

KfK 3517  
April 1983

**Kinetische Untersuchungen  
zu den elektrochemischen  
Reduktions- und  
Oxidationsprozessen von  
Plutonium und Hydrazin im  
Purex-Prozeß zur  
Wiederaufarbeitung von  
Kernbrennstoffen**

**M. Heilgeist  
Institut für Heiße Chemie  
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung**

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Heiße Chemie  
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

KfK 3517  
PWA 15/83

Kinetische Untersuchungen  
zu den elektrochemischen Reduktions- und Oxidationsprozessen  
von Plutonium und Hydrazin  
im Purex-Prozeß zur Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen <sup>+</sup>)

Michael Heilgeist

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

---

<sup>+</sup>) Von der Fakultät für Chemie der Universität  
Heidelberg genehmigte Dissertation

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
ISSN 0303-4003

## ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der elektrolytischen Wertigkeits-einstellung von Plutonium in wäßriger Salpetersäure. Die Untersuchungen erstreckten sich sowohl auf die kathodische Reduktion zur Bildung von Pu(III) aus salpetersauren Lösungen, die Pu(IV) und das Stabilisierungsmittel Hydrazin enthielten, als auch auf die anodische Oxidation von Hydrazin und Pu(III) zur Bildung von hydrazinfreien Pu(IV)-Lösungen.

Im Rahmen der Pu(III)-Einstellung wurde der Einfluß der kathodischen Stromdichte auf die Geschwindigkeit der Pu(IV)-Reduktion untersucht und ein linearer Zusammenhang zwischen der Halbwertszeit der Pu(IV)-Reduktion und dem Logarithmus der kathodischen Stromdichte festgestellt. Die parallel verlaufende Reduktion von Pu(IV) durch Hydrazin, bei der Ammonium als unerwünschtes Produkt entsteht, kann durch Steigerung der kathodischen Stromdichte zurückgedrängt werden.

Bei der Untersuchung zur kathodischen Reduktion von Pu(IV) wurde eine durch einen Katalysator bedingte Beschleunigung der Pu(IV)-Reduktion durch Hydrazin festgestellt. Als Katalysator wirkt Platin, das bei der anodischen Korrosion der Platinanode in Spuren in Lösung geht und sich auf der Titankathode abscheidet. Die Bestimmung der Geschwindigkeit der katalysierten Pu(IV)-Reduktion durch Hydrazin erfolgte in Abhängigkeit vom Verhältnis Elektrodenfläche/Elektrolytvolumen. Dabei ergab sich eine proportional zur Elektrodenflächendichte anwachsende Geschwindigkeitskonstante. Die Temperaturabhängigkeit der katalysierten und der nicht katalysierten Reaktion wurde im Bereich 15 - 60 °C untersucht und die Aktivierungsenergien berechnet. Ein Vergleich der Ammoniumbildungs-raten bei unterschiedlichen Bedingungen der Pu(III)-Herstellung zeigte, daß unter Elektrolysebedingungen die Ammonium-Bildung bei der Pu(IV)-Reduktion durch Hydrazin überlagert wird von der kathodischen Salpetersäurereduktion zu Ammonium.

Im Zusammenhang mit der Pu(IV)-Einstellung wurde für die hierzu notwendige anodische Zersetzung von Hydrazin unter stromkonstanten Elektrolysebedingungen der Bereich bestimmt, in dem die Hydrazin-oxidation formal 0. Ordnung verläuft. In Abhängigkeit von der anodischen Stromdichte existiert eine Hydrazingrenzkonzentration, nach deren Unterschreiten der Umsatz transportkontrolliert wird. Aus dem

Potentialverlauf an der Anode kann auf einen Oxidationsanteil durch anodisch gebildeten Sauerstoff geschlossen werden.

Der Beitrag der Kathodenreaktion zur Hydrazinzerersetzung in diaphragma-losen Elektrolysezellen kann bis zu mehr als 40 % des Gesamtumsatzes betragen.

Eine katalytische Zersetzung von Hydrazin an den Elektrodenmaterialien Platin, platinisiertes Titan und Titan konnte nicht festgestellt werden.

Für die Abhängigkeit des Hydrazinumsatzes von der Salpetersäurekonzentration wurde erst oberhalb von 6 M  $\text{HNO}_3$  eine Zunahme des Strombedarfs beobachtet.

Die Geschwindigkeit der anodischen Oxidation von Pu(III) ist abhängig von der Salpetersäurekonzentration und von der anodischen Stromdichte. Entgegen der nach den Standardpotentialen zu erwartenden Reihenfolge der anodischen Oxidation wurde eine bevorzugte Hydrazinoxidation vor der Pu(III)-Oxidation nur bei niedriger Salpetersäurekonzentration und niedriger Stromdichte gefunden. Oberhalb von 2 M  $\text{HNO}_3$  läßt sich die Pu(VI)-Bildung auch nach einer vollständigen Hydrazinoxidation vermeiden.

Durch Aufnahme von Verweilzeitspektren konnte demonstriert werden, daß zur kombinierten Hydrazin- und Pu(III)-Oxidation flache Elektrolysezellen mit waagerechtem Elektrolytfluß besser geeignet sind, als die bislang eingesetzten rotationssymmetrischen Elektrolysezellen. Die gemeinsame Oxidation von Hydrazin und Pu(III) wurde unter Variation von Stromdichte, Säure- und Urankonzentration im Durchflußbetrieb in einer derartigen flachen Elektrolysezelle mit mäanderförmigem Elektrolytfluß untersucht.

KINETIC INVESTIGATIONS ON THE ELECTROCHEMICAL REDUCTION- AND OXIDATION- PROCESSES OF PLUTONIUM AND HYDRAZINE IN THE PUREX-PROCESS FOR REPROCESSING OF SPENT FUELS

ABSTRACT

This treatise deals with the valence-adjustment of plutonium in aqueous nitric acid by electrolytic means. The investigations cover the cathodic reduction for the production of Pu(III) from nitric acid solutions containing Pu(IV) and hydrazine as stabilizer as well as the anodic oxidation of hydrazine and Pu(III) for the production of hydrazine-free Pu(IV)-solutions.

The investigations on the valence adjustment of Pu(III) give a linear dependence of the half-life of the Pu(IV)-reduction on the logarithm of the cathodic current density. The reduction of Pu(IV) by hydrazine, which occurs in parallel and whereby ammonia arises as an undesired product, can be suppressed by increasing the cathodic current density.

In the course of the investigations on the cathodic reduction of Pu(IV) it was noticed, that reduction of Pu(IV) by hydrazine was accelerated by a catalyst. The catalyst was found to be platinum, a small portion of which dissolves, under anodic conditions, from the platinum anode and deposits on the titanium-cathode. The velocity of the catalyzed Pu(IV)-reduction by hydrazine was determined with different electrode area / volume of electrolyte ratios. The velocity constant was found to be increasing with the density of the electrode area. The temperature dependence of the catalyzed as well as of the noncatalyzed reaction was investigated in the range between 15 and 60 °C and the activation energies were calculated. A comparison of the various ammonia production rates under different conditions of the Pu(III)-production shows that, under electrolytic conditions, the ammonia production which occurs during the Pu(IV)-reduction by hydrazine is superposed by the cathodic reduction of nitric acid to ammonia.

In connection with the Pu(IV)-adjustment the necessary anodic oxidation of hydrazine was analyzed. Under constant current conditions the range where the hydrazine oxidation is of a formal zeroth order was determined. Depending on the anodic current density, there exists a

hydrazine concentration limit below which the reaction is transport controlled. The anode potential allows for the conclusion that the hydrazine is oxidized in part by anodically formed oxygen.

The contribution of the cathodic reaction to the destruction of hydrazine in diaphragmless electrolytic cells can achieve more than 40 % of the total amount of hydrazine disintegrated.

There was no indication of a catalytic destruction of hydrazine by the electrode materials platinum, platinized titanium and titanium.

A dependence of the hydrazine destruction on the nitric acid concentration was observed above 6 M, where current consumption increases.

The velocity of the anodic oxidation of Pu(III) is determined by the nitric acid concentration and the anodic current density. A preferential oxidation of hydrazine was found only with low nitric acid concentrations and low current densities. Above 2 M of nitric acid, the formation of Pu(VI) can be avoided, even after complete oxidation of hydrazine.

The detention time spectra showed a superiority of flat, horizontal electrolytic cells over the vertical, cylindrical shaped cells used in the past. The joint oxidation of hydrazine and Pu(III) was investigated in such a flat, horizontal flow-through cell with variation of current density, nitric acid concentration and uranium concentration.



## INHALTSVERZEICHNIS

### ZUSAMMENFASSUNG

1.	EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
1.1.	DIE KONVENTIONELLE WIEDERAUFARBEITUNG VON KERNBRENNSTOFFEN NACH DEM "PUREX-PROZESS"	1
1.2.	DIE WEITERENTWICKLUNG DES PUREX-PROZESSES IN DEN ELEKTROREDOXVERFAHREN	10
1.3.	PROBLEMSTELLUNG	14
2.	DIE ELEKTROCHEMISCHEN DATEN VON PLUTONIUM, URAN, SALPETERSÄURE UND HYDRAZIN UND IHRE GEGENSEITIGEN REAKTIONEN	18
2.1.	PLUTONIUM	18
2.2.	URAN	25
2.3.	SALPETERSÄURE	27
2.4.	HYDRAZIN	33
3.	EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE UND DISKUSSION	36
3.1.	ALLGEMEINES	36
3.2.	UNTERSUCHUNGEN VON EINZELSCHRITTEN DER CHEMISCHEN UND ELEKTROCHEMISCHEN REDUKTION VON PLUTONIUM(IV) FÜR DIE RÜCKEXTRAKTION	37
3.2.1.	DIE GESCHWINDIGKEIT DER ELEKTROCHEMISCHEN PU(IV)-REDUKTION ALS FUNKTION DER KATHODISCHEN STROMDICHTEN; ENTDECKUNG DES KATALYSATOREFFEKTES	37
3.2.2.	UNTERSUCHUNG DES KATALYSATOREFFEKTES BEI DER PU(IV)-REDUKTION DURCH HYDRAZIN	47
3.2.3.	EINFLUSS DER ELEKTRODENFLÄCHENDICHTE AUF DIE GESCHWINDIGKEIT DER KATALYSIERTEN PU(IV)-REDUKTION DURCH HYDRAZIN	50

3.2.4.	DIE TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER PU(IV)-REDUKTION DURCH HYDRAZIN	53
3.2.4.1.	DIE AKTIVIERUNGSENERGIE DER KATALYSIERTEN UND DER NICHT KATALYSIERTEN PU(IV)-REDUKTION DURCH HYDRAZIN BEI EINEM PLUTONIUMGEHALT VON 5 G/L	53
3.2.4.2.	DIE AKTIVIERUNGSENERGIE DER KATALYSIERTEN UND DER NICHT KATALYSIERTEN PU(IV)-REDUKTION DURCH HYDRAZIN BEI EINEM PLUTONIUMGEHALT VON 40 G/L	58
3.2.5.	DIE GESCHWINDIGKEIT DER REDUKTION VON PLUTONIUM(IV) DURCH HYDRAZIN ALS FUNKTION DER PLUTONIUMKONZENTRATION	64
3.2.6.	AMMONIUM-BILDUNG BEI DER PLUTONIUM(IV)-REDUKTION DURCH HYDRAZIN	69
3.2.7.	URAN-EINFLUSS	72
3.2.8.	VERGLEICH DER GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN UND AKTIVIERUNGSENERGIEN	73
3.3.	UNTERSUCHUNGEN ZUR ELEKTROCHEMISCHEN OXIDATION VON HYDRAZIN UND PLUTONIUM(III) ZWISCHEN DEN EXTRAKTIONSZYKLEN	75
3.3.1.	UNTERSUCHUNGEN ZUR REAKTIONSORDNUNG DES ELEKTROCHEMISCHEN HYDRAZINUMSATZES	75
3.3.2.	KATHODISCH BEDINGTER HYDRAZINUMSATZ	84
3.3.3.	UNTERSUCHUNGEN ZUR KATALYTISCHEN ZERSETZUNG VON HYDRAZINNITRAT	88
3.3.4.	UNTERSUCHUNG DER SÄUREABHÄNGIGKEIT DER ELEKTROLYTISCHEN HYDRAZINZERSETZUNG BEI UNGETEILTER ELEKTROLYSEZELLE	90
3.3.5.	EINFLUSS DER SÄUREKONZENTRATION UND DER ANODISCHEN STROMDICHTEN AUF DIE GESCHWINDIGKEIT DER ELEKTROLYTISCHEN PU(III)-OXIDATION	95
3.3.5.1.	VARIATION DER SALPETERSÄUREKONZENTRATION	98
3.3.5.2.	VARIATION DER STROMDICHTEN	100

3.4.	ZWISCHENZYKLENOXIDATION IN EINER ELEKTROLYSEFLACHZELLE IM KONTINUIERLICHEN DURCHFLUSS	102
3.4.1.	WAHL DER ELEKTROLYSEZELLE	102
3.4.2.	BESCHREIBUNG UND AUSLEGUNG DER ELEKTROLYSEFLACHZELLE	104
3.4.3.	UNTERSUCHUNGEN ZUR RÜCKVERMISCHUNG IN EINER 10-KAMMER-FLACHZELLE	105
3.4.4.	ELEKTROLYTISCHE OXIDATION VON PLUTONIUMFREIEN, SALPETERSAUREN HYDRAZINLÖSUNGEN	107
3.4.5.	KOMBINIERTER PLUTONIUM(III)- UND HYDRAZINOXIDATION BEI EINEM PLUTONIUMGEHALT VON 4 - 8 G/L	114
3.4.5.1.	EINZELUNTERSUCHUNGEN IM HYDRAZINTEIL UND IM PLUTONIUMTEIL DER FLACHZELLE	114
3.4.5.2.	OXIDATIONSVERSUCHE IN DER GESAMTEN FLACHZELLE	116
3.4.5.3.	EINFLUSS DER SÄUREKONZENTRATION AUF DIE ZWISCHENZYKLENOXIDATION IN ANWESENHEIT VON URANYLIONEN	122
3.4.6.	KOMBINIERTER PLUTONIUM(III)- UND HYDRAZINOXIDATION BEI EINEM PLUTONIUMGEHALT VON 40 G/L	127
4.	ANALYTIK	138
5.	VERZEICHNIS DER VERWENDETEN ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE	139
6.	LITERATURVERZEICHNIS	141

## 1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

### 1.1. DIE KONVENTIONELLE WIEDERAUFARBEITUNG VON KERNBRENNSTOFFEN NACH DEM "PUREX-PROZESS"

Zur Gewinnung von Plutonium und zur Rückgewinnung von Uran werden die abgebrannten Brennstäbe aus Kernreaktoren einem "Wiederaufarbeitung" genannten Trennprozeß unterworfen. Das heute übliche Verfahren ist der "Purex- Prozeß" (PUREX = Plutonium- Uranium- Reduction- Extraction- Process) (1,2), der sich in folgende Teilschritte gliedert (Abb.1):

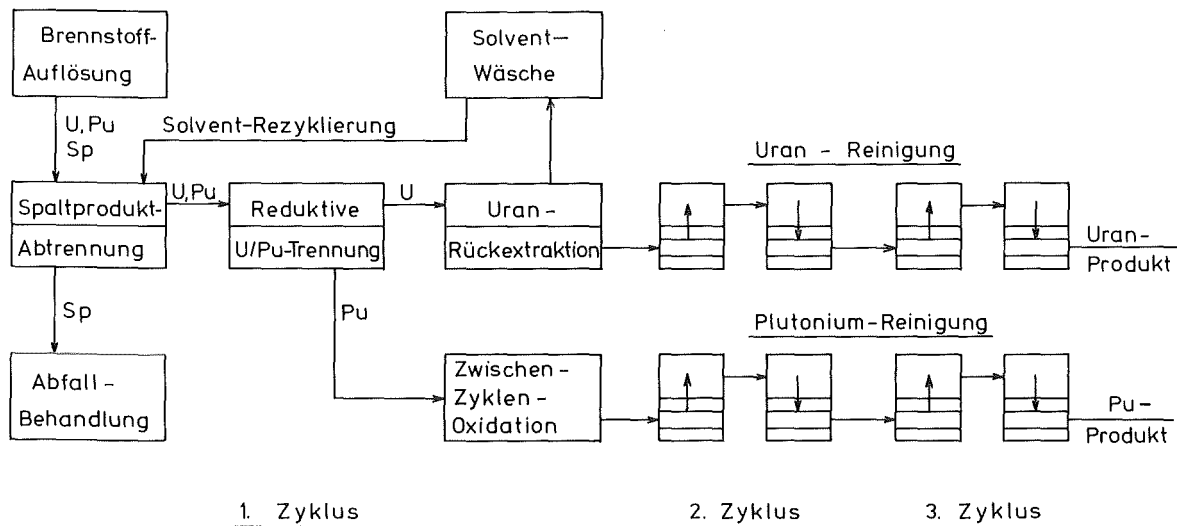


Abb.1 Schematische Darstellung des PUREX-Prozesses  
(Sp = Spaltprodukte)

- Lösung des verbrauchten Brennstoffs aus den mechanisch zerkleinerten Brennstäben in siedender Salpetersäure
- Gemeinsame Abtrennung des Urans (als  $\text{UO}_2^{2+}$ ) und Plutoniums (als  $\text{Pu}^{4+}$ ) von den Spaltprodukten durch Solventextraktion mit 30 Vol% - Tributylphosphat in Dodekan. Der Verteilungskoeffizient für Uran(VI) liegt in 3 M  $\text{HNO}_3$  bei 20, für Plutonium(IV) bei 10. Die Spaltprodukte

verbleiben dagegen bevorzugt in der wäßrigen Phase und bilden den hochradioaktiven Abfall.

- Rückführung von Plutonium in die wäßrige Phase und Abtrennung vom Uran durch Reduktion zu dreiwertigem Plutonium, das bevorzugt in der wäßrigen Phase gelöst ist (Verteilungskoeffizient von Pu(III) in 0,6 M  $\text{HNO}_3$  ca. 0,01).
- Rückführung von Uran in die wäßrige Phase durch Rückextraktion mit verdünnter Salpetersäure (Verteilungskoeffizient von U(VI) in 0,01 M  $\text{HNO}_3$  ca. 0,1).

Die Verteilungskoeffizienten für Uran und Plutonium sind von den Säure- und Metallkonzentrationen in der wäßrigen und organischen Phase abhängig. Extraktions- und Rückextraktionsschritte werden in Form der mehrstufigen Gegenstromextraktion durchgeführt, da sich der Trennfaktor bei Wiederholung des Extraktionsvorgangs multiplikativ steigert. Eine Folge von Extraktion und Rückextraktion wird als Extraktionszyklus bezeichnet. Im ersten Zyklus wird ein Trennfaktor von ca.  $10^3$  erreicht. Um den gewünschten Reinigungsfaktor von  $10^6$  bis  $10^8$  zu erzielen, werden deshalb weitere Reinigungszyklen angeschlossen.

Vor dem Eintritt in den nächsten Extraktionszyklus muß das Plutonium zuerst vom dreiwertigen zum extrahierbaren vierwertigen Zustand oxidiert werden. Daher sind die Plutonium-Reinigungszyklen jeweils über einen "Zwischenzyklenoxidation" genannten Prozeßschritt miteinander gekoppelt.

Entscheidend für die Trenneffektivität des Purex-Prozesses ist die vollständige Einstellung der gewünschten Wertigkeitsstufen des Plutoniums bei Extraktion und Rückextraktion zur Trennung von Spaltprodukten und/oder Uran.

Der Wertigkeitswechsel des Plutoniums kann auf unterschiedlichen Wegen durchgeführt werden. In der Vergangenheit wurden Reduktions- und Oxidationsmittel eingesetzt, die einen salzhaltigen Abfall produzieren. Da jeder aus dem radioaktiven Prozeßablauf einer Wiederaufarbeitungsanlage stammende Abfall als radioaktiv zu betrachten ist, ist deshalb auch der Strahlenschutz Aufwand zur Lagerung radioaktiver Stoffe für die Gesamtheit der Abfallchemikalien notwendig.

Ein sowohl dem Sicherheitsaspekt wie dem Wirtschaftlichkeitsaspekt dienendes Ziel bei der Weiterentwicklung des Purex-Prozesses ist es, die Menge des zu lagernden Abfalls möglichst gering zu halten. Einer der Wege zu diesem Ziel ist, zur Wertigkeitseinstellung von Plutonium ein Verfahren anzustreben, das weitgehend salzfrei verläuft.

Geeignete Verfahren dieser Art sind z.B. die Anwendung von Uran-(IV) als Reduktionsmittel und die Verwendung von nitrosen Gasen als Oxidationsmittel. Bei Uran(IV) liegt der Vorteil darin, daß das verwendete Uran aus dem Trennprozeß selbst stammt, wobei die vierwertige Oxidationsstufe durch elektrolytische Reduktion hergestellt wird. Der Vorteil der Verwendung gasförmiger Reagentien und der Bildung gasförmiger Reaktionsprodukte besteht in der leichten Abgasreinigung und der anschließenden Abgabe an die Atmosphäre.

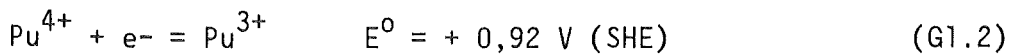
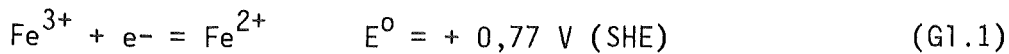
Der gleichsam "stofffreie" und damit ideale Weg zur Abfallminimierung ist der Einsatz der Elektrochemie zum Valenzwechsel des Plutoniums.

Arbeiten auf dem Gebiet der Elektroreduktion und Elektrooxidation bei der Uran/Plutonium-Abtrennung werden seit mehr als zehn Jahren im "Institut für Heiße Chemie" (Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH) durchgeführt. Sowohl im Labor- wie auch im Technikumsmaßstab konnte die prinzipielle Eignung der elektrolytischen Verfahren demonstriert werden (3).

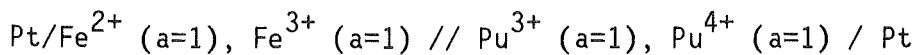
## 1.1.1. PLUTONIUM-REDUKTION MIT REDOXCHEMIKALIEN

## EISEN(II) ALS REDUKTIONSMITTEL

Ursprünglich wurde im Purex-Prozeß  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$  (Eisen(II)sulfamat) als Reduktionsmittel verwendet (4,5). Die sich aufgrund der Halbzellenpotentiale (6,7)



in 1 M Salpetersäure einstellende  $\text{EMK}^0$  der Zelle

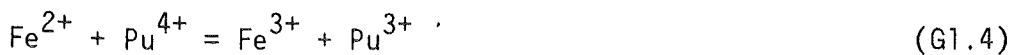


$$\begin{aligned} \text{EMK}^0 &= E^0 (\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}) - E^0 (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) \\ &= 0,92 \text{ V} - 0,77 \text{ V} = + 0,15 \text{ V} \end{aligned}$$

liefert mit

$$\log K = \frac{z F (\text{EMK}^0)}{2,303 R T} \quad (\text{Gl.3})$$

für die Gleichgewichtskonstante K der Reaktion



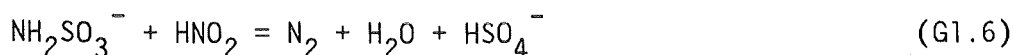
einen Wert von  $K = 3,4 \cdot 10^2$ .

Aufgrund der Konzentrationsabhängigkeit der EMK nach der Nernst'schen Gleichung

$$EMK = EMK^0 - \frac{R T}{z F} \ln \frac{[Fe^{3+}] [Pu^{3+}]}{[Fe^{2+}] [Pu^{4+}]} \quad (G1.5)$$

läßt sich durch Erhöhung der  $Fe^{2+}$ -Konzentration bei konstanter Plutoniumkonzentration eine Verschiebung der Gleichgewichtslage zur rechten Seite von Gl.4 erzwingen. Allerdings führt die zur Erzielung hinreichender Trennfaktoren notwendige 10-fache Überschußmenge an Eisen(II)-Ionen bei hohen Plutoniumdurchsätzen zu einer erheblichen Zunahme des um das Eisensalz vergrößerten hochaktiven Abfalls.

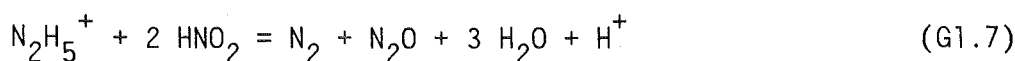
Die in Salpetersäure stets anwesende salpetrige Säure wirkt auf  $Pu^{3+}$  oxidierend. Daher muß das dreiwertige Plutonium durch Nitritfänger stabilisiert werden. Im Falle der Verwendung des Eisen(II)sulfamats übernimmt nach Gl.6 der Sulfamatrest bzw. zusätzlich zugefügte Amidosulfonsäure diese stabilisierende Rolle (5):



Die aus dem Sulfaminion über das Sulfation im Prozeß letztlich entstehende Schwefelsäure erweist sich aufgrund ihrer korrosiven Eigenschaften als weiterer Nachteil des Verfahrens.

Das von Horner (8) als Reduktionsmittel vorgeschlagene  $Fe(II)NO_3$  vermeidet zwar die zuletzt genannten Nachteile, aber es bleibt der hohe Überschußanteil an "prozeßfremden" Eisenionen.

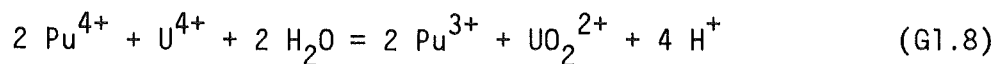
Zur Stabilisierung der gebildeten  $Pu^{3+}$ -Ionen wird hier anstelle der Sulfaminsäure Hydrazin gegen den oxidierenden Einfluß der salpetrigen Säure verwendet:





## URAN(IV) ALS REDUKTIONSMITTEL

Ein entscheidender Schritt auf dem Weg zur Abfallverringerung im Purex-Prozeß war die Einführung des auf  $\text{Pu}^{4+}$  reduzierend wirkenden Uran-(IV)-Nitrats (9,10):



Da  $\text{U}^{4+}$  im Gegensatz zu  $\text{Fe}^{2+}$  in die organische Phase extrahiert wird und dort dem oxidierenden Einfluß der  $\text{HNO}_2$  unterliegt, wird durch diese Nebenreaktion der Vorteil des größeren Normalpotentials

$$\begin{aligned} \text{EMK}^0 &= E^0 (\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}) - E^0 (\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}) \\ &= 0,92 \text{ V} - 0,334 \text{ V} = 0,586 \text{ V (SHE)} \end{aligned}$$

zum Teil zunichte gemacht, so daß auch hier  $\text{U}^{4+}$  mit einem größeren Überschuß als theoretisch erforderlich eingesetzt werden muß.

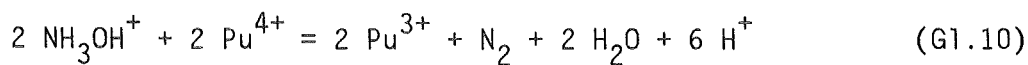
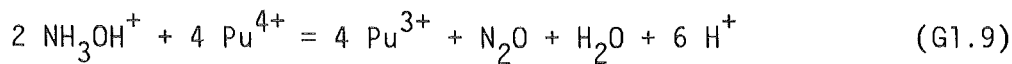
Dagegen wirkt sich die Extrahierbarkeit von U(IV) gegenüber Fe(II) positiv aus, da  $\text{Pu}^{4+}$  in der organischen Phase durch U(IV) reduziert wird (20).

Durch die Verwendung von Uran mit natürlicher Isotopenzusammensetzung kommt eine Isotopenverdünnung des Prozeßurans zustande, ein Nachteil, der durch den direkten Einsatz von aus dem Purex-Prozeß rückgeführtem Uran vermieden wird (11). Nachteilig bleibt jedoch der mit dem Uran(IV)-Einsatz verbundene erhöhte Volumenstrom und die entsprechende vergrößerten Apparatedimensionen.

Die Verwendung von Uran(IV) als Reduktionsmittel und von Hydrazinnitrat als Stabilisierungsmittel für  $\text{Pu}^{3+}$  ist heute Stand der Technik bei der reduktiven Rückextraktion von Plutonium im Purex-Prozeß (12).

## HYDROXYLAMMONIUMNITRAT ALS REDUKTIONSMITTEL

Unter dem Aspekt der Abfallverringerung ist auch die Anwendung von Hydroxylammoniumnitrat (HAN) als Reduktionsmittel zu sehen (13,14). HAN reduziert  $\text{Pu}^{4+}$  in niedriger Säurekonzentration und wird selbst zu  $\text{N}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$  oxidiert (14):



Der Vorteil der Verwendung von HAN liegt also darin, daß die bei der Umsetzung entstehenden gasförmigen Produkte nach einer leicht beherrschbaren Gasreinigung an die Umgebung abgegeben werden können. Da HAN mit salpetriger Säure nur langsam reagiert, wird auch hier Hydrazin als Nitritfänger eingesetzt.

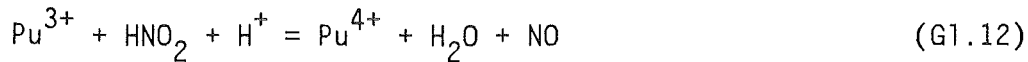
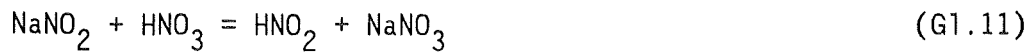
HAN ist nicht in die organische Phase extrahierbar und kann deshalb dort auch nicht  $\text{Pu}^{4+}$  reduzieren.  $\text{UO}_2^{2+}$  wird von HAN nicht reduziert, so daß auch  $\text{U}^{4+}$  nicht als Reduktionsvermittler auftreten kann.

Das HAN-Verfahren wurde bislang im halbtechnischen Maßstab in Hanford (USA) eingesetzt (15).

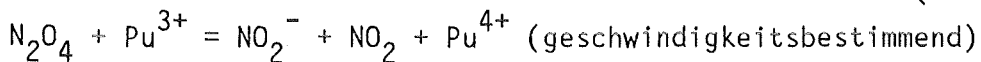
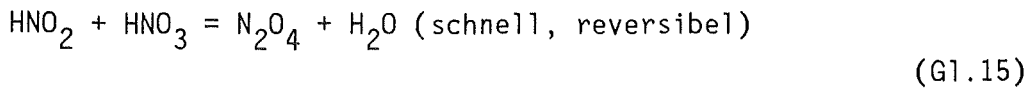
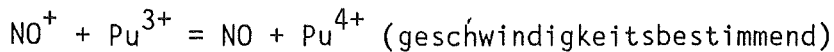
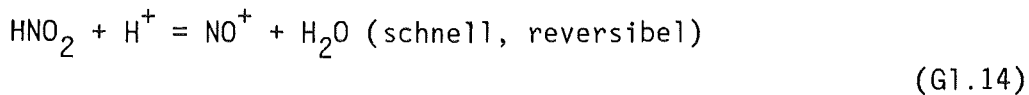
### 1.1.2. ZWISCHENZYKLENOXIDATION

Das aus dem reduktiven U/Pu-Trennprozeß hervorgehende wäßrige Plutoniumprodukt enthält das Plutonium in dreiwertiger Form zusammen mit dem Stabilisierungsmittel und überschüssigem Reduktionsmittel. Um es einem erneuten Reinigungsschritt durch Solventextraktion unterwerfen zu können, muß das  $\text{Pu}^{3+}$  zu  $\text{Pu}^{4+}$  aufoxidiert werden. Dies setzt auch eine Zerstörung bzw. Oxidation des zugesetzten Reduktions- und Stabilisierungsmittels voraus. Erst nach Konditionierung in einem derartigen Schritt kann das  $\text{Pu}^{4+}$  im nächsten Extraktionszyklus weiter verarbeitet werden.

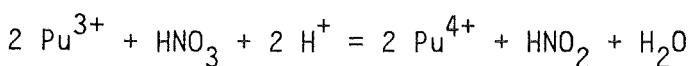
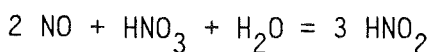
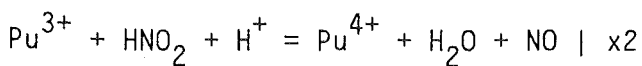
Beim Purex-Prozeß mit Eisen(II)-Sulfamat als Reduktionsmittel wurde anfangs Natriumnitrit als Oxidationsmittel bei der Zwischenzyklenoxidation eingesetzt (16). Allgemein kann die Reaktion über die im salpetersauren Milieu im Gleichgewicht mit  $\text{HNO}_3$  entstehende salpetrige Säure formuliert werden:



Von Dukas (17) wurden zwei Oxidationsmechanismen vorgeschlagen, die beide gleichzeitig in  $\text{HNO}_3$  ablaufen können:



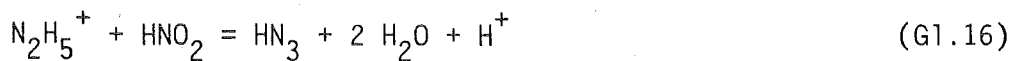
Der Oxidationsweg über das Nitrosylkation gewinnt jedoch nur in Lösungen mit niedriger Nitratkonzentration an Bedeutung. Da insgesamt mehr Oxidationsmittel gebildet als verbraucht wird, läuft die Oxidation von  $\text{Pu}^{3+}$  rasch und autokatalytisch ab:



Mit der Einführung von  $\text{NO}_2$  bzw.  $\text{NO}/\text{NO}_2$ -Gasgemischen (18) als oxidierendes Agens bei der Zwischenzyklenoxidation vermeidet man zwar den Einsatz von Salz und das sich daraus ergebende vermehrte Abfallvolumen, doch wird ein erhöhter Aufwand bei der Reinigung der Abgasströme erforderlich.

Bei der von Hausberger (19) vorgeschlagenen Anwendung von flüssigem  $\text{N}_2\text{O}_4$  wird die Abgasmenge vermindert, weil bei der homogenen Reaktion der Oxidationsmittelbedarf geringer ist.

Trotz der autokatalytisch ablaufenden Plutoniumoxidation muß für die Zersetzung des Stabilisierungsmittels Hydrazin das Stickoxid im Überschuß zugesetzt werden, um einen quantitativen Umsatz zu erzielen (Gl.7). Die Reaktion verläuft intermediär unter Bildung von Stickstoffwasserstoffsäure,



für deren vollständige Aufoxidation ein Überschuß von  $\text{HNO}_2$  notwendig ist (20):



Durch Stickoxide läßt sich auch das als Reduktionsmittel vorgeschlagene Hydroxylamin problemlos zu ungiftigem Distickstoffoxid umwandeln:

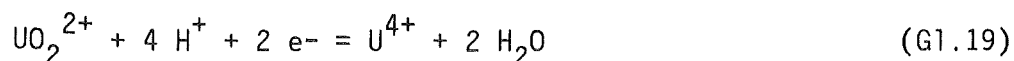


Die überschüssige Menge an Stickoxiden wirkt sich aber nachteilig auf den nächsten Extraktionsschritt aus. Daher werden nach der Zwischenzyklenoxidation in einem weiteren Prozeßschritt die nitrosen Gase durch Ausblasen mit Luft aus der Prozeßlösung entfernt.

## 1.2. DIE WEITERENTWICKLUNG DES PUREX-PROZESSES IN DEN ELEKTROREDOXVERFAHREN

### 1.2.1. ELEKTROCHEMISCHE REDUKTION

Das Uran(IV) zur  $\text{Pu}^{4+}$ -Reduktion (Gl.8) wird auf elektrolytischem Wege durch Reduktion von Uran(VI)-Nitratlösungen hergestellt (21,22):



Folgerichtig wurde daher später auch die direkte elektrolytische Reduktion innerhalb des Extraktionsapparates untersucht.

Während Baumgärtner et al. (23) eine Elektrolysezelle innerhalb eines Mischabsetzers zur direkten elektrolytischen Reduktion von  $\text{Pu}^{4+}$  und  $\text{UO}_2^{2+}$  vorschlugen, wurde später von Schneider (24) eine herkömmliche Elektrolysezelle mit getrenntem Anoden- und Kathodenraum (Diaphragma) zur Reduktion außerhalb des eigentlichen Extraktionsapparates verwendet. Die Reduktion erfolgt hierbei in der Mischphase aus organischem und wäßrigem Medium.

Eine Variante des letztgenannten Verfahrens mit einem Kugelhaufen als Kathode wurde von Naylor (25) zum Patent angemeldet.

Wie bei dem Verfahren mit U(IV) als Reduktionsmittel wird auch bei der Reduktion durch Elektrolyse Hydrazin als Stabilisierungsmittel eingesetzt.

Die Reduktion von  $\text{Pu}^{4+}$  kann sowohl durch in situ erzeugtes U(IV) erfolgen (Gl.8) als auch direkt an der Kathode nach Gl.2. Im ersten Zyklus dominiert die  $\text{Pu}^{4+}$ -Reduktion durch U(IV) als Mediator aufgrund des Überschusses an Uran ( $\text{U/Pu} \geq 5$ ). Dagegen wird im zweiten und dritten Zyklus, wo der Pu-Anteil zunimmt ( $\text{U/Pu} \leq 0,1$ ), ein überwiegender Anteil der direkten kathodischen  $\text{Pu}^{4+}$ -Reduktion angenommen (30).

Schmieder et al. (26-29) demonstrierten 1970 an einem mehrstufigen Modellmischabsetzer mit integrierten diaphragmalosen Elektrolysezellen im Labormaßstab die Eignung der in-situ-Reduktion.

Dieser Reaktortyp wurde weiterentwickelt und 1979 im halbtechnischen Maßstab (Durchsatz ~ 57 g Pu/h) erfolgreich getestet (30).

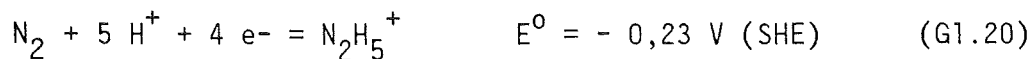
Die Untersuchungen zur in-situ-Reduktion im Modellmischabsetzer wurden kürzlich von He Jianyu et al. nachvollzogen (31).

Für einen Durchsatz im industriellen Maßstab ist ein Übergang vom Mischabsetzer zu Pulskolonnen oder Zentrifugalextraktoren erforderlich, die eine hohe Durchsatzkapazität bei gleichzeitig niedriger Verweilzeit besitzen.

Der Einsatz der in-situ-Reduktion innerhalb einer Pulskolonne befindet sich sowohl für die Konzeption mit diaphragmaloser Zelle (32) als auch für den Zellentyp mit geteiltem Anoden- und Kathodenraum in der Entwicklung (33,34). Dagegen wurden die von Krumpelt et al. (35-41) durchgeführten Untersuchungen über den Einsatz konventioneller Elektrolysezellen zwischen den Trennstufen einer Batterie aus Zentrifugalextraktoren nicht fortgesetzt.

### 1.2.2. ELEKTROCHEMISCHE OXIDATION

Die Prozeßführung bei der Zwischenzyklenoxidation läßt sich wesentlich vereinfachen, wenn auch hier die chemischen Oxidationsmittel durch einen elektrochemischen Oxidationsschritt ersetzt werden. Schmieder et al. (28,32) gelang die Durchführung der Zwischenzyklenoxidation mit hydrazinhaltigen  $\text{Pu}^{3+}$ -Lösungen auf elektrolytischem Wege durch den Einsatz einer rotationssymmetrischen Elektrolysezelle. Hydrazin unterliegt dabei analog dem Prozeßschritt in den bekannten Brennstoffzellen (42) einer anodischen Zersetzung:



Dieser Schritt findet aufgrund des niedrigen Normalpotentials der Hydrazinoxidation vor der anodischen Oxidation von  $\text{Pu}^{3+}$  zu  $\text{Pu}^{4+}$  statt.

Da an der Kathode hauptsächlich Wasserstoff gebildet wird, der sich in der Prozeßlösung inaktiv verhält, läßt sich auch hier der Vorteil des diaphragmalosen Zellenbaus nutzen. Die mögliche konkurrierende

Rückreduktion von  $\text{Pu}^{4+}$  zu  $\text{Pu}^{3+}$  kommt dabei aufgrund der stets anwesenden  $\text{HNO}_2$  (bzw.  $\text{N}_2\text{O}_4$ , Gl.15) nicht zum Tragen. Der bei der anodischen Oxidation des Hydrazins entstehende Stickstoff läßt sich nach entsprechender Abgasreinigung problemlos an die Atmosphäre abgeben (32).

### 1.2.3. PLANUNGSGRUNDSÄTZE FÜR ELEKTROREDOX-APPARATE IM PUREX-PROZESS

Durch Anwendung des elektrischen Stromes anstelle der chemischen Oxidations- und Reduktionsmittel im Purex-Prozeß wird die bisherige homogene Reaktionskinetik durch eine heterogene Kinetik ersetzt. Dadurch kommt dem Stofftransport zur Elektrode eine besondere Bedeutung zu.

Die Verwendung mechanischer Rührer ist für die Absetzkammer eines Mischabsetzers und für Pulskolonnen problematisch. Dagegen läßt sich bei stromkonstantem Betrieb einer Elektrolysezelle der Rühreffekt vorteilhaft nutzen, der durch die Gasblasenbildung an den Elektroden eintritt.

Mit dem Einbringen von Elektroden in den Elektrolyten, an denen der Übergang von der Elektronen- zur Ionenleitung im elektrischen Feld vonstatten geht, können auch katalytische Einflüsse an Bedeutung gewinnen.

Die eindeutige Zuordnung von heterogenem Prozeßschritt und Reaktionsprodukt ist in den meisten Fällen durch eine Überlagerung weiterer Reaktionen innerhalb der Purex-Elektrolytlösung erschwert, wie z.B. die Weiterreaktion von kathodisch gebildetem U(IV) mit  $\text{Pu}^{4+}$  zeigt.

Bei diaphragmalosen Zellen können außerdem die anodischen und kathodischen Prozeßschritte und ihre Reaktionsprodukte wechselseitig miteinander reagieren bzw. gekoppelt sein. Hier kann die Bildung des gewünschten Produktes durch Wahl des geeigneten Flächenverhältnisses von Arbeitselektrode und Gegenelektrode beeinflußt werden.

Die Wahl diaphragmaloser Elektrolysezellen im Purex-Prozeß (28) erscheint zwingend, da die Gefahr der Verstopfung der Membran- oder Diaphragmaporen in einem technischen Prozeß stets gegeben ist. Für den Purex-Prozeß gilt dies in besonderem Maße, da im wäßrigem Elektrolyten

mitgeschlepptes organisches Solvent (Entrainment) der radiolytischen und hydrolytischen Degradation unterliegt und eine nachfolgende Ausfällung durch Bildung schwerlöslicher Verbindungen mit Metallionen möglich ist. Zudem besteht grundsätzlich die Gefahr eines Risses oder Bruches des Diaphragmamaterials.

Der Stromfluß durch ein Diaphragma, das wie ein ohmscher Widerstand wirkt, führt aufgrund der jouleschen Wärme zu einer Aufheizung des Diaphragmas und des Elektrolyten, so daß eine zusätzliche Kühlung notwendig werden kann.

Im Vergleich zur herkömmlichen Technik ist die Reparatur eines Aggregates in einer Wiederaufarbeitungsanlage aufgrund der vorhandenen Strahlenbelastung mit erhöhtem Aufwand verbunden. Man ist daher bestrebt, möglichst wartungsfreie Apparate einzusetzen. Der Verzicht auf ein Diaphragma ist ein Schritt in dieser Richtung, zumal sich die in Frage stehenden Redoxprozesse im Purex-Prozeß bei geeigneter Zellenkonstruktion auch ohne Zellendiaphragma elektrolytisch durchführen lassen (28).

Die Entwicklung in Karlsruhe führte unter Berücksichtigung der genannten Argumente zu einer diaphragmalosen Pulskolonne für die reduktive Plutonium-Rückextraktion (3).

Dagegen wurde bei der Auslegung einer elektrolytischen Pulskolonne mit Diaphragma in Barnwell (USA) die Betonung auf einen durch anodische Elektrodenreaktionen (Gasentwicklung und Reoxidation von  $U^{4+}$  und  $Pu^{3+}$ ) ungestörten Stoffaustausch in der Phasengrenze gelegt (43).

Die Werkstoffwahl für die Elektroden wird vom Korrosionsverhalten und von der elektrokatalytischen Eignung bestimmt. Bei den Entwicklungsarbeiten zur reduktiven Plutoniumabtrennung (26,28,32) hat sich Titan als Kathodenmaterial gegenüber Platin durchgesetzt. Titan weist in salpetersauren wäßrigen Lösungen eine gute Korrosionsbeständigkeit auf (3,26), ohne die aus anderen Elektrolyten bekannte Wasserstoffversprödung zu zeigen (44). Zudem läßt sich bei Titan als Werkstoff die Kathodenfunktion auf das Gehäuse der Elektrolysezelle übertragen, eine Lösung, die sich bei Platin aus Kostengründen verbietet.



Ein weiterer Vorteil von Titan ergibt sich daraus, daß die Wasserstoffbildung an diesem Material eine um 300 mV höhere Überspannung als an Platin zeigt (45), so daß der Regelbereich der Elektrolysezelle bei spannungskonstanter Betriebsweise verbreitert wird (26). Allerdings berichten Jianyu et al. (31) von einer im Vergleich zu Platin um 700 mV erhöhten kathodischen Überspannung der  $\text{Pu}^{4+}$ -Reduktion an Titan als Kathode, so daß der von ihnen angegebene Grenzstrombereich der  $\text{Pu}^{4+}$ -Reduktion erst bei ca. 0 Volt SHE liegt.

Als Anodenmaterial weist im Purex-Milieu nur Platin oder platinisiertes Trägermaterial wie Titan oder Tantal hinreichend niedrige Korrosionsraten auf (3).

In den Elektrolysezellen zur Zwischenzyklenoxidation wird Platin auch deshalb vorteilhaft als Anodenmaterial verwendet, da es zur Sauerstoffentwicklung eine Überspannung von 0,4 - 0,6 Volt gegenüber dem Standardpotential von 1,229 V SHE benötigt (46). Dadurch treten bevorzugt die  $\text{Pu}^{3+}$ -Oxidation und die Hydrazinzerstörung ein.

### 1.3. PROBLEMSTELLUNG

#### 1.3.1. ELEKTROREDUKTION

Die bisherigen Ergebnisse zur Elektroreduktion von Plutonium bei der Rückextraktion lassen sich wie folgt zusammenfassen (26,28,47):

- $\text{Pu}^{4+}$  wird in den Purex-Prozeßlösungen direkt an der Kathode reduziert.
- Neben  $\text{Pu}^{4+}$  wird auch Uran(VI) an der Kathode reduziert. Das hierbei gebildete  $\text{U}^{4+}$  reduziert seinerseits in der Lösung vorhandenes  $\text{Pu}^{4+}$ . Der Anteil dieser chemischen Reduktion ist abhängig vom U/Pu-Verhältnis.
- Hydrazin stabilisiert  $\text{Pu}^{3+}$  und  $\text{U}^{4+}$ , da es rascher als jene mit salpetriger Säure reagiert.

- Hydrazin wird bevorzugt vor  $\text{Pu}^{3+}$ ,  $\text{Pu}^{4+}$  und  $\text{U}^{4+}$  an der Anode oxidiert. Daher kann in den Elektrolysezellen ohne Diaphragma gearbeitet werden.
- Die Anwesenheit von Hydrazin unterdrückt die kathodische Reduktion von Salpetersäure.
- Eine Reduktion von  $\text{Pu}^{4+}$  durch Hydrazin war bislang nicht beobachtet worden.

Während des Probelaufs eines elektrolytischen Mehrstufenmischabsetzers im technischen Maßstab (30) wurden im Produktstrom des zweiten Plutoniumzyklus  $\text{NH}_4^+$ -Konzentrationen in der Größenordnung der eingesetzten Plutoniumkonzentrationen beobachtet. Eine mögliche Quelle für Ammoniumionen ist die direkte chemische Reduktion von  $\text{Pu}^{4+}$  durch Hydrazin nach Gl.59 (S.34).

In stöchiometrischen Mengen sollte  $\text{NH}_4^+$  jedoch nur dann gebildet werden, wenn die elektrochemische  $\text{Pu}^{4+}$ -Reduktion wesentlich langsamer verläuft als die chemische Konkurrenzreaktion.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte daher untersucht werden, inwieweit das Stabilisierungsmittel Hydrazin an der Plutonium(IV)-Reduktion beteiligt ist und ob sich durch Erhöhung der elektrochemischen Reduktionsgeschwindigkeit die chemische Reaktion unterdrücken läßt.

Weiterhin sollte geprüft werden, ob ein katalytischer Einfluß des Elektrodenmaterials auf die Reduktion von  $\text{Pu}^{4+}$  durch Hydrazin vorliegt, und da dies in der Folge festgestellt wurde, sind die Untersuchungen auf den Katalysatoreffekt ausgedehnt worden. Hierbei sollten die Art der Katalyse, die Reaktionskinetik und die Aktivierungsenergie der Reaktion untersucht werden.

### 1.3.2. ELEKTROOXIDATION

Die bisherigen Ergebnisse und Erfahrungen zur Elektrooxidation von Hydrazin- und Plutoniumlösungen ergeben folgendes Bild (32):

- Die Hydrazinzerstörung folgt bei Stromdichten  $\leq 1 \text{ mA/cm}^2$  einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung, bei Stromdichten über  $1 \text{ mA/cm}^2$  verläuft die Reaktionsgeschwindigkeit formal nach einem Gesetz nullter Ordnung.
- Die Hydrazinzerstörung erfolgt bevorzugt gegenüber der  $\text{Pu}^{3+}$ -Oxidation.
- Die  $\text{Pu}^{3+}$ -Oxidation läßt sich in rotationssymmetrischen Elektrolysezellen formal durch ein Gesetz 0,7ter Ordnung beschreiben und läuft unterhalb des Abscheidepotentials für Sauerstoff ab.
- Die Stoffübergangskonstante  $\beta$  ist eine Funktion der Stromdichte  $i$  und kann durch die empirische Funktion

$$\beta = a \cdot i^q \quad (\text{Gl. 21})$$

beschrieben werden ( $a = 1,79$ ;  $q = 1,76$  bei  $1,4 \text{ M HNO}_3$ ).

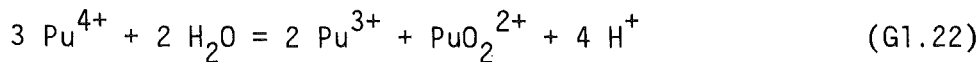
- Wird simultane Sauerstoffentwicklung im hydrazinfreien Elektrolyten vermieden, entsteht quantitativ  $\text{Pu(IV)}$  ohne unerwünschtes  $\text{Pu(VI)}$ .
- Es kann auf ein Diaphragma verzichtet werden.
- Das Oberflächenverhältnis von Anode zu Kathode sollte möglichst groß gewählt werden.

Die Ergebnisse der Zwischenzyklenoxidation in den rotationssymmetrischen Elektrolysezellen waren insofern nicht zufriedenstellend, als bei Auslegungsdurchsatz keine vollständige Oxidation von Hydrazin und  $\text{Pu}^{3+}$  eintrat (3).

Die elektrochemische Oxidationswirkung kann durch Veränderung verschiedener Parameter beeinflusst werden. Die Untersuchung der folgenden Parameter sollte im Rahmen der vorliegenden Arbeit erfolgen:

- Variation der anodischen und kathodischen Stromdichte unter Berücksichtigung der Einzelbeiträge von Anoden- und Kathodenreaktion zum Gesamtumsatz.
- Einfluß des Elektrodenmaterials auf die katalytische Zersetzung des Hydrazins.
- Variation der Salpetersäurekonzentration.

Das wäßrige Produkt der Plutoniumrückextraktion weist eine Säurekonzentration von ca. 0,5 - 1 M/l  $\text{HNO}_3$  auf. Da eine Erhöhung der Säurekonzentration für den folgenden Extraktionszyklus auf 2 - 3 M/l  $\text{HNO}_3$  vorgenommen werden muß, empfiehlt es sich, schon vor der elektrochemischen Zwischenzyklenoxidation anzusäuern. Dadurch läßt sich die bei niedriger Säurekonzentration eintretende Disproportionierung von  $\text{Pu}^{4+}$



unter Bildung von schlecht extrahierbarem  $\text{PuO}_2^{2+}$  unterdrücken. Außerdem ist bei erhöhter Säurekonzentration eine Beschleunigung der  $\text{Pu}^{3+}$ -Oxidation in einer Elektrolysezelle zu erwarten, da elektrochemisch gebildetes Pu(VI) mit vorhandenem  $\text{Pu}^{3+}$  zu  $\text{Pu}^{4+}$  symproportioniert, und zwar proportional zu  $[\text{H}^+]^{5,3}$  nach (48,49)

$$K = \frac{[\text{Pu}^{3+}]^2 [\text{PuO}_2^{2+}] [\text{H}^+]^{5,3}}{[\text{Pu}^{4+}]^3} \quad (\text{Gl.23})$$

Die Auswirkung der höheren Säurekonzentration auf die  $\text{Pu}^{3+}$ -Oxidation und die Hydrazinoxidation bei der elektrochemischen Zwischenzyklenoxidation war bislang nicht bekannt.

- Änderung der Zellengeometrie.

Entwicklung und Erprobung einer flachen Elektrolysezelle mit waagerechter Elektrolytströmung zur Hydrazin- und Plutonium-Oxidation.



Der größte Teil der in der Literatur angeführten Arbeiten zur Elektrochemie des Plutoniums wurde in perchlorsäurehaltigen Lösungsmitteln durchgeführt, da  $\text{ClO}_4^-$  mit Plutonium in seinen verschiedenen Wertigkeitsstufen keine Komplexe bildet und auch bis zu relativ hohen Konzentrationen keinen oxidativen Einfluß ausübt.

Entsprechend liegen die Realpotentiale der Plutoniumionen in Perchlorsäure nahe bei den Werten für die Standardpotentiale (53):

Tab.2 Redoxpotentiale für Plutonium in 1 M  $\text{HClO}_4$

(T = 25 °C; mV (SHE))

$\text{Pu}^{3+}$	-	$\text{Pu}^{4+}$	-	$\text{PuO}_2^+$	-	$\text{PuO}_2^{2+}$
/	+ 982	/	+ 1170	/	+ 916	/
		/	----- + 1043	-----		/
/	----- + 1023	-----	-----	-----	-----	/

Die Stabilitätsgebiete der verschiedenen Plutonium-Wertigkeitsstufen als Funktion der  $\text{HClO}_4$ -Konzentration und des Potentials können dem Potential/pH-Diagramm (Pourbaix-Diagramm) entnommen werden (Abb.2) (54,55).

Die Realpotentiale von Plutonium für Salpetersäure als Lösungsmittel wurden von Artiukhin et al. (56) ermittelt (Tab.3 und 4).

Tab.3 Redoxpotentiale für Plutonium in 1 M  $\text{HNO}_3$  (56)

(T = 25 °C; mV (SHE))

$\text{Pu}^{3+}$	-	$\text{Pu}^{4+}$	-	$\text{PuO}_2^{2+}$
/	+ 914	/	+ 1054	/
/	----- + 1006	-----	-----	/

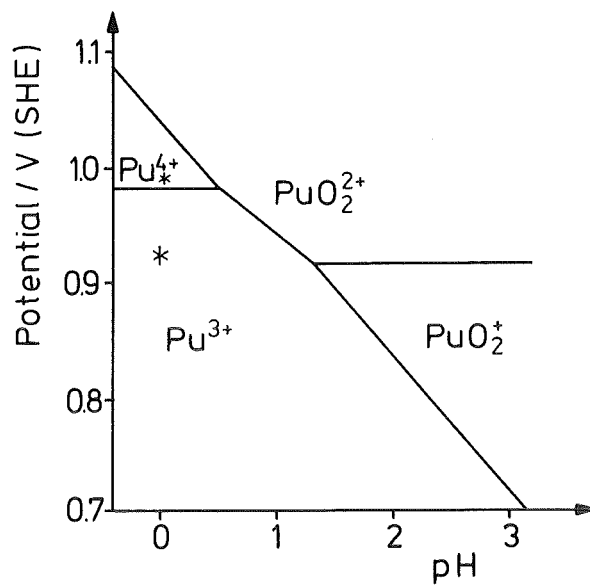


Abb.2 Realpotential/pH-Diagramm für Plutonium  
in  $\text{HClO}_4$ ; 25 °C (nach (55))  
(\* = Lage der Halbstufenpotentiale nach Cohen (58)  
für  $\text{Pu}^{4+} = \text{Pu}^{3+} + e^-$ )

Im Vergleich mit Perchlorsäure als Lösungsmittel ist Pu(V) in 1 M Salpetersäure so unbeständig, daß das Redoxpotential von  $\text{PuO}_2^+/\text{PuO}_2^{2+}$  nicht bestimmt werden kann. Dagegen wird  $\text{Pu}^{4+}$  aufgrund der Komplexbildung mit  $\text{NO}_3^-$ -Ionen in Salpetersäure stabilisiert.

Durch Absenken der Säurekonzentration auf 0,1 M/l wird auch Pu(V) in  $\text{HNO}_3$  beständig (56)(Tab.4).

Tab.4 Redoxpotentiale für Plutonium in 0,1 M  $\text{HNO}_3$  (56)

(T = 25 °C; mV (SHE))

$\text{Pu}^{3+}$	-	$\text{Pu}^{4+}$	-	$\text{PuO}_2^+$	-	$\text{PuO}_2^{2+}$
/	+ 952	/	+ 933	/	+ 917	/
/	-----	+ 942	-----	/		
		/	-----	+ 925	-----	/
/	-----	+ 934	-----	/		

Der Vergleich der Realpotentiale in 1 M und 0,1 M  $\text{HNO}_3$  zeigt, daß  $\text{Pu}^{4+}$  aufgrund seiner größeren Tendenz zur Komplexbildung mit steigender Salpetersäurekonzentration gegenüber  $\text{Pu}^{3+}$  und  $\text{PuO}_2^{2+}$  stabilisiert wird, was sich in einer Senkung des Potentials des  $\text{Pu}^{3+}/\text{Pu}^{4+}$ -Redoxpaares und einer Steigerung des Potentials des  $\text{Pu}^{4+}/\text{PuO}_2^{2+}$ -Paares bemerkbar macht.

Trotz der formal pH-Wert-unabhängigen Lage des Redoxpotentials für  $\text{Pu}^{3+}/\text{Pu}^{4+}$  (Gl.2) ergibt sich daher in Salpetersäure ein gegenüber Perchlorsäure erweiterter Stabilitätsbereich für  $\text{Pu}^{4+}$ .

Allerdings greifen bei Salpetersäure als Lösungsmittel zusätzlich zu den Komplexbildungsgleichgewichten auch Oxidationsreaktionen mit dem Redoxpaar  $\text{HNO}_3/\text{HNO}_2$  in die Lage der Plutonium-Gleichgewichte ein. Die in Salpetersäure stets anwesende salpetrige Säure wirkt oxidierend auf  $\text{Pu}^{3+}$ , so daß zu seiner Stabilisierung  $\text{HNO}_2$ -Fänger eingesetzt werden müssen. Zudem wirkt die  $\text{HNO}_3$  selbst oxidierend auf  $\text{Pu}^{3+}$  bei einer Konzentration  $\geq 5$  M (49).

Reine salpetersaure  $\text{PuO}_2^{2+}$ -Lösungen sind über längere Zeit deshalb nicht beständig, weil salpetrige Säure  $\text{Pu(VI)}$  zu  $\text{Pu(IV)}$  reduziert. Auch die durch den radioaktiven Zerfall des Plutoniums hervorgerufenen Radiolyseprodukte wirken reduzierend auf  $\text{PuO}_2^{2+}$  (57).

Die Darstellungsmöglichkeiten der verschiedenen Plutonium-Oxidationsstufen auf elektrolytischem Wege wurden mit Hilfe von Stromdichte-Potentialkurven untersucht (58). Hierbei wird in einer geteilten Elektrolysezelle das Potential der kathodisch oder anodisch polarisierten "Arbeitselektrode" gegenüber einer Bezugselektrode eingestellt und der resultierende Elektrolysestrom gemessen.

Die von Cohen (58) in 1 M  $\text{HClO}_4$  mit Plutoniumkonzentrationen von 0,016 bis 0,025 M/l (das Plutonium lag jeweils in einer einzigen Oxidationsstufe vor) an Platinelektroden erhaltenen stationären Strom/Spannungskurven sind wegen ihres exemplarischen Charakters in Abb.3 dargestellt. Zusätzlich ist der Verlauf der Wasserstoff- und der Sauerstoffbildung in reiner  $\text{HClO}_4$ -Lösung angegeben.



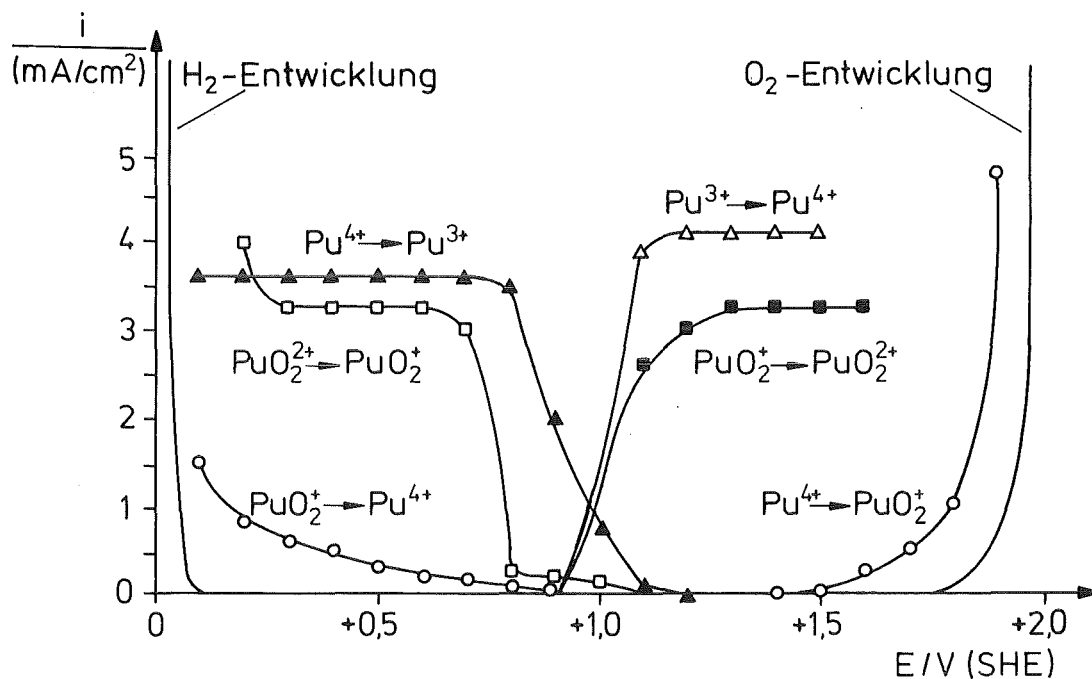


Abb.3 Stromdichte-Potentialkurven für Pu-Ionen  
in 1 M HClO<sub>4</sub> (nach (58))  
Pu-Konzentrationen: 0,016 - 0,025 M  
Arbeitselektrode: Platin (20 cm<sup>2</sup>)

Für Salpetersäure als Lösungsmittel wurden von Casadio (59,60) mittels zyklischer Voltammetrie an Elektroden aus glasartigem Kohlenstoff (GC) erhaltene Halbstufenpotentiale ( $E_{1/2} = E^0$ ) bzw. Zersetzungspotentiale bestimmt.

Tab.5 enthält die Potentialwerte beider Autoren. (Für die irreversiblen Elektrodenreaktionen wurden ungefähre Zersetzungsspannungen ( $E_z$ ) angegeben.)

Tab.5 Halbstufen- und Zersetzungspotentiale für Plutonium

Elektrodenprozeß	nach Cohen (58)		nach Casadio (59,60)	
	1 M HClO <sub>4</sub> Pt-Elektrode		1 M HNO <sub>3</sub> GC-Elektrode	
	E <sub>1/2(z)</sub>	η	E <sub>1/2(z)</sub>	η mV(SHE)
Pu(III) → Pu(IV)	+ 1003	+ 21	+ 920	+ 6
Pu(III) ← Pu(IV)	+ 924	- 58	+ 920	+ 6
Pu(IV) → Pu(V)	ca. + 1770	ca. + 600	-	-
Pu(IV) ← Pu(V)	ca. + 100	ca. - 1070	-	-
Pu(III) ← Pu(V)	-	-	+ 440	- 500
Pu(V) → Pu(VI)	+ 1003	+ 87	+ 926	+ 9
Pu(V) ← Pu(VI)	+ 772	- 144	+ 926	+ 9

$$\text{Überspannung } \eta = E_{1/2(z)} - E^0$$

Anhand der in HClO<sub>4</sub> und HNO<sub>3</sub> gefundenen Abhängigkeiten zwischen Stromdichte und Elektrodenpotential ergibt sich folgendes Bild:

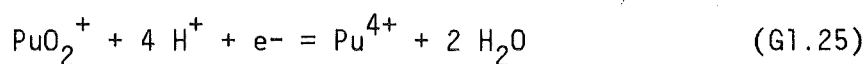
- 1.) Die Einelektronenübergänge zwischen Pu<sup>3+</sup> und Pu<sup>4+</sup> und zwischen PuO<sub>2</sub><sup>+</sup> und PuO<sub>2</sub><sup>2+</sup> laufen reversibel in der Nähe der formalen Redoxpotentiale ab. Die erforderlichen Überspannungen sind für die Redoxreaktion PuO<sub>2</sub><sup>+</sup>/PuO<sub>2</sub><sup>2+</sup> an Platinelektroden größer als für den Übergang Pu<sup>3+</sup>/Pu<sup>4+</sup>. Diese geringere Reversibilität des Elektronenübergangs bei PuO<sub>2</sub><sup>+</sup>/PuO<sub>2</sub><sup>2+</sup> wurde auch von Peters und Shults (61) beobachtet. Die reversibel ablaufenden Redoxprozesse zeigen in Abb.3 die für diffusions- bzw. stofftransportkontrollierte Prozesse typische S-Form, deren Reaktionsgeschwindigkeit durch die Grenzstromdichte begrenzt ist.

Die für einen 99 %igen Umsatz erforderliche Überspannung ergibt sich aus dem Nernst'schen Satz

$$E = \frac{R T}{z F} \cdot \ln \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (G1.24)$$

mit  $E = \pm 0,12$  Volt (bei  $T = 25$  °C und  $z = 1$ ).

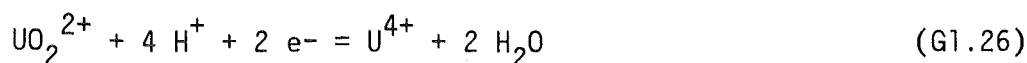
- 2.) Für den Wechsel  $Pu^{4+}/PuO_2^+$  sind hohe Überspannungen erforderlich. Die Geschwindigkeit des Reaktionsablaufs ist hier durch den strukturellen Wandel im Molekülaufbau gehemmt, so daß dem System über die Erhöhung der Elektrodenspannung die notwendige Aktivierungsenergie zugeführt werden muß. Cohen (58) nimmt eine Reduktion des  $PuO_2^+$  zu  $Pu^{4+}$  an, das aufgrund der hohen negativen Überspannung weiter zu  $Pu^{3+}$  reduziert wird. Dagegen finden Peters und Shults (61) in chronopotentiometrischen Untersuchungen einen direkten Zwei-Elektronenübergang von  $PuO_2^+$  nach  $Pu^{3+}$ .
- 3.) Die quantitative Darstellung von  $Pu^{4+}$  auf elektrochemischem Wege ist daher nur über die Oxidation von  $Pu^{3+}$  und die Darstellung von  $PuO_2^+$  nur über die Reduktion von  $PuO_2^{2+}$  zu erzielen.
- 4.) Die bei entsprechend hohen Überspannungen einsetzende Entwicklung von  $H_2$  und  $O_2$  begrenzt die Stromausbeute der Reaktion.



Durch die Wahl von Elektrodenmaterialien mit hohen Abscheidungsüberspannungen für  $H_2$  bzw.  $O_2$  läßt sich die Stromausbeute beeinflussen.

## 2.2. URAN

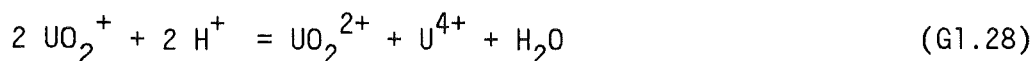
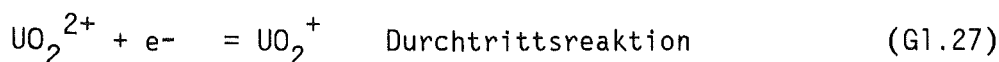
Die kathodischen Strom-Spannungskurven an Titan (26,28) in einem plutonium- und uranhaltigen salpetersauren Elektrolyten zeigen mit negativer werdendem Potential die Reihenfolge:  $\text{Pu}^{4+}$ -Reduktion,  $\text{UO}_2^{2+}$ -Reduktion, Wasserstoffentwicklung. Bezogen auf das Standardpotential  $E^0$  des  $\text{U}^{4+}/\text{UO}_2^{2+}$ -Redoxpaares (6)



( $E^0 = + 0,334 \text{ V SHE}$ ) erfolgt die Reduktion von  $\text{UO}_2^{2+}$ -Ionen in 1 M  $\text{HNO}_3$  erst mit einer Überspannung von ca. 600 mV im Bereich von - 300 mV SHE.

Bei stromkonstantem Betrieb der Elektrolysezellen zur reduktiven Plutoniumrückextraktion wird die Grenzstromdichte der  $\text{Pu}^{4+}$ -Reduktion überschritten, so daß neben der  $\text{Pu}^{3+}$ -Bildung auch eine Produktion von  $\text{U}^{4+}$  eintritt. Dadurch verlagert sich der Hauptanteil der Reduktion von  $\text{Pu}^{4+}$  von einer direkten Reduktion an der Elektrodenoberfläche zu einer indirekten chemischen Reduktion innerhalb des Purex- Elektrolyten. Dieser beschleunigende Effekt des als Reduktionsvermittler auftretenden  $\text{U}^{4+}$  wird hauptsächlich im ersten Extraktionszyklus mit einem U:Pu-Verhältnis von 100:1 für Brennstoff der Leichtwasserreaktoren bzw. 10:1 beim schnellen Brutreaktor wirksam, während er in den Pu-Reinigungszyklen weniger ausgeprägt ist ( $\text{U}/\text{Pu} \leq 0,1$ ).

Nach polarographischen Untersuchungen von Kolthoff und Harris (62,63) in Perchlorsäure verläuft der Mechanismus der  $\text{UO}_2^{2+}$ -Reduktion über das  $\text{UO}_2^+$ -Ion, das in saurem Milieu nicht beständig ist und nach Gl.28 disproportioniert.



Die Geschwindigkeit der elektrolytischen  $\text{U}^{4+}$ -Bildung ist direkt abhängig von der Geschwindigkeit der  $\text{UO}_2^+$ -Disproportionierung, für die in nicht

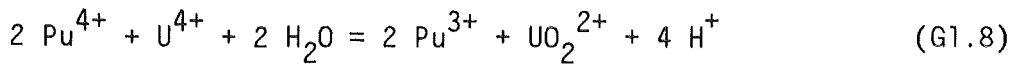
komplexierend wirkenden Lösungsmitteln wie Perchlorsäure eine Reaktion zweiter Ordnung in Bezug auf  $\text{UO}_2^+$  und erster Ordnung in Bezug auf  $\text{H}^+$  gilt (64,65):

$$-\frac{d[\text{UO}_2^+]}{dt} = k \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{UO}_2^+]^2 \quad (\text{Gl.29})$$

Die zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit herangezogene polarographische Grenzstromdichte setzt sich daher aus einem diffusionsbestimmten Anteil (Gl.27) und dem Reaktionsgrenzstrom der nachgelagerten Reaktion (Gl.28) zusammen (65,66).

In Salpetersäure als Lösungsmittel wurde bei Bestimmungen der Grenzstromdichte ebenfalls die Abhängigkeit der elektrolytischen  $\text{U}^{4+}$ -Bildung von der Säurekonzentration festgestellt (3).

Die Reduktion von  $\text{Pu}^{4+}$  durch  $\text{U}^{4+}$



zeigt nach einem von Newton (67) aufgestellten Geschwindigkeitsgesetz eine zum Quadrat der Säurekonzentration umgekehrte Proportionalität:

$$-\frac{d[\text{Pu}^{4+}]}{dt} = k \cdot [\text{Pu}^{4+}] \cdot [\text{U}^{4+}] \cdot [\text{H}^+]^{-2} \quad (\text{Gl.30})$$

Die Geschwindigkeiten der elektrochemischen U(VI)-Reduktion und der  $\text{Pu}^{4+}$ -Reduktion durch  $\text{U}^{4+}$  sind daher in ihren Säureabhängigkeiten gegenläufig.

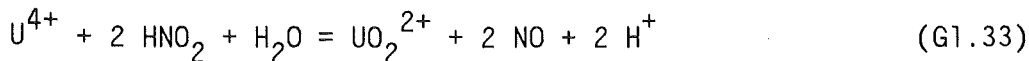
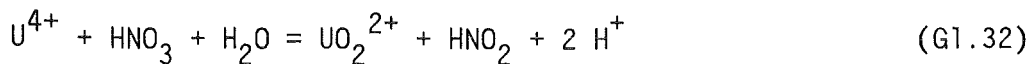
Aufgrund des irreversiblen Charakters der elektrochemischen  $\text{UO}_2^{2+}$ -Reduktion erfolgt auch die Oxidation des  $\text{U}^{4+}$ -Ions erst bei hohen Überspannungen. Nach Schmieder (28) setzt die Rückoxidation von  $\text{U}^{4+}$  in hydrazinhaltigen Elektrolyten erst mit der anodischen Sauerstoffentwicklung ein. Da das Anodenpotential bei der reduktiven Rückextraktion des Plutoniums durch das Potential der  $\text{N}_2\text{H}_5^+/\text{N}_2$ -Elektrode depolarisiert ist, ist mit einer  $\text{O}_2$ -Entwicklung nicht zu rechnen, so daß in diaphragmalosen Zellen gearbeitet werden kann.

Anhand von anodischen Strom-Spannungskurven findet He Jianyu (31) dagegen in hydrazinfreien, salpetersauren Elektrolyten eine  $U^{4+}$ -Oxidation schon unterhalb der Sauerstoffentwicklung im Potentialbereich der Hydrazinoxidation.

Eine Betrachtung der Pourbaix-Diagramme des Salpetersäuresystems (Abb.4) zeigt für den gesamten im Purex-Milieu vorkommenden pH-Bereich eine thermodynamische Instabilität des  $U^{4+}$ -Ions gegenüber  $HNO_3$ ,  $N_2O_4$  bzw.  $NO_2$  und  $HNO_2$ . Bei niedriger Säurekonzentration ( $H^+ \leq 3,5 \text{ M}$ ) findet hauptsächlich die Reaktion



statt, so daß die Redoxpaare N(V)/N(III) und N(III)/N(II) zur Anwendung kommen (68):

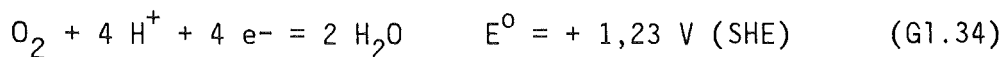


Während  $HNO_3$  auf  $U^{4+}$  nur langsam oxidierend wirkt, kann die schneller ablaufende Oxidation des  $U^{4+}$  durch  $HNO_2$  ebenso wie bei der  $Pu^{3+}$ -Stabilisierung durch Nitritfänger wie Hydrazin unterdrückt werden (69).

### 2.3. SALPETERSÄURE

Das elektrochemische Verhalten der Plutonium-Ionen kann nicht ohne Berücksichtigung der chemischen und elektrochemischen Eigenschaften der Salpetersäure betrachtet werden, da es sich bei ihr nicht um einen im polarographischen Sinne "inerten Grundelektrolyten" handelt.

Das Potential bei der anodischen Polarisation in  $HNO_3$  ohne Depolarisatoren ist theoretisch begrenzt durch das Normalpotential der anodischen Wasseroxidation im sauren Elektrolyten:



Das tatsächliche Potential der  $O_2$ -Entwicklung liegt in 1 M  $HNO_3$  an Platinelektroden bei ca 1,85 V (SHE), das heißt, daß eine Überspannung von ungefähr 600 mV zur Wasserzersetzung notwendig ist (28).

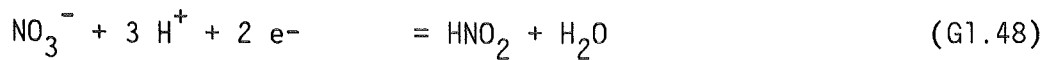
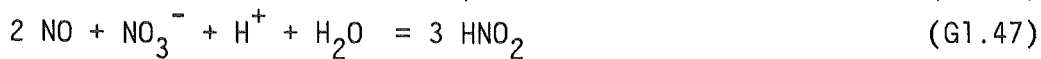
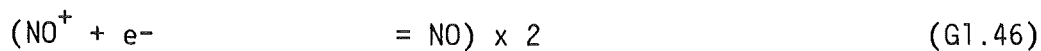
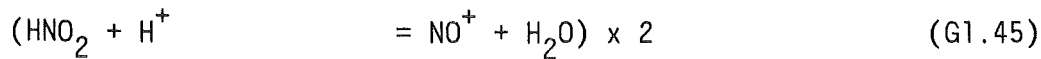
Für die in Frage kommenden Reduktionsreaktionen bei kathodischer Polarisierung im salpetersauren Purex-Milieu sind die Standardpotentiale in Tab.6 angegeben.

Tab.6 Halbzellen-Redoxpotentiale für  $HNO_3$ ,  $HNO_2$  und korrespondierende Stickoxide (nach Latimer (6))

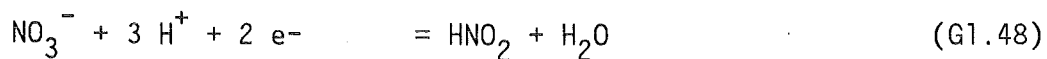
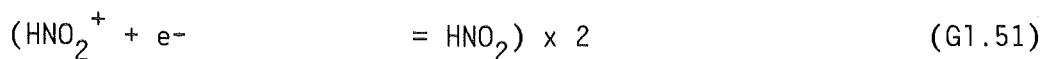
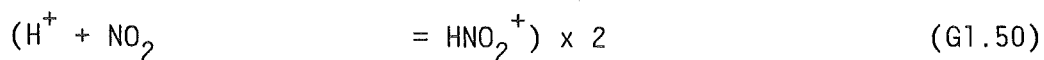
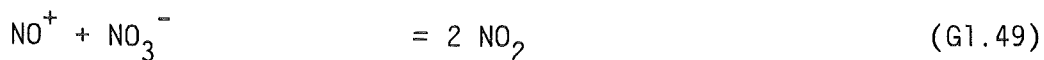
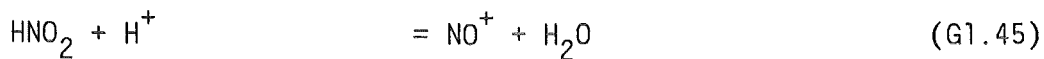
Elektrodenreaktionen	$E^0$ (V SHE)
$NO_3^- + 3 H^+ + 2 e^- = HNO_2 + H_2O$	+ 0,94 (G1.35)
$NO_3^- + 4 H^+ + 3 e^- = NO + 2 H_2O$	+ 0,96 (G1.36)
$2 NO_3^- + 4 H^+ + 2 e^- = N_2O_4 + 2 H_2O$	+ 0,80 (G1.37)
$N_2O_4 + 8 H^+ + 8 e^- = N_2 + 4 H_2O$	+ 1,36 (G1.38)
$N_2O_4 + 2 H^+ + 2 e^- = 2 HNO_2$	+ 1,07 (G1.39)
$N_2O_4 + 4 H^+ + 4 e^- = 2 NO + 2 H_2O$	+ 1,03 (G1.40)
$HNO_2 + H^+ + e^- = NO + H_2O$	+ 1,00 (G1.41)
$2 HNO_2 + 4 H^+ + 4 e^- = N_2O + 3 H_2O$	+ 1,29 (G1.42)
$NO_3^- + 8 H^+ + 6 e^- = NH_3OH^+ + 2 H_2O$	+ 0,72 (G1.43)
$NO_3^- + 10 H^+ + 8 e^- = NH_4^+ + 3 H_2O$	+ 0,88 (G1.44)

In Konkurrenz zur kathodischen Reduktion der Salpetersäure steht die Reduktion der Säureprotonen. Ob und in welchem Ausmaß die in Tab.6 angeführten Produkte entstehen, hängt ab vom Potential der Kathode, dem Elektrodenmaterial, von eventuell vorhandenen Katalysatoren, von der Elektrolytkonzentration und vom Zellenaufbau.

Über den Mechanismus der Salpetersäurereduktion bestehen unterschiedliche Auffassungen. Sowohl der Reaktionsmechanismus nach Schmid und Spähn (70) (G1.45-48),



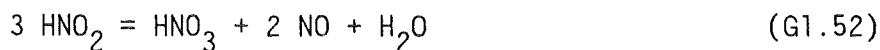
als auch derjenige nach Vetter und Plieth (70) (Gl.49-51),



zeigen auf, daß die elektrochemische Denitrierung von Salpetersäure an glattem Platinblech das Vorhandensein von salpetriger Säure aus einem vorgelagerten chemischem Gleichgewicht voraussetzt.

Da insgesamt mehr  $\text{HNO}_2$  gebildet als verbraucht wird - Verhältnis von gebildeter zu verbrauchter salpetriger Säure nach Vetter 2:1, nach Schmid 3:2 - entsteht bei der Salpetersäurereduktion ein autokatalytisch ablaufender Prozeß, dessen Reaktionsgeschwindigkeit sowohl durch die Diffusion an der Phasengrenze als auch durch die Geschwindigkeit der vor- bzw. nachgelagerten chemischen Reaktionen bestimmt sein kann.

Durch den Stromfluß bedingt, entsteht eine über die Gleichgewichtskonzentration steigende Menge  $\text{HNO}_2$ , die in Umkehrung von Gl.47 unter Freisetzung von NO zerfällt:



An Graphit als Elektrodenmaterial (71,72) durchgeführte Stromdichte-Potentialkurven in 1 M  $\text{HNO}_3$  zeigen einen Grenzstrombereich von + 900 mV SHE bis - 300 mV SHE, in dem  $\text{HNO}_3$  ausschließlich zu NO reduziert wird.



Bei negativeren Potentialen erfolgt zusätzlich die Wasserstoffentwicklung, wobei im Übergangsbereich geringe Mengen  $N_2O$  gefunden werden.

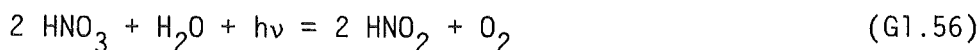
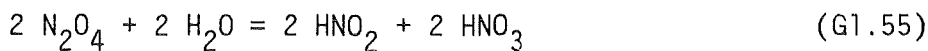
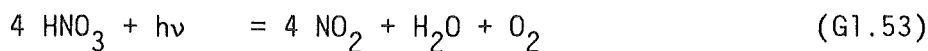
An Titanelektroden verläuft die Salpetersäurereduktion im wesentlichen durchtrittsbestimmt. Als Produkte werden hier zu etwa gleichen Teilen  $NO$  und  $N_2O$  gebildet (73).

Bei höheren Stromdichten ( $i \geq 50 \text{ mA/cm}^2$ ) wird in Anwesenheit von katalytisch wirkenden Metallionen die Reduktion der Salpetersäure zu  $NH_4^+$ -Ionen katalysiert (3,73,74).

Bei Anwesenheit von Hydrazin in der Lösung verringert sich die Konzentration der salpetrigen Säure durch die Reaktion nach Gl.7. Entsprechend wird die Geschwindigkeit der elektrochemischen Salpetersäurereduktion gesenkt (28).

Unter den im Rückextraktionsschritt herrschenden Elektrolysebedingungen wurde die elektrolytische Reduktion der  $HNO_3$  zu  $NH_3$  nicht gefunden (26,28), während die Reduktion zu  $HNO_2$  bzw.  $NO$  eintritt (28), da die Voraussetzung - die Anwesenheit der salpetrigen Säure im Purex-Milieu - gegeben ist.

Quelle der salpetrigen Säure ist die Salpetersäure selbst, sowohl aufgrund ihrer geringen Stabilität gegen Licht und radioaktive Strahlung (75,76):

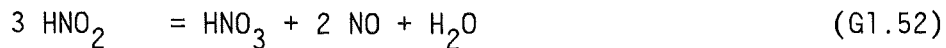


als auch aufgrund ihrer oxidierenden Wirkung gegenüber Uran(IV), wobei Stickoxide als Reaktionsprodukte gebildet werden.

Infolge der sich einstellenden Gleichgewichte zwischen  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$  und den verschiedenen Stickoxiden gewinnen die Oxidationspotentiale der betreffenden Redoxpaare und ihre pH-Abhängigkeiten an Bedeutung für die reduktive Plutonium/Uran-Trennung und die Zwischenzyklenoxidation.

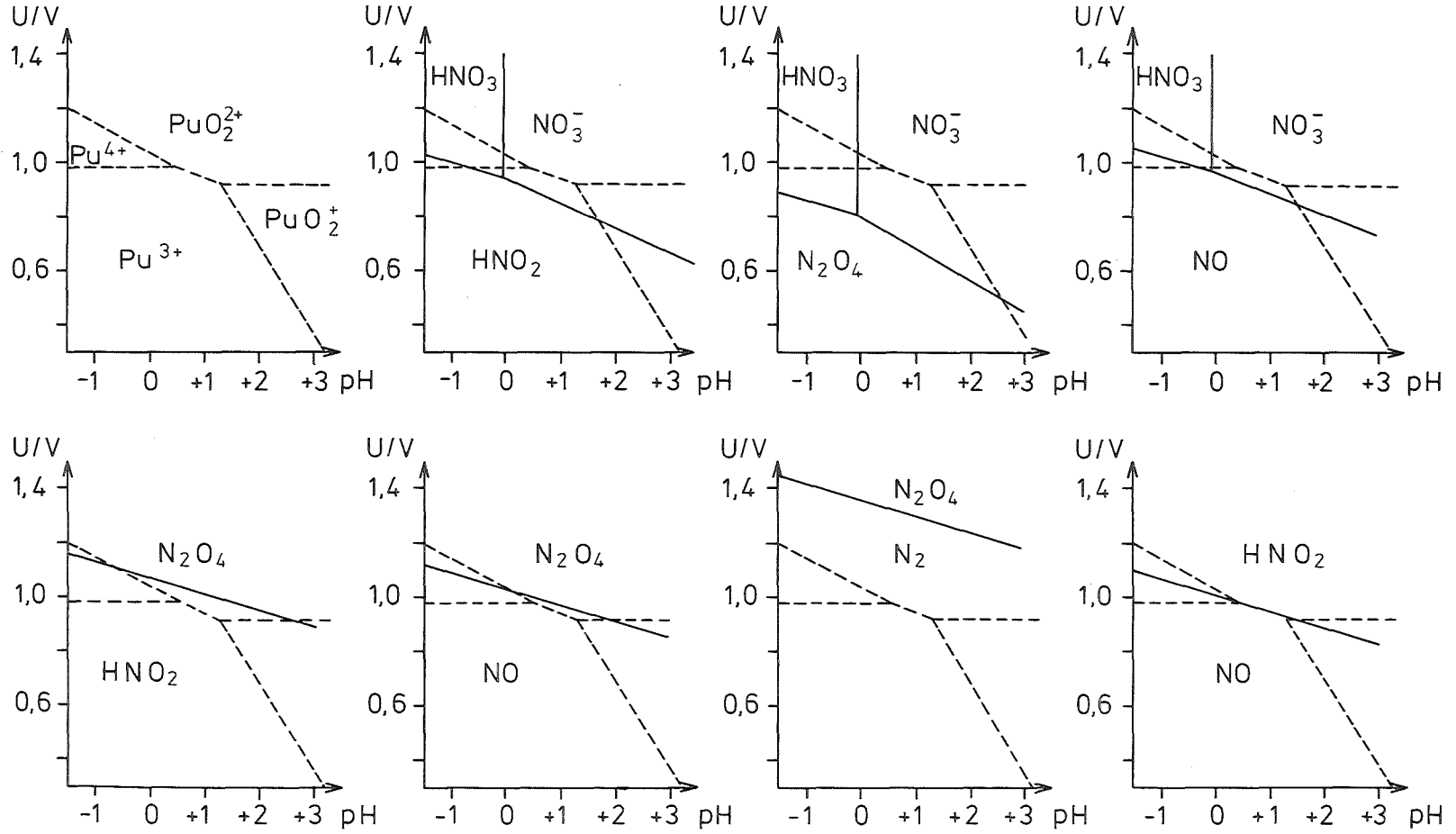
In Abb.4 sind die zugehörigen Pourbaix-Diagramme dargestellt. Ein Vergleich mit den Gleichgewichtslinien der Plutoniumionen (gestrichelt eingezeichnet) verdeutlicht die thermodynamisch zu erwartenden Redoxverhältnisse im Purex-Milieu. Während  $\text{HNO}_2$  und  $\text{NO}_2$  in den meisten Fällen im eingezeichneten pH-Bereich von -1 bis +3 auf  $\text{Pu}^{3+}$  eine oxidierende und auf  $\text{PuO}_2^{2+}$  eine reduzierende Wirkung besitzen, zeigt sich für  $\text{HNO}_3$  erst bei stärkeren Säurekonzentrationen ein Überschreiten der  $\text{Pu}^{3+}/\text{Pu}^{4+}$ -Gleichgewichtslinie.

Das zur Geltung kommende Redoxpaar ist abhängig von den säureabhängigen Gleichgewichten, die sich zwischen  $\text{HNO}_3$  und seinen Reduktionsprodukten einstellen:



Von Latimer (6) werden in der Reihenfolge abnehmender Säurekonzentrationen  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{HNO}_2$  und  $\text{NO}$  als Reduktionsprodukte der  $\text{HNO}_3$  genannt. Da die Redoxpotentiale der korrespondierenden Redoxpaare in der angegebenen Reihenfolge zunehmen, ist der Oxidation des  $\text{Pu}^{3+}$  zu  $\text{Pu}^{4+}$  durch die Salpetersäure selbst unter den Bedingungen des Purex-Prozesses ( $c_{\text{HNO}_3} \leq 3 \text{ M}$ ) aufgrund der auf thermodynamischen Berechnungen beruhenden Pourbaix-Diagrammen keine besondere Bedeutung beizumessen.

Abb. 4  
 Pourbaix-Diagramme für  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$  und korrespondierende Stickoxide

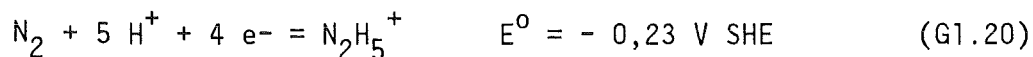


## 2.4. HYDRAZIN

Die Aufgabe des Hydrazins bei der chemisch-reduktiven Rückextraktion des Plutoniums im Purex-Prozeß ist die schnelle Zerstörung der salpetrigen Säure, die durch Rückoxidation des  $\text{Pu}^{3+}$  die Plutonium/ Uran-Trennung stören würde.

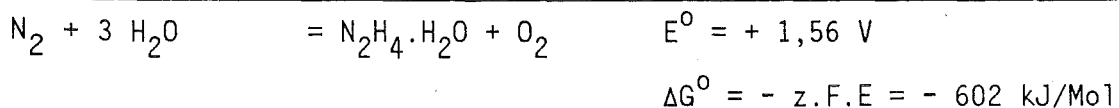
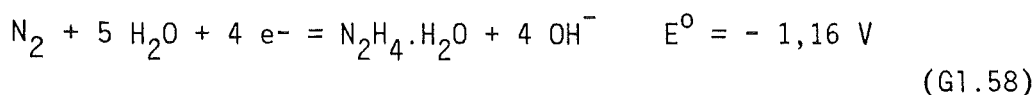
Auch bei der elektrochemischen Plutoniumreduktion ist die Anwesenheit von Hydrazin notwendig. Hier ist das Hydrazin zusätzlich erforderlich, um den Autokatalysemechanismus der elektrochemischen Salpetersäure-reduktion durch Wegfangen der  $\text{HNO}_2$  zu unterbinden.

Bei der elektrochemischen Zwischenzyklenoxidation wird Hydrazin anodisch zu molekularem Stickstoff und Säure zersetzt:



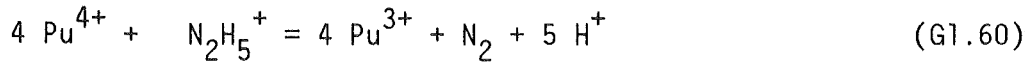
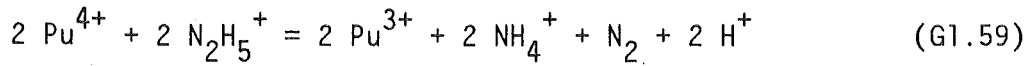
Das Standardpotential des  $\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_5^+$ -Redoxpaares liegt mit  $- 0,23 \text{ V SHE}$  so negativ, daß bei der elektrochemischen Zwischenzyklenoxidation die Hydrazinzerersetzung vor der anodischen Oxidation von  $\text{Pu}^{3+}$  zu  $\text{Pu}^{4+}$  zu erwarten ist. Die Stromdichte-Potentialkurven von Schmieder et al. (28) bestätigen diesen Oxidationsverlauf; jedoch weist die Zersetzungsspannung für Hydrazin in Salpetersäure mit  $+ 700 \text{ mV SHE}$  auf eine starke Reaktionshemmung an glatten Platinelektroden hin, die eine Überspannung von ca.  $900 \text{ mV}$  erfordert.

Eine derartige Überspannung ist auch aus der Brennstoffzellentechnologie bekannt, wo die Zersetzungssreaktion des Hydrazins - zumeist im alkalischen Elektrolyten - als energieliefernder Prozeß genutzt wird (77):



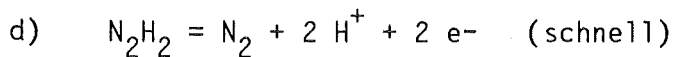
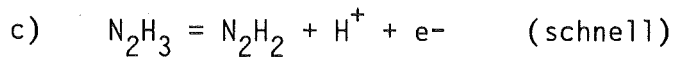
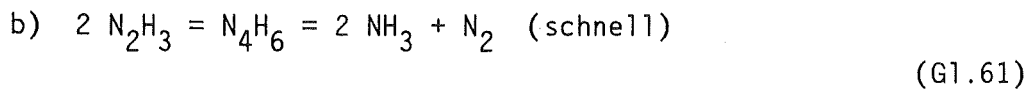
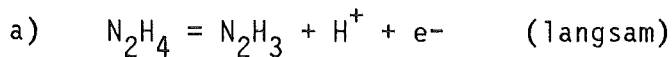
Im Vergleich mit  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{U}^{4+}$  und Hydroxylamin reduziert Hydrazin  $\text{Pu}^{4+}$  trotz der stark negativen Lage des Redoxpotentials nur langsam (57,78).

Der Reaktionsverlauf kann auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen,



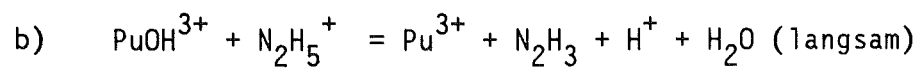
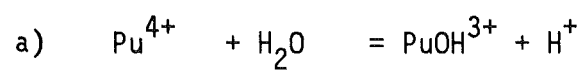
wobei die Reaktion nach Gl.60 im Überschuß von  $\text{Pu}^{4+}$ , die Reaktion nach Gl.59 im Überschuß von  $\text{N}_2\text{H}_5^+$  abläuft (79).

Der in der Literatur beschriebene Mechanismus der Oxidation von Hydrazin ist abhängig von der Art des Oxidationsmittels (80). Die Oxidation des Hydrazins durch "Ein-Elektronen-Oxidationsmittel" (80) wie es  $\text{Pu}^{4+}$  darstellt, verläuft nach Gl.61 über mehrere Zwischenstufen (81):

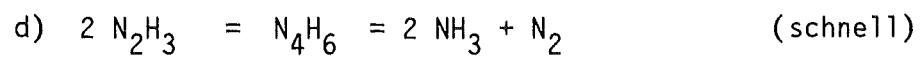
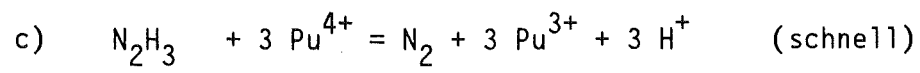


Als Konkurrenzreaktion zur Dimerisierung (b) des in der ersten Stufe gebildeten Hydrazylradikals  $\text{N}_2\text{H}_3$  ist auch eine Weiteroxidation des Hydrazylradikals zum Diazen (c) möglich. Das Produktverteilungsverhältnis hängt aufgrund der unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten der Teilschritte von den Ausgangskonzentrationen des Hydrazins und des Oxidationsmittels ab.

Nach Koltunov und Zhuravleva (79) verläuft die Oxidation des Hydrazins durch  $\text{Pu}^{4+}$  analog über folgende Teilschritte:



(G1.62)



### 3. EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE UND DISKUSSION

#### 3.1. ALLGEMEINES

Für die Untersuchungen wurden folgende Materialien und Geräte verwendet:

Chemikalien:  $\text{HNO}_3$ , 14,3 M, p.a. (Fa. Merck, Darmstadt)

$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , 20 M, p.a. (Fa. Roth, Karlsruhe)

$\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ , 5 M, wurde aus den Ausgangssubstanzen bei 5 °C hergestellt.

Plutonium. Die Reinigung des zur Verfügung stehenden Plutoniums erfolgte durch Fällung von Plutonium(IV) mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  aus salpetersaurer Lösung als Plutonium-Peroxidkomplex und anschließende Auflösung in konzentrierter Salpetersäure.

$\text{Pu}^{3+}$  wurde durch elektrochemische Reduktion von  $\text{Pu}^{4+}$  an Titanelektroden in Gegenwart von Hydrazinnitrat (0,3 M) hergestellt. (Stromdichte:  $i \leq 10 \text{ mA/cm}^2$ ; Platin-Gegenelektrode im Diaphragma)

Uran als  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , p.a. (Fa. Merck, Darmstadt)

Elektroden- Platinblech, reinst, (Fa. Degussa, Hanau)

material: Titanblech RT 12, 99,5 % (F. Krupp, Essen)

Geräte: Potentiostat ST 72 (Fa. Wenking, Göttingen)

Potentialmeßgerät PPT 70 (Fa. Wenking, Göttingen)

Kalomel-Bezugselektroden (Fa. Ingold, Frankfurt)

Gleichstromquellen:

PE 1512, 3 Ampere (Fa. Philips, Hamburg)

TN 30/900, 30 Ampere (Fa. Heinzinger, München)

Spektralphotometer Cary 14 (Fa. Varian, Darmstadt)

Die Arbeiten mit Plutonium wurden entsprechend den Bestimmungen der geltenden Strahlenschutzverordnung in speziellen Handschuhkästen durchgeführt.

### 3.2. UNTERSUCHUNGEN VON EINZELSCHRITTEN DER CHEMISCHEN UND ELEKTROCHEMISCHEN REDUKTION VON PLUTONIUM(IV) FÜR DIE RÜCKEXTRAKTION

Die Experimente wurden in wäßriger Salpetersäure unter Zugabe von Hydrazinnitrat als Stabilisierungsmittel für  $\text{Pu}^{3+}$  durchgeführt. Im Gegensatz zu den Reduktionsbedingungen bei der Rückextraktion (Kap.1) erfolgten die Untersuchungen in Abwesenheit des organischen Lösungsmittels TBP/Dodekan. Damit werden der Einfluß der Kinetik des Phasenwechsels des Plutoniums aus der organischen in die wäßrige Phase, die reduzierende Wirkung von  $\text{U}^{4+}$  und die oxidierende Wirkung von  $\text{HNO}_2$  in der organischen Phase vermieden.

Der Beitrag der elektrochemischen  $\text{Pu}^{4+}$ -Reduktion in der organischen Phase kann vernachlässigt werden, da die Leitfähigkeit von 30 vol%-TBP/Dodekan ca.  $10^4$ -fach niedriger liegt als die der wäßrigen Phase (82).

Da Hydrazin in die organische Phase nicht, bzw. nicht meßbar extrahiert wird, kann dort auch die  $\text{Pu}^{4+}$ -Reduktion durch Hydrazin ausgeschlossen werden (68).

#### 3.2.1. DIE GESCHWINDIGKEIT DER ELEKTROCHEMISCHEN PU(IV)-REDUKTION ALS FUNKTION DER KATHODISCHEN STROMDICHTEN; ENTDECKUNG DES KATALYSATOREFFEKTES

Zur Untersuchung des Einflusses der kathodischen Stromdichte auf die Geschwindigkeit der  $\text{Pu}^{4+}$ -Reduktion wurde als Elektrolyt 0,5 - 0,6 M  $\text{HNO}_3$  mit Plutonium- und Hydrazinkonzentrationen gewählt, wie sie in den wäßrigen Produktströmen bei der Plutoniumrückextraktion im ersten und zweiten Extraktionszyklus vorkommen. Die Höhe der kathodischen



Stromdichte wurde an die im elektrolytisch betriebenen Mischabsetzer vorkommenden mittleren kathodischen Stromdichten angepaßt (26,28).

#### Apparaturbeschreibung:

Die Versuche zur elektrochemischen Reduktion von  $\text{Pu}^{4+}$ -Ionen wurden in einer thermostatisierten Elektrolysezelle aus Glas durchgeführt (Aufbau s. Abb.5). Zur Simulation der Gegebenheiten im Elektrolyseteil eines Mischabsetzers wurden die Flächenverhältnisse der Elektroden ( $A_{\text{Ka}}:A_{\text{An}} = 4:1$ ) und die spezifische Kathodenoberfläche ( $0,5 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ ) beibehalten (28). Zur Simulation der Bodenschikane, die im technischen Mischabsetzer den Anodenraum vom Kathodenraum durch einen engen, mit Elektrolyt gefüllten Spalt trennt, wurde der Anodenraum über eine Glasfritte (G3) mit dem Kathodenraum gekoppelt (Abb.5).

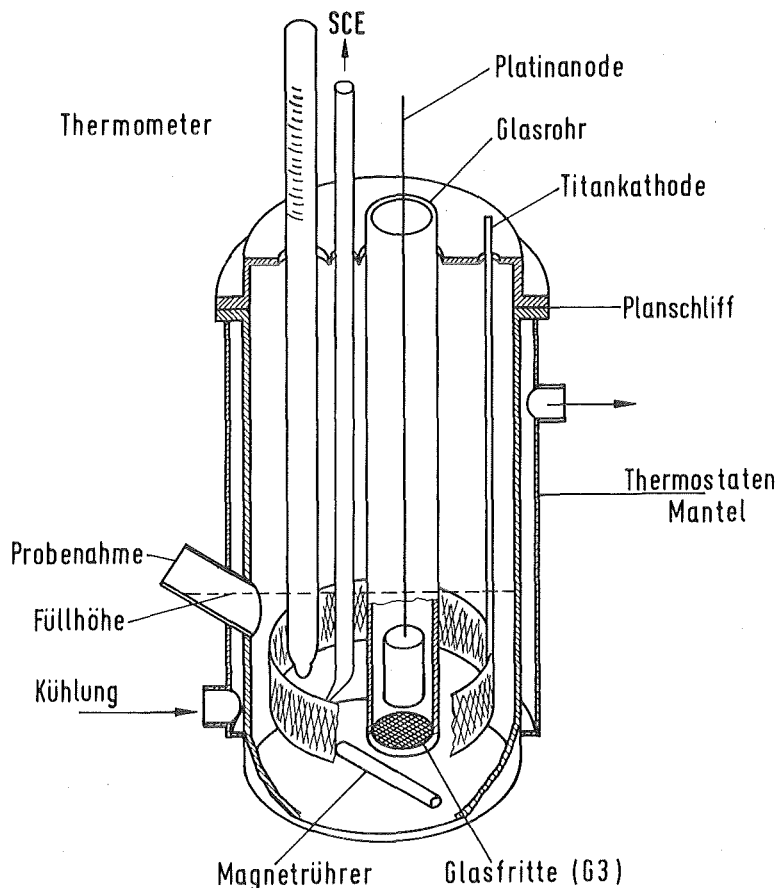


Abb.5 Versuchsaufbau zur chemischen und elektrochemischen Reduktion von  $\text{Pu}^{4+}$

## Versuchsbedingungen:

Versuchsaufbau: thermostatisierbare Becherglaszelle (250 ml)  
mit Magnetrührer ( $n = 100 - 200 \text{ min}^{-1}$ )  
(Abb.5)

Kathode: Titanstreckblech,  $52 \text{ cm}^2$

Anode: Platinblech,  $13 \text{ cm}^2$

Diaphragma: Glasfritte (G3)  $\varnothing = 1,5 \text{ cm}$

Bezugselektrode: SCE mit Haber-Luggin-Kapillare

Elektrolyt:  $0,5 - 0,6 \text{ M HNO}_3$ ,  $0,3 \text{ M N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ ,  
5 und  $40 \text{ g/l Pu}^{4+}$

Vol. =  $100 \text{ ml}$ ;  $T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$

Elektrolyse-  
bedingungen: stromkonstant  
 $I = 0,052; 0,52; 1,56 \text{ Ampere}$   
 $i_{\text{Ka}} = 1; 10; 30 \text{ mA/cm}^2$

Unmittelbar vor Beginn eines Versuches wurde der temperierten plutoniumhaltigen, salpetersauren Lösung wäßrige Hydrazinnitrat-Lösung (5 M) in der erforderlichen Menge hinzugefügt, und der zeitliche Verlauf der Konzentration von  $\text{Pu}^{3+}$  und  $\text{Pu}^{4+}$  (Analytik s. Kap.4) verfolgt.

Der zeitliche Verlauf der  $\text{Pu}^{4+}$ -Konzentration ist in den Abb.6 und 7 für die Ausgangskonzentrationen von 4 bzw.  $40 \text{ g/l}$  dargestellt.

Die Reaktion verläuft bis zu einem Umsatz von ca. 90% erster Ordnung in Bezug auf  $\text{Pu}^{4+}$  und geht danach in einen beschleunigteren Reaktionsverlauf über. Die Halbwertszeiten der Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten sind in Tab.7 zusammengefaßt.

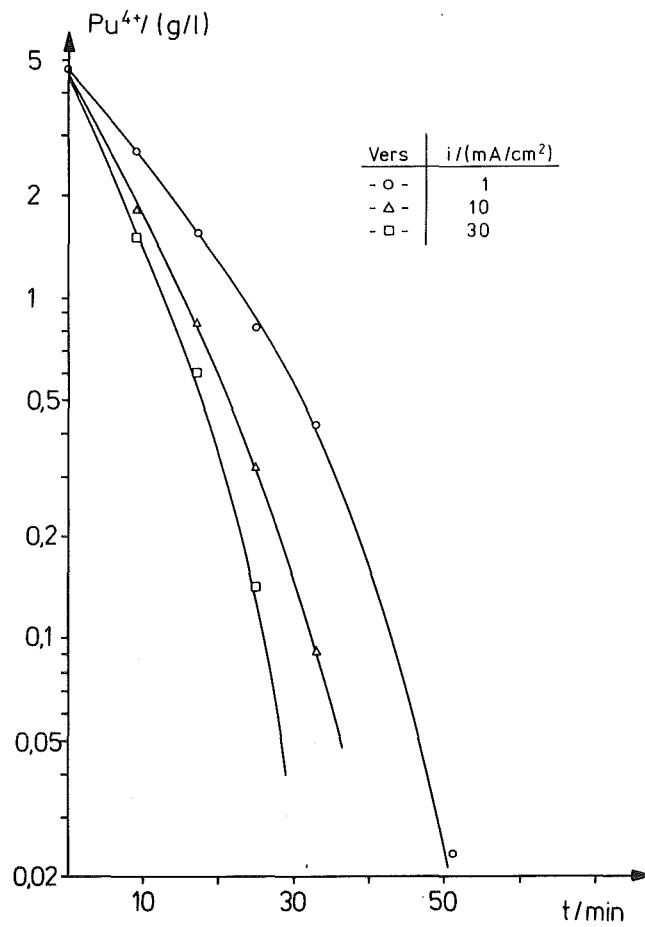


Abb.6 Zeitlicher Verlauf der kathodischen  $\text{Pu}^{4+}$ -Reduktion  
(Ausgangskonzentration 5 g/l)

Tab.7

Vers. Nr.	$[\text{Pu}^{4+}]_0$ (g/l)	$E_{\text{Start}}(\text{SHE})$ (mV)	$i_{\text{Ka}}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	I (A)	$t_{1/2}$ (min)	k (min <sup>-1</sup> )
1	4,6	- 60	1	0,052	11,5	0,0603
2	4,6	- 310	10	0,52	6,5	0,107
3	4,6	- 360	30	1,56	5	0,139
4	41	+ 300	1	0,052	15	0,0462
5	41	+ 140	10	0,52	11	0,063
6	40	- 270	30	1,56	9	0,077

$[\text{Pu}^{4+}]_0$  = Anfangskonzentration       $k = \ln 2 / t_{1/2}$

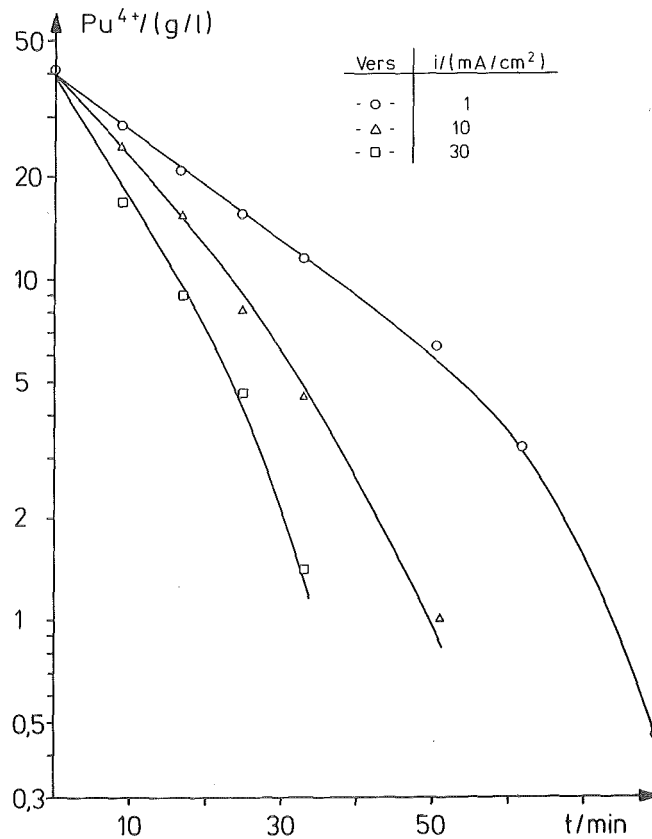


Abb.7 Zeitlicher Verlauf der kathodischen  $Pu^{4+}$ -Reduktion  
(Ausgangskonzentration 40 g/l)

Die Geschwindigkeit der  $Pu^{4+}$ -Reduktion nimmt mit steigender Stromdichte zu. Wie die Auftragung von  $\log i_{(Ka)}$  über  $t_{1/2}$  in Abb.8 erkennen läßt, besteht ein linearer Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der kathodischen Stromdichte und der Halbwertszeit. Die Steigung der Geraden ist in beiden Versuchsreihen mit den verschiedenen  $Pu^{4+}$ -Ausgangskonzentrationen in etwa gleich.

Die Umsatzgeschwindigkeit bei stofftransportkontrollierten Prozessen wie der elektrochemischen  $Pu^{4+}$ -Reduktion (28,58) wird bei potentialkonstantem Umsatz im Potentialbereich des Grenzstrommaximums durch die sich einstellende Grenzstromdichte  $i_g$  bestimmt.

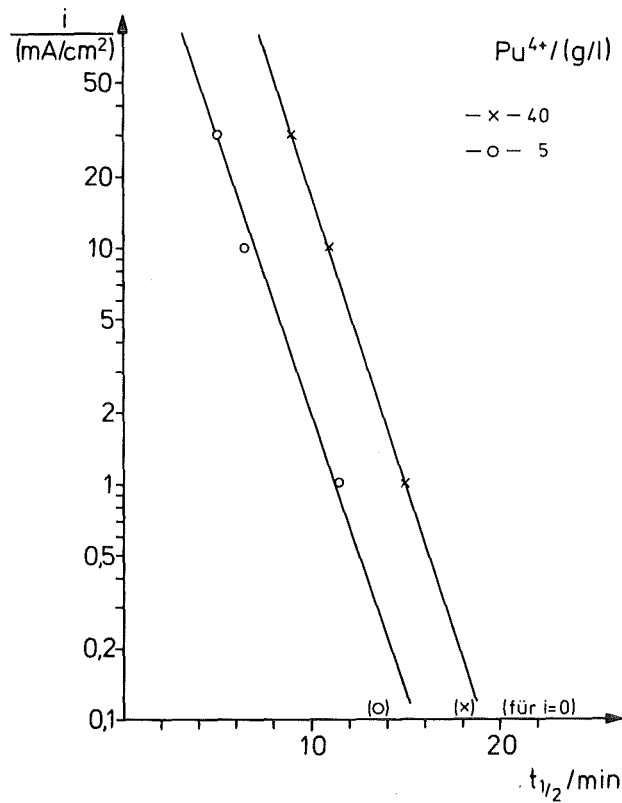


Abb.8 Halbwertszeit der Pu<sup>4+</sup>-Reduktion in Abhängigkeit von der kathodischen Stromdichte

Die Größe von  $i_g$  ist proportional zur Konzentration und abhängig von der Konvektion des Elektrolyten (45):

$$i_g = z \cdot F \cdot \beta \cdot c \quad (G1.63)$$

Bei stromkonstantem Umsatz setzt bei Überschreiten von  $i_g$  eine zusätzliche elektrochemische Reaktion ein, deren Ausmaß  $|i - i_g|$  entspricht. Für das untersuchte System schließt sich dem Bereich der Pu<sup>4+</sup>-Reduktion die Wasserstoffentwicklung an (26).

Da die kathodische Wasserstoffentwicklung eine starke Gasblasenrührung verursacht (83), ist mit einer Erhöhung von  $i_g$  unterhalb des Potentialbereiches des Grenzstrommaximums zu rechnen.  $i_g$  bzw.  $|i - i_g|$  kann daher nicht als konstant betrachtet werden.

Die Grenzstromdichte der Pu<sup>4+</sup>-Reduktion oberhalb des Potentials der

Wasserstoffentwicklung wurde in potentialkonstantem Betrieb mit einem hydrazinfreien Elektrolyten bei einem Kathodenpotential von  $E = + 40$  mV SHE für die in Abb.5 dargestellte Elektrolysezelle bestimmt. Hierbei wurde das Diaphragma entfernt, um eine Reoxidation von  $\text{Pu}^{3+}$  an der Anode zu ermöglichen, und somit die  $\text{Pu}^{4+}$ -Konzentration konstant zu halten. Die  $\text{Pu}^{4+}$ -Konzentration wurde zwischen 0,032 und 0,32 M/l variiert (Tab.8).

Tab.8 Grenzstromdichte der  $\text{Pu}^{4+}$ -Reduktion an Titan

$\text{Pu}^{4+}$ (M/l)	$i_g$ (mA/cm <sup>2</sup> )		$\beta$ (cm/min)	
	gerührt	nicht gerührt	gerührt	nicht gerührt
	(150/min)		(150/min)	
	t = 15 min	t = 30 min		
0,022	9,7	0,9	0,27	0,025
0,043	22,6	1,7	0,33	0,025
0,074	27,4	3,1	0,23	0,026
0,164	51,6	4,4	0,20	0,017
0,322	122,6	28,2	0,24	(0,054)
0	0,6	0,15		

$\text{HNO}_3 = 0,8 \pm 0,2$  M/l  $(\beta_{\text{mittel}} = 0,25$  0,023)

T = 35 °C

E = + 40 mV SHE

Unter Zugrundelegung des für den gerührten Fall ermittelten mittleren  $\beta$ -Wertes von 0,25 cm/min, ergibt sich mit Gl.63 für die bei der stromkonstanten  $\text{Pu}^{4+}$ -Reduktion verwendeten Pu-Lösungen eine Grenzstromdichte von 7,9 mA/cm<sup>2</sup> für 4,6 g/l  $\text{Pu}^{4+}$  bzw. 70,1 mA/cm<sup>2</sup> für die 41 g/l  $\text{Pu}^{4+}$ -Lösungen.

Der Vergleich mit den eingesetzten Stromdichten zeigt, daß im Falle der Vers.2 und 3 (Tab.7) die Grenzstromdichten bereits zu Anfang überschritten wurden.

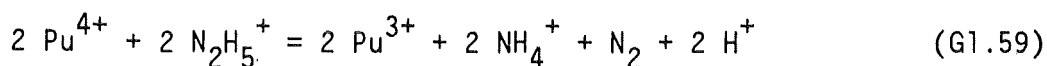
Verwendet man dennoch die eingesetzte Strommenge zur Berechnung der nach dem 1. Faraday'schen Gesetz theoretisch möglichen  $\text{Pu}^{3+}$ -Menge und

vergleicht mit der nach einer bestimmten Zeit  $t$  tatsächlich gebildeten Menge an  $\text{Pu}^{3+}$ , so ist hauptsächlich bei den Versuchen mit niedrigen Stromdichten eine über das elektrochemische Äquivalent hinausgehende  $\text{Pu}^{3+}$ -Bildung zu beobachten (Tab.9).

Tab.9 Vergleich der zu erwartenden  $\text{Pu}^{3+}$ -Bildung (Äq) mit der tatsächlichen  $\text{Pu}^{3+}$ -Bildung ( $\Delta\text{Pu}^{3+}$ )

$\text{Pu}^{4+}$ (g/l):		4,6		41				
Vers.Nr.	1	2	4	5				
t (min)	Äq (mMol)	$\Delta\text{Pu}^{3+}$ (mMol)	Äq (mMol)	$\Delta\text{Pu}^{3+}$ (mMol)	Äq (mMol)	$\Delta\text{Pu}^{3+}$ (mMol)	Äq (mMol)	$\Delta\text{Pu}^{3+}$ (mMol)
1	0,032	0,39	0,32	0,46	0,032	2,87	0,32	1,0
9	0,29	0,87	2,9	1,18	0,29	5,55	2,9	5,9
17	0,54	1,34	5,4	1,58	0,54	8,56	5,4	9,8
25	0,81	1,65	8,1	1,8	0,81	10,82	8,1	12,8
33	1,07	1,82	10,7	1,89	1,07	12,46	10,7	14,4
51	1,65	1,98	16,5	1,93	1,65	14,63	16,5	16,5

Diese zusätzliche  $\text{Pu}^{3+}$ -Bildung kann auf die direkte chemische Reduktion von  $\text{Pu}^{4+}$  durch Hydrazin nach Gl.59 zurückgeführt werden.



Nach der von Koltunov und Zhuravleva (79) angegebenen Geschwindigkeitsgleichung für die Reaktion

$$-\frac{d[\text{Pu}^{4+}]}{dt} = k_1 \cdot \frac{[\text{Pu}^{4+}] \cdot [\text{N}_2\text{H}_4]}{K + [\text{H}^+]} \quad (\text{Gl.64})$$

ist die Reaktion erster Ordnung in Bezug auf  $\text{Pu}^{4+}$  und  $\text{N}_2\text{H}_4$  und umgekehrt proportional zur Säurekonzentration, unter Berücksichtigung der temperaturabhängigen Hydrolysekonstanten  $K$  für die Hydrolysereaktion der  $\text{Pu}^{4+}$ -Ionen ( $\text{N}_2\text{H}_4$  ist hier gleich  $\text{N}_2\text{H}_5^+$  zu setzen, da in 0,5 - 1,9 M  $\text{HNO}_3$  gemessen wurde).

Der Wert der Geschwindigkeitskonstanten wird von den genannten Autoren mit  $k_1 = 0,361/\text{min}$  bei  $50^\circ\text{C}$  und einer Ionenstärke von  $\mu = 2$  angegeben.

Unter Berücksichtigung der ebenfalls in (79) angegebenen Abhängigkeiten der Geschwindigkeitskonstanten von der Ionenstärke und der Temperatur läßt sich für die Bedingungen  $35^\circ\text{C}$  und  $\mu = 1$  ein  $k$ -Wert von  $0,0316/\text{min}$  ableiten.

Unter Annahme eines Geschwindigkeitsgesetzes erster Ordnung resultiert nach Gl.64 für die Versuchsbedingungen zur stromkonstanten  $\text{Pu}^{4+}$ -Reduktion eine Halbwertszeit von  $\geq 50$  min für die  $\text{Pu}^{4+}$ -Reduktion durch Hydrazin ( $K = 0,082 \text{ M/l}$  bei  $35^\circ\text{C}$  (84);  $[\text{N}_2\text{H}_5^+] = 0,3 \text{ M/l} = \text{konst.}$ ;  $\text{H}^+ = 0,6 \text{ M/l}$ ).

Für die Versuche mit 40 g/l Pu ist eine noch größere Halbwertszeit zu erwarten, da hier Hydrazin nicht als konstant angesehen werden kann ( $\text{Pu}/\text{N}_2\text{H}_5^+ = 1 : 1,75$ ).

Die Differenz zwischen den experimentell bestimmten Halbwertszeiten bei stromkonstanter  $\text{Pu}^{4+}$ -Reduktion (Tab.7) und der nach Koltunov (79) zu erwartenden Halbwertszeit der  $\text{Pu}^{4+}$ -Reduktion durch Hydrazin, sowie die den Anteil des elektrochemischen Äquivalents überschreitende  $\text{Pu}^{3+}$ -Bildung deuten darauf hin, daß die elektrochemische  $\text{Pu}^{4+}$ -Reduktion durch eine durch Katalyse beschleunigte  $\text{Pu}^{4+}$ -Reduktion überlagert wird.

Die  $\text{Pu}^{4+}$ -Reduktion durch Hydrazin wurde unter Beibehaltung der Versuchsbedingungen zur stromkonstanten  $\text{Pu}^{4+}$ -Reduktion stromlos mit und ohne Elektrodenaufbau untersucht (Abb.5). Der Reaktionsverlauf ist in den Abb.9 und 10 zusammen mit dem Verlauf bei kathodischer Reduktion dargestellt; die für eine Reaktion erster Ordnung ermittelten zugehörigen Halbwertszeiten sind in Tab.10 angegeben.



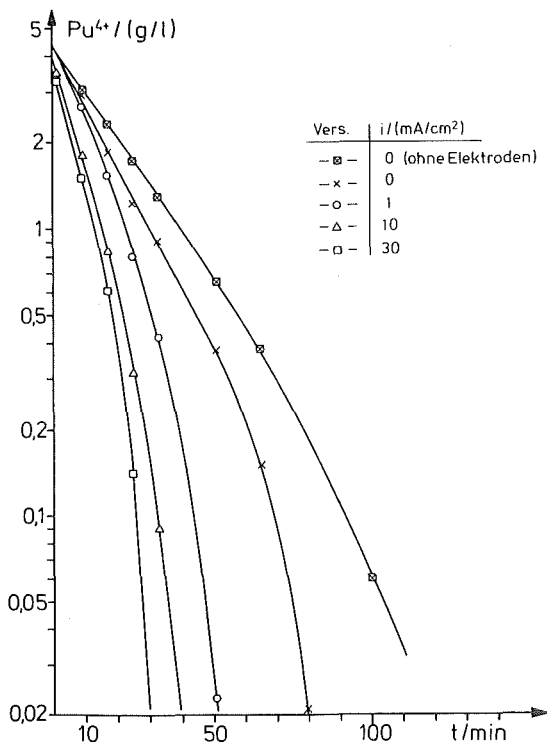


Abb.9  
Verlauf der  $\text{Pu}^{4+}$ -Reduktion  
im Vergleich  
(Ausgangskonzentration: 5 g/l)

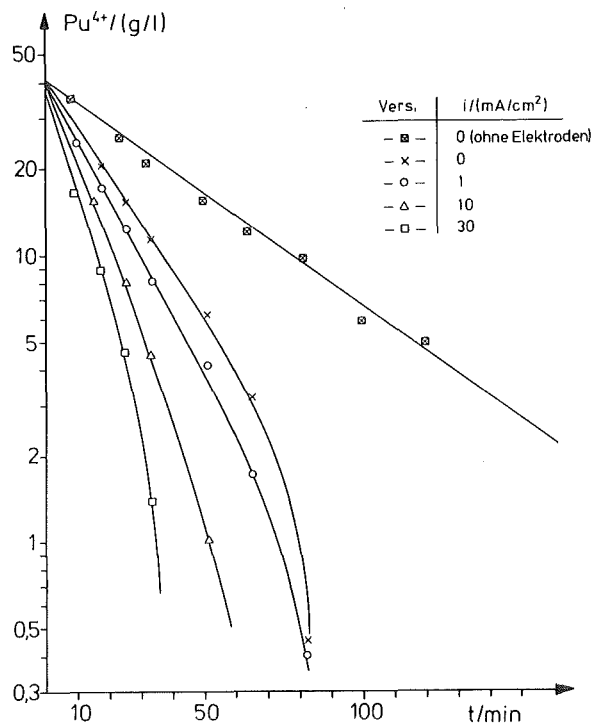


Abb.10  
Verlauf der  $\text{Pu}^{4+}$ -Reduktion  
im Vergleich  
(Ausgangskonzentration: 40 g/l)

Tab.10

Vers. Nr.	$[\text{Pu}^{4+}]_0$ (g/l)	Elektroden- aufbau	$t_{1/2}$ (min)	$k$ (min <sup>-1</sup> )
1	4,6	ohne	18	0,0603
2	4,6	mit	13,5	0,0513
3	41	ohne	38	0,0182
4	41	mit	18	0,0385

$[\text{Pu}^{4+}]_0$  = Anfangskonzentration       $k = \ln 2 / t_{1/2}$

$[\text{HNO}_3] = 0,6 \text{ M}$ ;  $[\text{N}_2\text{H}_5^+]_0 = 0,3 \text{ M}$

Im Vergleich mit dem Reaktionsverlauf ohne Elektrodeneinsatz ist in Gegenwart der Elektroden eine deutliche Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit festzustellen.

Die nach den Daten von Koltunov (79) erwarteten Halbwertszeiten der nicht katalysierten Reaktion werden bei den gewählten Versuchsbedingungen um den Faktor 2 - 3 unterschritten.

### 3.2.2. UNTERSUCHUNG DES KATALYSATOREFFEKTES BEI DER PU(IV)-REDUKTION DURCH HYDRAZIN

Der Einfluß der im Purex-Prozeß in Frage kommenden Elektrodenmaterialien Titan und Platin auf die  $\text{Pu}^{4+}$ -Reduktion durch Hydrazin wurde bei 25 °C mit einer  $\text{Pu}^{4+}$ -Konzentration von 40 g/l untersucht.

Versuchsbedingungen:

Versuchsaufbau: thermostatisierbare Becherglaszelle  
mit Magnetrührer ( $n = 100 - 200 \text{ min}^{-1}$ )  
(Abb.5)

Elektrolyt: 0,5 M  $\text{HNO}_3$ , 0,3 M  $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ , 40 g/l  $\text{Pu}^{4+}$   
Vol. = 100 ml; T = 25 °C

Die Art der untersuchten Materialien und Materialkombinationen geht aus Tab.11 hervor. Die Versuchsergebnisse sind in Abb.11 und Tab.11 dargestellt.

Der Verlauf der  $\text{Pu}^{4+}$ -Reduktion durch Hydrazin erweist sich in dem untersuchten Bereich formal erster Ordnung in Bezug auf  $\text{Pu}^{4+}$ .

Gegenüber der unkatalysierten  $\text{Pu}^{4+}$ -Reduktion zeigt der Verlauf der  $\text{Pu}^{4+}$ -Konzentration in Anwesenheit des Titanstreckblechs, das in den Elektrolyseversuchen (Kap.3.2.1.) als Kathode verwendet wurde, eine Beschleunigung um den Faktor 7.

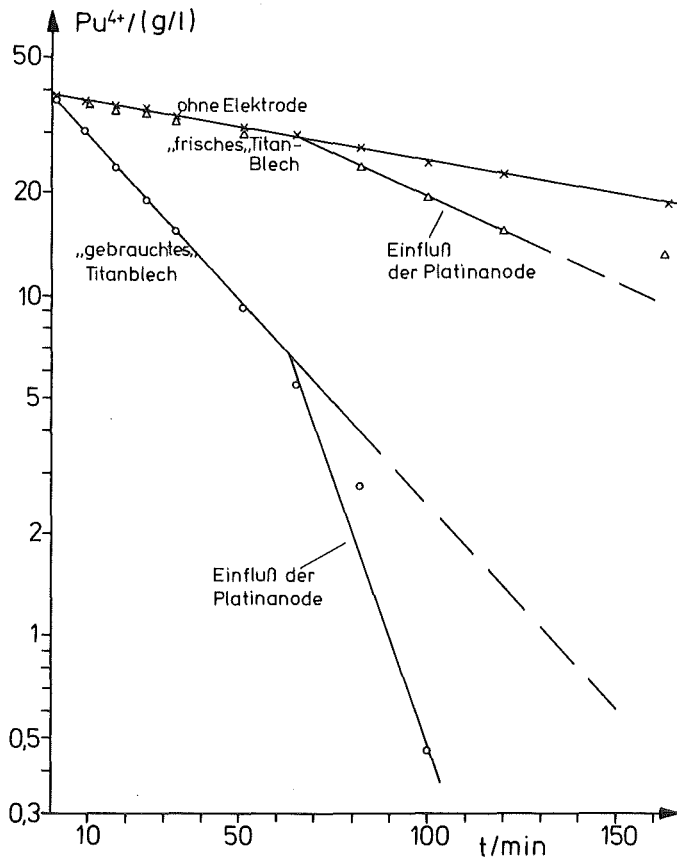


Abb.11 Einfluß von Elektrodenmaterial auf die  $\text{Pu}^{4+}$ -Reduktion durch Hydrazin (ohne Strom)

In Gegenwart eines frischen, ungebrauchten, kurzzeitig elektrolytisch gereinigten Titanblechs weist die Reaktion mit  $k = 0,0042$  /min die gleiche Geschwindigkeitskonstante wie die nicht katalysierte Reaktion auf.

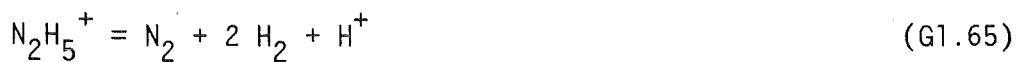
Dagegen zeigen die zwei Versuche (Abb.11, Tab.11), in denen nach jeweils 65 Minuten zusätzlich ein Platinblech von  $13 \text{ cm}^2$  in den Elektrolyten eingebracht wurde, daraufhin eine weitere Beschleunigung der Reaktion um das Zwei- bis Dreifache.

Der Vergleich des Reaktionsverlaufs in Gegenwart der reinen Metalle Titan bzw. Platin deutet auf eine Katalyse der Reaktion durch Platin hin. Spuren von Platin werden in diaphragmalosen Elektrolysezellen mit Platinanoden als Folge des geringen Korrosionsabtrags von Platin in fein verteilter Form kathodisch abgeschieden (45). Daher ist auch bei dem "gebrauchten" Titanstreckblech mit einem Platinbelag zu rechnen.

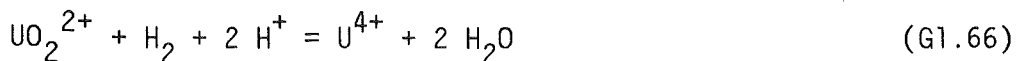
Tab.11

Vers.	Versuchsbedingungen	k/min <sup>-1</sup>	t <sub>1/2</sub> /min
1	ohne Elektroden	0,0046	150,7
2	frische Titan-Elektrode, 52cm <sup>2</sup>	0,0042	165
3	frische Titan-Elektrode, 52cm <sup>2</sup> + Platinblech, 13 cm <sup>2</sup>	0,012	60
4	gebrauchte Titan-Elektrode, 52 cm <sup>2</sup>	0,03	23,1
5	gebrauchte Titan-Elektrode, 52 cm <sup>2</sup> + Platinblech, 13 cm <sup>2</sup>	0,069	10

Die Verwendung von Platin-Katalysatoren auf Aluminiumoxid als Trägermaterial zur Reduktion von Pu<sup>4+</sup> durch Hydrazin in Gegenwart von Uran (VI) wurde bereits 1971 von Swanson beschrieben (85). Der von Swanson vorgeschlagene Reaktionsweg setzt eine platin-katalysierte Hydrazinzerersetzung voraus



mit anschließender UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>-Reduktion durch Wasserstoff



Unter den Bedingungen des Purex-Prozesses zeigten die verwendeten Katalysatoren starke Korrosionserscheinungen. Zusätzlich trat ein vollständiger Aktivitätsverlust aufgrund von Vergiftungserscheinungen ein.

Während Swanson (85) auch in Uran-freien Lösungen von einer durch Platin katalysierten Reduktion von Pu<sup>4+</sup> durch Hydrazin berichtet, wird in einer Untersuchung von Biddle et al. (86) dieser Effekt verneint.

### 3.2.3. EINFLUSS DER ELEKTRODENFLÄCHENDICHTE AUF DIE GESCHWINDIGKEIT DER KATALYSIERTEN PU(IV)-REDUKTION DURCH HYDRAZIN

Bei Vorhandensein eines Katalysatoreffektes steigt die Reaktionsgeschwindigkeit bei vorgegebenem Elektrolytvolumen mit der Größe der Elektrodenoberfläche an (87). Analog zur Elektrodenflächendichte bei den Elektrolysezellen ist für den katalytisch bedingten Umsatz die Katalysatorflächendichte  $\Omega$  eine entscheidende Größe für den Umsatz pro Zeiteinheit.  $\Omega$  ist das Verhältnis von Elektroden- bzw. Katalysatoroberfläche zu Elektrolytvolumen ( $\text{cm}^2/\text{cm}^3 = \text{cm}^{-1}$ ).

Der Einfluß der Elektrodenflächendichte auf die Katalyse der  $\text{Pu}^{4+}$ -Reduktion durch Hydrazin wurde durch Variation des Elektrolytvolumens bei konstant gehaltener Elektrodenfläche bestimmt.

Für die hier durchgeführten Versuche wurde ein Titanstreckblech mit einer mittleren Platinbeschichtung von  $0,1 \text{ mg/cm}^2$  verwendet. Die Platinierung des Titanbleches erfolgte durch kathodische Abscheidung des Platins aus einer salpetersauren Platinlösung bei  $1 \text{ mA/cm}^2$  kathodischer Stromdichte.

#### Versuchsbedingungen:

Versuchsaufbau: thermostatisierbare Becherglaszelle  
mit Magnetrührer ( $n = 100 - 200 \text{ min}^{-1}$ )

Katalysatorfläche:  $25 \text{ cm}^2$

Elektrolyt:  $0,6 \text{ M HNO}_3$ ,  $0,3 \text{ M N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ ,  $40 \text{ g/l Pu}^{4+}$

Vol. = 25; 50; 100 ml;  $T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$

Die Reaktionen verlaufen wiederum erster Ordnung in Bezug auf  $\text{Pu}^{4+}$  (Abb.12). Die Steigungen  $k$  der Geraden im  $\log \text{Pu}^{4+}(t)$ -Diagramm und die übrigen Versuchsparameter sind in Tab.12 zusammengefaßt.

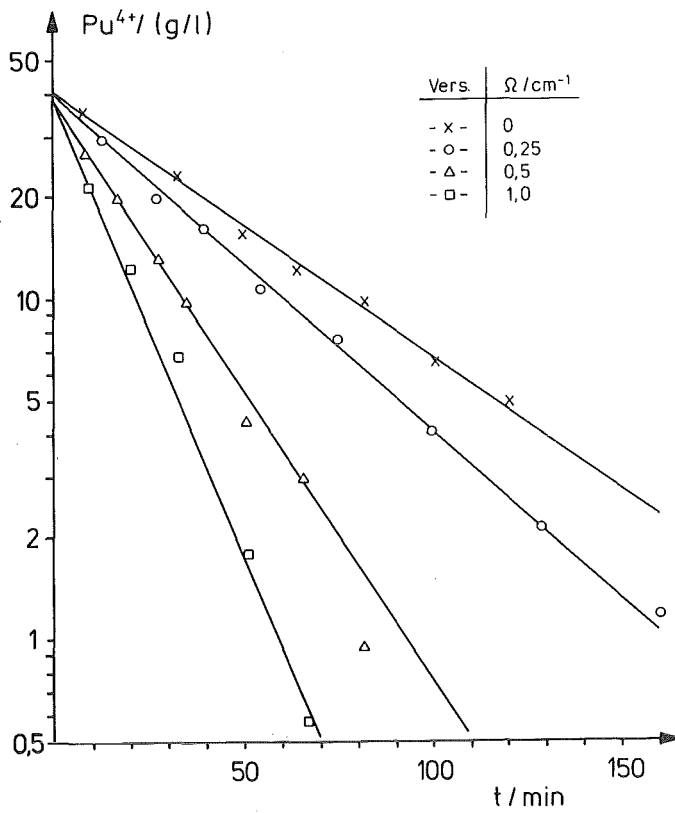


Abb.12 Zeitlicher Verlauf der katalysierten  $\text{Pu}^{4+}$ -Reduktion durch Hydrazin. Parameter: Elektrodenflächendichte

Tab.12

Vers.	$\Omega / \text{cm}^{-1}$	$k / \text{min}^{-1}$	$t_{1/2} / \text{min}$
1	0	0,0185	37,5
2	0,25	0,023	30,4
3	0,5	0,039	17,7
4	1,0	0,06	11,5

Zwischen der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  der Reaktion und der Elektrodenflächendichte besteht ein linearer Zusammenhang, der durch die Gleichung

$$k = k_0 + m \cdot \Omega \quad (m = 0,0413) \quad (G1.67)$$

beschrieben werden kann ( $m$  = Steigung der Geraden;  $k_0$  = Geschwindigkeitskonstante der Reaktion ohne Katalysatorfläche).

Die Extrapolierbarkeit der  $\Omega$ -abhängigen  $k$ -Werte auf den  $k$ -Wert der nicht katalysierten Reaktion ( $k_0$ ) läßt auf eine gleichbleibende Katalysatoraktivität schließen.

Die Temperaturabhängigkeit der katalysierten Reaktion bei variierender Elektrodenflächendichte ist in Kap.3.2.4.2. beschrieben.

### 3.2.4. DIE TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER PU(IV)-REDUKTION DURCH HYDRAZIN

#### 3.2.4.1. DIE AKTIVIERUNGSENERGIE DER KATALYSIERTEN UND DER NICHT KATALYSIERTEN PU(IV)REDUKTION DURCH HYDRAZIN BEI EINEM PLUTONIUMGEHALT VON 5 G/L

Der Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit der  $\text{Pu}^{4+}$ -Reduktion wurde im Temperaturbereich 15 - 60 °C untersucht. Der Reaktionsverlauf von  $\text{Pu}^{4+}$  wurde sowohl unter Katalysatoreinfluß als auch nicht katalysiert bestimmt.

Als Katalysator wurde die bei den Elektrolyseversuchen (Kap.3.2.1.) beschriebene ("gebrauchte") Titanelektrode eingesetzt.

#### Versuchsbedingungen:

Versuchsaufbau: thermostatisierbare Becherglaszelle  
mit Magnetrührer ( $n = 100 - 200 \text{ min}^{-1}$ )

Katalysatorfläche:  $52 \text{ cm}^2$

Elektrolyt: 0,6 M  $\text{HNO}_3$ , 0,3 M  $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ , 5 g/l  $\text{Pu}^{4+}$

Vol. = 100 ml; T = 15 - 60 °C

Die Versuchsergebnisse sind in Abb.13 für die katalysierte Reaktion, in Abb.14 für die nicht katalysierte Reaktion dargestellt.



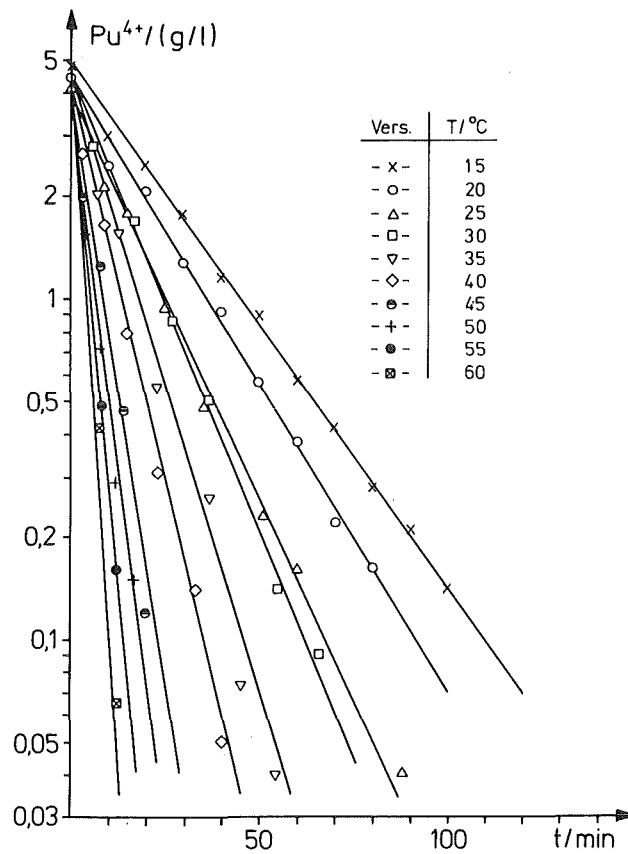


Abb.13 Temperaturabhängigkeit der katalysierten Pu<sup>4+</sup>-Reduktion durch Hydrazin.

Tab.13 Halbwertszeiten der katalysierten Pu<sup>4+</sup>-Reduktion durch Hydrazin ( $\Omega = 0,52 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ )

T/°C	t <sub>1/2</sub> /min	k/min <sup>-1</sup>
15	19,5	0,036
20	16,7	0,042
25	12,7	0,054
30	11,2	0,062
35	8,3	0,083
40	6,5	0,107
45	4,3	0,165
50	3,5	0,20
55	2,6	0,26
60	1,9	0,37

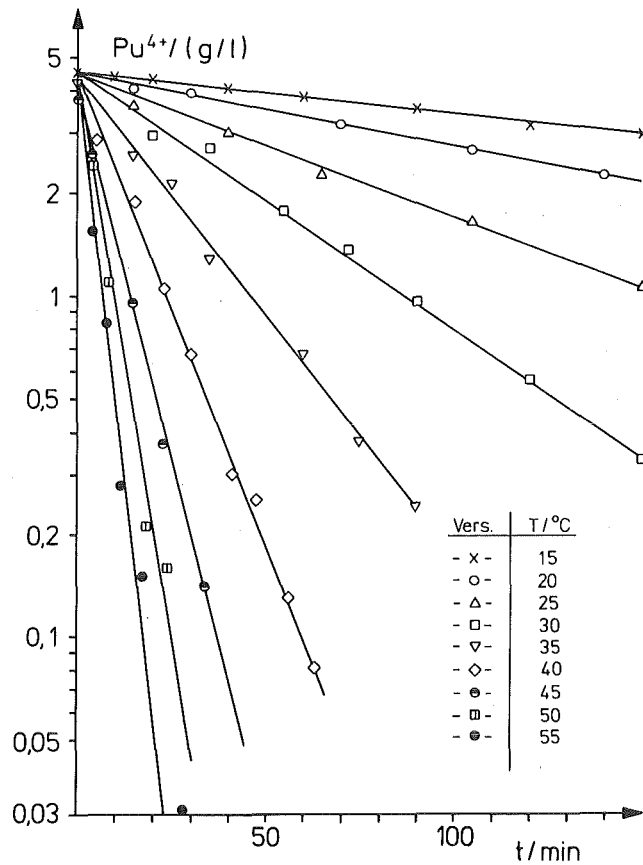


Abb.14 Temperaturabhängigkeit der nicht katalysierten Pu<sup>4+</sup>-Reduktion durch Hydrazin.

Tab.14 Halbwertszeiten der nicht katalysierten Pu<sup>4+</sup>-Reduktion durch Hydrazin

T/°C	t <sub>1/2</sub> /min	k/min <sup>-1</sup>
15	248	0,0028
20	142	0,0049
25	71	0,0098
30	40	0,017
35	22	0,032
40	11	0,064
45	6,9	0,10
50	4,6	0,152
55	3,3	0,211

Den  $\log \text{Pu}^{4+}(t)$ -Diagrammen ist in beiden Fällen eine Reaktion erster Ordnung in Bezug auf  $\text{Pu}^{4+}$  über den gesamten untersuchten Temperaturbereich zu entnehmen.

Die Halbwertszeiten und Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Versuche sind in Tab.13 und 14 zusammengefaßt.

Im Bereich der Raumtemperatur weist die katalysierte Reaktion eine um den Faktor 5 - 10 höhere Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber der nicht katalysierten Reaktion auf.

Der Zusammenhang zwischen Temperatur und Geschwindigkeitskonstanten läßt sich durch die Arrhenius-Gleichung beschreiben:

$$\log k = \log A - \frac{E_A}{2,303 \cdot R \cdot T} \quad (\text{Gl.68})$$

Abb.15 zeigt die Auftragung von  $\log k$  über  $1/T$ .

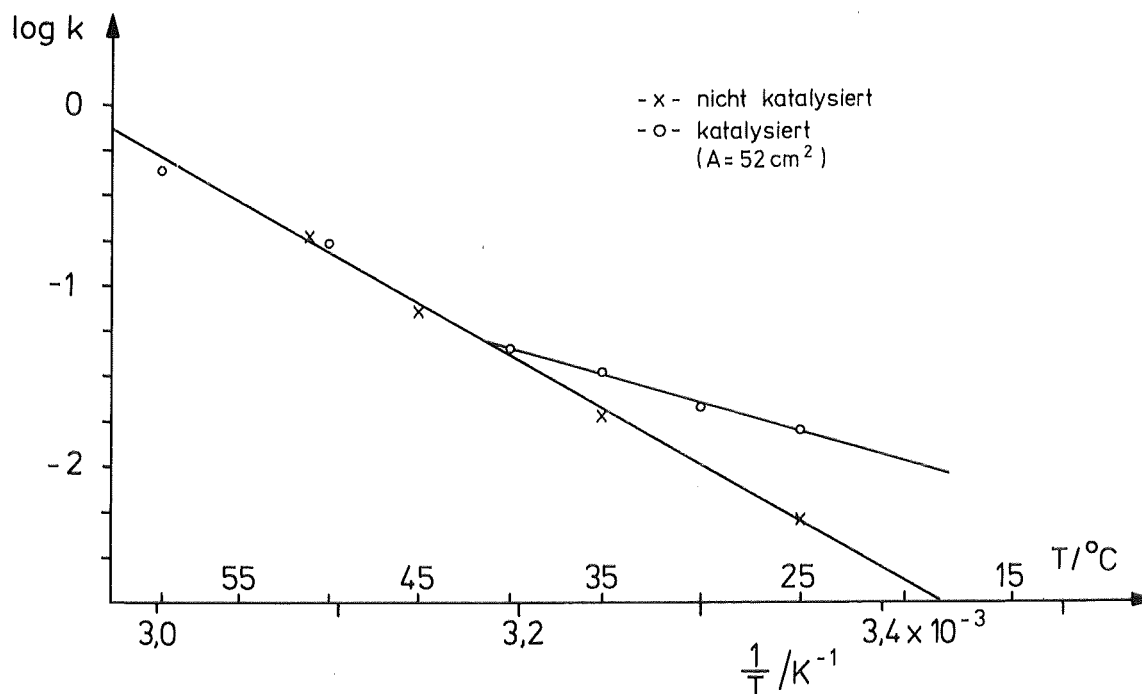


Abb.15 Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der katalysierten und der nicht katalysierten Reaktion von der reziproken, absoluten Temperatur (Arrhenius-Auftragung)

Aus der Steigung der Geraden läßt sich die Aktivierungsenergie  $E_A$  der Reaktion berechnen. Das Erscheinungsbild der  $\log k (1/T)$ -Diagramme für die katalysierte und die nicht katalysierte Reaktion ist typisch für den Fall einer heterogenen Katalyse (88). Bei höheren Temperaturen überwiegt die homogene Reaktion ( $\sim$  ab  $50^\circ\text{C}$ ), bei niedrigeren Temperaturen ( $15 - 35^\circ\text{C}$ ) die als "Oberflächen- oder Kontaktkatalyse" bezeichnete heterogene Reaktion (88).

Im Vergleich mit der heterogenen Reaktion kann der Anteil der gleichzeitig ablaufenden homogenen Reaktion im Temperaturbereich  $15 - 30^\circ\text{C}$  vernachlässigt werden. Für die Berechnung der Aktivierungsenergie der katalysierten Reaktion wurden daher die Meßpunkte in diesem Temperaturbereich zugrunde gelegt.

Aus der nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelten Steigung  $a = - 1427$  für die katalysierte, und  $a = - 4848$  für die nicht katalysierte Reaktion wurden folgende Aktivierungsenergien berechnet:

Katalysierte Reaktion:  $E_A = 27,32 \text{ kJ/grd.Mol}$

( $0,6 \text{ M HNO}_3$ ,  $0,3 \text{ M N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ ,  $5 \text{ g/l Pu}^{4+}$ ,

$\Omega = 0,52 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ ;

Standardabweichung  $r^2 = 0,988$ ).

Nicht katalysierte  $E_A = 92,82 \text{ kJ/grd.Mol}$

Reaktion: ( $0,6 \text{ M HNO}_3$ ,  $0,3 \text{ M N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ ,  $5 \text{ g/l Pu}^{4+}$ ;

Standardabweichung  $r^2 = 0,998$ ).

### 3.2.4.2. DIE AKTIVIERUNGSENERGIE DER KATALYSIERTEN UND DER NICHT KATALYSIERTEN PU(IV)-REDUKTION DURCH HYDRAZIN BEI EINEM PLUTONIUMGEHALT VON 40 G/L

Der Einfluß der Temperatur auf die Reduktion von  $\text{Pu}^{4+}$  im Falle der höheren Pu(IV)-Konzentration von 40 g/l wurde sowohl mit der katalytisch aktiven Titanelektrode von  $52 \text{ cm}^2$  untersucht, die bei den Elektroreduktionsversuchen eingesetzt worden war (Kap.3.2.1.), als auch mit dem  $25 \text{ cm}^2$  großen Titanblech mit der Platinbeschichtung von  $0,1 \text{ mg/cm}^2$  (s.Kap.3.2.3.).

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktion wurde mit der  $52 \text{ cm}^2$ -Elektrode bei konstantem Volumen von 100 ml untersucht. Im Falle der  $25 \text{ cm}^2$ -Elektrode wurde das Elektrolytvolumen von 25 - 100 ml variiert.

Zur vergleichenden Beurteilung wurde die Temperaturabhängigkeit der  $\text{Pu}^{4+}$ -Reduktion durch Hydrazin außerdem auch hier ohne Katalysatoreinfluß untersucht.

#### Versuchsbedingungen:

Versuchsaufbau: thermostatisierbare Becherglaszelle  
mit Magnetrührer ( $n = 100 - 200 \text{ min}^{-1}$ )

Katalysatorfläche: 25;  $52 \text{ cm}^2$

Elektrolyt: 0,6 M  $\text{HNO}_3$ , 0,3 M  $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ , 40 g/l  $\text{Pu}^{4+}$

Vol. = 100 ml;  $T = 25 - 60 \text{ }^\circ\text{C}$

Der zeitliche Verlauf der Reaktion gibt in allen untersuchten Fällen (katalysiert und nicht katalysiert) wiederum im gesamten Temperaturbereich eine Reaktion erster Ordnung in Bezug auf  $\text{Pu}^{4+}$  wieder (Abb.16,17).

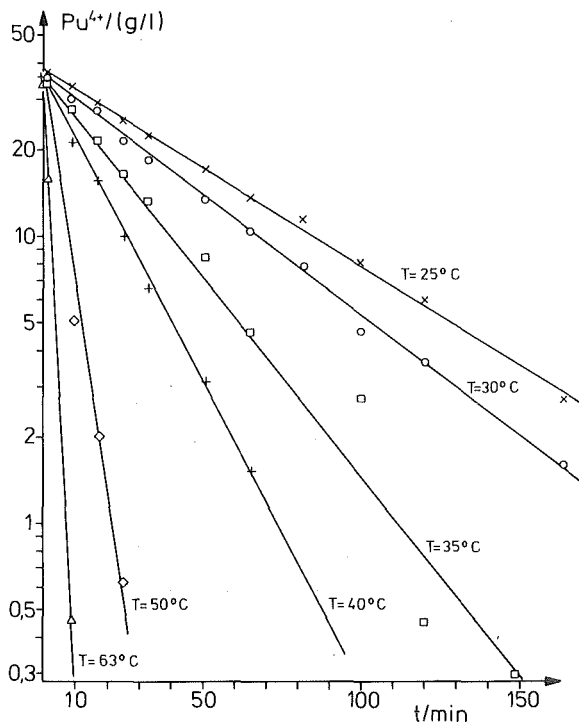


Abb.16

Zeitlicher Verlauf der  
 $\text{Pu}^{4+}$ -Reduktion durch Hydrazin:  
 Katalysierte Reaktion ( $A = 52 \text{ cm}^2$ ;  
 $\Omega = 0,52 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ ;  $T = 25-63 \text{ }^\circ\text{C}$ )

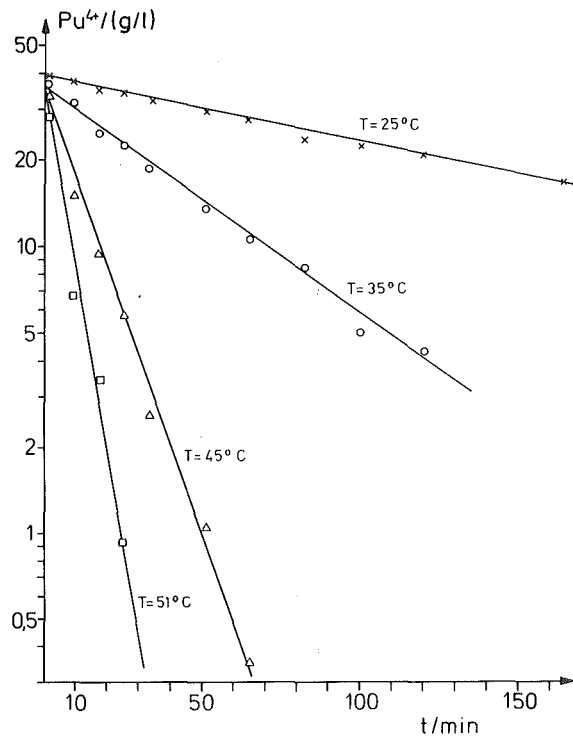


Abb.17

Zeitlicher Verlauf der  
 $\text{Pu}^{4+}$ -Reduktion durch Hydrazin:  
 nicht katalysierte Reaktion  
 ( $T = 25-63 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Aus der Steigung der Geraden wurden die Halbwertszeiten und Geschwindigkeitskonstanten berechnet (Tab.15).

Die Auftragung von  $\log k$  über  $1/T$  (Abb.18 und 19) zeigt den nach der Arrhenius-Gleichung (Gl.68) geforderten geradlinigen Verlauf.

Analog den Versuchen mit  $5 \text{ g/l Pu}^{4+}$  wird bei Raumtemperatur die Geschwindigkeit der Reaktion durch die Oberflächenkatalyse bestimmt (Abb.18). Der Temperaturbereich, in dem die homogene Reaktion überwiegt, ist abhängig von der Elektrodenflächendichte (Abb.19). Er verschiebt sich mit zunehmender Elektrodenflächendichte zu höheren Temperaturen, wie auch aus der Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  von  $\Omega$  nach Gl.67 zu erwarten ist.

Tab.15

$A/\text{cm}^2$	$\text{Vol.}/\text{cm}^3$	$\Omega/\text{cm}^{-1}$	$T/^\circ\text{C}$	$t_{1/2}/\text{min}$	$k/\text{min}^{-1}$
52	100	0,52	25	44,2	0,0157
52	100	0,52	30	32,5	0,021
52	100	0,52	35	21,2	0,0327
52	100	0,52	40	14	0,0495
52	100	0,52	50	4,1	0,172
52	100	0,52	60	1,6	0,432
52	100	0,52	63	1,5	0,46
25	100	0,25	25	83	0,0083
25	100	0,25	35	30,4	0,023
25	100	0,25	45	8,9	0,078
25	100	0,25	55	3,8	0,18
25	100	0,25	65	1,8	0,38
25	50	0,5	25	42	0,016
25	50	0,5	30	24	0,029
25	50	0,5	35	17,7	0,039
25	50	0,5	45	5,7	0,12
25	25	0,5	55	3,2	0,22
25	25	1,0	25	26,7	0,026
25	25	1,0	35	11,5	0,06
25	25	1,0	40	6,7	0,103
25	25	1,0	45	4,6	0,15
--	100	---	25	139,0	0,005
--	100	---	35	37,5	0,0185
--	100	---	45	10,1	0,069
--	100	---	51	3,9	0,18

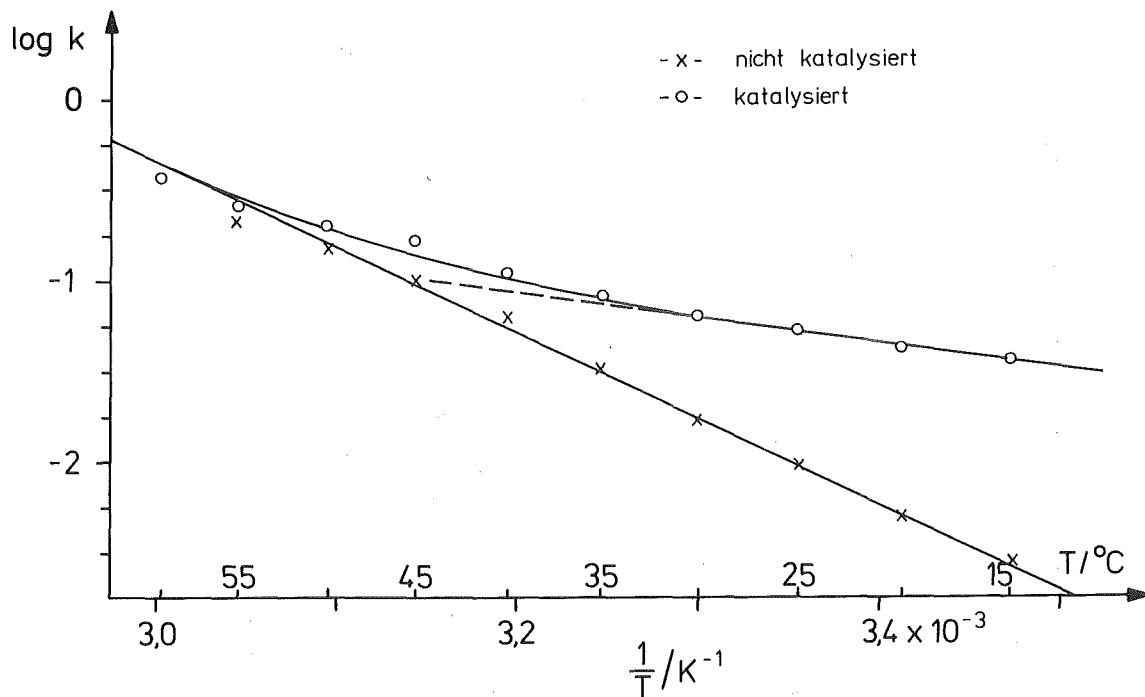


Abb.18 Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der katalysierten und der nicht katalysierten Reaktion von der reziproken, absoluten Temperatur (Arrhenius-Auftragung) (Pu = 40 g/l; Katalysatorelektrode 52 cm<sup>2</sup>)

Die nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelten Steigungen  $a$  und die daraus berechneten Aktivierungsenergien  $E_A$  der Reaktion sind in Tab.16 angegeben, ebenso die Standardabweichungen  $r^2$ .

Tab.16

Elektrode	$\Omega/\text{cm}^{-1}$	-a	$E_A/\text{kJ}\cdot\text{grad}^{-1}\cdot\text{Mol}^{-1}$	log A	$r^2$
keine	0	5714	109,40	16,85	0,996
52 cm <sup>2</sup>	0,52	4162	79,72	12,08	0,990
25 cm <sup>2</sup>	0,25	4255	81,43	12,2	0,996
25 cm <sup>2</sup>	0,5	3759	71,97	10,84	0,991
25 cm <sup>2</sup>	1,0	3650	69,88	10,65	0,996



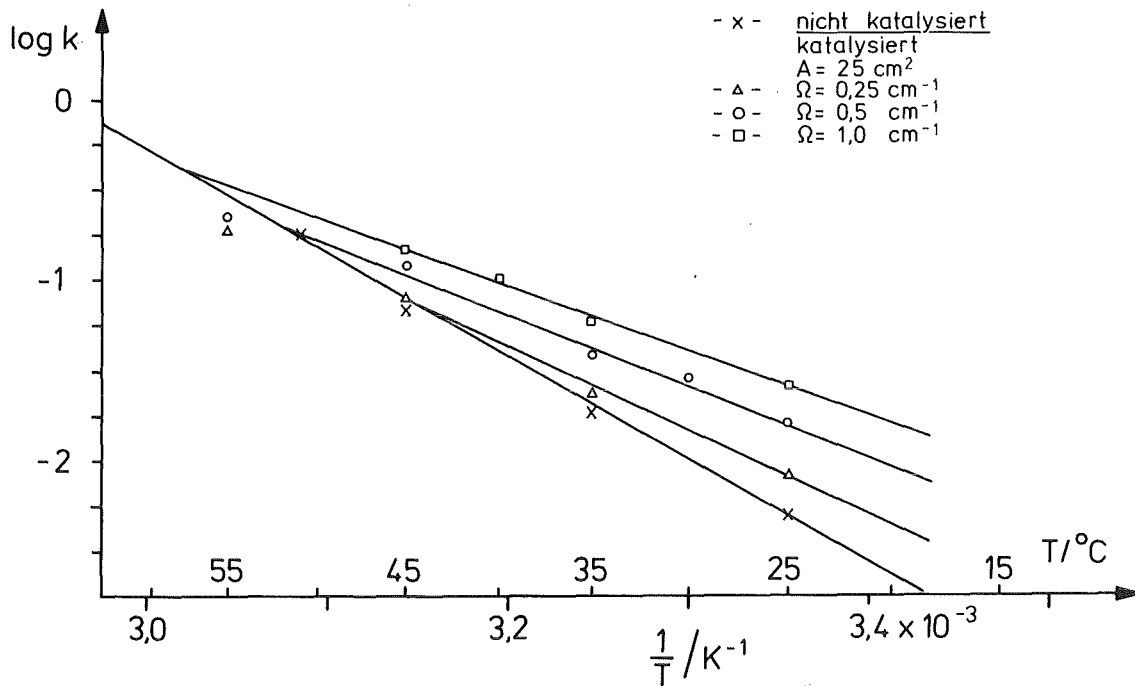


Abb.19 Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der katalysierten und der nicht katalysierten Reaktion von der reziproken, absoluten Temperatur (Arrhenius-Auftragung) ( $P_u = 40 \text{ g/l}$ ; Katalysatorelektrode  $25 \text{ cm}^2$ )

Die Aktivierungsenergie  $E_A$  der katalysierten Reaktion liegt ca  $29 - 42 \text{ kJ/grd.Mol}$  niedriger als die der nicht katalysierten Reaktion.  $E_A$  ist abhängig von der Katalysatorpackungsdichte  $\Omega$  und nimmt mit steigendem  $\Omega$  ab. Diese Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von  $\Omega$  wirkt sich auch auf die  $\Omega$ -abhängigen Werte für die Geschwindigkeitskonstante  $k$  nach Gl.67 aus (Abb.20).

Die aus Abb.20 ermittelten temperaturabhängigen Werte für  $m$  (Gl.67) sind in Tab.17 angegeben. Für  $m$  ergibt sich jeweils eine Steigerung um den Faktor 2 bei 10 Grad Temperaturzunahme.

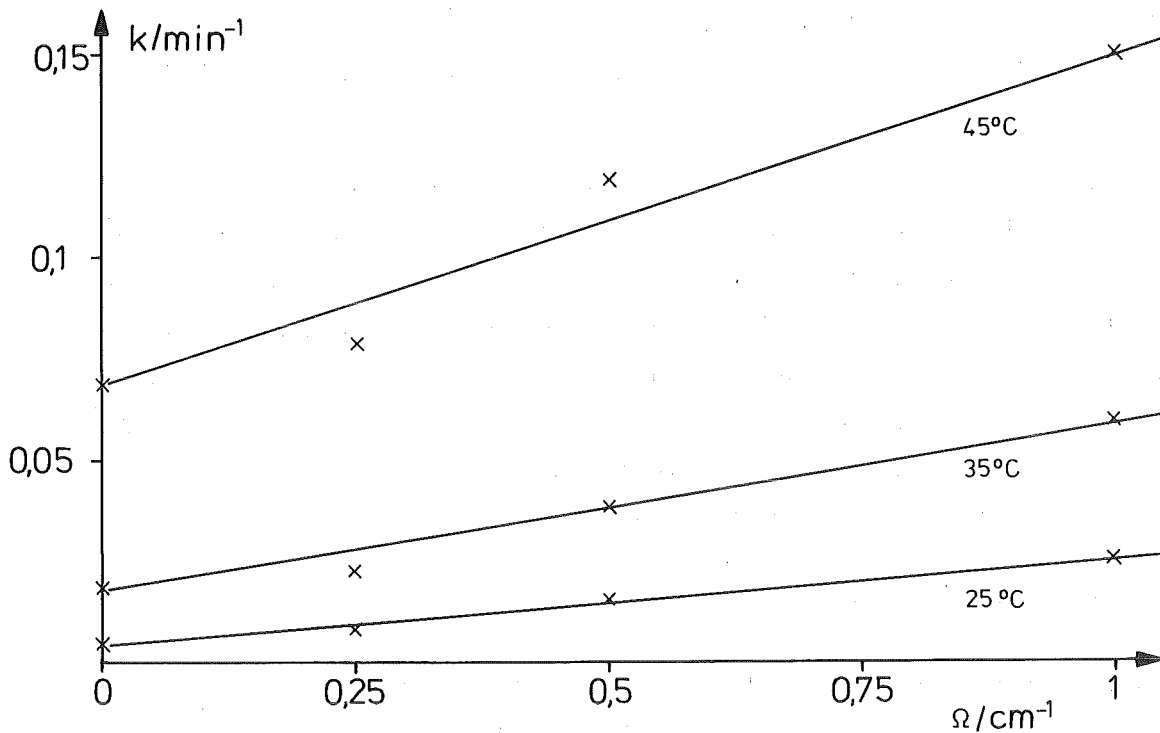


Abb.20 Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  von der Elektrodenflächendichte  $\Omega$  ( Parameter  $T$  )

Tab.17

$T/^{\circ}\text{C}$	$k_0/\text{min}^{-1}$	$m$
25	0,0046	0,0214
35	0,0185	0,0413
45	0,069	0,081

Obwohl beide katalytisch wirkenden Elektrodenflächen bei gleichem  $\Omega$  ( $0,52 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ ) und gleicher Temperatur ( $25^{\circ}\text{C}$ ) die gleiche Reaktionsgeschwindigkeit aufweisen, zeigt die platinbeschichtete  $25 \text{ cm}^2$ -Titanelektrode eine um ca.  $8 \text{ kJ}/\text{grd.Mol}$  niedrigere Aktivierungsenergie auf, also auch eine entsprechend höhere spezifische katalytische Aktivität.

### 3.2.5. DIE GESCHWINDIGKEIT DER REDUKTION VON PLUTONIUM(IV) DURCH HYDRAZIN ALS FUNKTION DER PLUTONIUMKONZENTRATION

Aufgrund der Variationsbreite des Hydrazin-Plutonium-Verhältnisses ist sowohl bei der reduktiven Rückextraktion als auch bei der Zwischenzyklenoxidation im Purex-Prozeß mit unterschiedlichen Anteilen der Reaktion nach Gl.59 und Gl.60 (S.34) zu rechnen. Zur Bestimmung der unter realen Bedingungen zu erwartenden Reduktionsraten wurde die  $\text{Pu}^{4+}$ -Reduktion durch Hydrazin bei Hydrazin:Pu-Verhältnissen von 72 : 1 bis 2 : 1 ohne katalytischen Einfluß untersucht. Die Hydrazinstartkonzentration betrug stets 0,3 M/l.

Versuchsbedingungen:

Versuchsaufbau: thermostatisierbares Becherglas  
mit Magnetrührer ( $n = 100 - 200 \text{ min}^{-1}$ )

Elektrolyt: 0,6 M  $\text{HNO}_3$ , 0,3 M  $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ , 1 - 40 g/l  $\text{Pu}^{4+}$   
Vol. = 100 ml;  $T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$

Der zeitliche Verlauf der  $\text{Pu}^{4+}$ -Konzentration ist in Abb.21 dargestellt. Zur leichteren Überschaubarkeit wurden die  $\text{Pu}^{4+}$ -Konzentrationen in Abb.21 jeweils auf 100% normiert.

Aus den Anfangsneigungen der Geraden im  $\log \text{Pu}^{4+}(t)$ -Diagramm kann bis zu einem 90%igen  $\text{Pu}^{4+}$ -Umsatz formal ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung in Bezug auf  $\text{Pu}^{4+}$  entnommen werden. Die Halbwertszeiten und formalen Geschwindigkeitskonstanten sind in Tab.18 angegeben.

Ebenfalls sind in Tab.18 die Werte für die Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  genannt, die sich unter Verwendung der Geschwindigkeitsgleichung (Gl.64) nach Koltunov (79) errechnen ( $K = 0,082 \text{ M/l}$  (84)). Während für  $k_1$  und  $k_2$  (Tab.18) nach Koltunov im Hydrazinüberschuß ( $[\text{N}_2\text{H}_5^+]_0 / [\text{Pu}^{4+}]_0 \geq 5$ ) konstante Werte zu erwarten sind, wird unter den hier eingesetzten Versuchsbedingungen keine Konstanz beobachtet.

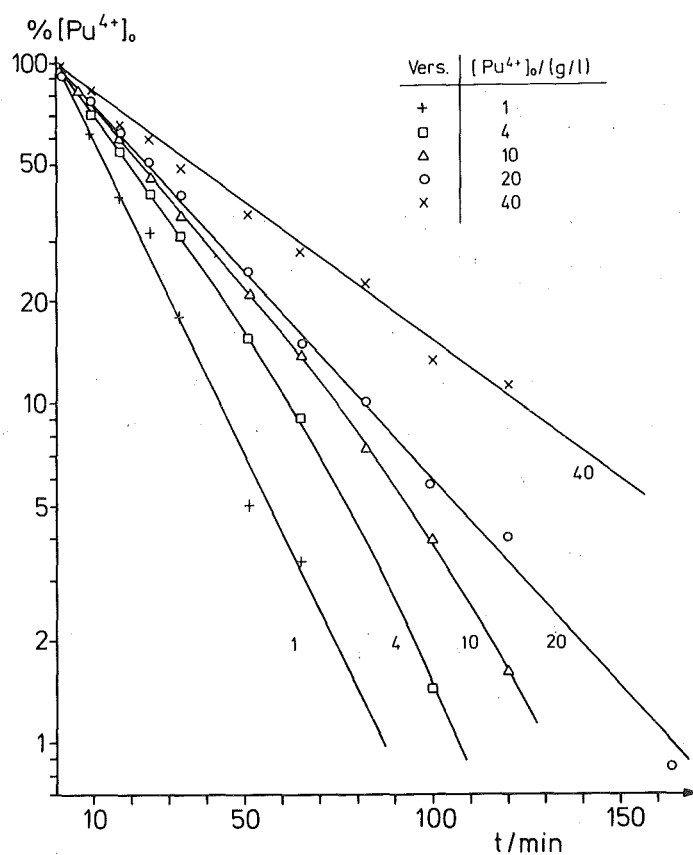


Abb.21 Zeitlicher Verlauf der  $\text{Pu}^{4+}$ -Reduktion durch Hydrazin in Abhängigkeit von der  $\text{Pu}^{4+}$ -Konzentration (1 - 40 g/l)

Tab.18

Vers.	$[\text{Pu}^{4+}]_0$	$[\text{N}_2\text{H}_5^+]_0 / [\text{Pu}^{4+}]_0$	$t_{1/2}$	$k$	$k_1$	$k_2$
Nr.	(g/l)	(M/l)/(M/l)	(min)	( $\text{min}^{-1}$ )	( $\text{min}^{-1}$ )	(1/Mol.min)
1	1	72 : 1	13	0,053	0,120	0,177
2	4	18 : 1	19	0,036	0,082	0,120
3	10	7 : 1	22	0,031	0,070	0,103
4	20	3,6 : 1	25	0,028	0,064	0,093
5	40	1,8 : 1	36	0,019	0,043	0,063

$$[\text{N}_2\text{H}_5^+]_0 = 0,3 \text{ M/l}; \quad k_1 = \frac{k \cdot (K + [\text{H}^+])}{[\text{N}_2\text{H}_5^+]}; \quad k_2 = k / [\text{N}_2\text{H}_5^+]_0$$

Unter Verwendung eines Zeitgesetzes zweiter Ordnung nach Gl.69

$$-\frac{d[\text{Pu}^{4+}]}{dt} = k_3 \cdot [\text{Pu}^{4+}] \cdot [\text{N}_2\text{H}_5^+] \quad (\text{Gl.69})$$

läßt sich der Hydrazinverbrauch während der Reaktion berücksichtigen. Für die Startbedingung ( $[\text{N}_2\text{H}_5^+]_0 / [\text{Pu}^{4+}]_0 \geq 5$ ) ist nach Koltunov (79) der Reaktionsverlauf nach Gl.59 (S.34) gültig, mit  $\Delta\text{Pu}^{4+} = \Delta\text{N}_2\text{H}_5^+ = \Delta\text{NH}_4^+$ . Aufgrund des linearen Reaktionsverlaufs in Abb.21 wurde auch für die  $\text{Pu}^{4+}$ -Ausgangskonzentration 20 und 40 g/l ein äquimolarer Hydrazinverbrauch als Näherung zugrunde gelegt.

Nach Einführung der Umsatzvariablen

$$X = [\text{Pu}^{4+}]_0 - [\text{Pu}^{4+}]_t = [\text{N}_2\text{H}_5^+]_0 - [\text{N}_2\text{H}_5^+]_t \quad (\text{Gl.70})$$

erhalten wir aus Gl.69

$$-\frac{d[\text{Pu}^{4+}]_0 - X}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_3 \cdot ([\text{Pu}^{4+}]_0 - X) \cdot ([\text{N}_2\text{H}_5^+]_0 - X) \quad (\text{Gl.71})$$

Die Auflösung dieser Gleichung nach  $k_3$ , Partialbruchzerlegung und Integration liefert (89)

$$k_3 \cdot t = \frac{1}{[\text{N}_2\text{H}_5^+]_0 - [\text{Pu}^{4+}]_0} \cdot \ln \frac{[\text{Pu}^{4+}]_0 ([\text{N}_2\text{H}_5^+]_0 - X)}{[\text{N}_2\text{H}_5^+]_0 ([\text{Pu}^{4+}]_0 - X)} \quad (\text{Gl.72})$$

Aus der Steigung der Geraden im  $\log \frac{([\text{N}_2\text{H}_5^+]_0 - X)}{([\text{Pu}^{4+}]_0 - X)} / t$  -

Diagramm (Abb.22) ist der Wert der Geschwindigkeitskonstanten  $k_3$  zu berechnen.

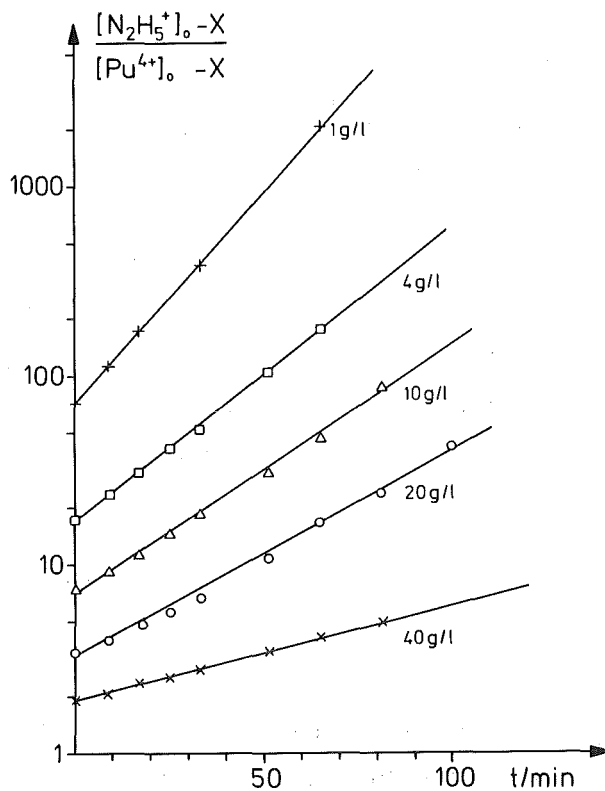
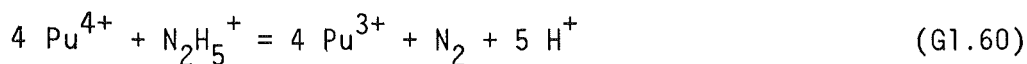


Abb.22 Zeitlicher Verlauf der  $\text{Pu}^{4+}$ -Reduktion durch Hydrazin in Abhängigkeit von der  $\text{Pu}^{4+}$ -Konzentration (1-40 g/l)-Behandlung als Reaktion zweiter Ordnung

Die in Tab.19 angegebenen Werte für  $k_3$  sind nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet. Auch hier zeigen die Werte für die Geschwindigkeitskonstanten eine Steigerung mit abnehmender  $\text{Pu}^{4+}$ -Konzentration.

Für die Reaktion nach Gl.59 ist eine von der  $\text{Pu}^{4+}$ -Ausgangskonzentration unabhängige Geschwindigkeitskonstante  $k_3$  zu erwarten. Daß dies hier nicht der Fall ist, kann so interpretiert werden, daß im untersuchten Konzentrationsbereich die  $\text{Pu}^{4+}$ -Reduktion durch Hydrazin parallel sowohl nach Gl.59 als auch nach Gl.60 abläuft und der Anteil der Reaktion nach Gl.60



Tab.19

Vers. Nr.	$[\text{N}_2\text{H}_5^+]_0$ (M/l)	$[\text{Pu}^{4+}]_0$ (g/l)	$[\text{N}_2\text{H}_5^+]_0/[\text{Pu}^{4+}]_0$ (M/l)/(M/l)	$k_3$ (1/Mol.min)	$r^2$
1	0,3	1	72 : 1	0,173	0,999
2	0,3	4	18 : 1	0,126	0,999
3	0,3	10	7 : 1	0,115	0,997
4	0,3	20	3,6 : 1	0,117	0,995
5	0,3	40	1,8 : 1	0,090	0,997

( $r^2$  = Standardabweichung)

mit fallendem  $([\text{N}_2\text{H}_5^+]_0/[\text{Pu}^{4+}]_0)$ -Startverhältnis zunimmt. Damit in Einklang würde der Befund von Koltunov stehen (79), der für  $[\text{N}_2\text{H}_5^+]_0/[\text{Pu}^{4+}]_0 = 5$  einen  $\text{Pu}^{4+}$ -Umsatz von  $\sim 1$  Mol pro Mol Hydrazin, und für  $[\text{N}_2\text{H}_5^+]_0/[\text{Pu}^{4+}]_0 = 0,4$  einen  $\text{Pu}^{4+}$ -Umsatz von  $\sim 1,8$  Molen pro Mol Hydrazin feststellt.

Die Hydrazinanalysen zu den Versuchsreihen der  $\text{Pu}^{4+}$ -Reduktion durch Hydrazin ergaben in allen Fällen Werte von  $\geq 1$  für  $\Delta\text{Pu}^{4+} / \Delta\text{N}_2\text{H}_5^+$ .

Die Genauigkeit der Hydrazinanalysen ( $\pm 10\%$ ) und der ebenfalls durchgeführten Ammoniumanalysen ( $\pm 10 - 20\%$ , s. Kap.4), lassen jedoch keinen Schluß auf den Anteil der Reaktion nach Gl.60 zu.

## 3.2.6. AMMONIUM-BILDUNG BEI DER PLUTONIUM(IV)-REDUKTION DURCH HYDRAZIN

Die Experimente zur Untersuchung der  $\text{NH}_4^+$ -Bildung bei der Reduktion von  $\text{Pu}^{4+}$  durch Hydrazin wurden nicht katalysiert, katalysiert ohne Strom und katalysiert mit Strom durchgeführt.

## Versuchsbedingungen:

Versuchsaufbau: thermostatisierbare Becherglaszelle  
mit Magnetrührer ( $n = 100 - 200 \text{ min}^{-1}$ )  
(Abb.5)

Kathode: Titanstreckblech,  $52 \text{ cm}^2$

Anode: Platinblech,  $13 \text{ cm}^2$

Diaphragma: Glasfritte (G3)

Elektrolyt:  $0,6 \text{ M HNO}_3$ ,  $0,3 \text{ M N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ ,  
5 und  $40 \text{ g/l Pu}^{4+}$

Vol. =  $100 \text{ ml}$ ;  $T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$

Elektrolyse-  
bedingungen: stromkonstant  
 $I = 0; 0,26; 1,56 \text{ Ampere}$   
 $i_{\text{Ka}} = 0; 5; 30 \text{ mA/cm}^2$

Die Ammoniumbildung wurde im Abstand von 15, 30 und 45 bzw. 60 min nach Reaktionsbeginn bestimmt. Der  $\text{Pu}^{4+}$ -Umsatz im Verlauf der Reaktion wurde ebenfalls registriert. Die aus den jeweils 3 - 4 Meßpunkten gemittelten Werte für das Verhältnis von  $\text{Pu}^{4+}$ -Umsatz zu  $\text{NH}_4^+$ -Umsatz sind in Tab.20 angegeben.



Tab.20 Werte für  $\Delta\text{Pu}^{4+}/\Delta\text{NH}_4^+$  bei der  $\text{Pu}^{4+}$ -Reduktion

$[\text{Pu}^{4+}]_0$ (g/l)	nicht katalysiert	mit Katalysatorelektrode bei $I(i) =$		
		0	0,26 (5)	1,56 (30) (A) (mA/cm <sup>2</sup> )
5	$0,8 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,2$	$1,3 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,3$
40	$1,1 \pm 0,2$	$1,4 \pm 0,2$	$3,1 \pm 0,3$	$5,4 \pm 0,2$

Sowohl für 5 g/l als auch für 40 g/l  $\text{Pu}^{4+}$ -Startkonzentration ist eine Abnahme der Ammoniumbildung relativ zum  $\text{Pu}^{4+}$ -Umsatz in der Reihenfolge: nicht katalysiert, katalysiert ohne Stromeinfluß, niedrige Stromdichte, hohe Stromdichte festzustellen.

Der Rückgang der Ammoniumbildung beim Übergang von der nicht katalysierten zur katalysierten Reaktion könnte durch eine katalytisch bedingte Zunahme der  $\text{Pu}^{4+}$ -Reduktion nach Gl.60 (S.34) begründet sein.

Die Erhöhung des elektrochemischen Anteils der  $\text{Pu}^{4+}$ -Reduktion gegenüber der  $\text{Pu}^{4+}$ -Reduktion durch Hydrazin und die damit verbundene Verringerung der  $\text{NH}_4^+$ -Bildung nach Gl.59 ist nach den Abb.6,7 und 8 bei steigender Stromdichte augenscheinlich.

Der unter Elektrolysebedingungen verbleibende Anteil der Reduktion von  $\text{Pu}^{4+}$  durch Hydrazin läßt sich jedoch weder aus den Werten für die Ammoniumbildung, noch aus den Werten für den Hydrazinumsatz ermitteln. Einerseits unterliegt Hydrazin einem kathodisch bedingten Umsatz (Kap.3.3.2.), andererseits kann  $\text{NH}_4^+$  bei der kathodischen Reduktion von Salpetersäure entstehen (s.Kap.2.3.).

Zur Abschätzung des Anteils der elektrochemischen  $\text{NH}_4^+$ -Bildung wurde mit dem oben genannten Versuchsaufbau (Abb.5) unter Variation der Elektrolytbestandteile die  $\text{NH}_4^+$ -Bildung bei  $i = 30 \text{ mA/cm}^2$  bestimmt.

Versuchsbedingungen:

- Elektrolyt:
- a) 0,6 M  $\text{HNO}_3$
  - b) 0,6 M  $\text{HNO}_3$  + 0,3 M  $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$
  - c) 0,6 M  $\text{HNO}_3$  + 5 g/l  $\text{Pu}^{4+}$
  - d) 0,6 M  $\text{HNO}_3$  + 40 g/l  $\text{Pu}^{4+}$

Vol. = 100 ml; T = 35 °C

Elektrolyse-  
bedingungen: stromkonstant; t = 6 Stunden  
I = 1,56 Ampere  
 $i_{\text{Ka}} = 30 \text{ mA/cm}^2$

Die  $\text{NH}_4^+$ -Werte wurden in Abständen von 2 Stunden ermittelt. Die mittleren Bildungsraten sind in Tab.21 angegeben.

Tab.21

Vers.	Elektrolyt	$\text{NH}_4^+$ -Bildung		Faktor
		mMol/Ah	mMol/h	
1	0,6 M $\text{HNO}_3$	≤ 0,03	≤ 0,047	1
2	0,6 M $\text{HNO}_3$ + 0,3 M $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$	0,11	0,17	4
3	0,6 M $\text{HNO}_3$ + 5 g/l $\text{Pu}^{4+}$	0,18	0,28	6
4	0,6 M $\text{HNO}_3$ + 40 g/l $\text{Pu}^{4+}$	0,46	0,72	15

Im Vergleich mit dem Grundelektrolyten 0,6 M  $\text{HNO}_3$  nimmt die  $\text{NH}_4^+$ -Bildung bei steigender Plutoniumkonzentration zu. Eine derartige Katalysierung der elektrochemischen Salpetersäurereduktion wurde von verschiedenen Autoren auch für andere Kationen festgestellt (70).

Nimmt man an, daß bei gleichzeitiger Anwesenheit von  $\text{Pu}^{4+}$  und Hydrazin die chemische Reduktion von  $\text{Pu}^{4+}$  durch Hydrazin, die elektrochemische Reduktion von  $\text{Pu}^{4+}$  und die durch  $\text{Pu}^{4+}$  katalysierte elektrochemische Salpetersäurereduktion parallel ablaufen, so lassen sich für die oben angeführten stromkonstanten Versuche mit  $i = 30 \text{ mA/cm}^2$  (Tab.20) anhand der Werte der Tab.21 ~ 23 % der  $\text{NH}_4^+$ -Bildung auf die elektrochemische Salpetersäurereduktion zurückführen.

Für die gegenüber dem Grundelektrolyten erhöhte Ammoniumbildung bei Anwesenheit von Hydrazin (Vers.2, Tab.21) kann auch hier nur eine Einflußnahme auf die elektrochemische Salpetersäurereduktion angenommen werden, da  $\text{NH}_4^+$  als Produkt einer elektrochemischen Hydrazinreduktion bislang nicht gefunden wurde (70).

### 3.2.7. URAN-EINFLUSS

Zur Untersuchung des Uraneinflusses wurden die Versuche zur kathodischen Reduktion von  $\text{Pu}^{4+}$  (Kap.3.2.1.) in Gegenwart von Uranyl nitrat wiederholt. Als Urankonzentration wurde jeweils 1/10 der Plutoniumkonzentration gewählt (Konzentrationsverhältnisse des zweiten Extraktionszyklus).

Die Reduktionsversuche wurden nicht katalysiert, katatalysiert mit  $i = 0$  und  $i = 30 \text{ mA/cm}^2$  durchgeführt. Der Reaktionsverlauf entsprach vollständig den in Abb.9 und 10 dargestellten Versuchen ohne Uran. Ein Mediatoreffekt des Urans bei der kathodischen Reduktion von  $\text{Pu}^{4+}$  kann daher unter den Bedingungen des zweiten Extraktionszyklus als vernachlässigbar angesehen werden.

### 3.2.8. VERGLEICH DER GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN UND AKTIVIERUNGSENERGIEN

Zur Beurteilung der experimentell ermittelten Werte der Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien der Pu<sup>4+</sup>-Reduktion durch Hydrazin stehen folgende Daten anderer Autoren zur Verfügung:

Autoren	$\frac{[\text{N}_2\text{H}_5^+]_0}{[\text{Pu}^{4+}]_0}$	$[\text{Pu}^{4+}]_0$ M/l	$\mu$	T °C	Katalysator	$k_1$ $\text{min}^{-1}$	$E_A$ kJ/grd.Mol
Swanson	53	0,0019	2,1	25	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,13	-
(85)	21	0,0047	2,1	25	~ 2 m <sup>2</sup> /l <sup>*</sup> )	7,13	-
Koltunov	35	0,0031	2	50	-	0,376	120,6
(79)	16	0,0031	2	50	-	0,347	
Richardson	44	0,0075	1,4	23	-	0,012	108,5 <sup>*)</sup>
(15)	33	0,01	1,4	50	-	0,488	
	4	0,085	1,5	23	-	0,012	
	44	0,0075	1,4	23	Fe(III) (Pu:Fe = 0,3)	0,034 <sup>*)</sup>	
Nemoto	100	0,005	1	22	Aktivkohle (10 Gew.%)	0,255	-
(108,109)							
Koltunov	230	0,00048	2	25	Mo(VI) (Mo:Pu = 1)	- <sup>+) )</sup>	69,8
(110)							
eigene	14	0,021	1	25	-	0,021	92,8
Messungen	14	0,021	1	50	-	0,372	
	2	0,167	1,5	25	-	0,011	109,4
	2	0,167	1,5	51	-	0,438	
	14	0,021	1	25	Pt/Titan	0,12	27,3
	2	0,167	1,5	25	(0,52/cm <sup>-1</sup> )	0,034	79,7

\*) aus den Angaben der Autoren abgeleitet

+ ) Reaktion 0. Ordnung in Bezug auf Pu(IV)

$$k_1 = \frac{k \cdot (K + [\text{H}^+])}{[\text{N}_2\text{H}_5^+]}$$

Zur vergleichenden Beurteilung wurden die von den Autoren angegebenen formalen Geschwindigkeitskonstanten  $k$  unter Berücksichtigung des Einflusses der Säure- und Hydrazinkonzentration entsprechend Gl.64 umgerechnet. Ein Korrekturfaktor zur Berücksichtigung des Einflusses der Ionenstärke (79) steht nicht zur Verfügung. Mit dieser Einschränkung sind die hier ermittelten Werte für die Geschwindigkeitskonstante der nicht katalysierten Reaktion mit den Ergebnissen von Koltunov (79) und Richardson (15) vergleichbar. Der Wert für die Aktivierungsenergie der Reaktion bei  $[\text{N}_2\text{H}_5^+]_0/[\text{Pu}^{4+}]_0 = 2$  liegt in guter Übereinstimmung mit den Werten der genannten Autoren, während für  $[\text{N}_2\text{H}_5^+]_0/[\text{Pu}^{4+}]_0 = 14$  ein um ca. 20 % niedrigerer Wert gefunden wurde.

Die Aktivierungsenergie und die Halbwertszeit (bei  $T = 25^\circ\text{C}$ ) für die katalysierte Reaktion bei 5 g/l  $\text{Pu}^{4+}$ -Anfangskonzentration liegt um den Faktor 3 niedriger als die entsprechenden Werte bei 40 g/l  $\text{Pu}^{4+}$ -Anfangskonzentration. Diese Differenz kann als weiterer Hinweis auf die im vorhergehenden Kapitel angeführten unterschiedlichen Reaktionswege gewertet werden.

Wie im Falle der heterogenen, durch Platin katalysierten Reaktion wird auch für den durch  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$  oder Aktivkohle katalysierten Reaktionsverlauf eine Reaktion 1. Ordnung in Bezug auf  $\text{Pu}^{4+}$  gefunden, während mit  $\text{Mo(VI)}$  als Katalysator die Reaktion 0. Ordnung in Bezug auf  $\text{Pu}^{4+}$  verläuft. Die für die durch gelöstes Molybdän katalysierte Reaktion angeführte Aktivierungsenergie von 69,8 kJ/grd.Mol läßt jedoch aufgrund des homogenen Charakters der Reaktion keinen direkten Vergleich mit den Werten der durch Platin katalysierten Reaktion zu.

Im Gegensatz zu der von Swanson (85) gefundenen Inhibierung des  $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators ist für die aktivierte Titankathode keine Verschlechterung der katalytischen Aktivität zu erwarten, da in den diaphragmalosen Elektrolysezellen bei stromkonstantem Betrieb mit einer ständigen Erneuerung der Platinbeschichtung gerechnet werden kann (45).

### 3.3. UNTERSUCHUNGEN ZUR ELEKTROCHEMISCHEN OXIDATION VON HYDRAZIN UND PLUTONIUM(III) ZWISCHEN DEN EXTRAKTIONSZYKLEN

#### 3.3.1. UNTERSUCHUNGEN ZUR REAKTIONSORDNUNG DES ELEKTROCHEMISCHEN HYDRAZINUMSATZES

Die Frage nach der Reaktionsordnung des elektrochemischen Hydrazinumsatzes wurde im stromkonstanten Betrieb bei anodischen Stromdichten zwischen 0,5 und 200 mA/cm<sup>2</sup> untersucht. Um einen Einfluß der Kathodenreaktion auf den Hydrazinumsatz zu vermeiden, wurden die Versuche in einer Elektrolysezelle mit getrennten Elektrolyträumen durchgeführt.

#### Versuchsbedingungen:

Versuchsaufbau:	thermostatisierbare Becherglaszelle mit Magnetrührer ( $n = 100 - 200 \text{ min}^{-1}$ ) (Abb.23)
Anode:	Platinblech, 2,5 bis 100 cm <sup>2</sup>
Kathode:	Titanstreckblech, 2,5 cm <sup>2</sup>
Diaphragma:	Doppeldiaphragma mit Zwischenelektrolyt (2 x G4-Fritte, $\emptyset = 3 \text{ cm}$ )
Bezugselektrode:	SCE mit Haber-Luggin-Kapillare
Elektrolyt:	1 M HNO <sub>3</sub> + 0,02 M N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub> bei $i = 0,5 \text{ mA/cm}^2$ bzw. 0,10 M N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub> bei $i = 5 - 200 \text{ mA/cm}^2$ Vol. = 200 ml; T = 25 °C
Elektrolysebedingungen:	stromkonstant I = 40 mA ( $i = 0,5 \text{ mA/cm}^2$ ) I = 500 mA ( $i = 5 - 200 \text{ mA/cm}^2$ )

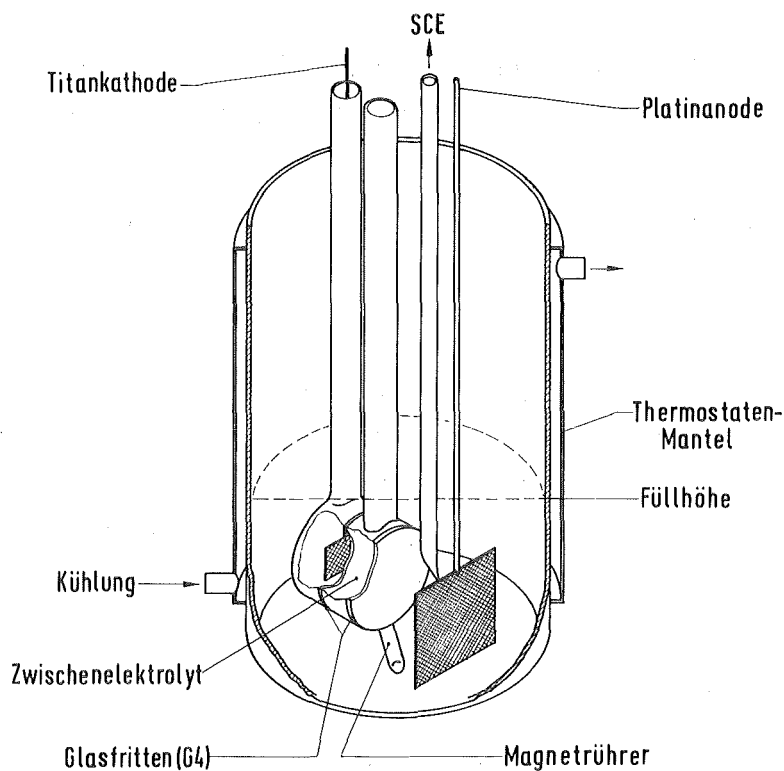


Abb.23 Versuchsaufbau zur Untersuchung des elektrochemischen Hydrazinumsatzes mit getrenntem Anolyt- und Katholytraum

Der zeitliche Verlauf der Hydrazinkonzentration ist in Abb.24 anhand des Versuchs mit der anodischen Stromdichte  $i = 200 \text{ mA/cm}^2$  exemplarisch dargestellt.

Wie die lineare und die logarithmische Auftragung der Hydrazinkonzentration über der Zeit zeigen, verläuft die Reaktion anfangs nach einem Geschwindigkeitsgesetz nullter Ordnung und geht dann in eine Reaktion erster Ordnung über. Ein gleichartiger Konzentrationsverlauf wurde auch in allen übrigen Umsatzexperimenten mit 0,5; 5; 10; 20; 50 und  $100 \text{ mA/cm}^2$  anodischer Stromdichte beobachtet.

Die graphisch ermittelte Hydrazinkonzentration, bis zu der der anodische Hydrazinumsatz 0. Ordnung bzw. ab der die Reaktion 1. Ordnung verläuft, ist in Tab.22 angegeben.

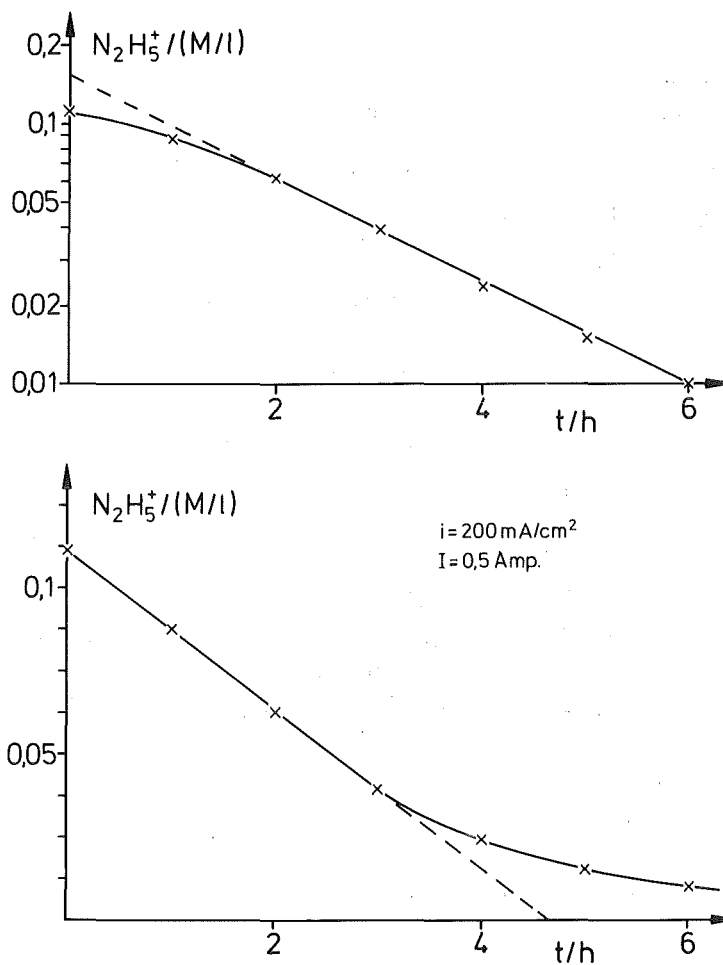


Abb.24: Anodische Hydrazinoxidation bei  $i = 200 \text{ mA/cm}^2$   
(logarithmische und lineare Auftragung)

Der aus der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit (0. Ordnung) errechnete Strombedarf liegt im Bereich von 100 - 113 Ah/Mol  $N_2H_5^+$ . Bezogen auf die theoretisch erforderliche Strommenge von 107,2 Ah/Mol entspricht dies einer Genauigkeit von  $\pm 6 \%$ .

Der Wechsel der Reaktionsordnung von null nach eins bedeutet einen Wechsel von der rein stromabhängigen Reaktionsgeschwindigkeit zur stofftransportkontrollierten bzw. diffusionskontrollierten Reaktionsgeschwindigkeit.



Tab.22 Bestimmung der Grenzkonzentration als Funktion der Stromdichte

i (mA/cm <sup>2</sup> )	Auftragung		E/t-Kurve	β	c <sub>g</sub> (M/l)
	linear 0.Ordnung bis c=(M/l)	log. 1.Ordnung ab c=(M/l)	E-Sprung bei c=(M/l)	1.Ordnung	
0,5	0,001	0,001	0,001	0,064	0,0012
5	0,005	0,005	0,018	0,085	0,0091
10	0,01	0,01	0,029	0,115	0,013
20	0,015	0,015	0,071	0,118	0,026
50	0,03	0,05	0,098	0,224	0,035
100	0,035	0,05	ab t=0 E=1800 mV	0,299	0,052
200	0,04	0,05	ab t=0 E=1800 mV	0,65	0,048

bei  $i = 0,5 \text{ mA/cm}^2$ :  $0,02 \text{ M N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ , Vol.: 100 ml

bei  $i = 5 - 200 \text{ mA/cm}^2$ :  $0,1 \text{ M N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ , Vol.: 200 ml

Im Falle der diffusionskontrollierten elektrochemischen Reaktion ist die diffundierende Stoffmenge nach dem 1. Fick'schen Gesetz

$$N = D \cdot \frac{dc}{dx} \quad (\text{Gl.73})$$

gleichzusetzen der Stromdichte  $i \text{ (A/cm}^2\text{)}$  dividiert durch z.F Coulomb pro Mol (66):

$$\frac{i}{z \cdot F} = D \cdot \frac{dc}{dx} \quad (\text{Gl.74})$$

Bei konstantem Stromfluß ergibt sich ein lineares Konzentrationsgefälle vor der Elektrode, so daß unter Einführung der Nernst'schen Diffusionsschicht  $\delta$

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c - c_E}{\delta} = \text{konst.} \quad (\text{Gl.75})$$

gilt ( $c_E$  = Konzentration auf der Elektrode).

Oberhalb einer bestimmten Grenzstromdichte  $i_g$  wird die auf die Elektrode gelangende Stoffmenge augenblicklich umgesetzt, so daß  $c_E = 0$  gesetzt werden kann, und es resultiert:

$$i_g = z \cdot F \cdot c \cdot \frac{D}{\delta} \quad (\text{Gl.76})$$

Bei der Überschreitung der Grenzstromdichte im stromkonstanten Betrieb setzt eine weitere, beim nächst höheren Potential mögliche Elektrodenreaktion ein. Im Falle der Hydrazinoxidation folgt bei Überschreiten der Grenzstromdichte die Wasseroxidation.

Der Ausdruck  $D/\delta$  ist identisch mit der Stoffübergangskonstanten  $\beta$

$$\beta = \frac{D}{\delta} \quad (\text{Gl.77})$$

und ist einerseits stoffspezifisch durch den Diffusionkoeffizienten  $D$ , andererseits systembedingt durch den Wert von  $\delta$ , der von den Strömungsverhältnissen abhängig ist.

Aus Gl.76 bzw. 63

$$i_g = z \cdot F \cdot \beta \cdot c \quad (\text{Gl.63})$$

resultiert umgekehrt bei vorgegebener Stromdichte eine 'Grenzkonzentration'  $c_g$ ,

$$c_g = \frac{i}{z \cdot F \cdot \beta} \quad (\text{Gl.78})$$

bei der der Wechsel der Reaktionsordnung stattfindet (45).

Für den Stoffumsatz bei vorgegebenem Volumen ist die Stoffübergangskonstante  $\beta$  für eine Reaktion 1. Ordnung durch Gl.79 gegeben (90):

$$\beta = \frac{V}{A_E \cdot t} \cdot \ln \frac{c_1}{c_2} \quad (Gl.79)$$

Unter Berücksichtigung der nach Gl.79 aus den Experimenten bestimmten  $\beta$ -Werte (Tab.22) resultieren aus Gl.78 die Werte für die Hydrazin-konzentrationen, bei denen der Wechsel der Reaktionsordnung stattfindet. Diese Werte stehen in annähernder Übereinstimmung mit den graphisch ermittelten Grenzkonzentrationen (Tab.22).

Die aus jeweils zwei Versuchen bestimmte Grenzkonzentration  $c_g$  steigt mit zunehmender Stromdichte zunächst parabolisch an und geht bei  $i \geq 100$  mA/cm<sup>2</sup> in einen Grenzwert von 0,05 M/l über (Abb.25).

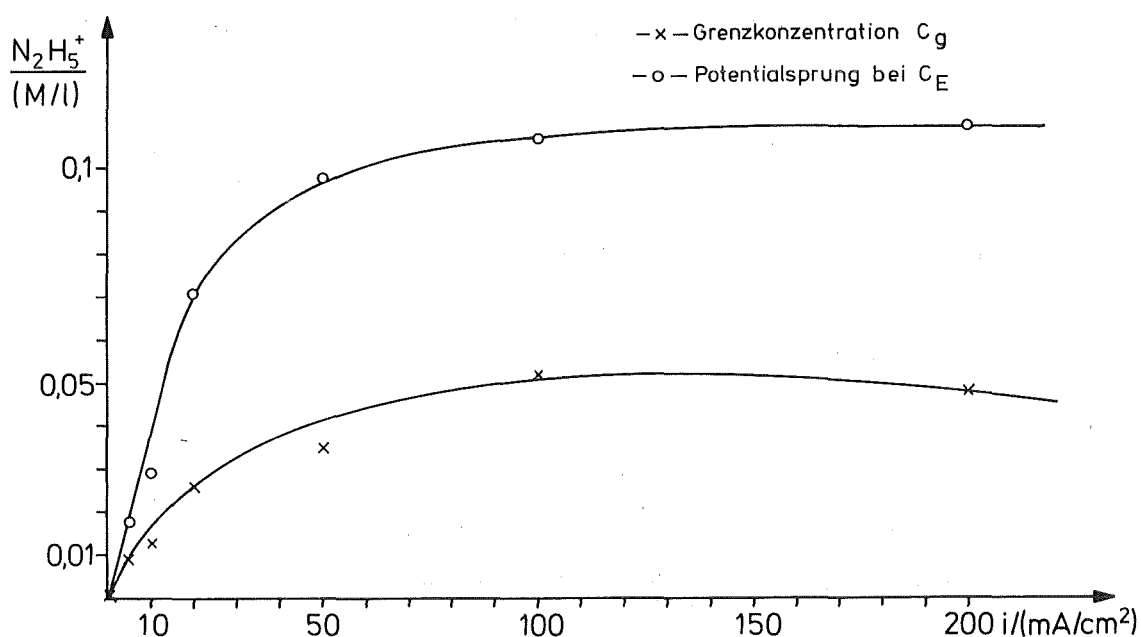


Abb.25 Hydrazingrenzkonzentration als Funktion der Stromdichte an einer festen Elektrode

Die nicht lineare Abhängigkeit der Grenzkonzentration von der anodischen Stromdichte kann auf die Erhöhung des Stofftransportes bei zunehmender Gasentwicklung an der Elektrode zurückgeführt werden.

Für gasentwickelnde Elektroden wurden von Ibl (91,92) folgende typische Daten genannt (Tab.23):

Tab.23

Gasentwicklung $v_g$ ( $\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ )	$i_g$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	$\delta$ (mm)	$\beta$ (cm/min)
1	194	0,015	0,4
13	720	0,004	1,5

(System:  $c = 0,3 \text{ M/l}$ ;  $z = 1$ ;  $D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ;  $v = 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ )

Die Erhöhung des Stofftransportes durch die zunehmende Gasentwicklung bewirkt formal eine Abnahme der Nernst'schen Diffusionschicht  $\delta$  und folglich eine Erhöhung des  $\beta$ -Wertes nach Gl.77.

Dieser Sachverhalt spiegelt sich auch in der Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei steigender Stromdichte im Bereich des Verlaufs erster Ordnung wieder. Die in Tab.22 angegebenen  $\beta$ -Werte steigen linear mit der Stromdichte (Abb.26) und lassen sich durch folgende Gleichung beschreiben:

$$\beta = 0,064 + 0,029 i \quad (\text{Gl.80})$$

bzw. umgerechnet auf die Gasentwicklungsrate  $v_g$  ( $\text{ml}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ )

$$\beta = 0,064 + 8,3 \cdot 10^{-4} v_g \quad (\text{Gl.81})$$

Die Hydrazinoxidation findet an Platin als Anodenmaterial bei einem Potential von  $\sim + 800 \text{ mV}$  (SHE) statt. Solange bei stromkonstantem Umsatz die Hydrazingrenzkonzentration nach Gl.78 nicht unterschritten wird, bleibt das Potential der Anode annähernd konstant. Da keine weiteren elektrochemischen Nebenreaktionen möglich sind, verläuft die Reaktion formal nach einem Gesetz 0. Ordnung. Die Geschwindigkeit des Hydrazinumsatzes ist dabei nur von der Stromstärke abhängig. Im Verlauf des Hydrazinumsatzes wird die Hydrazingrenzkonzentration unterschritten. Aufgrund des stromkonstanten Umsatzes wird deshalb bei einem Potential

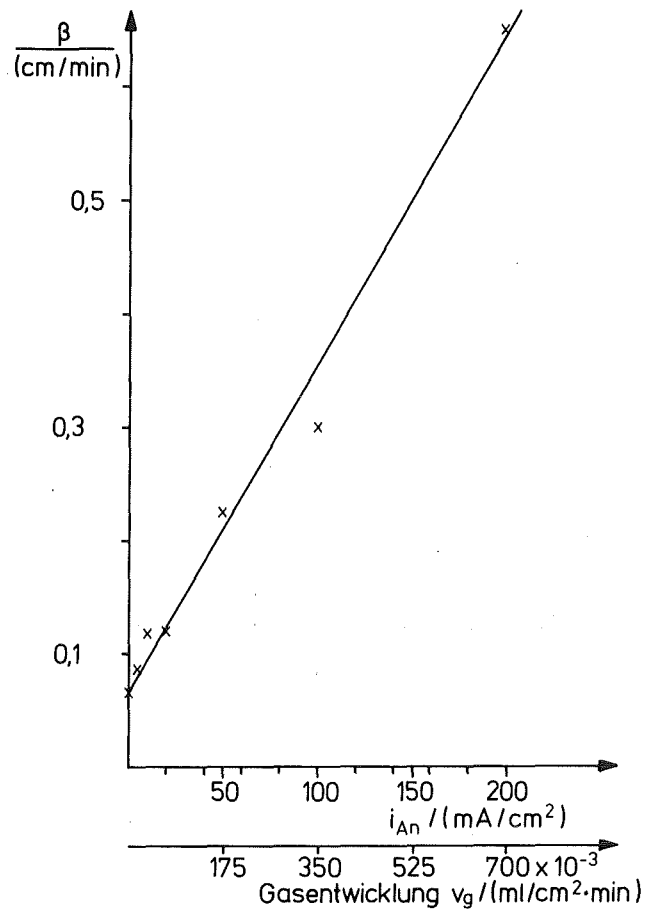


Abb.26 Stoffübergangskonstante  $\beta$  als Funktion der Stromdichte

von  $\sim + 1800$  mV (SCE) in dem untersuchten System zusätzlich die Wasseroxidation erzwungen, die als Reaktion mit dem nächst niedrigem Energiebedarf durchgeführt werden kann. Da die anodische Hydrazinzerstörung mit dem Einsetzen der parallel ablaufenden Wasseroxidation nicht mehr mit 100 %iger Stromausbeute erfolgen kann, sollte mit einsetzender Wasseroxidation auch der Wechsel in der Reaktionsordnung stattfinden.

Der Potentialverlauf der Anode wurde während der Umsatzexperimente gemessen. Aus den  $E(t)$ -Kurven und den  $c(t)$ -Kurven wurde die Hydrazinkonzentration  $c_E$  ermittelt, bei der das Haltepotential der Hydrazinoxidation überschritten wurde und das Anodenpotential  $E$  zum Sauerstoffabscheidepotential anstieg (Tab.22).

Diese Konzentration liegt ca. 2 - 3 mal höher als die Grenzkonzentration  $c_g$ , bei der der Wechsel der Reaktionsordnung stattfindet (Abb.25).

Eine Erhöhung des Stofftransports bei einsetzender Sauerstoffentwicklung kann nicht angenommen werden, da beide Reaktionen an der Anode einen Strombedarf von ca. 4,5 Ah/l Gas erfordern.

Aufgrund der Differenz zwischen  $c_E$  und  $c_g$  kann geschlossen werden, daß der anodisch gebildete Sauerstoff zur Hydrazinoxidation auf chemischem Wege beiträgt,



so daß scheinbar eine Reaktion 0. Ordnung aufrecht erhalten wird. Die Reaktion nach Gl.82 ist in neutralen Medien bekannt, wo Hydrazin als Sauerstoff-Fänger verwendet wird, z.B. als Korrosionsschutzmittel in Kesselspeisewässern (93).

Im alkalischen Elektrolyten wurde die direkte Oxidation von Hydrazin durch  $\text{O}_2$  in Brennstoffzellen bei direkter Bepflung der Anode mit Sauerstoff nachgewiesen (94).

Die nach Gl.78 berechneten Grenzkonzentrationen  $c_g$  sind daher offensichtlich primär durch die Kinetik der Reaktion zwischen Hydrazin und Sauerstoff und die Verweilzeit des Sauerstoffs im Elektrolyten bestimmt und erst sekundär durch das elektrochemische System.

In der Literatur (95) wird für die Abhängigkeit des  $\beta$ -Wertes von der Gasentwicklung allgemein eine Wurzelfunktion angegeben:

$$\beta = c \cdot v_g^{0,5} \quad (\text{Gl.83})$$

(c = allgemeine Konstante)

Auch unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Form der Abhängigkeit zwischen  $\beta$  und  $v_g$  vom experimentellen Aufbau und der einsetzenden Konvektion beeinflusst ist, kann der hier gefundene lineare Zusammenhang zwischen  $\beta$  und  $v_g$  (Gl.81) als weiterer Hinweis auf den Einfluß der chemischen Oxidation von Hydrazin durch  $\text{O}_2$  gewertet werden.

### 3.3.2. KATHODISCH BEDINGTER HYDRAZINUMSATZ

Zur Bestimmung des kathodisch bedingten Anteils am Hydrazinumsatz in einer diaphragmalosen Elektrolysezelle wurde die Anode vom Kathodenraum durch ein Doppeldiaphragma (2 x G 4-Fritte) getrennt, um einen Elektrolytaustausch zu verhindern (Aufbau s. Abb.23, Anode und Kathode vertauscht). Es wurde der Hydrazinumsatz als Funktion der kathodischen Stromdichte im Bereich  $10 - 100 \text{ mA/cm}^2$  untersucht.

#### Versuchsbedingungen:

Versuchsaufbau:	thermostatisierbare Becherglaszelle mit Magnetrührer ( $n = 100 - 200 \text{ min}^{-1}$ ) (Abb.23)
Kathode:	Titanstreckblech, $5 - 40 \text{ cm}^2$
Anode:	Platinblech, $10 \text{ cm}^2$
Diaphragma:	Doppeldiaphragma mit Zwischenelektrolyt (2 x G4-Fritte, $\varnothing = 3 \text{ cm}$ )
Bezugselektrode:	SCE mit Haber-Luggin-Kapillare
Elektrolyt:	1 M $\text{HNO}_3$ , 0,1 M $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ bzw. 2 M $\text{HNO}_3$ , 0,1 M $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$  Vol. = 200 ml; $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$
Elektrolyse- bedingungen:	stromkonstant $I = 0,5$ und $1,0$ Ampere $i = 10 - 100 \text{ mA/cm}^2$

Der zeitliche Verlauf der Hydrazinkonzentration ist in Abb.27 dargestellt.

Die einzelnen Versuchsbedingungen und -ergebnisse sind in Tab.24 zusammengefaßt.

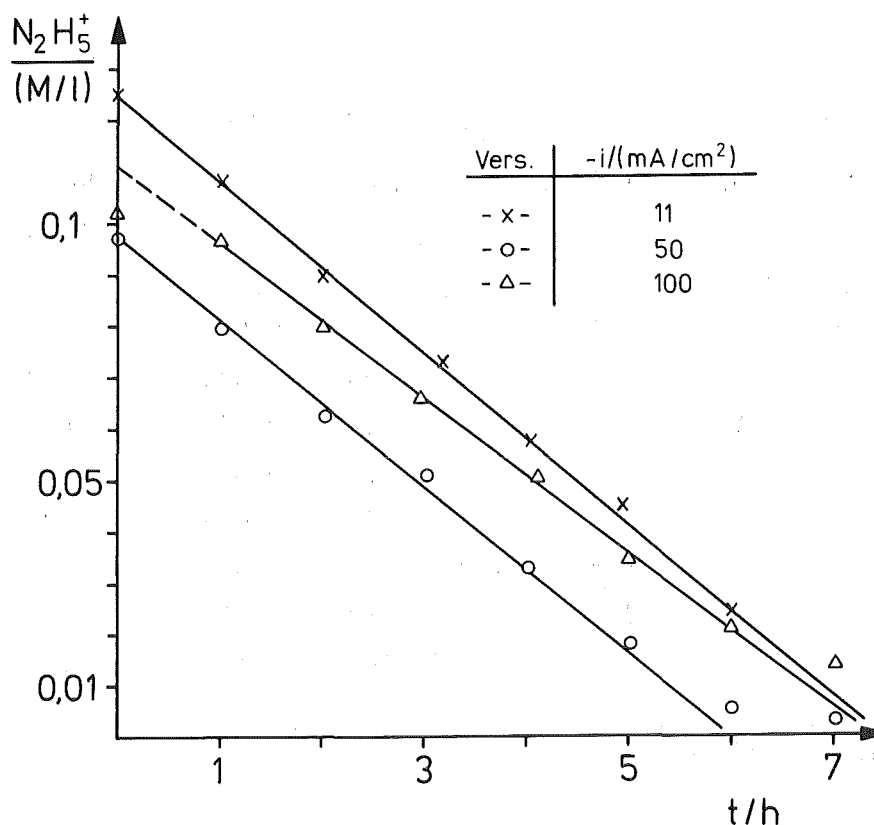


Abb.27 Zeitlicher Verlauf der Hydrazinkonzentration in Abhängigkeit von der kathodischen Stromdichte

Der Hydrazinumsatz verläuft bis zu einer Konzentration von  $\sim 0,01 \text{ M/l}$  nach einer Reaktion nullter Ordnung und verlangsamt sich danach. Bei der Stromdichte von  $i = 100 \text{ mA/cm}^2$  wurde eine Induktionsperiode von  $0,5 \text{ h}$  festgestellt.

Aus der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit berechnet sich für den kathodisch bedingten Umsatz von Hydrazin unter den gewählten Versuchsbedingungen ein Strombedarf zwischen  $148$  und  $167 \text{ Ah/Mol N}_2\text{H}_5^+$ . Der Strombedarf zeigt eine  $10\%$ ige Zunahme bei einer Steigerung der kathodischen Stromdichte um den Faktor  $10$  (Abb.28).

Der für eine kathodische Stromdichte von  $100 \text{ mA/cm}^2$  gefundene mittlere Strombedarf von  $165 \text{ Ah/Mol N}_2\text{H}_5^+$  würde bei einem Zellaufbau ohne Diaphragma und  $100\%$ iger anodischer Stromausbeute einem Gesamtstrombedarf von  $65 \text{ Ah/Mol}$  entsprechen. D.h., daß der kathodisch bedingte Anteil am Hydrazinumsatz in einer diaphragmalosen Elektrolysezelle ca.  $\geq 40\%$  betragen kann.



Tab.24

Vers. Nr.	HNO <sub>3</sub> (M/l)	i (mA/cm <sup>2</sup> )	I (A)	E <sub>Start</sub> V(SCE)	Ah/Mol N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	Produkt nach t = 6 h	
						N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> (M/l)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (M/l)
1	1,0	10	0,4	- 0,7	148	0,016	-
2	1,0	11	0,5	- 0,7	150	0,025	0,032
3	1,0	50	0,5	- 0,7	154	0,0045	0,029
4	1,0	50	0,5	- 0,7	154	0,006	-
5	1,0	92	0,5	- 1,0	162	0,015	0,03
6	1,0	100	0,5	- 1,0	167	0,022	-
7	2,0	95	1,0	- 0,7	158	6 · 10 <sup>-5</sup>	0,11
8	2,0	95	1,0	- 0,7	167	8 · 10 <sup>-5</sup>	0,12

[N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>3</sub>]<sub>0</sub> = 0,1 M

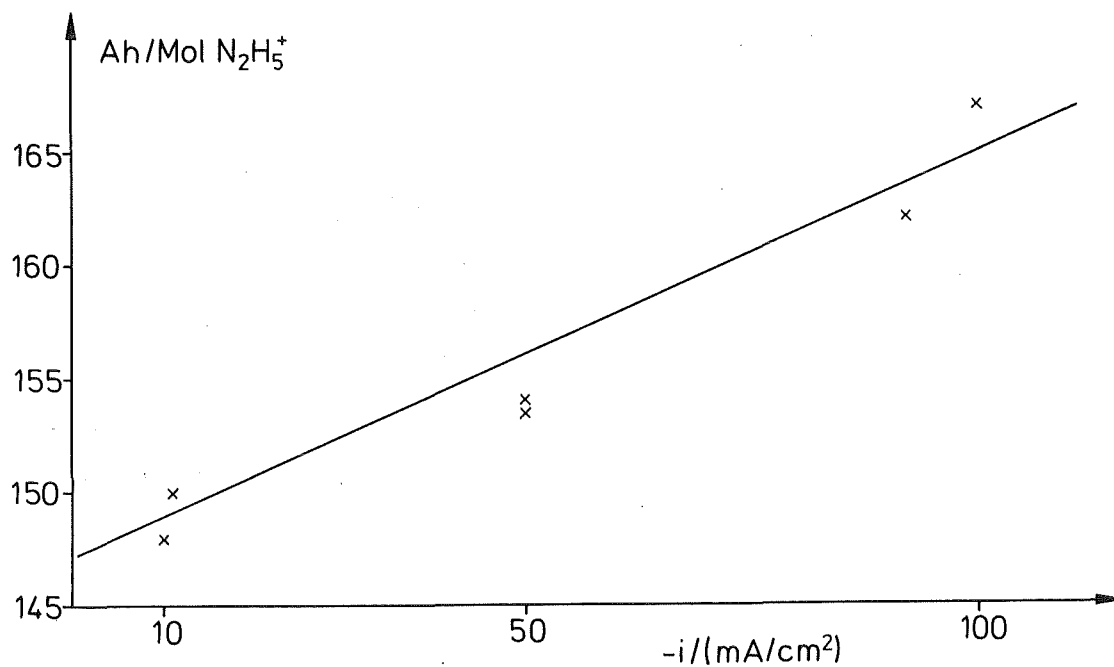
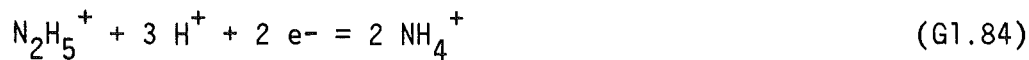
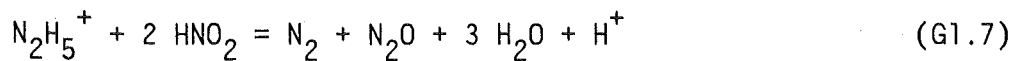


Abb.28 Hydrazinumsatz als Funktion der kathodischen Stromdichte

Der kathodisch bedingte Umsatz von Hydrazin kann sowohl direkt an der Kathode durch eine Reduktion nach Gl.84 (6)



erfolgen als auch indirekt nach Gl.7



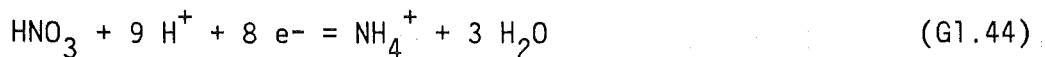
durch Reaktion mit salpetriger Säure, die durch kathodische Reduktion von Salpetersäure entsteht.

Das Arbeitspotential der Kathode (s. Tab.24) lag in allen Fällen negativer als das thermodynamisch berechnete Potential der Hydrazinreduktion zu Ammoniak, entsprechend der Nernst'schen Gleichung

$$E = E^0 + \frac{RT}{z F} \cdot \ln \frac{[\text{N}_2\text{H}_5^+] \cdot [\text{H}^+]^3}{[\text{NH}_4^+]^2} \quad (\text{Gl.85})$$

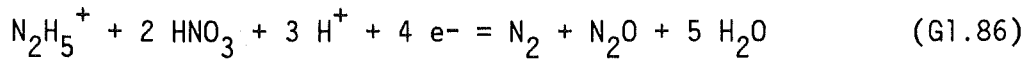
( $E^0 = + 1,515 \text{ V (SCE)}$ ), so daß grundsätzlich die Reaktion nach Gl.84 ablaufen könnte. In allen Untersuchungen zur elektrochemischen Reduktion von Hydrazin (70,94) wurde diese Reaktion jedoch nie beobachtet, sondern als Kathodenreaktion wurde stets die Wasserstoffentwicklung festgestellt. Daher erscheint es auch hier gerechtfertigt, eine Reaktion nach Gl.84 als unwahrscheinlich auszuschließen (94).

Die trotzdem gefundene  $\text{NH}_4^+$ -Bildungsrate von 0,0018 Mol/Ah bei 1 M  $\text{HNO}_3$  bzw. von 0,0038 Mol/Ah bei 2 M  $\text{HNO}_3$  kann folglich nur auf die kathodische Reduktion von Salpetersäure nach Gl.44 zurückgeführt werden:



Die Eignung von Titan als Kathodenmaterial zur Reduktion von Salpetersäure unter Bildung von  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_4^+$  neben  $\text{H}_2$  wurde von Kreysa (73) beschrieben. Der kathodisch bedingte Abbau von Hydrazin durch eine (chemische) Reaktion mit einem Produkt oder Zwischenprodukt der kathodischen Salpetersäurereduktion ist daher naheliegend.

Formuliert man den Hydrazinabbau über die Reaktion mit salpetriger Säure (Gl.7) so resultiert folgende Bruttogleichung:



Die Summe der Faraday'schen Ströme für den Hydrazinumsatz nach Gl.86 und für die  $\text{NH}_4^+$ -Bildung nach Gl.44 stimmt mit der eingesetzten Strommenge innerhalb von  $\pm 10\%$  überein (Tab.24).

Die Deutung des kathodisch bedingten Hydrazinumsatzes nach Gl.86 beinhaltet einen scheinbaren Widerspruch, da einerseits Hydrazin als schneller  $\text{HNO}_2$ -Fänger bekannt ist (Gl.7,(96)), andererseits die kathodische Reduktion von Salpetersäure aber nur über den auto-katalytisch über die  $\text{HNO}_2$  ablaufenden Reduktionsmechanismus erklärt werden kann (s. Kap.2.3.), (66,70-74).

Dieser Widerspruch löst sich auf, wenn man berücksichtigt, daß die  $\text{HNO}_2$ - $\text{N}_2\text{H}_5^+$ -Reaktion eine homogene, die kathodische Salpetersäure-reduktion dagegen eine heterogene Reaktion ist, so daß die beiden Reaktionen an verschiedenen Orten ablaufen können. Dies setzt voraus, daß nur der Anteil der  $\text{HNO}_2$  durch Diffusion aus der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt abtransportiert wird, der nicht zur Aufrechterhaltung des autokatalytischen Mechanismus der Salpetersäurereduktion benötigt wird.

### 3.3.3. UNTERSUCHUNGEN ZUR KATALYTISCHEN ZERSETZUNG VON HYDRAZINNITRAT

Die in Brennstoffzellen beobachtete Zersetzung des Hydrazins in alkalischem Milieu nach Gl.87 (s. Kap.2.4.) (77) gibt Anlaß zu der Frage, ob Hydrazin auch im salpetersauren Purexmilieu parallel zur Reaktion mit  $\text{Pu}^{4+}$  einer Zersetzung nach Gl.65 unterliegt:



Da die Hydrazinzerersetzung sowohl thermisch als auch katalytisch bedingt sein kann, wurde das Verhalten von Hydrazinnitrat in salpetersaurer Lösung im Temperaturbereich 25 - 80 °C mit und ohne Einfluß verschiedener Elektrodenmaterialien untersucht.

Als Elektrodenmaterial wurde blankes Platin, Titan und platinisiertes Titanstreckblech verwendet. Die Platinierung des letztgenannten Bleches erfolgte durch anodischen Korrosionsabtrag von einer Platindraht-elektrode bei einer Stromdichte von 1 A/cm<sup>2</sup>. Dabei wurde das Titanstreckblech in einer diaphragmalosen Elektrolysezelle für die Dauer von 12 Stunden in 3 M HNO<sub>3</sub> als Kathode geschaltet. Durch die hierbei erzielte Beschichtung von 8.10<sup>-6</sup> g Platin/cm<sup>2</sup> ist eine Veränderung der Titanoberfläche entsprechend der in Kap.3.2.2. genannten Elektrodenaktivierung zu erwarten.

#### Versuchsbedingungen:

Versuchsaufbau: thermostatisierbare Becherglaszelle  
mit Magnetprüher (n = 100 - 200 min<sup>-1</sup>)

Katalysatorfläche: 30 cm<sup>2</sup>

Elektrolyt: 0,6 M HNO<sub>3</sub>, 0,1 M N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>3</sub>

Vol. = 100 ml

T = 25, 60 und 80 °C

Die Hydrazinkonzentration wurde stündlich bestimmt. Unter den gewählten Versuchsbedingungen konnte in keinem der in Tab.25 genannten Fälle ein Hydrazinumsatz ≥ 1 % innerhalb des Versuchszeitraums von t = 6 h festgestellt werden.

Das heißt, daß ein Hydrazinumsatz allein aufgrund von Temperatur- und Elektrodeneinfluß in den Elektrolysezellen des Purex-Prozesses innerhalb der in Betracht kommenden Verweilzeiten nicht angenommen werden muß.

Tab.25

Elektrode	T/ °C	Umsatz
ohne	25, 60, 80	
Platinblech	25, 60, 80	in allen Fällen
Titanstreckblech	25, 60, 80	≤ 1 %
"platinisiertes"		nach t = 6 h
Titanstreckblech	25, 60, 80	

### 3.3.4. UNTERSUCHUNG DER SÄUREABHÄNGIGKEIT DER ELEKTROLYTISCHEN HYDRAZINZERSETZUNG BEI UNGETEILTER ELEKTROLYSEZELLE

Der Einfluß der Salpetersäurekonzentration auf die elektrolytische Hydrazinzerstörung wurde im Konzentrationsbereich 0,3 - 8 M  $\text{HNO}_3$  untersucht. Den Versuchsbedingungen wurden die wesentlichen Konstruktionsmerkmale einer technischen Elektrolysezelle zur Zwischenzyklenoxidation zugrunde gelegt (Elektrodenflächenverhältnis, Stromdichte, kein Diaphragma).

#### Versuchsbedingungen:

Versuchsaufbau:	thermostatisierbare Becherglaszelle mit Magnetrührer ( $n = 100 - 200 \text{ min}^{-1}$ ) (Abb.29)
Anode:	platinisiertes Tantalstreckblech, $20 \text{ cm}^2$
Kathode:	Titanblech, $10 \text{ cm}^2$
Diaphragma:	ohne
Elektrolyt:	0,3 - 8 M $\text{HNO}_3$ , 0,1 - 0,3 M $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ Vol.: 200 ml; T = 28 °C
Elektrolyse- bedingungen:	stromkonstant I = 1 Ampere; $i_{\text{An}} = 50 \text{ mA/cm}^2$

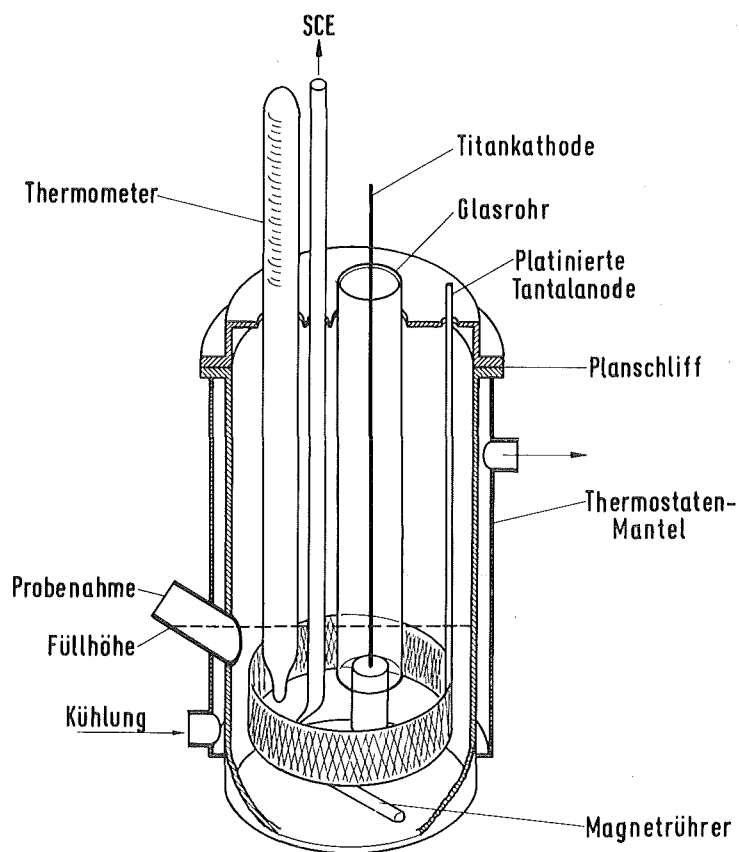


Abb.29 Versuchsaufbau zur elektrolytischen Zwischenzyklenoxidation

Der Verlauf der Hydrazinkonzentration wurde als Funktion der Zeit bestimmt (Abb.30).

Aus der Anfangsneigung der Hydrazinkonzentration über der Zeit wurde der Strombedarf/Molumsatz berechnet und in Abb.31 als Funktion der Säurekonzentration angegeben.

Im Bereich 0,5 - 6,5 M  $\text{HNO}_3$  liegt der Strombedarf unterhalb des theoretischen Faradaywertes von 107,2 Ah/Mol (bezogen auf den anodischen Umsatz) bei 90 - 100 Ah/Mol Hydrazin.

Der Grund dafür kann in der parallel verlaufenden, zusätzlichen Reaktion des Hydrazins mit  $\text{HNO}_2$  gesehen werden, das bei der kathodischen Reduktion von  $\text{HNO}_3$  entsteht (s.Kap.2.3. und 3.3.2., (28)).

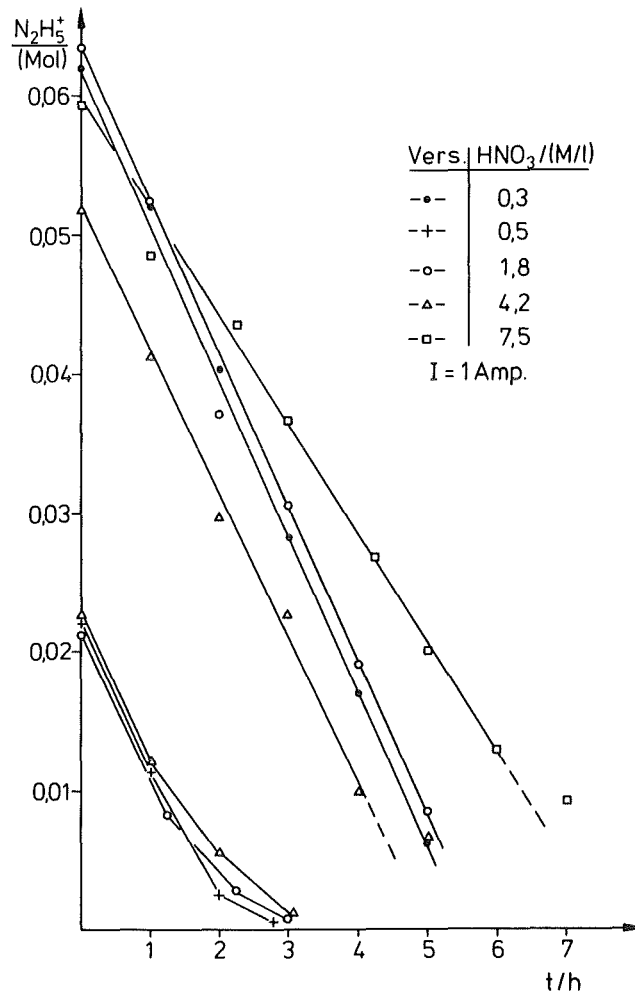
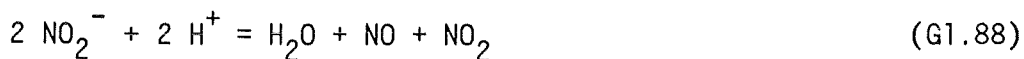


Abb.30 Elektrolytischer Hydrazinumsatz als Funktion der Zeit  
Versuchsparameter: Salpetersäure

Nach Gray (97) verläuft die Disproportionierungsreaktion von  $\text{HNO}_2$  oberhalb einer Salpetersäurekonzentration von 3 M schneller als die  $\text{N}_2\text{H}_5^+/\text{HNO}_2$ -Reaktion,



so daß die Zunahme des Strombedarfes für die Hydrazinzerersetzung mit steigender Säurekonzentration damit begründet werden kann.

Im Bereich 6,5 - 8 M  $\text{HNO}_3$  überschreitet der Strombedarf den Wert von 107,2 Ah/Mol. Es ist anzunehmen, daß bei diesen Säurekonzentrationen aufgrund der zunehmenden Protonierung von  $\text{N}_2\text{H}_5^+$  zu  $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$  die

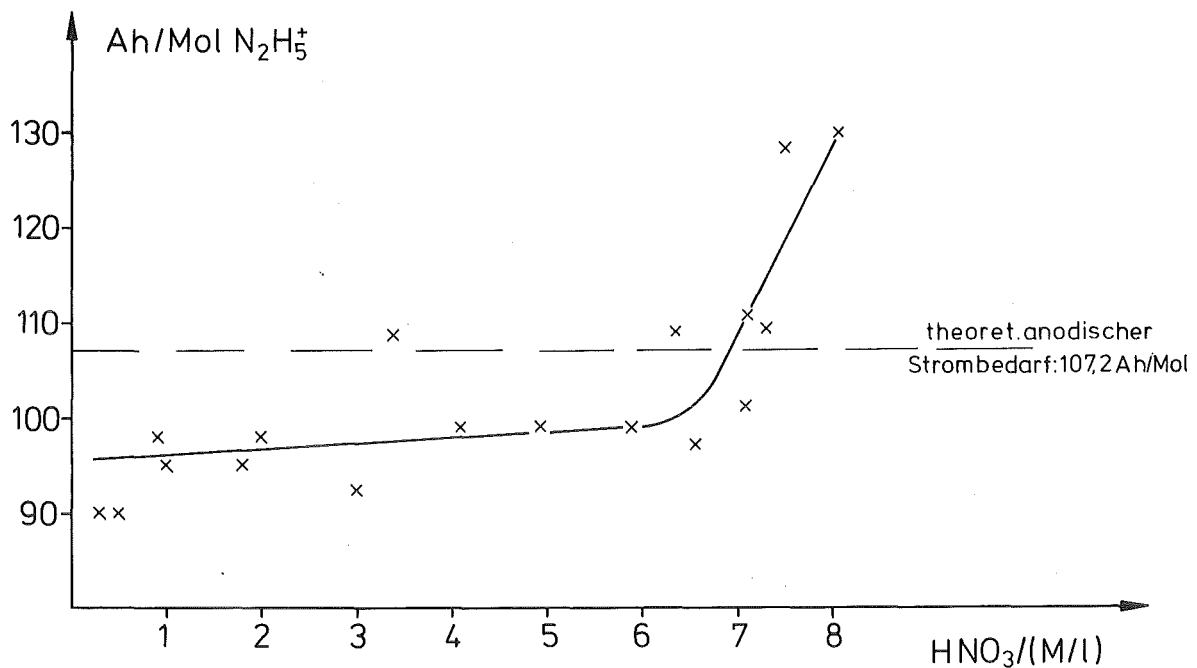


Abb.31 Elektrochemischer Hydrazinumsatz in Abhängigkeit von der Salpetersäurekonzentration  
Hydrazinausgangskonzentration: 0,3 M/l

Konzentration der elektroaktiven (reaktiven) Spezies  $N_2H_4$  (98) so niedrig wird, daß bei  $i = 50 \text{ mA/cm}^2$  anodisch die Grenzstromdichte überschritten ist.

Bei den Umsatzversuchen mit einer Hydrazinausgangskonzentration von 0,1 M/l wurde der Hydrazinverlauf bis zu einer Konzentration von  $10^{-4}$  M/l verfolgt (Abb.32).

Wie im Falle der rein anodischen Oxidation (Kap.3.3.1.), zeigt sich auch hier ein Wechsel der Reaktionsordnung im Verlauf des Umsatzes (Abb.30,32).

Unter Verwendung von Gl.80 resultiert im untersuchten Säurebereich von 0,5 - 4 M  $HNO_3$  ein mittlerer  $\beta$ -Wert von 0,38 cm/min. Eine Grenzstromdichte bzw. eine Grenzkonzentration nach Gl.79 läßt sich jedoch hier aufgrund des Beitrages von Anoden- und Kathodenreaktion zum Hydrazinumsatz nicht angeben.



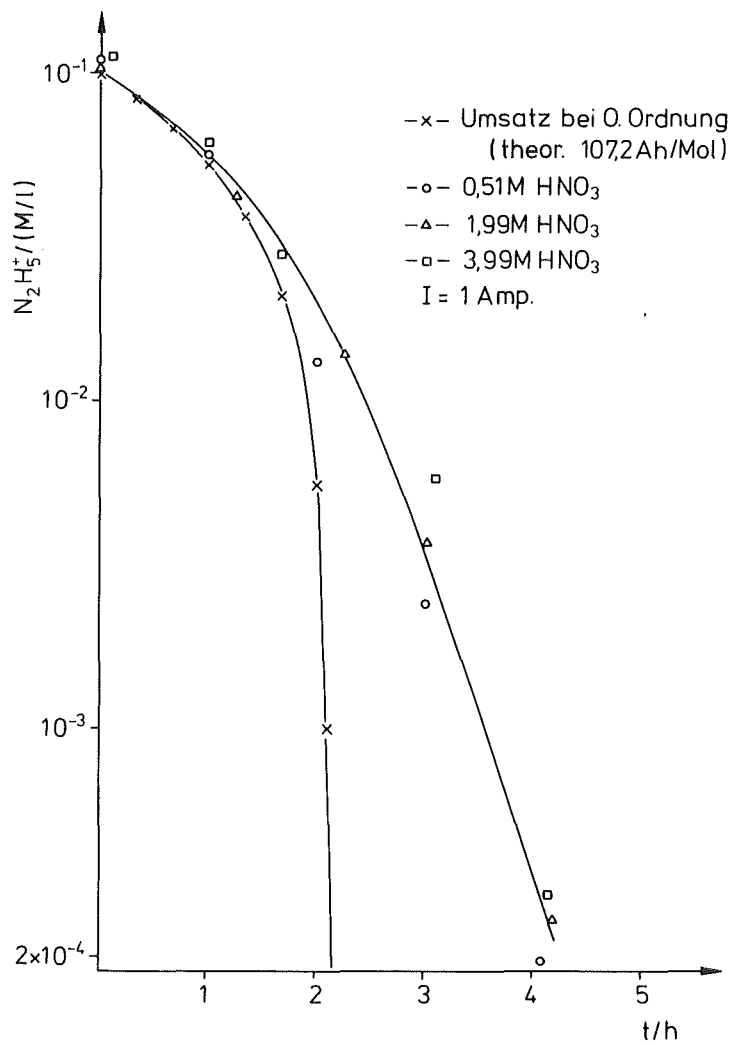


Abb.32 Verlauf des elektrochemischen Hydrazinumsatzes bei niedriger Hydrazinkonzentration

### 3.3.5. EINFLUSS DER SÄUREKONZENTRATION UND DER ANODISCHEN STROMDICHTEN AUF DIE GESCHWINDIGKEIT DER ELEKTROLYTISCHEN PU(III)-OXIDATION

Der Einfluß der Salpetersäurekonzentration auf die Geschwindigkeit der anodischen Oxidation von Hydrazin und  $\text{Pu}^{3+}$  wurde im Bereich 1 - 5 M  $\text{HNO}_3$  bei zwei verschiedenen Pu-Konzentrationen (5 und 50 g/l) untersucht. Hierbei wurde die anodische Stromdichte zwischen 4 und 23  $\text{mA/cm}^2$  variiert.

#### Versuchsbedingungen:

Versuchsaufbau: thermostatisierbare Becherglaszelle  
mit Magnetrührer ( $n = 100 - 200 \text{ min}^{-1}$ )  
(Abb.29)

Anode: platininiertes Tantalstreckblech  
(ringförmig), 87 bzw. 258  $\text{cm}^2$

Kathode: Titanblech, 12  $\text{cm}^2$

Diaphragma: ohne

Bezugselektrode: SCE mit Haber-Luggin-Kapillare

Elektrolyt: 1 - 5 M  $\text{HNO}_3$ , 0,3 M  $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ ,  
5 - 50 g/l  $\text{Pu}^{4+}$

Vol. = 105 ml;  $T \sim 30 \text{ }^\circ\text{C}$

Elektrolyse-  
bedingungen: stromkonstant  
 $I = 1$  bzw.  $2$  Ampere  
 $i = 4 - 23 \text{ mA/cm}^2$

Die Elektrolytzusammensetzung und die Versuchsparameter der einzelnen Versuche sind in Tab.26 zusammen mit den Umsatzergebnissen angegeben.

Tab.26

Vers. I Nr.	A	i mA/cm <sup>2</sup>	A <sub>An</sub> / A <sub>Ka</sub>	Speiselösung				Produkt (nach t ≡ 6 Ah)					N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> M/l
				T °C	HNO <sub>3</sub> M/l	N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> M/l	Pu <sup>3+</sup> g/l	Pu <sup>4+</sup> g/l	Pu <sup>3+</sup> g/l	Pu <sup>4+</sup> g/l	Pu(VI) g/l	Pu(VI) %	
1	1	3,87	21,5	25-28	1,46	0,47	5,20	0,17	0,23	4,97	0,17	3,17	NWG
2	1	3,87	21,5	25-28	2,66	0,34	4,88	0,05	0,11	4,78	0,045	0,73	NWG
3	1	3,87	21,5	25-28	3,82	0,31	4,56	1,45	-	5,99	0,022	0,37	NWG
4	1	3,87	21,5	25-28	5,70	0,41	4,62	0,46	0,01	5,06	0,013	0,27	NWG
5	1	11,5	7,3	25-28	1,43	0,42	5,26	0,11	0,08	5,19	0,096	1,86	NWG
6	1	11,5	7,3	25-28	2,58	0,27	4,27	0,33	0,18	4,37	0,049	1,07	NWG
7	1	11,5	7,3	25-28	3,74	0,30	4,20	0,44	0,10	4,54	-	-	NWG
8	1	11,5	7,3	25-28	5,44	0,38	4,02	1,06	0,06	5,02	-	-	NWG
9	1	3,87	21,5	31	1,45	0,24	51,40	1,40	2,18	50,50	-	-	NWG
10	1	3,87	21,5	31	2,93	0,30	43,70	1,20	1,84	42,90	-	-	NWG
11	1	3,87	21,5	31	4,37	0,28	47,10	-	1,43	45,70	-	-	NWG
12	1	3,87	21,5	31	5,56	0,39	45,70	2,30	1,90	46,00	-	-	0,0018
13	1	11,5	7,3	31	1,54	0,30	50,80	0,70	6,80	44,70	-	-	0,0030
14	1	11,5	7,3	31	2,83	0,21	35,80	5,40	1,40	39,80	-	-	NWG
15	1	11,5	7,3	31	4,20	0,26	41,70	4,00	1,90	43,80	-	-	0,0025
16	1	11,5	7,3	30	5,73	0,23	40,90	8,10	1,94	47,10	-	-	NWG
17	2	7,75	21,5	32	1,62	0,27	53,60	-	2,28	51,30	-	-	NWG
18	2	7,75	21,5	31	2,99	0,29	45,70	0,50	1,57	44,60	-	-	NWG
19	2	7,75	21,5	31	4,29	0,27	44,10	6,40	1,80	48,60	-	-	NWG
20	2	7,75	21,5	32	5,99	0,37	40,00	1,40	0,30	41,10	-	-	NWG
21	2	23,0	7,3	31	1,52	0,19	50,40	-	1,80	48,60	-	-	NWG
22	2	23,0	7,3	31	2,95	0,23	41,00	-	1,31	39,70	-	-	NWG
23	2	23,0	7,3	31	4,65	0,34	50,70	0,60	8,80	42,50	-	-	0,0190
24	2	23,0	7,3	33	5,63	0,46	40,50	7,50	1,82	46,20	-	-	NWG

Da die Versuche bei verschiedenen Stromstärken durchgeführt wurden, wurde zur Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Hydrazin- und  $\text{Pu}^{3+}$ -Konzentration auf der Abszisse die Einheit der Strommenge (Ah) gewählt (Abb.33,34). Für den  $\text{Pu}^{3+}$ -Umsatz wurde auf der Ordinate die Angabe "%-Umsatz" gegenüber einer Konzentrationsangabe bevorzugt, um einen Vergleich der Versuche mit den beiden unterschiedlichen  $\text{Pu}^{3+}$ -Konzentrationen zu ermöglichen.

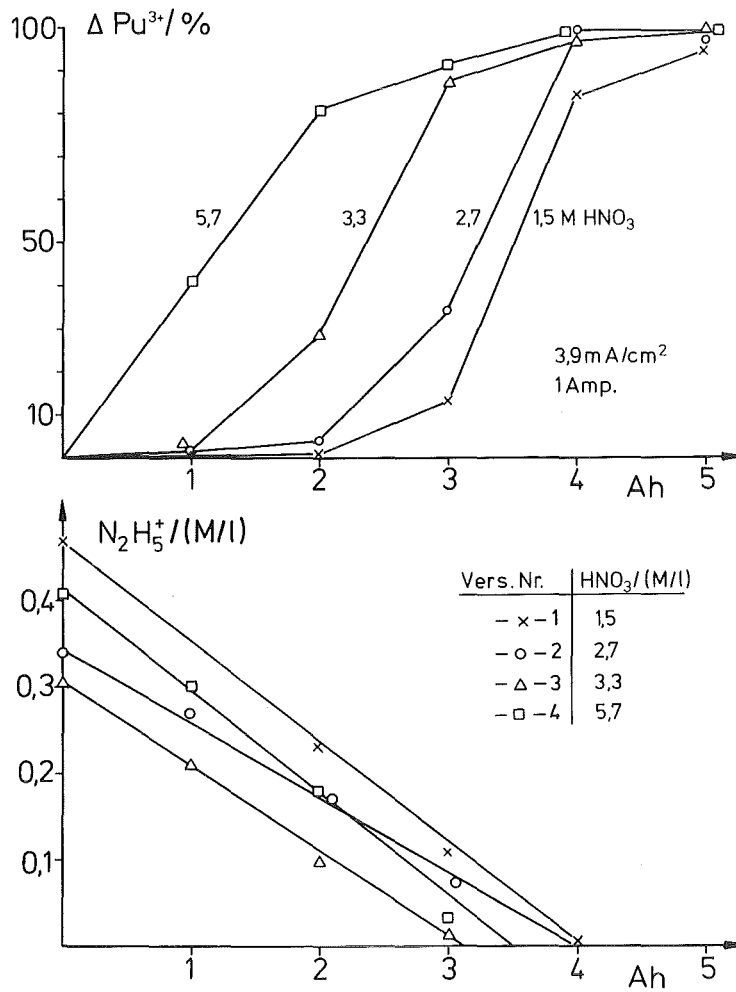


Abb.33 Anodische Zwischenzyklenoxidation - Säureabhängigkeit des  $\text{Pu}^{3+}$ - und Hydrazinumsatzes ( $\text{Pu}^{3+} = 5 \text{ g/l}$ )

### 3.3.5.1. VARIATION DER SALPETERSÄUREKONZENTRATION (1 - 5 M HNO<sub>3</sub>)

Bei den mit einer anodischen Stromdichte von  $4 \text{ mA/cm}^2$  durchgeführten Versuchen zeigt sich eine ausgeprägte Abhängigkeit der Geschwindigkeit der  $\text{Pu}^{3+}$ -Oxidation von der Salpetersäurekonzentration (Abb.33 u. 34). Sowohl für die  $\text{Pu}^{3+}$ -Konzentration mit  $5 \text{ g/l}$  als auch mit  $50 \text{ g/l}$  wird eine lineare Abnahme der Halbwertszeit der  $\text{Pu}^{3+}$ -Oxidation mit steigender Säurekonzentration gefunden (Abb.35).

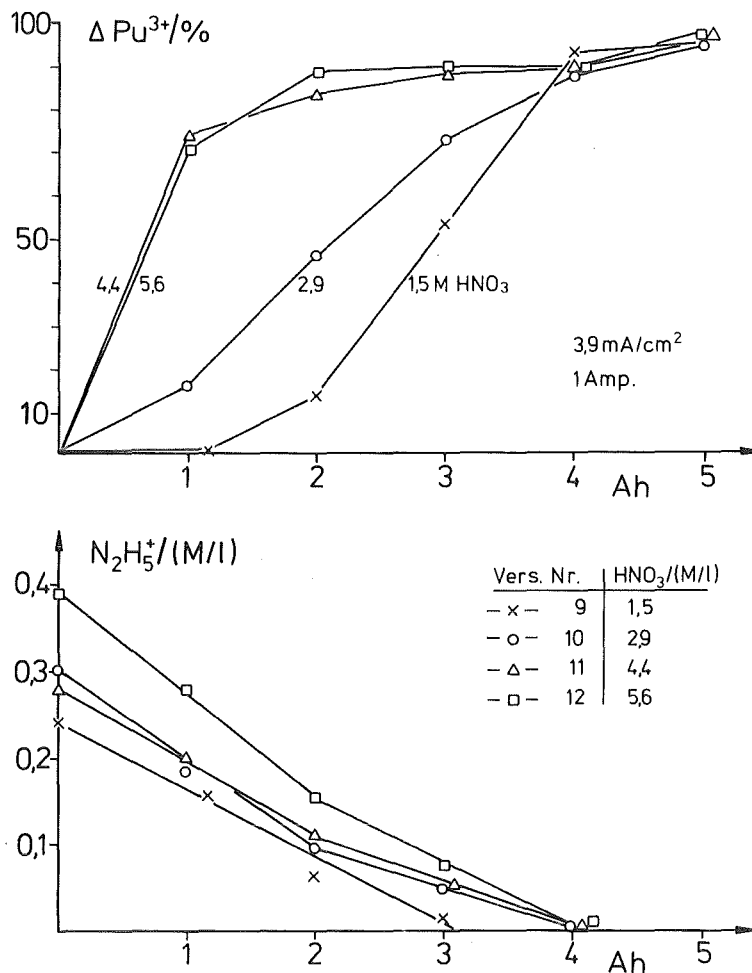


Abb.34 Anodische Zwischenzyklenoxidation -  
Säureabhängigkeit des  $\text{Pu}^{3+}$ - und Hydrazinumsatzes  
( $\text{Pu}^{3+} = 50 \text{ g/l}$ )

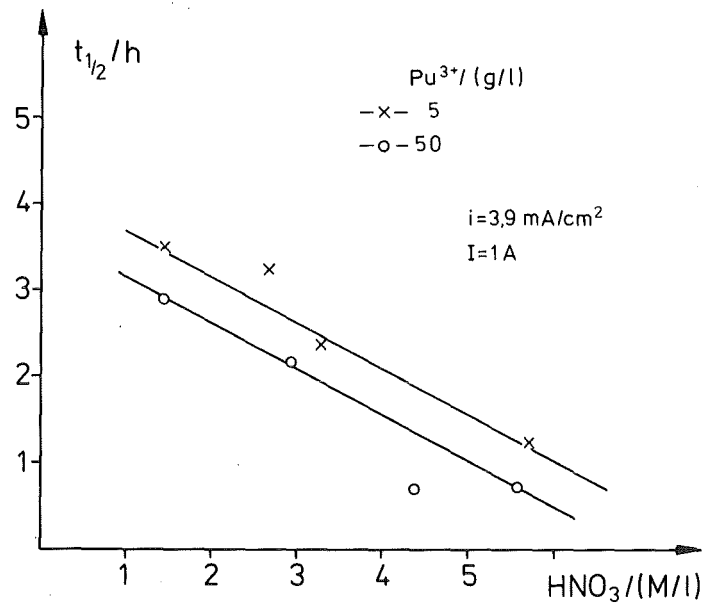


Abb.35 Halbwertszeit der anodischen  $\text{Pu}^{3+}$ -Oxidation als Funktion der Salpetersäurekonzentration

Tab.27 Hydrazinkonzentration bei 50%  $\text{Pu}^{3+}$ -Umsatz

$[\text{Pu}^{3+}]$ g/l	$[\text{HNO}_3]$ M/l	$[\text{N}_2\text{H}_5^+]$ bei $\Delta\text{Pu}^{3+} = 50\%$ M/l
5	1,5	0,0625
	2,7	0,0675
	3,3	0,075
	5,7	0,27
50	1,5	0,015
	2,9	0,09
	4,4	0,31
	5,6	0,23

Zwischen dem Zeitpunkt des 50 %igen  $\text{Pu}^{3+}$ -Umsatzes und der jeweiligen korrespondierenden Hydrazinkonzentration ist kein direkter Zusammenhang ersichtlich (Tab.27).

Legt man die aus Abb.25 für  $i = 4 \text{ mA/cm}^2$  abgeleitete Hydrazingrenzkonzentration von 0,01 M/l zugrunde - bei diaphragmalosem Versuchsaufbau liegt der Grenzwert aufgrund des zusätzlichen Kathodenbeitrages eher niedriger - so ist in keinem Fall dieser Wert bei  $\Delta\text{Pu}^{3+} = 50\%$  unterschritten.

Die bislang angenommene bevorzugte Hydrazinoxidation vor der  $\text{Pu}^{3+}$ -Oxidation (32) erweist sich als säureabhängig und ist nur im Bereich  $\leq 2 \text{ M HNO}_3$  zu realisieren.

Aufgrund der hohen Überspannung der Hydrazinoxidation an Platin werden Potentialwerte erreicht, die zur Oxidation von  $\text{Pu}^{3+}$  ausreichen. Die von Artjukhin (56) und Wain (99) gefundene Erniedrigung des Gleichgewichtspotentials von  $\text{Pu}^{3+}/\text{Pu}^{4+}$  durch die zunehmende Stabilisierung von  $\text{Pu}^{4+}$  mit steigender Salpetersäurekonzentration kann als Erklärung für die beschleunigte  $\text{Pu}^{3+}$ -Oxidation bei steigender Salpetersäurekonzentration herangezogen werden.

Nach der Nernst'schen Gleichung sinkt mit zunehmender  $\text{Pu}^{3+}$ -Konzentration das Gleichgewichtspotential der  $\text{Pu}^{3+}/\text{Pu}^{4+}$ -Elektrode. Entsprechend ist bei höherer  $\text{Pu}^{3+}$ -Konzentration mit einer niedrigeren Halbwertszeit der  $\text{Pu}^{3+}$ -Oxidation zu rechnen. Der Vergleich der Halbwertszeiten in Abb.35 spiegelt dies wieder.

### 3.3.5.2. VARIATION DER STROMDICHTEN

$$(i_{\text{An}} = 4 - 23 \text{ mA/cm}^2)$$

Durch die Erhöhung der anodischen Stromdichte um den Faktor 6 wird nach der Tafel-Gleichung

$$\eta = A + B \log i \quad (\text{Gl.89})$$

$$(B = 0,118 \text{ V (66)})$$

das Potential der Anode um + 90 mV verändert (bezogen auf die Potentiallage der Hydrazinoxidation). Diese relativ geringfügige Potentialverschiebung reicht aus, um den Einfluß der Salpetersäurekonzentration auf die Geschwindigkeit der  $\text{Pu}^{3+}$ -Oxidation zu nivellieren (Abb.36).

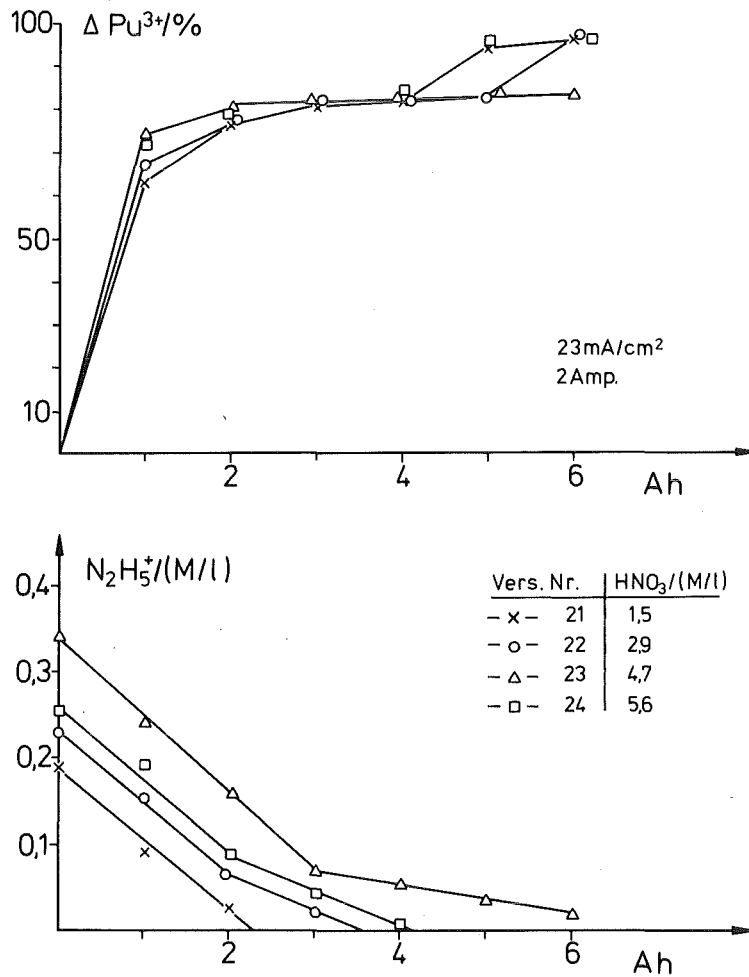


Abb.36 Anodische Zwischenzyklenoxidation - Säureabhängigkeit des  $\text{Pu}^{3+}$ - und Hydrazinumsatzes ( $\text{Pu}^{3+} = 50 \text{ g/l}$ ;  $i = 23 \text{ mA/cm}^2$ )

Für die zwischen 4 und 23 mA/cm<sup>2</sup> liegenden Werte der anodischen Stromdichte (Vers. 5-8, 13-20, Tab.26) konnte zwischen Stromdichte und Geschwindigkeit der  $\text{Pu}^{3+}$ -Oxidation kein Gang festgestellt werden.



### 3.4. ZWISCHENZYKLENOXIDATION IN EINER ELEKTROLYSEFLACHZELLE IM KONTINUIERLICHEN DURCHFLUSS

#### 3.4.1. WAHL DER ELEKTROLYSEZELLE

Während der Reduktionsschritt in einem Zweiphasensystem stattfindet und folglich bei der elektrochemischen in-situ Reduktion das Verfahren an den Extraktortyp gekoppelt ist, besteht bei der Zwischenzyklenoxidation keine Einschränkung in der Wahl des Reaktionsgefäßes.

Anfangs waren für die elektrochemische Zwischenzyklenoxidation rotationssymmetrische Durchflußzellen mit gleichgerichtetem Stofftransport und Elektrolysegastransport vorgesehen (29). In Abb.37 ist eine derartige Oxidationszelle gezeigt.

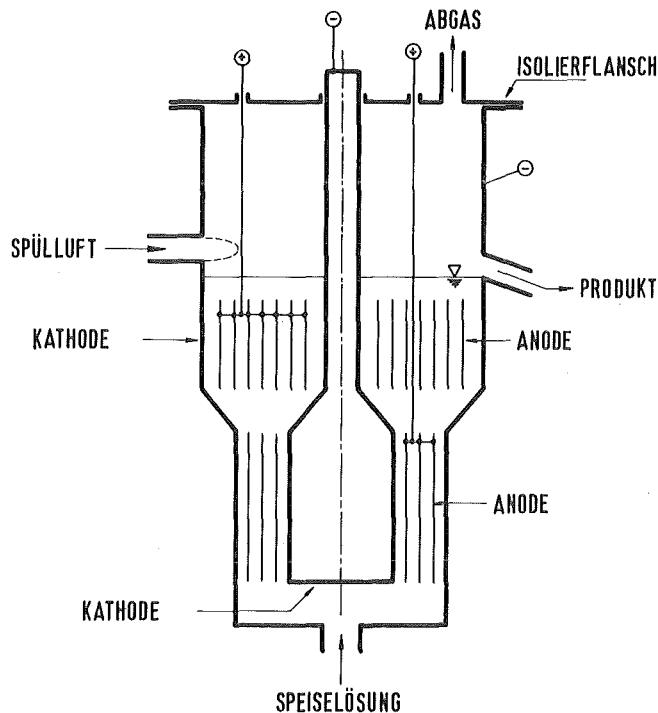


Abb.37 Rotationssymmetrische Elektrolysezelle zur Zwischenzyklenoxidation

Die Elektrolysegasentwicklung bewirkt hier eine starke Durchmischung des Elektrolyten, so daß der Typ eines gerührten stationären Reaktors resultiert. Der Nachteil dieses Reaktortyps ist der durch die Rückvermischung bedingte endliche Anteil an nicht umgesetzter Substanz im Reaktionsprodukt. Geringere Rückvermischungseffekte sind von einer "Reaktorkaskade" oder einem "Reaktorrohr" zu erwarten (100,101).

Für die weiteren Untersuchungen wurde die in Abb.38 gezeigte Flachzelle mit mäanderförmigem Elektrolytverlauf gewählt, die eine Kombination aus Reaktorkaskade und Reaktorrohr darstellt. Der Vorteil dieser Zelle liegt in dem jeweils senkrecht zueinander stehenden Verlauf von Elektrolytfluß, Elektrolysegasaustrag und elektrischem Strom. Eine derartige Zelle sollte eine wesentlich geringere Rückvermischung zeigen als eine Zelle nach Abb.37.

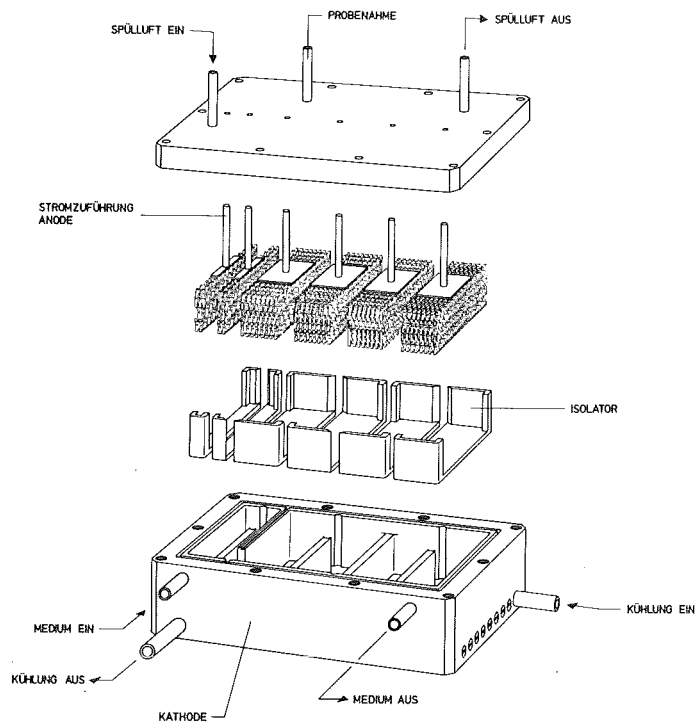


Abb.38 Elektrolyse-Flachzelle zur Zwischenzyklenoxidation

### 3.4.2. BESCHREIBUNG UND AUSLEGUNG DER ELEKTROLYSEFLACHZELLE

Die in Abb.38 dargestellte Elektrolysezelle besitzt ein aus einem Titanblock gefrästes Gehäuse, das zugleich als Kathode dient. Als Anoden wurden platinierete Tantalstreckbleche verwendet. Aufgrund des irreversiblen Charakters der Hydrazinoxidation und der autokatalytischen Aufoxidation von  $\text{Pu}^{3+}$  durch  $\text{HNO}_2$  ist keine Trennung zwischen Kathoden- und Anodenraum vorgesehen. Wegen der unterschiedlichen Aufgabenstellung wurde die Zelle in zwei Bereiche unterteilt. Die beiden vorderen Kammern (links im Bild) dienen zur Hydrazinoxidation bei erhöhter anodischer Stromdichte (bis  $100 \text{ mA/cm}^2$ ), da die anodische Hydrazinoxidation unterhalb der Grenzstromdichte konzentrationsunabhängig abläuft. Die nachfolgenden vier Zellenkammern sind zur  $\text{Pu}^{3+}$ -Oxidation bei niedriger Stromdichte (bis  $20 \text{ mA/cm}^2$ ) und entsprechend hohem Verhältnis von Anoden- zu Kathodenfläche ausgelegt.

Der horizontale Verlauf der Elektrolytströmung ermöglicht es bei diesem Zellentyp, den Profilverlauf von Hydrazin und Plutonium entlang der Zelle durch Probenahme in den einzelnen Zellenkammern zu verfolgen ( Probenahmestellen: Ausgang des Hydrazinteils und 1. bis 4. Kammer des Plutoniumteils). Zur Abführung der jouleschen Wärme ist die Zelle mit einem Kühlboden versehen.

Der Auslegung der Zelle lagen folgende Eckdaten zugrunde:

Anodische Stromdichte:	
Hydrazinteil:	$40 \text{ mA/cm}^2$
Plutoniumteil:	$8 \text{ mA/cm}^2$
Mittlere Verweilzeit:	30 min
Durchsatz:	0,15 M/h; 0,5 l/h
Strombedarf:	$107,2 \text{ Ah/Mol N}_2\text{H}_5^+$

## 3.4.3. UNTERSUCHUNGEN ZUR RÜCKVERMISCHUNG IN EINER 10-KAMMER-FLACHZELLE

Ein Maß für die Rückvermischung ist die Verweilzeitkurve der umzusetzenden Komponente bzw. deren Integral, die Summenkurve (100). Für eine 10-Kammer-Flachzelle wurde das Verweilzeitverhalten mit und ohne Elektrolysestrom bei konstantem Fluß aufgenommen. Als unter den gegebenen Versuchsbedingungen elektrochemisch indifferentes Indikatorion wurde  $\text{Sr}^{2+}$  in Form von  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  gewählt, dessen Nachweis kontinuierlich mit einer RFA-Apparatur erfolgte. Die untere Nachweisgrenze für Sr lag bei 0,5 - 1 g/l.

## Versuchsbedingungen:

Versuchsaufbau: diaphragmalose 10-Kammer-Flachzelle  
(analog Abb.38)

Füllvolumen: 410 ml

Anode: platinisiertes Tantalstreckblech 2130 cm<sup>2</sup>

Kathode: Titangehäuse, 350 cm<sup>2</sup>

Elektrolyt: a) 1 M  $\text{HNO}_3$

b) 1 M  $\text{HNO}_3$  + 0,11 M  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$

Fluß: 380 - 500 ml/h

T = 25 °C

Elektrolyse- stromkonstant

bedingungen: I = 0 und 5 Ampere

Zur Erzeugung der Sprungfunktion (101) wurde die Zelle mit 1 M  $\text{HNO}_3$  bei konstantem Elektrolytfluß Q durchströmt und bei  $t = 0$  auf den strontiumhaltigen Elektrolyten gewechselt.

Der Verlauf der Summenkurve ist in Abb.39 dargestellt. Zusätzlich sind die Summenkurven für den idealen Rührkessel und das ideale Strömungsrohr eingezeichnet. Auf der x-Achse ist die Verweilzeit in Einheiten der mittleren Verweilzeit  $\tau = V/Q$  angegeben, auf der y-Achse das Verhältnis der Sr-Konzentration im Zellauslauf zur Speisekonzentration.

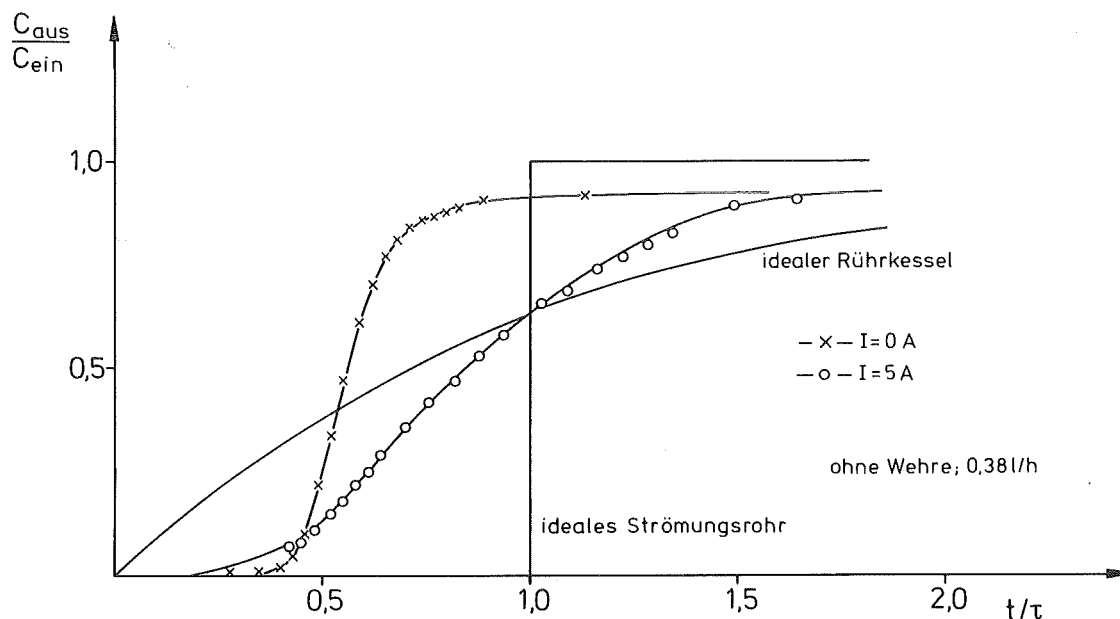


Abb.39 Verweilzeit-Summenkurve einer 10-Kammer-Flachzelle

Die Summenkurve für  $I = 0$  Ampere verläuft ähnlich wie im Fall eines laminar durchströmten Rohrreaktors (101) mit einem steilen Anstieg im Bereich  $t/\tau = 0,5 - 1$ .

Dieser Vergleich erscheint gerechtfertigt, da die einzelnen Kammern der Zelle nacheinander ohne Querschnittsverengung durchströmt werden. Durch die Elektrolysegasentwicklung bei Stromfluß tritt eine starke Rückvermischung ein, die im Intervall  $c_{aus}/c_{ein} = 0,1 - 0,8$  eine Verbreiterung der Anstiegszeit um den Faktor 3,7 bewirkt. Das Voreilen der Kurve gegenüber dem Verhalten des idealen Strömungsrohrs kann auf das Totvolumen in den Kammern zurückgeführt werden.

Die Auswirkung des Einbaus von Wehren zwischen die einzelnen Kammern, wodurch eine 10-Kammern-Kaskade gebildet wird, zeigt Abb.40.

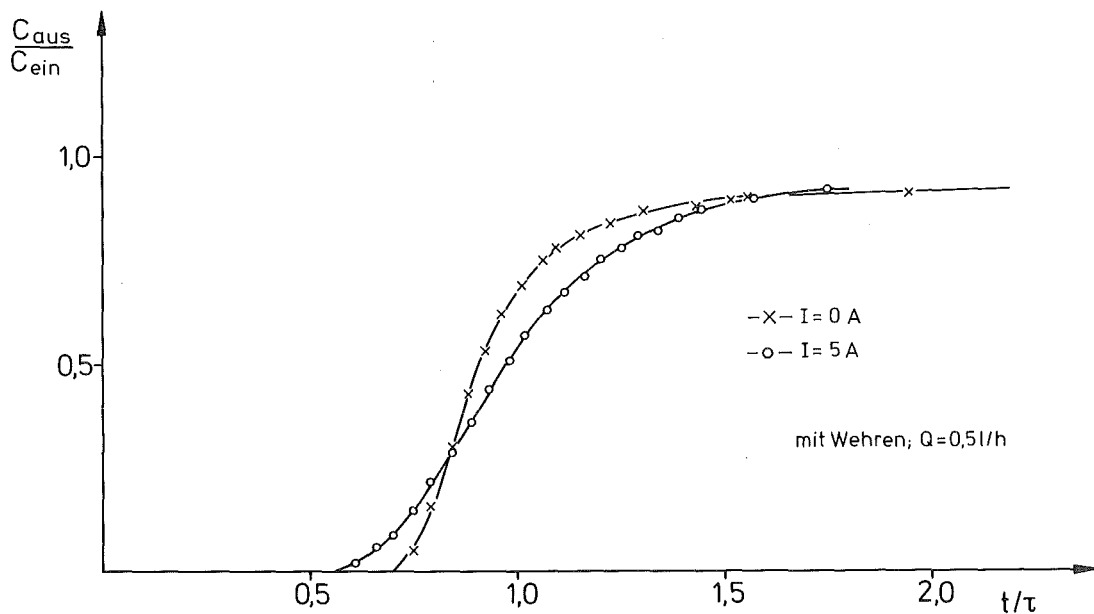


Abb.40 Verweilzeit-Summenkurve einer 10-Kammer-Flachzelle  
(mit eingebauten Wehren)

Durch die Abtrennung der einzelnen Kammern gegeneinander wird die bei der Elektrolysegasentwicklung eintretende Rückvermischung wirkungsvoll verringert, so daß die Anstiegszeit im Bereich  $c_{\text{aus}}/c_{\text{ein}} = 0,1 - 0,8$  nur noch um das 1,6fache verlängert wird.

#### 3.4.4. ELEKTROLYTISCHE OXIDATION VON PLUTONIUMFREIEN, SALPETERSAUREN HYDRAZINLÖSUNGEN

Der Verlauf der Hydrazinoxidation in der Flachzelle wurde zuerst mit plutoniumfreien Elektrolyten untersucht. Dabei wurde die Stromdichte im Hydrazin- und Plutoniumteil der Elektrolysezelle und der Elektrolytfluß variiert. Die Experimente wurden im Durchflußbetrieb durchgeführt, bis Umsatzgleichgewicht erzielt war. Die Zeitdauer bis zum Erreichen dieses Zustandes entsprach einem zwei- bis dreimaligen Austausch des Zellenvolumens von 230 ml.

Zur Erstellung des Umsatzprofils wurde im Umsatzgleichgewicht von jeder Zellenkammer die Hydrazinkonzentration bestimmt.

Versuchsbedingungen:

Versuchsaufbau: Elektrolyseflachzelle (s. Abb.38)

Füllvolumen: 230 ml

Anode: platinisiertes Tantalstreckblech

Hydrazinteil:  $143 \text{ cm}^2$

Plutoniumteil:  $1144 \text{ cm}^2$

Kathode: Titangehäuse

Flächenverhältnis: Hydrazinteil: 2,5/1

$A_{\text{An}}/A_{\text{Ka}}$  Plutoniumteil: 9,9/1

Elektrolyt: 1,5 M  $\text{HNO}_3$ , 0,3  $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$

Fluß: 200 - 1200 ml/h

$T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Elektrolyse- stromkonstant

bedingungen: Hydrazinteil:  $I = 5 - 15 \text{ Ampere}$   
 $i = 35 - 105 \text{ mA/cm}^2$

Plutoniumteil:  $I = 0 - 20 \text{ Ampere}$   
 $i = 0 - 18 \text{ mA/cm}^2$

Gesamtstromstärke: 10 - 35 Ampere

Die einzelnen Versuchsparameter und -ergebnisse sind in Tab.28 zusammengefaßt.

Tab.28 Umsatz von Hydrazin in der Elektrolyseflachzelle;  
Fließgleichgewichtsexperimente

Elektrolyt: 1,3 - 1,5 M HNO<sub>3</sub>, 0,26 - 0,37 M N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>3</sub>

Vers./ Symbol	I / i A / mA/cm <sup>2</sup> N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> -   Pu - Teil	Q ml/h	t <sub>v</sub> min	T °C	N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> M/l	Umsatz (M/h) % Zellen- auslauf	Spezif. Strombedarf (Ah/Mol) N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> -   Pu -   Gesamt- Teil Zelle	β × 10 <sup>7</sup> (Mol. cm <sup>-2</sup> . min <sup>-1</sup> )
1 ×	10 / 70   -	230	60	38	0,36	0,081 98	123	94
2 ○	5 / 35   10 / 8,7	180	77	61	0,33	0,059 99	103,6	69
3 •	10 / 70   -	530	26		0,34	0,117 65	87	140
4 +	6,3/ 44   12,6/ 11	510	27		0,34	0,175 100	68	110
5 □	10 / 70   15 / 13,1	510	27	76	0,34	0,172 99	78	200
6 ▣	5 / 35   10 / 8,7	1070	13	44	0,31	0,154 46	80,6 108,7 97,4	20
7 ⊙	8 / 56   16 / 14	1160	12	44	0,26	0,275 91	74,2 95,8 87,3	36
8 ▲	10 / 70   15 / 13,1	1090	13	46	0,31	0,289 86	85,7 87,1 86,5	37
9 ▲	10 / 70   15 / 13,1	1170	12	46	0,31	0,290 80	90,9 83,3 86,2	38
10 ◇	15 / 105   20 / 17,5	1160	12	55	0,31	0,345 96	85,1 118,6 101,4	45

t<sub>v</sub> = Verweilzeit



Für den Hydrazinumsatz im Hydrazinteil, in dem die anodische Stromdichte von  $35 - 105 \text{ mA/cm}^2$  variiert wurde, ergibt sich ein stromdichte-unabhängiger Strombedarf von  $68 - 91 \text{ Ah/Mol}$ . Daraus folgt, daß selbst bei diesen hohen Stromdichten die anodische Hydrazinoxidation formal nullter Ordnung in Bezug auf Hydrazin verläuft.

Die Auftragung des Stoffumsatzes als Funktion der Strommenge (Abb.41) liefert eine Gerade, deren Steigung  $88 \text{ Ah/Mol Hydrazin}$  beträgt. Dieser Wert liegt deutlich unter dem theoretischen Strombedarf von  $107,2 \text{ Ah/Mol}$  und bestätigt den kathodisch bedingten Hydrazinumsatz nach Gl.7.

Der unterschiedliche Elektrolytfluß von  $Q = 0,5 \text{ l/h}$  und  $1 \text{ l/h}$  bleibt ohne Auswirkung auf den spezifischen Stromverbrauch des Hydrazinumsatzes.

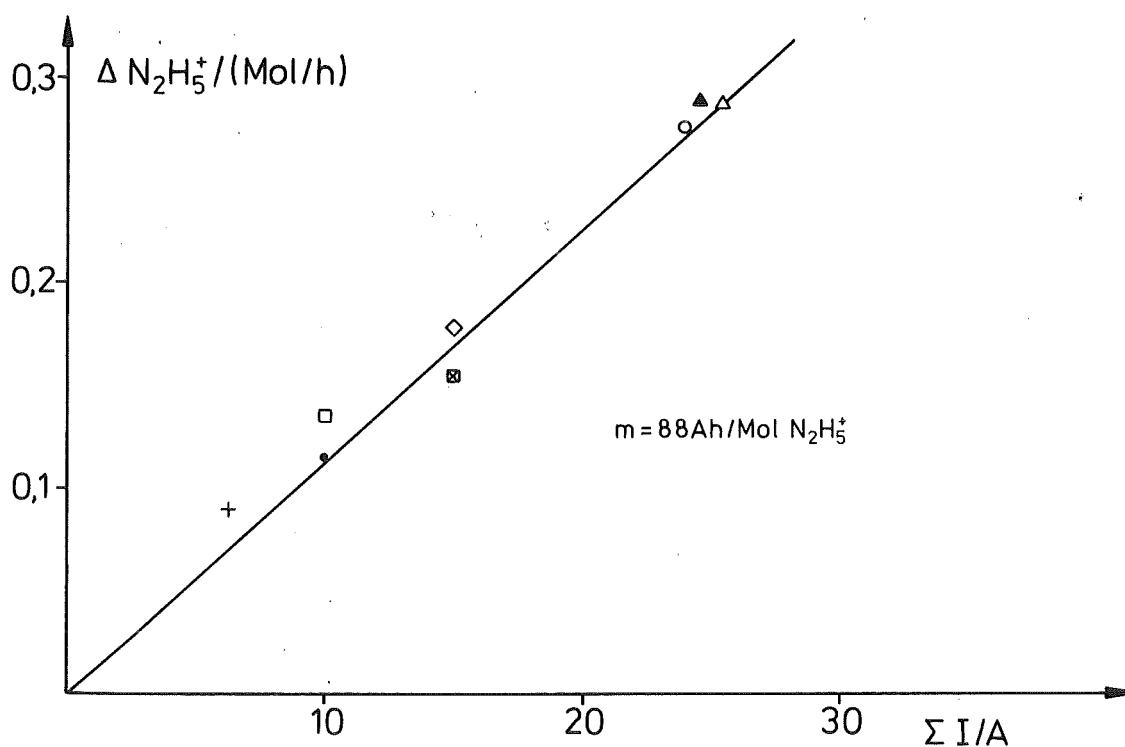


Abb.41 Hydrazinumsatz in der Elektrolyse-Flachzelle -  
Abhängigkeit von der anodischen Stromdichte  
(Symbole s. Tab.28)

Bei der Auftragung des Durchsatzes in Mol/h über der Summe der Ströme in den einzelnen Zellenkammern (Abb.42), entsprechend dem Profilverlauf im Fließgleichgewicht der Zelle, wurde die Annahme einer gleichmäßigen Stromverteilung in der Zelle zugrunde gelegt. Der annähernd lineare Zusammenhang zwischen Durchsatz und Stromsumme bestätigt dies.

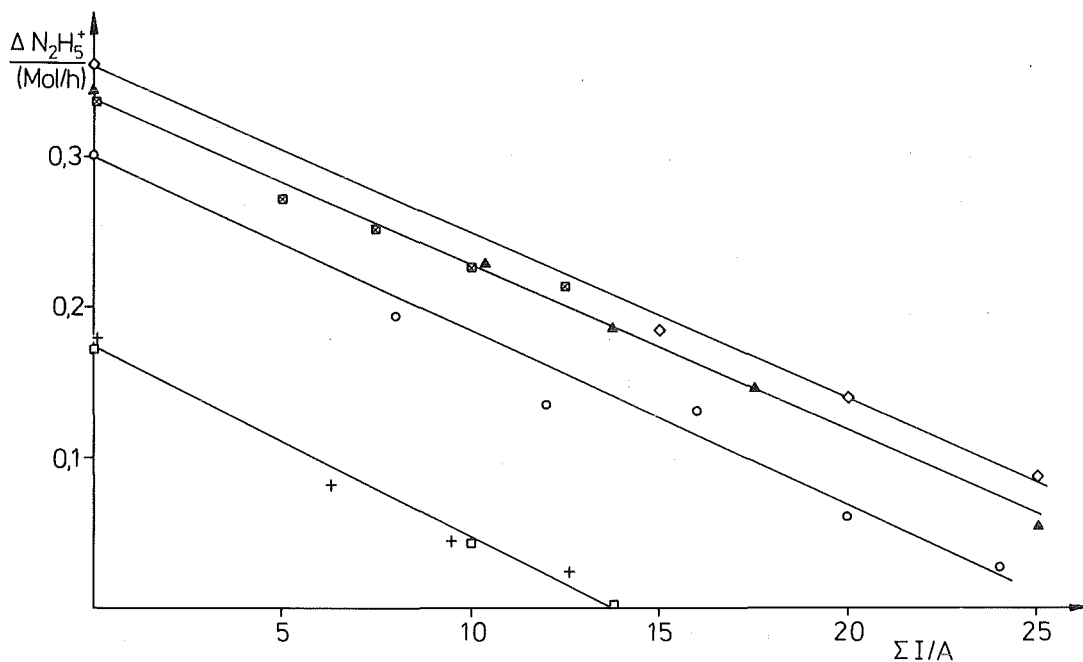


Abb.42 Hydrazinumsatz in der Elektrolyse-Flachzelle - Zellenprofil (Symbole s. Tab.28)

Der Stoffumsatz in der Flachzelle wird durch die Materialbilanzgleichung eines Rohrreaktors beschrieben (101,102). Für den stationären Zustand des Reaktors gilt für ein Volumenelement  $dV_R$

Mole in  $dV_R =$  Mole aus  $dV_R -$  umgesetzte Mole

$$Q \cdot c = Q \cdot (c + dc) + r \cdot dV_R$$

(Gl.90)

$$- Q \cdot dc = r \cdot dV_R$$

Unter Einführung der Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit  $r$  in Gl.90

$$r = k \cdot c^n \quad (\text{Gl.91})$$

erhält man

$$- \frac{dc}{c^n} = \frac{k}{Q} \cdot dV_R \quad (\text{Gl.92})$$

Durch Integration über die gesamte Reaktorlänge ergibt sich der allgemeine Ausdruck

$$c_{\text{ein}}^{1-n} - c_{\text{aus}}^{1-n} = (1-n) \cdot \frac{k \cdot V}{Q} \quad (\text{außer } n = 1) \quad (\text{Gl.93})$$

Für eine Reaktion nullter Ordnung folgt daraus für die Geschwindigkeitskonstante  $k$

$$k = \Delta c \cdot \frac{Q}{V} \quad (\text{Gl.94})$$

Die Lösung der Differentialgleichung für den Fall einer Reaktion erster Ordnung

$$- \frac{dc}{c} = \frac{k}{Q} \cdot dV_R \quad (\text{Gl.95})$$

lautet

$$\ln \frac{c_1}{c_2} = k \cdot \frac{V}{Q} \quad (\text{Gl.96})$$

In dem speziellen Fall des Umsatzes in einer Elektrolysezelle ist  $k$  proportional zur Elektrodenfläche  $A_E$  und umgekehrt proportional zum Zellenvolumen

$$k = \beta \cdot \frac{A_E}{V} \quad (\text{Gl.97})$$

so daß für die Stoffübergangskonstante  $\beta$  für  $n \neq 1$  der Ausdruck

$$\beta = \frac{Q \cdot (c_{\text{ein}}^{1-n} - c_{\text{aus}}^{1-n})}{A_E \cdot (1 - n)} \quad (\text{Gl.98})$$

$$\text{bzw.} \quad \beta = \frac{Q}{A_E} \cdot \ln \frac{c_1}{c_2} \quad (\text{Gl.99})$$

für  $n = 1$  resultiert.

$\beta$  ist - bedingt durch den stromabhängigen Umsatz - eine Funktion der Stromdichte. Die für eine Reaktion nullter Ordnung berechneten Werte (Tab.28) für die Stoffübergangskonstante nach Gl.100

$$\beta = \Delta c \cdot \frac{Q}{A_{\text{An}}} \quad (\text{Gl.100})$$

sind daher direkt proportional zur Stromdichte  $i$ .

Die Bildungsrate für  $\text{NH}_4^+$  lag für alle in Tab.28 angeführten Versuche bei  $\leq 0,03 \text{ M/l.h.}$  Sie weist keinen direkten Zusammenhang mit der kathodischen Stromdichte auf.

### 3.4.5. KOMBINIERTE PLUTONIUM(III)- UND HYDRAZINOXIDATION BEI EINEM PLUTONIUMGEHALT VON 4 - 8 G/L

#### 3.4.5.1. EINZELUNTERSUCHUNGEN IM HYDRAZINTEIL UND IM PLUTONIUMTEIL DER FLACHZELLE

Zur Untersuchung des Einflusses vom Anoden/Kathoden-Flächenverhältnis und der Stromdichte wurden die Oxidationseigenschaften der Flachzelle im Hydrazinteil und Plutoniumteil getrennt untersucht.

#### Versuchsbedingungen:

Versuchsaufbau: Elektrolyseflachzelle (s. Abb.38)

Elektrolyt: 1 M  $\text{HNO}_3$ , 0,1 - 0,24 M  $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ ,  
8 g/l  $\text{Pu}^{3+}$

Fluß: 0,5 und 1 l/h

$T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$

Elektrolyse- stromkonstant

bedingungen: Hydrazinteil:  $I = 3 - 12$  Ampere  
 $i = 21 - 84 \text{ mA/cm}^2$

Plutoniumteil:  $I = 6 - 20$  Ampere  
 $i = 5,3 - 17,5 \text{ mA/cm}^2$

Gesamtstromstärke: 9 - 32 Ampere

Die Versuchsergebnisse sind Tab.29 zusammengefaßt.

Der  $\text{Pu}^{3+}$ -Umsatz im Hydrazinteil ist mit 30,3 % bei  $Q = 0,5 \text{ l/h}$  unabhängig von der Stromdichte. Mit Erhöhung des Elektrolytflusses auf 1 l/h wird auch der Hydrazindurchsatz verdoppelt, so daß der  $\text{Pu}^{3+}$ -Umsatz auf einen stromdichte-unabhängigen Wert von 19,3 % zurückgeht.

Tab.29 Zwischenzyklenoxidation mit 8 g Pu/l  
Hydrazin- und Plutoniumteil getrennt

Vers. Nr.	I A	i mA/cm <sup>2</sup>	Q ml/h	Speiselösung			Pu <sup>3+</sup> g/l	Produkt			Ah/M N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	ΔPu <sup>3+</sup> %	β x10 <sup>5</sup>	I <sub>Ü</sub> A	
				T °C	HNO <sub>3</sub> M/l	N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> M/l		N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> M/l	Pu <sup>3+</sup> g/l	Pu(VI) g/l					
1	H	3	21	570	29	0,88	0,18	8,0	0,12	5,5	-	88	31	108	- 6
3	H	6	42	560	30	0,76	0,15	8,0	0,06	5,5	-	119	31	104	- 1
5	H	12	84	560	32	0,73	0,18	8,0	-	5,7	-	(119)	29	96	+ 3
2	H	3	21	1160	29	0,91	0,15	7,9	0,11	6,25	-	66	21	138	- 12
4	H	6	42	1060	30	0,85	0,24	7,9	0,12	6,5	-	47	18	110	- 16
6	H	12	84	1120	32	0,82	0,17	8,0	0,06	6,5	-	97	19	122	- 5
7	P	6	5,3	560	31	1,05	0,09	7,8	-	0,9	-	(119)	88	57	+ 1,5
9	P	12	10,5	530	32	1,09	0,13	7,5	-	0,91	0,1	(174)	85	52	+ 6
11	P	20	17,5	560	36	1,01	0,17	7,7	-	0,3	0,22	(210)	92	75	+ 11,5
8	P	6	5,3	1030	32	1,04	0,13	7,7	0,06	1,8	-	83	77	79	- 6
10	P	12	10,5	1100	32	1,12	0,14	7,6	0,01	1,3	-	84	83	98	- 1,5
12	P	20	17,5	1080	38	0,97	0,16	7,8	-	1,3	0,06	(116)	83	98	+ 5

H = Hydrazinteil; P = Plutoniumteil;  
I<sub>Ü</sub> = Überschubstrom

$$\beta = (\text{Mol/cm}^3)^{0,3} \cdot \text{cm/min}$$

Der Stoffumsatz unter gleichen Bedingungen im Plutoniumteil durchgeführt resultiert in einem 80 - 90 %igen  $\text{Pu}^{3+}$ -Umsatz. Die Umsatzsteigerung kann auf das um einen Faktor 4 höhere Flächenverhältnis von Anode zu Kathode und auf die um den Faktor 7 höhere Verweilzeit zurückgeführt werden.

Die Flußerhöhung bewirkt in beiden Zellenbereichen absolut gesehen eine Steigerung des  $\text{Pu}^{3+}$ -Umsatzes, wie es in den  $\beta$ -Werten zum Ausdruck kommt. Die in den Tabellen angegebenen Werte der Stoffübergangskonstanten  $\beta$  für die  $\text{Pu}^{3+}$ -Oxidation wurden unter Annahme einer Reaktion 0,7ter Ordnung berechnet, wie sie bei Umsatzversuchen in den rotationssymmetrischen Zellen ermittelt wurde (32).

Eine Oxidation des  $\text{Pu}^{4+}$  zu  $\text{PuO}_2^{2+}$  tritt erst nach vollständiger Oxidation des Hydrazins ein. Der  $\text{PuO}_2^{2+}$ -Anteil am Reaktionsprodukt ist um so höher, je größer der in der Tabelle angeführte Überschußstrom  $I_{\text{Ü}}$  ist, der sich aus der Differenz des für den Hydrazinumsatz praktisch notwendigen mittleren Strombedarfs von  $88 \text{ Ah/Mol } \text{N}_2\text{H}_5^+$  und der tatsächlich eingesetzten Strommenge berechnet:

$$I_{\text{Ü}} = I - c_{(\text{N}_2\text{H}_5^+)} \times Q \times 88 \text{ Ah/Mol } \text{N}_2\text{H}_5^+ \quad (\text{Gl.101})$$

Eine Unterscheidung von dem durch Disproportionierung von  $\text{Pu}^{4+}$  bei 1 M  $\text{HNO}_3$  entstandenen  $\text{PuO}_2^{2+}$  ist nicht möglich. In den in der Tab.29 angeführten Versuchen lag der  $\text{PuO}_2^{2+}$ -Anteil bei maximal 3% des Gesamtplutoniums.

#### 3.4.5.2. OXIDATIONSVERSUCHE IN DER GESAMTEN FLACHZELLE

Das Oxidationsverhalten der gesamten Flachzelle mit  $5 \text{ g/l } \text{Pu}^{3+}$  im Elektrolyten wurde bei verschiedenen Stromstärken im Hydrazinteil und Plutoniumteil der Flachzelle untersucht.

## Versuchsbedingungen:

Elektrolyt: 0,6 - 1,2 M  $\text{HNO}_3$ , 0,1 - 0,2 M  $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ ,  
5 - 6 g/l  $\text{Pu}^{3+}$

$T = 35 - 45 \text{ }^\circ\text{C}$

Fluß: 0,5 und 1 l/h

Elektrolyse- stromkonstant  
bedingungen: Hydrazinteil:  $I = 3 - 12$  Ampere  
Plutoniumteil:  $I = 3 - 12$  Ampere

Die Versuchsbedingungen und -ergebnisse sind in Tab.30 und 31 angegeben, der Profilverlauf der Hydrazin- und  $\text{Pu}^{3+}$ -Konzentration geht aus Abb.43 und 44 hervor.

Wie der Verlauf der  $\text{Pu}^{3+}$ - und Hydrazinprofile erkennen läßt, läuft die  $\text{Pu}^{3+}$ -Oxidation gleichzeitig mit dem Hydrazinumsatz ab. Dies gilt auch für den Fall niedriger Säurekonzentration von 0,6 - 0,7 M/l, wie der Reaktionsablauf in den Versuchen 24 (Tab.30) und 25 (Tab.31) zeigt, bei denen mit hoher mittlerer Stromdichte von  $18,6 \text{ mA/cm}^2$  oxidiert wurde.

Ein direkter Zusammenhang zwischen  $\text{Pu}^{3+}$ -Umsatz und Stromdurchsatz ist bei hinreichend hohem Angebot an Umzusetzendem gegeben. Dies gilt für die Versuche mit  $Q = 0,5 \text{ l/h}$  im Hydrazinteil und für die Versuche mit  $Q = 1 \text{ l/h}$  in der Gesamtzelle.

Bis auf Versuch 13 (Tab.30) bei dem die Gesamtstromstärke für eine vollständige Hydrazinumsetzung zu niedrig war, ist in den Versuchen mit einem Durchsatz von  $0,5 \text{ l/h}$  der  $\text{Pu}^{3+}$ -Umsatz größer als 91 %. Obwohl der Überschußstrom bis zu 18,3 Ampere beträgt, verläuft die Oxidation nicht hundertprozentig zu  $\text{Pu}^{4+}$ . Der Grund dafür ist in der Disproportionsreaktion von  $\text{Pu}^{4+}$  bei niedriger Säurekonzentration zu sehen. Das Verhältnis von  $\text{Pu}^{3+}/\text{PuO}_2^{2+}$  beträgt 5 bis 0,6 : 1, während die Disproportionierung nach Gl.22 ein Verhältnis von 2 : 1 erwarten läßt. Der  $\text{PuO}_2^{2+}$ -Anteil am Reaktionsprodukt beträgt maximal 6 %.



Tab.30 Zwischenzyklenoxidation mit 5 g Pu/l  
Gesamtzelle (Q = 500 ml/h)

Vers. Nr.	I A	i mA/cm <sup>2</sup>	Q ml/h	Speiselösung				Produkt				$\Delta Pu^{3+}$ %	$\beta$ x10 <sup>5</sup>	I <sub>Ü</sub> A		
				T °C	HNO <sub>3</sub> M/l	N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> M/l	Pu <sup>3+</sup> g/l	N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> M/l	Pu <sup>3+</sup> g/l	Pu(VI) g/l	Ah/M N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>					
13	H	3	21	500	35	1,22	0,19	5,2	0,07	3,5	-	49	33	87	-	5,4
	P	3	2,6				0,07	3,5	0,03	1,3	-	158	56	22		
	G	6	4,7										75	29	-	2,4
16	H	6	42	550	42	0,95	0,19	6,4	0,05	4,1	-	77	36	114	-	3,2
	P	6	5,3				0,05	4,1	-	0,3	0,2		93	54		
	G	12	9,3										96	61	+	2,8
18	H	6	42	530	45	0,94	0,16	4,9	0,02	3,3	-	83	33	90	-	1,5
	P	12	10,5				0,02	3,3	-	0,2	0,3		92	51		
	G	18	14										96	55	+	10,5
23	H	12	84	550	40	1,03	0,09	6,6	-	3,5	-		46	159	+	7,6
	P	6	5,3				-	3,5	-	0,5	0,1		86	42		
	G	18	14										92	55	+	13,6
24	H	12	84	590	35	0,63	0,11	6,6	-	1,3	-		80	379	+	6,3
	P	12	10,5				-	1,3	-	0,7	0,3		57	13		
	G	24	18,6										91	54	+	18,3

H = Hydrazinteil; P = Plutoniumteil; G = Gesamtzelle

I<sub>Ü</sub> = Überschußstrom

$$\beta = (\text{Mol/cm}^3)^{0,3} \cdot \text{cm/min}$$

Tab.31 Zwischenzyklenoxidation mit 5 g Pu/l  
Gesamtzelle (Q = 1000 ml/h)

Vers. Nr.	I A	i mA/cm <sup>2</sup>	Q ml/h	Speiselösung				Produkt				ΔPu <sup>3+</sup> %	β x10 <sup>5</sup>	I <sub>Ü</sub> A							
				T °C	HNO <sub>3</sub> M/l	N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> M/l	Pu <sup>3+</sup> g/l	N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> M/l	Pu <sup>3+</sup> g/l	Pu(VI) g/l	Ah/M N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>										
17	H	6	42	1100	38	1,05	0,23	6,5	0,12	4,6	-	51	28	180	- 16,3						
	P	6	5,3										0,12	4,6	0,09	2,5	-	175	46	34	
	G	12	9,3																61	51	- 10
20	H	6	42	1000	38	1,23	0,19	4,4	0,067	3,5	-	48	24	110	- 10,7						
	P	12	10,5										0,067	3,4	-	0,7	0,12	79	65		
	G	18	14																84	70	+ 1,3
25	H	12	84	1150	38	0,73	0,09	6,7	0,042	4,6	-	219	32	205	+ 2,9						
	P	12	10,5										0,042	4,6	-	0,7	-	85	93		
	G	24	18,6																90	105	+ 14,9

H = Hydrazinteil; P = Plutoniumteil; G = Gesamtzelle  
I<sub>Ü</sub> = Überschußstrom

$$\beta = (\text{Mol/cm}^3)^{0,3} \cdot \text{cm/min}$$

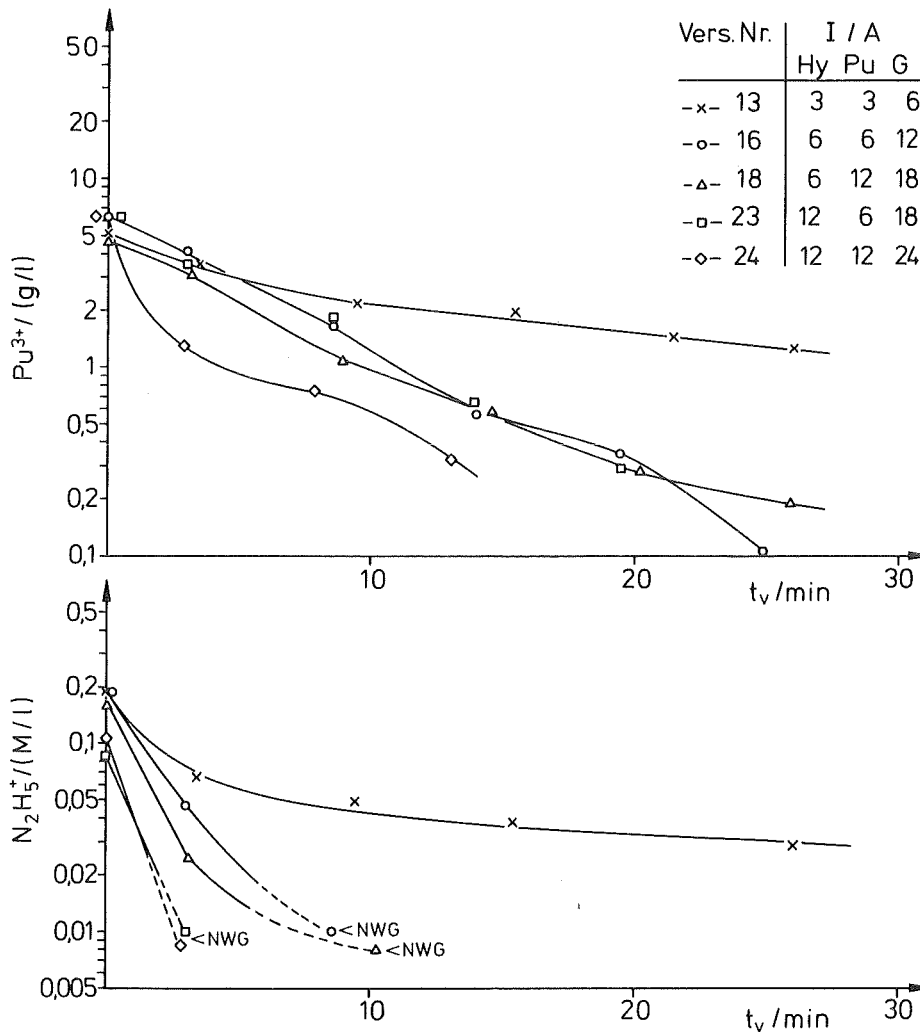


Abb.43 Zwischenzyklenoxidation in der Elektrolyse-Flachzelle  
5 g/l  $\text{Pu}^{3+}$ , 1 M  $\text{HNO}_3$ ;  $Q = 0,5$  l/h

Korrigiert man den  $\text{Pu}^{3+}$ -Restgehalt um die im Elektrolyten vorhandene  $\text{PuO}_2^{2+}$ -Konzentration, so resultiert eine nicht oxidierte  $\text{Pu}^{3+}$ -Menge von  $\leq 5,2$  % des Gesamtplutoniums. Dies entspricht einem  $\text{Pu}^{4+} : \text{Pu}^{3+}$ -Verhältnis von  $\geq 14 : 1$ . Ein Verhältnis von  $10 : 1$  wäre für den Fall zu erwarten, daß das Anoden/Kathoden-Flächenverhältnis im Plutoniumteil das Konzentrationsverhältnis von  $\text{Pu}^{4+}$  zu  $\text{Pu}^{3+}$  bestimmt.

Der Vergleich der Versuche 18 und 23 (Tab.30) zeigt, daß bei gleicher Gesamtstromstärke aber unterschiedlicher Stromaufteilung im Hydrazin- und Plutoniumteil die Reihenfolge der Teilstromstärken bezogen auf den Gesamtumsatz nicht von Bedeutung ist. In beiden Versuchen wird ein Wert von  $\beta = 55 \times 10^{-5} (\text{Mol}/\text{cm}^3)^{0,3} \cdot (\text{cm}/\text{min})$  für die Stoffübergangskonstante

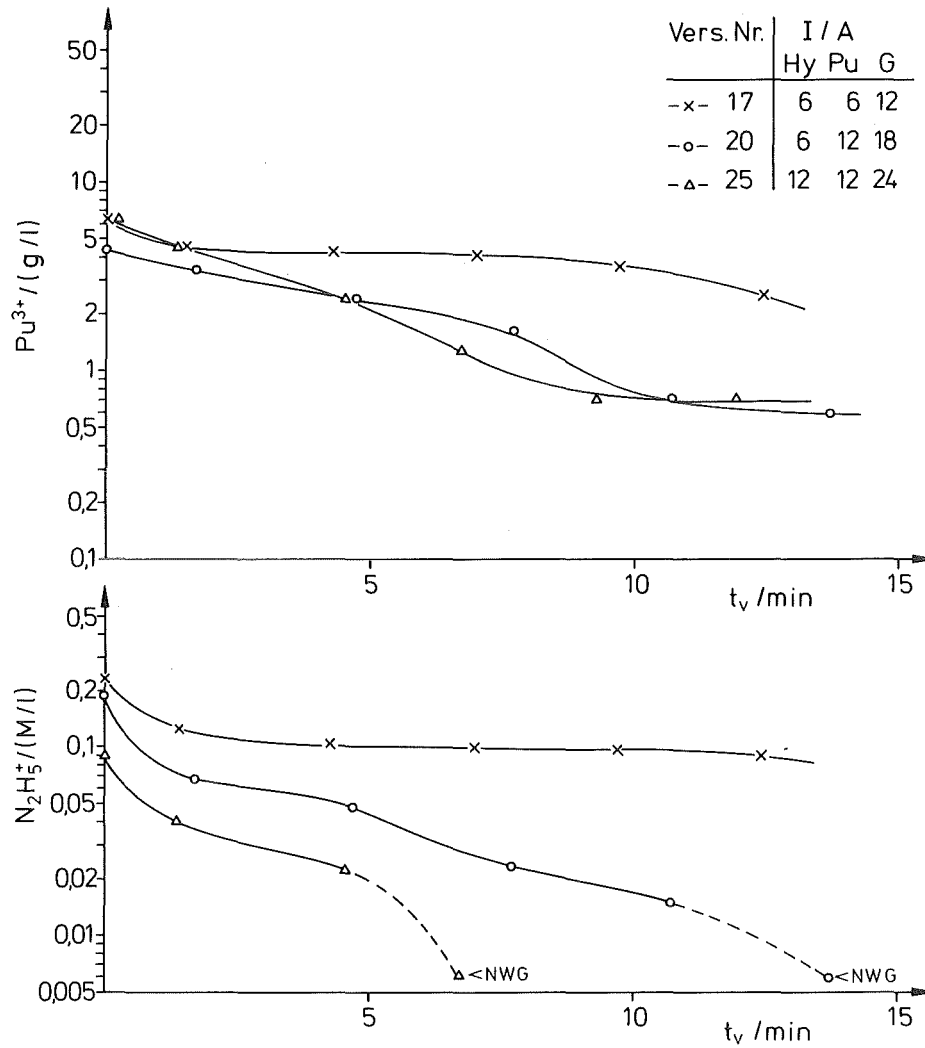


Abb.44 Zwischenzyklenoxidation in der Elektrolyse-Flachzelle  
 5 g/l  $\text{Pu}^{3+}$ , 1 M  $\text{HNO}_3$ ;  $Q = 1,0 \text{ l/h}$

erzielt.

Der Strombedarf für den Hydrazinumsatz zeigt große Schwankungen und beträgt 49 - 219 Ah/Mol im Hydrazinteil, bei einer Hydrazin-Restkonzentration von  $\geq 0,04 \text{ M/l}$ .

### 3.4.5.3. EINFLUSS DER SÄUREKONZENTRATION AUF DIE ZWISCHENZYKLEN- OXIDATION IN ANWESENHEIT VON URANYLIONEN

Zum Nachweis des Einflusses der Säurekonzentration auf den  $\text{Pu}^{3+}$ -Restgehalt bei der elektrolytischen Zwischenzyklenoxidation wurden die im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Versuche mit einer Säurekonzentration von 2,5 M/l unter gleichen Elektrolysebedingungen wiederholt. Zusätzlich wurde dem Elektrolyten ein  $\text{UO}_2^{2+}$ -Gehalt von 5% der Plutoniumkonzentration zugefügt, um eine Annäherung an die tatsächliche Zusammensetzung des Pu-Produktes der Rückextraktion im ersten Zyklus zu erzielen (Abb.1).

Die allgemeinen Versuchsbedingungen sind identisch mit den im vorhergehenden Kapitel genannten. Die Versuchsergebnisse sind in Tab.32 und 33 angegeben. Der Profilverlauf für die Versuche mit  $Q = 0,5$  l/h ist in Abb.45 dargestellt.

Bei den Versuchen mit  $Q = 0,5$  l/h war der  $\text{Pu}^{3+}$ -Umsatz in allen Fällen  $\geq 99\%$ . Dies gilt auch bei dem geringen Überschußstrom von 2,3 Ampere im Falle von Versuch 27 (Tab.32).

Bei gleicher Gesamtstromstärke aber unterschiedlicher Stromaufteilung im Hydrazin- und Plutoniumteil der Flachzelle wirkt sich hier der höhere Stromfluß im Hydrazinteil günstiger aus, wie die Ergebnisse der Versuche 29 und 33 (Tab.32) zeigen, da kein  $\text{Pu}^{3+}$ -Rest verbleibt.

Der  $\text{PuO}_2^{2+}$ -Gehalt des vollständig oxidierten Elektrolyten beträgt maximal 0,8%, bei einem Überschußstrom von 14,1 Ampere (Versuch 35, Tab.32).

Der Vergleich der Umsatzprofile mit den Versuchen mit 1 M  $\text{HNO}_3$  zeigt deutlich den rascheren Verlauf des  $\text{Pu}^{3+}$ -Umsatzes bei höherer Säurekonzentration. Dies ist nicht zuletzt auch auf die bei höherer Salpetersäurekonzentration verstärkt ablaufende kathodische Salpetersäurereduktion zurückzuführen, deren Produkt  $\text{HNO}_2$   $\text{Pu}^{3+}$  autokatalytisch aufoxidiert.

Tab.32 Zwischenzyklenoxi-dation mit 5 g Pu/l + 0,25 g U(VI)/l  
Gesamtzelle (Q = 500 ml/h)

Vers. Nr.	I A	i mA/cm <sup>2</sup>	Q ml/h	Speiselösung				Produkt				ΔPu <sup>3+</sup> %	β x10 <sup>5</sup>	I <sub>Ü</sub> A						
				T °C	HNO <sub>3</sub> M/l	N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> M/l	Pu <sup>3+</sup> g/l	N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> M/l	Pu <sup>3+</sup> g/l	Pu(VI) g/l	Ah/M N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>									
27	H	6	42	610	42	2,38	0,18	5,6	0,054	2,4	-	76	58	217	-	3,7				
	P	6	5,3										0,054	2,4	-	0,06	0,03	97	63	
	G	12	9,3															99	80	+
29	H	6	42	500	42	2,68	0,19	5,2	0,046	2,3	-	85	56	168	-	2,4				
	P	12	10,5										0,046	2,3	-	0,04	0,04	98	53	
	G	18	14															99	66	+
33	H	12	84	520	42	2,59	0,19	5,6	-	1,5	-	(121)	74	269	+	3,3				
	P	6	5,3										-	1,5	-	-	0,03	100	69	
	G	18	14															100	92	+
35	H	12	84	560	41	2,67	0,2	5,0	-	2,4	-	(105)	53	170	+	2,1				
	P	12	10,5										-	2,4	-	-	0,04	100	86	
	G	24	18,6															100	95	+

H = Hydrazinteil; P = Plutoniumteil; G = Gesamtzelle

I<sub>Ü</sub> = Überschußstrom

$$\beta = (\text{Mol/cm}^3)^{0,3} \cdot \text{cm/min}$$

Tab.33 Zwischenzyklenoxidation mit 5 g Pu/l + 0,25 g U(VI)/l  
Gesamtzelle (Q = 1000 ml/h)

Vers. Nr.	I A	i mA/cm <sup>2</sup>	Q ml/h	Speiselösung			Pu <sup>3+</sup> g/l	Produkt			Pu(VI) g/l	Ah/M N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	ΔPu <sup>3+</sup> %	β x10 <sup>5</sup>	I <sub>Ü</sub> A
				T °C	HNO <sub>3</sub> M/l	N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> M/l		N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> M/l	Pu <sup>3+</sup> g/l						
28	H	6	42	1210	41	2,5	0,18	5,1	0,11	2,9	-	76	44	290	- 13,2
	P	6	5,3				0,11	2,9	0,057	1,7	-	91	43	29	
	G	12	9,3									81	67	58	- 7,2
30	H	6	42	1100	42	2,65	0,2	5,3	0,11	3,0	-	66	43	269	- 13,4
	P	12	10,5				0,11	3,0	0,026	1,4	-	130	55	37	
	G	18	14									94	74	63	- 1,4
34	H	12	84	1100	42	2,51	0,22	5,2	0,1	3,0	-	95	43	259	- 9,3
	P	6	5,3				0,1	3,0	0,045	1,4	-	99	54	37	
	G	18	14									94	73	62	- 3,3
36	H	12	84	1200	42	2,66	0,2	5,5	0,087	2,6	-	90	53	381	- 9,2
	P	12	10,5				0,087	2,6	0,013	1,4	-	135	47	32	
	G	24	18,6									107	75	71	+ 2,9

H = Hydrazinteil; P = Plutoniumteil; G = Gesamtzelle

I<sub>Ü</sub> = Überschußstrom

$$\beta = (\text{Mol/cm}^3)^{0,3} \cdot \text{cm/min}$$

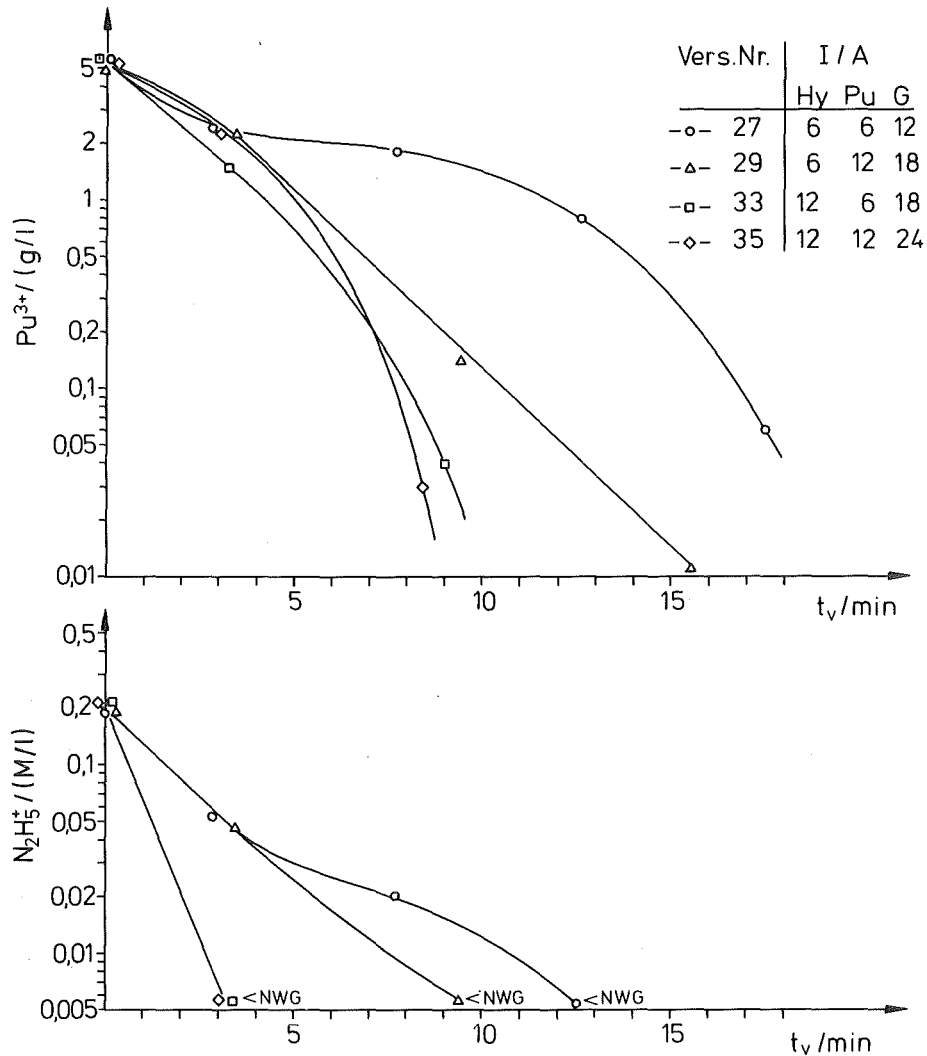


Abb.45: Zwischenzyklenoxidation in der Elektrolyse-Flachzelle  
5 g/l Pu, 0,25 g/l U, 2,5 M HNO<sub>3</sub>; Q = 0,5 l/h

Das Pu<sup>4+</sup>/Pu<sup>3+</sup>-Verhältnis von  $\geq 93$  bei vollständiger Hydrazinoxidation deutet auch hier auf eine vom Flächenverhältnis von Anode zu Kathode unabhängige Zwischenzyklenoxidation.

Berechnet man die Stoffübergangskonstante  $\beta$  nach Gl.98 (mit  $n = 0,7$ ) für die aus dem Zellenprofil zu entnehmende Verweilzeit, die für den Umsatz von  $\geq 99\%$  Pu<sup>3+</sup> benötigt wird, so erhalten wir die in Tab.34 genannten Werte, die jedoch keine Proportionalität zum Überschußstrom erkennen lassen.

Bei Erhöhung des Flusses auf Q = 1 l/h unter sonst gleichbleibenden Bedingungen (Tab.33) wird keine vollständige Pu<sup>3+</sup>-Oxidation mehr



Tab.34 Stoffübergangskonstante  $\beta$  bei 99 %  $\text{Pu}^{3+}$ -Umsatz

Vers. Nr.	Verweilzeit (min)	Auslauf $\text{Pu}^{3+}$ (g/l)	$I_{\text{Ü}}$ (A)	$\beta \times 10^5$ $(\text{Mol/cm}^3)^{0,3}$ (cm/min)
27	17,5	0,06	+ 2,3	103
29	15,5	0,0	+ 9,6	110
33	9,0	0,0	+ 9,3	270
35	8,3	0,03	+14,1	224

erzielt, da der Gesamtstrom in den meisten Fällen unterhalb des mittleren Strombedarfs von 88 Ah/Mol Hydrazin liegt. Die Stoffübergangskonstante verläuft proportional mit zunehmender Gesamtstromstärke.

Die geringe Hydrazin-Restkonzentration von 0,01 M/l bei Versuch 36 (Tab.33), die trotz eines Überschussstroms von + 2,9 Ampere vorhanden ist, deutet an, daß sich bei höherem Elektrolytfluß die Rückvermischung verstärkt bemerkbar macht.

### 3.4.6. KOMBINIERTE PLUTONIUM(III)- UND HYDRAZINOXIDATION BEI EINEM PLUTONIUMGEHALT VON 40 G/L

Die anodische Oxidation des Elektrolyten mit 40 g/l Pu-Gehalt erfolgte in Anpassung an die Auslegung der Flachzelle mit einem Fluß von  $Q = 0,5$  l/h. Die Versuche wurden im Durchflußbetrieb durchgeführt, bis ein Umsatzgleichgewicht am Zellenauslauf erreicht war. Untersuchungsvariable waren die Stromdichten im Hydrazin- und Plutoniumteil der Flachzelle. Für  $I = 3,6$  und 12 Ampere im Hydrazinteil wurde der Strom im Plutoniumteil jeweils zwischen 5 und 25 Ampere variiert. Der maximale Gesamtstrom wurde so gewählt, daß eine vollständige Oxidation von Hydrazin und  $\text{Pu}^{3+}$  zu erwarten war.

#### Versuchsbedingungen:

Elektrolyt: 2,5 M  $\text{HNO}_3$ , 0,1 - 0,3 M  $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ ,  
40 g/l  $\text{Pu}^{3+}$ , 1 g/l U(VI)  
 $T = 33 - 42$  °C  
Fluß: 0,5 l/h

Elektrolyse- stromkonstant  
bedingungen: Hydrazinteil:  $I = 3 - 12$  Ampere  
 $i = 21 - 84$  mA/cm<sup>2</sup>  
Plutoniumteil:  $I = 5 - 25$  Ampere  
 $i = 4,4 - 22$  mA/cm<sup>2</sup>

Gesamtstromstärke: 8 - 37 Ampere

Die einzelnen Versuche und Versuchsergebnisse sind in Tab.35 zusammengefaßt.

Das Reaktionsprofil der Versuche ist in den Abb.46-48 dargestellt. Unter der Annahme einer gleichmäßigen Stromverteilung im Plutoniumteil wurde auf der x-Achse die Einteilung in Ah/l gewählt, um Durchsatzunterschiede auszugleichen.

Tab.35 Zwischenzyklenoxidation mit 40 g Pu/l  
Gesamtzelle (Q = 500 ml/h)

Vers. Nr.	I A	i mA/cm <sup>2</sup>	Q ml/h	Speiselösung			Pu <sup>3+</sup> g/l	Produkt				ΔPu <sup>3+</sup> %	β x10 <sup>5</sup>	I <sub>Ü</sub> A	
				T °C	HNO <sub>3</sub> M/l	N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> M/l		N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> M/l	Pu <sup>3+</sup> g/l	Pu(VI) g/l	Ah/M N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>				
37	H	3	21	560	33	2,77	0,11	49,3	0,059	26,9	-	111	44	270	
	P	5	4,4				0,059	26,9	0,034	12,9	-		52	335	
	G	8	6,2										73	61	- 0,29
38	H	3	21	530	42	2,75	0,21	46,4	0,14	27,3	-	80	40	216	
	P	10	8,7				0,14	27,3	0,04	9,8	-		66	44	
	G	13	10,1										79	63	+ 0,55
40	H	3	21	520	42	2,68	0,22	46,1	0,16	25,3	-	96	43	273	
	P	15	13,1				0,16	25,3	0,03	7,2	-		72	51	
	G	18	14										84	72	+ 5,4
41	H	3	21	520	41	2,67	0,13	36,9	0,06	19,3	-	81	46	243	
	P	20	17,5				0,06	19,3	0,03	0,5	-		98	100	
	G	23	17,9										99	115	+ 15,0
42	H	3	21	580	38	2,63	0,13	44,2	0,06	26,9	-	70	38	231	
	P	25	21,9				0,06	26,9	0,03	0,6	-		98	123	
	G	28	21,8										99	137	+ 18,4

H = Hydrazinteil; P = Plutoniumteil; G = Gesamtzelle

I<sub>Ü</sub> = Überschußstrom

$$\beta = (\text{Mol/cm}^3)^{0,3} \cdot \text{cm/min}$$

Fortsetzung Tab.35

Vers. Nr.	I A	i mA/cm <sup>2</sup>	Q ml/h	Speiselösung				Produkt				ΔPu <sup>3+</sup> %	β x10 <sup>5</sup>	I <sub>Ü</sub> A	
				T °C	HNO <sub>3</sub> M/l	N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> M/l	Pu <sup>3+</sup> g/l	N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> M/l	Pu <sup>3+</sup> g/l	Pu(VI) g/l	Ah/M N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>				
43	H	6	42	500	40	2,6	0,37	46,8	0,206	20,3	-	72	53	301	
	P	5	4,4						0,14	19,3	-		5	2,2	
	G	11	8,6										56	35	- 7,7
44	H	6	42	590	38	2,64	0,37	50,9	0,24	21,9	-	76	54	371	
	P	10	8,7						0,08	11,7	-		47	30	
	G	16	12,4										75	68	- 6,5
45	H	6	42	490	38	2,46	0,27	49,8	0,14	17,9	-	92	62	374	
	P	15	13,1						0,03	7,1	-		60	33	
	G	21	16,3										85	71	+ 7,0
46	H	6	42	570	38	2,39	0,12	40,7	0,04	15,6	-	128	60	393	
	P	20	17,5						0,017	0,7	-		96	93	
	G	26	20,2										98	126	+ 17,7
47	H	6	42	580	38	2,38	0,12	40,7	0,04	14,6	-	120	63	425	
	P	25	21,9						0,017	0,6	-		96	95	
	G	31	24,1										99	131	+ 22,0

H = Hydrazinteil; P = Plutoniumteil; G = Gesamtzelle

I<sub>Ü</sub> = Überschußstrom

$$\beta = (\text{Mol/cm}^3)^{0,3} \cdot \text{cm/min}$$

Fortsetzung Tab.35

Vers. Nr.	I A	i mA/cm <sup>2</sup>	Q ml/h	Speiselösung				Produkt				ΔPu <sup>3+</sup> %	β x10 <sup>5</sup>	I <sub>Ü</sub> A
				T °C	HNO <sub>3</sub> M/l	N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> M/l	Pu <sup>3+</sup> g/l	N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> M/l	Pu <sup>3+</sup> g/l	Pu(VI) g/l	Ah/M N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>			
48	H	12	84	520	38	2,43	0,16	44,5	0,017	11,1	-	74	497	
	P	5	4,4					11,1	0,5	-	96	77		
	G	17	13,2								99	123	+ 7,3	
49	H	12	84	470	37	2,45	0,18	48,4	0,017	10,6	-	78	517	
	P	10	8,7					10,6	0,5	-	95	68		
	G	22	17,1								99	118	+ 12,0	
50	H	12	84	540	38	2,61	0,2	52,6	0,02	11,3	-	122	74	527
	P	15	13,1					11,3	0,017	0,8	-	93	72	
	G	27	21								98	123	+ 14,7	
51	H	12	84	540	37	2,54	0,17	53,8	0,017	9,9	-	79	602	
	P	20	17,5					9,9	0,1	-	99	95		
	G	32	24,9								100	151	+ 21,1	
52	H	12	84	490	36	2,69	0,15	44,3	0,02	9,7	-	193	78	527
	P	25	21,9					9,7	0,017	0,0	-	100	100	
	G	37	28,8								100	147	+ 28,2	

H = Hydrazinteil; P = Plutoniumteil; G = Gesamtzelle

I<sub>Ü</sub> = Überschußstrom

$$\beta = (\text{Mol/cm}^3)^{0,3} \cdot \text{cm/min}$$

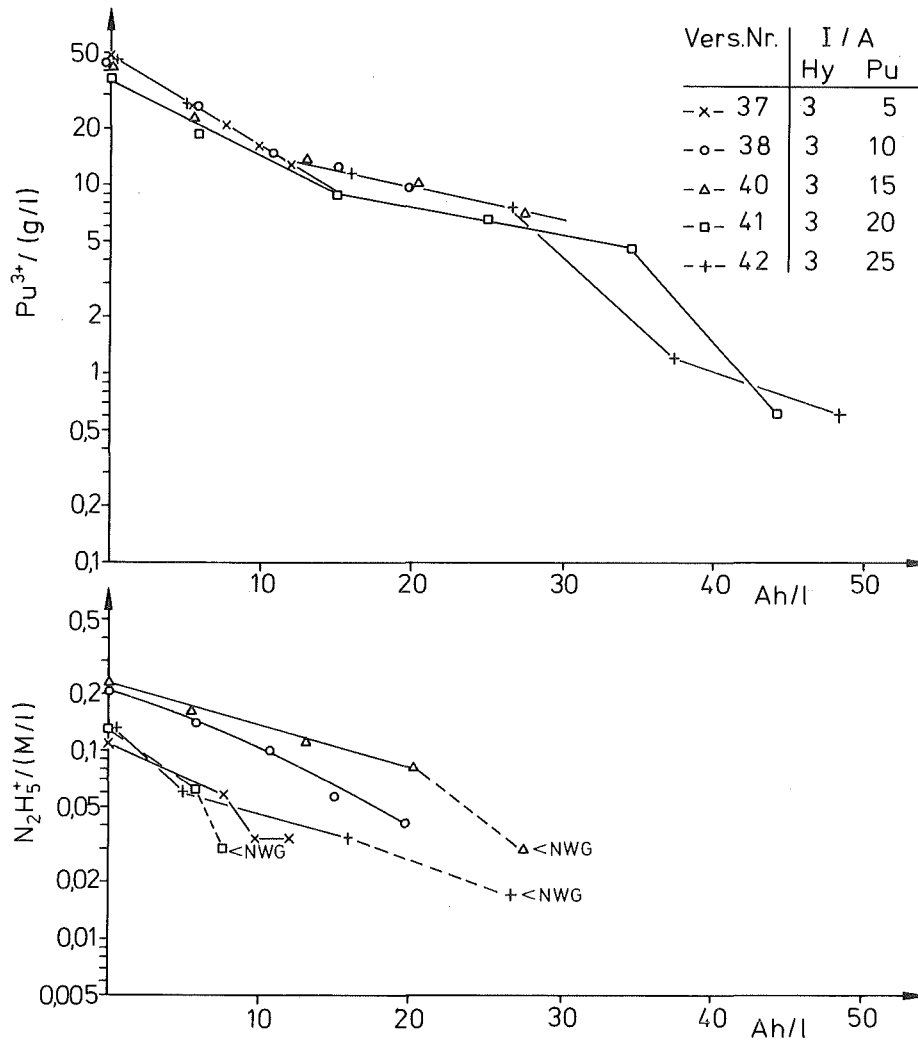


Abb.46 Zwischenzyklenoxidation in der Elektrolyse-Flachzelle  
 40 g/l  $\text{Pu}^{3+}$ , 2,5 M  $\text{HNO}_3$ ;  $Q = 0,5$  l/h

Der für technische Elektrolysezellen erforderliche stromkonstante Betrieb (32) erzwingt den Stoffumsatz in der Reihenfolge Hydrazinumsatz,  $\text{Pu}^{3+}$ -Oxidation, Sauerstoffentwicklung mit jeweils positiver werdendem Oxidationspotential. Auch bei der niedrigsten im Hydrazinteil untersuchten Stromdichte von  $21 \text{ mA/cm}^2$  wird dabei die Grenzstromdichte des Hydrazinumsatzes überschritten, da die  $\text{Pu}^{3+}$ -Oxidation gleichzeitig abläuft. Dieser parallele  $\text{Pu}^{3+}$ -Umsatz entspricht dem Oxidationsverlauf im instationären Betrieb bei hoher Stromdichte, wie er in den Experimenten zur Abhängigkeit der Zwischenzyklenoxidation von der Säurekonzentration festgestellt wurde (s. Kap.3.3.5.).

Für den Hydrazinumsatz im Hydrazinteil (Abb.49) ergibt sich bei 3 Ampere Stromstärke ein mittlerer Strombedarf von 88 Ah/Mol, wie er auch in den

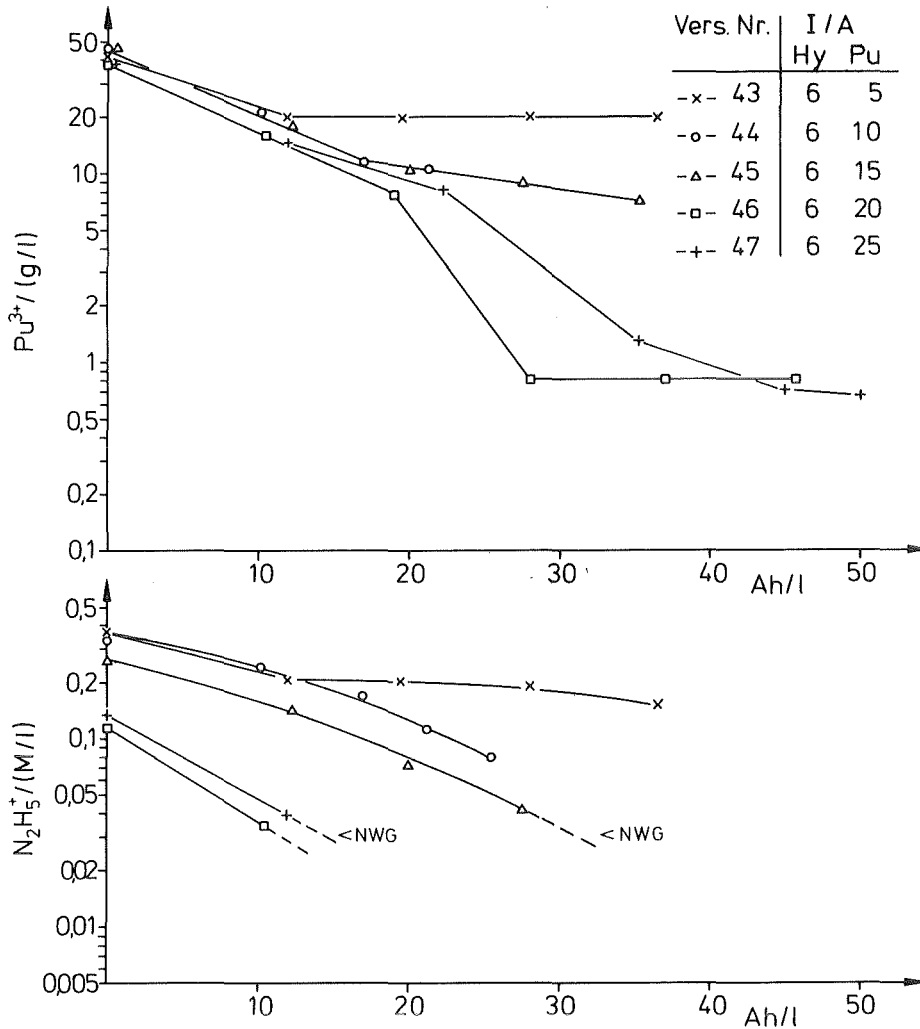


Abb.47 Zwischenzyklenoxidation in der Elektrolyse-Flachzelle  
 40 g/l  $\text{Pu}^{3+}$ , 2,5 M  $\text{HNO}_3$ ;  $Q = 0,5 \text{ l/h}$

Untersuchungen mit plutoniumfreiem Elektrolyten gefunden wurde.

Für die Versuche mit 6 und 12 Ampere im Hydrazinteil reicht das Angebot an umzusetzendem Hydrazin zum Teil nicht aus, so daß ein scheinbar höherer Strombedarf resultiert. Trotz des Überschußstroms sind Hydrazin-Restkonzentrationen von  $\leq 0,04 \text{ M/l}$  am Ausgang des Hydrazinteils vorhanden. Der Grund dafür kann sowohl in der Rückvermischung als auch im Wechsel der Reaktionsordnung von null nach eins bei niedrigeren Hydrazinkonzentrationen gesehen werden (s. Kap.3.3.1.).

Der tatsächliche Strombedarf der Hydrazinoxidation schwankt selbst bei den Versuchen mit 3 Ampere im Hydrazinteil und hinreichend hoher Hydrazinkonzentration am Ausgang ( $\geq 0,06 \text{ M/l}$ ) zwischen 71 und 112 Ah/Mol

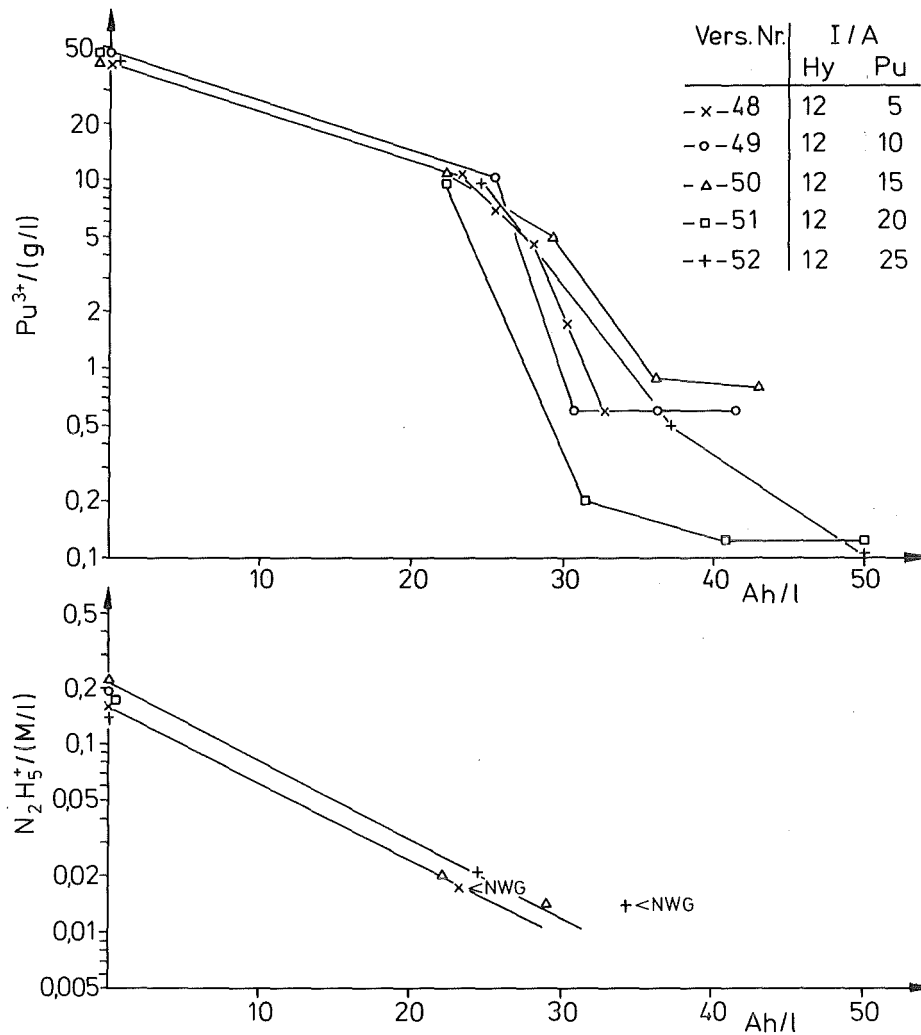


Abb.48 Zwischenzyklenoxidation in der Elektrolyse-Flachzelle  
40 g/l  $\text{Pu}^{3+}$ , 2,5 M  $\text{HNO}_3$ ;  $Q = 0,5$  l/h

Hydrazin. Daher ist eine Strombilanz zur Bestimmung der Stromausbeute der  $\text{Pu}^{3+}$ -Oxidation nicht möglich. Der prozentuale  $\text{Pu}^{3+}$ -Umsatz im Hydrazinteil steigt fast linear mit der Stromstärke an (Abb.49).

Wie der Verlauf der Hydrazin- und  $\text{Pu}^{3+}$ -Konzentrationen im Zellenprofil erkennen läßt (Abb.46-48), tritt eine vollständige  $\text{Pu}^{3+}$ -Oxidation (> 98%) erst unterhalb einer bestimmten maximalen Hydrazinkonzentration ein. Die Nachweisgrenze für Hydrazin lag, bedingt durch die Anwesenheit von Plutonium, bei 0,017 - 0,034 M/l, so daß eine exakte Angabe der maximalen Hydrazinkonzentration nicht möglich ist.

Da  $\text{Pu}^{3+}/\text{Pu}^{4+}$  ein reversibles Redoxpaar ist, steht zu erwarten, daß bei rein elektrochemischem Reaktionsablauf das Verhältnis der



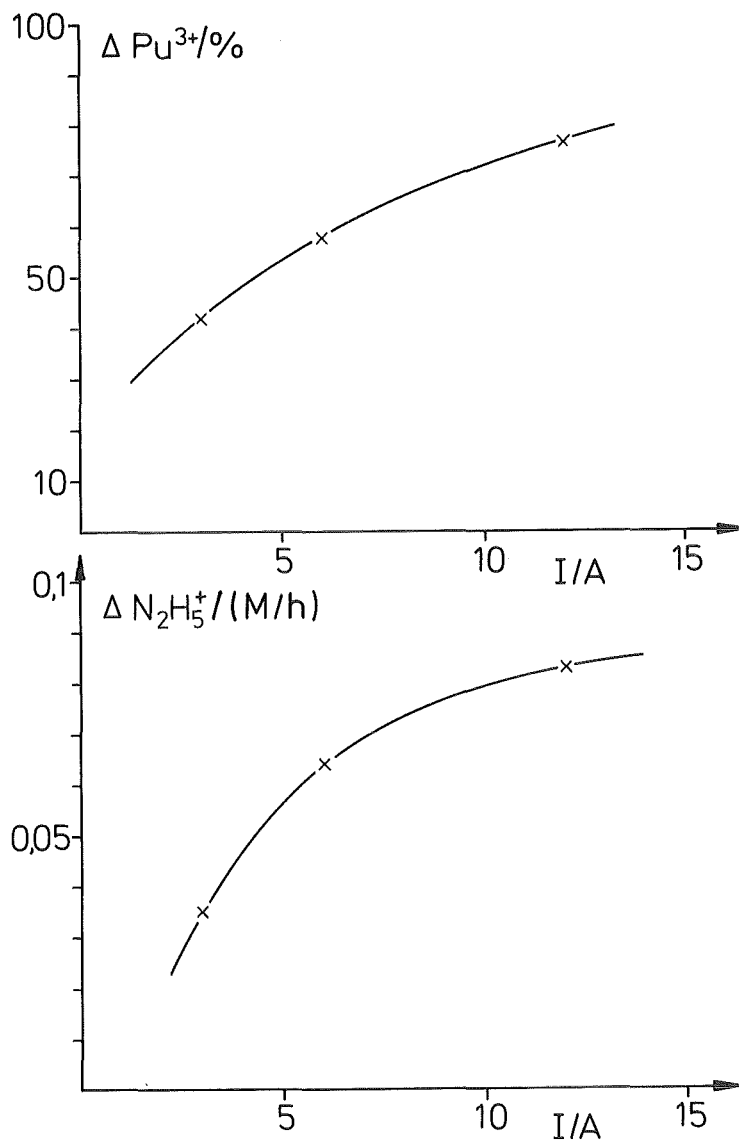


Abb.49 Pu<sup>3+</sup>- und Hydrazinumsatz als Funktion der Stromstärke im Hydrazinteil der Flachzelle

Pu<sup>3+</sup>/Pu<sup>4+</sup>-Konzentrationen in einer diaphragmalosen Elektrolysezelle aufgrund der Rückreaktion von Pu<sup>4+</sup> an der Kathode durch das Flächenverhältnis von Anode und Kathode gegeben ist.

Das im Plutoniumteil der Zelle vorliegende Verhältnis von Anoden- zu Kathodenfläche = 10 : 1 würde einer Pu<sup>3+</sup>-Gleichgewichtskonzentration von 9% entsprechen. Da die Pu<sup>3+</sup>-Konzentration in den Fällen einer vollständigen Hydrazinbeseitigung  $\leq 2\%$  beträgt, nehmen wir an, daß bei fehlendem Nitritfänger die salpetrige Säure in den Oxidationsmechanismus eingreift und das elektrochemische Reaktionsgleichgewicht zugunsten von

$\text{Pu}^{4+}$  verschiebt. Daraus folgt, daß das geforderte möglichst große Flächenverhältnis zur Verringerung der kathodischen  $\text{Pu}^{4+}$ -Reduktion bei der Oxidation von einem 40 g/l  $\text{Pu}^{3+}$  enthaltenden 2 - 3 molaren salpetersauren Elektrolyten keine Notwendigkeit ist (32).

Die Werte für die Stoffübergangskonstante  $\beta$  in Tab.35 wurden unter der Annahme einer Reaktion 0,7ter Ordnung berechnet, wie sie bei den Umsatzversuchen in den rotationssymmetrischen Zellen ermittelt wurden (32). Die dort angeführte empirische Beziehung zwischen Stoffübergangskonstante und Stromdichte

$$\beta = a \cdot i^q \quad (\text{Gl.21})$$

wird in den Untersuchungen mit der Flachzelle nur für den Umsatz im Hydrazinteil bestätigt, außerdem für den Umsatz im Plutoniumteil bei einer Stromstärke von  $I = 3$  Ampere im Hydrazinteil (Abb.50).

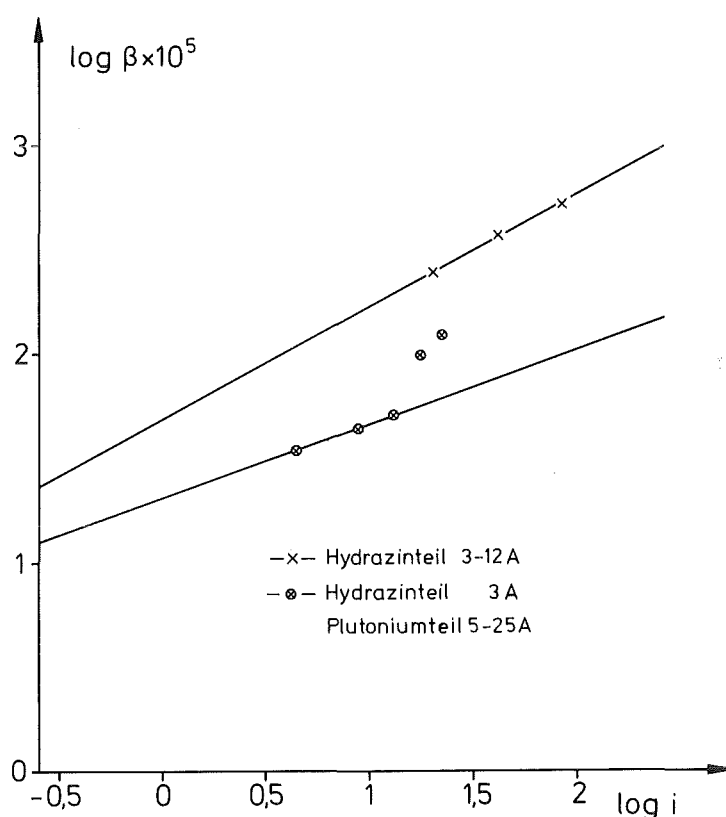


Abb.50 Anodische Oxidation von  $\text{Pu}^{3+}$ : Stoffübergangszahl  $\beta$  als Funktion der anodischen Stromdichte

Das heißt, die Beziehung  $\beta = a \cdot i^q$  gilt in der Flachzelle nur in den Fällen, in denen die Hydrazinkonzentration am Reaktorausgang noch einen endlichen Wert besitzt und die autokatalytische Oxidation von  $\text{Pu}^{3+}$  durch  $\text{HNO}_2$  noch nicht einsetzt. Die beiden vom geraden Verlauf abweichenden Werte in Abb.50, bei denen aufgrund des hohen Stromdurchsatzes und des daraus resultierenden Hydrazinverbrauchs diese Bedingung nicht mehr erfüllt ist, verdeutlichen dies.

Die höheren Werte der Stoffübergangskonstanten  $\beta$  für den  $\text{Pu}^{3+}$ -Umsatz im Hydrazinteil der Zelle sind auf die im Vergleich zum Plutoniumteil niedrigere Elektrodenflächendichte zurückzuführen.

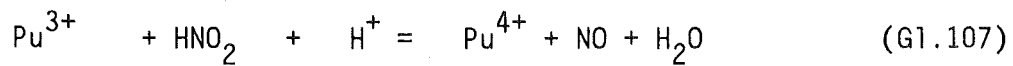
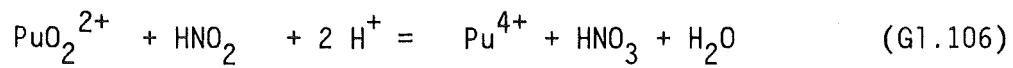
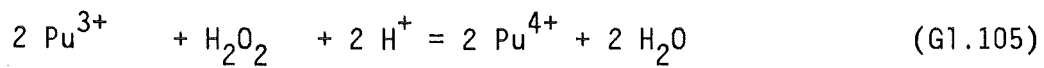
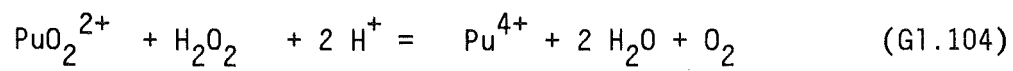
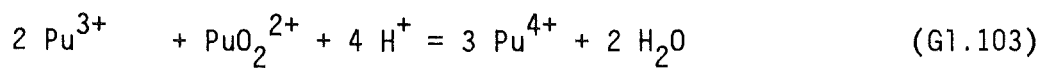
Ein  $\text{PuO}_2^{2+}$ -Anteil am Reaktionsprodukt wurde auch nach vollständiger Hydrazinoxidation und trotz der danach einsetzenden Sauerstoffentwicklung nicht gefunden. Zur Untermauerung dieses Befundes wurde in Versuch 52, Tab.35, nach Einstellung des Reaktionsgleichgewichtes der Versuch mit stehendem Elektrolyten und einer Gesamtstromstärke von 37 Ampere fortgesetzt. Auch nach einer weiteren Elektrolysezeit von 2 Stunden konnte keine  $\text{PuO}_2^{2+}$ -Bildung festgestellt werden.

Wir nehmen an, daß der Grund für das Fehlen von  $\text{PuO}_2^{2+}$ -Ionen in der Reaktion von  $\text{PuO}_2^{2+}$  mit kathodischen Reduktionsprodukten zu sehen ist.

Als Kathodenprodukte kommen neben Wasserstoff  $\text{Pu}^{3+}$  und  $\text{HNO}_2$  in Frage. Da bei einem vollständig aufoxidierten Elektrolyten parallel zur  $\text{PuO}_2^{2+}$ -Bildung an der Anode hauptsächlich Sauerstoff entsteht, ist auch die Reduktion von gelöstem Sauerstoff an der Kathode möglich (46):



Sowohl  $\text{H}_2\text{O}_2$  als auch  $\text{HNO}_2$  wirken in salpetersauren Lösungen oxidierend auf  $\text{Pu}^{3+}$  und reduzierend auf  $\text{PuO}_2^{2+}$  (103), so daß zusätzlich zur Symproportionierungsreaktion von  $\text{Pu}^{3+}$  und  $\text{PuO}_2^{2+}$  die bevorzugte Bildung von  $\text{Pu}^{4+}$  durch die folgenden Bruttoreaktionsgleichungen beschrieben wird:



Hieraus folgt, daß die anodische Sauerstoffentwicklung bei der  $\text{Pu}^{3+}$ -Oxidation unter den gegebenen Versuchsbedingungen nicht vermieden werden muß und folglich auch eine potential- oder spannungskonstante Steuerung der Elektrolysezelle nicht erforderlich ist.

#### 4. ANALYTIK

##### Plutonium-Wertigkeitsbestimmung

Die Konzentrationen der Oxidationsstufen von Plutonium -  $\text{Pu}^{3+}$ ,  $\text{Pu}^{4+}$  und  $\text{PuO}_2^{2+}$  - wurden mit dem Spektralphotometer Cary 14 (Fa. Varian) bestimmt. Zur Auswertung wurden folgende Peak/Tal-Kombinationen herangezogen:  $\text{Pu}^{3+}$ : 602/518 nm;  $\text{Pu}^{4+}$ : 476/518 nm;  $\text{PuO}_2^{2+}$ : 831/747 nm.

Die rechnerische Auswertung erfolgte unter Verwendung eines Computerprogramms, das die Temperatur- und Salpetersäureabhängigkeit der Extinktionen berücksichtigt (104).

##### Plutonium-Gesamtbestimmung

Die Plutoniumbestimmung erfolgte mit der Methode der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA). Ausgewertet wurden die Intensitäten der  $\text{L}\alpha$ -Linien, wobei Thorium als innerer Standard der Meßlösung zugesetzt wurde (105,106).

##### Hydrazinbestimmung

Die Hydrazinbestimmung erfolgte photometrisch durch Messung der Extinktion der gelb gefärbten Verbindung mit 4-Dimethylaminobenzaldehyd bei 457 nm. Nachweisgrenze  $\leq 10^{-4}$  M/l. Die Anwesenheit von Plutonium beeinflusst die Messung und verschlechtert die Nachweisgrenze auf  $\sim 10^{-2}$  M/l (106,107).

##### Ammonium-Bestimmung

Die Ammonium-haltige, salpetersaure Lösung wurde mit Natronlauge auf 0,5 N  $\text{OH}^-$  eingestellt,  $\text{NH}_3$  mit Wasserdampf abdestilliert und in einer schwefelsauren Vorlage aufgefangen. Zur quantitativen Bestimmung wurde mit Neßlers Reagenz angefärbt und die Extinktion bei 425 nm photometrisch bestimmt. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Plutonium und Hydrazin wurde zur Unterdrückung der Weiterreaktion nach Probenahme das Hydrazin mit Brom (3%ige wäßrige Lösung) zerstört und der Bromüberschuß mit  $\text{SnCl}_2$  beseitigt (107).

## 5. VERZEICHNIS DER VERWENDETEN ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE

$A_E$	Elektrodenoberfläche	( $\text{cm}^2$ )
An	Anode	
aq	wäßrig	
c	Konzentration	( $\text{Mol/l}$ )
$c_g$	Grenzkonzentration	
D	Diffusionskoeffizient	( $\text{cm}^2/\text{sec}$ )
$D_{\text{aq}}^{\text{org}}$	Verteilungskoeffizient $c_{\text{org}}/c_{\text{aq}}$	
E	Potential	(V)
$E^0$	Standardpotential	
e-	elektrische Elementarladung	
EMK	elektromotorische Kraft einer Zelle	(V)
$\text{EMK}^0$	Standard-EMK einer Zelle	
F	Faraday-Zahl	( $\text{As/Mol}$ )
I	Strom	(A)
i	Stromdichte	( $\text{mA/cm}^2$ )
$i_g$	Grenzstromdichte	
K	Gleichgewichtskonstante	
Ka	Kathode	
k	Geschwindigkeitskonstante	
M	$\text{Mol/l}$	
n	Reaktionsordnung	
NWG	Nachweisgrenze	
org	organisch	
Q	Fluß	( $\text{cm}^3/\text{min}$ )

R	allgemeine Gaskonstante	
r	Reaktionsgeschwindigkeit	
SHE	Potential gegen die Standardwasserstoffelektrode	(V)
SCE	Potential gegen die Gesättigte Kalomelelektrode	(V)
T	Temperatur	(K; °C)
t	Zeit	(min)
V	Volumen	(ml)
$V_R$	Reaktionsvolumen	
V	Volt	
z	Wertigkeit des Elektroden- vorgangs	
$\beta$	Stoffübergangszahl	(cm/min)
$\delta$	Nernst'sche Diffusions- schichtdicke	(cm)
$\eta$	Überspannung	(V)
$\mu$	Ionenstärke	
$\nu$	kinematische Viskosität	(cm <sup>2</sup> /sec)
$\tau$	mittlere Verweilzeit	(min)
$\Omega$	Elektrodenflächendichte	(cm <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup> )

## 6. LITERATURVERZEICHNIS

1. F. Baumgärtner (Hrsg.), "Chemie der Nuklearen Entsorgung"  
Bd. I und II, München, Thiemig-Verlag (1978)
2. J.F. Flagg, "Chemical Processing of Reactor Fuels",  
Academic Press, New York (1961)
3. F. Baumgärtner, H. Schmieder, Radiochimica Acta 25 (1978) 191
4. F. Baumgärtner, H. Philipp, Fortschritte der chem. Forsch.  
12 (1969) 712
5. J.M. Cleveland, "The Chemistry of Plutonium",  
American Nuclear Soc. (1979)
6. W.M. Latimer, "Oxidation Potentials", Prentice Hall Inc.,  
Englewood Cliffs, N.J. (1959)
7. "Handbook of Chemistry and Physics", The Chemical Rubber Company,  
Cleveland, Ohio (1968-69)
8. D.E. Horner, USAEC-Report ORNL-4383 (1969)
9. J.S. Buckingham, C.A. Colvin, C.A. Goodall,  
USAEC-Report HW-59283 (1959)
10. J. Rydberg, J. Inorg. Nucl. Chem. 5 (1957) 79
11. H. Tebbert, W. Schüller, P. Zühlke,  
Atomwirtschaft 4 (1967) 194
12. K. Roth in "Entsorgung von Kernkraftwerken",  
Verlag TÜV Rheinland (1980), S. 72
13. J.M. McKibben, J.E. Bercaw, USAEC-Report DP-1248 (1971)
14. G.S. Barney, USAEC-Report ARH-SA-100 (1971)
15. G.L. Richardson, J.L. Swanson, Bericht HEDL-TME 75-31 (1975)
16. E.R. Irish, USAEC-Report HW-60116 (1959)
17. E.K. Dukes, J. Am. Chem. Soc. 82 (1960) 9
18. LMFBR Fuel Cycle Studies Progress Report  
USAEC-Report ORNL-TM-2871 (1970)



19. H. Hausberger, P. Schlosser,  
Deutsche Offenlegungsschrift 2 613 536 (1977)
20. C.S. Schlea, M.R. Caverly, H.E. Henry, W.J. Jenkins,  
Bericht DP-808, DuPont SRL (1963)
21. Eurochemic Third Activity Report, 1964-1966,  
Report NP-17623 (1966)
22. G.S. Nichols, USAEC-Report DP-1065 (1966)
23. F. Baumgärtner, E. Schwind, P. Schlosser,  
Deutsche Patentschrift 1 905 519 (1970)
24. A. Schneider, A.L. Ayers, US-Patentschrift 3 616 276 (1971)
25. A. Naylor, W. Smith, B.F. Warner, W. Baxter,  
Deutsche Patentschrift 2 158 058 (1972)
26. H. Hausberger, Dissertation, Heidelberg 1972
27. H. Schmieder, F. Baumgärtner, H. Goldacker, H. Hausberger,  
Tagungsbericht Reaktortagung Bonn, April 1971, S. 706
28. H. Schmieder, F. Baumgärtner, H. Goldacker, H. Hausberger,  
KfK-Bericht 2082 (1974)
29. H. Schmieder, H. Goldacker, E. Warnecke,  
KfK-Nachrichten 6 (1974) 22
30. H. Schmieder, H. Goldacker, M. Heilgeist, M. Kluth,  
H. Hausberger, L. Finsterwalder, KfK-Bericht 2957 (1980)
31. He Jianyu, Zhang Qingxuan, Lo Longjun, in "Actinide Separations",  
ACS Symposium Series Vol. 117 (1980), S. 317
32. H. Schmieder, K.L. Huppert, H. Goldacker in 1., S. 50
33. A.F. Czermak, J.H. Gray, E.W. Murbach, J.C. Neace,  
R.G. Spanburgh, Proc. Conf. "Back End of the LWR Fuel Cycle",  
De Soto, Georgia, 19.-23.3.1978, S. V-11
34. R.I. Newman, Nucl. Eng. Intern. 17 (1972) 938
35. M. Krumpelt, J.J. Heiberger, M.J. Steindler  
ANL-Report 7799 (1971) 48
36. dto. 7871 (1971) 41

37. dto. 7902 (1971) 48
38. dto. 7931 (1971) 45
39. dto. 7946 (1972) 56
40. dto. 7994 (1973) 38
41. W.J. Mecham, ANL-Report 7841 (1971) 42
42. W. Vielstich, "Brennstoffelemente",  
Verlag Chemie, Weinheim (1965)
43. A.F. Czermak, private Mitteilung (1981)
44. E. Brauer, E. Nann, Werkstoffe und Korrosion 20 (1969) 676
45. F. Beck, "Elektroorganische Chemie",  
Verlag Chemie, Weinheim (1974)
46. J.P. Hoare: "Oxygen" in A.J. Bard (Hrsg.): "Encyclopedia  
of Electrochemistry of the Elements", Vol.2, S. 191,  
Marcel Dekker Verlag, New York (1974)
47. H. Schmieder, H. Goldacker, Atomkernergie, Kerntechnik  
33 (1979) 255
48. P.I. Artiukhin, V.I. Medvedovskii, A.D. Gel'man,  
Russ. J. Inorg. Chem. 4 (1959) 596
49. C. Keller, "The Chemistry of Transuranium Elements",  
Verlag Chemie, Weinheim (1971)
50. G.T. Seaborg, J.J. Katz, "The Actinide Elements",  
McGraw-Hill Book Comp., New York (1954)
51. R. Parsons, Pure and Applied Chem. 37 (1974) 499
52. F.A. Cotton, G. Wilkinson, "Anorganische Chemie",  
Verlag Chemie, Weinheim (1970)
53. S.W. Rabideau, J. Am. Chem. Soc. 78 (1956) 2705
54. N. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous  
Solutions", Pergamon Press, Oxford (1966)
55. G.L. Silver, Radiochem. Radioanal. Letters 7 (1971) 1
56. P.I. Artiukhin, A.D. Gel'man, V.I. Medvedovskii,  
Doklady AN, SSSR 120 (1958) 269

57. T.W. Newton, TID-Report 26506 (1975)
58. D. Cohen, J. Inorg. Nucl. Chem. 18 (1961) 207
59. S. Casadio, F. Orlandini, J. Electroanal. Chem. 33 (1971) 212
60. S. Casadio, F. Orlandini, J. Electroanal. Chem. 33 (1971) 216
61. D. Peters, W. Shults, J. Electroanal. Chem. 8 (1964) 200
62. W.E. Harris, I.M. Kolthoff, J. Am. Chem. Soc. 67 (1945) 1484
63. I.M. Kolthoff, W.E. Harris, J. Am. Chem. Soc. 68 (1946) 1175
64. J. Kuta, E. Yeager, Electroanal. Chem. 31 (1971) 119
65. J. Koryta, J. Koutecky, Collect. Czech. Chem. Commun. 20 (1955) 423
66. K.J. Vetter, "Elektrochemische Kinetik", Springer-Verlag, Berlin (1961)
67. T.W. Newton, J. Phys. Chem. 63 (1959) 1493
68. X.L.R. Talmont, Proc. Int. Conf. "Solvent Extraction Chemistry of Metals", Harwell, 27.-30.9. 1965, S. 103
69. H.A.C. McCay, R.J.W. Streeton, A.G. Wain, Bericht AERE-R 4381 (1963)
70. W.J. Plieth: "Nitrogen" in A.J. Bard (Hrsg.): "Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements", Vol.8, S. 321, Marcel Dekker Verlag, New York (1978)
71. G. Breidenbach, Diplomarbeit, Universität Frankfurt (1978)
72. G. Kreysa, G. Breidenbach, Vortragstagung der GDCh, "Technische Elektrolysen", Frankfurt/Main 4./5.10. 1979
73. G. Kreysa, H.-J. Külps, K.J. Müller, Dechema-Monographie, Bd.90, "Elektrochemie und Elektronik", Verlag Chemie, Weinheim (1981)
74. D.L. Barney, Bericht KAPL-1263 (1955)
75. H.R. Christen, "Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie", Verlag Sauerländer-Salle, Frankfurt/Main (1969)
76. A.R. Kazanjian, F.J. Miner, A.K. Brown, P.G. Hagan, J.W. Berry, Trans. Faraday Soc. 66 (1970) 2192

77. F.v. Sturm, "Elektrochemische Stromerzeugung", Verlag Chemie, Weinheim, (1969)
78. Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, "Transurane", Bd. D1, Springer Verlag, Berlin (1975)
79. V.S. Koltunov, G.I. Zhuravleva, Radiokhimiya 16 (1974) 84
80. R.E. Kirk, A.W. Browne, J. Am. Chem. Soc. 50 (1928) 337
81. W.C.E. Higginson, The Chemical Society, London, Spec. Publ. No. 10 (1957)
82. H. Feess, H. Wendt, Chem.-Ing.-Techn. 53 (1981) 808
83. C.H. Hamann, W. Vielstich, "Elektrochemie", Bd. 2, Verlag Chemie, Weinheim (1981)
84. S.W. Rabideau, J. Am. Chem. Soc. 79 (1957) 3675
85. J.L. Swanson, BNWL-Report 1584 (1971)
86. P. Biddle, J.H. Miles, M.J. Waterman, J. Inorg. Nucl. Chem. 28 (1966) 1736
87. K.J. Laidler, "Chemical Kinetics", Mc Graw Hill, New York (1950)
88. R. Brdicka, "Grundlagen der physikalischen Chemie", VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1968)
89. A. Frost, G. Pearson, "Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen", Verlag Chemie, Weinheim (1964)
90. E. Heitz, G. Kreysa, "Grundlagen der technischen Elektrochemie", Verlag Chemie, Weinheim (1977)
91. N. Ibl, Chem.-Ing.-Techn. 33 (1961) 69
92. N. Ibl, J. Venczel, Metalloberfläche 24 (1970) 365
93. M. Zimmermann, "Hydrazine and Water Treatment", Whiffen a. Sons Ltd., London (1958)
94. M. Gutjahr, W. Vielstich, Chem.-Ing.-Techn. 40 (1968) 180
95. K. Stephan, H. Vogt, Electrochimica Acta 24 (1979) 11
96. R.J.W. Streeton, E.N. Jenkins, Bericht AERE-R 3938 (1962)
97. L.W. Gray, Nucl. Technol. 40 (1978) 185

98. J.A. Harrison, Z.A. Khan, J. Electroanal. Chem. 28 (1970) 131
99. A.G. Wain, AERE-Report R 5320 (1966)
100. F. Patat, K. Kirchner, "Praktikum der technischen Chemie",  
W. de Gruyter Verlag, Berlin (1968)
101. E. Fitzer, W. Fritz, "Technische Chemie",  
Springer Verlag, Berlin (1975)
102. K.G. Denbigh, J.C.R. Turner, "Einführung in die chemische  
Reaktionstechnik", Verlag Chemie, Weinheim (1973)
103. S.M. Stoller, R.B. Richards (eds.), "Reactor Handbook", Vol.2,  
Interscience Publ., New York (1961)
104. H. Schmieder, E. Kuhn, W. Ochsenfeld, KfK-Bericht 1306 (1970)
105. D. Ertel, P. Groll, G. Knittel, W. Theiss,  
J. Radioanalyt. Chem. 32 (1976) 297
106. G.W. Watt, J.D. Chrisp, Anal. Chem. 24 (1952) 2006
107. D. Ertel, G. Horn, persönliche Mitteilung (1982)
108. S. Nemoto, S. Ikeda, H. Kobayashi, N.Tsunoda,  
Tokai-Works, Bericht PNCT 831-78-02 (1978)
109. dto., US-Pat. 4,197,274 (1980)
110. V.S. Koltunov, G.I. Zhuravleva, Sov. Radiochem. 22 (1980) 38