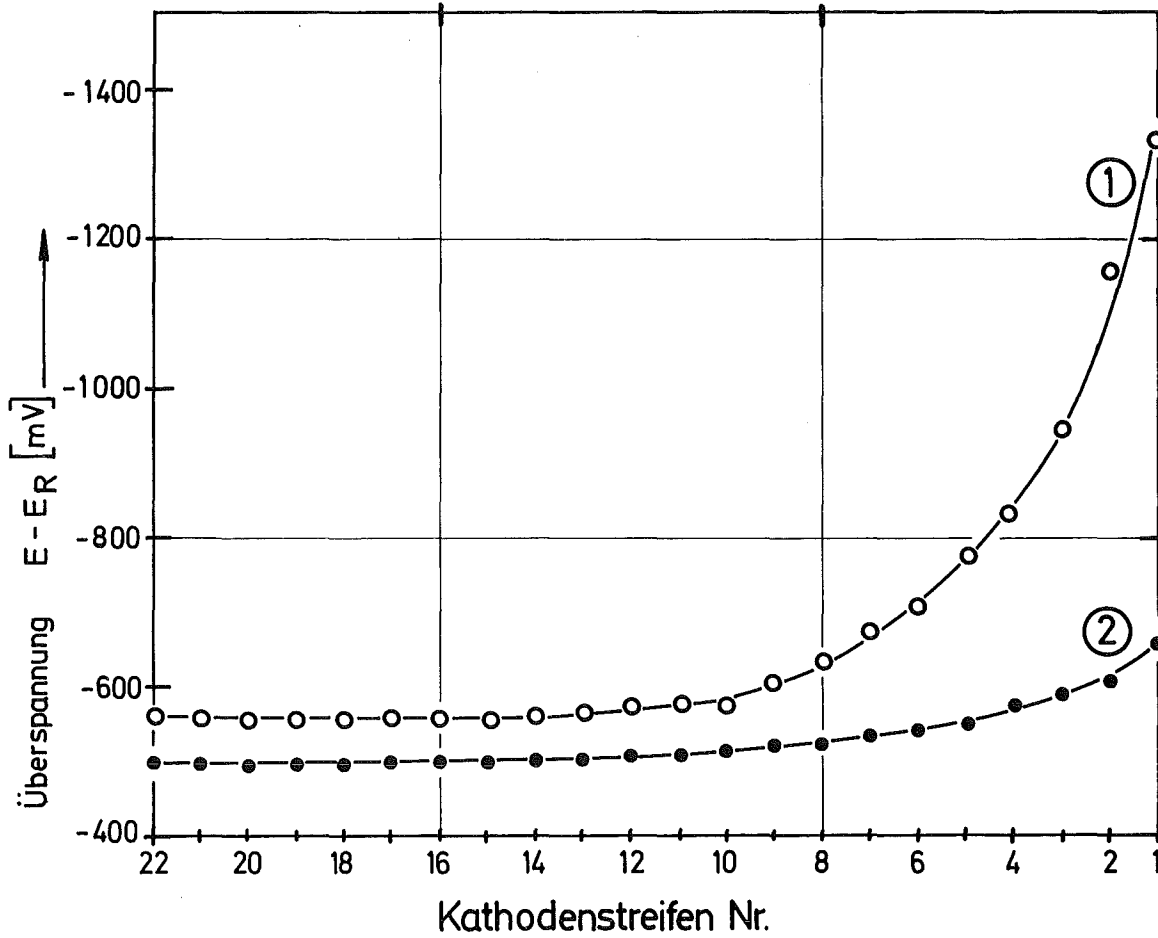


Abb: 19 Überspannungsverteilung an den Kathodenstreifen 1 bis 22

- ① ○—○ mittlere Stromdichte 54 mA/cm^2 , 1cm Füllhöhe (vgl. Abb.18a, Kurve 3)
- ② ●—● mittlere Stromdichte 5.3 mA/cm^2 , 1cm Füllhöhe

Zusammenfassend lassen sich aus den Ergebnissen für die Auslegung großer technischer Kolonnen (~ 1500 t U/a) folgende Schlußfolgerungen ziehen:

- U-(VI)-Konzentration und die in Betracht zu ziehenden Strömungsgeschwindigkeiten sind praktisch ohne Einfluß auf die Stromdichteverteilung;
- niedere mittlere kathodische Stromdichten, in der Größe vergleichbar mit den zu erwartenden Grenzstromdichten, lassen gute Stromausbeuten erwarten;
- bei konservativer Annahme der Steigung m mit 0,9 und mittleren Stromdichten i von 8 mA/cm^2 (Grenzstromdichte 5 mA/cm^2) errechnet sich für einen Kathodenradius von 38 cm immer noch eine Nutzstromausbeute von 55 %, wobei dieser Kathodenradius etwa einem Kolonnendurchmesser von 80 cm entspricht. Für einen Kathodenradius von 19 cm (Kolonnendurchmesser ca. 45 cm) unter Annahme von $m = 0,8$ ergeben sich Nutzstromausbeuten von 65 %.

Damit sind von der Stromdichteverteilung her für den scale-up von Elektrolysekolonnen keine prinzipiellen Schwierigkeiten zu erwarten.

4.6 Der Einfluß von Spalt- und Korrosionsprodukten auf den elektrolytischen Stoffumsatz

Wird die Uran-Plutonium-Trennung im ersten Zyklus des Purex-Prozesses durchgeführt, sind in den Prozeßlösungen 1BF_0 und 1BP_a merkliche Mengen an Spaltprodukten zu erwarten. Für Ruthen und Zirkon können Konzentrationen im 1BP_a im mg/l-Bereich auf-

treten. Für mit 33 000 MWd/t abgebrannte LWR-Brennstoffe ergibt sich nach 150 Tagen Kühlzeit ein Zr-Gehalt von $\sim 3,6$ kg/t und ein Ru-Gehalt von $\sim 2,2$ kg/t im Brennstoff. Das führt zu einer maximalen Zr-Konzentration von 30 mg/l und zu einer Ru-Konzentration 1,5 mg/l im $1BP_a$ unter der Annahme eines Zr-DF von 10^2 und eines Ru-DF von 10^3 für den HA- und HS-Extraktor.

Unter den reduzierenden Bedingungen der elektrolytischen Pu-U-Trennung, aber auch schon allein bei Zusatz von starken Reduktionsmitteln wie $N_2H_5^+$ oder NH_3OH^+ ist die Reduktion der Edelmetalle Ag, Pd und auch Ru und Rh zur Oxidationsstufe Null, d.h. Ausfällung im Extraktionsapparat zu erwarten. Neben Ruthen liegt Palladium im bestrahlten Brennstoff in beträchtlicher Menge mit $\sim 1,3$ kg/t vor. Silber ist nur in sehr viel kleineren Konzentrationen im $1BP_a$ zu erwarten, da nur 0,06 kg/t im Brennstoff enthalten sind.

Zur Untersuchung des Verhaltens der relevanten Spaltprodukte wurde ein Substanzgemisch folgender Zusammensetzung hergestellt:

Ru	1,5 mg/l	als Ruthennitrosylnitrate
Ag	3,0 "	" $AgNO_3$
Pd	5,0 "	" $Pd(NO_3)_2$
Ce	3,0 "	" $Ce(NO_3)_3$
Zr	30,0 "	" Zirkonnitrate
Cs	0,3 "	" $CsNO_3$

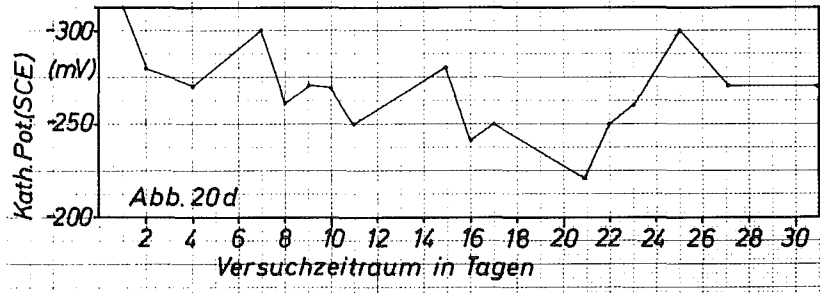
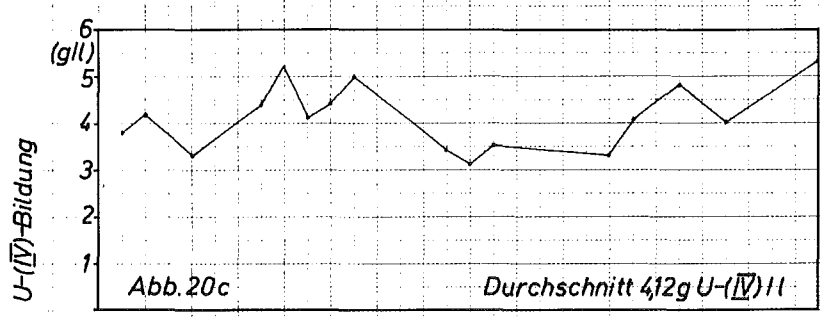
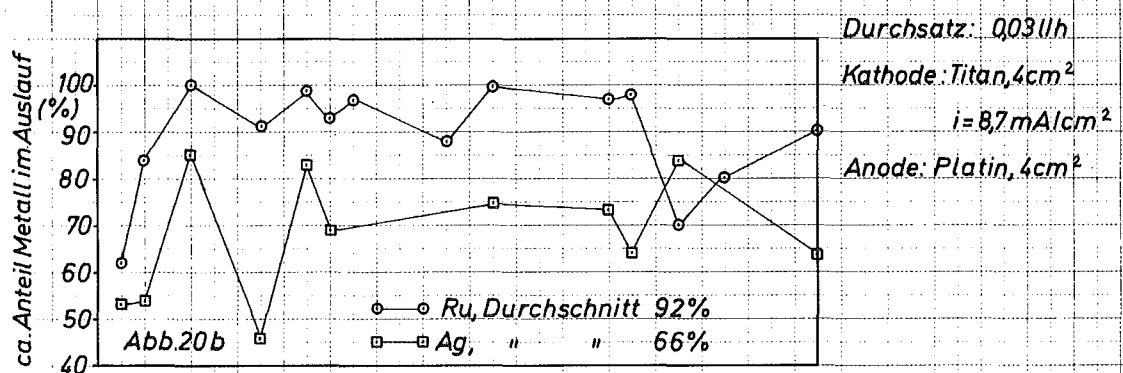
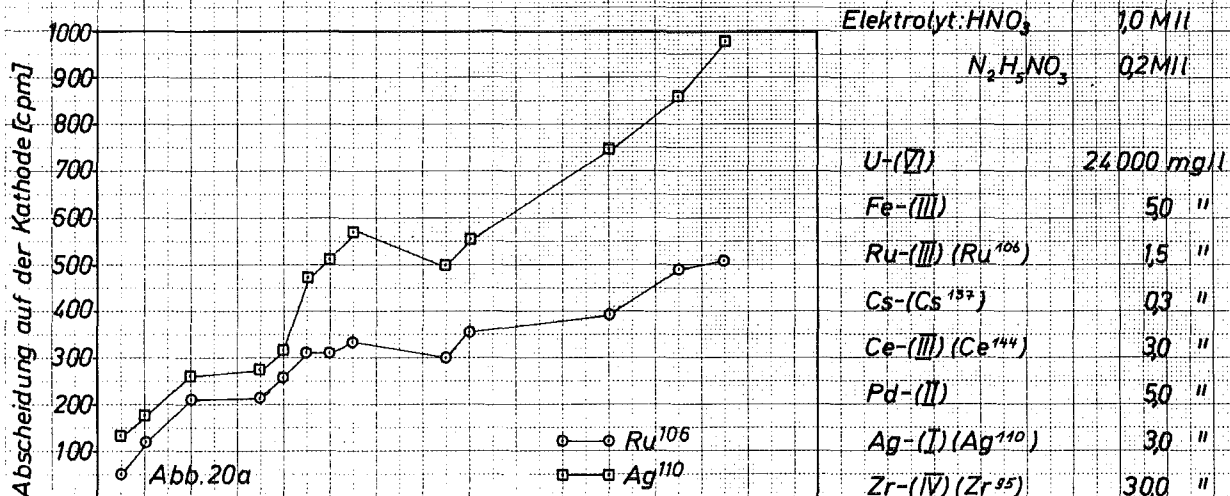
In dieser Lösung sind Silber und Palladium stark überdosierte, weil diese beiden Metalle die größte Abscheidungswahrscheinlichkeit haben und für den relativ kurzen Versuchszeitraum ein deutlicher Effekt gewünscht wurde.

Da als wichtigstes Korrosionsprodukt Eisen vorliegt, wurden davon 5 mg/l zugegeben. Die Lösung enthielt außerdem 0,1 M/l U-(VI), 1 M/l HNO_3 und 0,2 M/l $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$. Das Substanzgemisch wurde mit einem Durchsatz von 0,03 l/h über einen Zeitraum von 31 Tagen (Unterbrechung über Nacht) durch eine Elektrolysezelle mit einem Gesamtvolumen ~ 15 ml gepumpt. Als Kathode wurde ein Titanplättchen und als Anode ein Platinplättchen von jeweils 4 cm^2 Oberfläche verwendet. Der Strom betrug annähernd konstant über den Versuchszeitraum 35 mA. Das Potential wurde gegen die Standardkalomelektrode (SCE) gemessen.

Zur quantitativen Bestimmung der wichtigsten Spaltprodukte war die Lösung mit Ru^{106} , Ag^{110} , Ce^{144} , Cs^{137} und Zr^{95} radioaktiv markiert. In der Abb. 20 sind Versuchsergebnisse zusammengestellt.

Wie zu erwarten, kommt es bei Cs, Ce und Zr nach dem Durchgang durch die Elektrolysezelle zu keinerlei Veränderungen in der Konzentration. Der durchschnittliche Gehalt in der Auslauf-lösung entspricht dem der Speiselösung. Für Ru und Ag liegt die Konzentration der auslaufenden Lösung aller Messungen grundsätzlich unter der der Speiselösung. Silber wird mit durchschnittlich 66 % und Ruthen mit 92 % im Auslauf gefunden (s. Abb. 20b). Die Abscheidung von Palladium konnte aus meßtechnischen Gründen nicht direkt verfolgt werden. Wegen seiner Ähnlichkeit mit dem Ag ist jedoch auch ein ähnliches Abscheidungsverhalten zu erwarten. Die Abscheidung war visuell gut zu verfolgen. Nach einigen Betriebstagen war in der Zuleitung, in der Zelle und auf der Kathode ein deutlicher schwarzer Niederschlag zu beobachten. Die Abscheidung von Ru und Ag auf der Kathode veranschaulicht die Abb. 20a. Auch auf der Platinanode konnten Kontaminationen von Ag und Ru nachgewiesen werden, die

Abb. 20 Verhalten von Spaltprodukten bei der Elektrolyse



jedoch von der Meßrate her um den Faktor 10 bis 100 niedriger liegen als auf der Kathode. Unter den Bedingungen des Versuches ergibt sich abgeschätzt eine Abscheidungsrate direkt auf der Kathode von $\sim 1 \mu\text{g}/\text{cm}^2\text{d}$ für Ag und Ru.

Die U-(VI)-Reduktion schwankt über dem Versuchszeitraum um eine mittlere Konzentration von 4,12 g/l U-(IV) im Auslauf (s. Abb. 20c). Die Schwankungen sind auf Mängel in der Konstanz des Stromes und auf den elektrolytischen Stoffumsatz des Durchsatzes durch die Abscheidung von Ag und Ru auf der Kathode zurückzuführen. In der Abb. 20d ist das Kathodenpotential gegen die Versuchszeit aufgetragen.

5.0 Halbtechnische Gegenstromextraktionsprozesse im elektrolytischen Mischabsetzer (MILLI-EMMA)

5.1 Der Versuchsstand

Der Aufbau des Mischabsetzers entspricht der Darstellung in der Abb. 8^{x)}. Er besitzt 16 Mischabsetzerstufen. Das Gehäuse ist aus einem Titan-Block herausgefräst und dient als Kathode. Als Anode wurde Platin-Blech mit einer Oberfläche von 8 cm² pro Anodenzelle in der Absetzkammer verwendet. Der Antrieb der Rührer erfolgt über ein gemeinsames Getriebe. Der Einspeisepunkt ist variabel von Kammer 7 bis 11. Der Mischabsetzer ist für den Plutoniumbetrieb in einem Handschuhkasten mit den notwendigen Behältern, Dosierpumpen und Meßbüretten untergebracht und wurde bei allen Experimenten im Verbund mit dem "tail-end" der MILLI-Anlage zur Versorgung mit organischem Produkt (1A-Batterie) und zur Rückextraktion (1C-Batterie) des organischen Uranproduktes betrieben.

Der Betrieb von maximal 12 Anodenzellen ist variabel über alle 16 Absetzkammern des Apparates möglich. Die 12 Anodenzellen werden getrennt stellbar über eine wahlweise strom- oder spannungskonstante Quelle versorgt. Zur orientierenden Bestimmung des Kathodenpotentials in den einzelnen Absetzkammern sind im Mittelpunkt, jeweils 3 mm über dem Boden der Absetzkammer endend Titan-Stäbe eingesetzt, über die das Potential an der Absetzkammerbodenfläche gemessen wurde. Das Meßsystem erwies sich nach annähernd 200 Betriebsstunden als störanfällig.

Die Abb. 21 zeigt ein Foto des Mischabsetzers.

^{x)} Das Konstruktionsprinzip des Extraktionsapparates entspricht dem in der MILLI-Anlage (41) des Institutes für Heiße Chemie verwendeten Typ. Die elektrolytische Ausführung unterscheidet sich praktisch nur durch eine Verlängerung, die jeweils am Ende der Absetzkammer vertieft angebracht ist und die Anodenzelle aufnimmt.

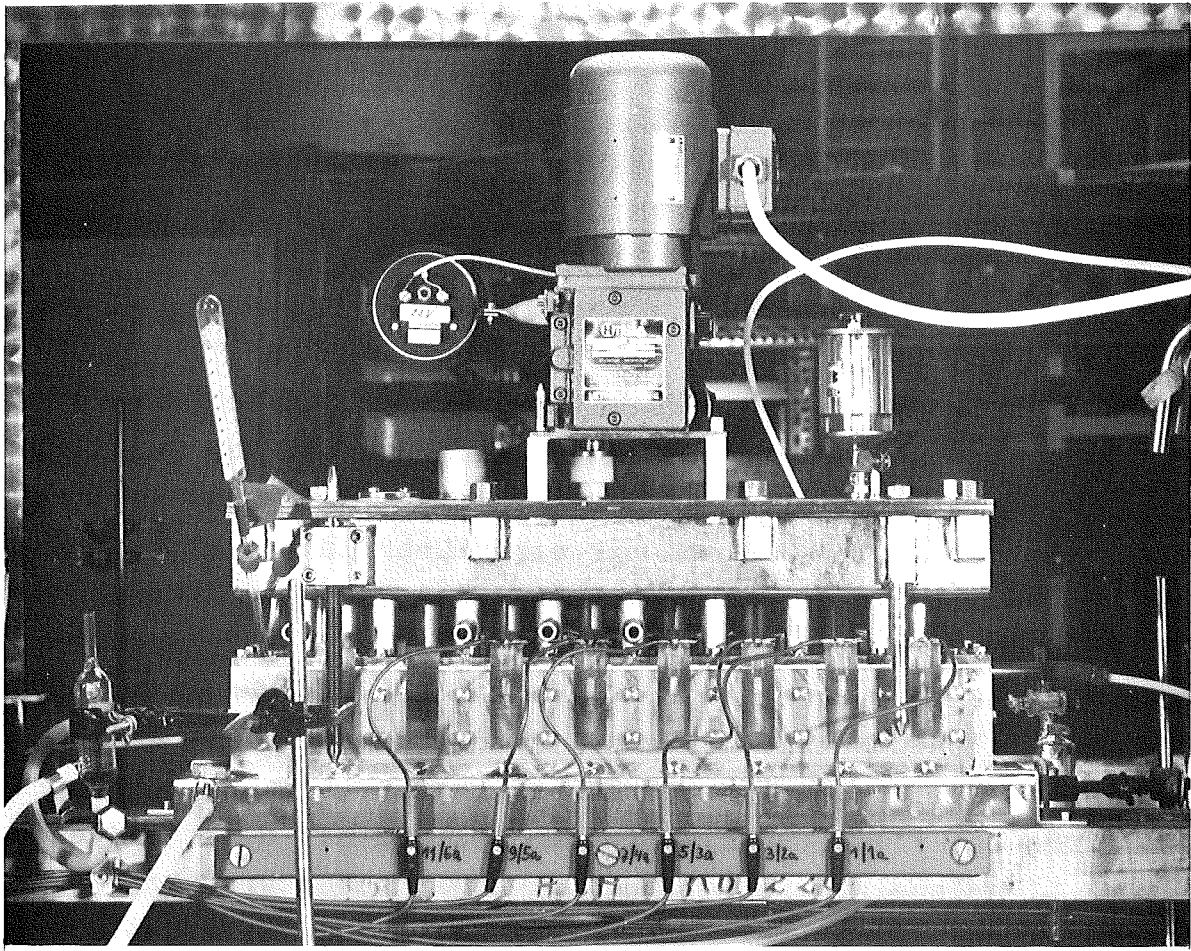
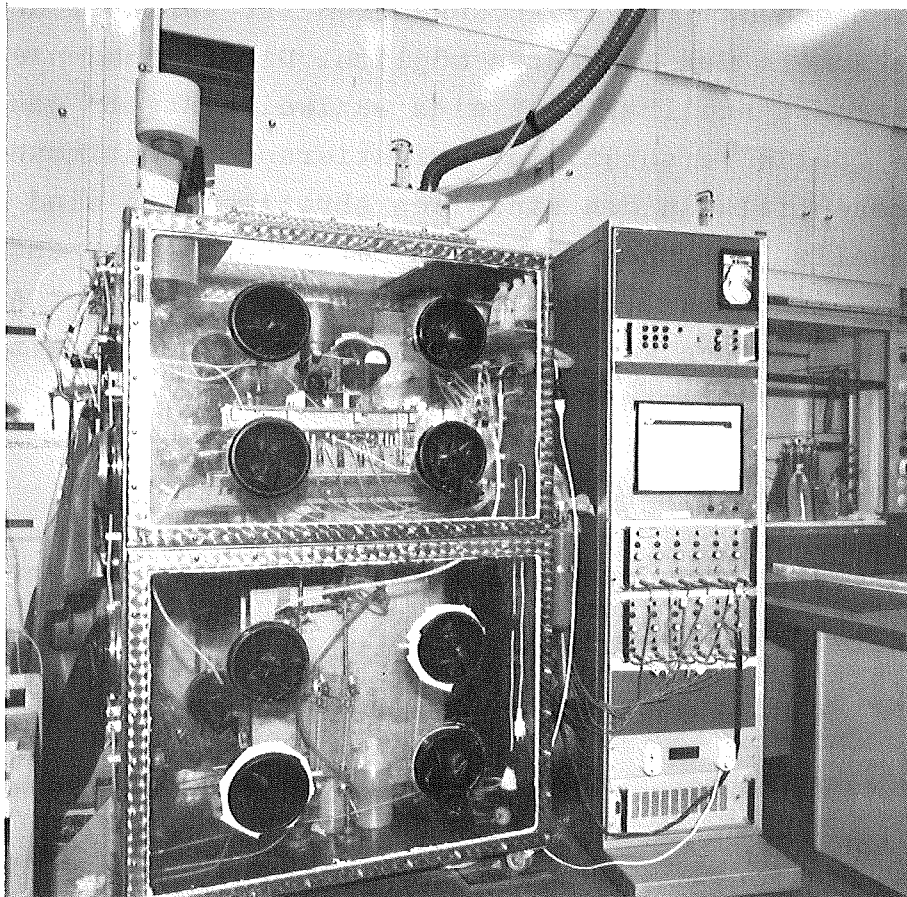


Abb. 21



Die wichtigsten Daten des Apparates sind im Kopf der Tab. III zusammengefaßt.

Die Versuchseinrichtung wurde über insgesamt ~1000 Betriebsstunden ohne wesentliche, den elektrolytischen Teil betreffende, Störungen betrieben.

5.11 Die Extraktionseffektivität des Mischabsetzers

Der Extraktionsapparat zeigt, zumindest bei größeren Flußverhältnissen ($org./aq. > 7$) ein unangenehmes hydrostatisches Verhalten. Das drückt sich dadurch aus, daß bei Drehzahlen ≥ 1100 U/min häufig in den Absetzkammern im Bereich um den Speisepunkt nur geringe Anteile von wäßriger Phase (einige Millimeter Füllstand) gehalten werden können. Andererseits ergeben sich in den Absetzkammern nahe dem wäßrigen Auslauf (Kammer 13 - 16, s. Abb. 7a) nur geringe Anteile von organischer Phase. Aus diesem Grunde konnte ein Teil der Experimente zur Pu-U-Trennung mit Drehzahlen von nur 1000 U/min gefahren werden, was sich negativ auf die Stufen-Wirksamkeit des Apparates auswirkte.

Zur Abschätzung der Stufenwirksamkeit beim Flußverhältnis $org./aq. = 8$ wurden Gegenstromextraktionen mit dem System U-(VI) - 0,7 M/l $NaNO_3$ - 0,1 M/l HNO_3 /5 Vol.% TBP bei verschiedenen Drehzahlen gefahren.

Die Auswertung der McCabe-Thiele-Diagramme ergab nur mäßige mittlere Stufenwirksamkeiten: ca. 50 % für 1200 U/min und 30 - 40 % für 1000 U/min.

5.2 Elektrolytische Pu-U-Trennung

Die Experimente wurden prinzipiell nach dem in der Abb. 7a dargestellten Schema durchgeführt.

Das Flußverhältnis von der organischen Speiselösung $1BF_0$ (AP_0) zur organischen Waschlösung $1BSX_0$ betrug bei allen Experimenten annähernd fünf. Ebenso wurde die Hydrazinkonzentration in der wäßrigen Rückextraktionslösung mit 0,2 M/l über alle Experimente annähernd konstant gehalten.

Die minimale Betriebszeit einer Prozeßvariante betrug 12 Stunden. Diese Zeit ist bei den angewendeten Flüssen zur Gleichgewichtseinstellung ausreichend.

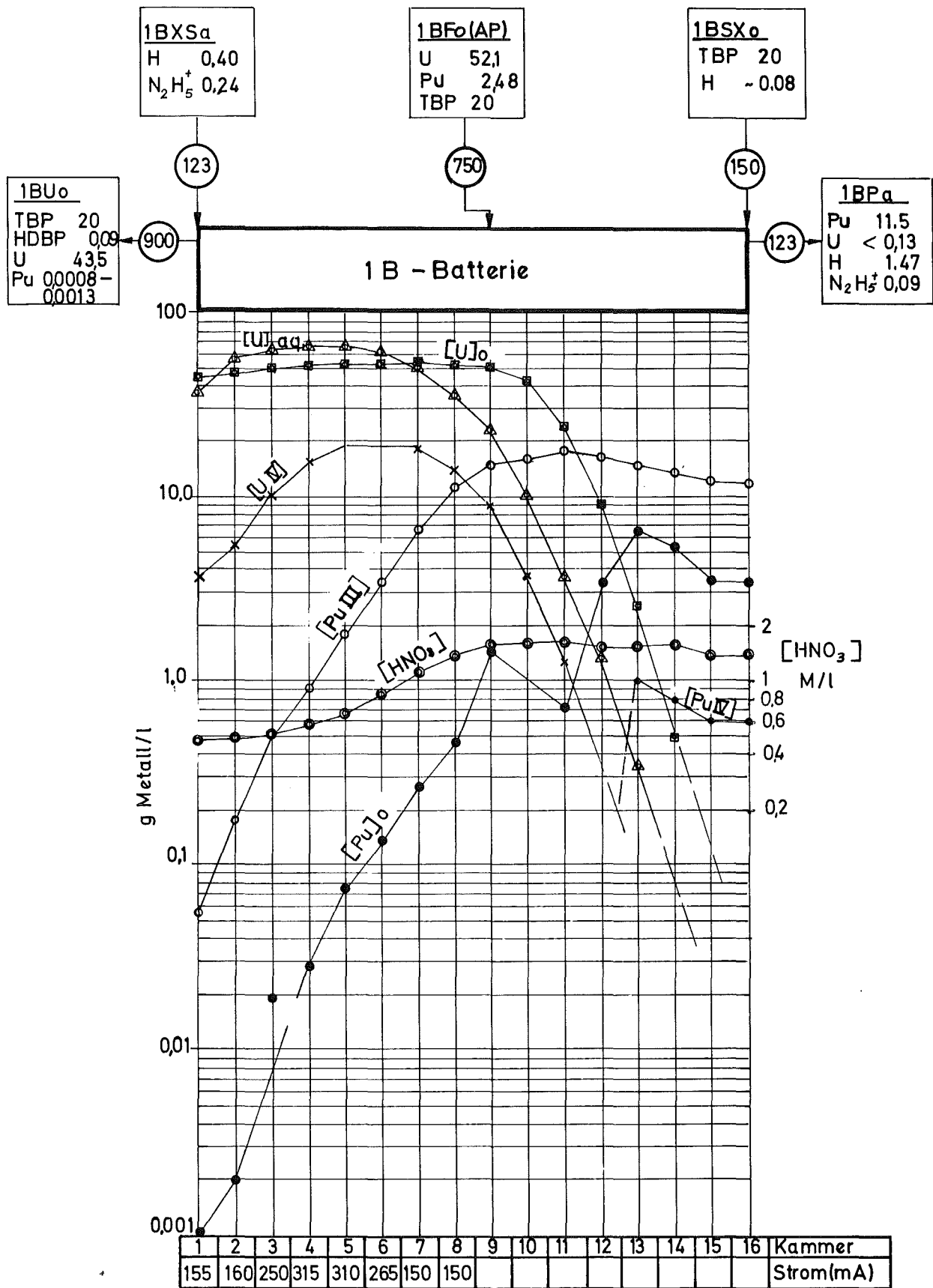
Die Temperatur im wäßrigen und organischen Produktstrom blieb bei allen Prozeßvarianten unter $35^{\circ}C$. Die Temperaturerhöhung wird neben der Stromwärme auch durch Erhitzung des Antriebes bewirkt.

In der Uran-Bilanz ergab sich über alle Prozesse eine durchschnittliche Abweichung von $\pm 3\%$. In der Pu-Bilanz zeigten sich größere Abweichungen. Die Analysen auf Dibutylphosphat (HDBP) ergaben im BU-Strom relativ hohe Werte von durchschnittlich 50 - 150 mg/l. Experimente, bei denen die mögliche Bildung von HDBP unter dem Einfluß der Elektrolyse untersucht wurde, verliefen negativ, so daß die relativ hohen HDBP-Gehalte durch ungenügende Effizienz der Solventwäsche erklärt werden müssen.

Die durchschnittliche minimale Zellspannung (ΔU) betrug 2,8 V bei 50 mA und die maximale 8,1 V bei 300 mA.

Wir starteten die Experimente mit einer Serie, deren Pu-Gehalt 5 Gew.% betrug. Die Abb. 22 zeigt ein für diese Serie typisches Konzentrationsprofil für U_{aq} , U_o , $U-(IV)_{aq}$, $Pu-(III)_{aq}$, $Pu-(IV)_{aq}$, Pu_o und HNO_3 . Die Dimension für die Konzentrationen und Flüsse sind unten in der Abbildung angegeben. Die Aufgabe der organischen Speiselösung erfolgte in der Kammer 9 mit $750 \text{ cm}^3/\text{h}$. Damit stehen für den BX-Teil 9 und für den BS-Teil 7 MA-Stufen zur Verfügung. Die wäßrige Rückextraktionslösung (BXS_a) wurde mit $\sim 120 \text{ cm}^3/\text{h}$ gefahren. Der Gesamtstrom betrug 1,76 A und war in 8 AK wirksam. Die Stromversorgung wurde spannungskonstant betrieben. Die Einzelstromstärken (Verteilung auf die Absetzkammern s. Abb.) sind den U-(VI)-Konzentrationen in der wäßrigen Phase, d.h. dem Angebot an Reduzierbarem angepaßt. Die relativ hohen U-(IV)-Konzentrationen schon in den Stufen 1 bis 3 sind notwendig, um die Restplutoniummengen aus der organischen Phase rückzuextrahieren. Insbesondere dann, wenn merkliche HDBP-Mengen in der organischen Phase vorliegen, in dem Beispiel 90 mg/l. Da die Geschwindigkeit der Reduktion von Pu-(IV) durch U-(IV) dem Quadrat der Salpetersäurekonzentration umgekehrt proportional ist (vgl. Gl. 15), ist es notwendig - wie eingangs schon erwähnt - besonders in den ersten Stufen die Salpetersäurekonzentration möglichst niedrig zu halten (0,5 - 0,6 M/l im Beispiel).

Im Gegensatz dazu müssen im BS-Teil höhere Säurekonzentrationen, im Beispiel ca. 1,5 M/l angestrebt werden, weil Uran extrahiert und U-(IV) reoxidiert werden soll. Unter solchen Bedingungen, bei Abwesenheit von U-(IV), treten dann auch Anteile von Pu-(IV) durch Reoxidation im wäßrigen Produktstrom auf, im Beispiel (Abb. 22) bis zu 1 g/l.



HNO₃-und N₂H₅⁺-Konzentration in Mol/l
 U - Pu und HDBP -Konzentration in g/l
 TBP -Konzentration in V %
 Flüsse in cm³/l

Abb. 22 Konzentrationsprofil im elektrolytischen Mischabsetzer (MILLI EMMA), Versuch Nr. 9

Die Ergebnisse der Gegenstromextraktionsprozesse sind in Tab. III zusammengestellt. Neben den prozeßbestimmenden Daten wie Flüssen, Konzentrationen und den Trennfaktoren sind unter der Spalte Elektrolysedaten der Gesamtstrom, das Kathodenpotential und der Maximalstrom aufgeführt. In den mit Kenngrößen bezeichneten Spalten ist die jeweilige Stromausnutzung bezogen auf den Plutoniumdurchsatz, die U(IV)-Konzentration in der Stufe 1, sowie die Summe der wäßrigen U-(IV)-Konzentrationen im Gleichgewichtszustand über die 16 Stufen des Mischabsetzers aufgeführt.

Die Versuche 1 bis 10 wurden mit Pu-Gehalten von ca. 5 Gew.% und TBP-Gehalten von 16 Vol.% (Vers.Nr. 1 - 5) und 20 Vol.% (Versuche Nr. 6 - 10) durchgeführt. Der Fluß der organischen Speiselösung $1BF_o$ (AP_o) betrug bei diesen Experimenten $\sim 750 \text{ cm}^3/\text{h}$. Das Flußverhältnis $1BF_o/1BXS_a$ wurde zwischen 5 und 8.2 und der Gesamtstrom zwischen 1 A und 2,2 A variiert.

Die Versuche 1 bis 5 zeigen deutlich den Einfluß der Salpetersäurekonzentration im BS-Teil (vgl. Säurekonzentration im $1BP_a$) auf die Abtrennung des Urans. Die HNO_3 -Konzentration im $1BP_a$ erhöht sich von 1,2 M/l im Versuch 1 auf 1,9 M/l im Versuch 5 und der Urantrennfaktor (SF_U) steigt dabei von ~ 100 auf >4000 . Dieser Effekt wird durch die Senkung des angewendeten Gesamtstromes (2,2 A Versuch 1 auf 1,08 A Versuch 5) und die damit verbundene Senkung des U-(IV)-Inventars ($\Sigma U-(IV)$) im Mischabsetzer unterstützt. Auch die Rührerdrehzahl (Stufenwirksamkeit) wirkt natürlich auf den U-Trennfaktor, was sich ab Versuch 6 zeigt, bei dem die Drehzahl auf 1100 U/min erhöht wurde. Obwohl z.B. im Versuch 7 ein relativ hoher Gesamtstrom von 1,7 A angewendet wurde und die Salpetersäurekonzentration im $1BP_a$ nur 1,35 M/l beträgt, wird ein Urantrennfaktor (SF_U) von 2800 erreicht. Allerdings muß hierbei auch die höhere TBP-Konzentration von 20 Vol.% berücksichtigt werden. Im Versuch 1 bis 5 wurde 16 Vol.% TBP angewendet.

Tab. III Trennergebnisse mit dem Elektrolytischen Mischabsetzer (MILLI-EMMA)

Konstruktionsmaterial: Reintitan, Füllvolumen: gesamt $\approx 810 \text{ cm}^3$
 Stromversorgung: Alternativstrom- oder spannungskonstant^{*)} betreibbare Gleichstromquelle mit getasteter Regelung
 12 Kanäle getrennt stellbar. Restwelligkeit 25 mV max. bei 20 V

Kathodenmaterial: Reintitan
 Kathodenfläche - (pro AK, η Füllhöhe) $\approx 20 \text{ cm}^2$
 $\Omega = \frac{\text{Kathodenfläche}}{\text{Füllvolumen}} \approx 2 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$

Anodenmaterial: Platin
 Anodenfläche (einzel) 8 cm^2
 Anodenzellenmat.: Plexidur
 Elektrolytspalt, Breite $\approx 0,4 \text{ cm}$
 " " " Länge $\approx 1,5 \text{ cm}$
 " " " Volumen $\approx 1,0 \text{ cm}^3$

Anzahl MA-Stufen 16
 MK-Volumen (einzel) 20 cm^3
 AK-Volumen (einzel, ohne Anodenzelle) 31 cm^3
 Füllvolumen aq. Phase in AK (η Füllhöhe) 10 cm^3
 Fq (AK, aq. Ph. bei $\frac{1}{2}$ Füllhöhe) $2,5 \text{ cm}^3$

Kathodenpotential: gemessen gegen Fühler aus Reintitan in der Mitte d. AK

* Fluß ca. $750 \text{ cm}^3/\text{h}$, außer Versuch 33 = $375 \text{ cm}^3/\text{h}$

Vers. Nr.	1BF ₀ (1AP ₀)*			1BXS _a HNO ₃ [M/l]	Fluß-verh. 1BF ₀ 1BXS _a	Uranprodukt 1BU ₀			Plutoniumprodukt 1BP _a			Trennfaktoren		Elektrolyse- und Kenngrößen						
	Pu [g/l]	U [g/l]	TBP [%]			Pu [g/l]	U [g/l]	HNO ₃ [M/l]	Pu [g/l]	U [g/l]	HNO ₃ [M/l]	SFU	SFPu	Strom I ges. [A]	I max. [A]	AK Nr.	Kath. Pot. [mV] b. I max.	U _{theor.} / U _{eff.} bezogen auf Pu	U-(IV) AK1 [g/l]	Σ U-(IV) über MA im Äqu. [g/l]
1	2,3	49,9	16	0,59	5	0,001	8	40,0	9,70	2,61	1,27	93	1600	2,205	0,29 ^{xx}	5		0,088	1,6	168
						0,0016	12						270							
						0,0059	15													
2	2,2	52,8	16	0,63	5	0,0013	5	43,8	11,0	1,28	1,26	200	1430	1,315	0,22 ^{xx}	6	-450	0,14	2,8	124
						0,0048	12						390							
3	2,12	57,6	16	0,63	5	0,0016	8	48	10,6	<0,25	1,62	>3000	1050	1,11	0,22 ^{xx}	5		0,16	12,3	95
						0,0013	10						1300							
5	1,5	41,2	16	0,63	8,2	0,011	8	34,3	12,0	<0,25	1,921	>4000	100	1,08	0,21 ^{xx}	4		0,12	2,4	13
6	2,71	56,5	~20	0,63	6,3	0,0009	13	44,0	18,2	0,30	1,36	1140	2700	1,82	0,27 ^{xx}	3		0,13	5,1	174
						0,0017	16						1400							
7	3,77	68,0	~20	0,53	6	0,0013	13,5	49	19,0	<0,13	1,35	2800	1900	1,68	0,31 ^{xx}	4	-325	0,19	3,9	
						0,00054	4,5						4800							
8	2,68	53,3	~20	0,53	6,7	<0,001	5,5					>1670	1,705	1,705	0,31 ^{xx}	5		0,13	3,0	140
						0,002	12,5	46,5	12,3	0,30	1,60	1130	1150				-300			
9	2,48	52,1	~20	0,40	6,1	<0,001	5	43,5	11,5	<0,13	1,47	>2450	1730	1,755	0,32 ^{xx}	4	-330	0,12	3,5	118
						0,0008	7						2630							
						0,0009	9						2330							
						0,0013	12,5						1330							
10	2,33	49,6	~20	0,40	6,2	0,0009	5	40,7	12,6	<0,13	1,65	>2450	2570	1,70	0,30 ^x	4	-350	0,12	2,8	110
						0,001	7						2220							
						0,001	9						2200							
						0,001	11						2220							
						0,001	12						2220							
11	4,99	49,1	20	0,40	5	0,0025	7,5	41,2	~21,0	<0,13	1,39	>1900	1660	2,08	0,30 ^x	4	-330	0,20	3,5	91
						0,0013	11,5						3200							
						0,006	14,5						700							
12	4,53	48,7	20	0,30	5	0,004	5	41,8	~22,2	<0,17	1,38	>1500	940	2,11	0,30 ^x	4	-330	0,18	1,9	113
						0,006	11,5						630							
14	0,52	81,4	~30	0,26	9,3	0,0018	3	63,3	4,8	0,10	0,80	7500	240	1,20	0,25 ^x	4	-260	0,04	9,6	209
						0,0014	28						310							
						0,0018	31,5						240							
15	0,45	73,4	~30	0,20	7,5	0,002	6	61,6	4,3	<0,15	1,00	3700	190	1,35	0,20 ^x	4	-220	0,03	8,9	211
						0,0017	12						220							
16	0,49	80,9	~30	0,20	7,4	0,0016	9	74,5	3,5	1,82	0,92	830	250	1,35	0,20 ^x	4	-300	0,03	4,9	248
						0,0018	11,5						225							
29	0,42	71	~30	0,20	7,5	0,0018	30	61,2	2,70	0,41	1,41	1300	200	1,25	0,200 ^x	4		0,03	16,8	
						0,0011	40,5						325							
						0,0007	41,5						510							
30	0,460	73,7	~30	0,20	7,1	0,0008	4	61,3	2,91	1,73	1,42	800	480	0,540	0,08 ^x	7		0,07	10,5	~104
						0,0008	10						480							
						0,001	14						380							
						0,0009	19						430							
31	0,400	70,6	~30	0,20	7,5	0,0013	4	60,6	2,72	<0,13	1,53		260	0,400	0,065 ^x	7		0,09	6,1	40
						0,0009	14						370							
33	0,57	79,5	31	0,25	7,5	0,0009	5	69	3,70	1,37	1,69	440	530	0,49	0,08 ^x	7		0,05	16,6	~187
						0,001	9						480							
						0,0009	11						530							
						0,0008	13						590							
						0,0006	15						790							
						0,0005	17						950							
						0,0002	19						2380							
						0,0003	21						1580							
34a	0,50	65,0	~30	0,20	7,5	0,0008	5,5	59,7	2,80	<0,13	1,50	>3800	520	1,25	0,20 ^x	4		0,03	~4,0	
						0,0009	7,5						460							
34b	0,50	65,0	~30	0,20	7,5	0,0008	9,5	56,0	2,80	<0,13	1,75	>3800	520	0,54	0,08 ^x	7		0,08	~4,5	<25
						0,0011	11,5						380							
						0,0013	13,5						320							

Die Rührerdrehzahl und damit die Stufenwirksamkeit ist auch von entscheidendem Einfluß auf den Pu-Trennfaktor SF_{Pu} . Während im Versuch 1 bis 3 Trennfaktoren von nur einigen Hundert bis über Tausend trotz hohem U-(IV)-Inventar erreicht werden, steigen diese ab Versuch 6, bei dem die Drehzahl auf 1100 U/min erhöht wurde, erheblich an. Im Versuch 7 wurde der höchste Pu-Trennfaktor mit 4800 bei einer Pu-Produktkonzentration ($1BP_a$) von 19 g/l erreicht. Bei der hohen U-Beladung im organischen Produkt ($1BU_o$) von 49 g/l werden auch kleine Stufenverteilungskoeffizienten von 0,01 in Stufe 1 und 0,09 am Speisepunkt in Stufe 9 erzielt. Die Stromausnutzung, bezogen auf das Plutonium, erreicht mit 0,19 den zweithöchsten Wert aller Prozeßvarianten. Die bei dem Kathodenpotential von -325 mV (bezogen auf den Ti-Fühler) bei 310 mA in AK 4 erzielte Nutzstromausbeute (U-IV- und Pu-III-Bildung) beträgt schätzungsweise 60 - 70 %.

Eine Erhöhung der Zahl der Mischabsetzerstufen von normalerweise 9 auf 10 im BX-Teil brachte nicht die erwünschte Erhöhung des SF_{Pu} wie der Versuch 10 in Abb. 23 zeigt.

Der Versuch 5 bildet in der diskutierten Serie eine Ausnahme. Es wurde mit niedriger U-Beladung im $1BF_o$ (AP_o) von 41,2 g/l eingespeist. Das führt zu hohem Säuregehalt von ca. 0,2 M/l im $1BF_o$ (AP_o). Deshalb und wegen der vergleichsweise hohen Säurekonzentration im $1BXS_a$ von 0,63 M/l. kommt es im BS-Teil zu Säurekonzentrationen von über 2 M/l. Das führt aber, wie die Ergebnisse zeigen, bei hohem SF_U zu einem schlechten Plutoniumtrennfaktor von nur 100, der in erster Linie durch Erhöhung der Reoxidationsgeschwindigkeit für U-(IV) und Pu-(III) erklärt werden kann.

In Versuch 11 und 12 wurde mit einem Pu-Gehalt von ca. 10 Gew.% bei Anwendung von 20 Vol.% TBP gearbeitet. Bei einem Flußverhältnis $1BF_{\text{O}}/1BXS_{\text{a}} = 5$ wurden Plutonium-Produktkonzentrationen von über 22 g/l erreicht. Die im Durchschnitt geringeren Trennfaktoren SF_{Pu} müssen durch relativ hohe Gehalte an HDBP von 0,150 g/l im $1BU_{\text{O}}$ und durch hydrostatische Schwierigkeiten - es konnten im BS-Teil nur einige Millimeter wäßrige Füllhöhe gehalten werden - erklärt werden.

In den Versuchen 14 bis 34 wurde mit Pu-Gehalten von ~0,6 Gew.%, die für LWR-Brennstoffe typisch sind, und mit 30 %-igem TBP gearbeitet. Die Säurekonzentration im $1BXS_{\text{a}}$ wurde generell auf 0,2 M/l gesenkt. Über die Versuchsserie wurde das Flußverhältnis von $1BF_{\text{O}}/1BXS_{\text{a}}$ von 7,1 bis 9,3 variiert.

In Versuch 14 (s. Abb. 24) wurde ein U-Trennfaktor von 7500 bei relativ hohem Gesamtstrom von 1,2 A und einer Säurekonzentration von nur 0,8 M/l im BP_{a} erreicht^{x)}. Auch im Versuch 15 liegt der SF_{U} noch sehr hoch trotz des Inventars von 211 g/l U-(IV). Erst bei Erniedrigung der Rührerdrehzahl auf 1000 U/min sinkt der SF_{U} bei einem U-(IV)-Inventar von 248 g/l im Versuch 16 extrem ab.

Die Pu-Restkonzentrationen im $1BU_{\text{O}}$ liegen bei dieser Versuchsserie außer bei dem Versuch 33 in der gleichen Größe (0,7 - 2 mg/l) wie bei den vorher beschriebenen Experimenten. Durch die geringere Pu-Konzentration in der Speiselösung ergeben sich zahlenmäßig geringere Trennfaktoren.

Da die Rührerdrehzahl aus hydrostatischen Gründen nicht weiter erhöht werden konnte, wurde im Versuch 33 zur Verbesserung der Stufenwirksamkeit die Verweilzeit durch Halbierung der Flüsse

^{x)} Bei sehr kleinen Gehalten von Uran im Pu-Produkt ergaben sich bei der analytischen Bestimmung häufig Schwierigkeiten. Es kann angenommen werden, daß die Mehrzahl der angegebenen U-Trennfaktoren zu niedrig angenommen sind.

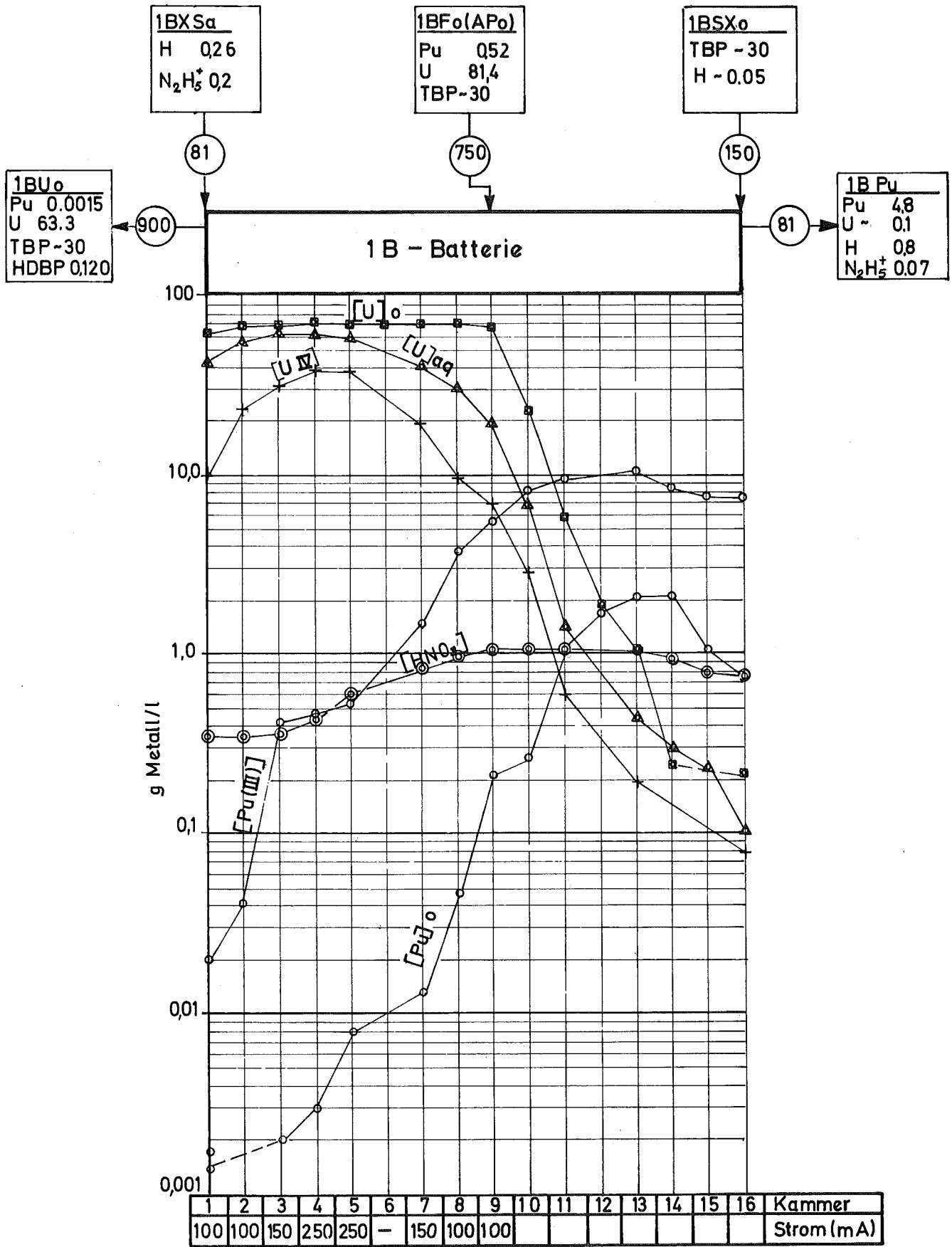


Abb. 24 Konzentrationsprofil im elektrolytischen Mischabsetzer (MILLI EMMA),
Versuch Nr.14

erhöht. Dadurch verbesserte sich die Pu-Abtrennung erheblich. Die Restplutoniumkonzentration sinkt bis auf minimal 0,2 mg/l, was einem Trennfaktor von 2400 entspricht. Die Abb. 25 zeigt das Konzentrationsprofil des Versuchs 33. Der Pu-Verteilungskoeffizient am Speisepunkt (Stufe 11) liegt mit 0,02 extrem niedrig. Das U-(IV)-Inventar liegt trotz der halbierten Flüsse relativ hoch, ebenso die U-(IV)-Konzentration in der Stufe 1 mit 16,6 g/l. Bei dem Versuch wurde eine auf den Pu-Durchsatz bezogene Stromausnutzung von nur 5 % erreicht. Die Versuche 31 und 34b zeigen, daß dieser Wert auch bei nur 0,6 Gew.% Pu noch erheblich erhöht werden kann und deshalb nicht als optimal angesehen werden darf.

5.21 Verhalten des Neptuniums bei der Pu-U-Trennung

E. Warnecke^[42] hat in einer Reihe von Experimenten das Verhalten des Neptuniums unter den Prozeßbedingungen untersucht. Dabei zeigte sich, daß nahezu 99 % des Neptuniums hauptsächlich als Np-(IV) zusammen mit dem Plutonium im 1BP_a den Mischabsetzer verlassen.

5.3 Elektrolytische Pu-Rückextraktion (2B-Batterie)

Die grundsätzliche Versuchsdurchführung zeigt die Abb. 7b. Die organische Speiselösung $2BF_3O$, das Produkt der 2A-Batterie (2AP₀), tritt in die Stufe 16 des Mischabsetzers ein. Der Durchsatz war annähernd mit $200 \text{ cm}^3/\text{h}$ über alle Prozeßvarianten konstant. Auch die Zusammensetzung der wäßrigen Striplösung $2BX_a$ war mit ca. 0,2 M/l HNO_3 - 0,2 M/l $N_2H_5NO_3$ über alle Experimente gleich. Die Stromversorgung wurde prinzipiell stromkonstant betrieben. Die Verteilung des Gesamtstromes auf die einzelnen Absetzkammern war wieder am Angebot an Reduzierbarem (Pu-(IV))

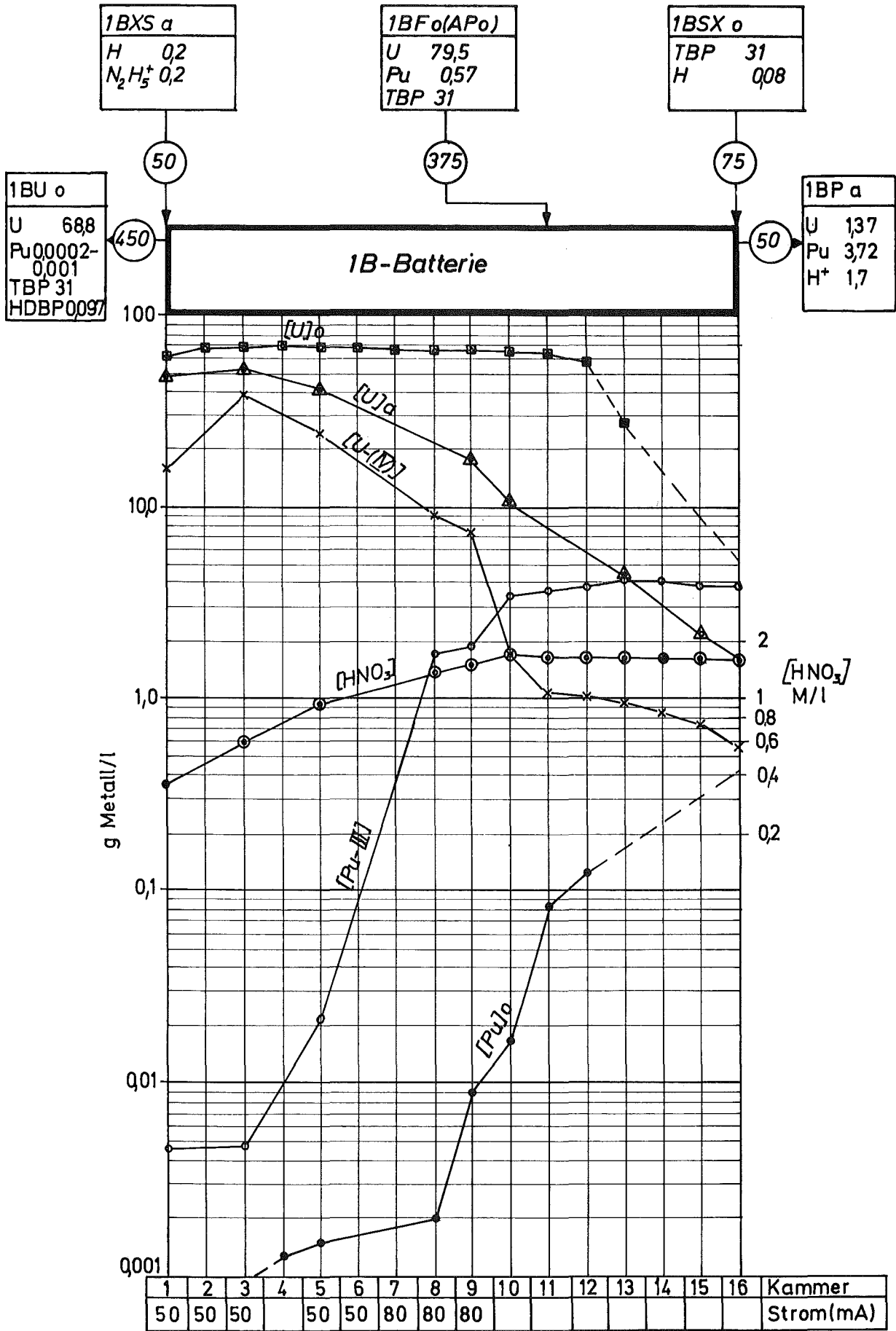


Abb. 25 Konzentrationsprofil im elektrolytischen Mischabsetzer(MILLI-EMMA)
Vers. Nr. 33

orientiert. Grundsätzlich wurden neben den Absetzkammern 10 bis 16 auch die Kammern 1 bis 3 mit niedrigen Strömen beaufschlagt. Dadurch soll das im Plutonium spurenhafte vorhandene Uran zu U-(IV) reduziert werden, um das an die Radiolyseprodukte gebundene Plutonium besser rückzuextrahieren.

Die Mindestbetriebszeit für eine Prozeßvariante betrug wieder 12 Stunden. Die Temperatur in den Ausläufen $2BW_0$ und $2BP_a$ überschritt in keinem Fall $33^{\circ}C$.

In der Tab. IV sind die Ergebnisse zusammengestellt. Neben den relevanten Daten wie Konzentrationen und Rührerdrehzahl sind in der Tabelle die für den Pu-Restgehalt im $2BW$ bestimmenden Konzentrationen an HDBP und H_2MBP aufgeführt. In der Spalte Elektrolysedaten findet sich neben dem Gesamtstrom der maximale Spannungsabfall ΔU mit der entsprechenden Absetzkammer-Nr. in Klammern sowie die Angabe über das gemessene Kathodenpotential (minim. und max. Wert). Unter der Spalte Kenngrößen ist neben dem Verhältnis $I_{theor.}/I_{eff.}$ die im Gleichgewicht auftretende Urankonzentration in der wässrigen Phase der Absetzkammer 1 aufgeführt.

In den Versuchen 18 bis 28 wurde bei einer Pu-Konzentration von 10 bis 15 g/l im $2BF_0$ ($2AP_0$) und bei einem Flußverhältnis von $2BF_0/2BX_a \sim 1$ der Einfluß von Gesamtstrom I_{ges} , Gehalt an HDBP und H_2MBP im Solvent und Uragehalt in der organischen Speiselösung $2BF_0$ auf die Höhe der Plutoniumverluste im $2BW_0$ untersucht. Die Versuche 21 bis 28 zeigen, daß bei Anwesenheit von nur kleinen Mengen Uran im wässrigen Strom ($\leq 0,1$ g U/l AK 1) die Konzentration an HDBP bestimmend für die Pu-Verluste im $2BW_0$ ist. Es wurden dabei HDBP-Konzentrationen bis zu 275 mg/l im Versuch 20 angewendet. Teilweise wurden diese hohen HDBP-

Tab. IV Resultate der elektrolytischen Pu-Rückextraktion

$\frac{2BF_0}{2BX_a} \sim 1$; $2BF_0 + 2BX_a \sim 0,41/h$; $[TBP] \sim 30\%$; $2BX_a = 0,2M HNO_3 - 0,2M N_2H_5NO_3$

Vers. Nr.	2 BP _a			2 BW _o				Elektrolysedaten			Kerngrößen					
	Pu [g/l]	U [g/l]	HNO ₃ [M/l]	Betriebszeit [h]	U [g/l]	Pu-Verlust [g/l]	[%]	Radiolyseprodukte HDBP [mg/l]	H ₂ MBP [mg/l]	I ges. [A]	ΔUmax [V]	Bereich Kath. Pot. [mV]	I theor. / I eff.	Uaq. AKI [g/l]		
18	10	0,3	0,5	12	1,5	0,00015	0,0015	80	-	0,730	3,6 ¹⁵	-390 ⁽²⁾ +790 ⁽¹⁶⁾	0,31	0,75		
19	11,7	0,36	0,75	4	1,5	2,18	~15	2160	-	0,730	4,6 ⁹	-360 ⁽¹⁾ +810 ⁽¹⁴⁾	0,42	0,64		
	13,6	0,28	0,60	12	0,9	0,014	~0,1	50	-	0,730						
20	13,6	0,43	0,4	16	<0,5	0,37	2,5	275 ^a	~200 ^b	1,21	5,9 ¹⁴	-420 ⁽¹⁾ +1070 ⁽¹³⁾	0,25	0,36		
21	11,9	<0,24	0,36	12	<0,13	0,0019	0,016	50	-	0,73	5,3 ⁽¹³⁾	-415 ⁽¹⁾ +900 ⁽¹³⁾	0,37	<0,15		
	10,2	<0,13	0,35	8	<0,1	0,0008	0,008	40 ^c	-	1,21						
22	10,5	<0,13	0,36	10	<0,1	0,007	0,07	68 ^c	-	0,86	7,0 ⁽¹³⁾	-400 ⁽¹⁾ +970 ⁽¹⁴⁾	0,22	<0,2		
	10,9	<0,13	0,36	13	<0,1	0,016	0,15	108 ^c	-	1,21						
	8,8	<0,13	0,34	15	<0,1	0,034	0,40	120 ^c	-	1,21						
	11,7	<0,13	0,36	18	<0,1	0,025	0,20	130 ^c	-	1,21						
	10,8	0,17	0,38	6	<0,13	0,038	0,40	-	-	0,86						
23	12,4	0,14	0,39	10	<0,13	0,007	0,06	68	-	0,86	6,0 ⁽¹³⁾	-400 ⁽¹⁾ +920 ⁽¹²⁾	0,31	0,03		
	12,3	0,16	0,39	12	<0,13	0,008	0,07	53	-	0,86						
	11,8	0,2	0,41	18	<0,13	0,012	0,10	50	-	0,86						
	11,3	<0,13	0,38	9	<0,1	0,012	,10	67 ^d	160 ^e	0,86						
24	11,7	<0,18	0,36	12	<0,13	0,015	0,13	76	"	0,86	5,1 ⁽¹³⁾	-380 ⁽¹⁾ +980 ⁽¹³⁾	0,31	0,04		
	13,8	0,25	0,34	14	<0,1	0,025	0,18	51	-	0,73	4,9 ⁽¹²⁾	-210 ⁽¹⁾ +860 ⁽¹⁵⁾	0,26	0,10		
12,0	0,22	0,34	30	<0,1	0,019	0,16	42	-	0,86							
11,8	0,20	0,35	33	<0,1	0,004	0,035	43	-	1,00							
11,4	0,21	0,35	31	<0,1	0,002	0,018	40	-	1,00							
26	15,0	0,21	0,36	11	<0,1	0,012	0,08	138 ^f	-	1,20	5,3 ⁽¹³⁾	-310 ⁽¹⁾ +1000 ⁽¹³⁾	0,27	0,11		
	14,4	0,20	0,35	12	<0,1	0,010	0,07	175 ^f	-	1,20						
27	9,7	<0,13	0,29	15	<0,1	0,064	0,65	222 ^g	-	1,10	5,1 ⁽¹³⁾	-610 ⁽²⁾ +1000 ⁽¹²⁾	0,25			
	9,6	<0,13	0,29	19	<0,1	0,061	0,65	205 ^g	-	1,10						
	12,0	<0,13	0,32	23	<0,1	0,063	0,50	195 ^g	-	1,10						
28	12,4	0,13	0,33	6	0,1	0,063	0,5	204 ^h	~100 ⁱ	1,20	5,4 ⁽¹³⁾	-310 ⁽¹⁾ +1060 ⁽¹⁴⁾	0,20	0,03		
	12,5	0,13	0,37	10	0,1	0,033	0,25	177 ^h	"	1,20						
	10,8	0,13	0,33	16	0,1	0,015	0,15	134 ^h	"	1,20						
37	$\frac{2BF_0}{2BX_a}$	~3,5	2BF _o =	0,2001/h												
	20,8	0,4	1,45	4		0,00017	0,003									
	46,5	0,67	0,56	26	3,09	0,005	0,04									
	48,0	0,58	0,57	28	2,92	0,003	0,02	71	-							
	45,8	0,51	0,59	30	2,97	0,003	0,025			~5,0	schwermet		0,22	1,30		
38	$\frac{2BF_0}{2BX_a}$	~2,0	2BF _o =	0,2001/h												
	36,8	0,74	0,97	12,5	2,39	0,009	0,05	~100		1,23						
	37,4	0,96	0,77	14,5	2,02	0,004	0,02			1,23						
	30,1	1,08	0,67	16,5	1,76	0,0015	0,01			1,23						
	27,7	1,54	0,43	18,5	1,36	0,0013	0,009			1,23						
	27,9	1,86	0,42	20,5	1,35	0,0013	0,009			1,23						
	28,2	2,60	0,40	24,5	1,12	0,002	0,015			1,23						
	30,1	2,35	0,43	26,5	1,16	0,0021	0,015			1,23	~6 ⁽¹²⁾	-200 ⁽¹⁰⁾ +600 ⁽²⁾	0,28	~1,3		
	$\frac{2BF_0}{2BX_a}$	~2,5	2BF _o =	0,200 1/h												
	32,7	1,72	0,45	28,5	1,42	0,0006	0,005	~100		0,84						
	38,7	1,43	0,53	30,5	2,02	0,0008	0,005			0,84						
	40,3	1,30	0,50	32,5	2,46	0,0008	0,005			0,84						
				34,5		0,0008	0,005			0,84						
				36,5	3,20	~0,002	~0,01			0,84	5,4 ⁽¹²⁾	-200 ⁽¹¹⁾ +500 ⁽²⁾	0,43	~1,3		

a = ~200 mg/l HDBP zugegeben
 b = ~200 mg/l H₂MBP "
 c = ~90 mg/l HDBP "
 d = ~44 mg/l HDBP "
 e = ~160 mg/l H₂MBP "

f = ~175 mg/l HDBP zugegeben
 g = ~200 mg/l HDBP "
 h = ~100 mg/l HDBP "
 i = ~100 mg/l H₂MBP "

Konzentrationen durch Zugabe von HDBP zum $2AX_0$ erreicht (siehe Fußnote). Die Erhöhung der Rührerdrehzahl von 1000 auf 1100 U/min (Stufenwirksamkeit) vermindert erheblich die Pu-Verluste, wie sich im Versuch 25 nach 33 Stunden Betriebszeit und aus dem Vergleich von Versuch 22 (130 mg HDBP/l und 0,3 % Pu-Verlust) mit Versuch 26 (150 mg HDBP/l und 0,08 % Pu-Verlust) zeigt. Im Versuch 19 wurde durch lange Standzeit des Pu-beladenen organischen Produktes $2AP_0$ mit extrem hoher HDBP-Konzentration von 2160 mg/l angefahren. Entsprechend hoch ergeben sich anfänglich die Pu-Verluste mit 2,18 g/l ($\hat{=}$ 15 %) im $2BW_0$. Nach Zuspeisung von frisch gereinigtem TBP im $2AX_0$ sinkt der HDBP-Gehalt drastisch auf 50 mg/l und damit auch die Pu-Verluste auf ca. 0,1 %.

Der Einfluß des im $2AX_0$ zugesetzten $H_2MBP^{x)}$ in den Versuchen 20, 24 und 28 zeigt keinen deutlich erkennbaren Effekt auf die Verluste von Pu im $2BW_0$. Auch die Variation der Stromstärke I_{ges} von 0,73 bis 1,2 A, das entspricht ungefähr der 2,5- bis 5-fachen theoretisch notwendigen Strommenge, zeigt keinen erkennbaren Einfluß auf die Pu-Verluste. Die Abb. 26 zeigt das Konzentrationsprofil vom Versuch 22 mit hohen Pu-Verlusten, jedoch schon bei relativ kleinen U-Gehalten von 2 g/l im $2BF_0$ ($2AP_0$) und entsprechenden Urangehalten im wäßrigen Strom der 2B-Batterie (0,75 g/l AK 1, Vers. 18) sinken die Pu-Verluste im $2BW_0$ extrem ab. Sie liegen im $2BW_0$ in Vers. 18 bei 0,0015 %. Dieser Effekt muß dadurch erklärt werden, daß ein Teil des Urans als Uran(IV) vorliegt, durch das an HDBP gebundenes Plutonium gut rückextrahiert wird^[39]. Die Abb. 27 zeigt das Konzentrationsprofil von Versuch 18. Ein ähnliches Bild zeigen die Versuche 37 und 38. Der Urangehalt in der AK 1 liegt bei 1,3 g/l. Die Pu-Verluste überschreiten zu keiner Zeit der

x) Die HDBP-Konzentrationen im $2BW_0$ sind Analysenwerte. Die angegebenen H_2MBP -Konzentrationen sind berechnet aus der Zugabe von H_2MBP zum $2AX_0$ und liegen im $2BW_0$ wegen des Verteilungskoeffizienten von H_2MBP mit Sicherheit viel niedriger.

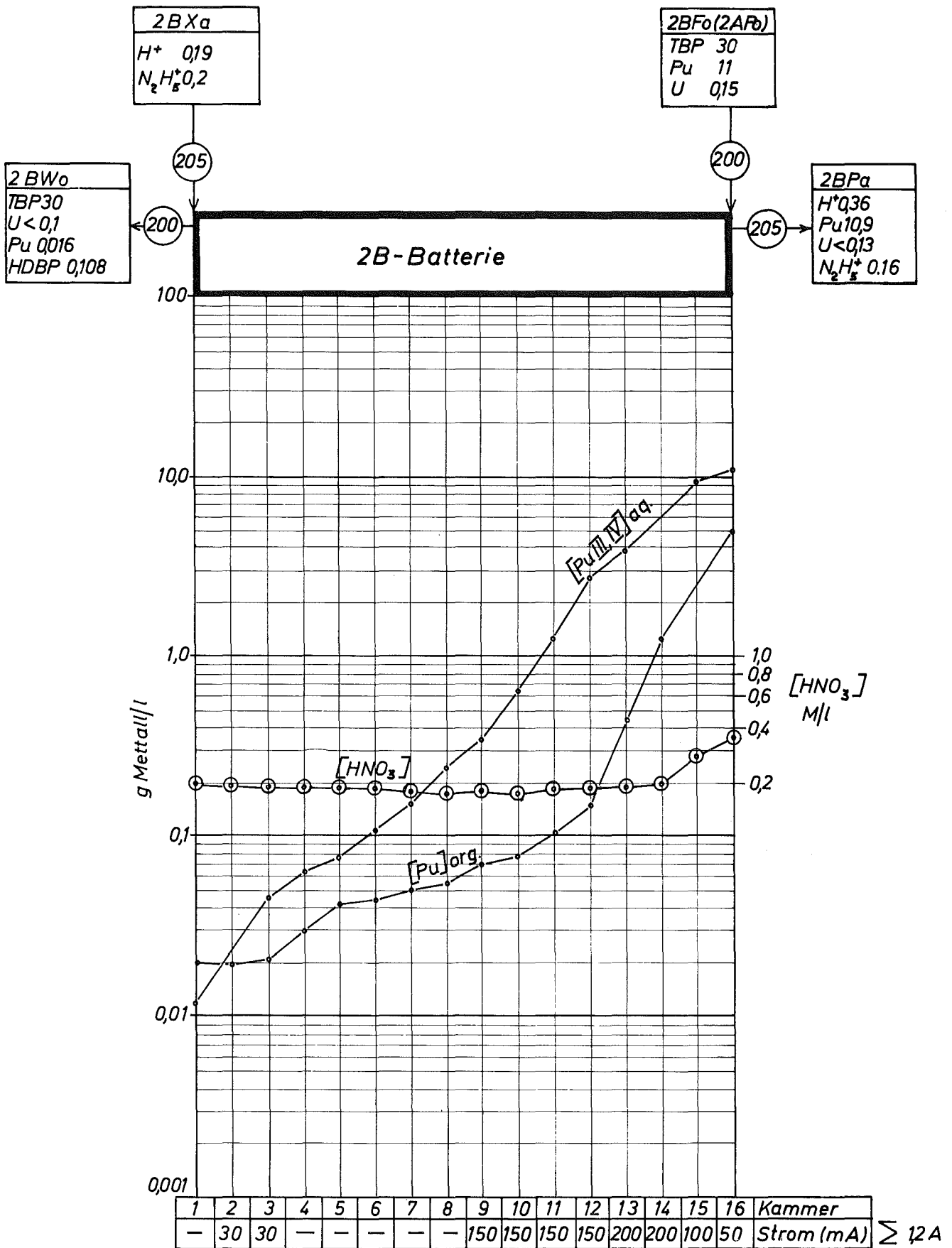


Abb. 26 Konzentrationsprofil bei elektrolytischer Pu-Rückextraktion
 Vers. Nr. 22

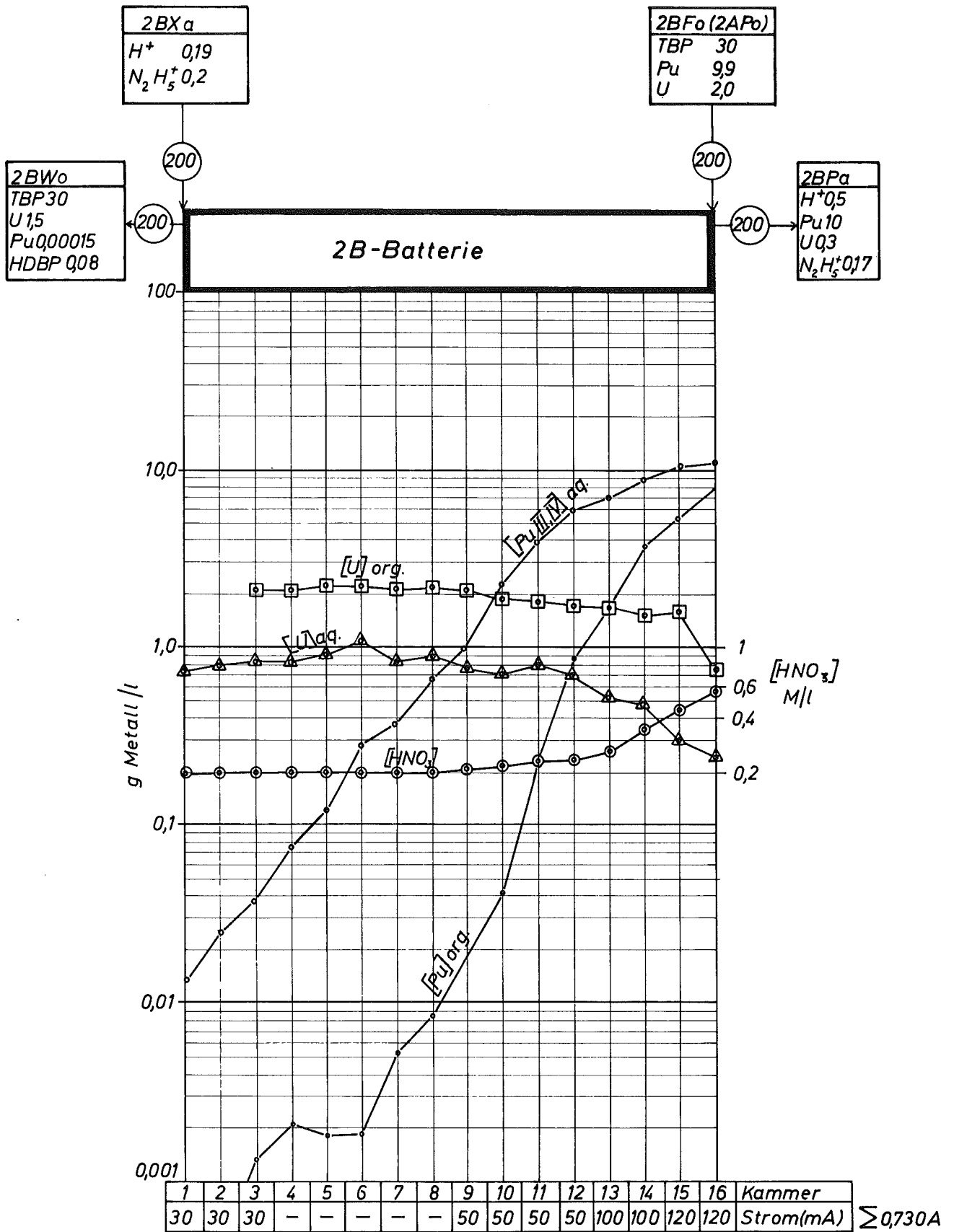


Abb. 27

Konzentrationsprofil bei elektrolytischer Pu-Rückextraktion
Vers. Nr. 18

über je 36 Stunden gefahrenen Versuche 0,05 % und liegen im Durchschnitt bei 0,015 %, obwohl durch Erhöhung des Flußverhältnisses $2BF_o/2BX_a$ auf 3,5 im Versuch 37 und 2,0 bzw. 2,5 in Versuch 38 Pu-Produktkonzentrationen $2BP_a$ von maximal 48 g/l erreicht werden.

6.0 Elektrolytische Oxidation im Purex-Prozeß

6.1 Grundsätzliche Überlegungen

Über ein endgültiges verfahrenstechnisches und apparatives Gesamtkonzept für große Wiederaufarbeitungsanlagen bestehen heute noch eine große Anzahl offener Fragen. Auch die grundsätzliche Frage nach Anzahl und Art der notwendigen Zyklen für die Uran- und Plutoniumreinigung wird noch diskutiert. Das hängt eng zusammen mit der Frage der Produktspezifikationen. Fest steht, daß durch die heute vorgegebene Plutoniumproduktspezifikation und die Art der bestehenden Verfahrenstechnik bei der Brennstoffabrikation für die Plutoniumreinigung drei Zyklen benötigt werden. Offen ist, ob im ersten oder im zweiten Zyklus Pu und U getrennt werden soll. Noch nicht endgültig geklärt ist auch die Frage nach dem Verfahren im Pu tail-end - Extraktion oder Anionenaustausch - und die Frage nach der chemischen Produktform, Plutoniumoxid oder/und Plutoniumnitrat. Unabhängig davon steht fest, daß mindestens einmal während des Prozeßablaufes das gesamte Plutonium oxidiert werden muß und mindestens zweimal, wenn wie bei der Eurochemic und in der WAK im ersten Zyklus getrennt wird, weil wegen der Pu-Verluste im zweiten Zyklus mit Sicherheit bei der Rückextraktion reduzierend gefahren werden muß.

Die heute übliche Verfahrensweise ist die Anwendung von NO_2 bzw. N_2O_4 zur Zerstörung des Resthydrazins (vgl. Gl. 10) und zur Oxidation des Plutonium-(III) (vgl. Gl. 16). Dabei werden unangenehm hohe Überschüsse an NO_2 benötigt^{x)}. Für große Durchsätze werden sicherlich Begasungskolonnen zur Verbesserung des Stoffum-

x) Schätzungsweise die fünf- bis zehnfach stöchiometrisch notwendige Menge. Genaue Betriebsdaten sind uns nicht bekannt.

satzes anstatt der bisher üblichen Behälterbegasung notwendig. Außerdem muß in einem "Stripper" durch Einblasen von Luft das überschüssige Oxidationsmittel wieder ausgetrieben werden.

Die Bestrebungen, die Oxidation elektrolytisch durchzuführen, sind naheliegend, weil die Stromkosten niedriger liegen als Chemikalienkosten, und die Elektrolysezelle ein kompakter und gut beherrschbarer Apparat ist. Die Investitionskosten sind insgesamt nicht wesentlich höher zu erwarten als beim konventionellen Verfahren.

6.2 Ergebnisse der Laborexperimente

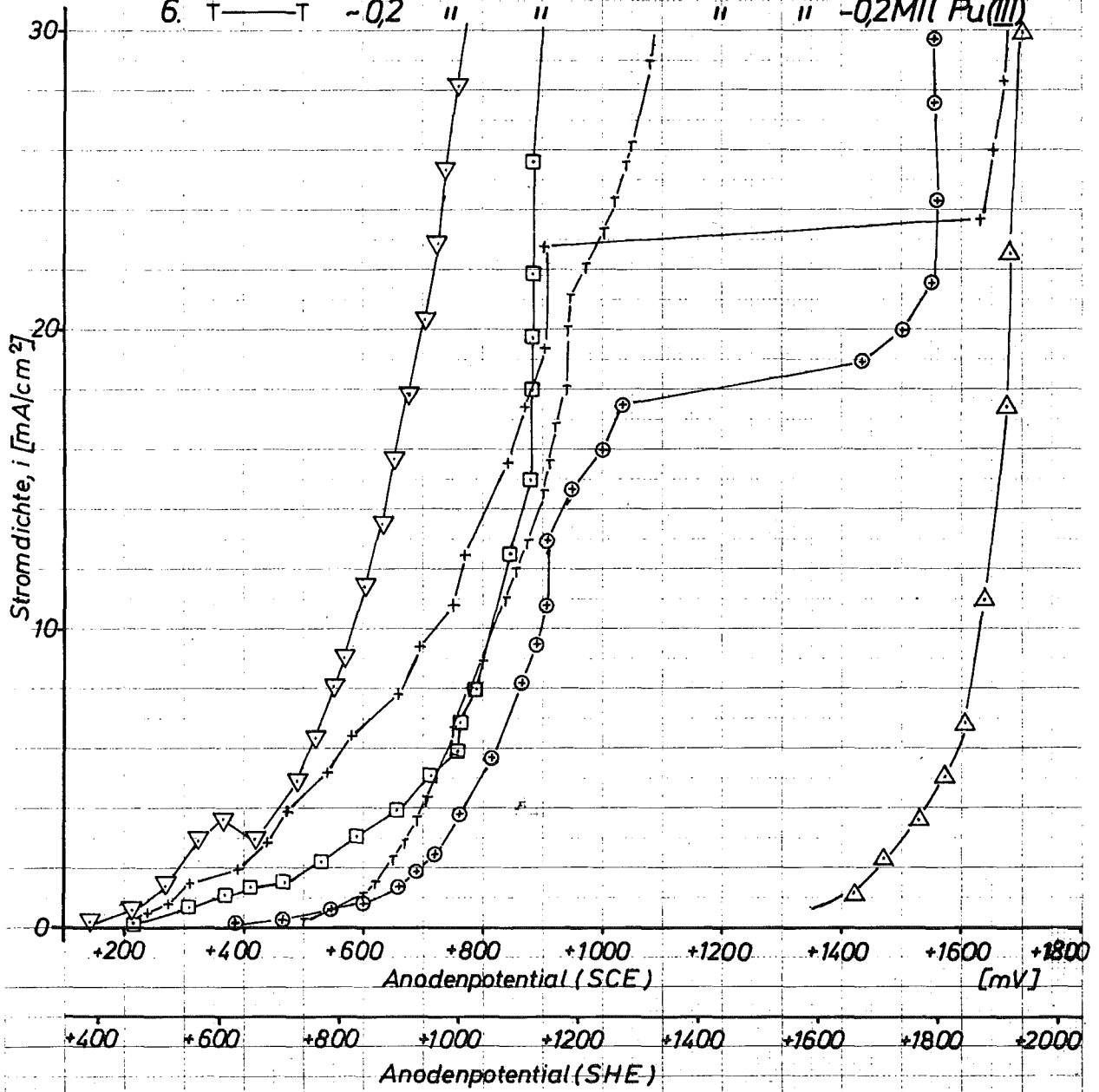
Zur Untersuchung des Verhaltens der einzelnen Bestandteile in den Plutoniumproduktlösungen bei anodischer Oxidation wurden eine Reihe von Anodenpotential-Stromdichte-Kurven aufgenommen. Die Ergebnisse sind in der Abb. 28 dargestellt. Es wurde mit der gleichen Zelle gearbeitet wie bei der Aufnahme der Kathodenpotential-Stromdichte-Kurven (Abb. 1,3 und 4). Die Oberfläche der Pt-Anode betrug $1,6 \text{ cm}^2$ und der Abstand der Haber-Luggin-Kapillare wieder annähernd 3 mm. Da das Gleichgewichtspotential sich nur langsam einstellte, wurde zwischen den Potentialänderungen von durchschnittlich jeweils 20 mV mindestens eine Minute gewartet. Die Kurve 1 (Abb. 28) zeigt den sich ergebenden Verlauf bei Verwendung von reiner Salpetersäure als Elektrolyt. Erst bei Anodenpotentialen (SCE) von +1400 mV kommt es zu Stromdichten von 1 mA/cm^2 , die danach stark ansteigen. Potentialmäßig weit negativer (ca. 1V) liegen die vergleichbaren Stromdichten von 1 mA/cm^2 für Lösungen, die neben Salpetersäure Hydrazin enthalten. Bei den Kurven 2, 3 und 4 enthielt der Elektrolyt neben 1 M/l HNO_3 Hydrazinnitratkonzentrationen

Abb. 28 Anodenpotential-Stromdichte-Kurven mit verschiedenen Elektrolyten, 25°C, langsam gerührt

Anode: Pt, 1,6 cm², Abstand der Haber Luggin-Kapillare ca. 3 mm

Elektrolyt:

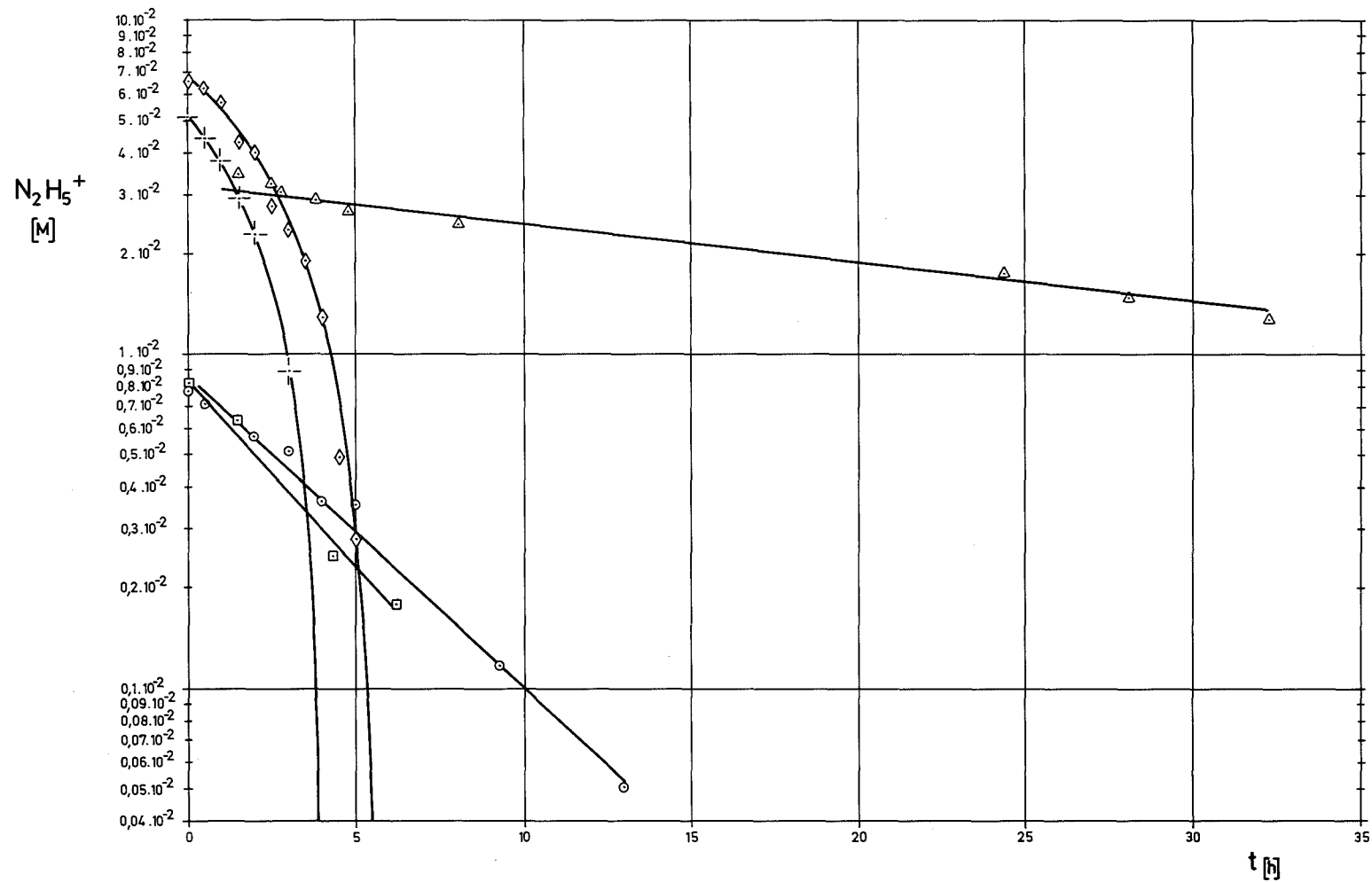
1. Δ — Δ 5 M/l HNO₃
2. +—+ 0,04 M/l N₂H₅NO₃ - 1 M/l HNO₃
3. \square — \square 0,2 " " " "
4. ∇ — ∇ 1,0 " " " "
5. \odot — \odot -0,04 " " " " -0,2 M/l U-(IV)
6. T—T -0,2 " " " " -0,2 M/l Pu(III)



von ca. 0,04 M/l, 0,2 M/l und 1 M/l. Die Kurve 2 (0,04 M/l Hydrazin) zeigt beginnend bei +900 mV bis ca. +1600 mV eine konstante Stromdichte von 23 mA/cm^2 . Es ist anzunehmen, daß es sich bei diesem Plateau um die Grenzstromdichte der Hydrazinoxidation handelt, die etwa entsprechend der Formulierung in Gleichung 12 ablaufen sollte, und die Sauerstoffentwicklung an der Anode unter den Versuchsbedingungen erst bei Potentialen $>+1600 \text{ mV}$ einsetzt. Diese Vermutung wird bestätigt durch die Kurve 5. Bei einer annähernd gleichen Hydrazin- und Salpetersäurekonzentrationen, jedoch bei Zusatz von 0,2 M/l U-(IV), ergibt sich ein ähnlicher Verlauf wie in Kurve 2. Das ist deshalb zu erwarten, weil U-(IV) anodisch nicht direkt, sondern erst sekundär durch anodisch entwickelten Sauerstoff oxidiert wird (s. Abschn. 2.111). Kurve 6 zeigt den Verlauf mit einem Elektrolyten, der neben $\sim 0,2 \text{ M/l N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ und 1 M/l HNO_3 Plutonium-(III) mit 0,2 M/l enthielt.

Zur Untersuchung des zeitlichen Verlaufs der anodischen Oxidation von Hydrazin, Pu-(III) und U-(IV) wurden Kreislaufexperimente durchgeführt. Dabei wurde in einer einfachen Glaszelle mit einem Gesamtelektrolytvolumen von durchschnittlich 150 ml unter Verwendung einer zylindrischen Pt-Netzanode (Oberfläche $\sim 190 \text{ cm}^2$) mit einer zentral angeordneten Pt- oder Ti-Kathode (Oberfläche 8 bzw. 7 cm^2) bei Raumtemperatur gearbeitet. Der Elektrolyt wurde mit einer Schlauchpumpe schnell umgepumpt. Die Oxidationsstufen von Plutonium und Uran wurden in einer Durchflußküvette spektralphotometrisch bestimmt. Hauptversuchsparameter war bei dem spannungskonstanten Betrieb die Anfangsstromdichte.

In der Abb. 29 ist der zeitliche Oxidationsverlauf von reinen salpetersauren Hydrazinlösungen dargestellt. Am Fuß der Abbildung sind in einer Tabelle die wichtigsten Versuchsdaten wie

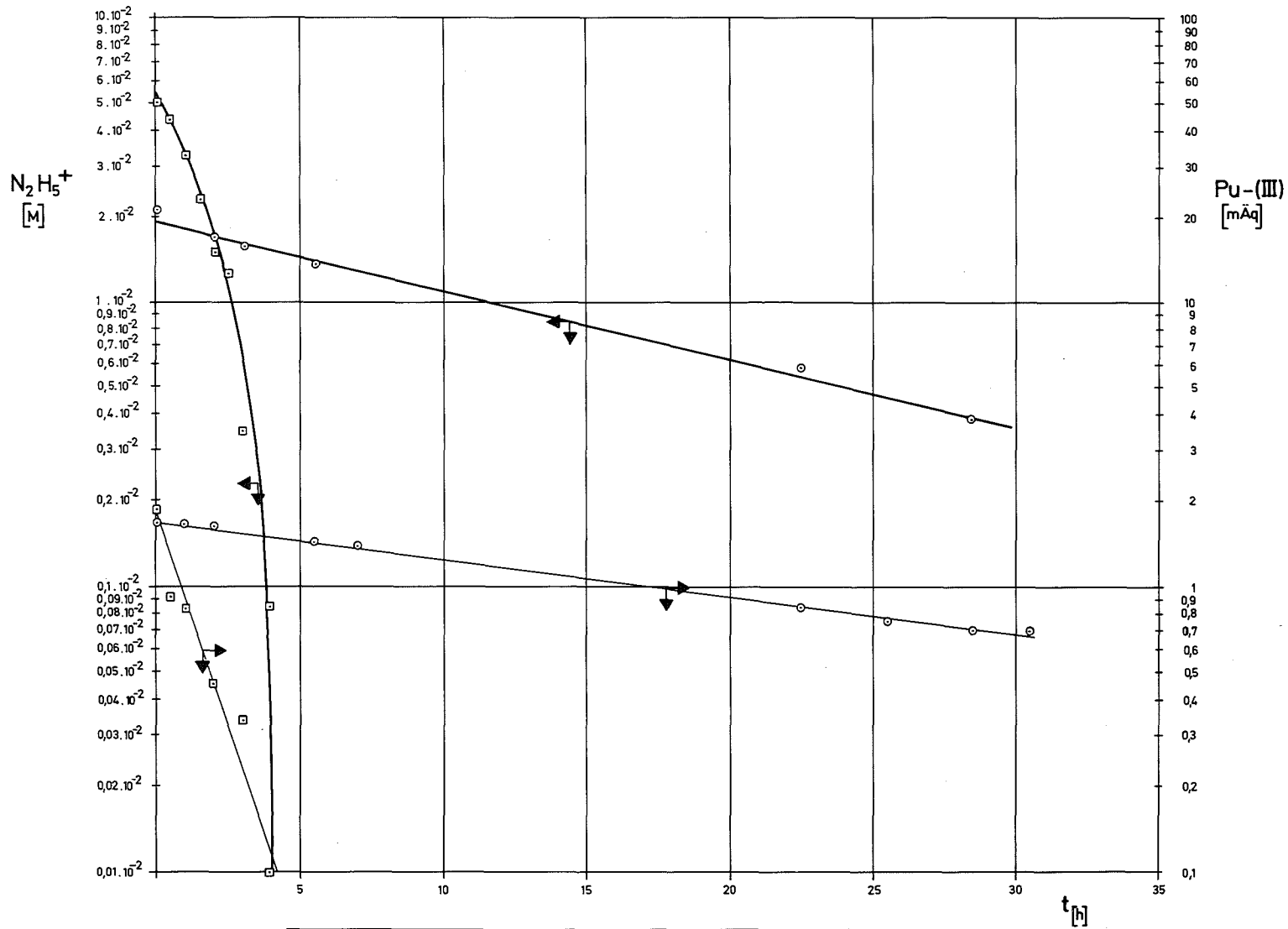


○ □ △ + ◇	Versuch		Feed				Endgehalt				i [mA/cm ²]	ΔU_z [V]	Integr. Strom Ausb. %
	Nr.	Art	N ₂ H ₅ ⁺	Pu(III)	U(IV)	HNO ₃	N ₂ H ₅ ⁺	Pu(III)	Pu(VI)	U(IV)			
			M/l	g/l	g/l	M/l	%	%	%	%			
○	12	spanngs. konst. batch, Glas	0,06	—	—	1,48	0	—	—	—	0,22 ÷ 0	-1	205
□	15	dto.	0,05	—	—	-1,3	0	—	—	—	1,0 ÷ 0,6	-1,1	100
△	13	dto.	0,26	—	—	1,30	0	—	—	—	0,26 ÷ 0,04	-1	140
+	25	dto.	0,32	—	—	1,51	0	—	—	—	4,7 ÷ 4,1	-2,1	155
◇	33	dto.	0,38	—	—	1,56	0	—	—	—	5,2 ÷ 4,7	-2,0	133

Abb. 29 Zeitlicher Verlauf der anodischen Oxidation

Stromdichte, Zellspannung, Stromausbeute und Speiselösungskonzentration dargestellt. Wie die einzelnen Versuche zeigen, tritt bei den angewendeten Hydrazinkonzentrationen bei logarithmischer Auftragung gegen die Versuchszeit ein linearer Verlauf bis zu Anfangsstromdichten von 1 mA/cm^2 auf (Versuch 12, 13 und 15). Damit gilt auch hier wieder ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung und es kann angenommen werden, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Diffusion ist. Wie die Versuche 29 und 33 zeigen, tritt bei höheren Stromdichten eine Abweichung vom linearen Verlauf auf, obwohl vergleichbar hohe Stromausbeuten wie in den vorher beschriebenen Versuchen erzielt werden. Das muß durch Zerstörung des Hydrazins mit anodisch gebildetem Sauerstoff, der bei diesen Stromdichten entstand, erklärt werden. Wie die Tabelle zeigt, liegen die Stromausbeuten in allen Versuchen über 100 % (berechnet mit $4 e^-$ pro Mol Hydrazin). Da in der Versuchszelle kein Diaphragma verwendet wurde, ist dieser Effekt vermutlich auf kathodische Nitritbildung, das seinerseits Hydrazin zerstört (vgl. Gl. 10 und 10a), zurückzuführen. Diese Tatsache ist vorteilhaft für die technische Realisierung des Verfahrens.

Abb. 30 zeigt zwei ähnliche Versuche, bei denen der Elektrolyt jedoch zusätzlich Pu-(III) enthielt. Auch hier bestätigt sich der stromdichteabhängige zeitliche Verlauf. In Versuch 21 wurde mit einer Anfangsstromdichte von $0,35 \text{ mA/cm}^2$ gearbeitet. Dabei zeigt sich neben der linearen Abnahme der Hydrazinkonzentration simultan, jedoch sehr viel langsamer, die ebenfalls linear verlaufende Pu-Oxidation. Im Versuch 41 wurden höhere Stromdichten angewendet und es ergaben sich ähnlich wie in Abb. 29 Abweichungen vom linearen Verlauf für die Hydrazin- und die simultane, jedoch langsamer verlaufende Pu-Oxidation. Bei diesen über dem Sauerstoffentwicklungspotential liegenden



○	□	Nr.	Versuch Art	Feed				Endgehalt				i [mA/cm ²]	ΔU _Z [V]	Integr. Strom Ausb. %
				N ₂ H ₅ ⁺ M/l	Pu(III) g/l	U(IV) g/l	HNO ₃ M/l	N ₂ H ₅ ⁺ %	Pu(III) %	Pu(VI) %	U(IV) %			
○	□	21	spannngs. konst. batch, Glas	0,22	4,2	—	1,28	0	2	—	—	0,35 ± 0,02	-1	175
○	□	41	dto.	0,51	4,5	—	1,52	0	0,4	1,7	—	8,0 ± 7,0	-2,2	166

Abb. 30 Zeitlicher Verlauf der anodischen Oxidation

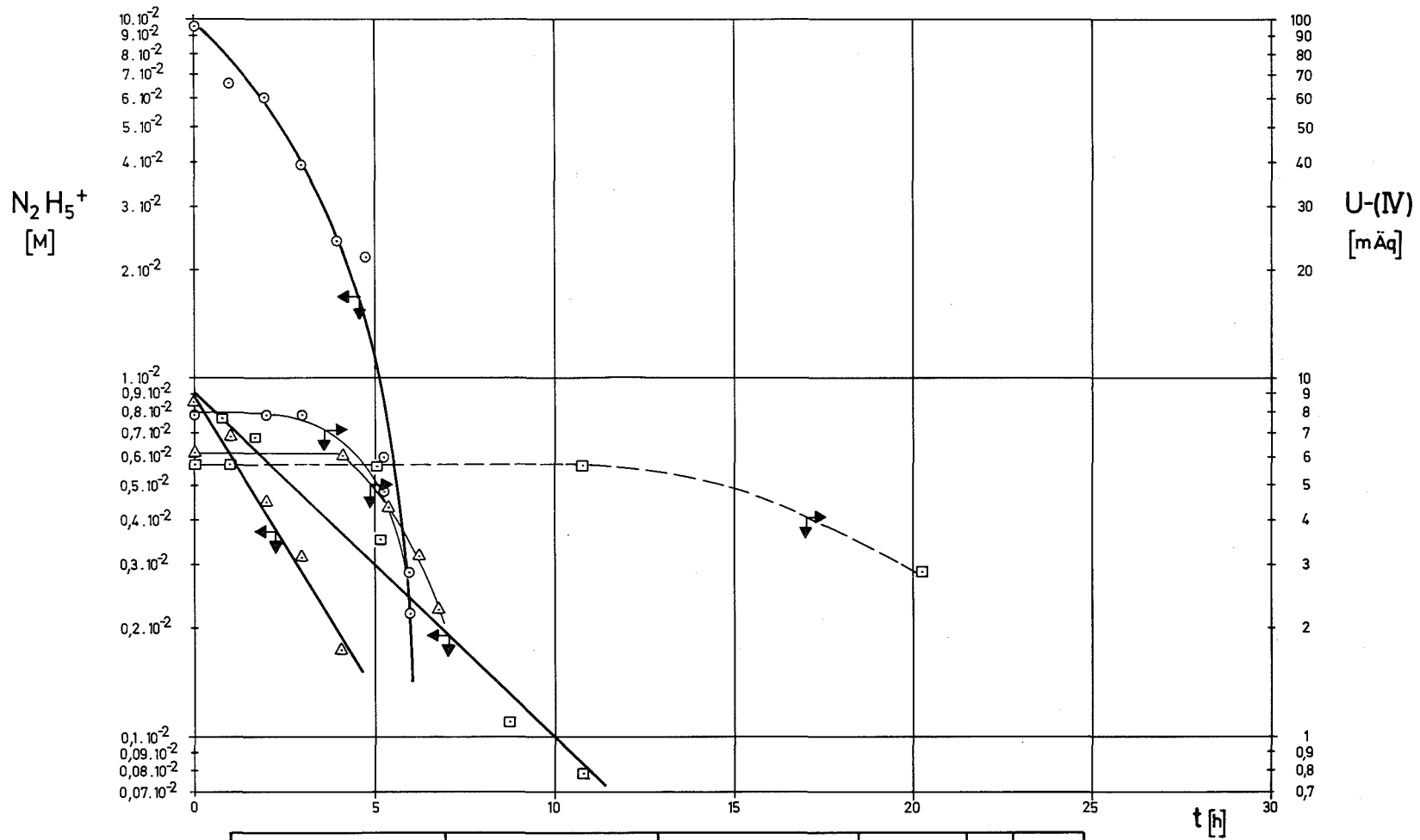
Stromdichten kommt es wie erwartet zur Bildung einer kleinen Menge (1,7 %) von Pu-(VI). Abb. 31 zeigt Experimente, bei denen zu dem Hydrazin-Salpetersäure-Elektrolyten U-(IV) zugesetzt wurde. Der Oxidationsverlauf des Hydrazins entspricht den in den Abb. 29 und 30 besprochenen Ergebnissen. Wie erwartet, kommt es jedoch erst bei höheren Stromdichten bzw. bei sehr niederen Hydrazinkonzentrationen zur Oxidation von U-(IV), was besonders der Versuch 18 deutlich zeigt.

Bei Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit der Hydrazinzerstörung konnte kein deutlicher Einfluß bei Zelltemperaturen zwischen 20 und 70°C nachgewiesen werden.

Versuche, bei denen eine platinisierte Tantalzelle als Anode in Fließgleichgewichtsexperimenten verwendet wurde, zeigte sich im Stromdichtebereich von 0,2 bis 20 mA/cm² kein funktioneller Zusammenhang mit der Stromausbeute. Die durchschnittliche Stromausbeute lag in jedem Fall über 100 %.

6.3 Konstruktionsprinzipien der elektrolytischen Oxidationszelle

Die Zelle kann ohne Diaphragma als einfacher Durchflußreaktor ausgebildet werden. Aus Kritikalitätsgründen ist es notwendig, eine geometrisch sichere Slab- oder Zylinderform zu wählen. Wie bei den elektrolytischen Reduktionsapparaten ist es zweckmäßig, wieder den Behälter als Kathode zu verwenden. In den Laborexperimenten hat sich wie erwartet Titan als Kathode und platinisiertes Tantal als Anode bewährt. Die Anode sollte aus Netzen oder Streckblechen hergestellt sein, was vorteilhaft für die Abführung des Anodengases ist und auf konstruktiv einfache Weise große Anodenoberflächen ermöglicht. Wie die Laborexperimente zeigen, empfiehlt es sich, das Oberflächenverhältnis von Anode zu Kathode möglichst groß zu wählen (> 10), um eine erneute Reduktion an der Kathode des bereits gebildeten Pu-(IV)



Nr.	Versuch Art	Feed				Endgehalt				i [mA/cm ²]	ΔU_z [V]	Integr. Strom Ausb. %
		N ₂ H ₅ ⁺ M/l	Pu(III) g/l	U(M) g/l	HNO ₃ M/l	N ₂ H ₅ ⁺ %	Pu(III) %	Pu(M) %	U(M) %			
□ 18	spanngs. konst. batch, Glas	0,053	—	4,35	1,5	11	—	—	63	0,3 ÷ 0,03	-1,0	162
△ 19	dto.	0,053	—	4,57	1,5	0	—	—	46	1,0 ÷ 0,3	-1,1	114
○ 54	dto.	0,51	—	5,1	1,5	2,6	—	—	39	7,7 ÷ 6,8	-1,4	172

Abb. 31 Zeitlicher Verlauf der anodischen Oxidation

zu vermindern. Die dadurch auftretenden hohen kathodischen Stromdichten führen zur Wasserstoffbildung. Der Kopfraum der Zelle muß deshalb mit Fremdluft gespült werden, um eine Verdünnung des Wasserstoffs unter die Explosionsgrenze sicherzustellen.

Wegen der auch noch bei Stromdichten größer 30 mA/cm^2 über 100 % liegenden Stromausbeuten für die Hydrazinoxidation ist es prinzipiell nicht notwendig den Apparat bei der Hydrazin-Grenzstromdichte zu betreiben. Allerdings würde das nach der Zerstörung der Hauptmenge des Hydrazins zur Bildung von Pu(VI) führen. Um das zu verhindern, ist es zweckmäßig, die Zelle in einen Teil der mit hoher und einen der mit niedriger Anodenstromdichte betrieben wird, zu unterteilen. Durch diese Aufteilung wird erreicht, daß im ersten Zellabschnitt hauptsächlich Hydrazin zerstört wird, während im zweiten Zellabschnitt die Reste des Pu-(III) zu Pu-(IV) oxidiert wurden.

Ein potentiostatischer Betrieb scheint uns nicht realisierbar zu sein, da zuverlässige Referenzelektroden kaum verfügbar sein dürften. Auf jeden Fall ist jedoch ein zellspannungskontrollierter Betrieb zweckmäßig.

7.0 Schlußfolgerungen

Grundsätzlich empfehlen sich die elektrolytischen Verfahren aus folgenden Gründen:

- In optimierten Elektrolyseapparaten sind hohe Stromausbeuten zu erwarten. Das gilt für die reduzierende Plutoniumabtrennung in elektrolytischen Extraktionsapparaten im gleichen Maße wie für die anodische Oxidation.
- Vorteilhaft für die Betriebskosten ist, daß die Kosten des elektrischen Stromes als Redoxmittel grundsätzlich sehr viel niedriger liegen als die von in Frage kommenden Chemikalien (vgl. Kostenaufstellung, Anhang IV).
- Das Prozeßvolumen und der notwendige Apparatenaufwand sind bei den elektrolytischen Verfahren geringer. Einerseits wegen der hohen erreichbaren Plutoniumproduktkonzentrationen und andererseits wegen des Wegfalls von Versorgungseinrichtungen.
- Der Stoffumsatz der elektrolytischen Verfahren wird vom elektrischen Strom bestimmt. Deshalb sind diese Prozesse unmittelbarer und damit leichter und betriebssicherer zu führen als solche mit Chemikaliendosierung.
- Bei der Pu-Abtrennung wird jede Veränderung der Uranisotopenzusammensetzung durch die "in-situ"-Elektrolyse vermieden. Bei externer Erzeugung von Uran(IV) ist das nicht voll zu umgehen.

Die genannten Vorteile gewinnen noch höhere Relevanz bei zukünftigen Brennstoffen mit größeren Plutoniumgehalten, die durch die Einführung des "Plutonium-Recycling" oder durch den Betrieb von Brutreaktoren zu erwarten sind.

Die in letzter Zeit stärker diskutierte Anwendung von Hydroxylammoniumnitrat als Reduktionsmittel dürfte nach unseren Ergebnissen daran scheitern, weil an Radiolyseprodukten des Extraktionsmittels gebundenes Plutonium nur sehr mäßig "gestrippt" wird und damit vor allem bei modernem hochabgebranntem Brennstoff die Plutoniumverluste zu hoch liegen werden.

Im einzelnen ergeben sich aus den in diesem Bericht dargestellten Ergebnissen folgende Schlußfolgerungen:

1. Trotz der mäßigen Extraktionseffektivität der MILLI-EMMA (vgl. Abschnitt 5.11) wurden bei der Pu-U-Trennung im organischen Uranprodukt Plutoniumkonzentrationen von 1 mg/l und nach Halbierung des Durchsatzes (vgl. Tab. III, Vers. Nr. 33) von 0,2 mg/l erzielt. Diese Ergebnisse liegen sogar noch wesentlich besser als die uns zugänglichen Betriebsergebnisse mit Pulskolonnen und Mischabsetzern unter Verwendung von U-(IV) als Reduktionsmittel.
2. Die erreichten Plutoniumverluste bei der elektrolytischen Plutoniumrückextraktion liegen im Vergleich mit uns zugänglichen Betriebsergebnissen bei Rückwäsche mit verdünnter Salpetersäure sehr niedrig, obwohl bei unseren Versuchen durchschnittlich hohe Konzentrationen an HDBP auftraten. Als besonders positiv müssen die hier erreichten hohen Plutoniumproduktkonzentrationen von 48 g/l (vgl. Tab. IV, Vers. 37) angesehen werden.

Es ist die Annahme erlaubt, daß mit einer elektrolytischen Pulskolonne von ca. 8 theoretischen Böden mindestens gleich gute Ergebnisse erzielt werden können.

3. Die Experimente mit elektrolytischen Pulskolonnenabschnitten zeigen, daß vergleichbare Stoffübergangszahlen wie in den Mischabsetzern erreicht werden. Die Stromausbeuten und relativ hohen Spannungsabfälle können durch Änderung der Elektrodengeometrie und Separatorkonstruktion verbessert werden. Möglicherweise kann sogar, wenn u.a. keine erheblichen Probleme durch anodische Schädigung des Extraktionsmittels auftreten, vollkommen auf einen Separator verzichtet werden.
4. Von der Stromdichteverteilung her sind für die Maßstabvergrößerung keine grundsätzlichen Schwierigkeiten zu erwarten, wie im Abschnitt 4.5 gezeigt wird.
5. Auch der Abtransport des Anodengases in großen Kolonnen mit zentralem Anodenraum sollte unproblematisch sein. Experimente, bei denen die Belastbarkeit von 8 m hohen Wassersäulen mit Stickstoffbegasung simuliert wurde, ergaben, daß für Anodengasentwicklungsraten, die einem Brennstoffdurchsatz von 5 t/d entsprechen, erst bei Zentralrohrdurchmessern unter 15 cm Probleme durch Bildung von großen Gasblasen (Widerstand, Stromunterbrechung) auftreten.
6. Wie die Experimente über das Verhalten von Spaltprodukten im Abschnitt 4.6 zeigen, kann selbst bei deutlicher Abscheidung von Ag, Ru und Pd kein negativer Einfluß auf die elektrolytische U-(IV)-Bildung festgestellt werden. Da Silber und Palladium gegenüber den realistischen Konzentrationen etwa um den Faktor 100 überdosiert waren, sollten auch über längere Betriebszeiten keine Schwierigkeiten auftreten.
7. Die anodische Oxidation kann in Durchflußreaktoren ohne Diaphragma realisiert werden.

Herrn Dr.W.J. Lorenz vom Institut für Physikalische Chemie der Universität Karlsruhe haben wir für seine Beratung bei den elektrochemischen Problemen zu danken.

Unserer besondrer Dank gilt dem unermüdlichen Einsatz von Herrn K. Flory, Herrn R. Schlenker, Fräulein A. Hollmann, Herrn W. Roos, Herrn M. Dörr, Herrn E. Warnecke und Fräulein S. Silbernagel, die unmittelbar in der Entwicklungsgruppe mitarbeiteten sowie Mr.V.N. Venkatraman, der 1972 als IAEA-Stipendiat an den Arbeiten teilnahm.

Ohne die Unterstützung der MILLI-Betriebsgruppe unter der Leitung von Herrn Dr.W. Ochsenfeld wäre der sich über Monate erstreckende Schichtbetrieb an der MILLI-EMMA nicht möglich gewesen. Ebenso gilt unser Dank dem Einsatz der analytischen Gruppe unter Leitung von Herrn Dr. D. Ertel. Herrn S. Radek danken wir für die prompte Bereitstellung der Stromversorgungen und die Unterstützung bei allen elektronischen und meßtechnischen Problemen.

8.0 Anhang

Stofftransport bei der Elektrolyse^{x)}

Die in einer Elektrolysezelle an den Elektroden umgesetzten Stoffe müssen durch einen Transportvorgang nachgeliefert werden. Eine zusammenfassende Darstellung der dafür entwickelten Transportmodelle findet sich bei N. Ibl^[24] und K.J. Vetter^[25].

Grundsätzlich wird dabei in Vorgänge außerhalb der Diffusionsschicht wie freie Konvektion, erzwungene Konvektion, (Strömung, Rühren) und Migration, sowie in Vorgänge innerhalb der Diffusionsschicht wie Diffusion und Migration unterschieden.

Die Teilchenstromdichte j_D an der Elektrodenoberfläche wird durch Diffusion bestimmt und ist durch das 1. Fick'sche Gesetz gegeben:

$$j_D = D \left(\frac{dc}{dx} \right)_{x=0} \quad (\text{A-1})$$

worin D der Diffusionskoeffizient ist und x den Abstand zur Elektrode bezeichnet. Der Stofftransport durch Migration mit der Teilchenstromdichte j_w ist additiv und wird annähernd durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$j_w = \frac{in}{Fz} \quad (\text{A-2})$$

worin i für die Stromdichte, n für die Überführungszahl, z für die Wertigkeit der wandernden Ionen und F für die Faraday-Konstante steht.

^{x)} Formelzeichen siehe Anhang I

Damit ergibt sich nach Einführung der Wertigkeit des Elektrodenvorgangs s (Äquiv./Mol) und der Gesamtstromdichte j für die elektrische Stromdichte i :

$$i = sFj = sF \left[D \frac{dc}{dx} \Big|_{x=0} + \frac{in}{Fz} \right] \quad (\text{A-3})$$

bzw. mit

$$m = \frac{s}{1 \pm ns/z} \quad (\text{A-4})$$

$$i = mFD \left(\frac{dc}{dx} \Big|_{x=0} \right) = mFj_D \quad (\text{A-5})$$

Bei Einführung der Nernst'schen Diffusionsschichtdicke δ_N und unter Annahme eines linearen Konzentrationsabfalles in dieser Schicht ergibt sich:

$$i = \frac{mFD(C_0 - C_e)}{\delta_N} \quad (\text{A-6})$$

worin C_0 die maximale Elektrolytkonzentration an Umsetzbarem (im Innern des Elektrolyten) und C_e die Konzentration des Umsetzbaren an der Elektrodenoberfläche bedeutet. Außerdem kann unter Vernachlässigung der Migration, was bei hohen nicht umsetzbaren Ionenkonzentrationen im Elektrolyten in erster Näherung zulässig ist, m durch s ersetzt werden. Experimente von Krumpelt et al.^[40] bestätigen dies für salpetersaure Plutoniumnitratlösungen. Im Falle der Grenzstromdichte i_g wird die Konzentration des Umsetzbaren der Kathodenoberfläche Null und unter Einführung der Stoffübergangszahl β ergibt sich:

$$i_g = sF\beta C_0 \quad (\text{A-7})$$

^{x)} mit minus, wenn Stofftransport und Migration in einer Richtung verlaufen

In der Elektrolyse wird der Stofftransport heute meist in Analogie zum Wärmetransport durch Gleichungen in dimensionsloser Form unter Verwendung der Nußelt-Zahl Nu beschrieben. Die Berechnung der Nußelt-Zahl für verschiedene hydrodynamische und geometrische Systeme ist im Anhang II (24) gegeben. Die Grenzstromdichte errechnet sich dafür wie folgt:

$$i_g = \frac{mFD C_o Nu}{L} \quad (A-8)$$

worin L eine charakteristische Länge der Elektrode ist, die im Anhang II erläutert wird. Im Anhang III sind einige Grenzstromdichten und Diffusionsschichtdicken für verschiedene hydrodynamische Bedingungen tabelliert^[26].

Eine Verbesserung des Stofftransportes wird durch Einleiten von Gas in die Elektrolysezelle erreicht. Einen Sonderfall in diesem Zusammenhang bilden gasentwickelnde Elektroden, z.B. bei Wasserstoffentwicklung neben der Nutzreaktion. Auch in diesem Fall ist ein deutlicher Anstieg des Stoffüberganges mit Erhöhung der Gasentwicklungsrate ^[24], (s. auch Anhang III) zu beobachten. Werden Grenzstromdichten angenommen, so ergibt sich unter Verwendung von Gl. A-7 für die Gesamtstromdichte $\sum i$

$$\sum i = i_1 + i_2 = F(\beta_1 s_1 C_{O,1} + \beta_2 s_2 C_{O,2}) \quad (A-9)$$

worin Index 1 für die Nutzreaktion und Index 2 für die Gasentwicklung steht.

Das führt zu komplizierten Verhältnissen, weil β_1 eine Funktion der Gasentwicklungsrate wird. Das gilt ganz besonders auch in solchen Fällen, wo neben Nutzreaktionen und Gasentwicklung noch andere Primärreaktionen ablaufen und unübersichtliche Verhältnisse bei den Sekundärreaktionen vorliegen, wie z.B. eine Erhöhung

des Nutzumsatzes durch sekundäre Reduktion mit Wasserstoff, die bei positivem Redoxpotential der Nutzreaktion gegenüber der Wasserstoffentwicklung auftreten kann. Solche Verhältnisse können unter den ungünstigen Geometrien (vgl. Abschn. 2.2, 3.0 und 4.5) von elektrolytischen Extraktionsapparaten vorliegen. Stoffumsatzexperimente mit einem $U(VI)-HNO_3-N_2H_5NO_3$ -Elektrolyten veranschaulichen den Einfluß von gleichzeitiger Gasentwicklung an der Kathode auf die $U-(VI)$ -Reduktion. Die Abb. A-1 zeigt die Bildung von Uran-IV in Abhängigkeit von der Stromdichte an verschiedenen Kathodenmaterialien. Bei dem Versuch wurde in einem konstanten Elektrolytvolumen, das schnell umgepumpt wurde, am Rührer als Kathode reduziert. An den drei Materialien Pt, Au und Ti zeigt sich einheitlich, daß nach anfänglichem steilen Anstieg der Uran-IV-Konzentration bei Stromdichten um 10 mA/cm^2 die Kurven abweichen und die $U-(IV)$ -Konzentration weniger steil aber ständig weiter zunimmt. Da in diesem Experiment bei Stromdichten 10 mA/cm^2 auch Gasentwicklung zu beobachten war, kann angenommen werden, daß der weitere Anstieg einerseits auf die Verbesserung des Stoffübergangs durch Gasentwicklung (Rühreffekt) und möglicherweise andererseits auf Sekundärreaktionen zurückgeführt werden kann.

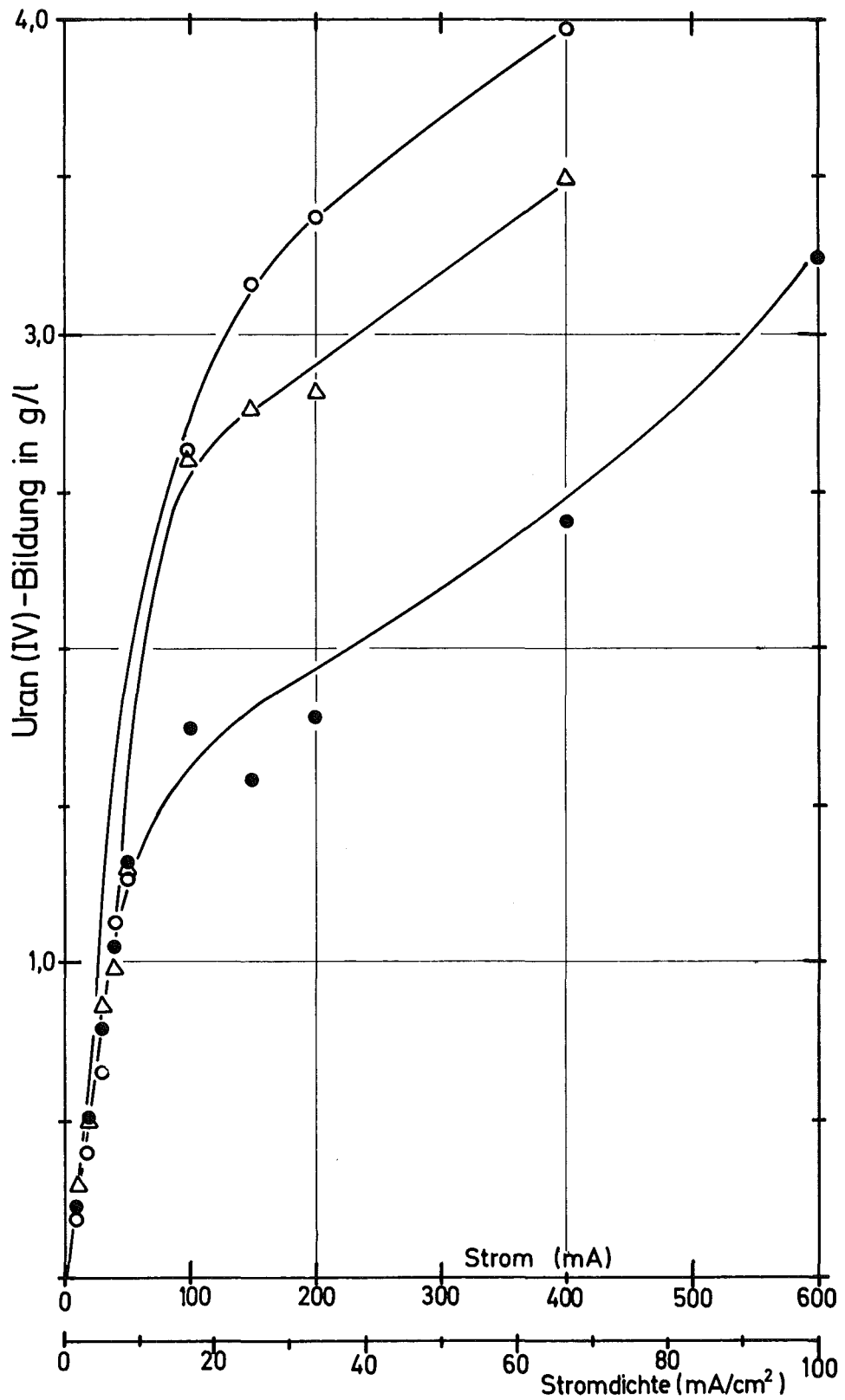


Abb. A-1 Uran (IV)-Bildung in Abhängigkeit von der Stromstärke an verschiedenem Kathodenmaterial
Elektrolyt: 0.05 M/l UO_2^{2+} - 1.5 M/l HNO_3 - 0.05 M/l $N_2H_5^+$
Kathode: Metallrührer, ca. 1000 U/min, ca. 6 cm² Anode: Pt (Diaphragma)
○ Platin
△ Edelmetall, vergoldet } Rührerkathode
● Titan

Anhang I

Formelzeichen [siehe auch N. Ibl (24)]

- F = Faraday-Konstante (96500 As/Äq.) [As/Äq]
s = Wertigkeit des Elektrodenvorganges [Äq/Mol]
D = Diffusionskoeffizient [cm²/sec]
j_D = Teilchenstromdichte durch Diffusion [Mole/cm²sec]
j_W = Teilchenstromdichte durch Ionenwanderung [Mole/cm²sec]
j = j_D + j_W, Gesamtstromdichte
z = Wertigkeit der wandernden Ionen
n = Überführungszahl
i = Elektrolysestromdichte [mA/cm²]
i_g = Grenzstromdichte [mA/cm²]
δ_N = Diffusionsschichtdicke [cm]
β = Stoffübergangszahl [cm/sec]
C_o = max. Elektrolytkonzentration an reduzierbarem Stoff
im Inneren der Lösung [Mole/cm³]
C_e = Konzentration des reduzierbaren Stoffes an der Kathoden-
oberfläche [Mole/cm³]
Nu = Nußelt-Zahl (siehe Anhang II)
S_c = Schmidt-Zahl = ν/D
Re = Reynold-Zahl = VL/ν
Gr = Grashof-Zahl = g · L³ α C_o / ν²
ν = kinematische Zähigkeit [cm²/sec]
V = charakteristische Geschwindigkeit [cm/sec]
L = charakteristische Länge [cm]
g = Erdbeschleunigung [cm/sec²]
α = Proportionalitätsfaktor zwischen Dichte und
Konzentration der Lösung [cm³/Mole]
Q = Durchsatz [cm³/sec]

- t = Zeit [sec]
k = Geschwindigkeitskonstante [1/sec]
 F_q = Querschnittsfläche der Elektrolysezelle [cm²]
l = Länge der Elektrolysezelle [cm]
 O_K = Elektrodenoberfläche [cm²]
 Ω = geometrische Kenngröße = $\frac{O_K}{F_q \cdot l}$ [1/cm]
 ΔU = Zellspannung, Gesamtspannungsabfall [V]
u = Fließgeschwindigkeit [cm/sec]
 η = Stromausbeute

Anhang II

Einige Korrelationen zur Berechnung des Grenzstromes nach N.Ibl [24]

System	Korrelation	Charakteristische Länge und Geschwindigkeit in dimensionslosen Kenngrößen	Gültigkeitsbereich
Natürliche Konvektion an senkrechter Platte (laminare Strömung)	$Nu=0,66 (Sc \cdot Gr)^{1/4}$	Elektrodenhöhe	$500 < Sc < 80000$ $10^4 < Gr < 10^9$ $5 \cdot 10^5 < (Sc \cdot Gr) < 5 \cdot 10^{12}$
Natürliche Konvektion an senkrechter Platte (turbulente Strömung)	$Nu=0,31 (Sc \cdot Gr)^{0,28}$	Elektrodenhöhe	$4 \cdot 10^{13} < (Sc \cdot Gr) < 10^{15}$
Koaxiale Strömung durch ringförmigen Raum zwischen konzent. Zylind.	laminar $Nu=1,62 (ReSc)^{1/3} \left(\frac{D_e}{l}\right)^{1/3}$ turbulent $Nu=0,023 Re^{0,8} Sc^{1/3}$	Äquivalenter Durchmesser D_e (Differenz der Durchmesser der konzent. Rohre); Geschwindigkeit der Strömung parallel zur Achse; l = Zylinderlänge (cm)	$300 < Re < 2100$ $2100 < Re < 30000$ $300 < Sc < 3000$

Anhang III

Grenzstromdichten i_g und Diffusionsschichtdicken δ_N
in einigen typischen Fällen nach N.Ibl (26)

System	i_g (mA/cm ²)	δ_N (mm)
(A) Konvektionsfreie Elektrolyse (nach 2 h) ^a	0,61	4,75
(B) Natürliche Konvektion an senkrechter Elektrode ^a	14,4	0,2
(C) Natürliche Konvektion an horizontaler Elektrode ^b	36,5	0,08
(D) Längsangeströmte ebene Elektrode (V = 25 cm/s) ^a	30	0,1
(E) Rotierende Scheibe, 1200 U/min ^a	200	0,0145
(F) Rotierende Scheibe, 120 U/min ^a	63	0,046
(G) Rotierender senkrechter Zylinder, (180 U/min, V = 94 cm/s) ^b	63 81	0,046 0,036
(H) Rotierender senkrechter Zylinder, V = 500 cm/s	1160	0,0025
(I) Gasentwickelnde Elektrode, 13 cm ³ Gas cm ⁻² min ⁻¹	720	0,004
(J) Gasentwickelnde Elektrode, 1 cm ³ Gas cm ⁻² min ⁻¹	194	0,015

Alle Werte für $D = 10^{-5}$ cm²/s; $\nu = 10^{-2}$ cm²/s; $c_0 = 0,3$ Mol/l;
 $z = 1$; $n = 0$. (Überschuß von Fremdelektrolyt), charakteristische
Länge $h = 10$ cm (h bedeutet: bei (B) die Höhe; bei (D) die Länge
in Strömungsrichtung; bei (G) den Durchmesser).

a) Berechnet aus theoretischer Beziehung

b) Berechnet aus verallgemeinerter experimenteller Korrelation.

Anhang IV

Kostenvergleich des chemischen und elektrolytischen Prozesses (Plutonium 0,8 Gew.%, Pu-Produktkonzentration: 1 BP = 6 g/l, 2BP = 50 g/l)

Verfahren	Ausbeute	Kosten des Reduktionsmittels DM/t	benötigte Menge des Reduktionsmittels kg/t Brennstoff	Verfahrenskosten DM/t Brennst.	Energieverbrauch ¹⁾ kWh/t Brennst.
<u>Hydroxylammoniumnitrat</u> $\sqrt{\text{NH}_3\text{OH}}/\text{SO}_4$ ⁷⁾	0,06 ⁴⁾	5500 ³⁾	50	277	
<u>Oxidation</u> $\sqrt{\text{NH}_3\text{OH}}/\text{NO}_3$ und Pu-(III) mit N_2O_4	0,1 ⁵⁾	1300 ⁶⁾	470	611	
Summe				888	
<u>Elektrolyt. Extraktion</u> Hydrazin el. Strom	0,1-0,2	4000 ²⁾	7,8	31 4	135
<u>Elektrolyt. Oxidation</u> N_2H_5^+ und Pu-(III)-Oxidation	0,5			6	182
Summe				41	

1) 0,032 DM/kWh

2) Fa. Bayer, Leverkusen

3) Fa. Raschig, Ludwigshafen

4) USAEC-Report DP-1248, geschätzt

5) geschätzt

6) Angabe der GWK

7) nur lieferbar als Sulfat

9.0 Literaturverzeichnis

- [1] C.S. Schlea, M.R. Caverny, H.E. Henry, W.J. Jenkins
USAEC-Report, DP 808 (1963)
- [2] B. Edwall, E. Detilleux, A. Redon, J. Centeno,
W. Drent, R. de Witte
"Aqueous Reprocessing Chemistry for Irradiated Fuels"
European Nuclear Energy Agency, Paris (1963)
S. 289-294
- [3] H.A.C. McKay, R.J.W. Streeton, A.G. Wain
UKAEA-Report, AERE-R 4381 (1963)
- [4] W. Ochsenfeld, H. Schmieder, S. Theiss
Bericht d. Ges. f. Kernforschung, Karlsruhe
KFK-911 (1970)
- [5] R.H. Rainey
Nucl.Appl. 1, 310 (1965)
- [6] E. Horner
USAEC-Report, ORNL 4383 (1969)
- [7] Ortega in:
Kertes u. Marcus
"Solvent Extraction Research"
S. 391, Wiley (1969)
- [8] J.L. Swanson
USAEC-Report, BNWL-1584 (1971)
- [9] I.M. McKibber, J.E. Bercaw
USAEC-Report, DP-1284 (1970)

- /10/ R.J.W. Streeton, E.N. Jenkins
UKAEA-Report, AERE-R-3938 (1962)
- /11/ E. Lopez-Menchero u.a.
Eurochemic, Mol (Belgium), ETR-180 (1966)
- /12/ G.S. Nichols
USAEC-Report, DP-1065 (1966)
- /13/ M.B. Finlayson, J.A.S. Mowat
Electroch.Technology, 3, 148 (1965)
- /14/ F. Baumgärtner, E. Schwind, P. Schlosser
Deutsches Patentamt Nr. 1905, 519 (1969)
- /14a/ F. Baumgärtner
Chemie Ing. Technik 42 (1970), 653
- /15/ M. Krumpelt, J. Heiberger, M.J. Steindler
in USAEC-Report, ANL-7799 (1971)
- /16/ I.M. Kolthoff, W.E. Harris
J.Am.Chem.Soc. 68, 1175 (1946)
- /17/ E. Schwind, interner Bericht der Ges. f. Kern-
forschung, Karlsruhe
- /18/ H.G. Heal
Trans. Faraday Soc. 45, 1 (1949)
- /19/ H. Hausberger
Dissertation, Universität Heidelberg, (1972)

- [20] C. Cohen
J.Anorg.Nucl.Chem. 18, 207 (1961)
- [21] H. Schmieder, F. Baumgärtner, H. Goldacker, H. Hausberger
Reaktortagg., Bonn, April 1971, S. 706
- [22] H. Schmieder, E. Kuhn
Reaktortagg., Hamburg, April 1972, S. 260
- [23] H. Schmieder, H. Goldacker
Vortrag beim 2. Deutsch-Indischen Seminar
KFA Jülich, Sept. 1972 (unveröffentlicht)
- [23a] H. Schmieder, F. Baumgärtner, H. Goldacker, H. Hausberger
XXIV. IUPAC Congress, Hamburg, Sept. 1973
- [23b] H. Schmieder, F. Baumgärtner, H. Goldacker, H. Hausberger,
E. Warnecke
Intern.Solv.Extr.Conf., Lyon, Sept. 1974
- [24] N. Ibl
Chem.-Ing.-Techn. 35, (1963), 353
- [25] K.J. Vetter
"Elektrochemische Kinetik"
Springer-Verlag, 1961
- [26] N. Ibl
Chem.-Ing.-Techn. 33, (1961), 69
- [27] B. McDuffie, C.N. Reilley
Anal.Chem. 38, (1966), 1881
- [28] K.J. Vetter
Z.physik.Chem. 194, (1950), 199

- [29] K.J. Vetter
Z.physik.Chem. 194, (1950), 284
- [30] T.W. Newton
J. of Phys. Chem. 63, (1959), 1403
- [31] P. Biddle, H.A.C. McKay, J.H. Miles
Solvent Extraction Chem. of Metals, S. 133
Macmillan, London, 1965
- [32] W. Baxter, A. Naylor
Solvent Extraction Chem. of Metals, S. 117
Macmillan, London, 1965
- [33] E.K. Dukes
J.Am.Chem.Soc. 82 (1960), 9
- [34] X.L.R. Talmont
Solvent Extraction Chem. of Metals, S. 103
Macmillan, London, 1965
- [35] E. Lopez-Menchero, L. Salomon, G. Bardone, J. Lopez de
Manterola
ETR-184 (1966)
- [36] E. Lopez-Menchero, L. Salomon, G. Bardone
ETR-181 (1966)
- [37] C.S. Schlea, H.E. Henry, M.R. Caverly u. W.J. Jenkins
USAEC-Report, DP-809 (1963)
- [38] L. Finsterwalder
Dissertation, Universität Heidelberg, 1968

- [39] L. Stieglitz, W. Ochsenfeld, H. Schmieder
Bericht d. Ges. f. Kernforschung, Karlsruhe
KFK-691 (1968)
- [40] M. Krumpelt, J.J. Heiberger, M.J. Steindler in
USAEC-Report ANL 7946 (April-June 1972)
- [41] C.H. Leichsenring, W. Ochsenfeld, W. Diefenbacher,
G. Meier
Reaktortagg., Bonn, April 1971, S. 682
- [42] E. Warnecke
Universität Heidelberg, Privatmitteilung