

Die Zerfallskinetik und kritische Konzentration des Peroxyds ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UO}_4$) in der Brennstofflösung eines wäßrig-homogenen Kernreaktors

E. EHN * und T. TAMBERG

Hahn-Meitner-Institut, Sektor Kernchemie, Berlin

(Z. Naturforsch. 25 a, 1670—1674 [1970]; eingegangen am 22. August 1970)

Die ohne UO_4 -Ausfällung erreichbare, maximale stationäre Leistungsdichte bei 40, 60 und 80° wurde für den Fall der im Berliner Kernreaktor (BER) benutzten Brennstofflösung ermittelt. Außerdem wurden die Geschwindigkeitskonstanten der Peroxydzersetzungsreaktion in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen und die ohne UO_4 -Ausfällung noch einstellbare Peroxydkonzentration errechnet. Experimente zur Kinetik der UO_4 -Ausfällung und -Auflösung zeigten, daß beide Vorgänge stark gehemmt verlaufen und mit Über- bzw. Untersättigungserscheinungen verbunden sind.

Einleitung

Eines der Radiolyseprodukte des Wassers, die beim Betrieb eines wäßrig-homogenen Kernreaktors entstehen, ist Wasserstoffperoxyd. Um zu vermeiden, daß es bei Anwesenheit von Uranylsalzen über die Reaktion



zu einer unerwünschten Ausfällung von UO_4 kommt, wird der Zerfall des Peroxyds durch Zusatz von Eisen- und Kupfersalzen zur Spaltstofflösung katalytisch beschleunigt.

Die Zersetzungreaktion ist erster Ordnung in bezug auf das vorhandene Gesamtperoxyd ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UO}_4$):

$$\frac{dc_{\text{Peroxyd}}}{dt} = -k \cdot c_{\text{Peroxyd}}. \quad (2)$$

Im stationären Zustand ist die Leistungsdichte eines wäßrig-homogenen Reaktors durch die Möglichkeit des Ausfallens von UO_4 begrenzt und deshalb mit der Peroxyd-Zerfallsrate durch eine bereits von SILVERMANN¹ abgeleitete Gleichung verknüpft:

$$W_{\max} = \frac{k \cdot c_{\text{Peroxyd(max)}}}{0,00595 G_{\text{H}_2\text{O}_2}}; \quad (3)$$

W_{\max} : maximale Leistungsdichte des Reaktors in kW pro Liter Brennstofflösung, $G_{\text{H}_2\text{O}_2}$: Bildungsrate des H_2O_2 in Molekülen H_2O_2 pro 100 eV absorbier-

ter Energie. Im untersuchten Falle gilt $G_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1$ (siehe „Fluid Fuel Reactors“, S. 105^{1a}).

Es war die Aufgabe dieser Arbeit, die ohne UO_4 -Ausfällung erreichbare stationäre Leistungsdichte W_{\max} für den Fall der im Berliner Reaktor (BER) benutzten Brennstofflösung zu ermitteln sowie Informationen über die Vorgänge bei der Ausfällung und Wiederauflösung von UO_4 zu gewinnen.

Die Ergebnisse analoger Untersuchungen von SILVERMANN et al.¹⁻⁵ wurden sämtlich an Lösungen niedrigen Urangehalts (0,05 m) erhalten, während die Brennstofflösung des BER einmolar an Uranylsulfat ist. In schwefelsauren Uranylsulfatlösungen kommt es zur Bildung komplexer Ionen des Typs $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ oder $\text{U}_2\text{O}_5^{2-}$. Außerdem ist undissoziiertes UO_2SO_4 vorhanden. Die Konzentrationen dieser Species sind in unübersichtlicher Weise von der Uran-Gesamtkonzentration, dem H_2SO_4 -Gehalt und der Temperatur der Lösung abhängig⁶. Die entsprechenden Gleichgewichtskonstanten sind nicht bekannt. Darüber hinaus besteht noch eine pH-Abhängigkeit der UO_4 -Löslichkeit⁷.

Eine rechnerische Übertragung der Ergebnisse von SILVERMANN et al. auf die Verhältnisse in der BER-Brennstofflösung ist deshalb nicht möglich.

Die Werte für k und $c_{\text{Peroxyd(max)}}$ wurden aus diesen Gründen durch Messungen an simulierten BER-Spaltstofflösungen ermittelt.

² M. D. SILVERMANN u. C. H. SECY, ORNL-1587, S. 106—8.

³ H. F. McDUFFIE u. L. O. GILPATRICK, ORNL-2561, S. 313 bis 316.

⁴ L. O. GILPATRICK et al., ORNL-CF-59-10-121.

⁵ L. SILVERMANN et al., Ind. Eng. Chem. 50, 1785 [1958].

⁶ M. H. LIETZKE u. R. W. STOUGHTON, ORNL-CF-60-2-102.

⁷ K. H. GAYER u. L. C. THOMSON, Can. J. Chem. 46, 1649 [1958].

Sonderdruckanforderungen an T. TAMBERG, Hahn-Meitner-Institut Berlin, Sektor Kernchemie, D-1000 Berlin-Wannsee, Glienicker Str. 100.

* Chalmers Tekniska Högskola, Institut für Kärnemi, Göteborg, Schweden.

¹ M. D. SILVERMANN, G. M. WATSON u. H. P. McDUFFIE, Ind. Eng. Chem. 48, 1238 [1956].

^{1a} J. A. LANE, H. G. MACPHERSON u. F. MASLAN, Fluid Fuel Reactors, Addison-Wesley-Publ. Co., Inc., Reading, Mass., USA, 1958.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.



1. Experimentelles

Der Zerfall des Peroxyds in den untersuchten Lösungen wurde auf zweierlei Weise verfolgt.

Die in der Hauptsache angewandte Methode bestand in der Messung der Sauerstoff-Freisetzungsraten, die ein direktes Maß für die Peroxyd-Zersetzungsraten ist. Dazu wurde die in Abb. 1 schematisch dargestellte Apparatur benutzt. Es handelt sich um ein thermostatisiertes Mantelgefäß, in dem die Reaktionslösung durch einen Magnetrührer gerührt werden kann. Der Schlipfaufzatz dieses Gefäßes trägt eine dünn ausgezogene Kapillare, durch die aus einem Vorratsgefäß konzentriertes H_2O_2 (durch Destillation gereinigtes Perhydrol) in Form feiner Tropfen in das Reaktionsgefäß gepreßt wird. Der treibende O_2 -Überdruck (max. 1 atü) wird in einem 30-l-Stahltank eingestellt und mit Hilfe eines Hg-Manometers gemessen. Er bleibt während der Versuchsdauer praktisch konstant und wird auch durch eine eventuelle O_2 -Freisetzung im H_2O_2 -Vorratsgefäß nicht merklich beeinflußt.

Das im Reaktionsgefäß freigesetzte O_2 strömt durch ein sorgfältig geeichtes Differentialmanometer mit Schrägrohranordnung und auswechselbaren Kapillaren.

Will man schnelle Veränderungen oder Gasabgaberraten mit einer derartigen Meßanordnung verfolgen, so ist zu berücksichtigen, daß der Abbau einer Druckdifferenz über ein Differentialmanometer selbst nach einem Zeitgesetz erster Ordnung verläuft. Dieser exponentielle Abfall überlagert sich mit dem Ab-

fall der Freisetzungsraten des Gases aus der Lösung. Das Zeitgesetz für den Gesamtverlauf lautet:

$$\frac{x}{x_0} = \frac{T_p}{T_p - T_A} \cdot \exp\left[-\frac{\ln 2}{T_p} \cdot t\right] - \frac{T_A}{T_p - T_A} \cdot \exp\left[-\frac{\ln 2}{T_A} \cdot t\right]. \quad (4)$$

Dabei bedeuten: x_0 = Strömungsgeschwindigkeit zum Zeitpunkt 0, x = Strömungsgeschwindigkeit zum Zeitpunkt t , T_p = Halbwertszeit des Peroxydzerfalls, T_A = Halbwertszeit des Ausströmens von O_2 aus der Apparatur.

Die zeitliche Veränderung der Strömungsgeschwindigkeit beim Zerfall einer Peroxydmenge in der Lösung wurde mit Hilfe eines Zeitdruckers registriert, dem Druckbefehl gegeben wurde, wenn die Flüssigkeitssäule des Differentialmanometers bestimmte vorgegebene Marken passierte. Um Gl. (4) nach der interessierenden Größe T_p auflösen zu können, mußte bei jedem Versuch T_A bestimmt werden. Dazu wurde vor Beginn und nach Ende des Versuchs in der Apparatur ein geringer Überdruck erzeugt, dessen Abfall in der beschriebenen Weise registriert und im Hinblick auf die Gewinnung von T_A ausgewertet wurde. Die eigentliche Auflösung der Gl. (4) nach T_p erfolgte dann mit einem elektronischen Rechengerät. Der Zerfall des Peroxyds in der simulierten BER-Spaltstoflösung wurde außerdem mit Hilfe

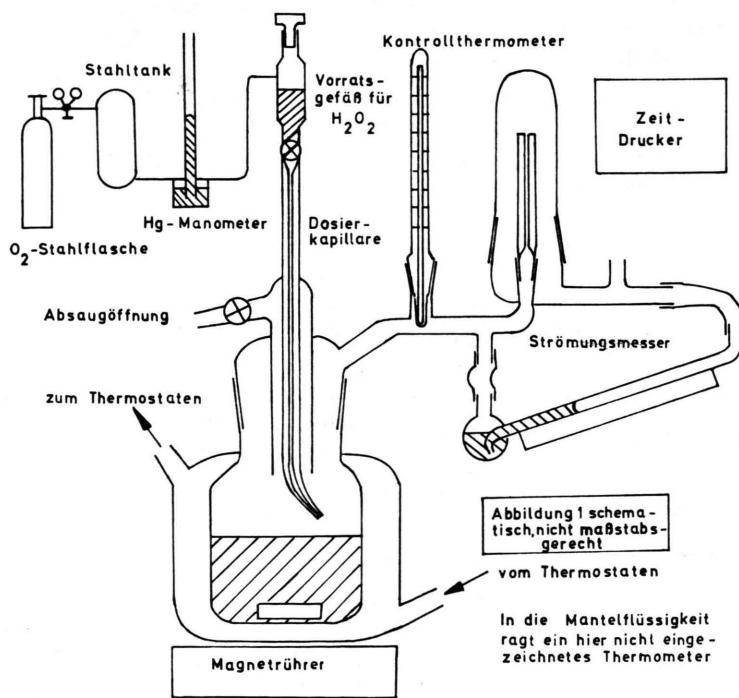


Abb. 1. Apparatur zur Messung der Sauerstoff-Freisetzungsraten.

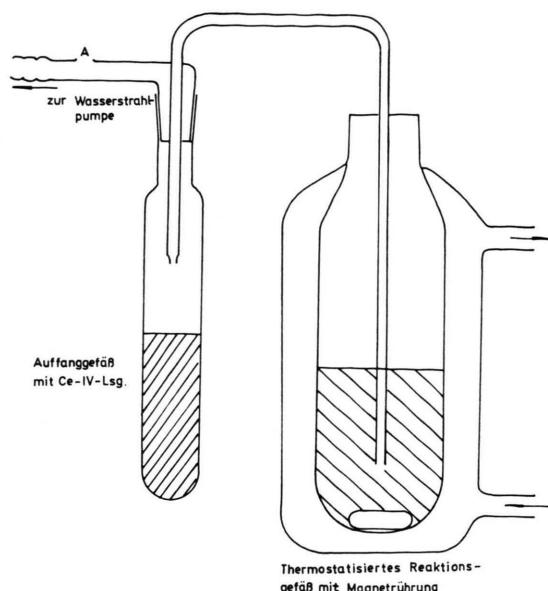
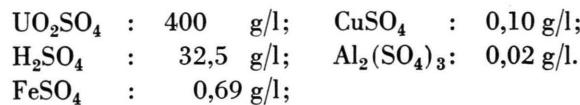


Abb. 2. Apparatur zur direkten Messung des Peroxydzerfalls.

einer direkten Meßmethode bestimmt. Aus der thermostatisierten Reaktionslösung wurden in kurzen Abständen Proben genommen und auf den Peroxydgehalt analysiert. Dazu wurde die in Abb. 2 dargestellte Vorrichtung benutzt. Bei kurzzeitigem Verschließen der Öffnung A wurde durch die Saugwirkung der Wasserstrahlpumpe eine kleine Menge der Lösung sehr schnell in das Gefäß V gesaugt, in dem sich $n/10$ Cer-IV-Sulfat-Lösung im Überschuß befand. Der nach der Reaktion mit dem Peroxyd verbleibende Rest von Ce-IV-Ionen wurde zurücktitriert. Das Gefäß V mit der Lösung vor und nach der Probenahme gewogen. Damit war die Menge der als Probe entnommenen Lösung bekannt.

Die nach den beiden Meßmethoden gewonnenen Gruppen von Werten für die Zerfallskonstanten des Peroxyds in der simulierten BER-Lösung stimmten ausgezeichnet überein und wurden bei der weiteren Behandlung nicht getrennt betrachtet.

In der Lösung, die zur Simulierung der BER-Spaltstofflösung benutzt wurde, lagen folgende Konzentrationen vor:



Das hierzu eingesetzte UO_2S_4 wurde aus $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ durch Fällung von UO_4 , Auflösen desselben in H_2SO_4 und mehrfaches Umfällen über das Uranyl-

sulfat-Acetonat erhalten. Der Urangehalt der Lösungen wurde gravimetrisch nach Verglühen des UO_2SO_4 zum U_3O_8 bestimmt.

2. Ergebnisse

Die Geschwindigkeitskonstanten des Peroxydzerfalls wurden in der simulierten BER-Lösung sowie einer entsprechenden Lösung ohne Urangehalt bei fünf Temperaturen gemessen:

T (°C)	$k_{\text{UO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2}$ (sec $^{-1}$)	$k_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (sec $^{-1}$)
40	0,00121 (nur ein Meßwert)	$0,00020 \pm 0,00002$
50	$0,00344 \pm 0,00037$	$0,00061 \pm 0,00001$
60	$0,0096 \pm 0,0009$	$0,00198 \pm 0,00002$
70	$0,0224 \pm 0,0015$	$0,0083 \pm 0,0002$
80	$0,0517 \pm 0,0023$	$0,0293 \pm 0,0023$

Tab. 1.

Zur Ermittlung der Werte von W_{\max} wurde die im stationären Zustand eben noch ohne UO_4 -Ausfällung erreichbare H_2O_2 -Zugaberate bestimmt. Diese ist unter den genannten Bedingungen gleich der H_2O_2 -Zerfallsrate $R_{\max} = k \cdot c_{\text{Peroxyd(max)}}$.

Lag die konstante H_2O_2 -Zugaberate dicht unterhalb von R_{\max} , so dauerte es mitunter 120 min, bis eine UO_4 -Fällung auftrat. Diese Versuchsdauer konnte aus experimentellen Gründen nicht überschritten werden. Die in Tab. 2 angegebenen R_{\max} -Werte sind deshalb möglicherweise etwas zu groß. Die UO_4 -Fällung wäre bei geringfügig kleineren Zugaberaten und noch längerer Versuchsdauer vielleicht ebenfalls aufgetreten. Der Fehler wird mit steigender Temperatur kleiner.

T (°C)	R_{\max} mMol Peroxyd sec $^{-1}$	Max. Versuchs- dauer ohne Ausfällg. (min)			W_{\max} kW 1-Reaktorlsg.
		1	$c_{\text{Peroxyd(max)}}$ mMol Peroxyd	1	
40	0,0063	120	5,2		1,06
60	0,086	108	9,0		14,4
80	1,23	17	23,8		207

Tab. 2.

In einigen weiteren Versuchen wurde die Auflösung von UO_4 -Trübungen über die O_2 -Abgabe verfolgt. Bei Auftragung der Peroxydzerfallsrate gegen die Zeit ergaben sich Kurven des in Abb. 3 dargestellten Typs. Dabei waren bis zum Ende der

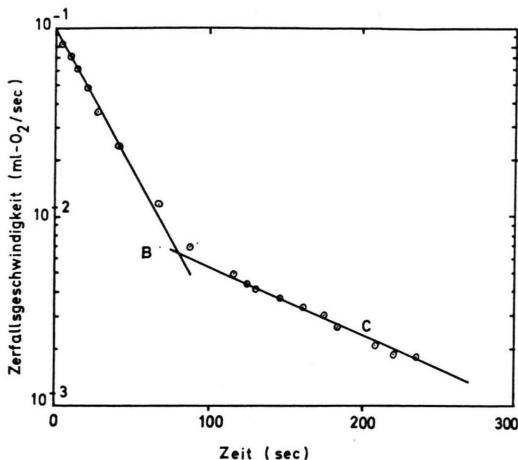


Abb. 3. Kinetik des Peroxydzerfalls bei Anwesenheit einer UO_4 -Trübung.

Messungen Trübungen von UO_4 vorhanden, und zwar bei Peroxydkonzentrationen in der Lösung, die bei Fällungsexperimenten nicht zur Erzeugung eines UO_4 -Niederschlages ausreichten.

Andererseits konnten durch kontinuierliche Zufügung von H_2O_2 für längere Zeit (17 min) Peroxydkonzentrationen in der Lösung aufrechterhalten werden, die um das mehrfache über $c_{\text{Peroxyd(max)}}$ lagen. Dabei war $c_{\text{Peroxyd(max)}}$ bereits eine Minute nach Beginn der Dosierung überschritten worden. Nach vier Minuten hatte die Ausfällung von UO_4 eingesetzt.

3. Diskussion

Grundsätzlich hätten zur Errechnung der technisch interessierenden W_{\max} -Werte die gemessenen R_{\max} -Werte ausgereicht. Darüber hinaus wurden jedoch auch die Geschwindigkeitskonstanten der Peroxydzerfallsreaktion gemessen, um einen Vergleich mit den von Silvermann et al. an verdünnten Lösungen gemessenen Werten zu ermöglichen. Bei Auftragung der k -Werte in einem Arrhenius-Diagramm (Abb. 4) ergaben sich Aktivierungsenergien von 20,9 kcal/Mol und 28,9 kcal/Mol (0,91 und 1,25 eV/Molekül) für den Peroxydzerfall in der BER-Lösung bzw. in der Lösung ohne Uran. Von Silvermann et al. waren an verdünnten Lösungen Werte von 21,4 kcal/Mol bis 25,6 kcal/Mol (0,93 bis 1,11 eV/Molekül) gefunden worden.

Die vergleichsweise hohen Werte für die Geschwindigkeitskonstanten und der relativ niedrige Wert für die Aktivierungsenergie der Peroxydzer-

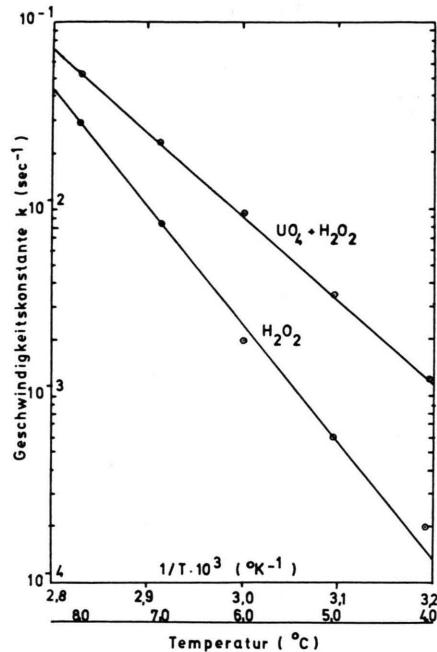


Abb. 4. Arrhenius-Diagramm für den Peroxydzerfall bei An- und Abwesenheit von Uranylsulfat.

setzung in der BER-Lösung bestätigt die Anschauung Silvermanns, wonach der Zerfall über das UO_4 der gegenüber dem H_2O_2 -Zerfall bevorzugte Reaktionsweg ist.

Die für die maximale Leistungsdichte W_{\max} erhaltenen Werte schließen die Gefahr einer UO_4 -Abscheidung, insbesondere bei kleinen Leistungsdichten (maximal erreichbare Leistungsdichte: 1,92 h W/l bei 80°) zwar nicht grundsätzlich aus; jedoch ist der Betrieb des BER bei Beachtung der gefundenen Begrenzungen bei allen Leistungen ohne Gefährdung möglich.

Die Versuche zur Kinetik von UO_4 -Ausfällung und -Auflösung zeigten, daß beide Prozesse in stark gehemmter Weise ablaufen. Soweit es die Ausfällung betrifft, bedeutet diese Hemmung eine zusätzliche Sicherheit beim Reaktorbetrieb. Für die langsame UO_4 -Ausfällung können nicht nur Keimbildungsschwierigkeiten verantwortlich gemacht werden, denn auch lange nach Beginn der Ausfällung konnten an Peroxyd stark übersättigte Lösungen beobachtet werden.

Dagegen läßt sich die in Abb. 3 wiedergegebene Auflösungskurve in folgender Weise interpretieren: Bis zum Punkt B zerfällt das anfänglich vorhandene

gelöste Peroxyd bei nur geringer Nachlieferung aus dem Bodenkörper; schließlich wird von B ab diese Nachlieferung zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Die Auflösung des Niederschlages verläuft

also langsamer als der Peroxydzerfall in der Lösung. Die Verzögerung der UO_4 -Auflösung bedeutet nach einmal erfolgter Abscheidung eine erhebliche Er-schwerung der Wiederinbetriebnahme des Reaktors.

Messung kernmagnetischer Relaxationszeiten in Hochauflösung mittels schneller adiabatischer Passagen

HANS LÜTJE

Institut für Physikalische Chemie der Universität Mainz

(Z. Naturforsch. 25 a, 1764—1680 [1970]; eingegangen am 23. Juli 1970)

The nuclear magnetic relaxation times T_1 and T_2 may be determined by observing the relaxation that follows after a stop of an adiabatic fast passage at different points of the resonance signal.

High resolution measurements are possible with external proton stabilization during the relaxa-tion process if the chemical shifts are larger than 1 ppm and the relaxation times are longer than 1 sec. If no high resolution is required the lower limit is 0.2 seconds. Relaxation measurements are possible using conventional NMR-spectrometers without additional equipment. Since the signal to noise ratio is favourable, rather dilute solutions may be investigated. Relaxation measurements on benzene, on 4 different protons of 4-dimethylamino-benzaldehyde and on polyethylene oxide in solution are reported.

Einleitung

Die kernmagnetischen Relaxationszeiten T_1 und T_2 sind wichtige molekulärphysikalische Parameter^{1–3} bei der Untersuchung der Nahordnung und der Mi-krodynamik in Festkörpern, Flüssigkeiten und Gasen. Die Relaxation wird durch Schwankungen der lokalen Magnetfelder bewirkt und reagiert daher emp-findlich auf Veränderungen der räumlichen Anord-nung benachbarter Kernspins und ihrer thermischen Bewegung.

Bei den vorliegenden Messungen wurde nach dem Anhalten einer adiabatischen schnellen Passage das Dispersionssignal aufgezeichnet. Bei konstanter Fre-quenz und bei hoher Leistung des Senders wurde dazu der Resonanzbereich durch lineare Variation des äußeren Magnetfeldes in wenigen Sekunden durchfahren. Nach dem Anhalten der Passage im Resonanzzentrum oder in der Signalflanke wurde

die zeitliche Änderung des Dispersionssignales bei konstanter Magnetfeldstärke verfolgt.

Infolge der hohen Senderleistung erhält man ein sehr günstiges Signal-Rausch-Verhältnis, so daß ver-dünnte Lösungen (oder auch Gase) gut untersucht werden können. Das Verfahren ist auf $T_{1,2} > 0,2$ sec beschränkt und daher für Festkörper nicht geeignet. Andererseits stören Anteile mit $T_{1,2} < 1$ sec, wie sie z. B. in Polymerlösungen auftreten, die Messung langerer Relaxationszeiten praktisch nicht.

Bei ausreichend großen chemischen Verschiebu-gen sind T_1 -Messungen an einzelnen Resonanzlinien möglich.

T_1 -Messungen an einzelnen Protonensignalen sind unter erheblich größerem experimentellen Aufwand kürzlich auch mit Impulsspektrometern^{4–5} ausge-führt worden. Für Spektrometer normaler Bauart bleibt nur die Möglichkeit, den Signalanstieg nach Sättigung^{6, 7} oder nach einer adiabatischen Pas-

Sonderdruckanforderungen an Dr. H. LÜTJE, Kunststoff-laboratorium der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, D-6700 Ludwigshafen.

¹ A. ABRAGAM, The Principles of Nuclear Magnetism, Ox-ford University Press, New York 1961.

² O. JARDETZKY, in: Adv. Chem. Physics, Bd. 7, S 205, In-terscience, New York 1964.

³ H. G. HERTZ, in: Progress in NMR-Spectroscopy, Bd. 3, S. 159, Pergamon Press, London 1967.

⁴ R. L. VOLD, J. S. WAUGH, M. P. KLEIN u. D. E. PHELPS, J. Chem. Phys. **48**, 3831 [1968].

⁵ R. FREEMAN u. H. D. W. HILL, J. Chem. Phys. **51**, 3140 [1969].

⁶ A. L. VAN GEET u. D. N. HUME, Anal. Chem. **37**, 983 [1965].

⁷ J. E. ANDERSON u. R. ULLMAN, J. Phys. Chem. **71**, 4133 [1967].