

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

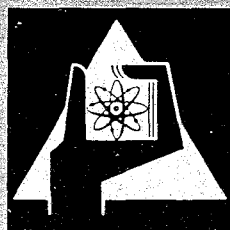
November 1968

KFK 797

Institut für Heiße Chemie

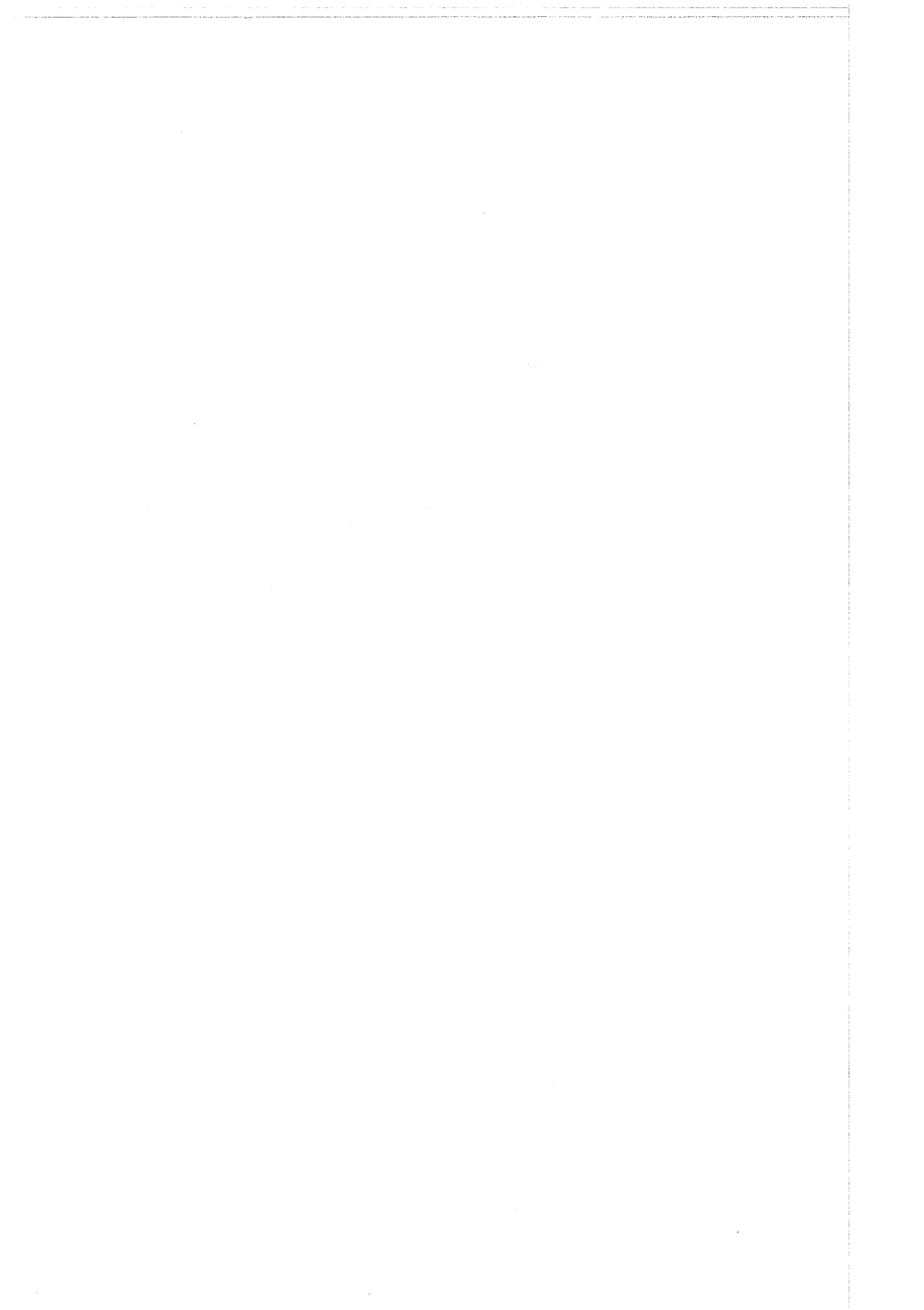
Das Extraktionsverhalten von Neptunium bei der Wiederaufarbeitung
von bestrahlten Kernbrennstoffen nach dem Purex-Prozeß

W. Bähr



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

November 1968

KFK 797

Institut für Heiße Chemie

Das Extraktionsverhalten von Neptunium bei der Wiederaufarbeitung von bestrahlten Kernbrennstoffen nach dem Purex-Prozeß

W. Bähr

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

Das Extraktionsverhalten von Neptunium bei der Wiederaufarbeitung von bestrahlten Kernbrennstoffen nach dem Purex-Prozess.

I. Einleitung

Die Gewinnung des Neptuniums aus den Lösungen bestrahlter Kernbrennstoffe kann durch geringe Modifikationen des für die Isolierung von Uran und Plutonium angewandten Purex-Prozesses erfolgen. Durch Einstellen definierter Verteillichkeiten kann das Neptunium in die verschiedenen Prozeßströme überführt werden. Beispielsweise wird in der Savannah-River-Anlage durch Zugabe von Nitrit das nicht extrahierbare Neptunium (V) eingestellt, das quantitativ in die hochaktive Spaltproduktlösung des ersten Extraktionszykluses geht.¹⁾

Die nachträgliche Gewinnung des Neptuniums aus den hochaktiven Spaltproduktlösungen hat jedoch gewisse Nachteile. So sind z.B. kostspielige Aufwendungen für die Abschirmung der Extraktionskolonnen oder der Ionenaustauscher notwendig. Bei späteren Anlagen, die zur Gewinnung von Americium und Curium sowie für die Isolierung von Spaltprodukten gebaut werden und bei denen die hochaktiven Abfalllösungen erneut verarbeitet werden müssen, kann eine Gewinnung des Neptuniums auf diesem Wege durchaus rationell sein. Im heutigen Stadium jedoch erscheint es vorteilhafter, das Neptunium zusammen mit Uran und Plutonium in die organische Phase zu extrahieren. In dieser Weise wird in Hanford²⁾ und Marcoule³⁾ verfahren. Dazu muß das Neptunium in der sechswertigen Stufe vorliegen, das dann in der ersten Extraktionskolonne mit dem Uran und dem Plutonium extrahiert wird. In der nachfolgenden Trennkolonne, in der das Neptunium (VI) durch ein Reduktionsmittel zum Neptunium (IV) reduziert wird, lassen sich zwei Wege beschreiten.

Wählt man ein niedriges Flußverhältnis der wäßrigen zur organischen Phase, sodaß der Volumenanteil der wäßrigen Phase klein ist, dazu eine relativ hohe Säurekonzentration und eine geringe Sättigung der organischen Phase in der Trennkolonne, so wird das Np (IV) mit dem Uran in der organischen Phase gehalten, während Pu (III) in das wäßrige Raffinat geführt wird.

In der 1C-Kolonne wird das Neptunium zusammen mit dem Uran aus der organischen Phase mit verdünnter Salpetersäure rückextrahiert. Nach der Aufkonzentrierung der wäßrigen Lösung bleibt das Neptunium im zweiten Uranzyklus im wäßrigen Raffinat der 2D-Kolonne und wird so vom Uran getrennt (Hanford).

Umgekehrt kann man durch Änderung des Phasenverhältnisses und der Salpetersäurekonzentration in der Trennkolonne auch erreichen, daß das vierwertige Neptunium zusammen mit dem Pu (III) in die wäßrige Phase überführt wird. Die Trennung erfolgt im anschließenden Plutoniumzyklus durch Zugabe von Nitrit, wobei das Pu (III) zu Pu (IV) und Np (IV) zu Np (V) oxidiert wird. Nach der Extraktion des Pu (IV) kann das Neptunium aus der wäßrigen Phase gewonnen werden (Marcoule).

Dieser Bericht befaßt sich mit der Abtrennung des Neptuniums über den Uranzyklus und ist weitgehend auf das Verfahrensschema der WAK⁴⁾ abgestimmt, in der die Gewinnung des Neptuniums auf diesem Wege erfolgen soll.

II. Oxidationsstufe des Neptuniums bei der Auflösung von Kernbrennstoffen in Salpetersäure.

In der Literatur finden sich bezüglich der Wertigkeiten von Neptunium in den Purex-Speiselösungen unterschiedliche Angaben. So berichtet G.W. Parker⁵⁾, daß in seinen Brennstofflösungen 10 % Np (IV), 80 % Np (V) und 10 % Np (VI) vorhanden waren. Nach Angaben von Chesné³⁾ liegt das Neptunium nach dem Löseprozeß in den Speiselösungen fünfwertig vor.

Wir versuchten zunächst, durch Auflösen von neutronenbestrahltem, Np-dotiertem UO_2 -Pulver in Salpetersäure und anschließende statische Extraktionsversuche mit 30 % TBP/n-Alkan das Verhältnis der extrahierbaren Np-Species (Np IV/VI) zu nicht extrahierbarem Np (V) zu bestimmen. Das Uran-Neptunium-Mischoxid wurde durch gemeinsame Fällung beider Nitrate mit NH_3 und Glühen unter 6 % H_2 -Ar hergestellt. Das Gewichtsverhältnis beider Elemente betrug U:Np = 2000:1. Um möglichst wenig Spalt-

produkte bei der Bestrahlung zu erhalten, war abgereichertes Uran (0,03 % Uran-235) verwendet worden. Durch γ -spektrometrische Messung des 1,0 MeV-Peaks von Np-238 wurde nach der Extraktion das Verhältnis Np (VI+IV) : Np (V) bestimmt. Es zeigte sich bei diesen Versuchen, daß unter den Extraktionsbedingungen die Bestimmung der Wertigkeit des Neptuniums nicht genau möglich ist. Die Ergebnisse waren nicht reproduzierbar. Das Verhältnis von extrahierbaren zu nicht extrahierbaren Np-Species schwankten zwischen 10:1 und 1:10, d.h. daß im ersten Falle ca. 90 % und im zweiten Falle ca. 10 % Np (VI+IV) extrahiert wurden. Aus den Ergebnissen wurde geschlossen, daß sowohl die Auflösebedingungen (vor allem der Endpunkt der Auflösung), als auch die Extraktion selbst einen Einfluß auf die Wertigkeit des Neptuniums haben dürften.

Um den Einfluß der Extraktion auszuschließen, wurden die Versuche mit Makromengen (0,5-3 mg/ml Np) durchgeführt und die Wertigkeit des Neptuniums spektralphotometrisch bestimmt. Es wurde dabei so verfahren, daß das Neptunium bereits in der zur Auflösung verwendeten Salpetersäure mit definierten Wertigkeitsstufen vorgegeben wurde. In diese Lösung wurde der Brennstoff eingesetzt und aufgelöst. Unmittelbar nach Beginn der Auflösung und in bestimmten zeitlichen Abständen, wurden aus dem Lösegefäß Proben entnommen und in einem registrierenden Spektralphotometer (Cary R 14) die charakteristischen Banden von Np (VI) (1230 μm) und Np (V) (983 μm) gemessen.

Bei der Auflösung von UO_2 in 10M HNO_3 änderte sich, wenn Np (V) vorgelegt worden war, die Wertigkeit während der gesamten Auflöszeit nicht. Erst nach Beendigung des Auflösvorganges und der Stickoxidentwicklung erfolgte nach längerem Kochen eine langsame Oxidation zu Np (VI). Mit steigender Saurekonzentration und steigender Temperatur nimmt die Oxidationsgeschwindigkeit zu. Bei einer Endsaurekonzentration von 7M und einer Urankonzentration von ca. 1M, war das Neptunium nach 3 Stunden bei Siedetemperatur quantitativ in die sechswertige Stufe übergeführt worden. Die gleichen Ergebnisse wurden auch gefunden, als anstelle von UO_2 Uranmetall aufgelöst wurde. Bei beiden Versuchen konnte kein Np (IV) in den Lösungen festgestellt werden.

Wurde in einer salpetersauren Lösung das Neptunium durch längeres Kochen in die sechswertige Oxidationsstufe gebracht und anschließend darin UO_2 aufgelöst, so begann unmittelbar nach der Stickoxidentwicklung die Reduktion des Neptuniums zu Np (V). Solange ungelöstes UO_2 vorhanden war und die Stickoxidentwicklung anhielt, konnte nur Np (V) festgestellt werden. Auch hier zeigten die aufgenommenen Spektren kein Np (IV). 15 Minuten nach Beendigung der Auflösung waren bereits ca. 30 % des Neptuniums zu Np (VI) oxidiert. Durch weiteres Kochen der Lösung war ebenfalls nach ca. 3 Stunden das gesamte Neptunium sechswertig. Die Anfangskonzentration der Salpetersäure betrug 10M, während die Endkonzentration ca. 7M war.

Wurde in 10M HNO_3 , die nur Np (VI) enthält, anstelle von UO_2 Uranmetall eingesetzt und dieses aufgelöst, so wurden die gleichen Ergebnisse wie im vorher beschriebenen Versuch gefunden.

Zusammenfassend kann man sagen, daß während der Auflösung von Uranoxid und Uranmetall das Neptunium quantitativ fünfwertig vorliegt.

Ausschlaggebend dürfte die hohe Konzentration an nitrosen Gasen sein, die während der Auflösung entstehen.

Ist die Auflösung des Brennstoffes und die Stickoxidbildung beendet, so beginnt die Oxidation des Np (V) zu Np (VI). Die Oxidationsgeschwindigkeit hängt hierbei wesentlich von der Konzentration der Salpetersäure und der Temperatur der Lösung ab. Laßt man die Produktlösung wie in unserem Falle ca. 3 Stunden kochen, so wird das Neptunium quantitativ in die sechswertige Stufe übergeführt. In welcher Oxidationsstufe bzw. in welchem Verhältnis (V) : (VI) das Neptunium in der Speiselösung nach dem Entleeren des Auflösers vorliegt, kommt somit auf die jeweiligen Bedingungen an.

Folgende Tabelle zeigt die Oxidationsstufen des Neptuniums, die sich während und nach dem Löseprozeß einstellen:

	Np (IV)	Np (V)	Np (VI)
während des Auflösenvorganges starke NO ₂ -Entwicklung	-	+	-
kurz nach Beendigung der Auflösung	-	+	+
nach 3stündigem Kochen NO ₂ gering	-	-	+

Bei der Auflösung von Brennelementen nach dem Chop-and-Leach-Prozeß, wie er auch in der WAK als Head-End-Stufe angewendet wird, läßt sich der Endpunkt der Brennstoffauflösung wegen des ungelöst zurückbleibenden Hüllenmaterials nicht exakt ermitteln. Um ein vollständiges Herauslösen des Brennstoffes aus dem Hüllenmaterial zu garantieren, wird man daher die Gesamtauflösezeit etwas länger halten als es notwendig wäre. Das bedeutet, daß die nitrosen Gase aus der Produktlösung weitgehend ausgetrieben werden und daß die Lösung weiterhin höheren Temperaturen und relativ hohen Säurekonzentrationen ausgesetzt ist, wodurch die Np (VI)-Bildung begünstigt wird. Anders ist es bei metallischen Brennstoffen. Diese enthalten in den meisten Fällen Aluminium oder Zirkaloy als Hüllenmaterial. Die Entfernung geschieht bei beiden auf chemischem Wege. Das Ablösen des Aluminiums erfolgt entweder selektiv oder zusammen mit dem Brennstoff, während Zirkaloy nach dem Zirflex-Verfahren selektiv vom Brennstoff getrennt wird. In beiden Fällen läßt sich das Ende der Auflösung des Brennstoffes leicht kontrollieren. Man wird deshalb die Produktlösung nicht länger als notwendig kochen lassen, sodaß die Konzentration der salpetrigen Säure relativ hoch bleibt. Das bedeutet aber, daß die Neptunium-(V)-Verteiligkeit bestehen bleibt. Außerdem gestattet besonders die Auflösung metallischer Brennstoffe eine kontinuierliche Arbeitsweise, sodaß beim Ablassen der Produktlösung noch ungelöstes Metall im Auflöser ist

und deshalb das Neptunium ausschließlich fünfwertig vorliegen wird.

In diesem Zusammenhang wurde auch die Stabilität von Np (VI) untersucht. Eine Lösung, die 0,6M an Uran und 1,5M an Salpetersäure war, enthielt zu Beginn des Versuches nur Np (VI). Die Konzentration an Neptunium war 0,016M. Diese Lösung blieb bei Zimmertemperatur und bei Tageslicht stehen. Von Zeit zu Zeit wurde das Spektrum der Lösung aufgenommen, wobei sich ein Anstieg der Np (V)-Absorptionsbande bei 980 μm zeigte. Wie aus Abb. 1 zu ersehen ist, waren unter diesen Bedingungen nach ca. 200 h über 50 % des Np (VI) zu Np (V) reduziert. Unter sonst gleichen Bedingungen wurde eine andere Lösung über einen längeren Zeitraum im Dunkeln aufbewahrt. Hierbei hatten sich nach 200 h nur etwa 10 % Np (V) gebildet. Auf diesen photochemischen Effekt wird in einem folgenden Abschnitt noch näher eingegangen.

Vermutlich sind diese Bedingungen mit einer hochaktiven Lösung nicht vergleichbar, da hier durch Radiolyse der Salpetersäure salpetrige Säure entstehen kann, die eine Np (V)-Bildung begünstigt. Durch Zugabe einer Nitrit zerstörenden Substanz kann diese Reduktion aber vielleicht unterbunden werden.

III. Extraktion von Neptunium (VI) unter den Bedingungen der HA-Batterie.

In der HA-Batterie des ersten Extraktionszykluses soll das Neptunium mit dem Uran und dem Plutonium zusammen in die organische Phase extrahiert werden. Das Neptunium muß also in der extrahierbaren sechswertigen Stufe vorliegen. Da man beim Purexprozeß im allgemeinen nicht über 3M Salpetersäure hinausgeht, erstreckten sich unsere Untersuchungen auf Säurekonzentrationen unterhalb von 3M. Zuerst wurden die Verteilungskoeffizienten von Np (VI) in Gegenwart eines Oxidationsmittels als Stabilisator der sechswertigen Oxidationsstufe bestimmt. Als Oxidationsmittel wurde 0,005M Chromat verwendet.

Abb. 2 zeigt die Verteilungskoeffizienten von Np (VI) bei 25°C in Abhängigkeit von der Beladung der organischen Phase an Uran bei verschiedenen Salpetersäurekonzentrationen. Abb. 3 zeigt die erhaltenen Verteilungskoeffizienten von Np (VI) bei 60°C. Mit steigender Säurekonzentration, abnehmender Beladung und abnehmender Temperatur nehmen die Verteilungskoeffizienten zu. In Abb. 4 sind die Verteilungskoeffizienten von Np (VI) in Abhängigkeit von der Salpetersäurekonzentration für bestimmte Uranbeladungen der organischen Phase aufgetragen.

In einer Wiederaufarbeitungsanlage wird die Zugabe von Chromationen in die Behälter und Extraktionskolonnen möglichst vermieden, da die Dekontaminationsfaktoren einiger Spaltprodukte, wie Zirkon, Niob, Ruthen und Cer, wesentlich verschlechtert werden und das Chrom korrosiv auf die Behältermaterialien einwirkt⁶⁾. Aus diesem Grunde wurde versucht, die sechswertige Oxidationsstufe des Neptuniums durch Kochen der Lösung einzustellen. Dabei zeigte sich, daß besonders bei Anwesenheit von Uran die Verteilungskoeffizienten beträchtlich niedriger liegen als in Gegenwart des Chromats. Das Absinken wurde mit einer Reduktion des Neptuniums (VI) zum nichtextrahierbaren Np (V) während der Extraktion gedeutet. Als besonderes Merkmal hat sich hier gezeigt, daß die äußeren Lichtverhältnisse einen entscheidenden Einfluß auf die Bildung von Np (V) und damit auf den Verteilungskoeffizienten des Neptuniums haben mußten. Die Bestätigung dieser Annahme wurde durch folgende Versuche erbracht.

Zu einer Lösung, die 0,6M an Uran und 1,5M an Salpetersäure war, wurde Neptunium zugesetzt, das durch Kochen auf die Wertigkeitsstufe (VI) eingestellt worden war und maximal 1 % Np (V) enthielt. Die Konzentration der Lösung an Neptunium war 0,012M. Ausgehend von dieser wäßrigen Lösung, wurden nach vorhergehender Aufnahme des Absorptionsspektrums mehrere Extraktionen bei unterschiedlichen Lichtverhältnissen durchgeführt. Nach der Extraktion wurde wiederum jeweils von der wäßrigen Phase das Absorptionsspektrum aufgenommen und der Np(V)-Anteil durch Messen der Absorptionsbande bei 980 μ m bestimmt.

Dabei zeigte sich, daß in abgedunkelten Glasgefäßen selbst nach einer Extraktionszeit von 1 Stunde kaum eine Zunahme an Neptunium (V) festzustellen war, während bei intensivem Tageslicht bereits nach 15 Minuten 25 % des eingesetzten Neptuniums zur fünfwertigen Oxidationsstufe reduziert waren.

Extrahiert man Neptunium (VI) in Abwesenheit von Uran, so werden bei intensivem Tageslicht nach 15 Minuten etwa 5 % Np (V) gefunden und nach einer Stunde etwa 15 %. In abgedunkelten Gefäßen war selbst nach einer Stunde Extraktionszeit kein Neptunium (V) gebildet worden. Versuche mit salpetersauren wäßrigen Np(VI)-Lösungen ohne Kontakt mit dem organischen Extraktionsmittel zeigten, daß bei intensivem Tageslicht nach einer Standzeit von einer Stunde ungefähr 4 % Np (V) entstanden waren, während in einem abgedunkelten Gefäß erst nach fünf Tagen der gleiche Neptunium (V)-Anteil gefunden wurde.

Zielen et al.⁷⁾ haben gefunden, daß durch Einwirkung von UV-Strahlung, speziell der 2537 Å Hg-Linie, auf eine Np (VI)-Perchloratlösung Np (V) gebildet wird.

Läßt man auf eine salpetersaure Np (VI)-Lösung (1,2 mg/ml) UV-Licht einwirken, so wird innerhalb weniger Minuten das gesamte Neptunium zu Np (V) reduziert. Um den Einfluß salpetriger Säure, die durch UV-Einwirkung auf Salpetersäure entsteht, auszuschließen, wurde der Versuch in einer schwefelsauren Np (VI)-Lösung wiederholt. Hier waren nach 15 Minuten über 80 % des eingesetzten Neptuniums (VI) zu Np (V) und Np (IV) reduziert. Die Versuche wurden mit einem Hochdruckbrenner Q 81 der Quarzlampen G.m.b.H. Hanau durchgeführt.

Auf Grund dieser Untersuchungen lassen sich folgende Aussagen machen.

Die Extraktionsversuche mit Np (VI) im Dunkeln haben gezeigt, daß eine Reduktion durch reduzierende Eigenschaften des TBP bzw. des Lösungsmittels selbst, wie von manchen Autoren angenommen wird⁵⁾, nicht stattfindet. Die Reduktion muß vielmehr durch sichtbares oder UV-Licht induziert werden und läuft in Gegen-

wart eines organischen Extraktionsmittels schneller ab als in der wäßrigen Phase allein. Dies zeigt, daß die photochemische Reduktion des Np (VI) in Gegenwart des Extraktionsmittels durch ein Photo-Reaktionsprodukt des organischen Lösungsmittels verstärkt werden muß. Außerdem läuft die photochemische Reduktion des Np (VI) in Gegenwart von Uran sehr viel schneller ab. Dies ist so zu erklären, daß photochemisch erzeugtes U (IV)⁸⁾ als Reduktionsmittel für das Np (VI) wirkt.

Im Verlauf der weiteren Untersuchungen wurde deshalb in abgedunkelten Extraktionsgefäßen gearbeitet und das Extraktionsverhalten von Np (VI) auch ohne Chromat als Stabilisator untersucht.

Die Ergebnisse aus Abb. 5 zeigen, daß die Verteilungskoeffizienten sowohl in Abwesenheit von Uran als auch bei einer 80 %igen Uranbeladung der organischen Phase praktisch die gleichen sind, wie die bei Gegenwart eines Oxidationsmittels erhaltenen Werte.

Der Einfluß von Nitrit-Ionen auf des Extraktionsverhalten von Neptunium.

Siddall und Duker⁹⁾ haben festgestellt, daß die Oxidation von Np (V) in salpetersaurer Lösung durch salpetrige Säure katalytisch beeinflusst wird. Dieser Effekt wird in Hanford²⁾ ausgenutzt, wo man durch Aufrechterhalten einer 0,005M Nitritkonzentration in der organischen Phase das Neptunium weitgehend als Np (VI) in die organische Phase extrahiert.

In Anlehnung an die Arbeit von Siddall und Duker, wurde der Einfluß unterschiedlicher Nitritkonzentrationen auf das Extraktionsverhalten des Neptuniums in Anwesenheit von Uran untersucht. Dabei wurde berücksichtigt, daß das Neptunium in der Speiselösung fünfwertig oder sechswertig vorliegen kann.

Zuerst wurden die Verteilungskoeffizienten von Neptunium ohne Uran in Abhängigkeit von der Nitritkonzentration und der Salpetersäurekonzentration bestimmt. ausgegangen wird hierbei von Np (VI). Wie Abb. 6 zeigt, nehmen die Verteilungskoeffizienten mit steigender Nitritkonzentration bei gleichen Kontaktzeiten ab. Mit steigender Säurekonzentration verlaufen die Kurven flacher, d.h. die reduzierende Wirkung des Nitrits auf das Neptunium (VI) tritt mit zunehmender Salpetersäurekonzentration zurück. Während z.B. bei 15 Minuten Kontaktzeit in 0,2M Salpetersäure der Verteilungskoeffizient von Neptunium bei einer Nitritkonzentration von 0,05M nur 0,003 beträgt, steigt er beim Herabsetzen der Nitritkonzentration auf 0,0001M um den Faktor 200 auf 0,7. Im Gegensatz dazu erhöht er sich bei gleicher Kontaktzeit in 3M Salpetersäure beim Vergleich derselben Nitritkonzentration nur noch um den Faktor 10, nämlich von 0,7 auf 6.

Die angegebenen Nitritkonzentrationen beziehen sich auf die anfängliche Konzentration in der wäßrigen Phase.

In Abb. 7 und 8 sind die Verteilungskoeffizienten von Neptunium - ausgehend von Np (VI) - in Gegenwart von 0,6M Uranyl nitrat in der wäßrigen Phase für 1,5M bzw. 3M HNO_3 und verschiedenen NO_2^- -Konzentrationen als Funktion der Kontaktzeit aufgetragen. Der Kurvenverlauf zeigt, daß sich das Gleichgewicht in 3M HNO_3 verhältnismäßig schnell einstellt und die Verteilungskoeffizienten über 2 Stunden konstant bleiben. Sie liegen im Bereich niedriger Nitritkonzentrationen (0 - 0,001) in der gleichen Größenordnung, nämlich zwischen 0,5 und 0,8. Wie zu erwarten, sind sie bei höheren Nitritkonzentrationen (0,005 - 0,05M) niedriger (0,1 - 0,2). In 1,5M Salpetersäure erfolgt die Gleichgewichtseinstellung wesentlich langsamer, vor allem bei niedrigen Nitritkonzentrationen (0,0001 - 0,001M). Bei 0,005 und 0,01M Nitrit wird das Gleichgewicht bereits nach ca. 30 Minuten erreicht, während es sich bei 0,05M NO_2^- schnell einstellt, wobei das eingesetzte Np (VI) weitgehend zu Np (V) reduziert wird. Ohne Nitrit sind die Verteilungskoeffizienten von Np in 1,5 und 3M HNO_3 fast gleich groß. Sie fallen nach einer Extraktionszeit von zwei Stunden geringfügig ab. Wie schon

aus Abb. 2 zu ersehen ist, unterscheiden sich die Verteilungskoeffizienten in 1,5 und 3M HNO_3 bei hoher Uranbeladung der organischen Phase (80 %) nicht mehr wesentlich.

Eine analoge Versuchsreihe wurde, ausgehend von Np (V), anstelle von Np (VI) durchgeführt. Abb. 9 und 10 zeigen die Ergebnisse in 1,5 und 3M HNO_3 . Die Verteilungskoeffizienten von Np (V) sind sehr klein (0,015 und 0,03) und ändern sich während einer Extraktionszeit von 2 Stunden nur wenig. Bei Zugabe von Nitrit, und zwar bei allein eingesetzten Konzentrationen, erfolgte innerhalb 30 Minuten ein relativ steiles Ansteigen der Verteilungskoeffizienten, um dann langsam in einen konstanten Wert überzugehen.

Bei hohen Nitritkonzentrationen stimmen die Verteilungskoeffizienten von Np, wobei es gleich ist, ob von Np (V) oder Np (VI) ausgegangen wurde, bei Erreichung des Gleichgewichtes gut überein. Bei niedrigen Nitritkonzentrationen hingegen gelangt man, ausgehend von Np (VI), zu einem anderen Gleichgewichtszustand, als wenn man von Np (V) ausgeht. Dies ist verständlich, da bei der Reduktion von Np (VI) durch salpetrige Säure diese verbraucht wird, während bei der Oxidation von Np (V) durch Salpetersäure salpetrige Säure erzeugt wird, sodaß die Gleichgewichtskonzentrationen der salpetrigen Säure nicht mehr mit den Anfangswerten übereinstimmen.

Erfolgt die Extraktion bei einer Temperatur von 50°C , so steigen die Verteilungskoeffizienten nur unwesentlich an (Abb. 11).

Geht man davon aus, daß die Verweilzeiten in Extraktionsbatterien zwischen 20 und 30 Minuten liegen, so sind die erzielbaren Verteilungskoeffizienten für Neptunium, wenn von Np (V) ausgegangen wird, sowohl in 1,5 als auch in 3M Salpetersäure in Gegenwart von Uran relativ klein.

Siddall und Duker haben in ca. 3M HNO_3 bei einer Nitritkonzentration von $5 \cdot 10^{-4}$ nach einer Extraktionszeit von 60 Minuten einen Np-Verteilungskoeffizienten von 2,11 erhalten. Wir fanden unter gleichen Bedingungen, jedoch bei einer Uranbeladung der organi-

schen Phase von ca. 80 %, nur einen Verteilungskoeffizienten von ca. 0,45 (s. Abb. 10). Der Verteilungskoeffizient von Np (VI) in 3M HNO₃ und einer Uranbeladung von 80 % ist aber, wie aus Abb. 2 hervorgeht, ca. 1.

Die Ergebnisse zeigen, daß das Np (V)/Np (VI)-Gleichgewicht, das sich bei Gegenwart von Nitrit einstellt, in Anwesenheit von Uran stärker auf der Seite von Np (V) liegt, als in Abwesenheit von Uran. Der Grund hierfür könnte sein, daß wegen der Verdrängung des Np (VI) durch das Uran aus der organischen Phase die Np (VI)-Konzentration in der wäßrigen Phase höher ist, als bei Abwesenheit von Uran, wodurch dann über das Np (VI) \rightleftharpoons Np (V)-Gleichgewicht auch die Np (V)-Konzentration höher sein muß. Aber auch die Komplexbildung von Np (V) mit U (VI), wie sie Sullivan¹⁰⁾ in wäßriger Perchlorsäure und auch wir in salpetersauren Lösungen festgestellt haben, könnte möglicherweise eine Rolle spielen.

Um diese Frage zu klären, wurden die Verteilungskoeffizienten des Neptuniums für die Bedingungen, wie sie in Abb. 9 und 10 festgelegt sind, rechnerisch aus den Angaben von Siddall und Duker¹⁰⁾ ermittelt.

Da in diesem Zusammenhang die Nitritkonzentration in der wäßrigen Phase für die Berechnung notwendig ist, wurde zunächst die Verteilung von NO₂⁻ in 30 % TBP/n-Alkan in Abhängigkeit von der Salpetersäurekonzentration bestimmt, ferner, wie Abb. 12 zeigt, die Verteilung von NO₂⁻ in Abhängigkeit von der Beladung der organischen Phase an Uran in 1,5 und 3M HNO₃. Mit steigender Säurekonzentration und steigender Uranbeladung der organischen Phase nehmen die Verteilungskoeffizienten von NO₂⁻ ab.

Für die Oxidation von Np (V) durch salpetrige Säure gilt folgende Reaktionsgleichung:



$$K = \frac{[Np(VI)]_a \cdot [HNO_2]_a^{\frac{1}{2}}}{[Np(V)]_a \cdot [H^+]_a^{\frac{3}{2}} \cdot [NO_3^-]_a^{\frac{1}{3}}}$$

Der durchschnittliche Wert für diese Gleichgewichtskonstante bei 25°C wird von Siddall und Duker¹⁰⁾ mit $5,2 \cdot 10^{-4}$ angegeben.

Für das Verhältnis $\frac{[Np(VI)]_a}{[Np(V)]_a}$ aus obiger Gleichung setzen wir K^*

$$\text{oder } [Np(V)]_a = \frac{[Np(VI)]_a}{K^*}$$

Der wirkliche Verteilungskoeffizient für Np (VI) ist:

$$D = \frac{[Np(VI)]_o}{[Np(VI)]_a} \quad \text{daraus } [Np(VI)]_o = D \cdot [Np(VI)]_a$$

Es ist $V_a = V_o$ und mit der vereinfachenden Annahme, daß Np (V) überhaupt nicht extrahiert wird:

$$[Np(V)]_a + [Np(VI)]_a + [Np(VI)]_o = [Np]_{\text{ges.}} = c$$

$$\frac{[Np(VI)]_o}{K^*} + [Np(VI)]_a + [Np(VI)]_a \cdot D = c$$

$$[N_p(VI)]_a = \frac{c}{1 + D + \frac{1}{K^*}}$$

$$[N_p(VI)]_o = \frac{c \cdot D}{1 + D + \frac{1}{K^*}}$$

$$[N_p(V)]_a = \frac{\frac{c}{K^*}}{1 + D + \frac{1}{K^*}}$$

für den experimentellen Verteilungskoeffizienten E_a^o gilt

$$E_a^o = \frac{[N_p(VI)]_o}{[N_p(VI)]_a + [N_p(V)]_a}$$

Die einzelnen N_p -Konzentrationen in dieser Gleichung werden durch obige Beziehungen ersetzt:

$$E_a^o = \frac{\frac{c \cdot D}{1 + D + \frac{1}{K^*}}}{\frac{c}{1 + D + \frac{1}{K^*}} + \frac{\frac{c}{K^*}}{1 + D + \frac{1}{K^*}}}$$

$$E_a^o = \frac{D \cdot K^*}{K^* + 1}$$

wobei $K^* = K \cdot \frac{[H^+]_a^{\frac{3}{2}} \cdot [NO_3^-]_a^{\frac{1}{2}}}{[HNO_2]_a^{\frac{1}{2}}}$

Daraus lassen sich für einige Beispiele folgende Verteilungskoeffizienten berechnen:

$[H^+]$ $[NO_3^-]$		% U(VI)Sättig.	D Np(VI)	$c_a(NO_2^-)$	Gleichgewichts- Verteilungskoeff.	
					E_a^O ber.	E_a^O exp.
3	3,32	79	1,2	$3,3 \cdot 10^{-5}$	0,57	0,40
3	3,32	79	1,2	$1,7 \cdot 10^{-4}$	0,34	0,41
3	3,32	79	1,2	$3,3 \cdot 10^{-4}$	0,26	0,29
3	3,32	79	1,2	$1,7 \cdot 10^{-3}$	0,13	0,18
1,5	1,85	75	1,3	$0,2 \cdot 10^{-4}$	0,29	0,16
1,5	1,85	75	1,3	$1 \cdot 10^{-4}$	0,15	0,17
1,5	1,85	75	1,3	$2 \cdot 10^{-4}$	0,11	0,14
1,5	1,85	75	1,3	$1 \cdot 10^{-3}$	0,06	0,08

Für die Beispiele wurden die gleichen Bedingungen zugrunde gelegt, wie sie in Abb. 9 und 10 beschrieben sind.

D Np (VI) ist aus Abb. 2 entnommen, und $c_a(NO_2^-)$ wurde aus den Verteilungskoeffizienten von NO_2^- , die in Abb. 12 in Abhängigkeit von der Uranbeladung der organischen Phase aufgetragen sind, berechnet.

Wenn man bedenkt, daß in der Rechnung die durch Uranzugabe erfolgende Änderung der Aktivitätskoeffizienten vernachlässigt wurde und daß die wäßrigen HNO_2 -Konzentrationen nicht besonders genau zu ermitteln sind, so ist die Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Verteilungskoeffizienten recht gut. Man darf daraus wohl schließen, daß die Änderung des Np (VI)/Np (V)-Verhältnisses bei Anwesenheit von Uran hauptsächlich durch den Verdrängungseffekt hervorgerufen wird.

Experimentelles

Die Versuche wurden in abgedunkelten thermostatisierten Extraktionsgefäßen durchgeführt.

Der uranhaltigen wäßrigen Phase wurde zuerst das Neptunium mit definierter Wertigkeitsstufe zugesetzt und dann mit dem gleichen Volumen organischen Lösungsmittels in Kontakt gebracht. Das Neptunium war mit Np-238 markiert, das durch kurzzeitige Bestrahlung von Np-237 im Reaktor Fr-2 erhalten wurde. Die Gesamtkonzentration des Neptuniums betrug bei allein Versuchen $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$. Diese Konzentration ist etwa die maximal zu erwartende Neptuniummenge in der Speiselösung von Brennstoffen thermischer Reaktoren. Unmittelbar nach Beginn der intensiven Mischung beider Phasen wurde jeweils die entsprechende Nitritkonzentration zugegeben. Nach bestimmten Zeitabständen wurden der wäßrigen und der organischen Phase Proben entnommen und in einem Impulshöhenanalysator der 1,0 MeV γ -Peak von Np-238 gemessen.

Die Np (VI)-Stufe wurde durch Kochen der konzentrierten Neptuniumlösung bei hoher Salpetersäurekonzentration erhalten, Np (V) durch Einstellen der Lösung mit Nitrit auf 0,05M. Die Säurekonzentration wurde hierbei sehr niedrig (0,5M) gehalten. Danach wurden Nitrit und Np (VI) durch zweimaliges Extrahieren mit 100 % TBP entfernt. Aufnahmen von Absorptionsspektren der verdünnten Lösungen zeigen 100 %ige Einstellung der gewünschten Oxidationsstufe.

Die organischen Lösungsmittel wurden vorher durch Destillation gereinigt und mit der für den jeweiligen Versuch entsprechenden Säurekonzentration voräquilibriert.

IV. Extraktionsverhalten von Np (IV) in der Trennkolonnen.

Im Verteilungs-Misch-Absetzer (1 BX) der WAK wird Pu (IV) durch ein Reduktionsmittel (U(IV)-nitrat/Hydrazin) zu Pu (III) reduziert und so selektiv aus der organischen Phase rückextrahiert. In anderen Aufarbeitungsanlagen wird häufig Eisen (II)-sulfamat

als Reduktionsmittel benützt. In beiden Fällen wird Np (VI) über Np (V) zu Np (IV) reduziert. Für das WAK-Fliebschema wird angestrebt, das Np (IV) in der organischen Phase mit dem Uran zu führen.

In Abhängigkeit von der Säurekonzentration und der Beladung der organischen Phase an Uran, wurden die Verteilungskoeffizienten von Np in Gegenwart von 0,01M U (IV)-0,1M Hydrazinlösung bzw. 0,01M Fe (II)-sulfamat bestimmt. Von Fe (II) ist bekannt, daß es Np (VI) und (V) schnell zu Np (IV) reduziert¹¹⁾.

Die Verteilungskoeffizienten von Np (IV) (durch Fe (II) eingestellt) in 30 % TBP/n-Alkan und Salpetersäure erhöhen sich mit zunehmender Säurekonzentration (Abb. 13). Gleichzeitig sind in Abb. 13 die Np-Verteilungskoeffizienten eingetragen, die sich bei Reduktion mit U (IV) nach 15 min. Kontaktzeit ergeben. Die letzteren Werte sind erheblich niedriger als die mit Fe (II)-sulfamat erhaltenen Np (IV)-Verteilungskoeffizienten. Offensichtlich verläuft die Reduktion des Neptuniums mit U (IV) innerhalb 15 min. nur unvollständig, sodaß ein Großteil des Neptuniums fünfwertig bleibt und nicht extrahierbar ist. Wie aus der Literatur bekannt ist¹²⁾, verläuft die Reduktion von Np (VI) zu Np (V) mit U (IV) schnell, während die Weiterreduktion zu Np (IV) relativ langsam erfolgt.

Abb. 14 zeigt die Np-Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit von der Uranbeladung der organischen Phase und verschiedenen Salpetersäurekonzentrationen bei Verwendung von 0,01M FeII-sulfamat als Reduktionsmittel. Bei niedrigen Säurekonzentrationen ist die Reduktion bei einer Kontaktzeit von 15 Minuten nicht vollständig, wie es z.B. der Kurvenverlauf bei 0,5M HNO₃ zeigt. Dies läßt sich auf Grund der Resultate von Huizenga und Magnusson¹³⁾ verstehen, wonach die Reduktionsgeschwindigkeit der H⁺-Konzentration proportional ist.

Dagegen ist die Reduktion bei höheren Säurekonzentrationen selbst bei kurzen Kontaktzeiten vollständig, wie aus Tabelle 1 hervorgeht.

Tabelle 1

a)	$[H^+] = 1,5 \text{ M}$	$[Np] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	$[FeII] = 0,01 \text{ M}$
b)	$[H^+] = 2,0 \text{ M}$	$[Np] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	$[FeII] = 0,01 \text{ M}$
c)	$[H^+] = 3,0 \text{ M}$	$[Np] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	$[FeII] = 0,01 \text{ M}$

a)

Kontaktzeit Min.	E°_a ohne Uran	E°_a bei 75 % Sättig. der org. Phase
5	0,98	0,094
10	1,27	0,093
15	1,29	0,093

b)

Kontaktzeit Min.	E°_a ohne Uran	E°_a bei 73 % Sättig. der org. Phase
5	1,56	0,11
10	1,99	0,11
15	1,98	0,11

c)

Kontaktzeit Min.	E°_a ohne Uran	E°_a bei 80 % Sättig. der org. Phase
5	3,02	0,17
10	3,12	0,16
15	3,12	0,16

Bei der Verwendung von U (IV) als Reduktionsmittel, sind bei Kontaktzeiten von 15 Minuten auch in Gegenwart von U (VI) die Verteilungskoeffizienten wesentlich niedriger, als bei der Reduktion durch FeII-sulfamat. Wie Abb. 15 zeigt, sind beson-

ders im Bereich geringer Uranbeladung der organischen Phase die Unterschiede beträchtlich. So liegen die Verteilungskoeffizienten, die mit Fe (II) erzielt werden, um den Faktor 10 bis 15 höher. Bei ca. 25-30 %iger Sättigung der organischen Phase an Uran durchlaufen sie bei allen Säurekonzentrationen ein Maximum. Das Ansteigen der Verteilungskoeffizienten mit der Uranbeladung könnte durch einen katalytischen Effekt des Uran (VI) gedeutet werden. Im Bereich 80 %iger Sättigung unterscheiden sich die mit 0,01M U (IV)-0,1M N_2H_4 erhaltenen Verteilungskoeffizienten von den mit 0,01M Fe (II) erzielten Werten nur noch um den Faktor 1,5.

Sowohl durch Erhöhen der Konzentration an U (IV), als auch durch Erhöhung der Temperatur, lassen sich höhere Verteilungskoeffizienten finden, da die Reduktion des Neptuniums zunimmt.

Abb. 16 zeigt die Np-Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit von der Beladung der organischen Phase an Uran in Gegenwart von 0,01M U (IV)-0,1M N_2H_4 bei 60°C und einer Kontaktzeit von 15 Minuten. Die Verteilungskoeffizienten liegen wesentlich höher als bei 25°C, zeigen aber genau wie diese zwischen 20 und 30 %iger Beladung der organischen Phase ein Maximum.

Experimentelles

Die Bestimmung der Np (IV)-Verteilungskoeffizienten erfolgte auch hier durch Ausmessen des 1,0 MeV γ -Peaks von Np-238. Das Neptunium wurde für alle Versuche zuerst sechswertig eingestellt. Nach Zugabe des Neptuniums zur salpetersauren Uranlösung wurde diese mit der organischen Phase ins Gleichgewicht gebracht. Erst dann wurde dem sich mischenden System das jeweilige Reduktionsmittel zugegeben. Die angegebene Konzentration des Reduktionsmittels bezieht sich auf die anfängliche Konzentration in der wässrigen Phase.

V. Der Einfluß von bestrahltem 30 % TBP/n-Alkan auf das Extraktionsverhalten von Neptunium.

Bei der Wiederaufarbeitung von hochabgebrannten Brennstoffen entstehen durch die hohe Strahlungsintensität der Spaltprodukte Zersetzungsprodukte des organischen Lösungsmittels. Die durch Radiolyse gebildeten Zersetzungsprodukte beeinflussen das Extraktionsverhalten von Uran, Plutonium und von bestimmten Spaltprodukten. Wichtigstes Zersetzungsprodukt des TBP ist das Dibutylphosphat.(HDBP).

Im Folgenden wird der Einfluß von bestrahltem 30 % TBP/n-Alkan auf das Extraktionsverhalten von Np (VI), (V) und (IV) beschrieben.

Das auf Reinheit untersuchte organische Lösungsmittel wurde 15 h einer 6000 Ci Co^{60} -Quelle ausgesetzt und nach der Bestrahlung mit der entsprechenden Salpetersäurekonzentration voräquili-briert. Danach wurde das Lösungsmittel auf den HDBP-Gehalt untersucht. Die Bestimmungen ergaben einen HDBP-Anteil von durchschnittlich 780 mg/ml, was einer Dosis von 5,3 Wh/l entspricht¹⁴⁾.

In Abb. 17 sind die Np (VI)-Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit von der Salpetersäurekonzentration aufgetragen, einmal mit bestrahltem Lösungsmittel in Gegenwart von 0,6M Uran in der wäßrigen Phase und zum anderen ohne Uran. Zum Vergleich wurden nochmals die Verteilungskoeffizienten von Np (VI) aufgezeichnet, die unter den gleichen Bedingungen mit nichtbestrahltem Lösungsmittel erhalten wurden. Wie die Abbildung zeigt, beeinflußt die Bestrahlung des Lösungsmittels die Np (VI)-Verteilung kaum.

Wie Abb. 18 zeigt, sind die Verteilungskoeffizienten von Np (V) mit bestrahltem Lösungsmittel bei allen untersuchten Säurekonzentrationen höher, während in Gegenwart von Uran (0,6M) die Verteilungskoeffizienten niedriger liegen als bei unbestrahltem Lösungsmittel.

Sehr großen Einfluß hat das bestrahlte Lösungsmittel auf die Verteilungskoeffizienten von Np (IV), wie aus Abb. 19 hervorgeht. Sie sind gegenüber unbestrahltem Lösungsmittel bei mittleren Säurekonzentrationen um den Faktor 20 - 40 höher. In Gegenwart von U (VI) erfolgt weitgehende Verdrängung des Neptuniums, sodaß bei gleicher Uranbeladung der organischen Phase die Verteilungskoeffizienten sich von denen mit unbestrahltem Lösungsmittel kaum mehr unterscheiden.

In diesem Zusammenhang wurde auch das Stripverhalten von Np (IV) aus dem bestrahlten Lösungsmittel unter den Bedingungen der 1C-Batterie der WAK-Anlage untersucht. Das Säureprofil der wäßrigen Phase in dieser Batterie reicht von 0,01M bis 0,07M an HNO_3 , während die Konzentration des Urans von 0 bis ca. 0,3M geht.

Das Lösungsmittel wurde bis zu einer Dosis von 0,5 Wh/l bestrahlt und anschließend mit Np (IV) beladen. Die Rückextraktion erfolgte in Gegenwart unterschiedlicher Konzentrationen an Säure und Uran in der wäßrigen Phase.

Die folgenden Tabellen enthalten die Verteilungskoeffizienten von Np (IV), die bei den angegebenen Gleichgewichtskonzentrationen von HNO_3 und Uran nach 15 Minuten Kontaktzeit gefunden wurden.

$$V_{\text{org.}} : V_{\text{wäBr.}} = 1 : 1 \quad [\text{NpIV}]_{\text{org.}} \approx 50 \mu\text{g/ml}$$

Temp. °C	H^+ wäBr. M	H^+ org. M	UO_2^{++} wäBr. mg/ml	UO_2^{++} org. mg/ml	E_a^0 Np(IV)
25°	0,02	0,0005	-	-	5,7
"	0,02	0,0005	15,9	6,4	0,01
"	0,08	0,005	-	-	5,5
"	0,08	0,005	16,0	6,7	0,005
"	0,17	0,015	-	-	1,75
"	0,12	0,01	25,0	22,3	0,05

Temp. °C	H ⁺ waBr. M	H ⁺ org. M	UO ₂ ⁺⁺ waBr. mg/ml	UO ₂ ⁺⁺ org. mg/ml	E ^o _a Np(IV)
60°	0,02	0,0005	-	-	0,7
"	0,02	0,0005	14,6	4,0	0,01
"	0,08	0,005	-	-	0,7
"	0,08	0,005	15,4	3,4	0,01
"	0,19	0,01	-	-	0,4
"	0,16	0,01	24,8	22,8	0,003

Wie Abb. 20 zeigt, erfolgt die Gleichgewichtseinstellung bei der Rückextraktion des Neptunium (IV) mit verdünnter Salpetersäure im Falle des bestrahlten Lösungsmittels langsamer als im Falle von nicht bestrahltem TBP.

Herrn Hamburger und Herrn Flory habe ich für die sorgfältige Durchführung der zahlreichen Versuche und Messungen zu danken, Herrn Dr. Ertel für die Uranbestimmungen und Herrn Dr. Stieglitz für die Durchführung der Lösungsmittelbestrahlungen.

Besonderen Dank zu sagen habe ich Herrn Dr. G. Koch und Herrn Dr. J. Ochsenfeld für wertvolle Diskussionsbeiträge.

Zusammenfassung

Das Verhalten des Neptuniums bei der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen in der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe (WAK) wurde in statischen Experimenten untersucht.

Während der Auflösung von Uranoxid und Uranmetall in Salpetersäure zeigte sich, daß Neptunium quantitativ fünfwertig vorliegt. Nach Beendigung des Löseprozesses kann durch Kochen der Lösung das Neptunium leicht in die sechswertige Oxidationsstufe übergeführt werden.

In Uranylnitrat-Salpetersäure-Lösung wurde das Stabilitätsverhalten von Neptunium (VI) untersucht. Es zeigte sich, daß Np (VI) in diesen Lösungen bei Dunkelheit recht stabil ist, während analoge Versuche mit Lösungen, die bei Tageslicht aufbewahrt wurden, zu einer Reduktion des Neptuniums führten. Die Reduktion ist hauptsächlich auf photochemische Reaktionen zurückzuführen und wird in Gegenwart von Uran und Extraktionsmittel wesentlich verstärkt.

In statischen Versuchen wurden unter den Bedingungen der HA- und HS-Batterie die Verteilungskoeffizienten von Np (VI) in 30 % TBP/n-Alkan bei 25°C und 60°C in Abhängigkeit von der Beladung der organischen Phase an Uran bei verschiedenen Salpetersäurekonzentrationen bestimmt. Es zeigte sich, daß nach Einstellen von Np (VI) durch Kochen der salpetersauren Lösungen in anschließenden Extraktionsversuchen im Dunkeln bei gleichen Kontaktzeiten annähernd die gleichen Verteilungskoeffizienten gefunden wurden, wie in Gegenwart eines Oxidationsmittels.

Außerdem wurde der Einfluß steigender Nitritkonzentrationen auf das Oxidationsverhalten von Neptunium in Gegenwart von Uran bei unterschiedlichen Säurekonzentrationen untersucht. In Abhängigkeit von der Kontaktzeit mit dem Extraktionsmittel wurden hierbei die Verteilungskoeffizienten des Neptuniums bestimmt. Die experimentellen Ergebnisse zeigten gute Übereinstimmung mit den theoretisch berechneten Werten.

Weiterhin wurde unter den Bedingungen der Verteilungsbatterie (1 BX) das Extraktionsverhalten von Neptunium in Abhängigkeit

von der Beladung der organischen Phase an Uran, der Salpetersäurekonzentration und der Temperatur in Gegenwart von Uran(IV)-nitrat bzw. Eisen(II)-sulfamat untersucht.

Mit Uran(IV)-nitrat als Reduktionsmittel wurden bei einer Kontaktzeit von 15 Minuten bei 25°C relativ kleine Neptunium-Verteilungskoeffizienten erzielt, und erst bei 60°C ergaben sich annähernd die Werte, die mit Eisen(II)-sulfamat schon bei 25°C gefunden wurden.

Extraktionsversuche mit bestrahltem 30 % TBP/n-Alkan zeigten, daß das bestrahlte Lösungsmittel keinen bzw. unwesentlichen Einfluß auf das Extraktionsverhalten von Np VI bzw. Np V hat; großen Einfluß hat es dagegen auf die Verteilungskoeffizienten von Np IV. Bei einer Dosis von ca. 5,3 Wh/l lagen sie um den Faktor 40 höher als bei unbestrahltem Lösungsmittel. In Gegenwart von Uran erfolgt weitgehende Verdrängung des Np (IV), so daß bei gleicher Uranbeladung der organischen Phase dieselben Verteilungskoeffizienten gefunden wurden wie mit unbestrahltem Lösungsmittel.

- 1) W.L. Poc, A.W. Joyce, R.I. Martens
Ind. Eng. Chem. Process Design Develop. 3, 314 (1964)
- 2) R.E. Isaacson, B.F. Judson
Ind. Eng. Chem. Process Design Develop. 3, 296 (1964)
- 3) A. Chesné
Industries Atomiques 7/8 (1966)
- 4) H. Tebbert, W. Schüller, P. Zühlke
Atomwirtschaft April (1967)
- 5) G.W. Parker, P.W. Lantz, W.J. Martin, G.E. Creetz
ORNL - 2171
- 6) G.E. Benedict, T.R. McKenzie, G.L. Richardson
HW - SA - 1963
- 7) A.J. Zielen, J.C. Sullivan, D. Cohen
J. Inorg. Nucl. Chem. 7, 378 (1958)
- 8) E. Rabinowitch, R.L. Belford
Spectroscopy and Photochemistry of Uranyl Compounds.
Pergamon Press (1964)
- 9) T.H. Siddall III, E.K. Dukes
J. Am. Chem. Soc. 81, 790 (1959)
- 10) J.C. Sullivan, J.C. Hindman, A.J. Zielen
J. Am. Chem. Soc. 83, 3373 (1961)
- 11) J.J. Katz, G.T. Seaborg
The Chemistry of Actinide Elements, p. 232, London:
Methuen u. Co. LTD
- 12) J.C. Sullivan, A.J. Zielen, J.C. Hindman
J. Am. Chem. Soc. 82, 5288 (1960)
- 13) J.R. Huizenga, L.B. Magnusson
J. Am. Chem. Soc. 73, 3202 (1951)
- 14) L. Stieglitz, H. Schmieder, W. Ochsenfeld
KFK 691

Abb. 1

Stabilität von Np VI in einer salpetersauren Uranlösung

$$[H^+] = 1,5 \text{ M}$$

$$[Np VI] = 0,016 \text{ M}$$

$$[UO_2^{++}] = 1 \text{ M}$$

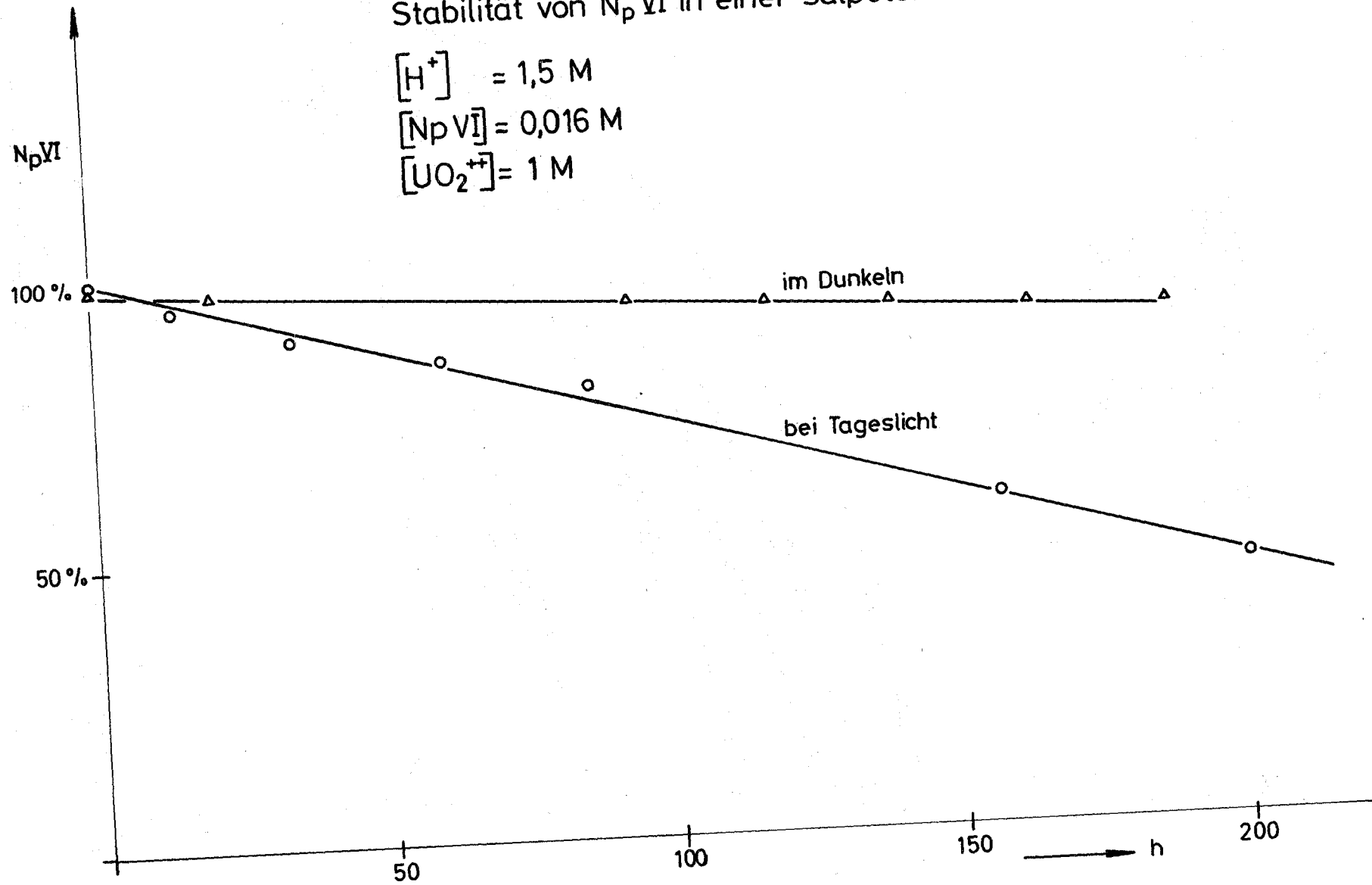


Abb. 2

D
 N_{pVI}

N_{pVI} -Verteilung in Abhängigkeit von der Beladung
der org. Phase und der Salpetersäure-Konzentration.

Temp. = 25°C

$N_p = 5 \cdot 10^{-4} M$

$CrO_4^{2-} = 5 \cdot 10^{-3} M$

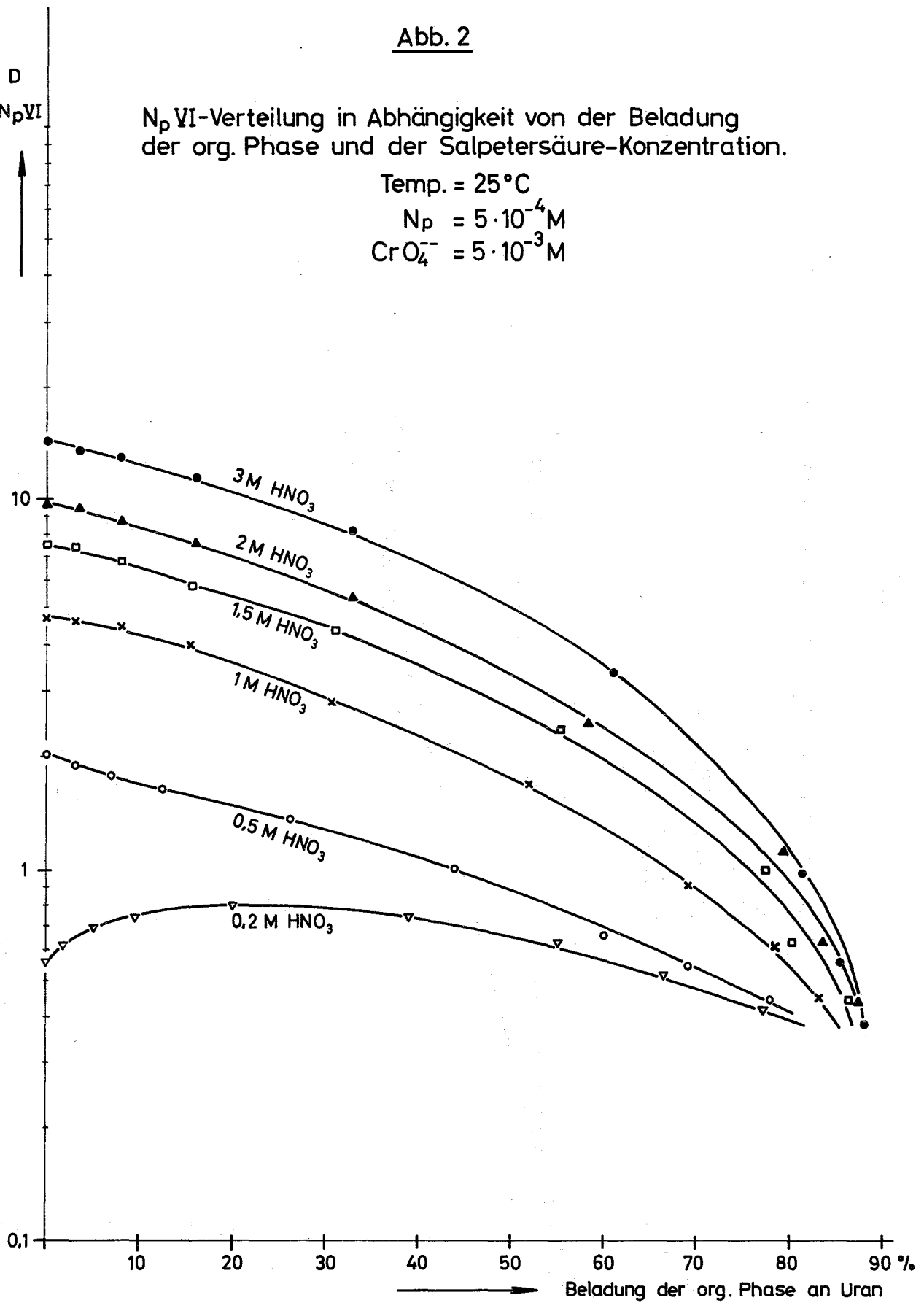


Abb. 3

N_{pVI} -Verteilung in Abhängigkeit von der Beladung der org. Phase und der Salpetersäure-Konzentration.

Temp. 60°C

$N_p = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

$CrO_4^{2-} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

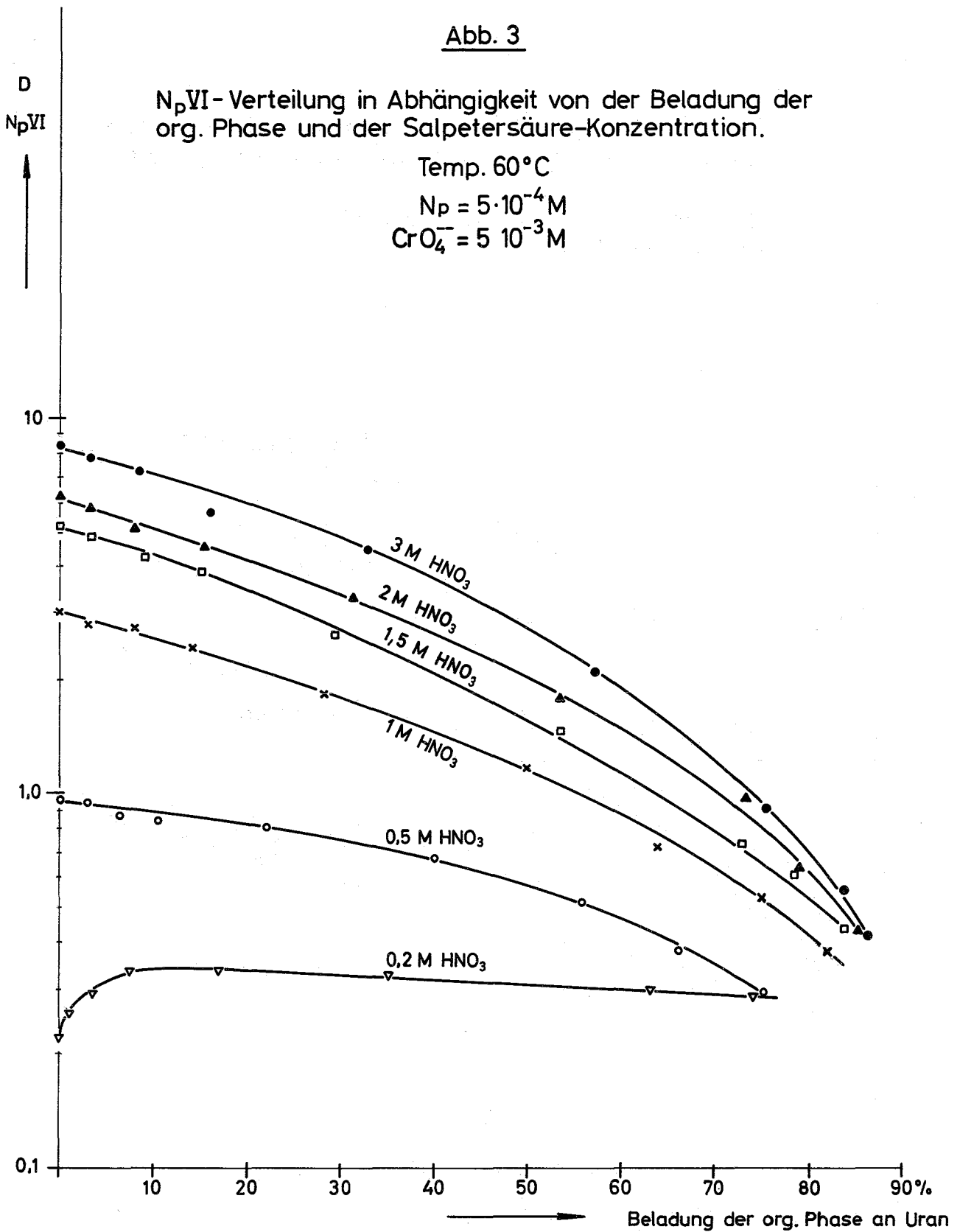


Abb. 4

D
 N_{pVI}

N_{pVI} - Verteilung in Abhängigkeit von der Salpetersäure -
Konzentration und Beladung der org. Phase an Uran.

0,005 M Chromat als Oxidationsmittel
Kontaktzeit : 15 min.

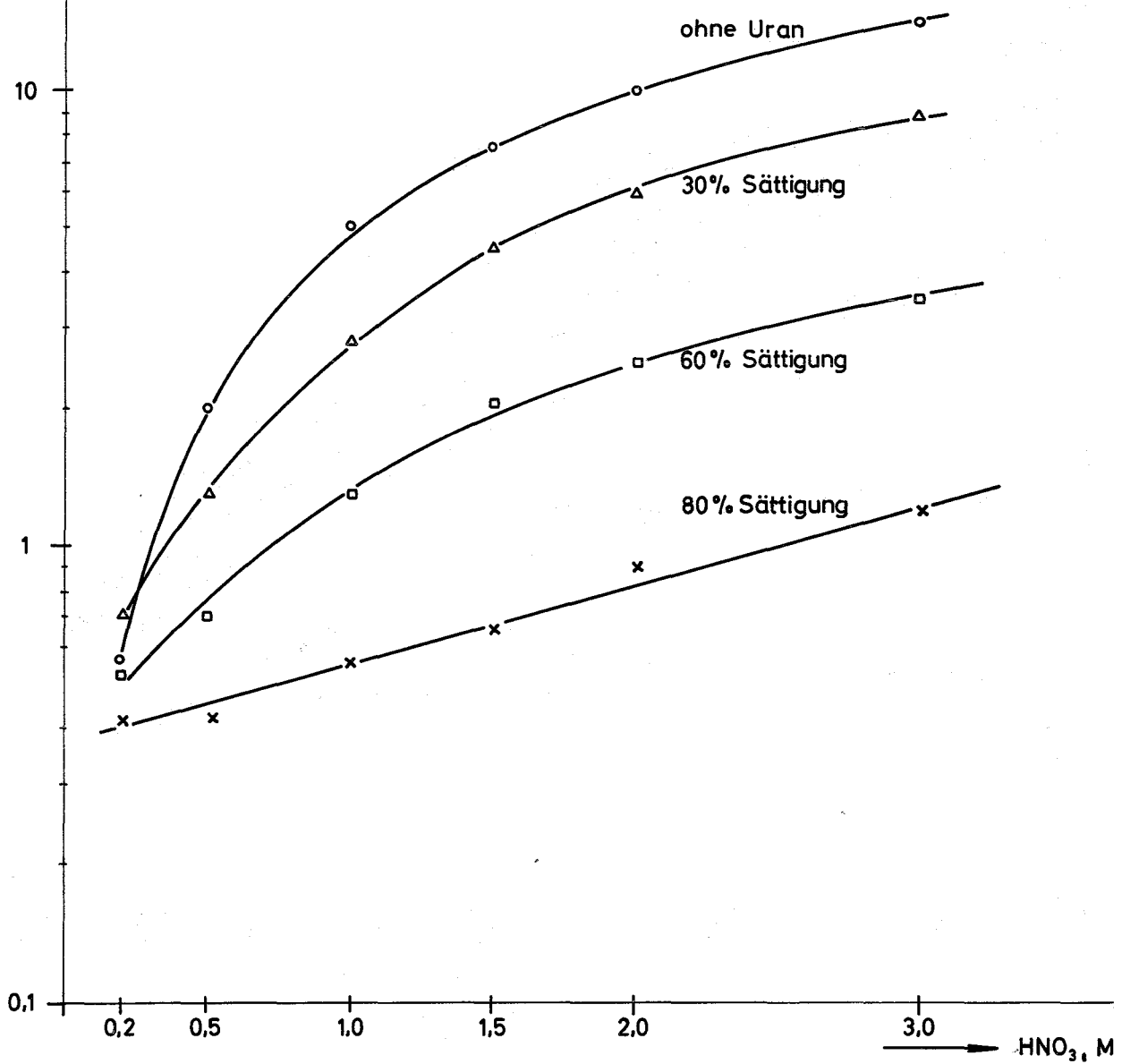


Abb. 5

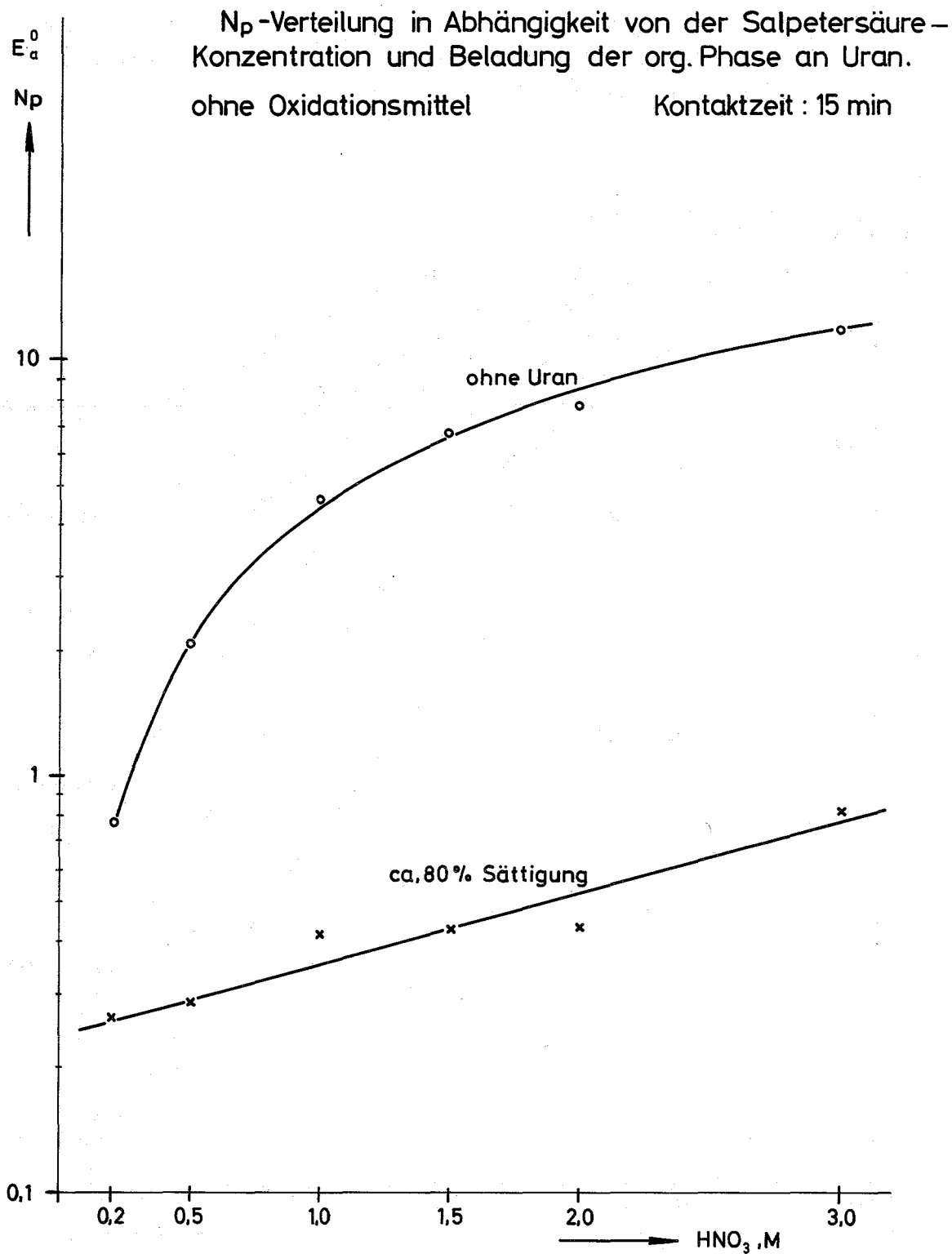


Abb. 6

Abhängigkeit der N_p -Verteilungskoeffizienten von der Nitritkonzentration und der Salpetersäure-Konzentration ausgehend von $N_p(VI)$ Kontaktzeit: 15 min.

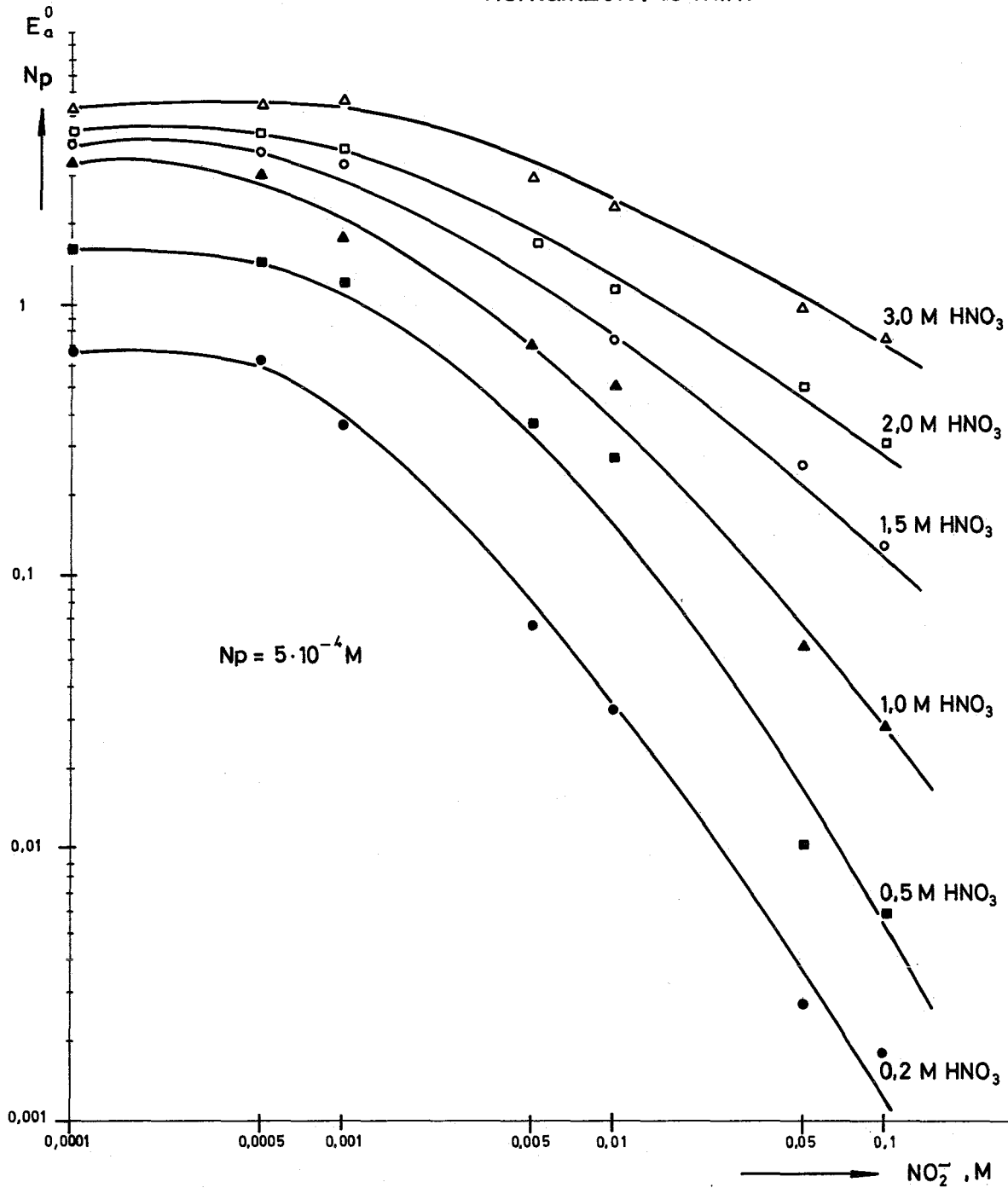


Abb. 7

N_p -Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit von der Kontaktzeit und der NO_2^- -Konzentration in Gegenwart von 0,6 M Uran ausgehend von $N_p(VI)$ (ca. 75% Sättigung der org. Phase)

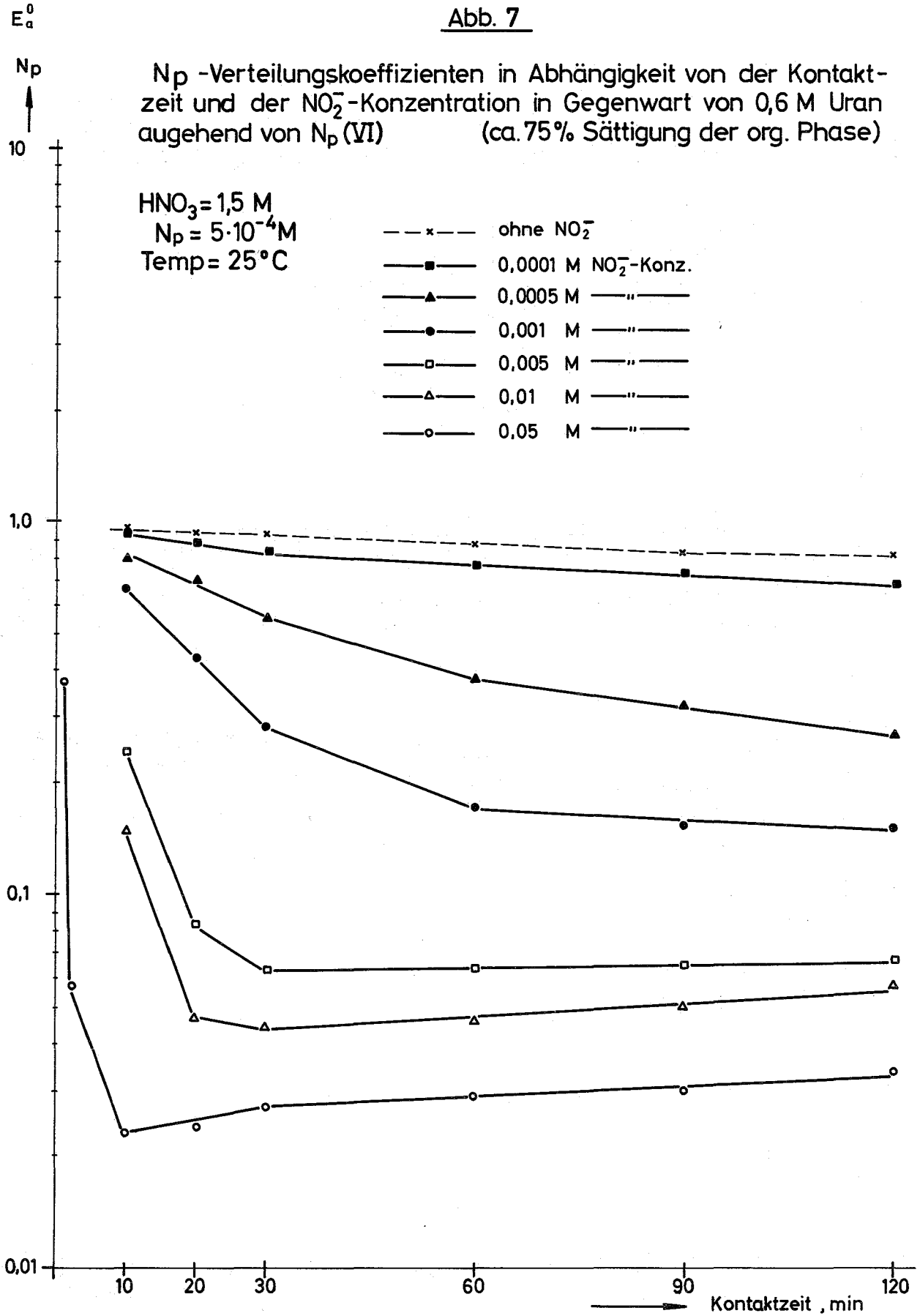


Abb.: 8

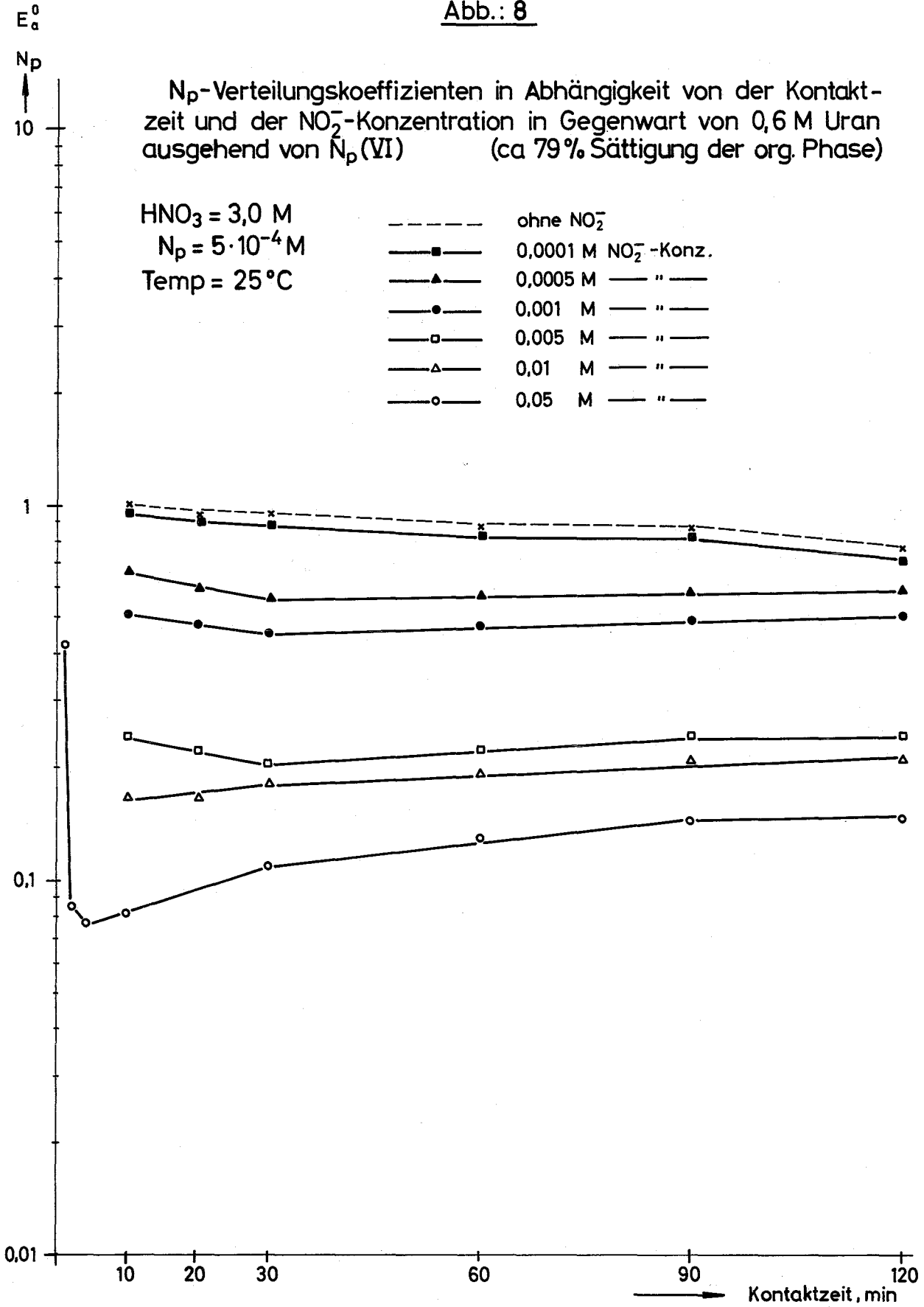


Abb. 9

N_p -Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit von der Kontaktzeit und der NO_2^- -Konzentration in Gegenwart von 0,6 M Uran ausgehend von $N_p(\text{V})$ (ca 75% Sättigung der org. Phase)

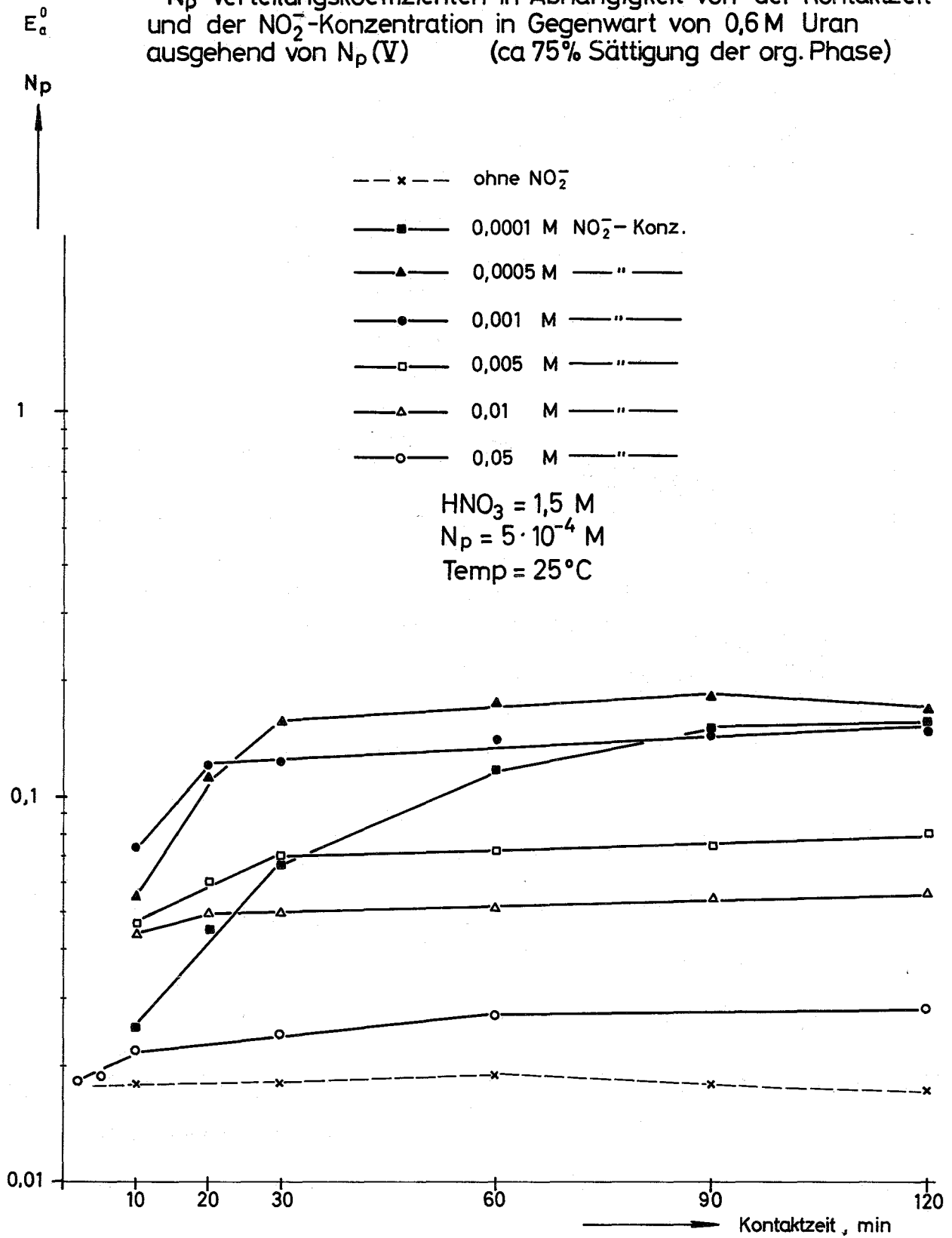


Abb.10

N_p - Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit von der Kontaktzeit und der NO_2^- -Konzentration in Gegenwart von 0,6 M Uran ausgehend von $N_p(\text{V})$ (ca 79% Sättigung der org. Phase)

$\text{HNO}_3 = 3,0 \text{ M}$
 $N_p = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
 Temp = 25°C

- x--- ohne NO_2^-
- 0,0001 M NO_2^- Konz.
- ▲— 0,0005 M " "
- 0,001 M " "
- 0,005 M " "
- △— 0,01 M " "
- 0,05 M " "

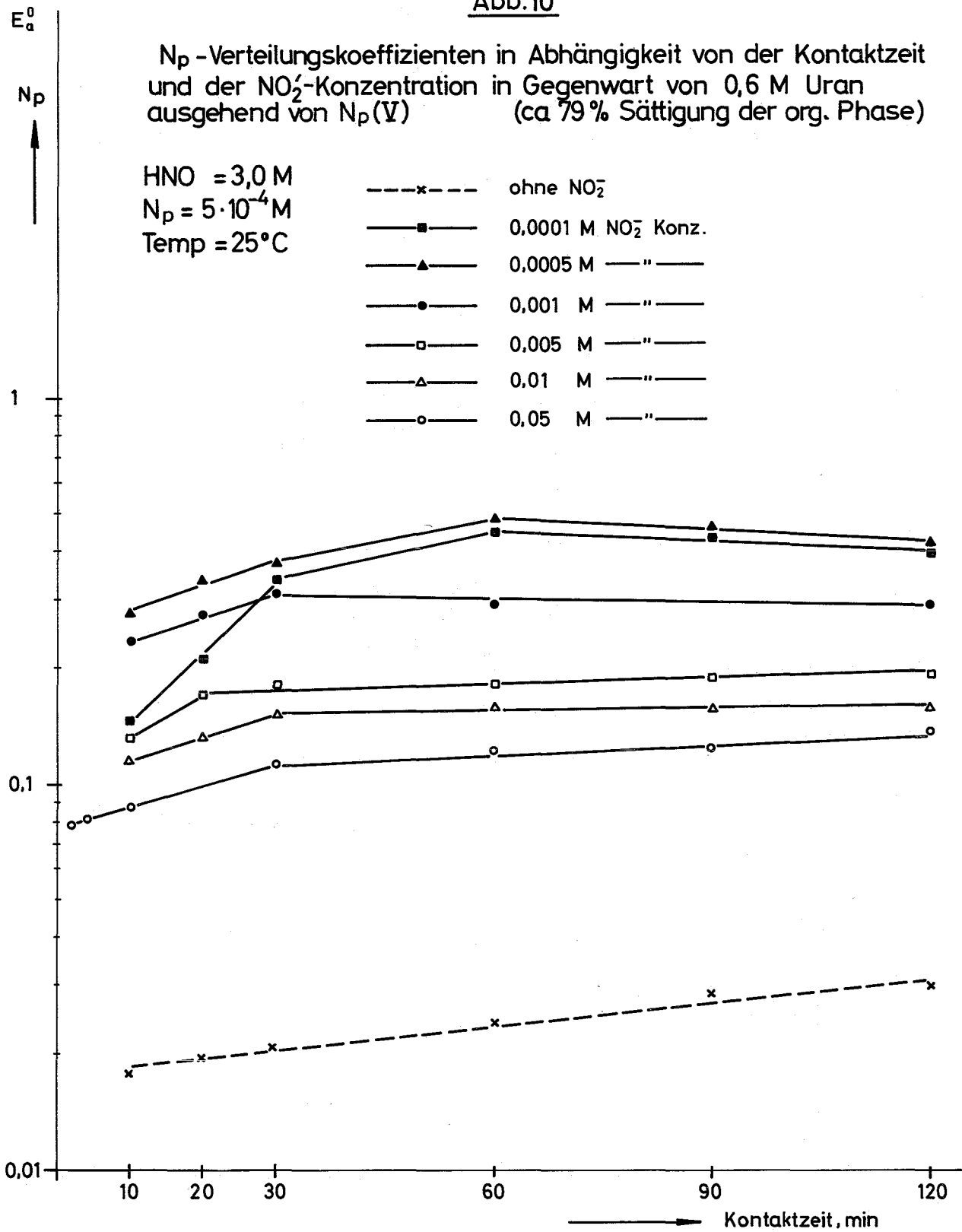


Abb. 11

N_p -Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit von der Kontaktzeit und der NO_2^- -Konzentration in Gegenwart von 0,6 M Uran, ausgehend von $N_p(V)$

$\text{HNO}_3 = 3,0 \text{ M}$

Temp = 50°C

$\text{HNO}_3 = 1,5 \text{ M}$

$N_p = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

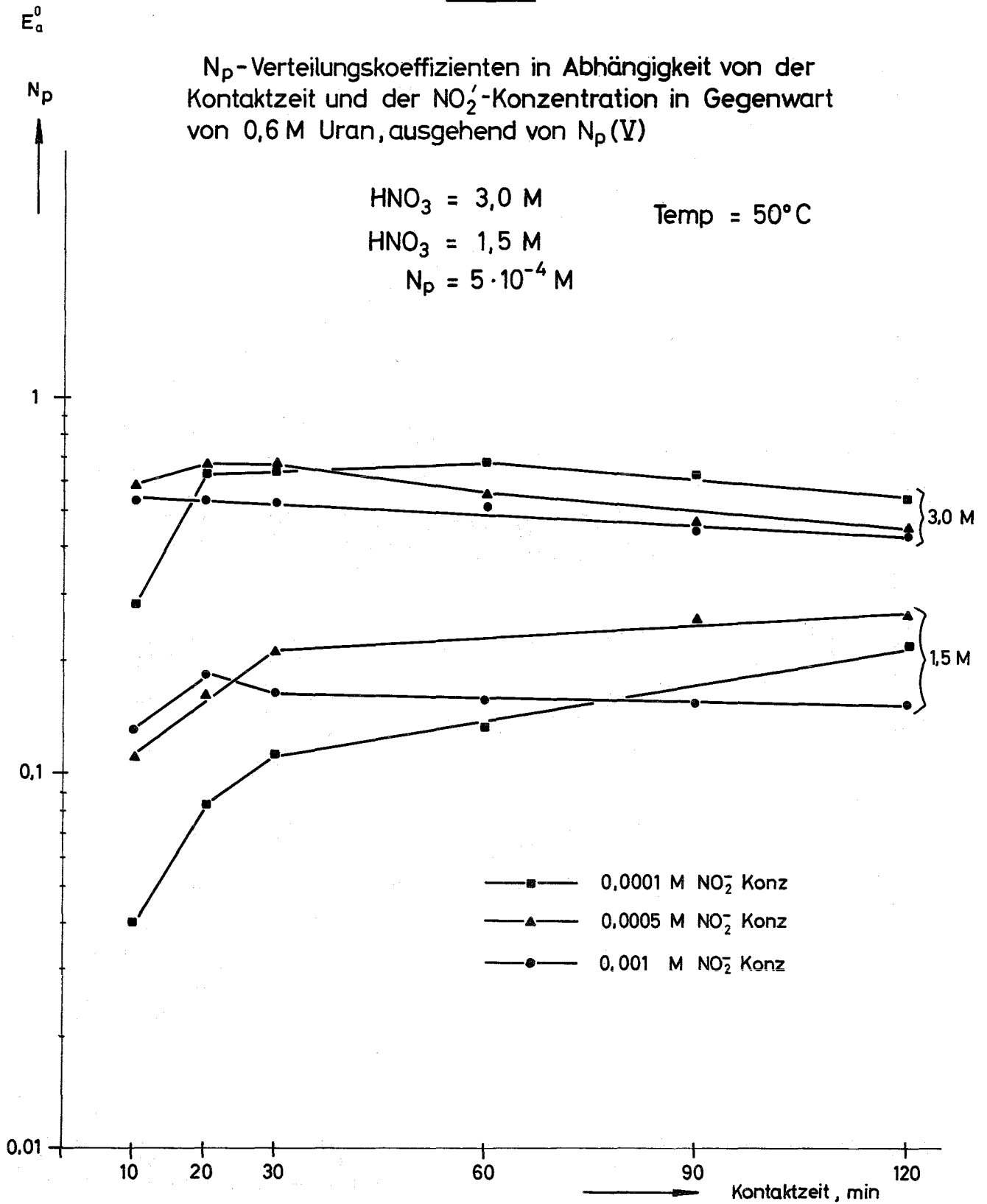


Abb.12

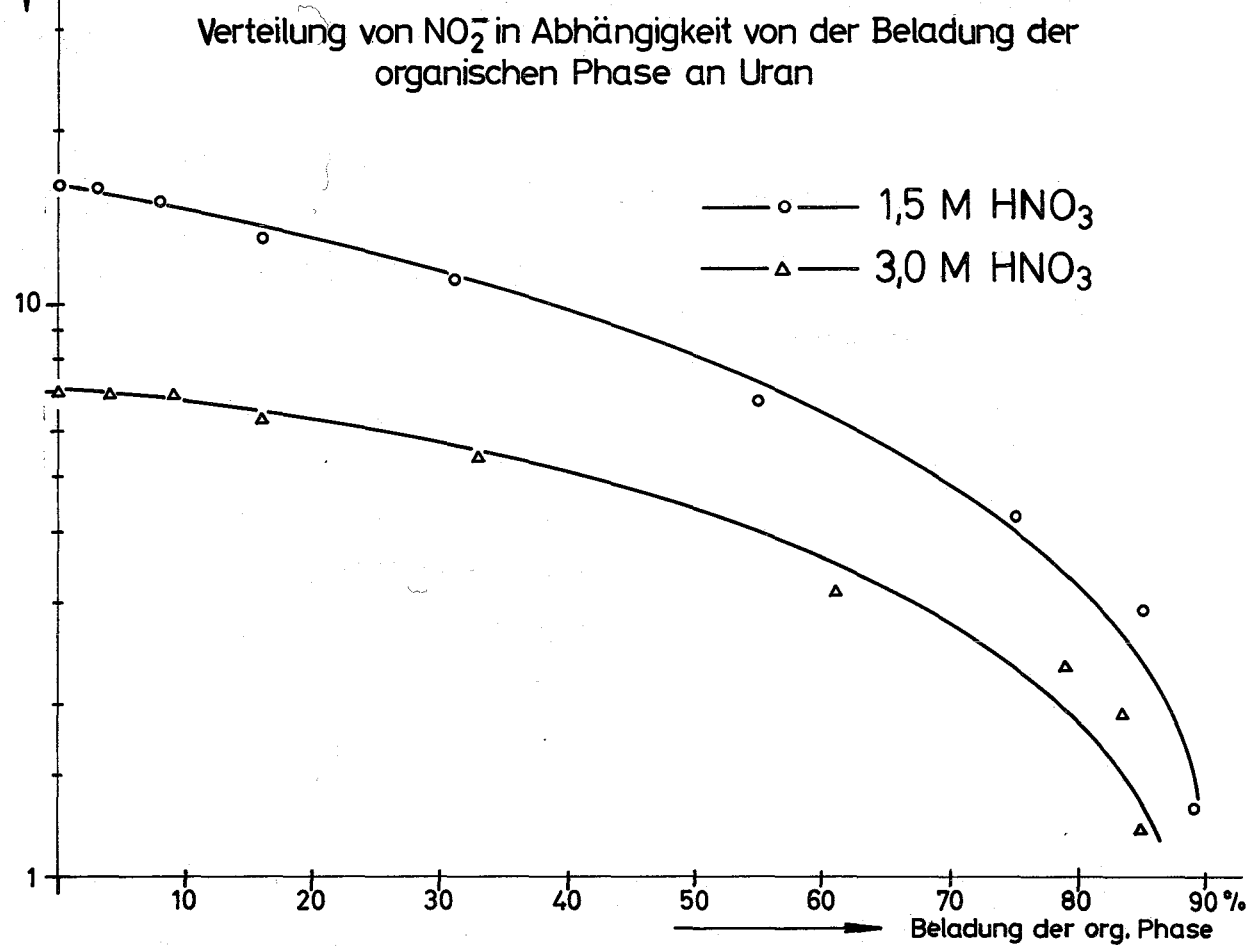
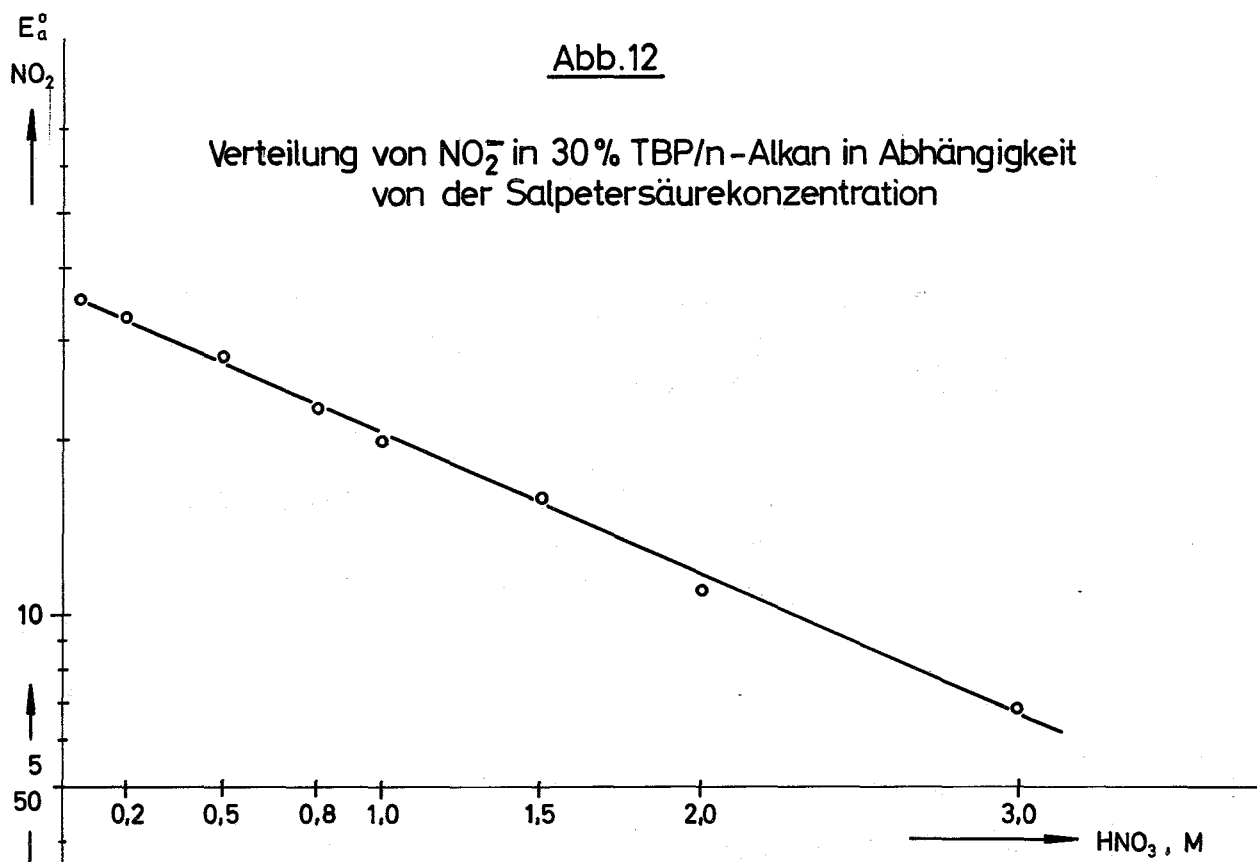


Abb. 13

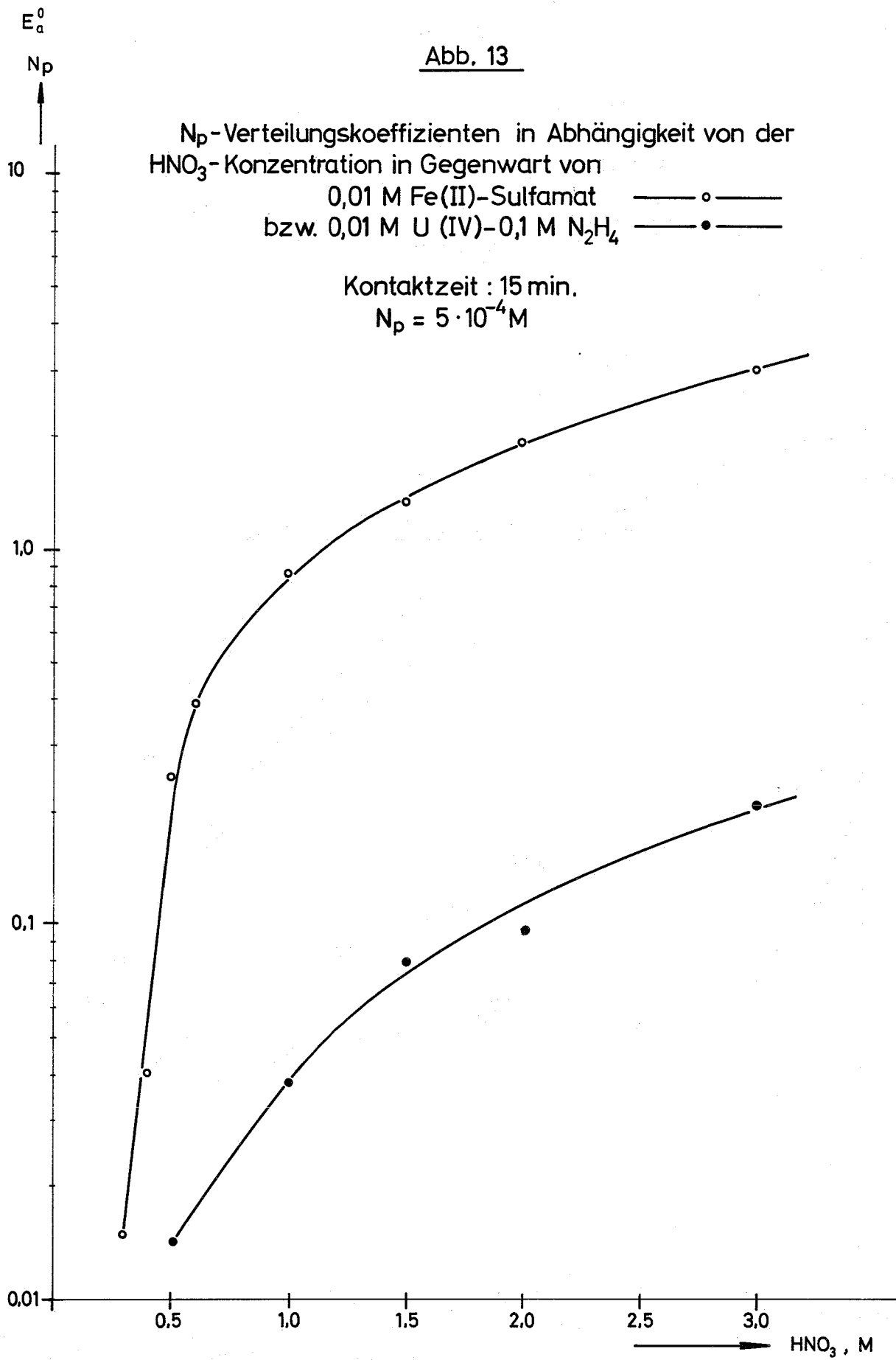


Abb. 14

N_p -Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit von der Beladung der organischen Phase an Uran in Gegenwart von 0,01 M Fe(II) Sulfamat Kontaktzeit : 15 Min.

* Zugabe des Reduktionsmittels eine Stunde vor der Extraktion

$N_p = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

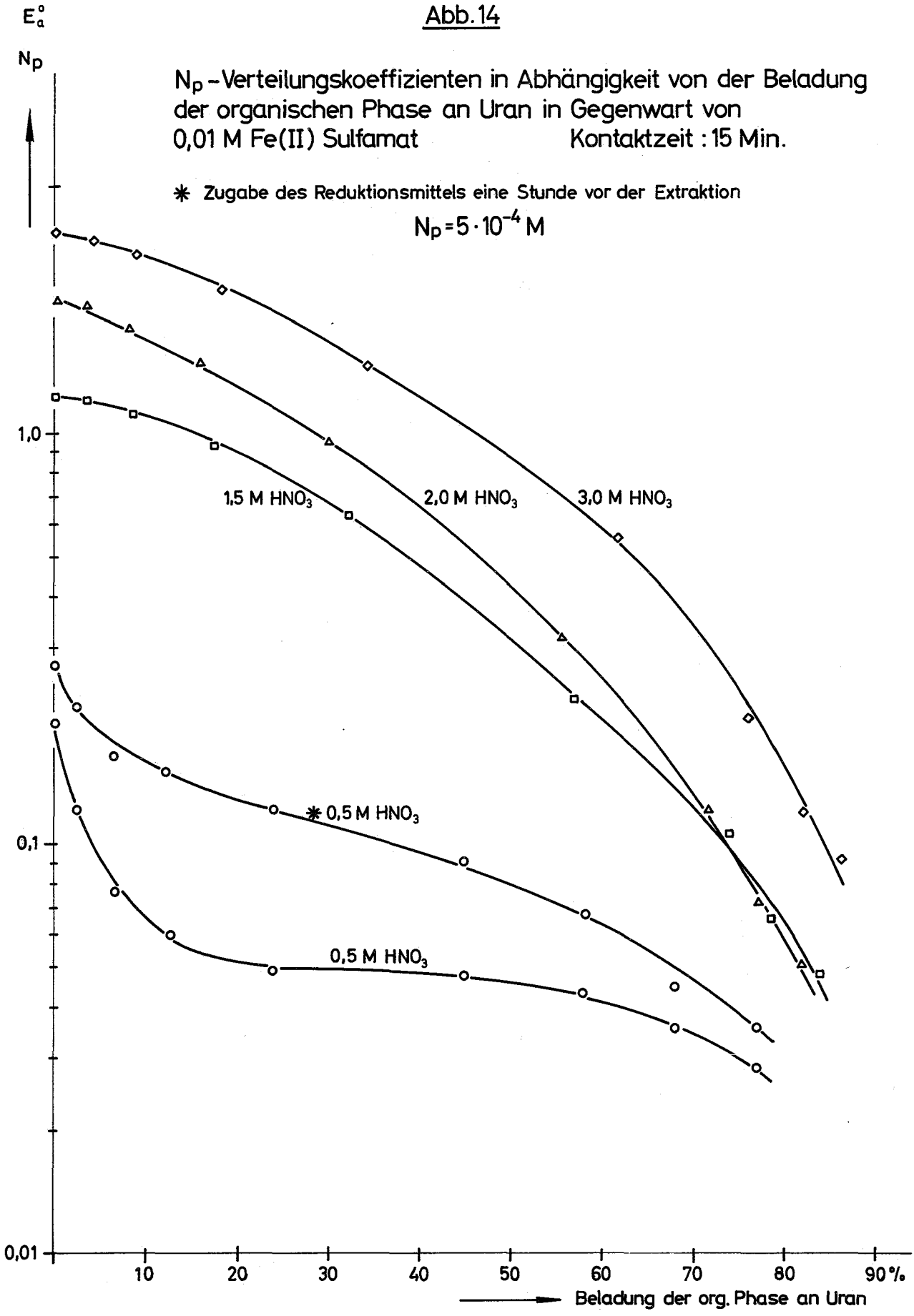


Abb. 15

N_p - Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit von der Beladung der organischen Phase an Uran in Gegenwart von 0,01 M U(IV) - 0,1 M N_2H_4 (Anfangskonz. in der wässrigen Phase) bei 25°C Kontaktzeit : 15 Min

$N_p - 5 \cdot 10^{-4}$ M

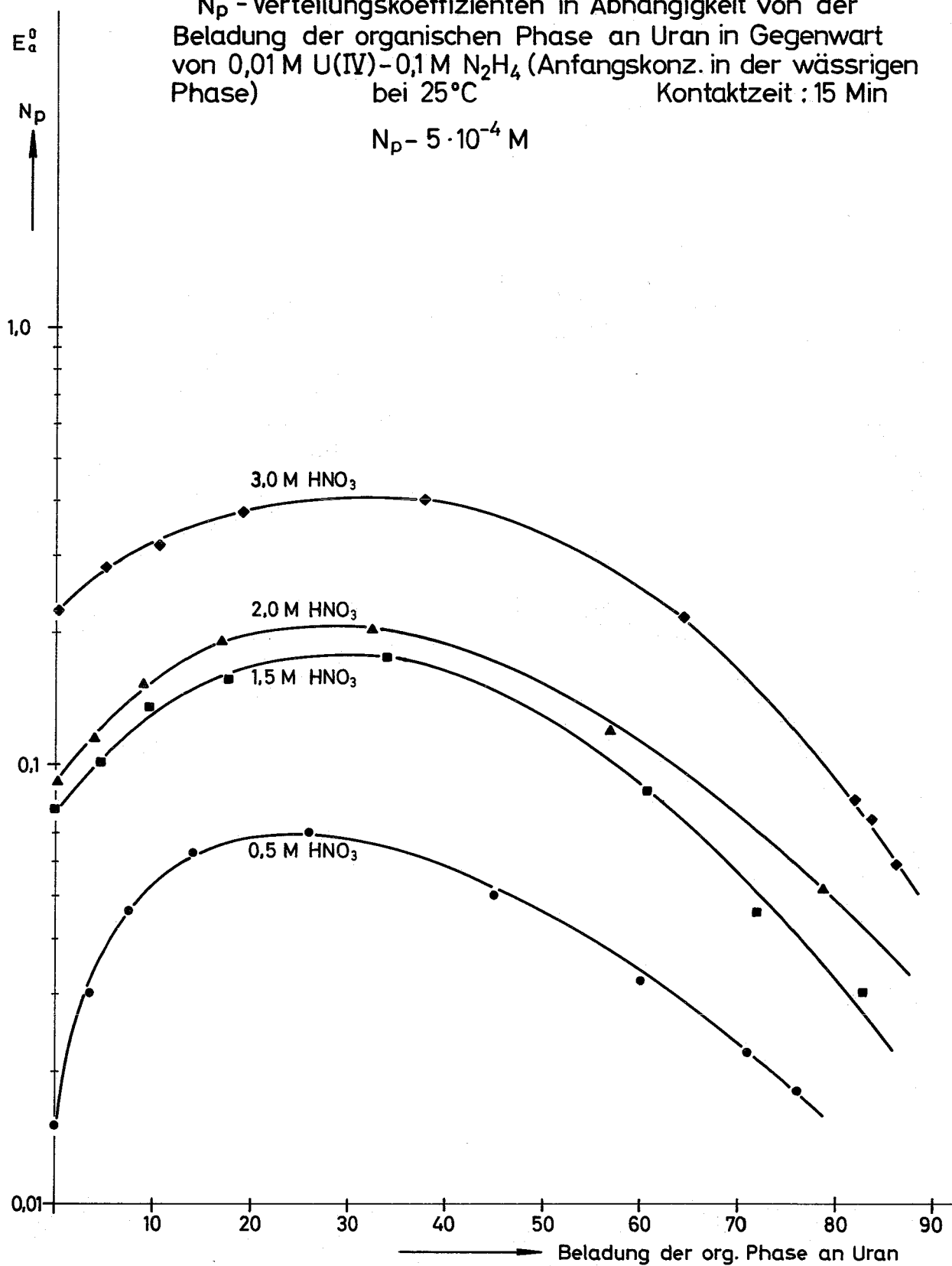


Abb.16

N_p -Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit von der Beladung der organischen Phase an Uran in Gegenwart von 0,01 M UIV - 0,1 M N_2H_4 (Anfangskonz. in der wässrig. Phase) bei 60°C Kontaktzeit : 15 Min.

$$N_p = 5 \cdot 10^{-4} M$$

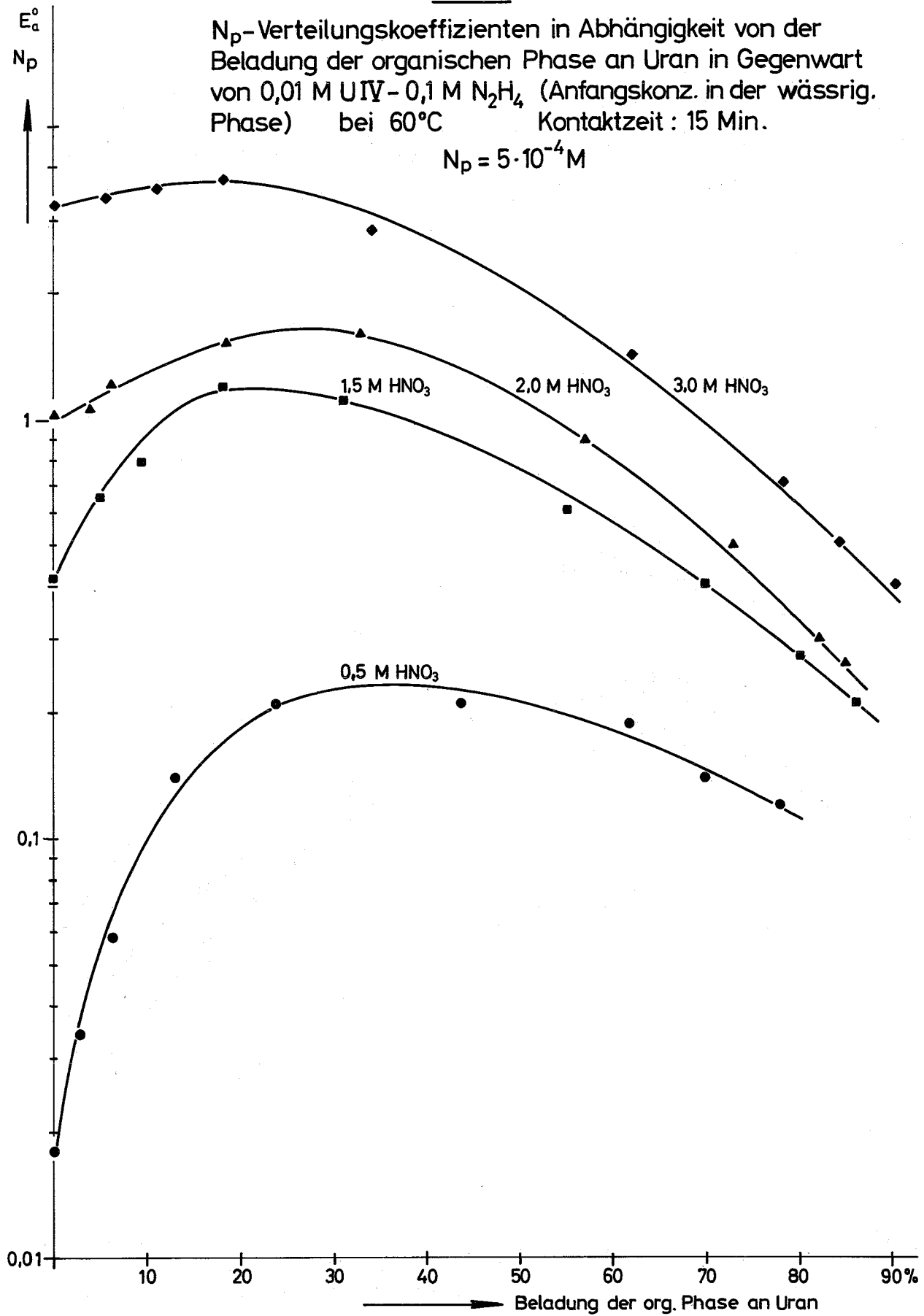


Abb. 17

E_a^0

N_{pVI}

N_{pVI} -Verteilungskoeffizient in Abhängigkeit von der Säure-Konzentration mit bestrahltem 30% TBP/n-Alkan

Dosis: 5,3 Wh/Ltr.

Kontaktzeit: 15 Min.

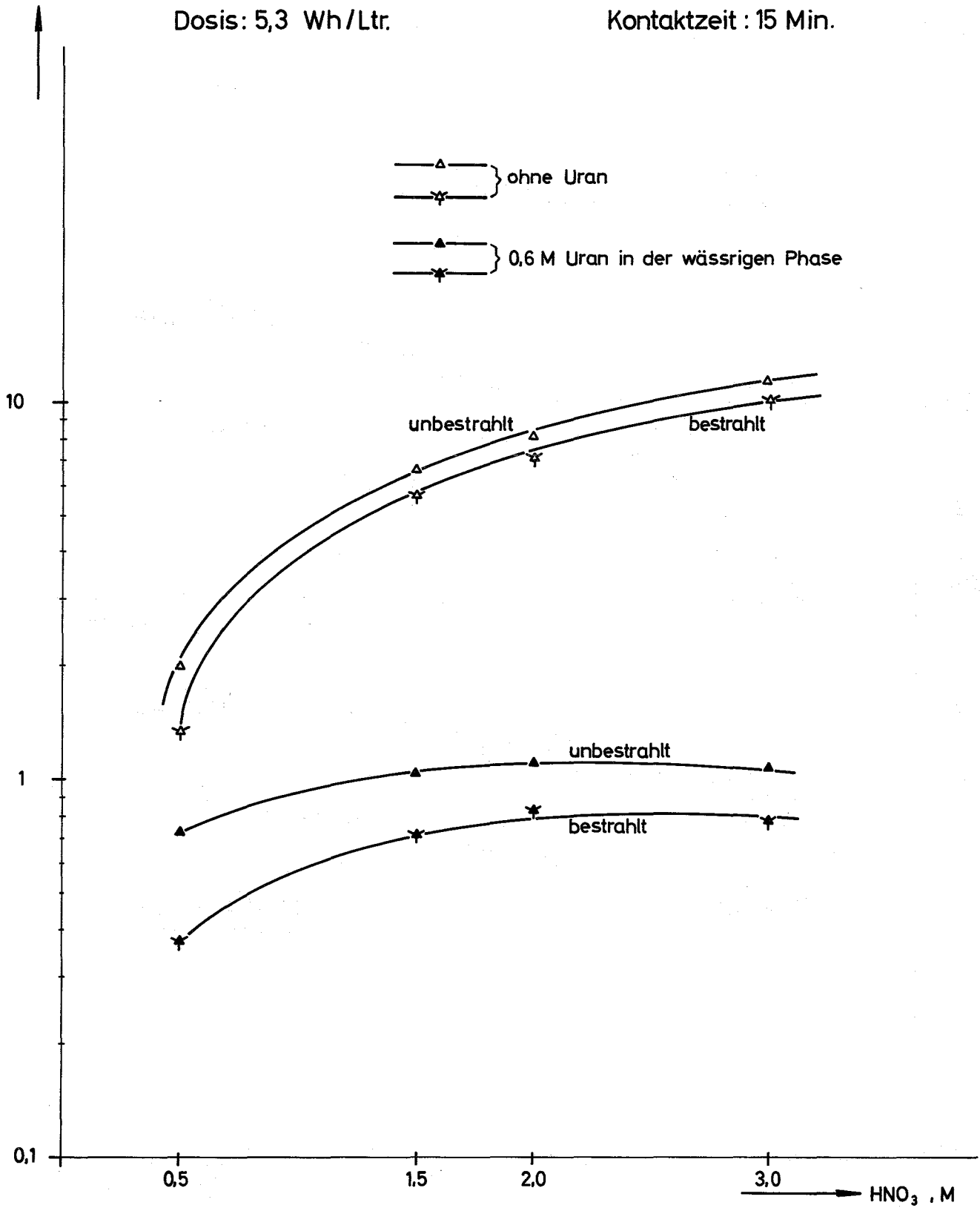


Abb. 18

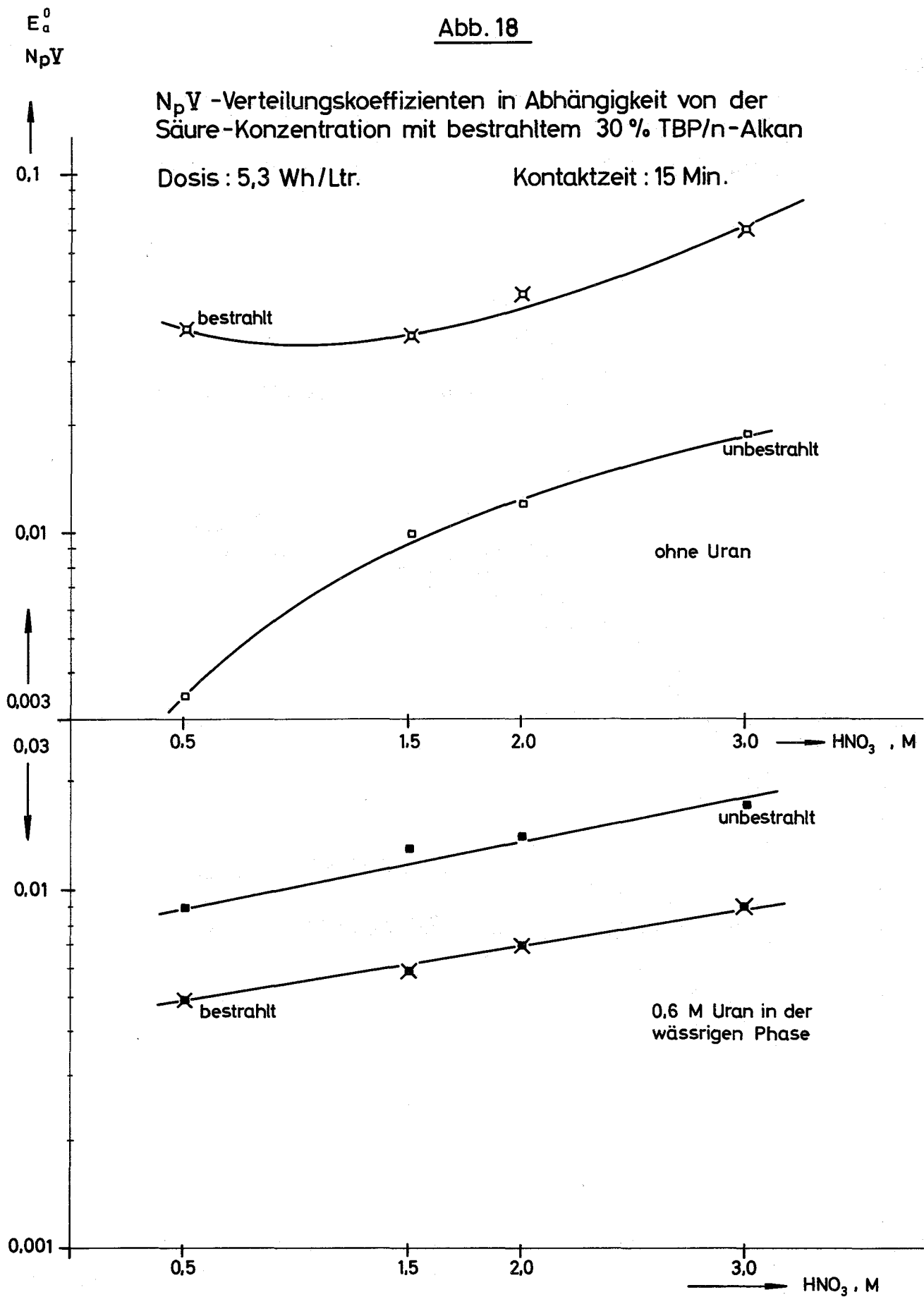


Abb. 19

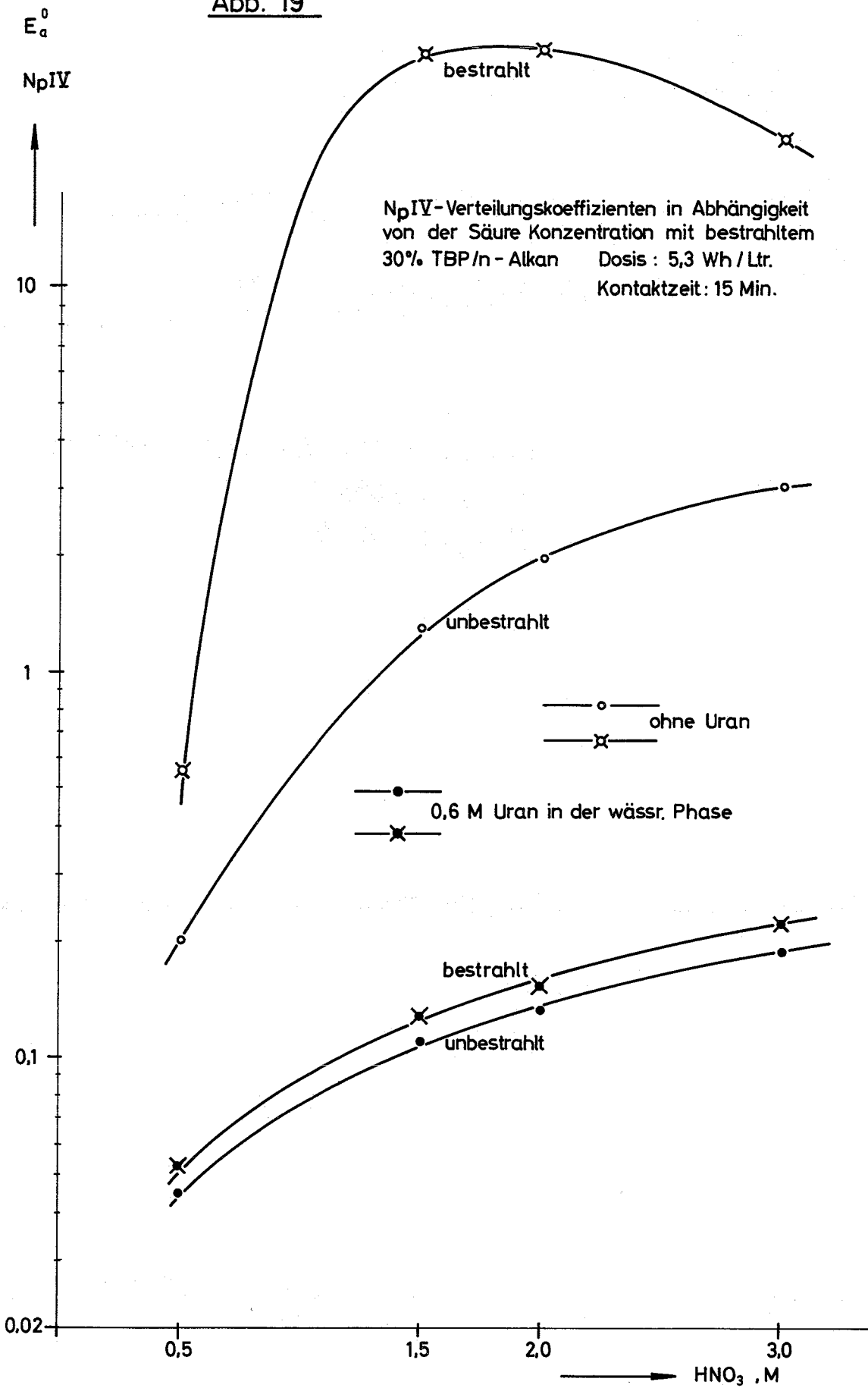


Abb. 20

Kinetik der Rückextraktion von Np IV
aus bestrahltem 30% TBP/n-Alkan

