



KFA

KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH
GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG

Institut für Chemische Technologie

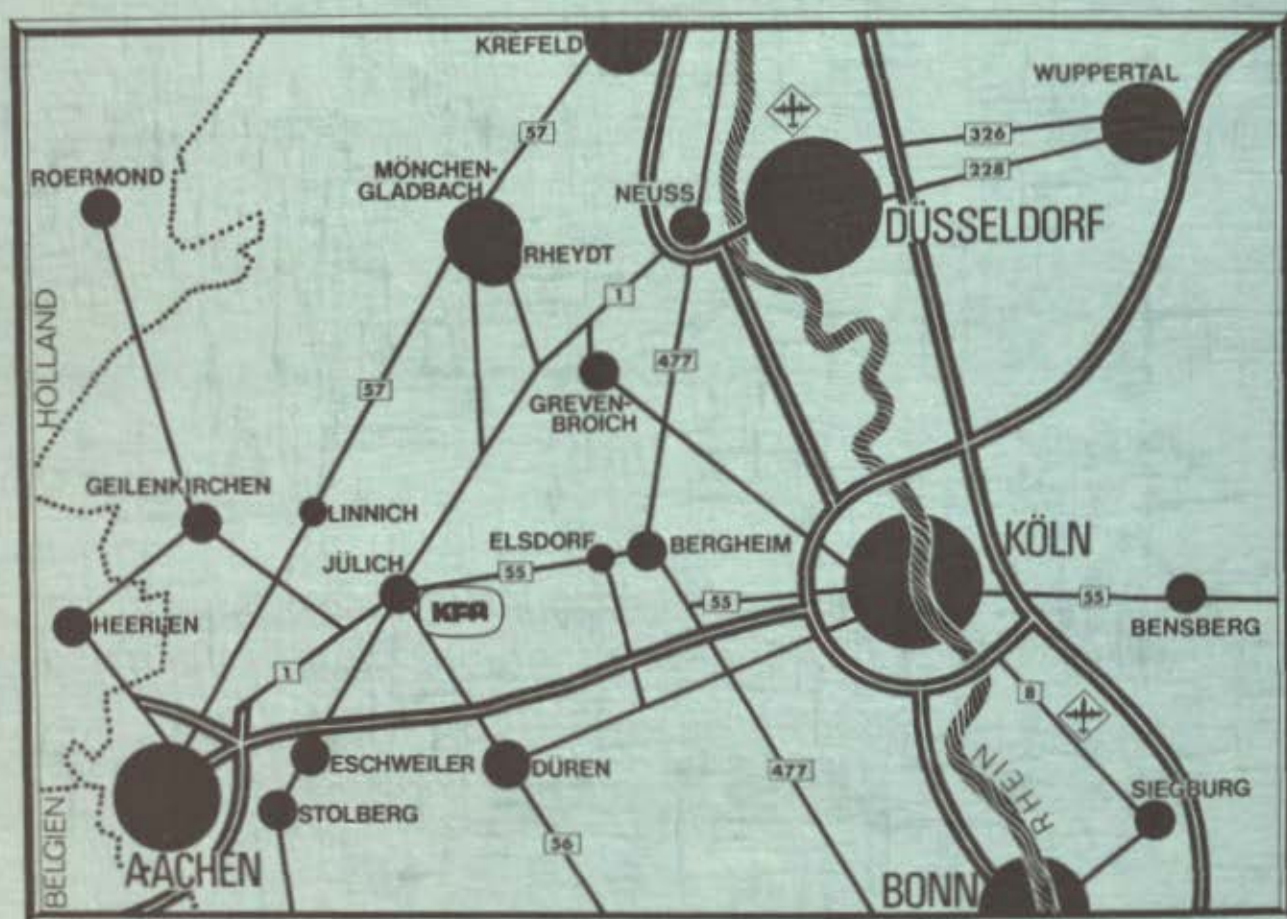
**Labor- und Heißzellenversuche
zur in-line-polarographischen Bestimmung
von Uran im wässrigen Abfallstrom
des KFA-TBP 23/25-Prozesses**

von

I. Merz und G. Kaiser

JüI - 1063 - CT
April 1974

Als Manuskript gedruckt



Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 1063

Institut für Chemische Technologie Jülich - 1063 - CT

Dok.: KFA-TBP 23/25 Process - Uranium Determination
Uranium Determination - In-Line Polarography

Im Tausch zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH
Jülich, Bundesrepublik Deutschland

Report Nr. 1000

**Labor- und Heißzellenversuche
zur in-line-polarographischen Bestimmung
von Uran im wässrigen Abfallstrom
des KFA-TBP 23/25-Prozesses**

von

I. Merz und G. Kaiser

LABOR- UND HEISSZELLENVERSUCHE ZUR
IN-LINE-POLAROGRAPHISCHEN BESTIMMUNG VON URAN IM
WÄSSERIGEN ABFALLSTROM DES KFA-TBP 23/25-PROZESSES

I. Merz und G. Kaiser

Zusammenfassung

Bei Fließschematastudien zum KFA-TBP 23/25-Prozeß wurde die in-line-Polarographie sowohl im Labor wie in den Heißen Zellen zur Überwachung des Urangehaltes der IAW-Ströme eingesetzt. Während im Labor die Erfassungsgrenze bei 3 mg/l lag, konnten in spaltprodukthaltigen Lösungen nur Urankonzentrationen ≥ 15 mg/l bestimmt werden. Störungen durch Spalt- bzw. Radio-lyseprodukte ließen sich nur zum Teil durch Zugabe erhöhter Methanol- und Ascorbinsäuremengen unterdrücken; auch praktisch uranfreie Lösungen zeigten stets eine bei der Depolarisations-spannung des Urans liegende Stufe. Welchen Spezies diese zuzu-ordnen ist, konnte allerdings nicht geklärt werden.

Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
1. Einleitung	1
2. Stand der Entwicklung und Problemstellung	1
3. Beschreibung von Aufbau und Funktion der in-line-Apparatur	3
3.1 In-line-Analysengerät	3
3.2 Programmgesteuerter Analysenablauf	3
3.3 Polarograph	10
4. Experimentelle Ergebnisse	10
4.1 Off-line-Laborversuche	10
4.1.1 Polarographische Bestimmung des Urans in Gegen- wart störender Nebenbestandteile	10
4.1.2 Aufstellung einer Eichkurve	15
4.2 In-line-Laborversuche	17
4.2.1 Normaler Betriebsablauf	17
4.2.2 Gestörter Betriebsablauf	20
4.3 In-line-Heißzellenversuche	23
Literatur	30

1. Einleitung

Zur industriellen Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen hat sich in den vergangenen 30 Jahren weltweit das wässrige Verfahrensprinzip durchgesetzt. Unabhängig von der speziellen Art des auf den jeweiligen Brennstofftyp zugeschnittenen Prozesses sind es stets die gleichen Grundoperationen, die dabei zur Anwendung kommen: Der mit einer Hülle versehene Kernbrennstoff wird zunächst chemisch und/oder mechanisch freigelegt, sodann in einem geeigneten Reagenz gelöst und anschließend extraktiv von den Spaltprodukten abgetrennt. Im Gegensatz zu den ersten beiden Verfahrensschritten, die aus den verschiedensten Gründen zumeist absatzweise durchgeführt werden, erfolgt die extraktive Abtrennung kontinuierlich, und zwar in der speziellen Form der Gegenstromextraktion. Apparativ bereitet dies heute keine Schwierigkeiten mehr, da mit gepulsten Kolonnen und Mischabsetzern technisch ausgereifte Geräte zur Verfügung stehen. Weniger gut gelöst sind hingegen Fragen der Prozeßüberwachung und -steuerung. So ist es beispielsweise noch immer gängige Praxis, die für die Prozeßführung wichtigen Ströme allein über ein analytisches Betriebslabor zu überwachen, was zur Folge hat, daß gezielte Änderungen in der Prozeßführung nur in Abständen von Stunden möglich sind. Berücksichtigt man nun weiterhin, daß sich wegen der nur langsamen Einstellung der Verteilungsgleichgewichte einmal vorgenommene Änderungen erst nach längerer Betriebszeit auf die Zusammensetzung der abfließenden Ströme auswirken, so wird klar, daß sich das volle technische Potential dieses Verfahrensschrittes erst dann ausschöpfen läßt, wenn automatisierte und direkt an Prozeßströme gekoppelte Analyseverfahren eingesetzt werden können.

2. Stand der Entwicklung und Problemstellung

Primäres Ziel jeder Wiederaufarbeitung ist es, den in verbrauchten Kernbrennstoffen enthaltenen Spaltstoff möglichst verlustfrei zurückzugewinnen. Aus dieser Aufgabenstellung ergibt sich, daß der Urangehalt der wässrigen Abfalllösung (IAW-Strom) die-

jenige Größe ist, die vor allen anderen einer kontinuierlichen bzw. quasikontinuierlichen in-line-Messung zugänglich gemacht werden muß.

KOYAMA et al. [1, 2], die als erste eine methodische und apparative Lösung suchten, erkannten bereits, daß für den in Betracht kommenden Konzentrationsbereich von 10^{-3} - 10^{-5} M Uran lediglich ein elektrochemisches Verfahren geeignet ist. Wegen der hohen Empfindlichkeit und der Möglichkeit, in jedem beliebigen Lösungsvolumen die Bestimmung vornehmen zu können, entschieden sie sich für die Polarographie. Ein von ihnen entwickeltes Gerät, der wohl erste in-line-Polarograph, analysiert Abfallösungen mit Urangehalten zwischen 10^{-2} und 10^{-4} M in Intervallen von 7 1/2 Minuten. Die Genauigkeit betrug bei synthetischen Lösungen ± 2 %, bei Prozeßlösungen ± 10 %. Im Technikum arbeitete das Gerät nach Angaben der Autoren zufriedenstellend; zu einer Anwendung im "Heißen Bereich" kam es allerdings nicht.

PROBST [3], der sich speziell für die Bestimmung von Uran im IAW-Strom des PUREX-Prozesses interessierte, griff 1961 diese Arbeiten wieder auf und befaßte sich eingehend mit dem Einfluß störender Nebenbestandteile wie Eisen, Sauerstoff, Nitrit und Tri-n-Butylphosphat. Nicht in Betracht gezogen wurden von ihm jedoch eventuelle Störungen durch Spaltprodukte. Untersuchungen dieser Art wurden aber dann später von THIELE und BAUMGÄRTEL [4] durchgeführt; allerdings mußten auch diese Autoren, die sich in der Folge auch mit der apparativen Weiterentwicklung der in-line-Polarographie beschäftigten [5], ihre experimentellen Arbeiten auf die Analyse von Modellösungen beschränken.

Ziel der Untersuchungen im Rahmen der Entwicklung des KFA-TBP 23/25-Prozesses war es, das Einsatzpotential der in-line-Polarographie an einem konkreten Beispiel aufzuzeigen. Neben den Experimenten im Labor galt dabei das besondere Interesse den Heißzellenversuchen; boten sie doch erstmals die Möglichkeit, Methodik und apparative Ausrüstung unter echten Betriebsbedingungen zu testen.

3. Beschreibung von Aufbau und Funktion der in-line-Apparatur

Die an die IA-Batterie angekoppelte in-line-Apparatur (Abbildung 1) setzte sich aus 3 Teilen zusammen:

- dem in den by-pass des IAW-Stromes eingebauten in-line-Analysengerät
- dem Programmschaltwerk für die automatische Steuerung des Meßzyklus
- dem elektronischen Aufzeichnungsgerät (Polarograph).

3.1 In-line-Analysengerät

Als in-line-Analysengerät wurde die in Abbildung 2 dargestellte Anordnung gewählt. Sie bestand aus einem in Richtung des Auslasses konisch zulaufenden Glasgefäß, welches mit einem Planschliff versehen war, der durch einen von der Firma METROHM serienmäßig vertriebenen Kunststoffdeckel mit 5 Durchführungen dicht verschlossen werden konnte. Durch die konische Form sollte die nach Beendigung jeder Analyse notwendige vollständige Entleerung des Gefäßes sichergestellt werden; für die bei Heißzellenapparaturen an sich unübliche Verwendung des Werkstoffes Glas sprachen 2 Gesichtspunkte: zum einen sollte die Möglichkeit gegeben sein, im Stadium des Erstbetriebes den automatisch gesteuerten Verfahrensablauf visuell zu verfolgen; zum anderen sollten Störungen durch Bildung galvanischer Elemente, wie sie bei Vorversuchen mit einem V4A-haltigen Gerät beobachtet worden waren, ausgeschlossen werden.

3.2 Programmgesteuerter Analysenablauf

Der Ablauf eines Meßzyklus beinhaltet folgende Schritte:

- Füllen des Analysengefäßes
- Dosieren der Zusatzlösung
- Entfernen des Sauerstoffs

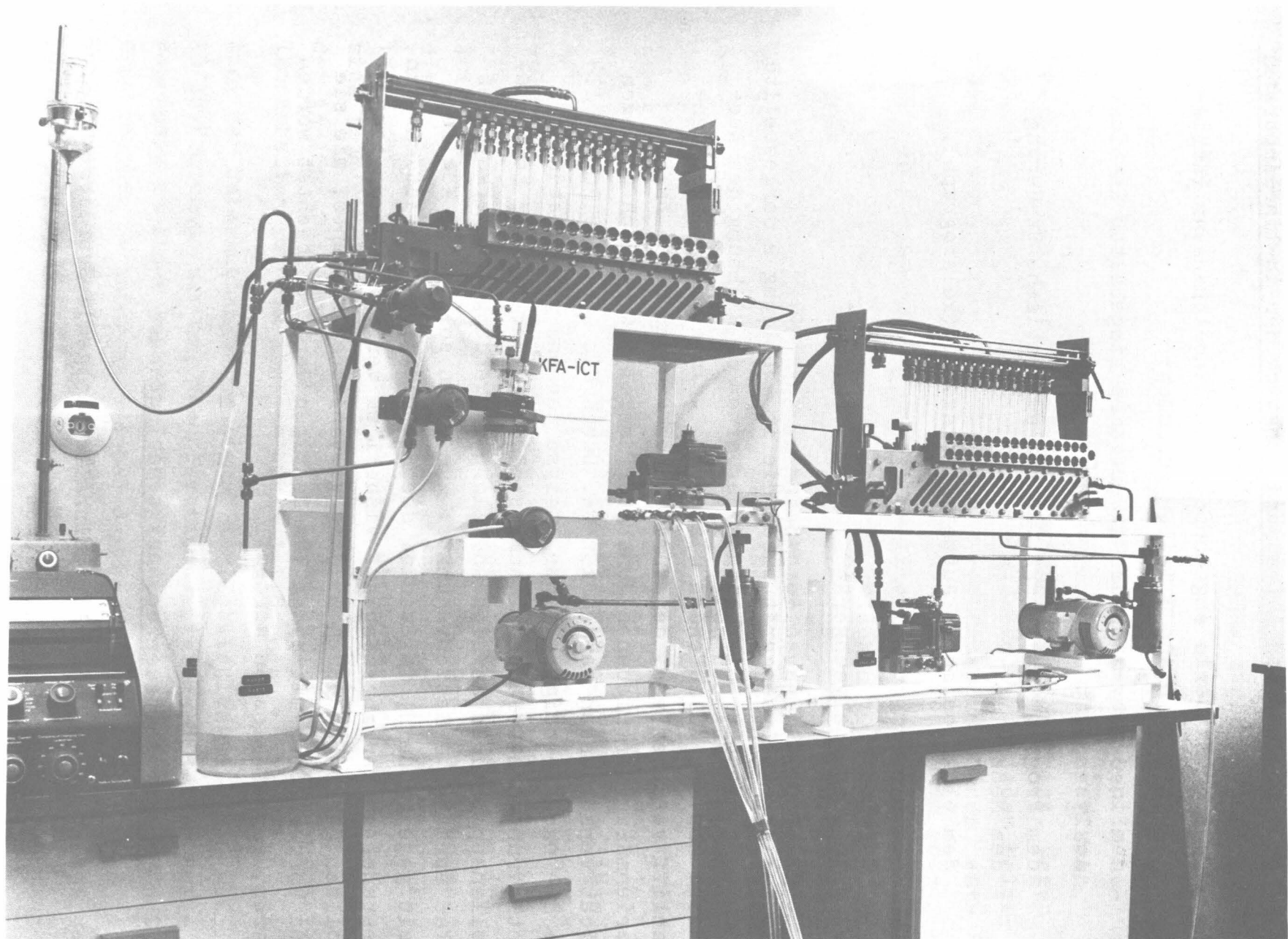


Abb. 1: Extraktionsanlage mit angekoppelter in-line-Analysenapparatur

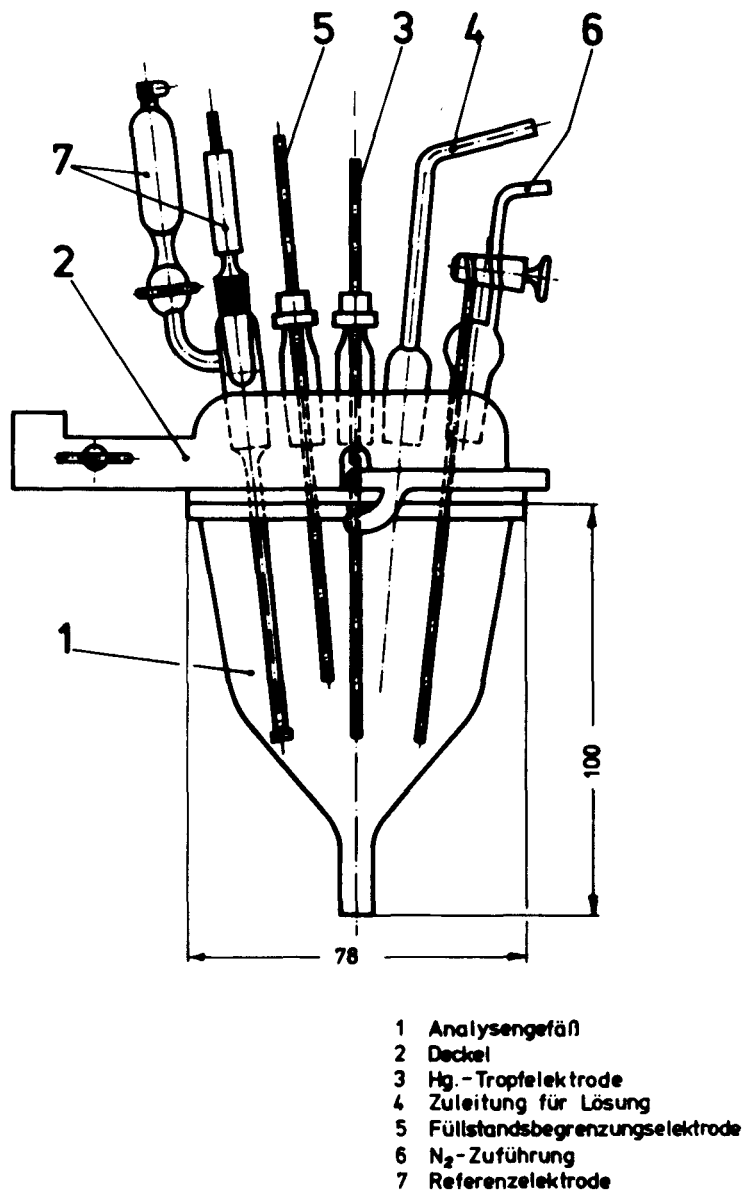


Abb. 2: In-line-Analysengerät

- Uranbestimmung
- Entleeren des Analysengefäßes.

Gesteuert wurde dieser Ablauf durch ein mit verstellbaren Doppelnockenscheiben ausgerüstetes Programmschaltwerk der Firma DOLD, dem ein Schaltverstärker (Abbildung 3) nachgeschaltet war. Die Abfolge der einzelnen Schritte sei an Hand der Abbildungen 4 und 5 im folgenden kurz beschrieben:

Zu Beginn einer jeden Analyse wurde der IAW-Strom mit Hilfe der zwei entgegengesetzt geschalteten Magnetventile 1 und 2 in das Analysengefäß 3 umgeleitet. Das Volumen der zu analysierenden Lösung (20 ml) wurde durch die Füllstandselektrode 4 begrenzt, die nach Erreichen des gewünschten Niveaus die Ventile 1 und 2 im Gegensinn schaltete und dadurch den IAW-Strom wieder an die Hauptleitung freigab. Gleichzeitig wurde die an der Füllstandselektrode liegende Spannung abgeschaltet, um unerwünschten Stromfluß in der Lösung zu unterbinden.

Nach automatischer Zugabe der Zusatzlösung (Ascorbinsäure bzw. Ascorbinsäure/Methanol) mittels des Dosiergerätes 5 wurde das Magnetventil 6 geöffnet und Stickstoff durch die Lösung geleitet, um den Sauerstoff zu entfernen. Anschließend schaltete sich der Schreiber- und Spannungsvorschub des Polarographen 7 ein, und die Uranbestimmung konnte beginnen.

Nach Beendigung der Analyse öffnete sich das Magnetventil 8, und die Analysenlösung floß zusammen mit dem Quecksilber in den Zwischenbehälter 9, in dem absatzweise die Trennung Quecksilber/Abfalllösung vorgenommen wurde.

Der in die Hauptleitung des IAW-Stromes eingebaute Überlauf 10 diente als Sicherheitsvorkehrung für den Fall, daß infolge eines Defektes die Ventile 1 und 2 gleichzeitig geschlossen sein würden; er verhinderte ein dann unausweichliches Fluten des Mischabsetzers und gewährleistete damit auch im Störfall den Weiterbetrieb der Solvent-Extraktionsanlage.

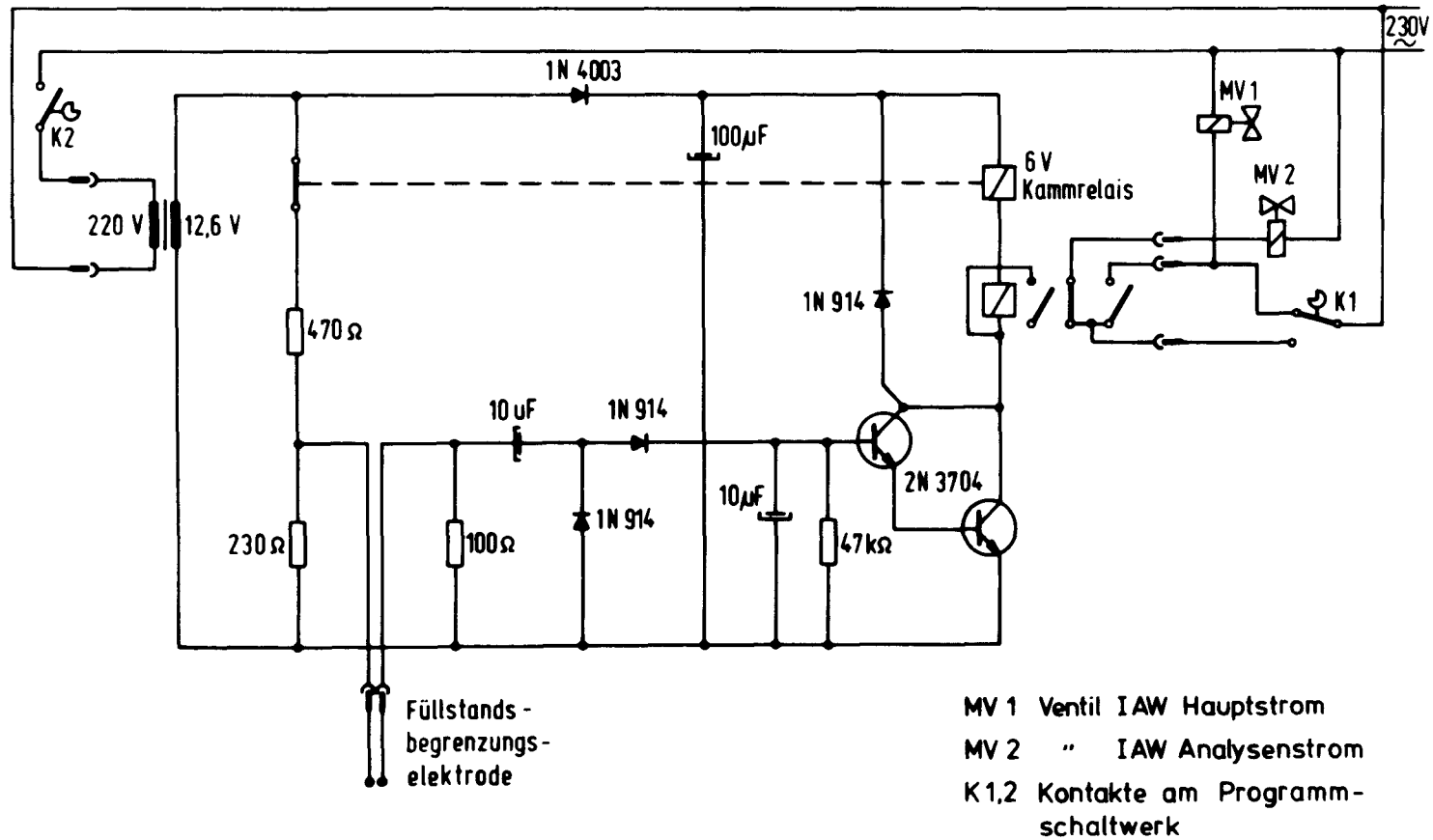


Abb. 3: Schaltverstärker

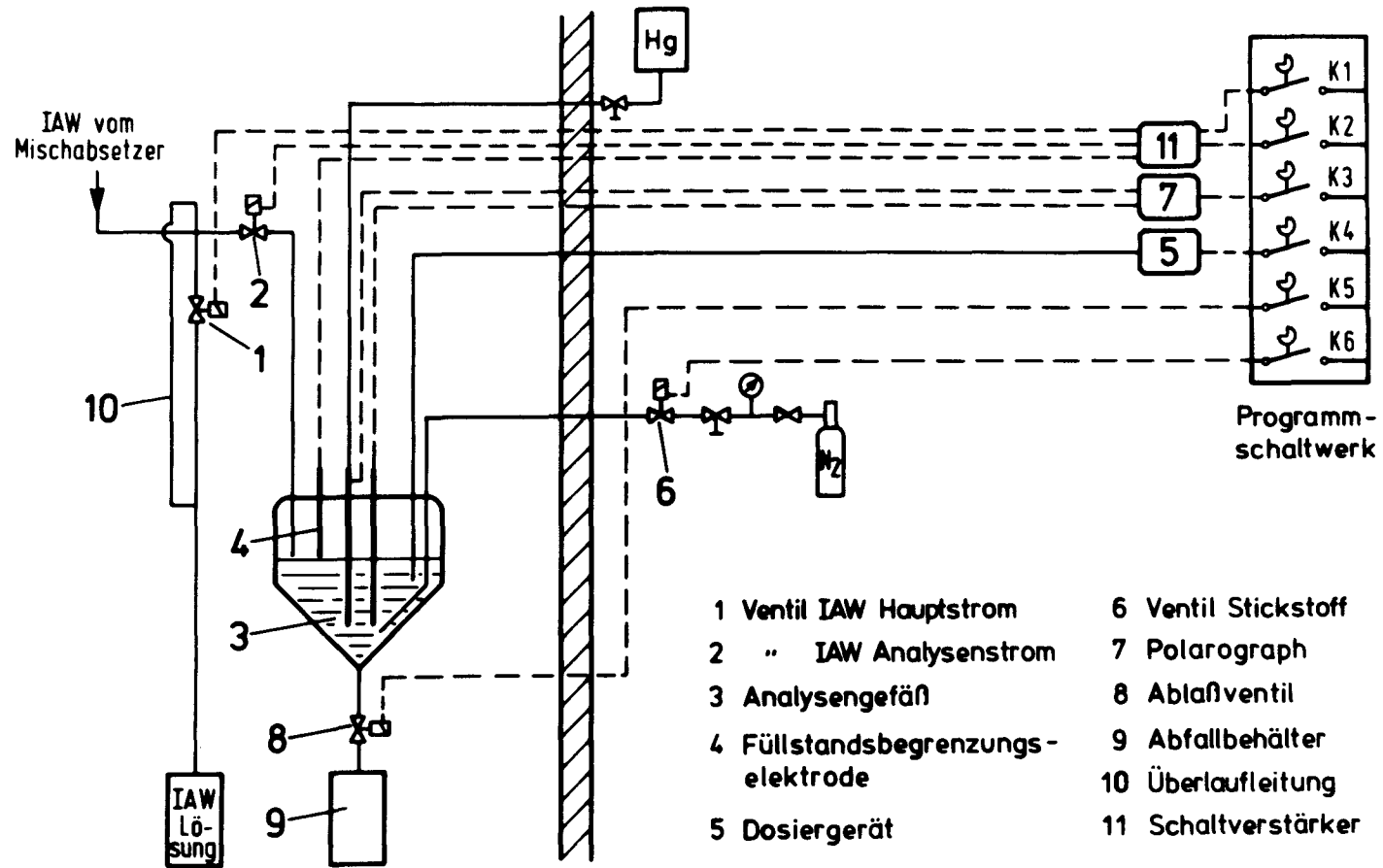


Abb. 4: Technisches Fließbild; Uran-in-line-Analyse

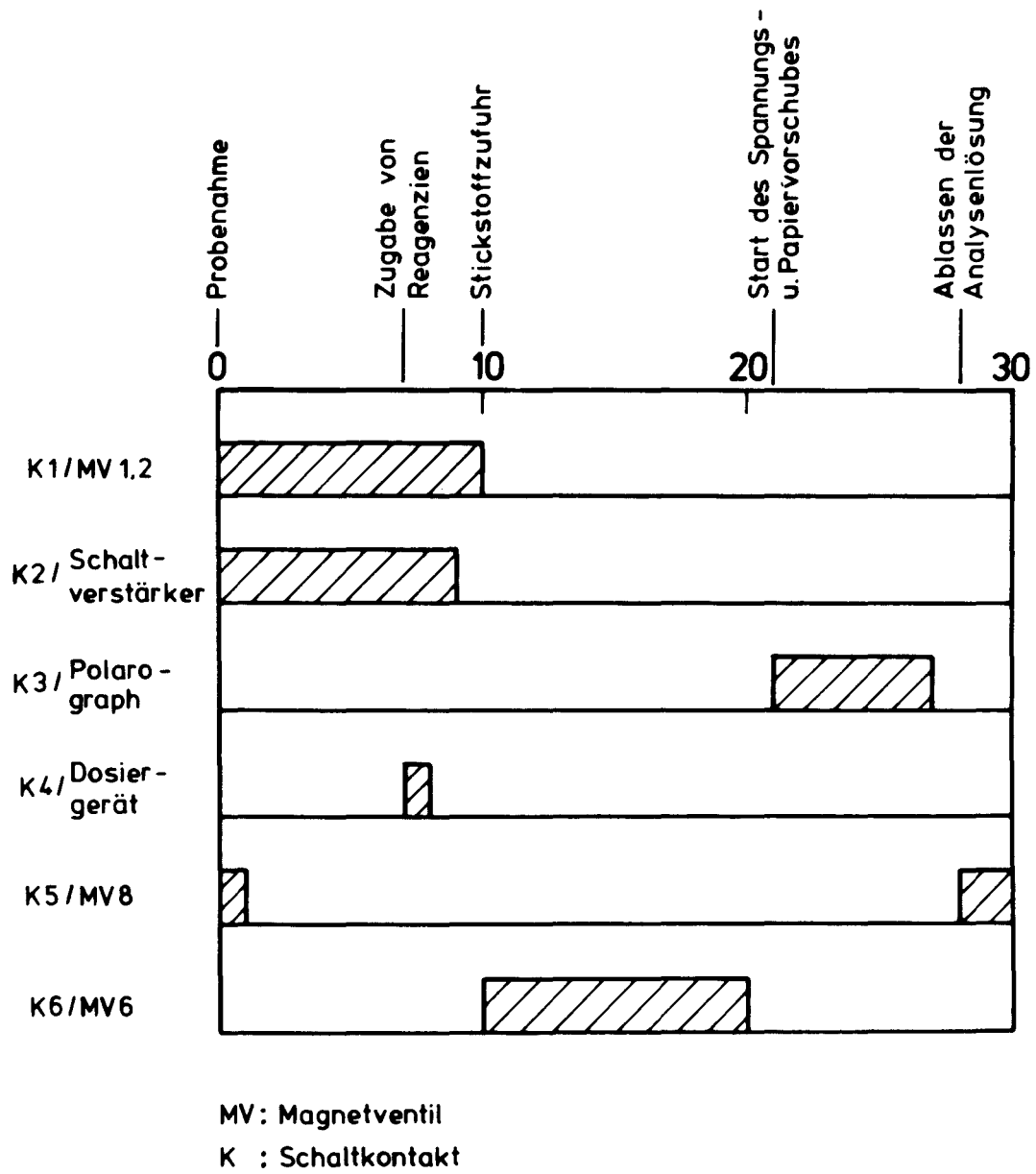


Abb. 5: Zeitlicher Ablauf der Programmsteuerung

3.3 Polarograph

Zur Aufnahme der Polarogramme wurde der "Polarecord E 261" der Firma METROHM benutzt; in diesem Gerät ist ein Schreiber integriert.

4. Experimentelle Ergebnisse

4.1 Off-line-Laborversuche

4.1.1 Polarographische Bestimmung des Urans in Gegenwart störender Nebenbestandteile

Die IAW-Lösung des KFA-TBP 23/25-Prozesses [6] enthält als Hauptkomponenten Salpetersäure und Kaliumsulfat in den in Tabelle 1 angegebenen Konzentrationen; an störenden Nebenbestandteilen können außer den Spaltprodukten noch Sauerstoff, Nitrit, Eisen und Tri-n-Butylphosphat enthalten sein.

Tabelle 1: Zusammensetzung der IAW-Lösung des
KFA-TBP 23/25-Prozesses

Bestandteil	Konzentration [Mol/l]
K^+	0,63
H^+	2,71
NO_3^-	2,57
SO_4^{2-}	0,38
UO_2^{2+}	$\leq 2,4 \cdot 10^{-5}$

Spaltprodukte

Wegen der enormen Schwierigkeiten, die einer Identifizierung einzelner Spaltproduktspezies in hochradioaktiven Abfallösungen entgegenstehen, liegen auch heute praktisch noch keine Kenntnisse über mögliche diskrete Oxidationsstufen und Verbindungsformen vor. Voraussagen, welche Elemente stören könnten, sind daher nur sehr schwer möglich, was sich u. a. auch daran zeigt, daß in der Literatur nur an 2 Stellen entsprechende Hinweise zu finden sind: zum einen bei THIELE und BAUMGÄRTEL [4], die aufgrund eines Vergleiches von Halbwellenpotentialen zu dem Schluß kamen, daß neben Ce^{4+} , das aber durch Ascorbinsäure leicht in eine polarographische inaktive Stufe überführt werden kann, vor allem Ru^{4+} zu beachten sei, und zum anderen bei ALKIRE et al. [2], die Störungen durch Molybdän voraussagen. Ein eindeutiger Beweis steht aber in beiden Fällen noch aus; er kann jedoch nicht im Labor, sondern nur in den Heißen Zellen durch systematische Untersuchungen an "echten" Lösungen erbracht werden.

Sauerstoff

In der Lösung vorhandener Sauerstoff wird von der tropfenden Quecksilberelektrode praktisch beim gleichen Potential reduziert wie das UO_2^{2+} -Ion. Seine Entfernung bereitet jedoch keine Schwierigkeiten. Wie bereits MICHELSON und KOYAMA [7] zeigen konnten, reicht das auch von uns angewandte mehrminütige Spülen der Lösung mit Stickstoff völlig aus, um einwandfreie Ausgangsbedingungen herzustellen.

Nitrit

Das in salpetersauren HAW-Lösungen infolge Radiolyse stets vorhandene Nitrit stört die polarographische Uranbestimmung zwar nicht direkt, wohl aber über eine Nebenreaktion, da es die zur Bildung reduzierbarer Hg_2^{2+} -Ionen führende Auflösung von Quecksilber bedingt. Bestimmungen von geringen Urankonzentrationen sind daher praktisch unmöglich, wenn mehr als Spurenmengen Nitrit vorliegen. Zu seiner Entfernung bieten sich nun mehrere Möglichkeiten an: es kann entweder durch Harnstoff oder Amido-

schwefelsäure zerstört, mit Methanol zu flüchtigem Methylnitrit verestert oder durch Ascorbinsäure reduziert werden. Die Veresterung mit Methanol [8] ist auch nach unseren Erfahrungen die zweifellos effektivste und eleganteste Methode. Dabei ist nach [4] jedoch zu beachten, daß mindestens 0,01 ml $\text{CH}_3\text{OH}/10$ ml Probelösung angewandt werden müssen, um Fehler infolge uneinheitlicher Verminderung des Uran-Diffusionsstromes zu vermeiden.

Eisen

Störungen durch geringe Mengen Eisen ($0-10^{-2}$ M Fe^{3+}) lassen sich dadurch ausschalten, daß der Lösung Ascorbinsäure zugesetzt wird [9]. Die Beigabe dieses Reagenzes hat den weiteren Vorteil, daß evtl. vorhandene Ce^{4+} - und Pu^{4+} -Ionen in polarographisch inaktive Stufen überführt werden; außerdem wird u. U. nicht vollständig veresterte salpetrige Säure durch Reduktion entfernt.

Tri-n-Butylphosphat

Auch das Extraktionsmittel TBP, das in wässrigen Phasen nicht völlig unlöslich ist (IAW PUREX: $1,5 \cdot 10^{-3}$ M TBP [3]; IAW KFA-TBP 23/25: $3,0 \cdot 10^{-4}$ M TBP; IAW THOREX: $3,4 \cdot 10^{-4}$ M TBP [10]) erschwert die polarographische Uranbestimmung. Es wird als kapillaraktive Substanz an der Oberfläche des Quecksilbertropfens adsorbiert und führt sowohl zu einer Erniedrigung des Grenzstromes um bis zu 57 % [3] als auch - im Zusammenhang mit der Ausbildung eines deutlich ausgeprägten Maximums in der Stromspannungskurve - zu einer Beeinträchtigung der Uranwelle. Die Abbildungen 6 und 7 mögen dies verdeutlichen.

Abbildung 6 zeigt zunächst das Polarogramm einer TBP-freien Lösung, die außer den in Tabelle 1 angegebenen Bestandteilen des Grundelektrolyten noch 50 mg/l Uran enthielt. Die Stufenhöhe, gemessen bei - 300 mV, beträgt hier 173 mm, das Halbstufenpotential - 144 mV (Ag/AgCl).

Nach Sättigung dieser Lösung mit TBP wurde das Polarogramm der Abbildung 7 erhalten. Es weist ein ausgeprägtes Maximum auf und hat bei - 300 mV eine Stufenhöhe von 80 mm, was einer Erniedri-

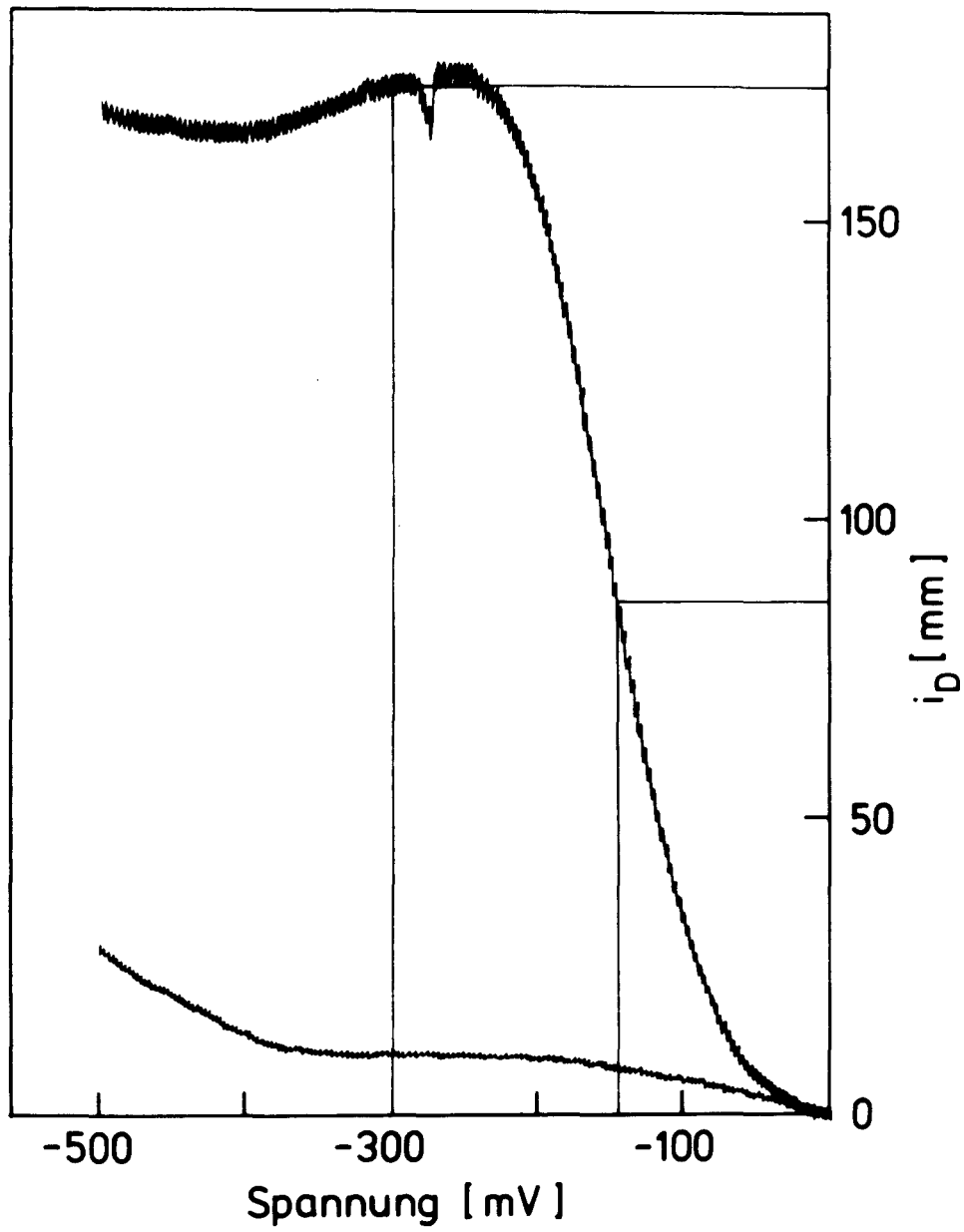


Abb. 6: TBP-freier Grundelektrolyt mit 50 mg/l Uran
(untere Kurve: uranfreier Grundelektrolyt)

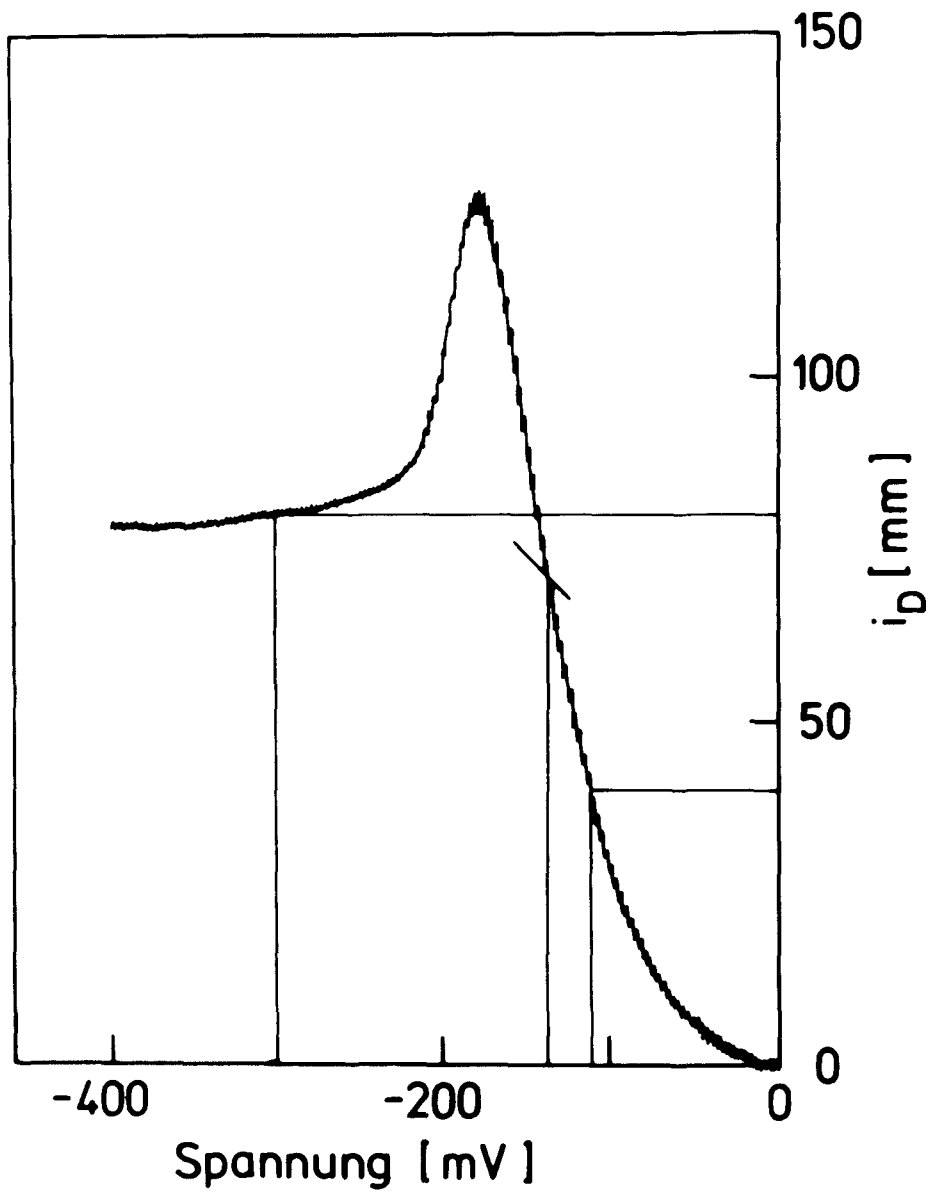


Abb. 7: TBP-gesättigter Grundelektrolyt mit 50 mg/l Uran

gung des Grenzstromes um 54 % entspricht. Würde man nun von dieser Stromspannungskurve die 1. Ableitung bilden, so ergäbe sich im Wendepunkt der ansteigenden Flanke, nämlich bei - 138 mV, ein Maximum. Die Lage dieses Maximums entspricht jedoch nicht dem Halbstufenpotential des Urans, das definitionsgemäß diejenige Spannung ist, bei der der Strom gerade die Hälfte des Grenzstromes erreicht; dieser Punkt liegt in Abbildung 7 bei - 110 mV. Da weiterhin die Steigung der Kurve, d. h. bei differentieller Aufnahme die Peakhöhe, nach unseren Untersuchungen nicht linear von der Urankonzentration abhängt, verzichteten wir auf derivativpolarographische Aufzeichnungen und zogen zur Auswertung stets die Direktpolarogramme heran.

4.1.2 Aufstellung einer Eichkurve

Bei der Aufstellung einer Eichgeraden mußten selbstverständlich die beim späteren Versuchsbetrieb zu erwartenden Störungen durch Nebenbestandteile berücksichtigt werden. Dem spaltstofffreien Grundelektrolyten, dessen Volumen stets 20 ml betrug, wurden daher bei den Eichmessungen neben genau bekannten Mengen Uran jeweils noch 1 ml kalt gesättigte Ascorbinsäurelösung und 500 µl Methanol zugesetzt. Nach Entfernen des Sauerstoffs erfolgte die Aufnahme der Polarogramme unter folgenden Bedingungen:

Empfindlichkeit: $1 \cdot 10^{-8}$ [A/mm]

Spannungsbereich: 0 - 1 [V]

Ladestromkompensation: 0

Referenzelektrode war eine Ag/AgCl-Elektrode; die Tropfelektrode hatte folgende Kenndaten: $m = 2,78$ mg/s; $t = 2,17$ s.

Gemessen wurde stets bei - 300 mV.

Abbildung 8 zeigt die gewonnene Eichgerade. Die Standardabweichung beträgt 3,1 %.

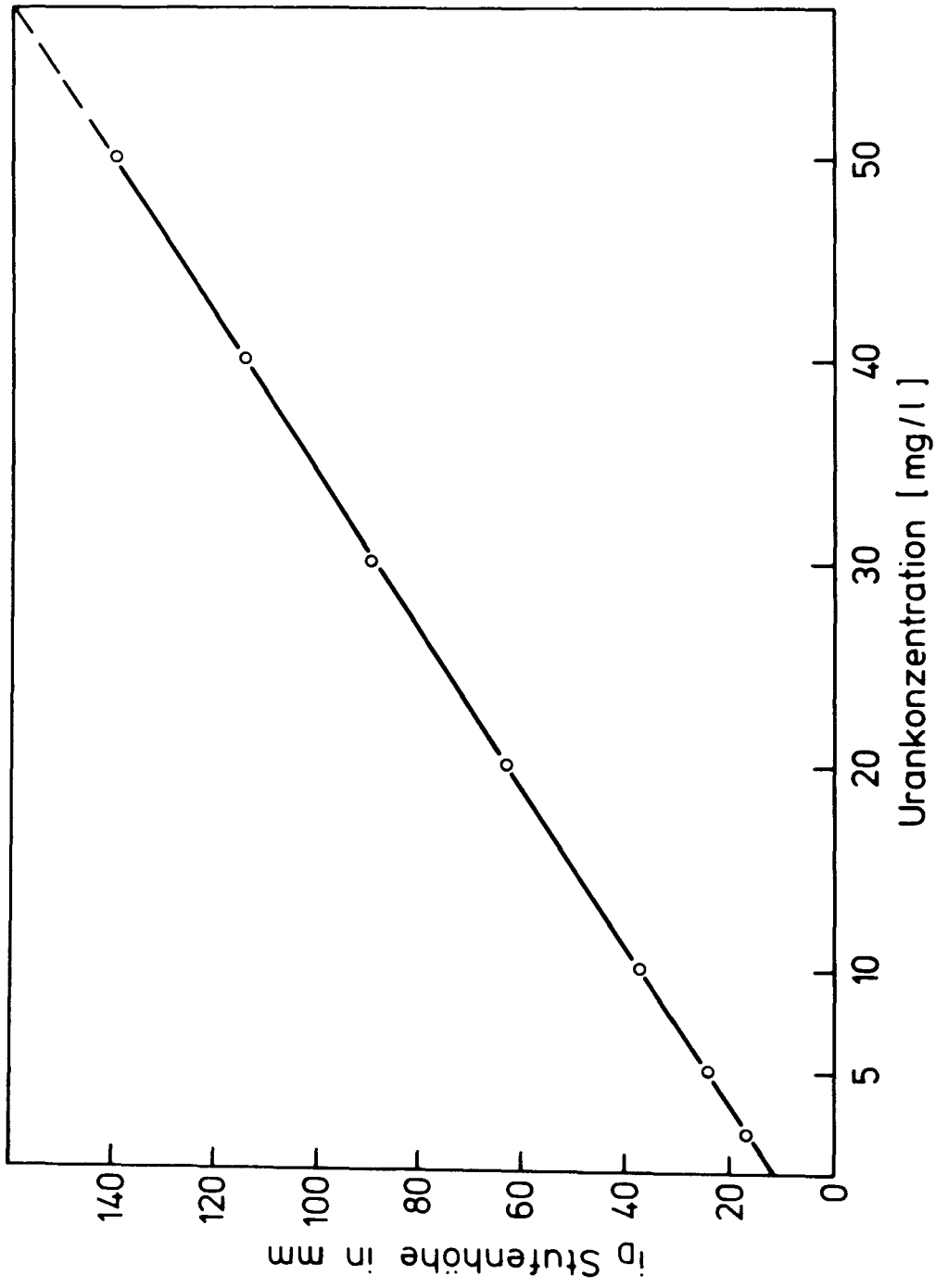


Abb. 8: Uran-Eichgerade

4.2 In-line-Laborversuche

Im Rahmen der Laborerprobung des KFA-TBP 23/25-Prozesses stellte sich u. a. die Aufgabe, das theoretisch entwickelte Fließschema für den ersten Extraktionszyklus experimentell zu überprüfen und - in Vorbereitung auf die späteren Heißzellenversuche - denkbare Störfälle zu simulieren. Damit war zugleich Gelegenheit gegeben, erste Erfahrungen mit der in-line-Polarographie unter Betriebsbedingungen zu sammeln.

4.2.1 Normaler Betriebsablauf

Das Fließschema des KFA-TBP 23/25-Prozesses ist, wie Abbildung 9 zeigt, theoretisch so ausgelegt, daß die aus der IA-Batterie abfließende wässrige Phase unter normalen Betriebsbedingungen weniger als 5,6 mg/l Uran enthält. Dieser Wert ist zwar wesentlich geringer als beim PUREX-Prozeß, wo die Urankonzentration im IAW $\leq 78,5$ mg/l beträgt; aufgrund der Ergebnisse der offline-Versuche war jedoch zu erwarten, daß zumindest Konzentrationen im Bereich des Maximalwertes auch unter Betriebsbedingungen noch mit hinreichender Genauigkeit erfaßt werden könnten.

Die Abbildung 10 zeigt 2 für den normalen Betriebsablauf typische Polarogramme. Kurve I wurde während der Anfahrphase aufgenommen, also zu einem Zeitpunkt, wo weder in den 16 Kammern der Mischabsetzer-Batterie noch in der der Kammer 16 nachgeschalteten Dodecan-Waschstufe Gleichgewichtsbedingungen vorlagen. Das Polarogramm zeigt hier durch das charakteristische Maximum die Anwesenheit von TBP an und gibt somit den Hinweis, daß bei der Ermittlung der Urankonzentration eine Grenzstromerniedrigung berücksichtigt werden muß. Da sie bis zu 57 % betragen kann, ist die Angabe eines genauen Konzentrationswertes hier nicht möglich, d. h. es läßt sich lediglich ein Konzentrationsbereich angeben. In vorliegendem Fall befindet er sich zwischen 29,6 und 52,0 mg/l ($29,6 \text{ mg/l} \leq U \leq 52,0 \text{ mg/l}$).

Nach Einstellung von Gleichgewichtsbedingungen wurden Polarogramme gemäß Kurve II erhalten. Aus ihrem Verlauf geht hervor,

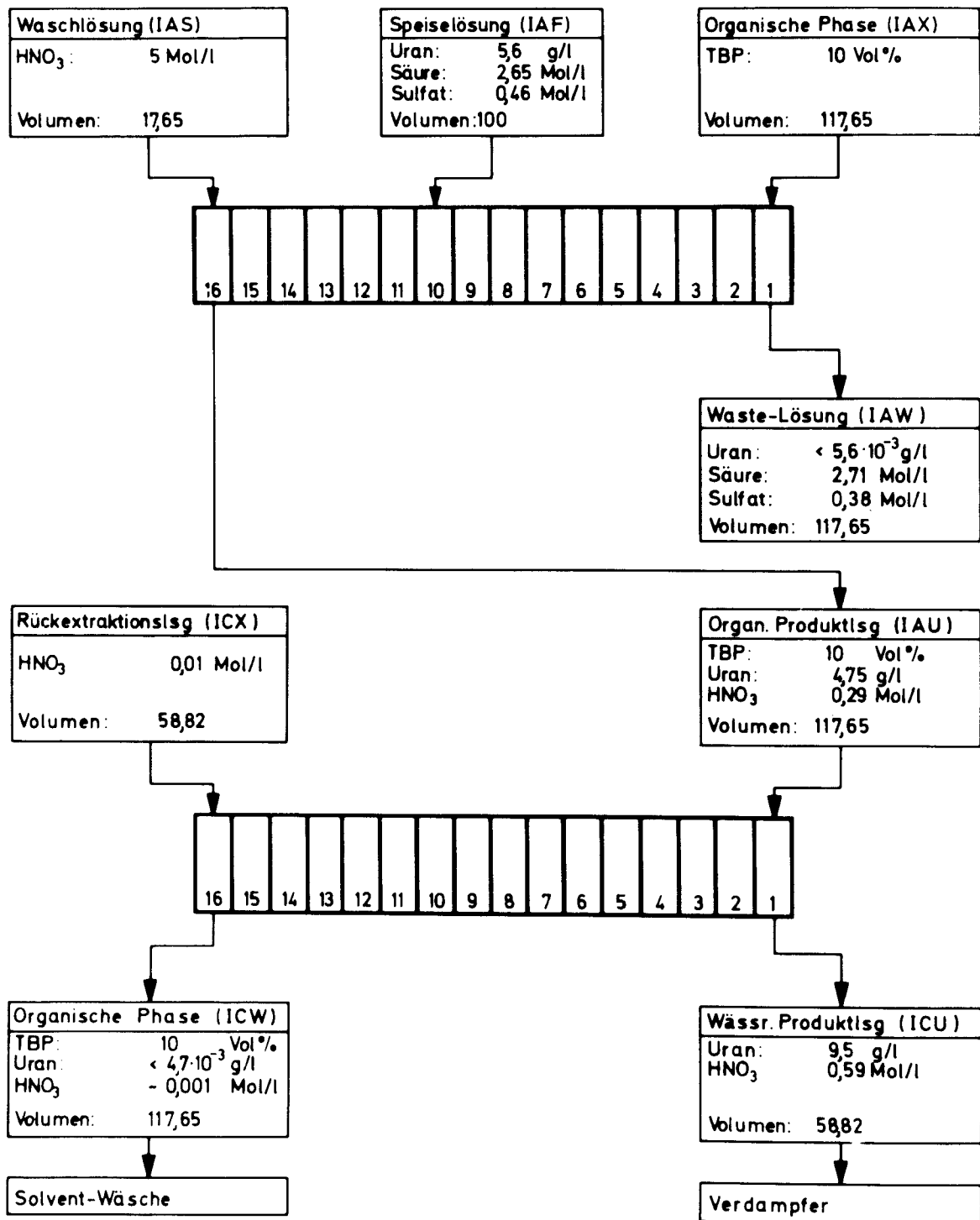


Abb. 9: Chemisches Fließschema für ersten Extraktionszyklus des KFA-TBP 23/25-Prozesses

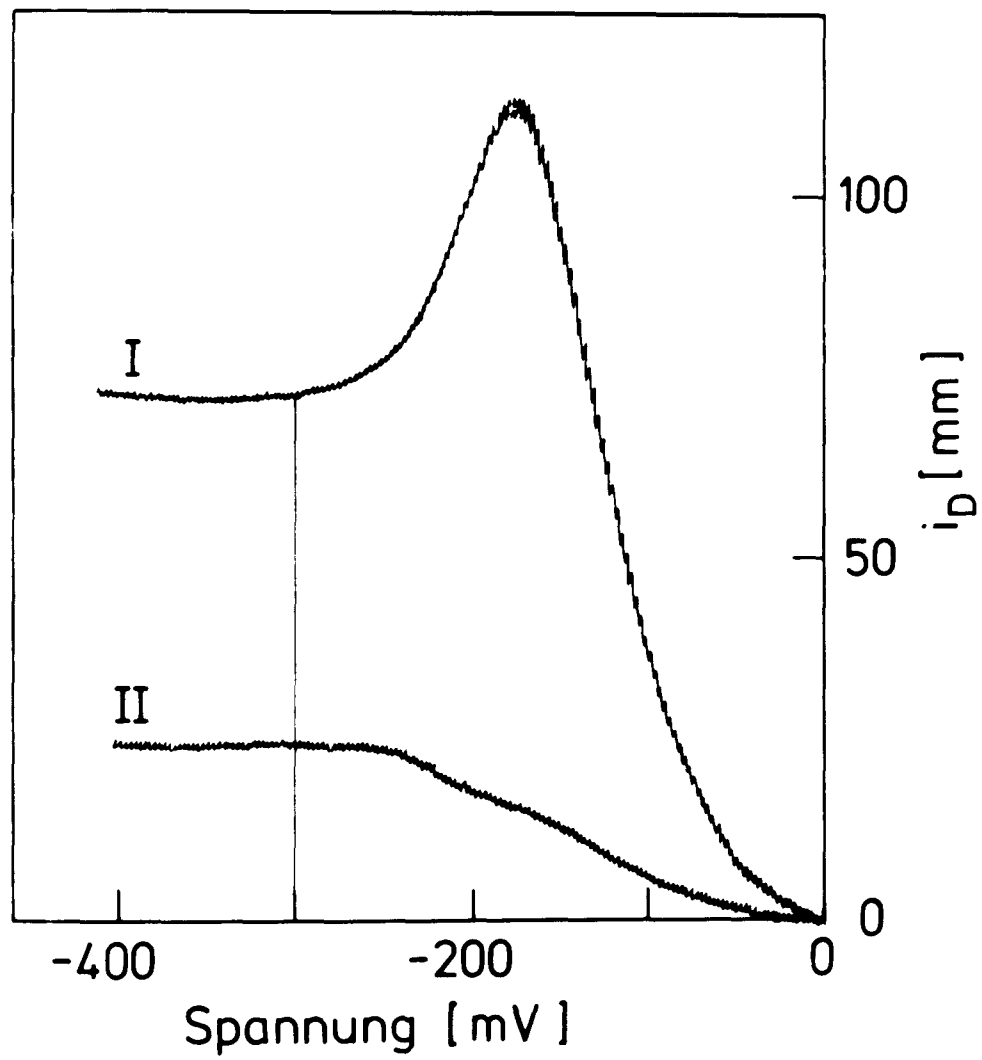


Abb. 10: Prozeßpolarogramme

daß das in der wässerigen Phase gelöste TBP durch eine einstufige Dodecan-Wäsche offenbar völlig entfernt werden kann. Damit ist eine eindeutige Auswertung der Polarogramme möglich, und es läßt sich ein exakter Uranwert ermitteln. Für die hier untersuchte Lösung ergibt er sich zu 5,3 mg/l (25 mm Stufenhöhe bei - 300 mV); ein Ergebnis, das in guter Übereinstimmung mit dem Wert 5,1 mg/l steht, der in einer Parallelprobe durch Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt wurde.

4.2.2 Gestörter Betriebsablauf

Störungen im Verfahrensablauf von Solvent-Extraktionsprozessen sind oft auf plötzlich auftretende Mehr- oder Minderleistungen von Förderorganen zurückzuführen. Die hierdurch bedingten Änderungen der Mengenströme haben zunächst eine Verschiebung der Arbeitsgerade des Systems zur Folge und führen in vielen Fällen dann sehr schnell zu einem Ansteigen der Urankonzentration im IAW. Wird eine Störung daher nicht rechtzeitig bemerkt, muß man entweder die wässerige Abfalllösung einer nochmaligen Extraktion unterziehen (rework) oder aber den über die normale Urankonzentration hinausgehenden Spaltstoffgehalt als zusätzlichen Verlust abschreiben - beides keineswegs wirtschaftliche Lösungen. Das nachfolgende Beispiel eines simulierten Störfalles mag die Bedeutung hervorheben, die der in-line-Polarographie gerade im Hinblick auf ein schnelles Erkennen und Beseitigen von anomalen Betriebszuständen zukommt.

Im Rahmen eines Versuchslaufes wurde der Fall durchgespielt, daß sich die Förderleistung der Pumpe für das organische Extraktionsmittel plötzlich um 30 % vermindern würde. Bereits 30 Minuten nach Vornahme dieser Änderung wies der Polarograph eine gegenüber dem Normalbetrieb um 20 % erhöhte Urankonzentration im IAW aus (Abbildungen 11 und 12). Sie stieg im weiteren Verlauf steil an und erreichte schließlich nach 3 Stunden den neuen, dem geänderten Flußverhältnis organisch/wässerig entsprechenden Gleichgewichtswert von 18,7 mg/l.

Eine Stunde nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes wurde die Pumpenleistung wieder auf den ursprünglichen Wert erhöht.

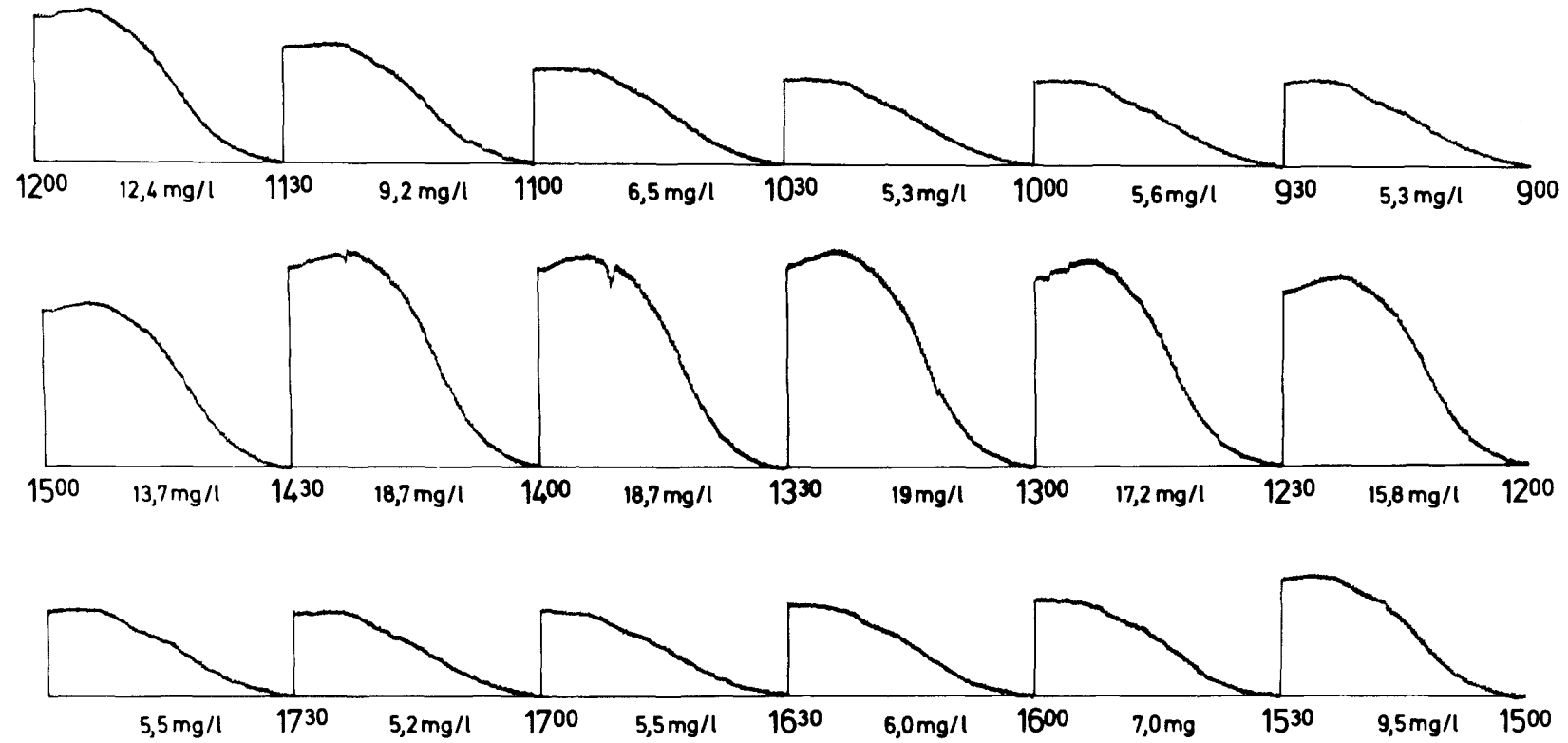


Abb. 11: Polarographische Verfolgung des Störfalles

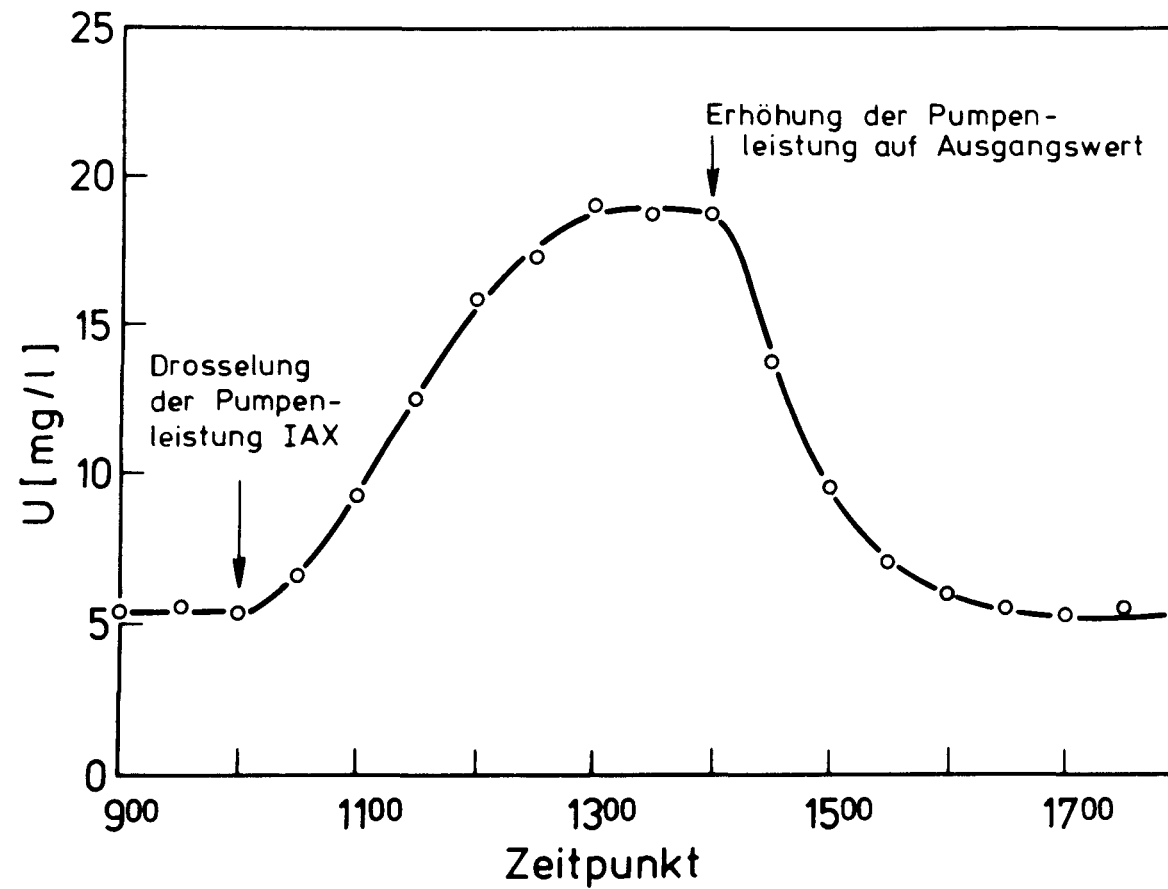


Abb. 12: Zu- und Abnahme der Urankonzentration im IAW

Sofort sank, polarographisch gut zu verfolgen, der Urangehalt im IAW stark ab, und 3 Stunden nach Behebung der Störung war dann der ursprüngliche Zustand, gekennzeichnet durch eine IAW-Konzentration von $\sim 5,3$ mg/l Uran, wieder erreicht.

Würde es sich tatsächlich um einen Störfall gehandelt haben, wären aufgrund der in-line-analytisch gewonnenen Daten zweifellos bereits nach etwa 2 Stunden Änderungen in der Prozeßführung vorgenommen worden. Bei den angewandten Durchsätzen (IAF = 225 ml/h; IAS = 45 ml/h; IAW = 300 ml/h) hätte sich dann der infolge der Betriebsstörung zusätzlich entstandene Verlust auf ~ 5 mg Uran beschränkt.

Eine Betrachtung des Störfalles unter der Annahme, daß kein in-line-Gerät zur Verfügung gestanden hätte, führt zu wesentlich ungünstigeren Ergebnissen: Wäre z. B. um 10.00 Uhr routinemäßig eine Probe aus dem IAW-Strom entnommen und unter Bedingungen analysiert worden, wie sie hochradioaktive Lösungen erfordern, würde das Ergebnis nicht vor 15.00 Uhr vorgelegen haben. Da die gelieferte Information, Urangehalt im IAW 5,3 mg/l, einen normalen Betriebsablauf vorgetäuscht hätte, wäre der Prozeß bis zum Eintreffen des Ergebnisses der 15.00 Uhr-Probenahme, also bis 20.00 Uhr, ohne Änderungen weitergeführt worden. Selbst wenn dann aufgrund der neuen Daten sofort ein Eingriff in das Prozeßgeschehen erfolgt wäre, hätte es noch weiterer 3 Stunden bis zur Einstellung der alten Gleichgewichtsbedingungen bedurft, d. h. das Verfahren wäre insgesamt 13 Stunden unter anomalen Betriebsbedingungen abgelaufen. Dies hätte einen zusätzlichen Verlust von ~ 40 mg Uran bedeutet, also das 8fache dessen, was bei Einsatz der in-line-Polarographie in Kauf genommen werden mußte.

4.3 In-line-Heißzellenversuche

Im Verlauf der Heißzellen-Versuchsphase zum KFA-TBP 23/25-Prozeß wurden insgesamt 1,5 kg abgebrannter HTR-Brennstoff (Tabelle 2) aufgearbeitet. Auflösung und Lösungseinstellung erfolgten wie in [6] beschrieben; zur extraktiven Uranabtrennung kam das im Labor bereits erprobte Fließschema der Abbildung 9 zur Anwendung.

Tabelle 2: Nach dem KFA-TBP 23/25-Prozeßschema
aufgearbeitete Kernbrennstoffe

Heißzellen- versuch Nr.	Brennelement Typ ¹⁾	mittlerer Abbrand [% fifa]	Kühlzeit [Tage]
I	THTR	10	620
II	AVR	50	570
III	THTR	15	300
IV	THTR	9	360
V	THTR	8	380

- 1) THTR: oxidischer Brennstoffeinsatz
AVR: carbidischer Brennstoffeinsatz

Hinsichtlich der in-line-Analytik wirkte sich bei den Heißzellenversuchen erschwerend aus, daß aufgrund des abbrandbedingten niedrigeren Urangehalts der Speiselösungen (2,1-2,6 g/l statt 5,6 g/l) in den IAW-Strömen nur Urankonzentrationen ≤ 2 mg/l zu erwarten waren. Da bereits im Labor Uranmengen unter 3 mg/l nicht mehr exakt hatten erfaßt werden können, bestand von vornherein nur eine geringe Chance, belastbare Betriebsdaten zu erhalten. Daß die in-line-Polarographie trotzdem zum Einsatz kam, hatte im wesentlichen 2 Gründe:

- 1) wurden aus den polarographischen Aufzeichnungen weitgehend uranfreier Lösungen zumindest qualitative Aussagen über mögliche Störungen durch Spalt- und/oder Radiolyseprodukte erwartet, und
- 2) sollte eine schnelle Anzeige evtl. Störfälle gewährleistet sein.

Bereits bei Aufnahme der ersten "echten" Prozeßpolarogramme während des Versuchslaufes II (beim Lauf I kam die in-line-Polarographie aus technischen Gründen nicht zum Einsatz) zeigte sich, daß die Schwierigkeiten, Uran in spaltprodukthaltigen IAW-Strömen zu bestimmen, größer sind als bisher angenommen. Obwohl den zu analysierenden Proben zur Unterdrückung evtl. Störungen durch Nitrit bzw. Spaltprodukte sowohl Ascorbinsäure als auch Methanol in Mengen zugegeben wurden, wie sie aufgrund von Simulationsversuchen [4] als ausreichend zu betrachten waren, gelang es nicht, auswertbare Stromspannungskurven zu erhalten. Dies änderte sich auch dann nicht, als die Empfindlichkeit gegenüber den Standardbedingungen um den Faktor 10 vermindert wurde (10^{-7} A/mm anstelle 10^{-8} A/mm). Wie Kurve I in Abbildung 13 zeigt, stieg der Diffusionsstrom auch weiterhin stets proportional mit der Spannung an.

Die Tatsache, daß die praktisch uranfreien Lösungen (wie α -spektrometrische Analysen ergaben, lag der Urangehalt unter 0,5 mg/l [11]) einen gegenüber den Laborversuchen stark erhöhten Diffusionsstrom auswiesen, ließ vermuten, daß sie erhebliche Mengen an Spezies enthalten, deren Halbstufenpotentiale weitgehend mit dem des Urans übereinstimmen. Um zu prüfen, ob es sich hierbei um Nitrit handelt - Salpetersäure wird ja durch Radiolyse in starkem Maß unter Nitritbildung zersetzt -, wurde den Analysenproben zusätzlich noch Harnstoff bzw. Amidoschwefelsäure zugesetzt. Jedoch ergaben sich hierdurch ebensowenig Änderungen wie bei einer Erhöhung des Ascorbinsäurezusatzen auf den bis zu 6-fachen Wert der Normalmenge. Nitrit und solche Spaltproduktspezies, die durch milde Reduktionsmittel in polarographisch inaktive Stufen überführt werden können, schienen somit als Störfaktoren auszuschneiden.

Eigenartigerweise, und sich in einem gewissen Widerspruch zu den vorstehenden Ergebnissen befindend, lieferten dann Proben mit einem erhöhten Methanolgehalt polarographische Aufzeichnungen, die zumindest die Andeutung einer Stufe erkennen ließen (Abbildung 13, Kurve II). Wurden schließlich die IAW-Lösungen mit dem gleichen Volumen eines Methanol-Ascorbinsäure 1 : 1-Gemisches versetzt, kam es zur Ausbildung einer echten polaro-

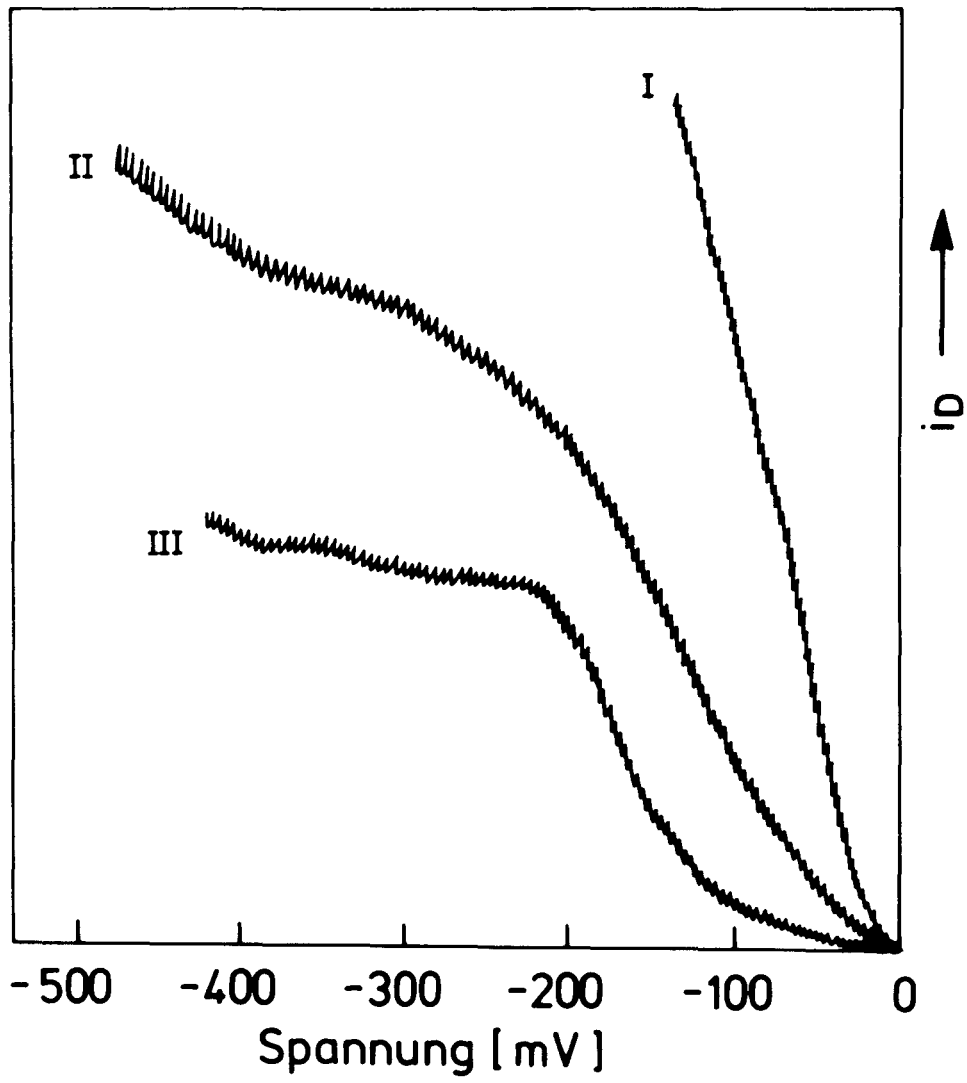


Abb. 13: Prozeßpolarogramme unter Heißzellenbedingungen

graphischen Stufe (Abbildung 13, Kurve III). Unklar blieb jedoch, welchen Spezies diese zuzuordnen sei.

Um die während der Heißzellenversuche anfallenden Daten auswerten zu können, war es natürlich notwendig, eine den Bedingungen "heißer" IAW-Lösungen entsprechende Eichkurve zu erstellen. Als Grundlösung fand dabei die IAW-Lösung des Versuchslaufes II Verwendung. Wurden dieser Lösung definierte Uranmengen zugesetzt, ergaben sich reproduzierbare und gut auswertbare polarographische Aufzeichnungen, deren Stufenhöhen direkt proportional der Urankonzentration waren (Abbildung 14). Die Erfassungsgrenze war allerdings schlechter als im Falle spaltproduktfreier Lösungen; Mengen unter 15 mg/l konnten nicht mehr bestimmt werden. Nachdem, wie Tabelle 3 zeigt, die tatsächlichen Urangehalte der IAW-Ströme weit unterhalb dieser Konzentration lagen, war es leider nicht möglich, die Eichgerade durch Betriebsdaten zu ergänzen bzw. zu bestätigen.

Tabelle 3: Urangehalte "heißer" IAW-Ströme des
KFA-TBP 23/25-Prozesses [11]

Heißzellenversuch	Uran im IAW
Nr.	[mg/l]
II	0,5
III	0,03
IV	0,5
V	0,25

Einzigste Aufgabe der in-line-Polarographie blieb es daher, durch Bestimmung der Stufenhöhe des "Grundstromes" einen Urangehalt ≤ 15 mg/l in den Abfallströmen anzuzeigen. Da dies möglich war -

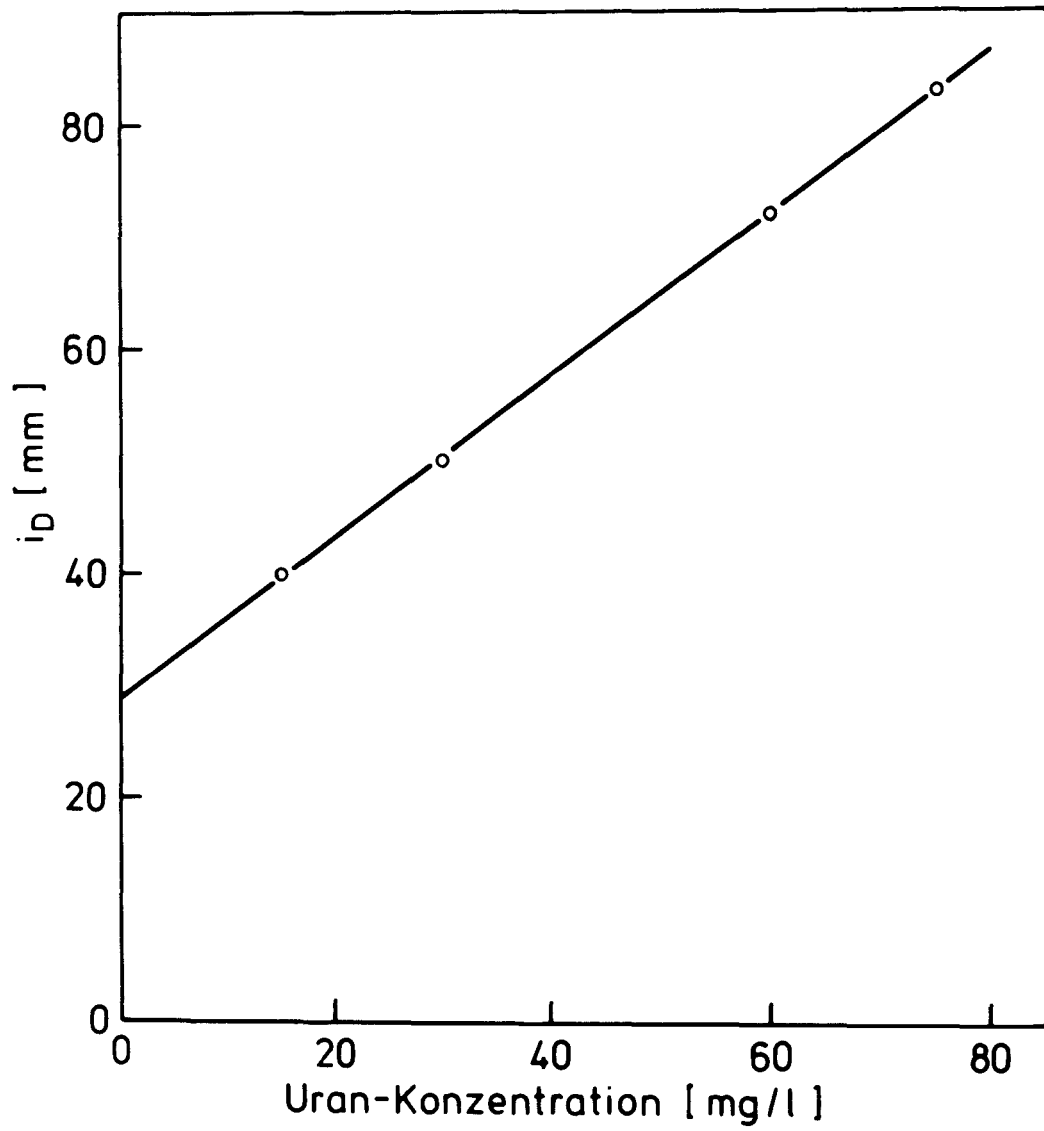


Abb. 14: Eichgerade für "heiße" IAW-Lösungen
des KFA-TBP 23/25-Prozesses

die einzelnen Messungen waren allerdings mit einem Fehler von bis zu 50 % behaftet - glauben wir, daß die in-line-Polarographie bei Prozessen wie PUREX oder INTERIM-23, deren Abfallströme ja höhere Urankonzentrationen aufweisen, durchaus mit Erfolg zur Kontrolle des Urangehaltes der IAW-Ströme eingesetzt werden kann.

Literatur

- [1] Koyama, K., Michelson, C.E., and Alkire, G.J.:
Report HW-30 148 (1953)
- [2] Alkire, G.J., Koyama, K., Hahn, K.J., and Michelson, C.E.:
Anal. Chem. 30, 1912 (1958)
- [3] Probst, R.C.:
Report DP-572 (1961)
- [4] Thiele, D., und Baumgärtel, G.:
Report KFK-869 (1969)
- [5] Baumgärtel, G., Thiele, D., und Radek, S.:
Report KFK-1144 (1970)
- [6] Kaiser, G., und Zimmer, E.:
Wiederaufarbeitung thoriumhaltiger Kernbrennstoffe;
Tätigkeitsbericht für den Zeitraum 1. 1. - 31. 6. 1970
- [7] Michelson, C.E., and Koyama, K.:
Report HW-42 637 (1956)
- [8] Michelson, C.E.:
Report HW-40 962 (1955)
- [9] Susic, M., Gal, J., and Cuker, E.:
Anal. Chim. Acta 11, 586-589 (1954)
- [10] Brodda, B.-G.:
KFA-ICT; persönliche Mitteilung
- [11] Wenzel, U.:
Wiederaufarbeitung thoriumhaltiger Kernbrennstoffe;
Jahrestätigkeitsbericht für den Zeitraum
1. 7. 1972 - 30. 6. 1973, S. 118