

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

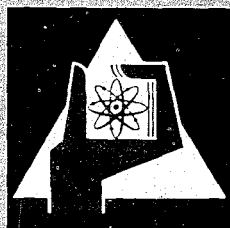
Juli 1968

KFK 783

Institut für Heiße Chemie

Isolierung von Americium-241 aus Plutonium-Schrott durch  
Extraktion mit Tricaprylmethylammoniumnitrat

G. Koch, J. Schön



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.  
KARLSRUHE



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Juni 1968

K F K - 783

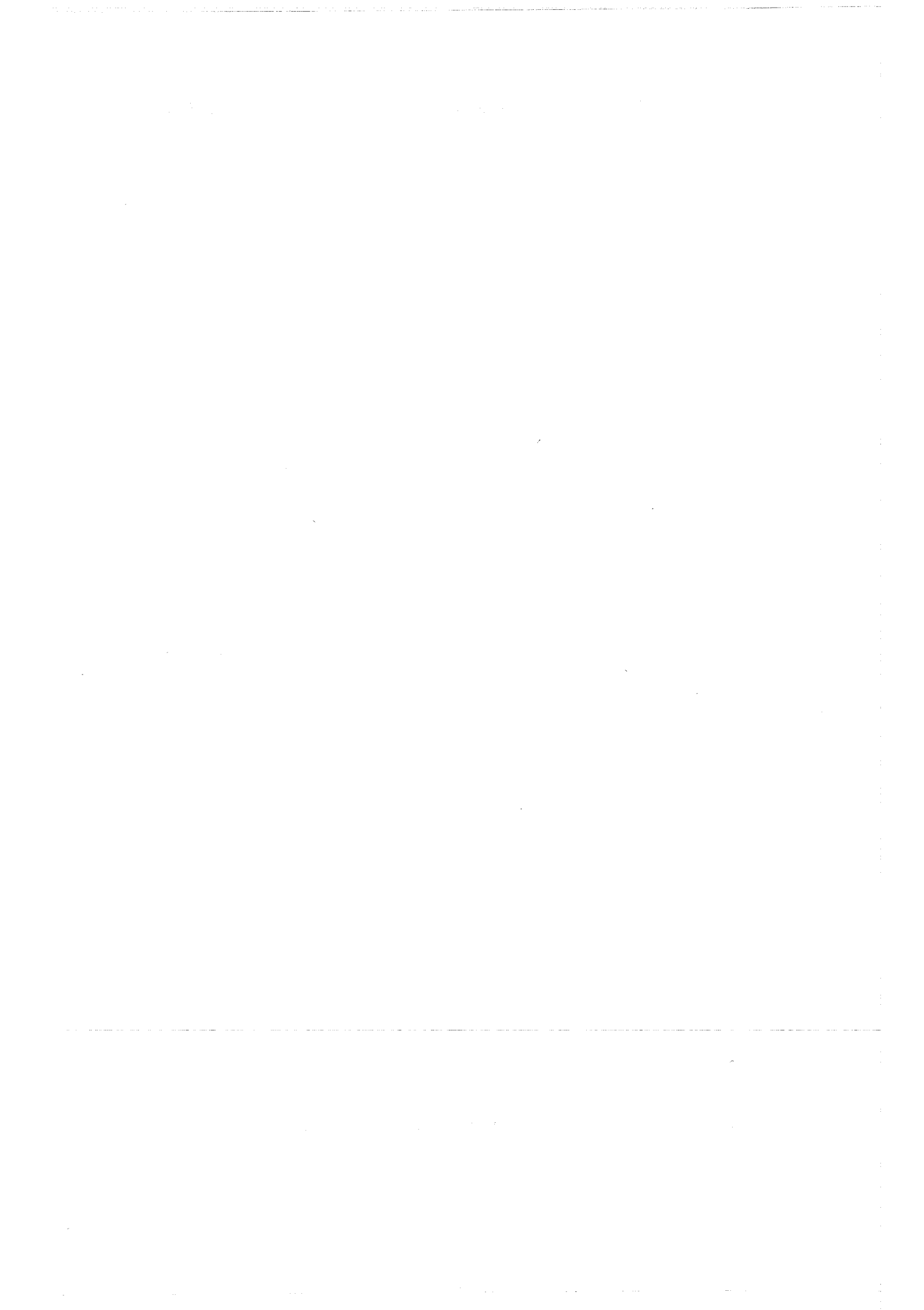
Institut für Heiße Chemie

Isolierung von Americium-241 aus Plutonium-Schrott  
durch Extraktion mit Tricaprylmethylammoniumnitrat

von

G. Koch und J. Schön

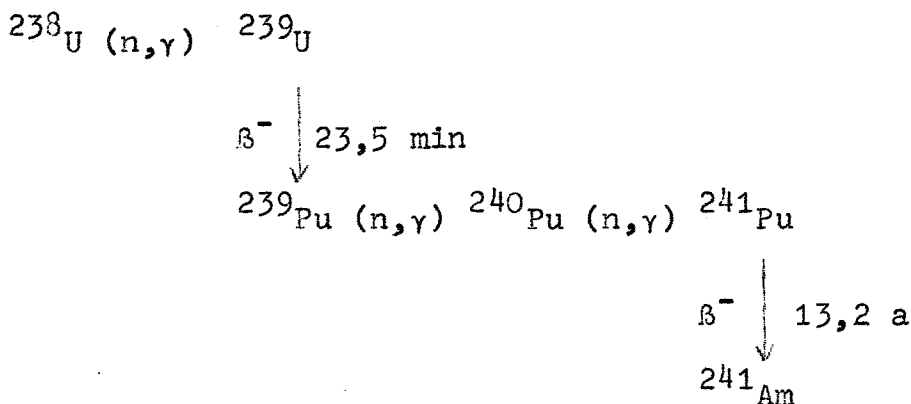
Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe



### Zusammenfassung

Es wurde ein Verfahren zur Gewinnung von Americium aus den bei der Herstellung plutoniumhaltiger Kernbrennstoffe entstehenden Abfällen ausgearbeitet. Ausgangsmaterial ist die americiumhaltige Raffinatlösung aus der zur Plutoniumrückgewinnung verwendeten Anionenaustauscherkolonne. Aus der durch Eindampfen aufkonzentrierten Lösung werden restliches Plutonium und Uran mit Tri-n-caprylmethylammoniumnitrat (TCMAN) in einem aromatischen Verdünnungsmittel extrahiert. Die von Uran und Plutonium befreite wäßrige Lösung wird auf ca. 7 M Ammoniumnitrat und auf pH = ca 1,5 eingestellt und Americium durch TCMAN extrahiert. Die organische Phase wird mit 7 M Ammoniumnitrat gewaschen. Americium wird durch 3 M Salpetersäure rückextrahiert, als Oxalat gefällt und zum Oxid kalziniert. Das Verfahren wurde im Labormaßstab getestet und lieferte ein Produkt von > 99 % Reinheit. Die Americiumverluste waren < 2 %.

Americium-241 ist das am leichtesten zugängliche Americium-Isotop. Es entsteht durch  $\beta$ -Zerfall des Plutonium-241, das sich seinerseits durch Neutroneneinfang im Reaktor bildet:



Americium-241 findet sich daher in abgebrannten Kernbrennstoffen. Bei der Aufarbeitung dieser Brennstoffe durch einen Prozeß vom Purex-Typ geht das Americium mit den Spaltprodukten in die hochaktive Abfall-Lösung (hochaktiver Waste, HAW). Der HAW stellt wohl die bedeutendste Quelle für Americium dar, aber die Isolierung des Elements aus dem HAW erfordert einen erheblichen technischen Aufwand.

Eine andere, wenn auch bescheidenere Quelle für Americium-241 besteht in dem bei der Herstellung plutoniumhaltiger Kernbrennstoffe anfallenden Plutonium-Schrott. Ein wichtiges Beispiel hierfür sind die Abfälle bei der Herstellung von  $\text{UO}_2$ - $\text{PuO}_2$ -Brennstoffen für Schnelle Brutreaktoren oder für thermische "Plutonium-Recycle"-Reaktoren. Das in diesen Abfällen enthaltene wertvolle Plutonium muß wiedergewonnen werden. Hierzu werden die  $\text{UO}_2$ - $\text{PuO}_2$ -Abfälle in Salpetersäure gelöst und das Plutonium durch Anionenaustausch oder durch ein Extraktionsverfahren isoliert. Das im Plutonium nachgebildete Americium-241 - pro Tag zerfallen rund 144 ppm des vorhandenen Pu-241 - verbleibt in den wäßrigen Raffinatlösungen und kann aus diesen isoliert werden. Bisher wurden für die Americiumgewinnung aus Plutoniumabfällen gewöhnlich Ionenaustauschverfahren benützt <sup>1)</sup>.

## I. Wahl des Verfahrens

Wir haben ein Verfahren zur Isolierung von Americium-241 aus dem "Vorlauf" einer Plutonium-Anionenaustauschsäule ausgearbeitet, die zur Rückgewinnung des Plutoniums aus  $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ -Schrott verwendet wurde. Als "Vorlauf" wird derjenige Teil der wäßrigen Raffinatlösung bezeichnet, der nach Durchlaufen der Speiselösung durch die Austauschersäule anfällt. Er enthält also nicht die wäßrigen Waschlösungen.

Im "Vorlauf" findet sich die Hauptmenge des Americiums sowie ein Teil des Urans und durchgelaufenes Plutonium. Er enthält ferner die Hauptmenge der im  $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ -Schrott enthaltenen Verunreinigungen und Korrosionsprodukte und ist stark sauer. Seltene Erden sind nicht vorhanden. Um die Lagerung zu erleichtern, wurde der "Vorlauf" auf kleines Volumen eingedampft ("konzentrierter Vorlauf"). Typische Werte für diesen "konzentrierten Vorlauf" sind:

Am	-	0,5	bis	5 g/l
Pu	-	1	bis	10 g/l
U	-	10	bis	100 g/l
H <sup>+</sup>	-	5	bis	10 N

Für die Wahl des Americium-Isolierungsverfahrens waren folgende Gesichtspunkte maßgeblich:

- 1) Das Verfahren sollte zunächst im Chargen-Betrieb arbeiten, bei Bedarf aber auf kontinuierlichen Betrieb ausgedehnt werden. Dies sprach für ein Extraktionsverfahren.
- 2) Das Verfahren sollte mit möglichst wenig Extraktionsstufen auskommen.

- 3) Es sollte möglichst nur ein Extraktionsmittel verwendet werden.
- 4) Korrosive Chemikalien sollten vermieden werden.
- 5) Das Americium-Produkt sollte in hoher Reinheit anfallen.

Folgende Extraktionsmittel wurden in die engere Wahl gezogen:

- 1) Neutrale Phosphorsäureester, wie Tributylphosphat (TBP). Diese Verbindungen sind als gute Extraktionsmittel für Uran und Plutonium aus salpetersaurer Lösung bekannt. Americium kann aus konzentrierter Salpetersäure oder aus Lösungen, die durch Aluminiumnitrat oder dgl. ausgesalzt sind, extrahiert werden <sup>2)</sup>. Nachteilig ist, daß für die Americiumextraktion hohe Aussalzmittel- und Extraktionsmittelkonzentrationen erforderlich sind.
- 2) Saure Phosphorsäureester, wie Di-(2-äthylhexyl)-phosphat (HDEHP). Uran und Plutonium werden auch aus stark sauren Lösungen gut extrahiert <sup>3)</sup>, während dreiwertige Actinide aus schwach sauren Lösungen extrahierbar sind <sup>4)</sup>. Nachteilig ist, daß die Rückextraktion des Plutoniums Schwierigkeiten macht <sup>3a)</sup> und daß die Abtrennung des Eisens von Americium die Zugabe von Komplexbildnern erfordert.
- 3) Quartäre Ammoniumnitrate, wie Tricaprylmethylammoniumnitrat (TCMAN). Uran und Plutonium werden aus salpetersaurer Lösung gut extrahiert <sup>5,6)</sup>, während Americium aus schwach sauren, Nitrationen als Aussalzmittel enthaltenden Lösungen extrahiert wird <sup>7-9)</sup>. Gegenüber tertiären Ammoniumnitraten besteht der Vorteil, daß die quartären Verbindungen sowohl für Plutonium und Uran als auch für Americium höhere



Verteilungskoeffizienten aufweisen. Dadurch kommt man für die Uranextraktion mit weniger Extraktionsstufen aus, und die Americiumextraktion kann mit kleineren Aussalzmittelkonzentrationen oder mit schlechteren Aussalzmitteln (z.B. Ammoniumnitrat anstelle von Lithium- oder Aluminiumnitrat) ausgeführt werden.

Bei Abwägung aller Vor- und Nachteile erschien ein quartäres Ammoniumnitrat als Extraktionsmittel besonders aussichtsreich. Das gewählte Extraktionsmittel ist 0,5 M TCMAN (Aliquat-336-nitrat<sup>+</sup>) in Solvesso-100<sup>++</sup>) als Verdünnungsmittel. Die Americiumextraktion erfolgt aus 7 bis 8 M Ammoniumnitratlösung, so daß eine Verunreinigung des Americiums durch Metallionen, wie sie im Falle der Verwendung eines Metallnitrats (z.B.  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ) als Aussalzmittel eintreten würde, vermieden wird.

## II. Beschreibung des Verfahrens

### 1. Abtrennung von Uran und Plutonium

Feedeinstellung Der als Feedlösung verwendete "konzentrierte Vorlauf" wird, wenn nötig, mit Natriumnitrit versetzt, um Plutonium in die vierwertige Stufe zu überführen. Die Salpetersäurekonzentration wird auf 6 bis 7 M eingestellt, da bei dieser Säurekonzentration die Uran(VI)-Verteilungskoeffizienten am größten sind (Abb. 1).

+) )

Aliquat-336, ein Produkt der General Mills, Kankakee, Ill., USA, ist ein Trialkylmethylammoniumchlorid, dessen Alkylgruppen hauptsächlich n-Octyl- und n-Decylgruppen sind. Das Chlorid läßt sich leicht in das Nitrat umwandeln.

++) )

Solvesso-100 ist ein hochsiedendes aromatisches Lösungsmittelgemisch. Hersteller:Esso AG.

Uran-Plutonium-Extraktion Die eingestellte Feedlösung wird mehrmals mit 0,5 M (30 Vol.-%) TCMAN/Solvesso-100 extrahiert. Die Anzahl der Extraktionen und das Volumenverhältnis von organischer zu wäßriger Phase richten sich nach der Urankonzentration und den geforderten Spezifikationen für das Americium.

Als Beispiel sei angenommen, daß die Feedlösung 20 g/l U und 2 g/l Am enthält und daß das Americium-Produkt höchstens 100 ppm Uran enthalten darf. Der Verteilungskoeffizient des Urans beträgt bei 6 bis 7 M HNO<sub>3</sub> rund 10 (Abb. 1) und ist bis zu einer Konzentration von etwa 0,1 M Uran(VI) praktisch unabhängig von der Beladung<sup>6)</sup>. Durch fünf Extraktionen mit jeweils dem gleichen Volumen frischer organischer Phase wird die Urankonzentration in der wäßrigen Phase nach Gl. (1) auf  $1,2 \cdot 10^{-4}$  g/l Uran gesenkt, d.h. auf rund 60 ppm Uran, bezogen auf Americium.

$$(1) \quad [U]_n = \frac{[U]_o}{\left(1 + E_a^o \cdot \frac{V_o}{V_a}\right)^n}$$

$[U]_n$  = wäßrige Urankonzentration nach der n-ten Extraktion

$[U]_o$  = Uran-Anfangskonzentration

$E_a^o$  = Verteilungskoeffizient

$V_o$  = Volumen der organischen Phase

$V_a$  = Volumen der wäßrigen Phase

Ist die Urankonzentration höher oder sind die Americium-Spezifikationen schärfer, so muß entweder die Zahl der Extraktionen erhöht oder das Volumenverhältnis  $V_o : V_a$  vergrößert werden, um den erforderlichen Reinigungseffekt zu erzielen. Für die Entfernung des Plutoniums genügt in jedem Falle eine einzige Extraktion, da der Verteilungskoeffizient des Pu(IV) bei 7 M  $HNO_3$  rund 7.000 beträgt (Abb. 2) und da im anschließenden Americium-Extraktionszyklus eine weitere hohe Dekontamination des Americiums von Plutonium erzielt wird.

Uran-Plutonium-Rückextraktion Aus den vereinigten organischen Lösungen kann Uran z.B. durch mehrfachen Kontakt mit 0,1 M Salpetersäure und Plutonium durch mehrfachen Kontakt mit 2 M Essigsäure/0,05 M Salpetersäure rückextrahiert werden. Andere Rückextraktionsmethoden sind möglich <sup>5)</sup>.

## 2. Abtrennung des Americiums

Feedeinstellung Die nach der Extraktion des Urans und Plutoniums zurückbleibende wäßrige Phase, die noch das gesamte Americium sowie die restlichen Verunreinigungen enthält, wird durch Zugabe von konzentrierter Ammoniaklösung so weit neutralisiert, daß soeben noch kein bleibender Niederschlag entsteht (pH ca. 1,5). Anschließend gibt man so viel festes Ammoniumnitrat zu, daß die  $NH_4NO_3$ -Konzentration ca. 7 bis 8 M beträgt. (Um die nötige  $NH_4NO_3$ -Menge berechnen zu können, muß die zur Neutralisation verwendete Ammoniakmenge abgemessen werden.)

Americium-Extraktion und Scrub Die eingestellte Feedlösung wird mit dem doppelten Volumen 0,5 M (30 Vol.-%) TCMAN/Solvesso-100 extrahiert. Die wäßrige Phase wird abgelassen (Abfall).

Die americiumhaltige organische Phase wird drei mal mit je 1/5 ihres Volumens einer Scrublösung gewaschen, um mitextrahierte Verunreinigungen zu entfernen. Als Scrublösung dient 7 M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , die mit Salpetersäure auf pH = ca. 2,5 eingestellt wurde.

Americium-Rückextraktion Die organische Phase wird zwei mal mit je 1/4 ihres Volumens und einmal mit 1/8 ihres Volumens an 3 M Salpetersäure rückextrahiert. Die vereinigten wäßrigen Phasen, die das gesamte Americium enthalten, werden einmal mit 1/5 bis 1/10 ihres Volumens an Solvesso-100 gewaschen, um die wäßrige Phase von organischen Verunreinigungen zu befreien.

### 3. Fällen und Kalzinieren des Americiums

Fällen des Americiums als Oxalat Die Americium-Produktlösung wird (ggf. nach vorheriger Konzentrierung durch Eindampfen) mit überschüssiger Oxalsäure versetzt und mit Ammoniak so weit neutralisiert, bis das Americiumoxalat ausfällt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit 0,1 M Oxalsäure gewaschen.

Kalzinieren zum Americiumoxid Der Americiumoxalatniederschlag wird bei erhöhter Temperatur getrocknet und schließlich bei 600 bis 800°C zu Americiumdioxid kalziniert.

### 4. Bemerkungen

Das hier beschriebene Verfahren wurde für einen Chargenbetrieb entwickelt. Es läßt sich leicht auf einen kontinuierlichen Betrieb übertragen.

### III. Experimentelle Prüfung des Verfahrens

Ausgangsmaterial Das Verfahren wurde an einem "konzentrierten Vorlauf" geprüft, der uns von der Firma Alkem  $\alpha$ -Chemie und Metallurgie GmbH, Leopoldshafen bei Karlsruhe, zur Verfügung gestellt wurde. Die Lösung war schwarzbraun gefärbt und enthielt einen dunklen Bodensatz unbekannter Zusammensetzung, der durch Filtrieren entfernt wurde. Beim Öffnen der Flasche gab die Lösung braune Dämpfe ab (offenbar  $\text{NO}_2$ ). Die Zusammensetzung der Lösung ist in Tab. 1 angegeben.

Analytik Americium wurde nach entsprechender Verdünnung durch  $\gamma$ -Zählung (NaJ/Tl-Bohrlochkristall, Telefunken-Strahlenmeßplatz STR-MS-610/2) oder durch  $\gamma$ -Spektroskopie (NaJ/Tl-Bohrlochkristall, RIDL-Vierhundertkanal-Analysator) und Summierung über die 60 keV- $\gamma$ -Linie des  $^{241}\text{Am}$  bestimmt. Uran und Plutonium in Makro-konzentrationen wurden durch Röntgenfluoreszenzanalyse gemessen.<sup>10)</sup> Metallische Verunreinigungen wurden emissionsspektrographisch mit einem 3,5 m RSB-Gitterspektrographen in Ebert-Aufstellung durch die analytische Gruppe des Instituts für Radiochemie ermittelt. Freie Säure wurde durch Titration in nichtwässrigem Medium bestimmt<sup>11)</sup>.

Absorptionsspektren wurden mit einem registrierenden Spektrometer Cary-14 aufgenommen.

Tabelle 1      Zusammensetzung des für die Versuche verwendeten  
"konzentrierten Vorlaufs".

Element	Konzentration mg/ml	Analysenmethode
Am	2,1	$\gamma$ -Spektroskopie (60 keV- $\gamma$ -Linie)
Pu	4,3	Röntgenfluoreszenz
U	18,7	
Fe	0,3	Emissionsspektrographie
Cr	0,4	
Ni	>0,02	
Al	0,2	
Ca	0,2	
Si	0,5	
Cu	0,1	
Mo	0,1	
Pb	0,2	
Mn	0,03	
Mg	0,02	
H <sup>+</sup>	7,9 M	Titration in nichtwässrigem Medium

Reagentien: Die 0,5 M (30 Vol-%) TCMAN-Lösung in Solvesso-100 wurde wie früher beschrieben <sup>6)</sup> hergestellt und analysiert. Alle anderen Reagentien waren p. A. Substanzen der Fa. Merck, Darmstadt.

Das Verfahren wurde mehrmals unter leicht wechselnden Bedingungen getestet. Nachstehend wird der Verlauf einer typischen Versuchsreihe beschrieben.

### 1. Abtrennung von Uran und Plutonium

Feedeinstellung: Auf eine Feedeinstellung konnte verzichtet werden, da die Lösung stark sauer war und das gesamte Plutonium nach Auskunft des Absorptionsspektrums als Pu(IV) vorlag.

Uran-Plutonium-Extraktion: 15 ml Feedlösung wurden 5 mal mit je 15 ml 0,5 M TCMAN/Solvesso-100 je 10 min. lang extrahiert. Um die  $\text{HNO}_3$ -Konzentration der wäßrigen Phase auf etwa 7 M herabzusetzen, wurde die erste Extraktion mit nicht voräquili-  
brierter TCMAN-Lösung vorgenommen. Bei allen weiteren Extraktionen war die organische Phase mit 7 M  $\text{HNO}_3$  voräquilibriert. Eine Gleichgewichtskurve für die Extraktion von freier Salpetersäure mit 0,5 M TCMAN/Solvesso ist in Abb. 3 angegeben.

Uran-Plutonium-Rückextraktion: Die vereinigten organischen Phasen (ca. 75 ml) wurden ~~5 mal mit je 30 ml~~ 0,1 M  $\text{HNO}_3$  je 10 min. gerührt, wobei fast ausschließlich Uran rückextrahiert wurde. Anschließend wurde das Plutonium durch dreimalige Rückextraktion mit je 25 ml 2 M Essigsäure / 0,05 M  $\text{HNO}_3$  gestript..

## 2. Abtrennung des Americiums

Feedeinstellung: Die tiefbraune Lösung, welche nach der Uran-Plutonium-Extraktion zurückblieb, wurde mit 7,5 ml 11 M  $\text{HNO}_3$  - *M/15* Lösung auf pH = 1,5 eingestellt, woraufhin ein brauner Niederschlag ausfiel. Durch Zugabe von 0,1 M  $\text{HNO}_3$  wurde dieser soeben wieder gelöst. Das Volumen der Lösung betrug danach ca. 30 ml, der pH-Wert betrug 1,4. Zu dieser Lösung wurden 15,5 g  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  gegeben und unter Rühren gelöst, so daß rund 40 ml Feedlösung (ca. 7 M an  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , pH = 1,4) entstanden. Die Abhängigkeit des Americium-Verteilungskoeffizienten von der wäßrigen  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Konzentration ist in Abb. 4 dargestellt. Die dort angegebenen Werte wurden aus experimentellen Daten von Moore <sup>7)</sup> berechnet.

Americium-Extraktion: Die eingestellte Feedlösung (ca. 40 ml) wurde mit 80 ml 0,5 M TCMAN/Solvesso-100 (nicht voräquiliibriert) 10 min. extrahiert. Nach der Extraktion war die Acidität der wäßrigen Phase auf pH = 1,8 gesunken.

Die Phasentrennung nach der Extraktion erfolgt nur langsam, und in der organischen Phase wurden "Blasen" von wäßriger Phase hartnäckig festgehalten. Wir vermuteten zunächst, daß dieser Effekt durch die Beladung der organischen Phase mit Americium verursacht wird, die unter den vorliegenden Bedingungen etwa 0,4 g/l beträgt. Spätere Versuche zeigten jedoch, daß dies nicht der Grund ist, denn mit reiner Americiumlösung konnten unter sonst gleichen Bedingungen organische Beladungen von ca. 10 g/l ohne Schwierigkeiten erreicht werden. Eine mögliche Erklärung könnte darin bestehen, daß gewisse metallische Verunreinigungen in der wäßrigen Phase hydrolysierte (polymere?) Spezies bilden, welche die Oberflächeneigenschaften der wäßrigen Phase derart verändern, daß der geschilderte Effekt auftritt. Eine nähere Untersuchung steht jedoch noch aus.



Falls unter geänderten Extraktionsbedingungen zu schlechte Phasentrennung stattfindet, ist die Verdünnung der wäßrigen Phase mit ca. 7 M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösung bei gleichzeitiger entsprechender Erhöhung des Volumens der organischen Phase zu empfehlen.

Americium-Scrub: Die Am-haltige organische Phase (ca. 80 ml) wurde nach Entfernung des wäßrigen Raffinats 3 mal mit je 15 ml 7 M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösung (pH = 2,6) je 10 min. intensiv gemischt. Die wäßrigen Waschlösungen wurden verworfen.

Americium-Rückextraktion: Die organische Phase (ca. 80 ml) wurde 2 mal mit je 20 ml und einmal mit 10 ml 3 M  $\text{HNO}_3$  je 10 min. intensiv gemischt. Die organische Phase enthielt danach praktisch kein Americium mehr.

Wie Tab. 2 zeigt, ist auch bei anderen  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationen eine gute Rückextraktion des Americiums gewährleistet.

Die vereinigten wäßrigen Produktlösungen (ca. 50 ml) wurden mit 10 ml Solvesso-100 5 min lang gewaschen.

Tabelle 2 Verteilungskoeffizienten des Americiums bei Extraktion mit 0,5 M TCMAH/Solvesso-100 aus wäßriger Salpetersäure.

$\text{HNO}_3$ , M	0,5	1	2	3	4	6
$E_a^0$ (Am)	$2 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$0,9 \cdot 10^{-2}$	$0,9 \cdot 10^{-2}$

#### 4. Americiumausbeute

Um die Ausbeute des Verfahrens zu bestimmen, wurden die Americiumverluste in den verschiedenen Abfall-Lösungen gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Wie man aus dieser Bilanz entnimmt, arbeitet das Verfahren mit über 98 % Ausbeute.

#### 5. Reinheit des Produktes

In Tabelle 4 sind die Ergebnisse einer spektrographischen Analyse des  $\text{AmO}_2$ -Produktes aufgeführt und den Verunreinigungen des "konzentrierten Vorlaufes" (vgl. Tab. 1) gegenübergestellt. Die aus diesen Zahlen ermittelten Dekontaminationsfaktoren <sup>†)</sup> sind gleichfalls in Tab. 4 angegeben. Wegen der großen Fehlergrenzen der spektrographischen Spurenanalyse kommt diesen DF-Werten jedoch keine hohe Genauigkeit zu.

Tabelle 3 Americiumverluste bei Einsatz von 15 ml "konzentriertem Vorlauf" mit 2,1 mg/ml Am, entsprechend 31,5 mg Am.

Bezeichnung der Abfall-Lösung	Am-Verluste	
	mg Am	%
Wäsr. Raffinat	0,165	0,52
Uran-Plutonium-Produkt	0,020	0,06
Wäsr. Am-Scrub	0,001	0,00
Organ. Abfall	0,059	0,19
Organ. Produktwäsche	0,000	0,00
Mutterlauge und Waschlösung der Oxalatfällung <sup>a)</sup>	0,185	0,59
Summe der Am-Verluste	0,430	1,36
Am-Ausbeute (Differenz)	31,07	98,6

a) Anteiliger Am-Verlust für 31,5 mg Am. Der Verlust bei der Fällung von 136,8 mg Am betrug 0,80 mg Am.

†) Definition:  
Dekontaminationsfaktor =  $\frac{\text{Verunreinigung: Produkt vor der Reinigung}}{\text{Verunreinigung: Produkt nach der Reinigung}}$

Tabelle 4 Spektrographische Reinheitsanalyse des AmO<sub>2</sub>-Produktes und erzielte Dekontaminationsfaktoren

Element	Gehalt des AmO <sub>2</sub> -Produktes (ppm)	Gehalt des "konzentrierten Vorlaufs", bezogen auf Am (ppm) a)	Dekontaminationsfaktor DF, abgerundete Werte
Pu	< 160 b)	$2 \cdot 10^6$	$> 10^4$
U	< 160 b)	$9 \cdot 10^6$	$> 5 \cdot 10^4$
Fe	2.000	$1,4 \cdot 10^5$	70
Cr	1.500	$1,9 \cdot 10^5$	130
Ni	< 50	$> 9,5 \cdot 10^3$	$> 200$
Al	1.000	$9,5 \cdot 10^4$	100
Ca	1.000	$9,5 \cdot 10^4$	100
Si	750	$2,4 \cdot 10^5$	300
Cu	25	$4,8 \cdot 10^4$	2000
Mo	< 5	$4,8 \cdot 10^4$	$> 10^4$
Pb	500	$9,5 \cdot 10^4$	200
Mn	50	$1,4 \cdot 10^4$	300
Mg	500	$9,5 \cdot 10^3$	20
B	20	n.b.	
Sn	< 50	n.b.	
V	< 5	n.b.	
Cd	< 50	n.b.	
Zn	< 5	n.b.	
Na	<500	n.b.	
Ag	<250	n.b.	

a) n.b. = nicht bestimmt

b) U und Pu wurden im wäßrigen Americiumprodukt vor der Fällung bestimmt und lagen unter der Nachweisgrenze von 0,1 µg/ml

Es fällt auf, daß für einige häufig vorkommende Elemente, insbesondere Mg, aber auch Fe, Al, Ca usw., nur relativ kleine Dekontaminationsfaktoren erzielt wurden, obwohl man auf Grund der Chemie dieser Metalle weitaus größere DF-Werte erwarten sollte. Der Verdacht liegt nahe, daß diese Elemente mit den verwendeten Reagenslösungen immer wieder eingeschleppt wurden, doch wurde dieser Aspekt nicht näher geprüft (z.B. durch Isotopenmarkierung der in der Ausgangslösung enthaltenen Verunreinigungen).

Die Summe der in Tab. 4 aufgeführten Verunreinigungen ist < 8.600 ppm. Das AmO<sub>2</sub>-Produkt weist somit eine Reinheit von > 99 % auf.

#### IV. Mögliche Verbesserungen

Aufgrund der bei der experimentellen Prüfung des Verfahrens gemachten Erfahrungen können eine Reihe von Verbesserungsmöglichkeiten vorgeschlagen werden.

- 1) Zur Verbesserung der Dekontaminationsfaktoren ist eine Erhöhung der Scrubwirkung erwünscht. Es wird empfohlen, den pH der Scrublösung auf 1,8 bis 2 zu erniedrigen und das Volumen der Scrublösung auf die Hälfte des Volumens der organischen Phase zu erhöhen. Wie Tab. 3 zeigt, waren die Am-Verluste im Scrub vernachlässigbar klein; die mit der vorgeschlagenen Änderung zu erwartende Erhöhung der Am-Verluste dürfte tragbar sein.
- 2) Wenn eine Erhöhung der Produktreinheit erwünscht ist, sollten die letzten Stufen des Verfahrens (Scrub, Am-Rückextraktion, Am-Fällung) in Quarzgefäßen mit besonders reinen Reagentien und unter Verwendung von bidestilliertem Wasser ausgeführt werden.

- 3) Die Americium-Produktlösung sollte vor der Oxalatfällung durch Eindampfen konzentriert werden. Die Fällung sollte mit einem geringeren Oxalsäure-Überschuß und in stärker saurem Medium ( $\text{pH} > 1,5$ ) durchgeführt werden.

Wir sind folgenden Damen und Herren zu Dank verpflichtet:

Herrn Dr. K.D. Kuhn (Alkem Alpha-Chemie und Metallurgie GmbH., Leopoldshafen) für die Überlassung der Ausgangslösung.

Frau Dr. E. Mainka (Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Radiochemie) für emissionsspektrographische Analysen.

Herrn Dr. D. Ertel und Herrn E. Kuhn (Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Heiße Chemie) für Röntgenfluoreszenzanalysen bzw. Säurebestimmungen. Herrn P. Felsmann (Alkem Alpha-Chemie und Metallurgie GmbH., Leopoldshafen) für seine Mitarbeit bei den Experimenten.

Literatur

1. a) J.S.Coleman, R.A.Penneman, T.K.Keenan, L.E.Lamar,  
D.E.Armstrong u. L.B.Asprey, J. Inorg. Nucl. Chem.  
3, 327 (1957).  
b) V.A.Ryan u. J.W.Pringle, RFP-130 (1960).  
c) R.S.Kingsley, RL-SEP-729 REV (1965).
2. a) W.H.Lewis, Proc. 2<sup>nd</sup> U.N. Conference Peaceful Uses  
Atomic Energy, Bd. 17, S. 243, Genf 1958.  
b) G.F.Best, E.Hesford u. H.A.C.McKay,  
J. Inorg. Nucl. Chem. 12, 136 (1959).  
c) H.E.Henry, DP-972 (1965).
3. a) D.E.Horner u. C.F.Coleman, ORNL-3051 (1961).  
b) T.Sato, J. Inorg. Nucl. Chem. 25, 109 (1963).
4. D.F.Peppard, G.W.Mason, W.J.Driscoll u. R.J.Sironen,  
J. Inorg. Nucl. Chem. 7, 276 (1958).
5. G.Koch, in: H.A.C.McKay, T.V.Healy, I.L.Jenkins u.  
A.Naylor (Hrsg.), Solvent Extraction Chemistry of  
Metals, Macmillan, London-Melbourne-Toronto 1965,  
S. 247.
6. G.Koch, Radiochim. Acta 4, 128 (1965).
7. F.L.Moore, Anal. Chem. 38, 510 (1966).
8. J. van Ooyen, in: D.Dyrssen, J.-O.Liljenzin u.  
J.Rydberg (Hrsg.), Solvent Extraction Chemistry,  
North-Holland Publ. Co., Amsterdam 1967, S. 485.
9. E.P.Horwitz, C.A.A.Bloomquist, L.J.Sauro u. D.J.Henderson,  
J. Inorg. Nucl. Chem. 28, 2313 (1966).
10. D.Ertel, J. Radioanal. Chem. Im Druck; KFK-247,  
EUR-3728-d (1968).
11. H.Schmieder u. E.Kuhn, Veröffentlichung in Vorbereitung.

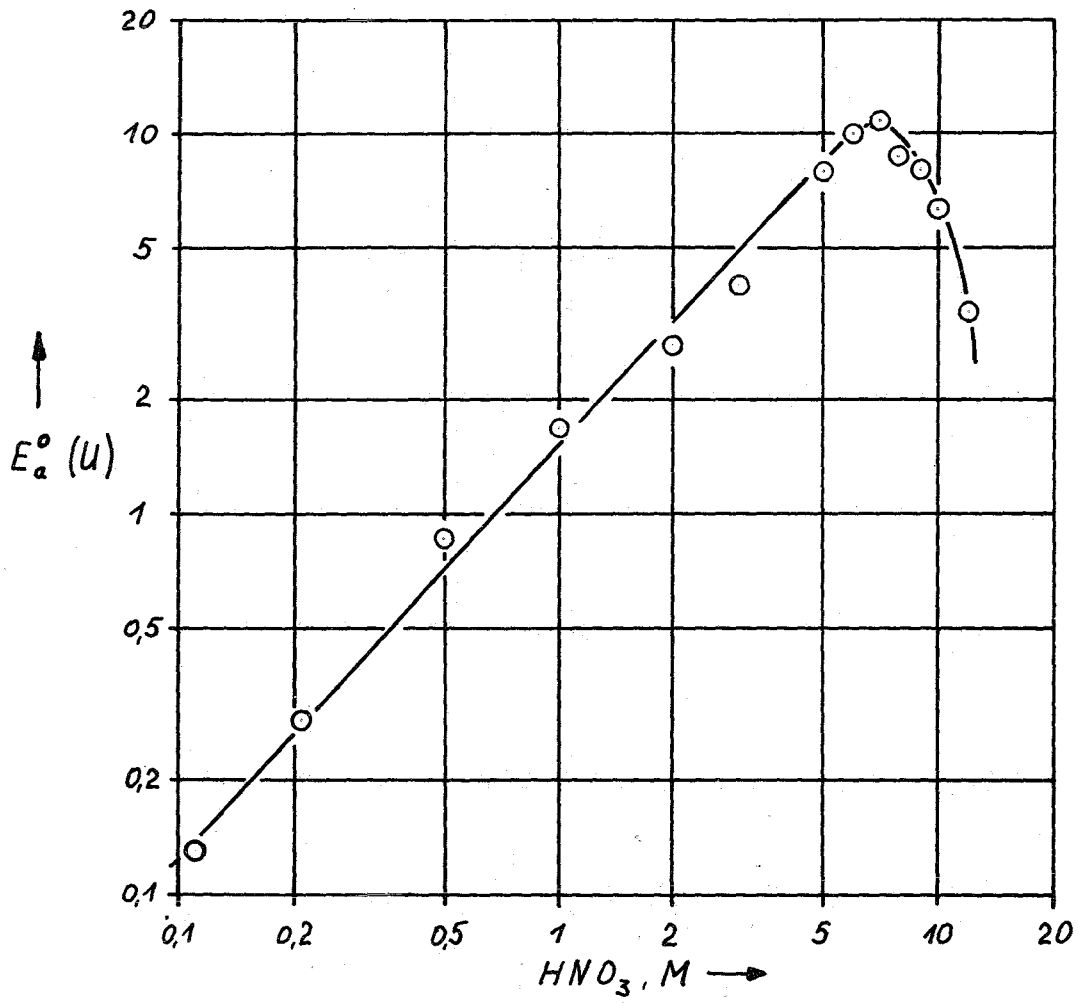


Abb. 1 Verteilungskoeffizienten von  $U(VI)$  bei Extraktion mit 0,5 M TCMAH/Solvesso-100 bei 25°C.

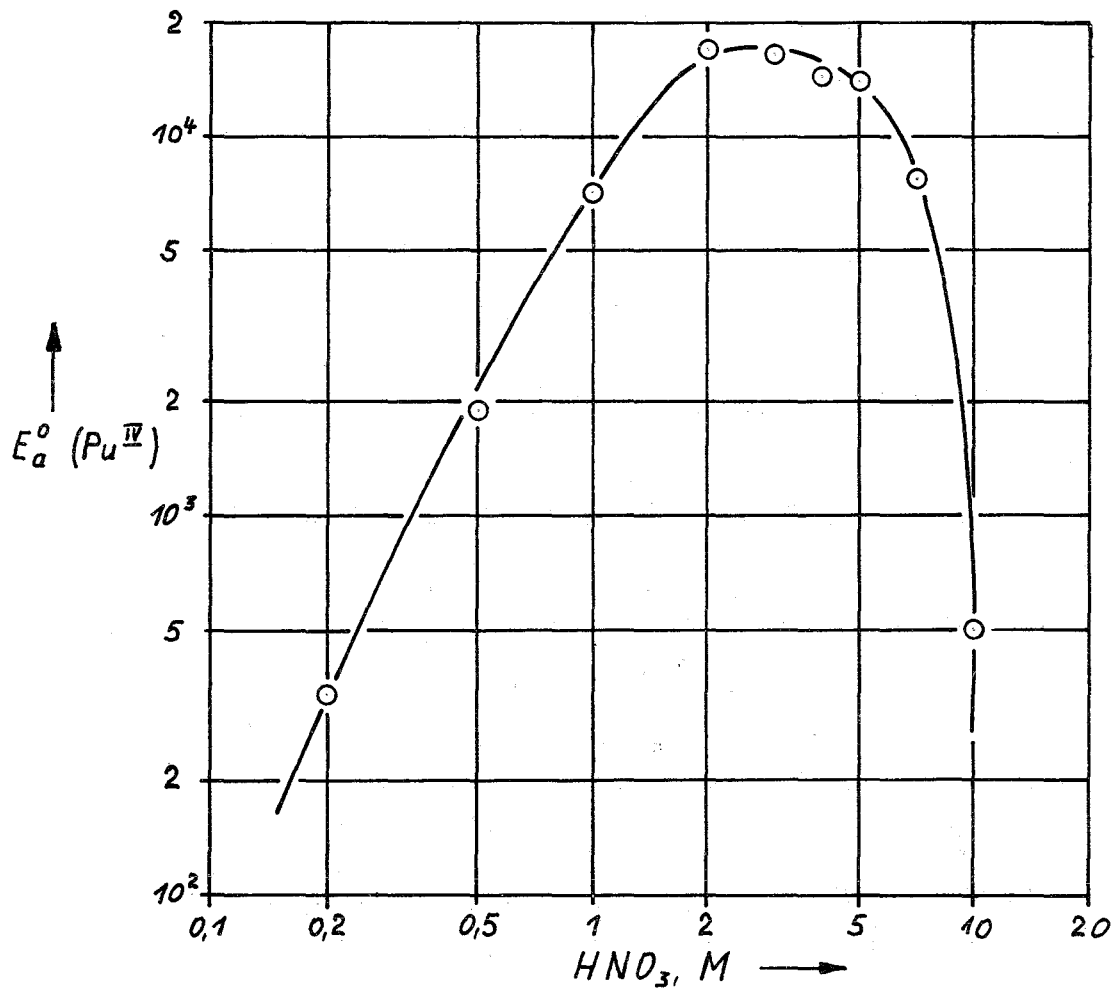


Abb. 2 Verteilungskoeffizienten von  $\text{Pu}(\text{IV})$  bei Extraktion mit 0,5 M TCMAN/Solvesso 100 bei  $25^\circ\text{C}$  5).



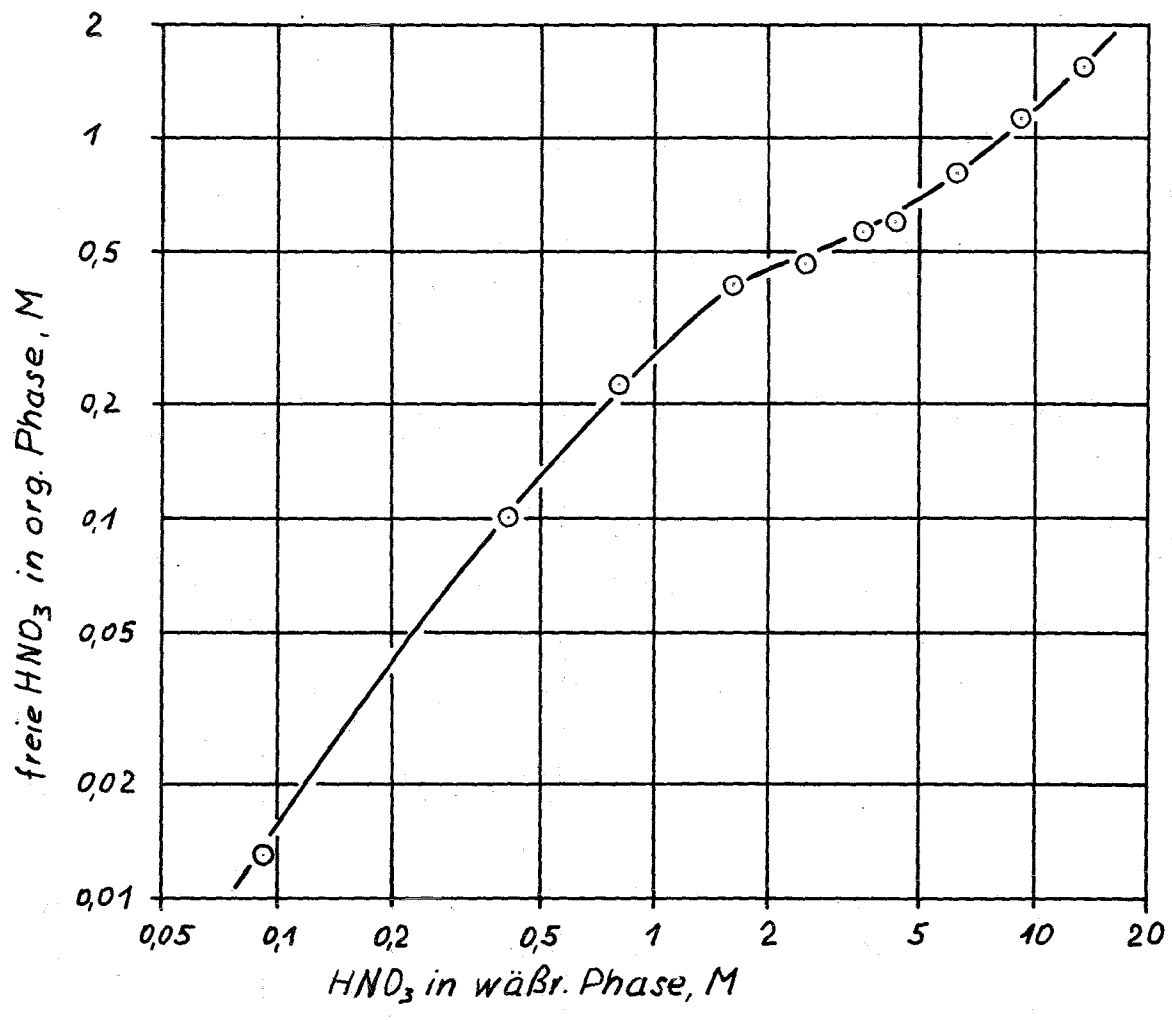


Abb. 3 Gleichgewichtskurve für die Extraktion von freier Salpetersäure durch 0,5 M TCMAN/Solvesso-100 bei 25°C.

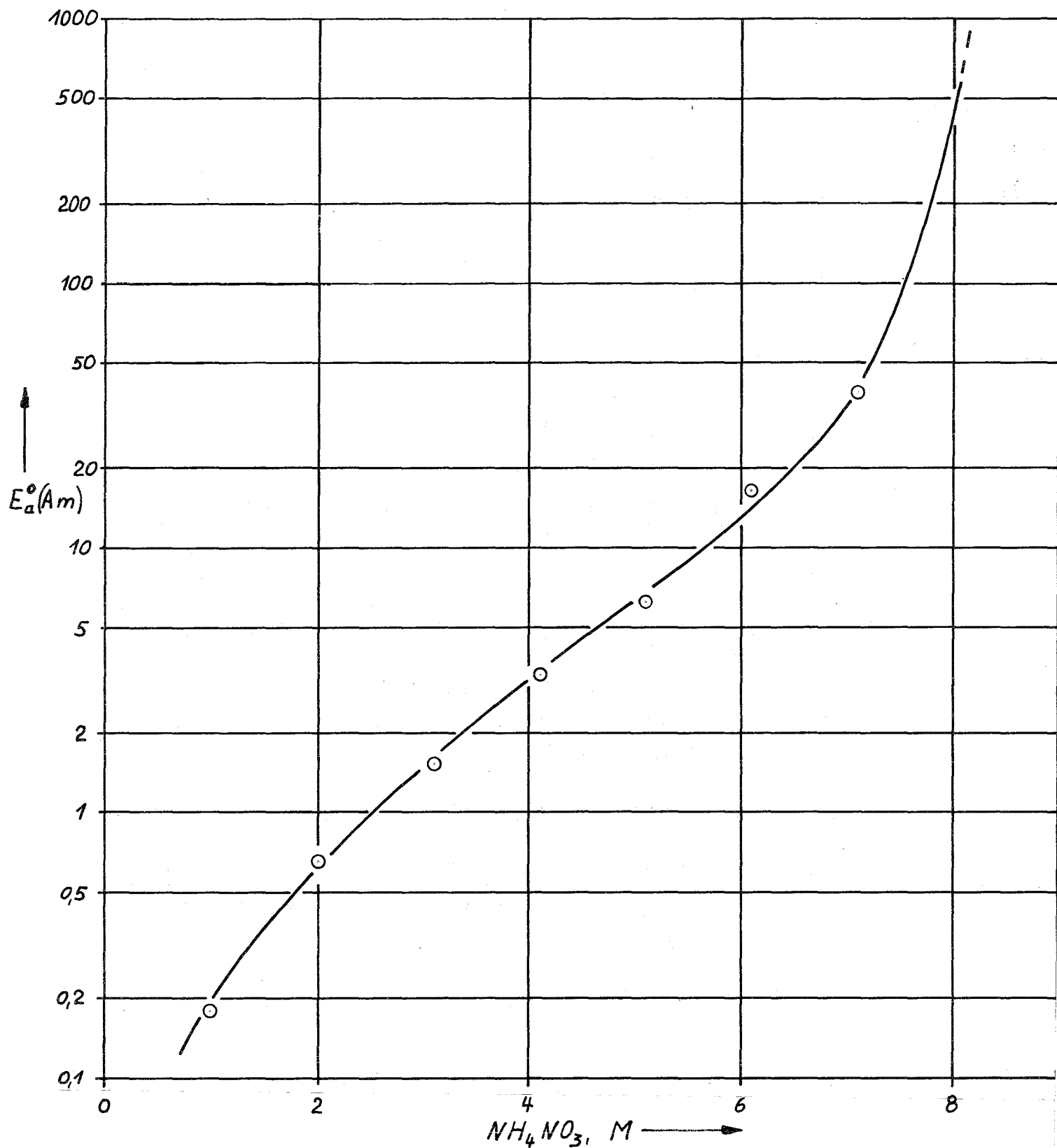


Abb. 4 Verteilungskoeffizienten von Am bei Extraktion mit 30 Gew.-% (ca. 0,67 M) TCNAN/Xylol aus 0,02 M  $HNO_3 + NH_4NO_3$ , berechnet aus Daten von F.L. Moore<sup>7)</sup>.