

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

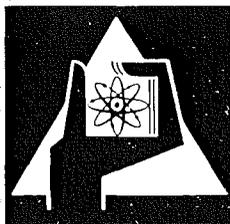
August 1971

KFK 1456

PROJEKT ACTINIDEN

ERSTER HALBJAHRESBERICHT 1971

PACT-Bericht Nr. 7



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

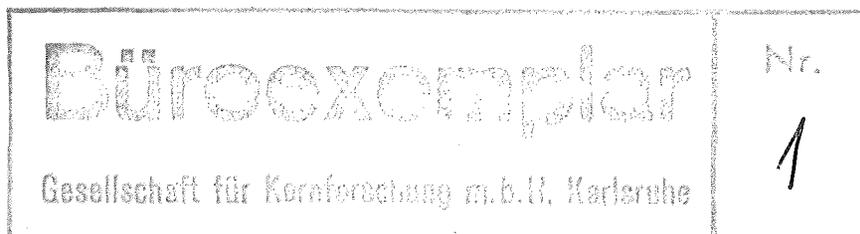
GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.  
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Juli 1971

KFK-1456

PROJEKT ACTINIDEN  
ERSTER HALBJAHRESBERICHT 1971  
(PACT-Bericht Nr. 7)



Gesellschaft für Kernforschung mbH, Karlsruhe

0 2 4 6 8 10 12 14 16 18 20 22 24 26 28 30 32 34 36 38 40 42 44 46 48 50 52 54 56 58 60 62 64 66 68 70 72 74 76 78 80 82 84 86 88 90 92 94 96 98 100

0 2 4 6 8 10 12 14 16 18 20 22 24 26 28 30 32 34 36 38 40 42 44 46 48 50 52 54 56 58 60 62 64 66 68 70 72 74 76 78 80 82 84 86 88 90 92 94 96 98 100

0 2 4 6 8 10 12 14 16 18 20 22 24 26 28 30 32 34 36 38 40 42 44 46 48 50 52 54 56 58 60 62 64 66 68 70 72 74 76 78 80 82 84 86 88 90 92 94 96 98 100

0 2 4 6 8 10 12 14 16 18 20 22 24 26 28 30 32 34 36 38 40 42 44 46 48 50 52 54 56 58 60 62 64 66 68 70 72 74 76 78 80 82 84 86 88 90 92 94 96 98 100

0 2 4 6 8 10 12 14 16 18 20 22 24 26 28 30 32 34 36 38 40 42 44 46 48 50 52 54 56 58 60 62 64 66 68 70 72 74 76 78 80 82 84 86 88 90 92 94 96 98 100

( ) Der vorliegende 1. Halbjahresbericht 1971 gibt eine Zusammenfassung über die Aufgaben und Ziele des Projekts Actiniden und beschreibt die Arbeiten die von Instituten und Abteilungen der GfK im Rahmen dieses Projekts durchgeführt wurden

This first semiannual report 1971 gives a summary of the functions of the Actinide Project and describes the results of activities performed by Institutes and Departments of GfK in this project

I n h a l t	Seite
PROJEKT ACTINIDEN	1
Gewinnung der Brutstoffe für $^{238}\text{Pu}$ und Transplutone	6
Gewinnung der Actiniden aus dem HAW der WAK	6
1. Abtrennung des Am/Cm durch Extraktion	6
2. Abtrennung des Am/Cm von Komplexbildnern	20
Verarbeitung und Endlagerung hochaktiver Abfälle	23
1. Konditionierung der hochaktiven Spaltproduktlösung durch Denitrierung	26
Targetierung und Bestrahlung	37
Cermetentwicklung	37
1. Auslegung der Targets	37
2. Bestrahlungseinsätze	40
Legierungsentwicklung	45
1. Auslegung der Targets	45
2. Bestrahlungseinsätze	47
3. Wirkungsquerschnitte	51
Bestrahlungen von Pu/Al-Legierungen	52
1. Bestrahlungen im BR2	52
2. Bestrahlungen im FR2	57

	Seite
Chemische Aufarbeitung bestrahlter Transuran- elemente	62
Aufarbeitung bestrahlter <sup>237</sup> Np-Targets	62
1. Wahl des Prozesses	63
2. Auflösung und Extraktion	64
3. Np/Pu-Trennung und Endreinigung durch Anionenaustausch	78
4. MILLI-Fließschema	91
5. Analytische Entwicklungen	92
Aufarbeitung bestrahlter Am-Targets	93
1. Prozeßentwicklung	94
Aufarbeitung von bestrahltem Plutonium	102
1. Chemischer Aufschluß	103
2. Pu-Abtrennung	103
3. Spalterdenabtrennung	104
Verfahrens- und Zellentechnik	110
Laboranlage in Caisson I des TPL	110
1. Konzeption	110
2. Beschaffung und Aufbau	111

	Seite
Prozeßeinrichtung für die Gewinnung von Transcuriumelementen	114
1. Düsenextraktor	114
2. Strahlenresistentes Absperrventil	115
Anwendungsorientierte Entwicklung	118
Anwendung von Energiequellen	118
Herzschrittmacher	118
1. biomedical grade $^{238}\text{Pu}$	119
2. Kapselkonzept	119
Anwendung von Neutronenquellen	123
Prospektion	123
1. Auswahl der Methode	123
2. Meßsonde	127

## Am Bericht haben mitgearbeitet:

J. Bayat	C.H. Leichsenring
U. Beißwenger	F. Leonhard
U. Benedict	K. Majchrzak
H.J. Bleyl	P.M. Menzler
G. Böhme	W. Ochsenfeld
E. Bojarsky	J. Reinhardt
L. Bösch	T. Renner
S. Drobnik	H. Reiser
S.H. Eberle	W. Robel
D. Ertel	A. Sameh
U. Fanger	K. Sauermaun
G. Franz	A. Suppan
J. Fritsch	H.E. Schmidt
E. Gantner	L. Schmidt
R. Gasteiger	J. Schön
E. Hamburger	R. Schroerschwarz
H. Haug	P. Schwab
W. Hild	W. Stegmaier
G. Höhleln	W. Weinländer
W. Jung	W. Wettstein
G. Koch	R. Wolf
Z. Kolarik	
H.H. Kusel	
C. Krückeberg	

# PROJEKT ACTINIDEN

G. Höhle

Mit dem wachsenden Einsatz von Kernreaktoren für die Energieerzeugung fallen bei der Wiederaufarbeitung bestrahlter Brennelemente Transurane und Spaltprodukte an, deren weitere Verwendung neue technische Möglichkeiten erschließt. Im Vordergrund des Interesses stehen die Transurane, denen sich als transportable Energie- und Neutronenquellen hoher spezifischer Leistungen weite Anwendungsgebiete erschließen.

Mit dem Ziel, die Technologie der Transurane zu fördern, wurde Ende 1970 von der Deutschen Atomkommission das Projekt Actiniden der GfK empfohlen. Schwerpunkte des Forschungs- und Entwicklungsprogrammes dieses Projekts sind zunächst die Gewinnung der Transurane aus hochaktiven Abfalllösungen der Wiederaufarbeitungsanlagen, die Reaktorbestrahlung der Transurane, die Aufarbeitung der bestrahlten Targets, sowie die Entwicklung neuer Verfahren zur technischen Anwendung der Transurane und die Bearbeitung der dabei auftretenden Sicherheitsfragen. Die Aufgabenbereiche sind in folgenden Teilprojekten zusammengefaßt:

## 1. Gewinnung der Brutstoffe für $^{238}\text{Pu}$ und Transplutone

Ein erster Schritt zur Gewinnung von Brutstoffen zur Herstellung von  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{242,244}\text{Cm}$  und  $^{252}\text{Cf}$  aus hochaktiven Prozeßlösungen (HAW) von Wiederaufarbeitungsanlagen wurde durch den Bau der Anlage zur Neptunium-Produktion (NEPP) an der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe (WAK) getan. Diese Einrichtung, die unter Mitarbeit des Instituts

für Heiße Chemie (IHCh) konzipiert wurde, geht 1971 in Betrieb. Ziel der jetzt laufenden Arbeiten ist die Festlegung eines Fließschemas für die Isolierung von Americium und Curium aus dem HAW der WAK, wobei besonders die Prozeßführung und apparative Auslegung dieser Anlage berücksichtigt wird.

## 2. Targetierung und Bestrahlung

Am Anfang der Targetentwicklung zur Reaktorbestrahlung von  $^{237}\text{Np}$ ,  $^{241,243}\text{Am}$  und  $^{244}\text{Cm}$  stehen Parameterstudien, um zu einem Targetkonzept zu kommen, das sowohl den Sicherheitsanforderungen eines routinemäßigen Reaktorbetriebes entspricht als auch Vorhersagen über optimalen Brutstoffeinsatz erlaubt.

Für die erste Phase der Parameterstudien eignen sich die Reaktoren FR2, BR2 und HFR (Petten), wobei sich besonders der HFR (Petten) wegen der Möglichkeit der Benutzung eines Loops zur Simulation von Kraftwerksbedingungen anbietet. Im Anschluß daran werden Bestrahlungen im MZFR und HDR durchgeführt.

Die Arbeiten werden gemeinsam vom Institut für Heiße Chemie (IHCh) und Institut für Radiochemie (IRCh) durchgeführt. Die Bestrahlungseinrichtungen werden vom Institut für Material- und Festkörperforschung (IMF) entwickelt, die Nachbestrahlungsuntersuchungen sollen in den heißen Zellen der Reaktorbetriebe (RB) ausgeführt werden, während die Targetierungsarbeiten vom Europäischen Institut für Transurane (TU) ausgeführt werden.

### 3. Chemische Aufarbeitung bestrahlter Transuranelemente

Ziel der chemischen Aufarbeitung bestrahlter Transuranelemente ist die Abtrennung der Elemente Pu, Cm oder Cf sowohl von den Hüll- und Matrixmaterialien als auch von den Brutstoffen und Spaltprodukten sowie die Überführung der Endprodukte in die Oxide.

Die Aufarbeitung von bestrahlten  $^{237}\text{Np}$ -Targets in der MILLI und von bestrahlten  $^{241,243}\text{Am}$ -Targets im Transplutoniumlabor (TPL) wird vom IHCh durchgeführt. Die Fließschemaentwicklung zur Aufarbeitung bestrahlter Pu-Targets und die Gewinnung von  $^{252}\text{Cf}$  wird vom IRCh wahrgenommen.

### 4. Verfahrens- und Zellentechnik

Die Isolierung und Handhabung von Transurannukliden hoher spezifischer Aktivität erfordert die Weiterentwicklung der Komponenten zur chemischen Wiederaufarbeitung und zur Herstellung von Strahlenquellen. Ferner müssen die Abschirm- und Zellentechnik sowie Transportsysteme für bestrahlte Targets und Neutronenquellen entwickelt werden.

Die Komponentenentwicklung zur Aufarbeitung bestrahlter Targets und die Fertigung von Strahlenquellen sollen in Prototypstudien vorangetrieben werden. Dies erfordert Anlagen hoher Betriebssicherheit und Flexibilität. Das TPL wurde nach diesen Gesichtspunkten ausgelegt.

Die Erfahrungen im Betrieb des TPL sind eine notwendige Vorstufe für die Detailplanung der Erweiterungsanlage an der MILLI und der Anlage zur Gewinnung von Californium. Der Bau dieser Anlagen, in denen  $^{238}\text{Pu}$  im kg-Maßstab und  $^{252}\text{Cf}$  im g-Maßstab gewonnen werden kann, hängt von dem im Rahmen des Entwicklungsprogrammes festgestellten Bedarf an diesen Nukliden ab.

Bei den Arbeiten auf dem Gebiet der Verfahrens- und Zellentechnik beteiligen sich IHCh, IRCh und RB.

#### 5. Anwendungsorientierte Entwicklung

Dieses Teilprojekt gliedert sich in die beiden Aufgabenbereiche: Herstellung von Strahlenquellen und Einsatz als Energie- und Neutronenquellen.

Das Entwicklungsprogramm zur Herstellung von Strahlenquellen sieht zunächst die Kapselung von  $^{238}\text{Pu}$  für Herzschrittmacher der Firma SIEMENS vor, die gemeinsam mit der Firma ALKEM durchgeführt wird. Die Fertigung von  $^{252}\text{Cf}$ -Quellen übernimmt das IRCh in den TPL-Bleizellen. Gleichzeitig soll mit Parameterstudien zur Auslegung von Energiequellen begonnen werden (IRCh, IHCh, IMF). Langzeituntersuchungen mit hochaktiven Quellen und deren Erprobung in thermoelektrischen und thermionischen Konvertern (Messerschmitt-Bölkow-Blohm, Brown-Boveri-Cie) sollen in den TPL-Bleizellen ausgeführt werden.

Der Schwerpunkt des Anwendungsprogrammes für  $^{252}\text{Cf}$  liegt auf den Gebieten der Neutronenradiographie und der Neutronenaktivierung, wobei intensiv mit

Anwendergruppen der Industrie und Forschungsinstituten außerhalb des Kernforschungszentrums Karlsruhe zusammengearbeitet werden soll. An der physikalischen Betreuung und meßtechnischen Durchführung der Experimente beteiligen sich das Labor für Isotopentechnik (LIT), das Institut für Angewandte Kernphysik (IAK) und das Institut für Neutronenphysik und Reaktortechnik (INR). Die ingenieurtechnische Unterstützung übernimmt RB.

## 3100 GEWINNUNG DER BRUTSTOFFE FÜR $^{238}\text{Pu}$ UND TRANSPLUTONE

### 3110 GEWINNUNG DER ACTINIDEN AUS DEM HAW DER WAK

Das für die Gewinnung von Americium und Curium aus dem hochaktiven Waste-Konzentrat (1 WW) einer Wiederaufarbeitungsanlage vorgesehene Verfahren besteht aus folgenden Teilschritten:

- Denitrrierung des 1 WW (diese Aufgabe wird von der Abteilung Dekontaminationsbetriebe bearbeitet, vgl. 3120)
- Abtrennung des Am/Cm-Gemisches von Spalt- und Korrosionsprodukten durch Extraktion
- Abtrennung des Am/Cm-Gemisches von Komplexbildnern durch Ionenaustausch
- Trennung des Americiums vom Curium

#### 1. Abtrennung des Am/Cm durch Extraktion

G. Koch, Z. Kolarik, J. Fritsch, H.H. Küsel,  
P. Schwab

Das Prinzipfließschema des Extraktionsschrittes ist in Abb. 3110.1 wiedergegeben. In der WA-Batterie werden Am, Cm und Seltene Erden durch eine HDEHP-TBP-Verdünnungsmittel-Lösung gemeinsam extrahiert und von anderen Spaltprodukten sowie Korrosionsprodukten weitgehend getrennt. In der WB-Batterie werden die Actiniden durch eine Diäthylentriaminpentaacetat (DTPA)/Milchsäure-Lösung selektiv rückextrahiert und somit von den Lanthaniden getrennt, die in der organischen Pha-

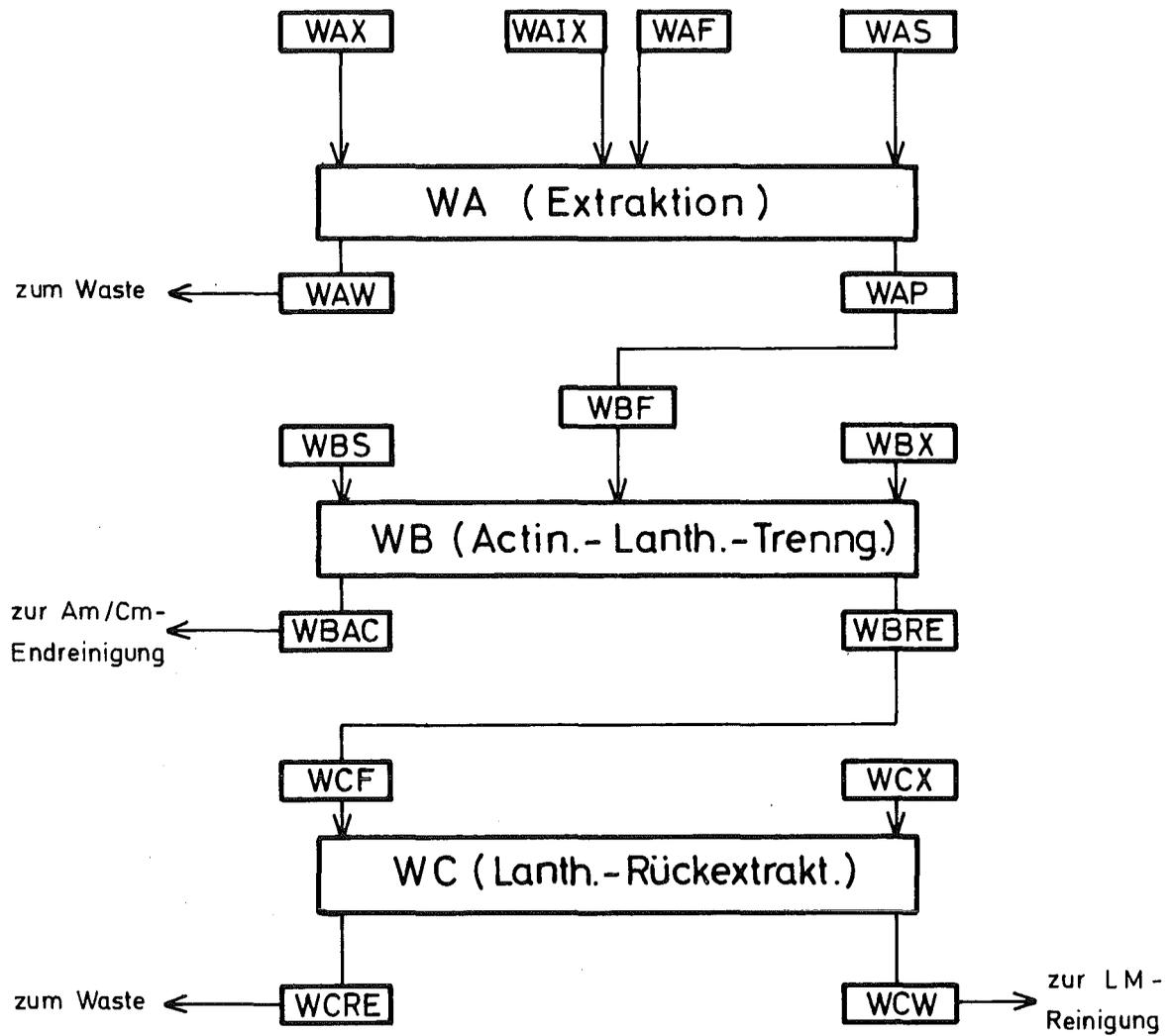


Abb. 3110.1: Prinzip-Fließschema für die Abtrennung von Am/Cm durch HDEHP-Extraktion

se bleiben. In der WC-Batterie werden die Seltenen Erden mittels Salpetersäure rückextrahiert.

Die ursprüngliche Konzeption sah vor, daß die Actiniden/Lanthaniden-Extraktion in der WA-Batterie in Gegenwart von Komplexbildnern (Citronensäure oder Milchsäure + Nitrilotriacetat) erfolgt, um störende Spalt- und Korrosionsprodukte (z.B. Zr, Nb, Ru, Fe, Cr) in der wäßrigen Phase zu halten. Mittlerweile haben jedoch die Untersuchungen bei ADB gezeigt, daß bei der Denitrierung mittels Ameisensäure ein erheblicher Teil dieser störenden Elemente als schwerlöslicher Niederschlag ausgefällt wird und somit durch Filtration von den Actiniden/Lanthaniden getrennt werden kann. Die nach der Denitrierung zurückbleibende Lösung enthält außer den Actiniden und Lanthaniden hauptsächlich noch die Alkali- und Erdalkalimetalle, während die meisten anderen Spalt- und Korrosionsprodukte nur noch in geringer Konzentration vorhanden sind. Damit eröffnete sich die Möglichkeit, daß bei der WA-Extraktion auf die Zugabe der für die Weiterverarbeitung des Wastes außerordentlich nachteiligen Komplexbildner verzichtet werden kann.

### 1.1 Parameteruntersuchungen

Parameteruntersuchungen wurden an synthetischen (inaktiven), denitrierten 1 WW-Lösungen durchgeführt:

- Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von Am(III), Eu(III), Ce(III) und Sr(II) im System HDEHP/TBP/n-Alkan-HNO<sub>3</sub> von der

H-Ionenkonzentration (Abb. 3110.2), von der HDEHP- und TBP-Konzentration (Abb. 3110.3 und 3110.4), und von der Konzentration an Eisen (Abb. 3110.5). Ein wesentlicher Einfluß von Ni(II) und Cr(III) ist nicht zu erwarten, weil diese Elemente nicht mit Am(III) und Seltenen Erden extrahiert werden

- Abhängigkeit der Extraktion von Am(III), Eu(III), Ce(III), sowie von Fe(III), Zr(IV), Nb(V) und RuNO(III) von der Rührzeit (Abb. 3110.6)

Die wesentlichen Ergebnisse dieser Untersuchung lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- geeignete Extraktionsbedingungen für Americium sind: ein wäßriger pH-Wert von etwa 1,0 bis 1,5 und eine organische Phase mit 0,3 M HDEHP und 0,2 M TBP in n-Alkan
- um den pH-Bereich 1,0 bis 1,5 über den gesamten Mischabsetzer zu halten, empfiehlt sich die Verwendung einer Mischung von HDEHP und NaDEHP als Extraktionsmittel bzw. die zusätzliche Einspeisung von NaDEHP in eine geeignete Kammer der WA-Batterie
- Die Americium-Extraktion wird in Gegenwart größerer Konzentrationen an Eisen nicht wesentlich verschlechtert
- Americium und Seltene Erden werden bei pH ~1 relativ schnell extrahiert, während Zr(IV), RuNO(III) und Fe(III) langsam extrahiert werden

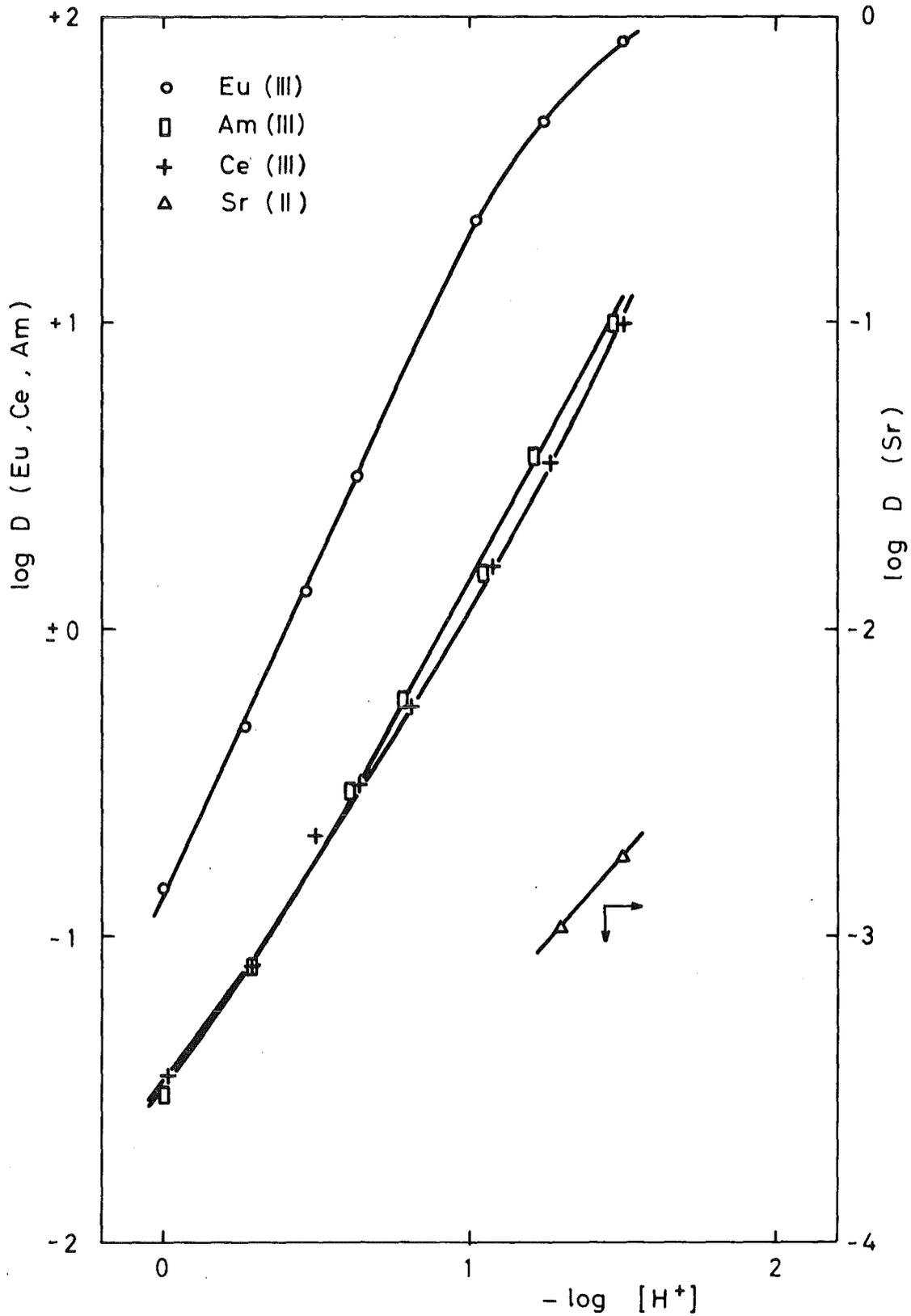


Abb. 3110.2: Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von Am(III), Eu(III), Ce(III) und Sr(II) von der H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration. Wäßrige Phase: denitrierter synthetischer 1 WW; organische Phase: 0,3 M HDEHP/0,2 M TBP/n-Alkan C<sub>10</sub> - C<sub>13</sub>

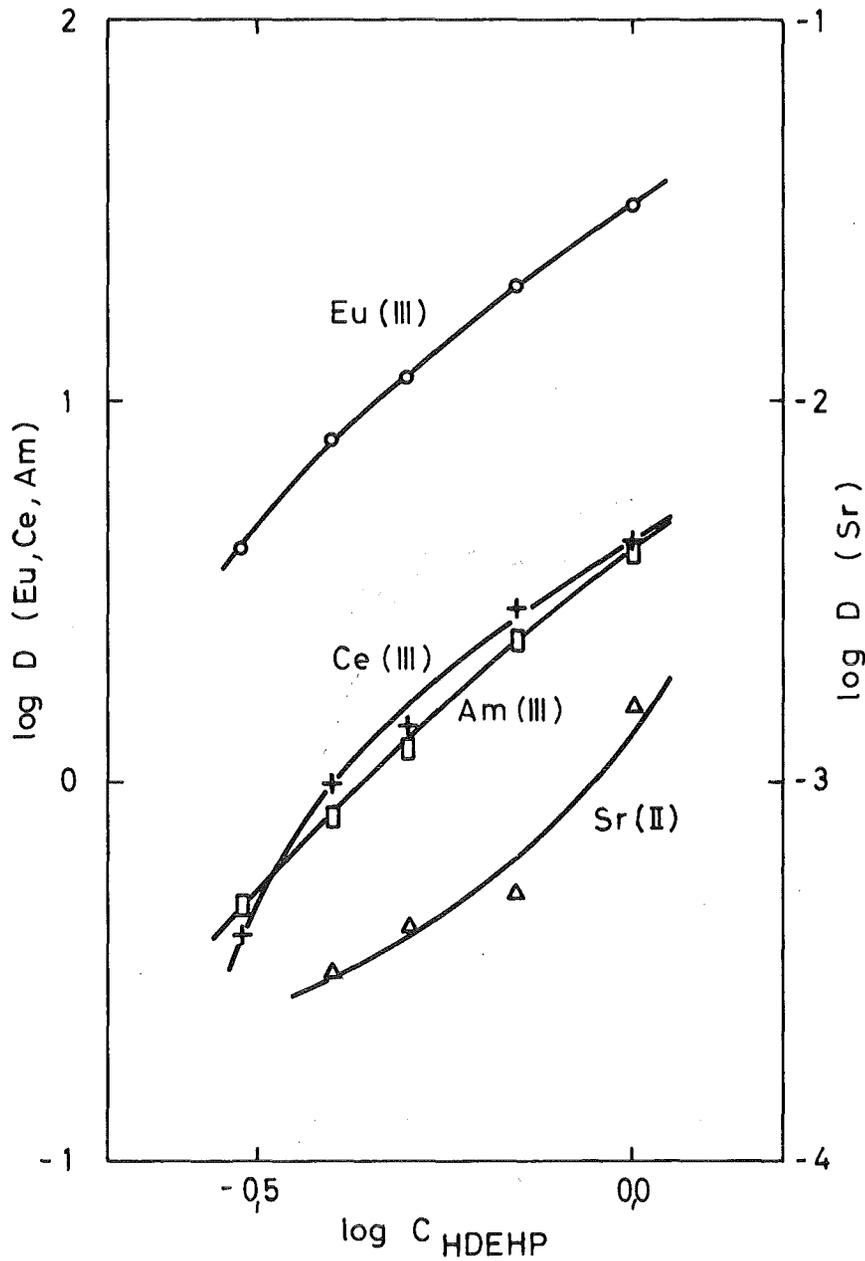


Abb. 3110.3: Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von Am(III), Eu(III), Ce(III) und Sr(II) von der HDEHP-Konzentration. Wässrige Phase: denitrierter synthetischer 1 WW,  $[\text{H}^+] = 0,19 \text{ M}$ . Organische Phase: Konstantes Verhältnis  $[\text{HDEHP}] : [\text{TBP}] = 2$ , Verdünnungsmittel n-Alkan  $\text{C}_{10} - \text{C}_{13}$

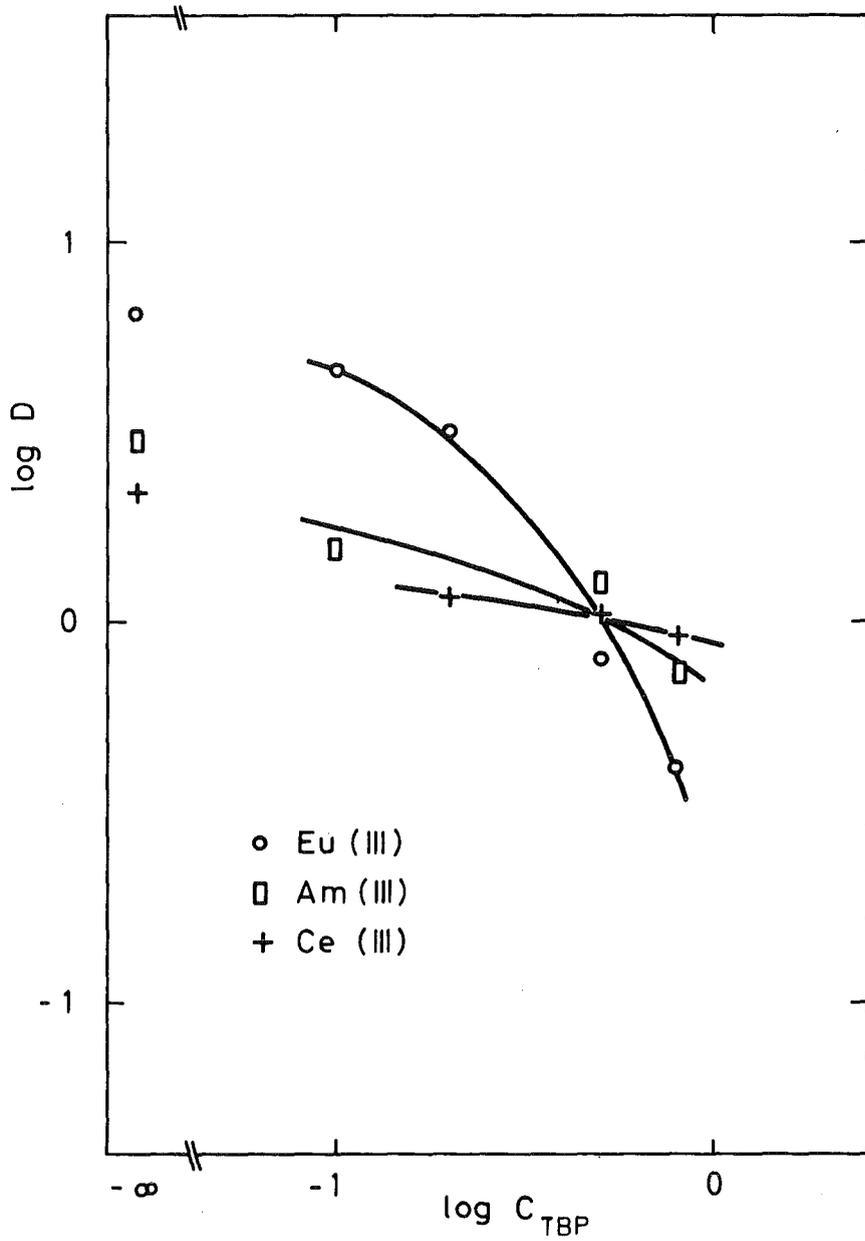
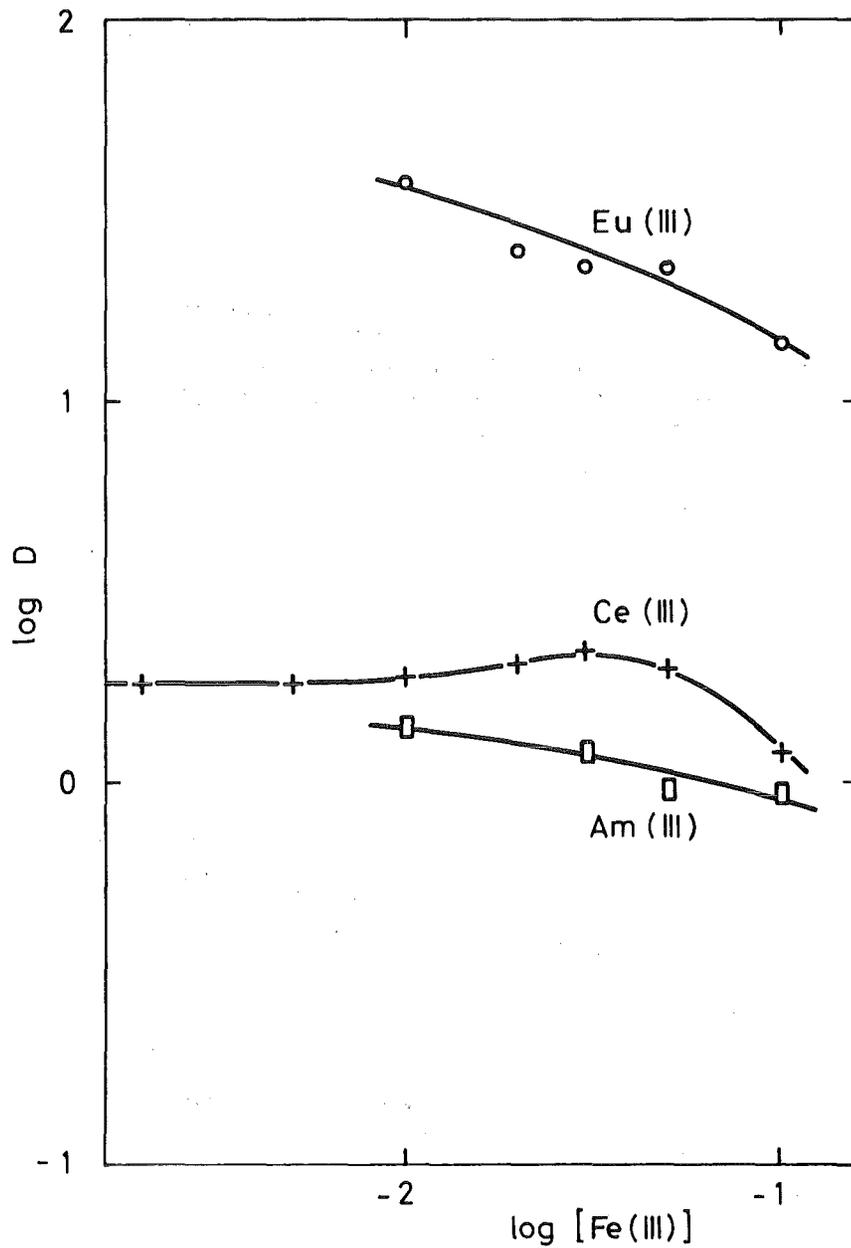


Abb. 3110.4: Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von Am(III), Eu(III) und Ce(III) von der TBP-Konzentration. Wäßrige Phase: denitrierter synthetischer 1 WW,  $[H^+] = 0,2$  M. Org. Phase: 0,3 M HDEHP, TBP variabel, n-Alkan  $C_{10} - C_{13}$



**Abb. 3110.5:** Einfluß der Fe(III)-Konzentration auf die Extraktion von Am(III), Eu(III) und Ce(III).  
Wäßrige Phase: denitrierter synthetischer 1 WW,  $[H^+] = 0,1$  M; org. Phase: 0,3 M HDEHP/0,2 M TBP/n-Alkan  $C_{10} - C_{13}$ ; Rührzeit drei Minuten

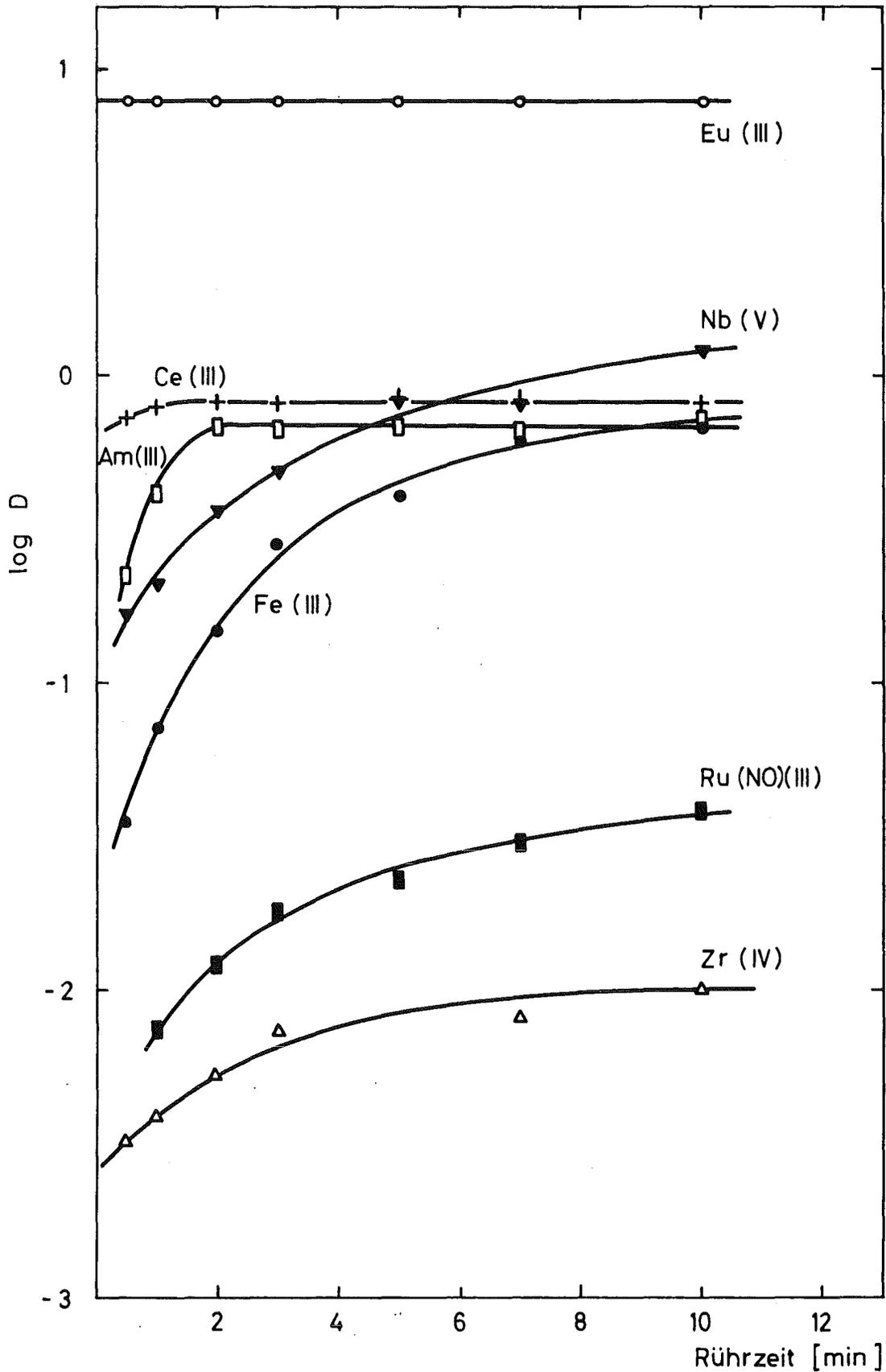


Abb. 3110.6: Einfluß der Rührzeit auf die Extraktion von Am(III), Eu(III), Ce(III), Fe(III), Zr(IV), Nb(V) und RuNO(III). Wäßrige Phase: denitrierter synthetischer 1 WW,  $[H^+] = 0,25$  M; org. Phase: 0,3 M HDEHP/0,2 M TBP/n-Alkan  $C_{10} - C_{13}$

Für die Actiniden/Lanthaniden-Trennung in der WB-Batterie kann das bereits früher erfolgreich getestete Fließschema (1) im wesentlichen beibehalten werden. Mit den durch Extraktion von denitrierten synthetischen HAW-Lösungen erhaltenen organischen Phasen wurden folgende Variablen untersucht:

- Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von Am(III), Eu(III), Ce(III) und Sr(II) von der DTPA-Konzentration (Abb. 3110.7) und vom pH (Abb. 3110.8)
- Abhängigkeit der Rückextraktion von Am(III), Fe(III), Zr(IV), Pu(IV), Nb(V) und RuNO(III) von der Rührzeit (Abb. 3110.9)

Folgende wesentlichen Aussagen lassen sich machen:

- für die selektive Rückextraktion des Americiums geeignete Bedingungen sind: 0,05 M DTPA, 1 M Milchsäure, pH = 3,0
- Americium wird relativ schnell rückextrahiert, während Zr(IV), Nb(V), RuNO(III) und Fe(III) nur sehr langsam rückextrahiert werden und daher bei Rührzeiten bis etwa fünf Minuten überwiegend in der organischen Phase bleiben, so daß insgesamt eine gute Dekontamination des Am von diesen Elementen erwartet werden kann.

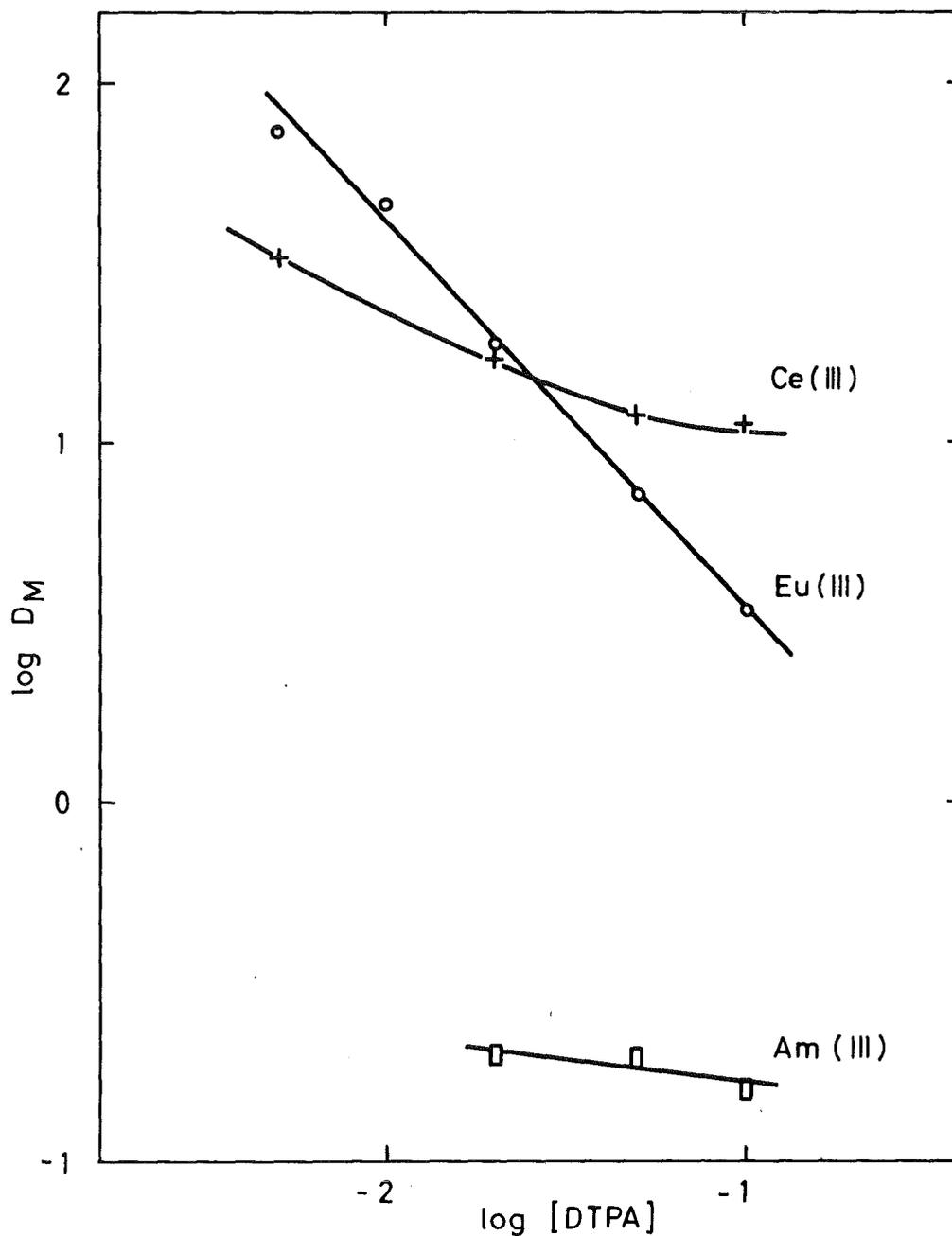
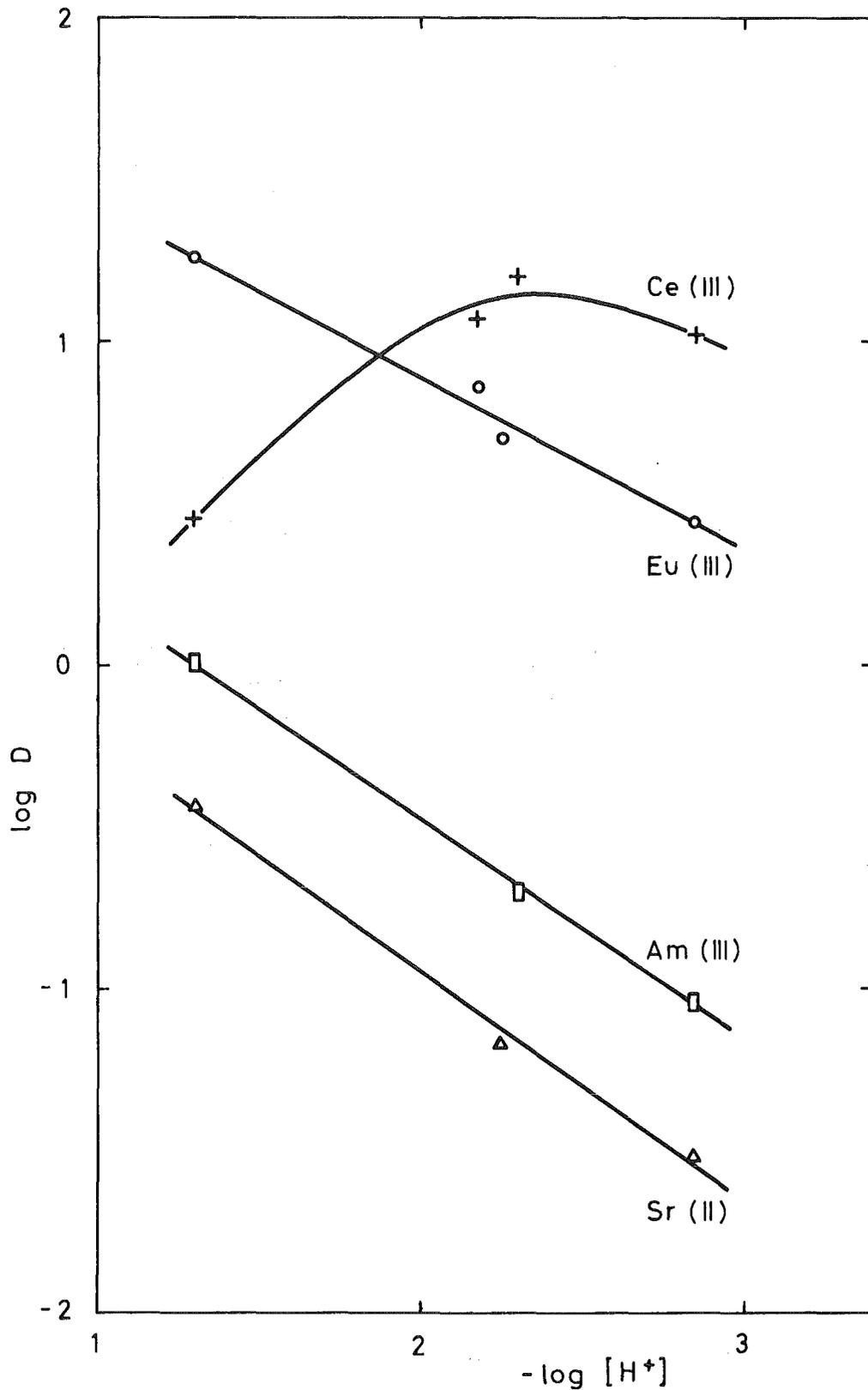


Abb. 3110.7: Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von Am(III), Eu(III) und Ce(III) bei der Actiniden-Lanthaniden-Trennung von der DTPA-Konzentration. Organische Phase: 0,3 M HDEHP/0,2 M TBP/n-Alkan nach Kontakt mit denitriertem synthetischem 1 WW; wässrige Phase: 1 M Milchsäure, DTPA variabel, pH = 2,3



**Abb. 3110.8:** Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von Am(III), Eu(III), Ce(III) und Sr(II) bei der Actiniden/Lanthaniden-Trennung vom pH. Organische Phase: 0,3 M HDEHP/0,2 M TBP/n-Alkan nach Kontakt mit denitriertem synthetischem 1 WW; wäßrige Phase: 1 M Milchsäure/0,05 M DTPA, pH variabel

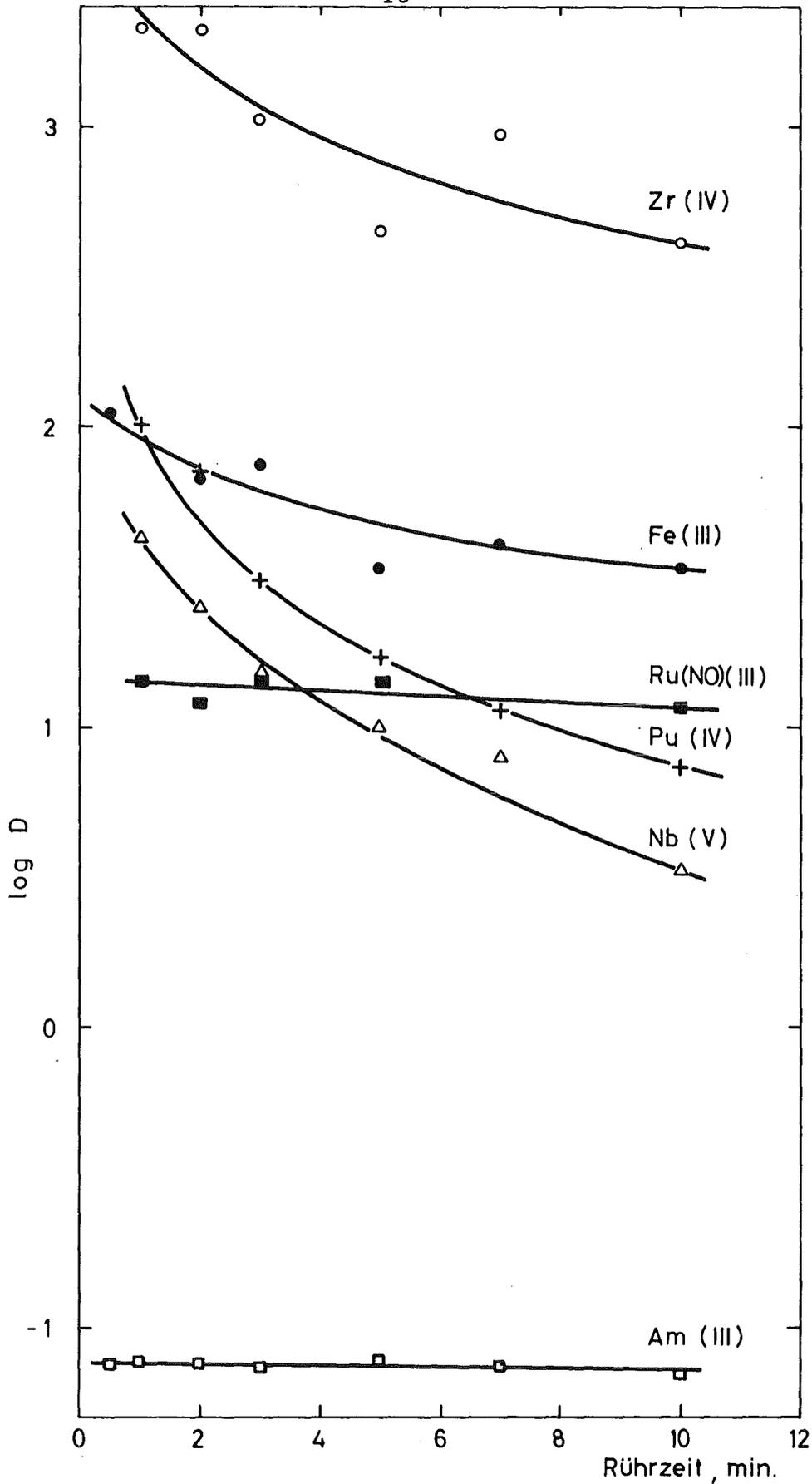


Abb. 3110.9: Einfluß der Rührzeit auf die Rückextraktion von Am(III), Fe(III), Zr(IV), Pu(IV), Nb(V) und RuNO(III). Org. Phase: 0,3 M HDEHP/0,2 M TBP/n-Alkan nach Kontakt mit denitriertem synthetischem 1 WW; wäßrige Phase: 0,05 M DTPA/1 M Milchsäure, pH = 3,0

## 1.2 Gegenstrom-Fließschematests

Mit Gegenstrom-Fließschematests in der Labex-Anlage des IHCH wurde begonnen. Diese Anlage ist mit mehreren 16-stufigen Plexiglas-Mischabsetzern vom CEN-Typ ausgerüstet und in mehreren  $\alpha$ -dichten Plexiglasboxen untergebracht. Es wurde das Fließschema der Abb. 3110.1 mit den in Tab. 3110.1 genannten Konzentrationen und Flüssen gefahren.

Tab. 3110.1: Fließschemabedingungen für Labex-Gegenstromtests

WAF	Denitrierter synthetischer l WW mit 0,086 M, Seltener Erden-Nitratem sowie anderen Metallnitratem, pH = 1,5; f = 120 ml/h
WAX	0,3 M HDEHP/0,2 M TBP/n-Alkan, f = 270 ml/h
WAIX	0,3 M NaDEHP/0,2 M TBP/n-Alkan, f = 30 ml/h
WAS	0,02 M HNO <sub>3</sub> , f = 60 ml/h
WBX	0,05 M DTPA/1 M Milchsäure, pH = 3,0 ± 0,1, f = 100 ml/h
WBS	0,3 M HDEHP/0,2 M TBP/n-Alkan, f = 100 ml/h
WCX	3 M HNO <sub>3</sub> , f = 100 ml/h

### Stufenzahlen

WA-Batterie: Extraktion 8 Stufen, Scrub 8 Stufen;  
WAIX-Einspeisung in die Feedstufe;

WB-Batterie: Rückextraktion 8 Stufen, Scrub 8 Stufen;

WC-Batterie: Rückextraktion 16 Stufen

Das Konzentrationsprofil des Americiums ist in Abb. 3110.10 wiedergegeben. Die Americium-Ausbeute in der WBAC betrug 98,8 %, die Americiumverluste betragen <0,1 % in der WAW-Lösung und 1,2 % in der WBRE-Lösung.

## 2. Abtrennung des Am/Cm von Komplexbildnern

G. Koch, H. Haug, F. Leonhard

Der soeben geschilderte Extraktionsprozeß liefert eine Americium/Curium-Produktlösung (WBAC), die hohe Konzentrationen an Komplexbildnern (Milchsäure, DTPA) und nur sehr kleine Konzentrationen an Am/Cm (Größenordnung einige hundert Milligramm pro Liter) enthält. Zu ihrer Weiterverarbeitung ist die Abtrennung der Komplexbildner und die Konzentrierung des Am/Cm erforderlich. Hierfür soll ein Ionenaustauschprozeß ausgearbeitet werden, der folgende Stufen umfaßt:

- Beladung des Kationenaustauschers mit Am/Cm
- Waschen der beladenen Säule mit verdünnter  $\text{HNO}_3$  bis alle Komplexbildner entfernt sind
- Elution des Am/Cm mit  $\text{HNO}_3$  in einem möglichst kleinen Elutionsvolumen

### 2.1 Statische Verteilungsmessungen

Die Verteilungskoeffizienten im System Dowex 50X8/0,05 M  $\text{Na}_5\text{DTPA}$  - 1 M Milchsäure wurden in Abhängigkeit vom pH gemessen (Abb. 3110.11). Die Verteilungskoeffizienten zeigen bei  $\text{pH} = 1$  ein Maximum und sind unter diesen Bedingungen genügend hoch, um eine gute Sorption der Actiniden zu gewährleisten.

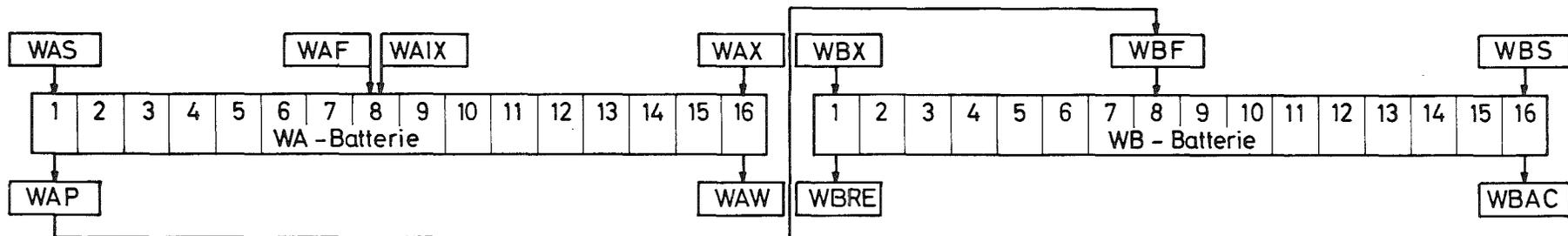
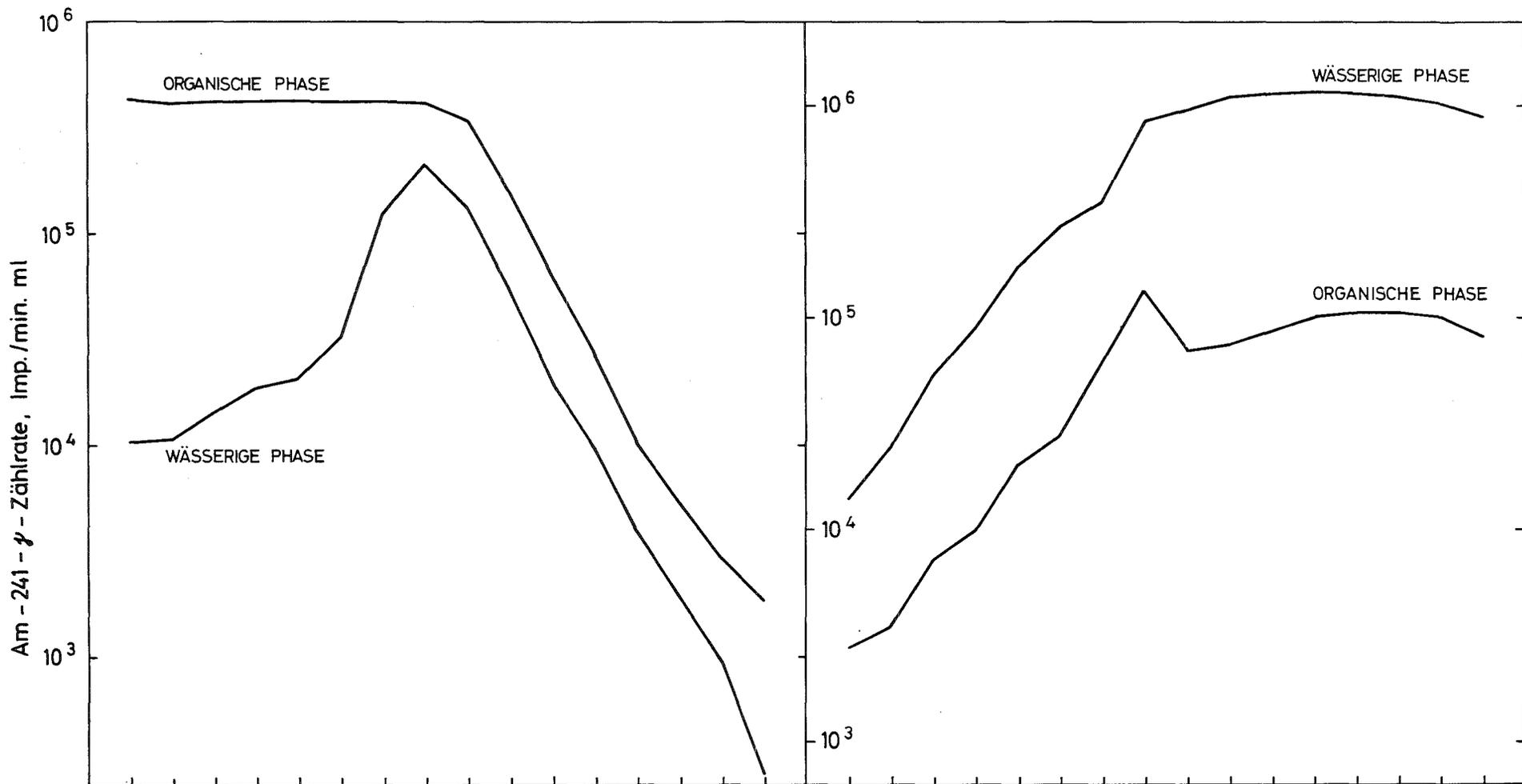


Abb. 3110.10: Konzentrationsprofil des Americiums bei einem Gegenstrom-Fliebschematest (vgl. Abb. 3110.1 und Tab. 3110.1)

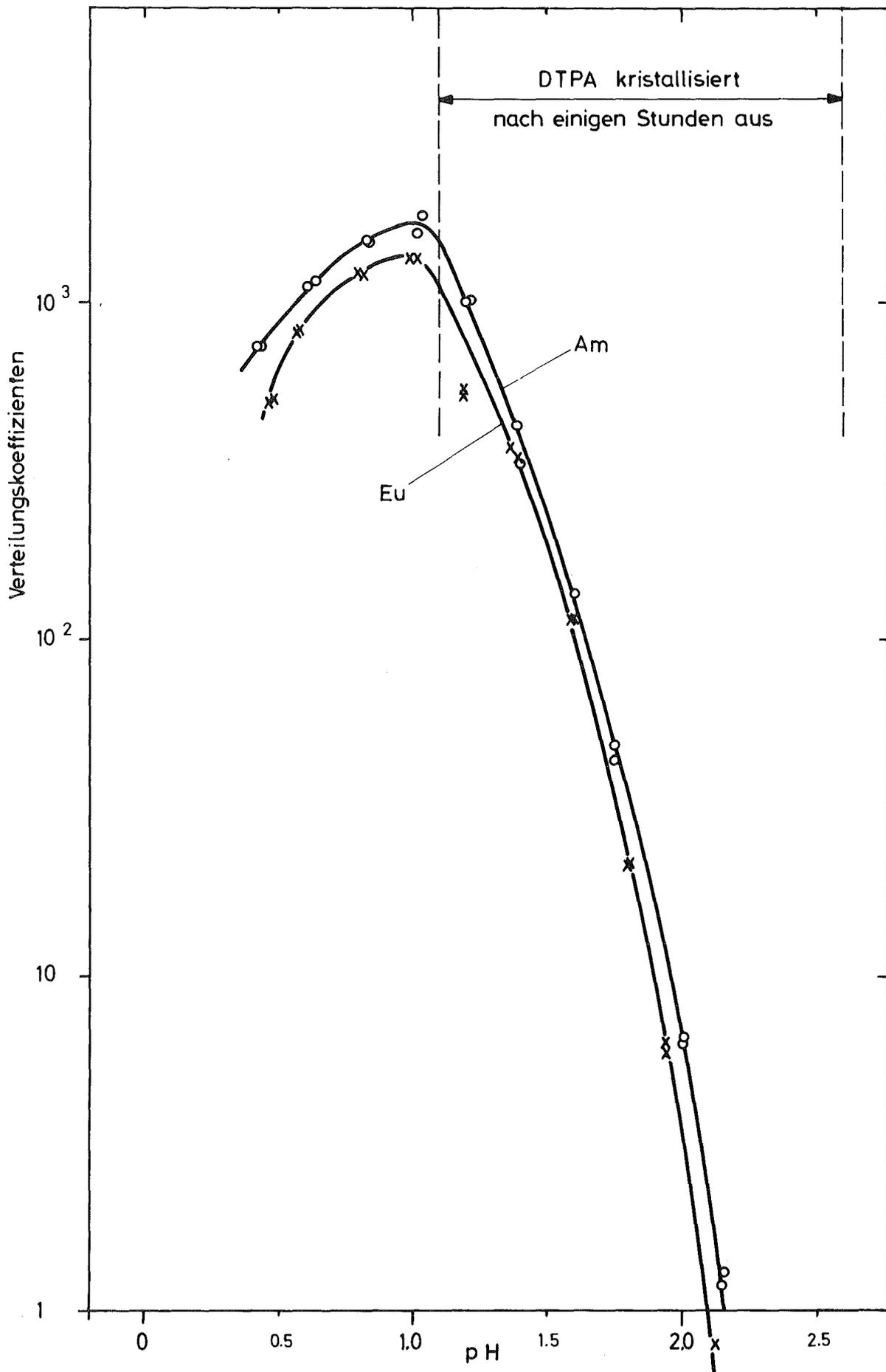


Abb. 3110.11: Verteilungskoeffizienten von Am(III) und Eu(III) im System DOWEX 50X8/0,05 M Na<sub>5</sub> DTPA, 1 M Milchsäure in Abhängigkeit vom pH-Wert

## 2.2 Säulenversuche

Durchbruchskurven und nutzbare Kapazitäten wurden mit Hilfe von Seltenen Erden (zur Simulation der Actiniden) in Abhängigkeit von der Korngröße des Harzes und der Strömungsgeschwindigkeit aufgenommen (Abb. 3110.12 und 3110.13). Wie zu erwarten steigt die Durchbruchskapazität mit abnehmender Korngröße und abnehmender Strömungsgeschwindigkeit, doch muß für die Aufarbeitung im technischen Maßstab hier ein geeigneter Kompromiß gefunden werden.

Bei der Elution der beladenen Säule mit 5 M  $\text{HNO}_3$  wurde eine Konzentrierung des Produktes gegenüber der ursprünglichen Lösung um den Faktor 20 bis 30 erzielt.

## 3120 VERARBEITUNG UND ENDLAGERUNG HOCHRADIOAKTIVER ABFÄLLE

Sowohl bei der Gewinnung der Actiniden aus dem HAW als auch bei der Aufarbeitung bestrahlter Am-Targets ist der Extraktion bzw. der Kationenaustauschertrennung eine Verringerung der Salpetersäurekonzentration vorgeschaltet. Eine vollständige rückstandslose Zerstörung von Salpetersäure kann mit Hilfe eines Verfahrens erzielt werden, das bei der ADB als Denitrierstufe für die Verfestigung von Spaltprodukten aus hochaktiven Abfallösungen von Wiederaufarbeitungsanlagen entwickelt wurde.

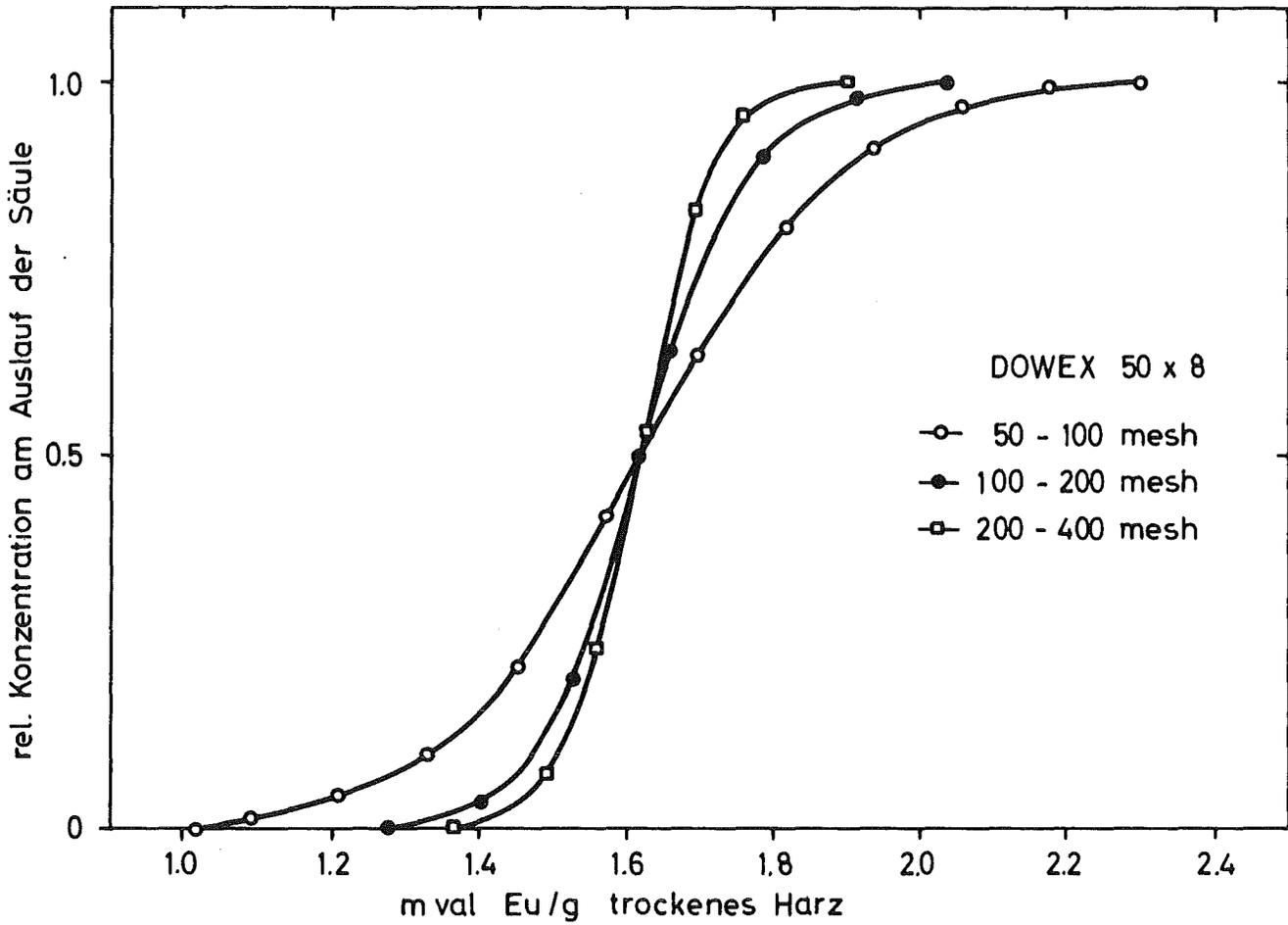


Abb. 3110.12: Durchbruchkurven von DOWEX 50X8 für Eu als Funktion der Korngröße des Harzes bei gleicher nutzbarer Kapazität und Strömungsgeschwindigkeit (1,61 - 1,63 ml/cm<sup>2</sup>·min). System 0,001 M Eu(III), 0,05 M Na<sub>5</sub>DTPA, 1,0 M Milchsäure, pH = 1

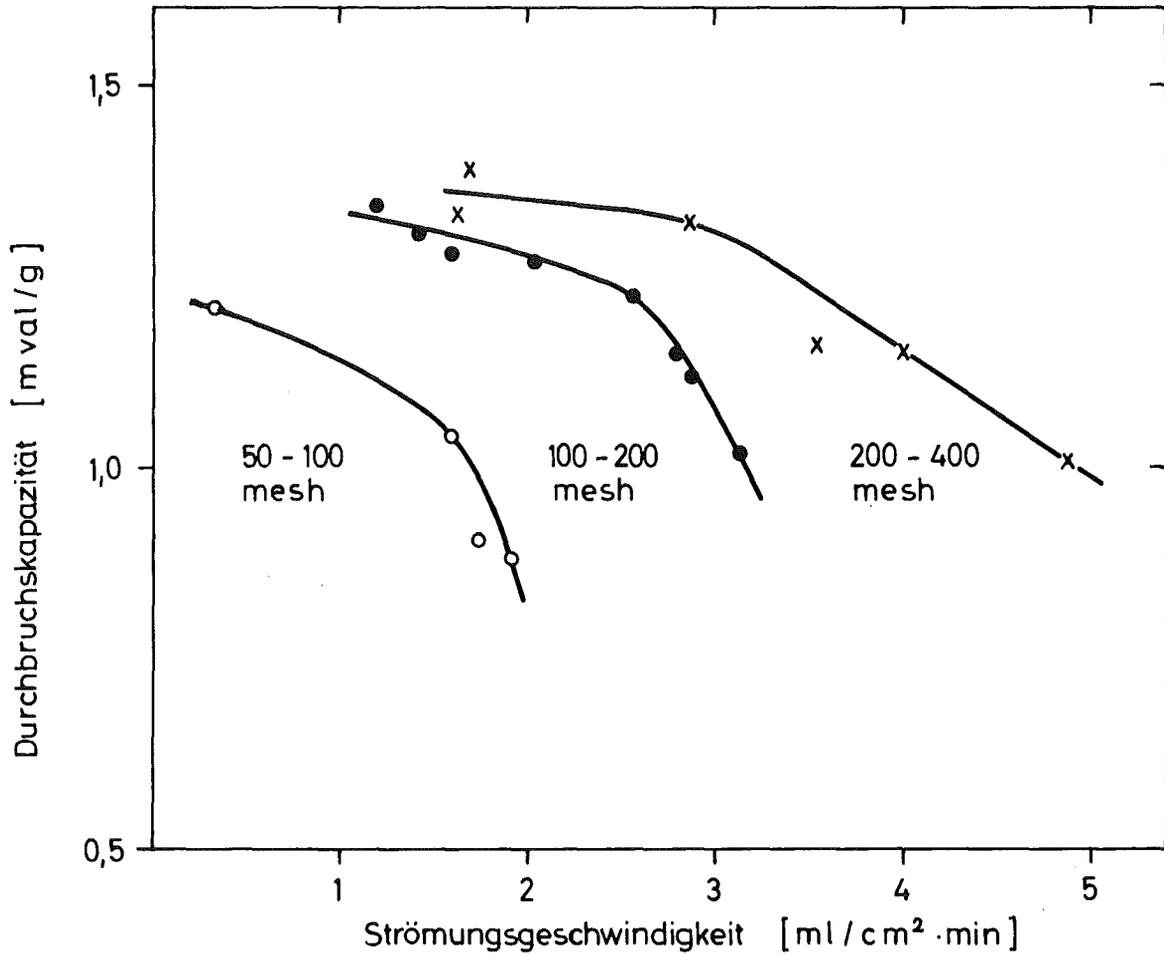


Abb. 3110.13: Durchbruchkapazität von DOWEX 50X8, Korngröße 50 - 100 mesh, 100 - 200 mesh und 200 - 400 mesh für Eu als Funktion der Strömungsgeschwindigkeit.  
System 0,001 M Eu(III), 0,05 M Na<sub>5</sub>DTPA, 1,0 M Milchsäure, pH = 1

## 1. Konditionierung der hochaktiven Spaltproduktlösung durch Denitrierung

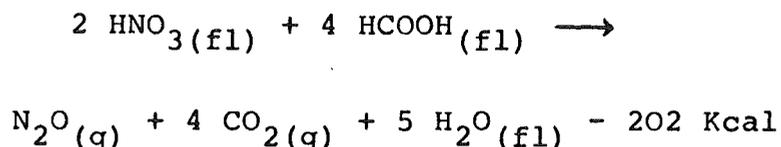
W. Hild, S. Drobnik

Für die Isolierung von Americium und Curium aus der hochaktiven Spaltproduktabfalllösung (1 WW) der WAK ist als Primärabtrennung eine Extraktion mit HDEHP und TBP vorgesehen. Zu diesem Zweck muß der Gehalt an freier Salpetersäure im 1 WW (4 M) zunächst so erniedrigt werden, daß ein pH-Wert von rund 2 in der Abfalllösung erreicht wird.

Da die Denitrierungsmethode auch für die Konditionierung des 1 WW zur Actinidenabtrennung gut geeignet erscheint, muß sie nur so modifiziert werden, daß eine gezielte Zerstörung von Salpetersäure bis auf einen vorgegebenen Endwert möglich wird. Um eine direkte Extraktion der Actiniden aus der denitrierten Lösung ohne Zusatz von weiteren Komplexbildnern zu ermöglichen, wird gleichzeitig angestrebt, auch störende Spaltprodukte (im wesentlichen Zirkonium) bei der Denitrierung aus dem 1 WW zu entfernen.

### 1.1 Vollständige Denitrierung

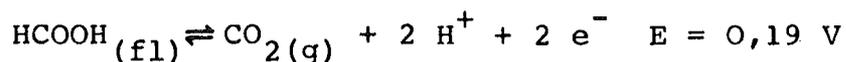
Bei dem Denitrierungsverfahren für die Verfestigung von Spaltproduktlösungen wird die Abfalllösung in siedende Ameisensäure eingeleitet, wobei die Salpetersäure gemäß folgender Reaktionsgleichung reduziert wird:



Die Reaktion ist exotherm und verläuft in Gegenwart von Schwermetall- und Edelmetallionen sehr rasch. Die Gaszusammensetzung ist unabhängig von der Säurekonzentration in der Ausgangslösung und kann aufgrund von gaschromatographischen Untersuchungen wie folgt charakterisiert werden:

CO <sub>2</sub>	78 Vol.%	(80 Vol.%)
H <sub>2</sub> O	16 Vol.%	(20 Vol.%)
NO	5 Vol.%	
N <sub>2</sub>	1 Vol.%	

(Die in Klammern angegebenen Zahlen entsprechen den theoretisch nach der vorerwähnten Reaktionsgleichung zu erwartenden Werten). Stickstoff und Stickstoffmonoxid entstehen als Produkte von Nebenreaktionen, insbesondere gegen Ende der Denitrierung. Neben der gesamten Salpetersäure werden nämlich außer Alkali- und Erdalkalinitraten, auch ein Teil der übrigen Nitrate zerstört, wobei gemäß dem Reduktionsgleichgewicht der Ameisensäure



auch einige Kationen zu niedrigeren Wertigkeitsstufen reduziert werden können. Weiterhin kommt es infolge des bei der Denitrierung ansteigenden pH-Wertes zur Bildung eines sehr feinkörnigen Niederschlages (max. Korngröße 0,05 mm), der im wesentlichen leicht hydrolysierbare Kationen enthält.

## 1.2 Partielle Denitrierung

Entsprechend der Reaktionsgleichung wird eine quantitative Reduktion der Salpetersäure bei einem Molverhältnis  $\text{HCOOH}/\text{HNO}_3$  von 2 erreicht. Zur Prüfung der Frage, inwieweit eine gezielte Zerstörung der Salpetersäure bis auf bestimmte Restgehalte durch eine Verringerung dieses Molverhältnisses erreicht werden kann, wurden einige Versuchsserien mit einer synthetischen inaktiven 1 WW-Modellösung (Tab. 3120.1) durchgeführt.

Tab. 3120.1: Zusammensetzung der inaktiven, synthetischen 1 WW-Lösung 4 N  $\text{MNO}_3$   
(Entsprechend einem 1 WW aus der Aufarbeitung von 16 000 MWd/t U Brennstoff, bei 500 l 1 WW/t U)

Metall	g/l
Rb	0,92
Cs	5,45
Sr	2,23
Ba	2,72
Y	1,15
La	12,00
Ce	3,77
Pr	1,35
Nd	5,20
Zr	8,92
Mo	6,69
U	3,68
Te	1,09
Mn	2,40
Ru	3,09
Rh	0,84

Metall	g/l
Pd	1,00
Na	23,00
Cr	0,02
Fe	0,10
Ni	0,01

Abbildung 3120.1 zeigt die Gasentwicklung bei der Denitrierung als Funktion der Zeit für folgende HCOOH/HNO<sub>3</sub>-Verhältnisse:

2 (äquivalente Menge HCOOH), 1,8 (10 % Unterschub), 1,7 (15 % Unterschub) und 1,6 (20 % Unterschub).

Dabei wurden 100 ml der Modellösung mit konstanter Fließgeschwindigkeit innerhalb einer Stunde in ein Reaktionsgefäß mit Rückflußkühler in die siedende, konzentrierte Ameisensäure zudosiert und die Reaktionsmischung anschließend noch mehrere Stunden am Sieden gehalten. Es zeigt sich, daß die Gesamtgasmenge mit steigendem HCOOH-Unterschub abnimmt. Mehr als 80 % der gebildeten Reaktionsgase werden mit konstanter Geschwindigkeit während der Dosierphase entwickelt, die restlichen Gase werden in einer Nachreaktionsphase freigesetzt, die umso kürzer ist, je höher der Unterschub an Ameisensäure gewählt wurde.

In den Abb. 3120.2 und 3120.3 ist die Änderung des pH-Wertes bzw. des Redoxpotentials in der Reaktionsmischung als Funktion der Zeit für die gleichen Reaktionsbedingungen aufgetragen. Beide Parameter sind deutlich abhängig von der Veränderung des HCOOH/HNO<sub>3</sub>-Verhältnisses, wobei erwartungsgemäß mit steigendem Unterschub an Ameisensäure der pH-Wert im Reaktionsgemisch nach Beendigung der Denitrierung sinkt.

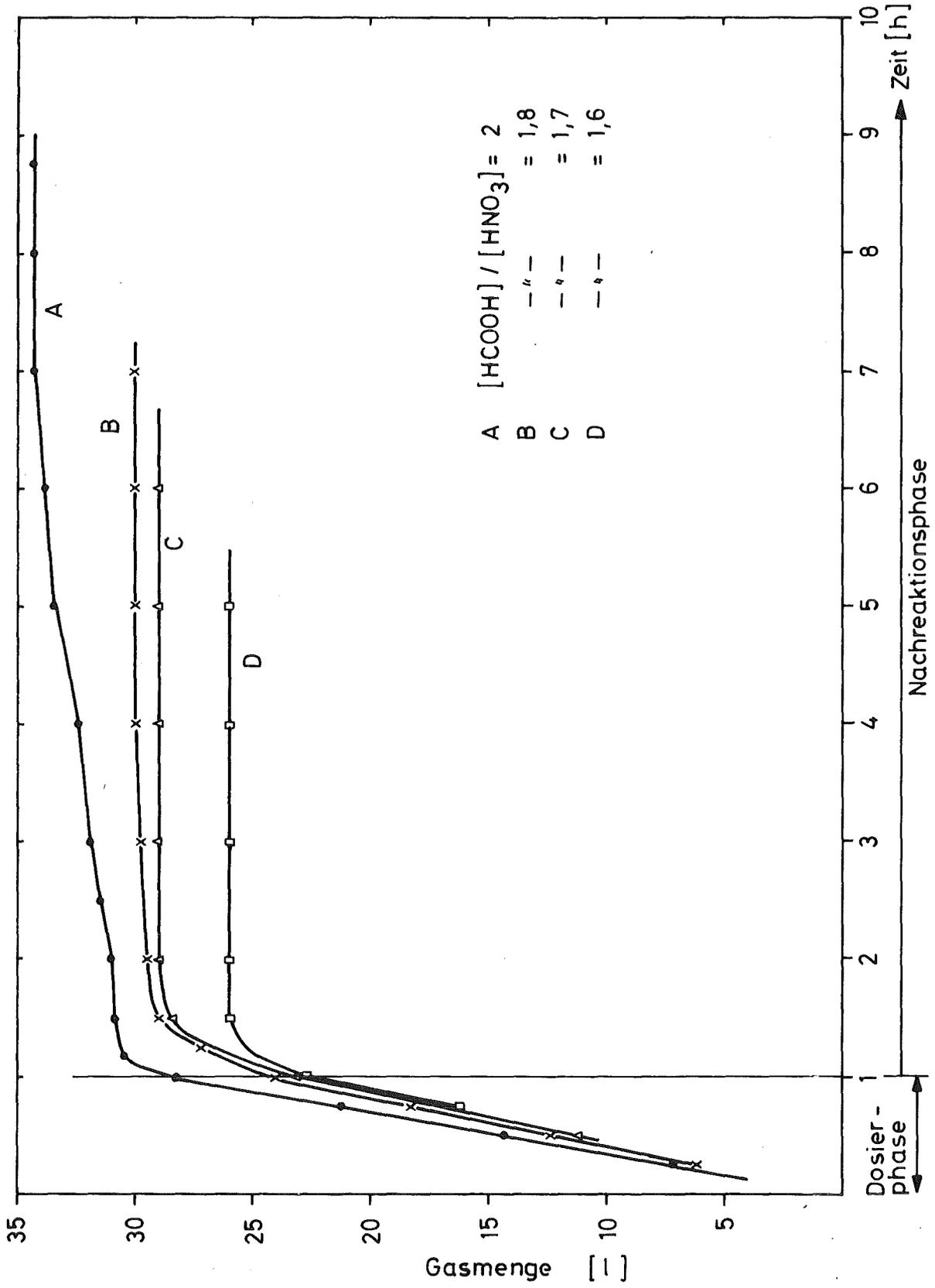


Abb. 3120.1: Gasentwicklung bei der Denitrierung (100 ml 1 WW)

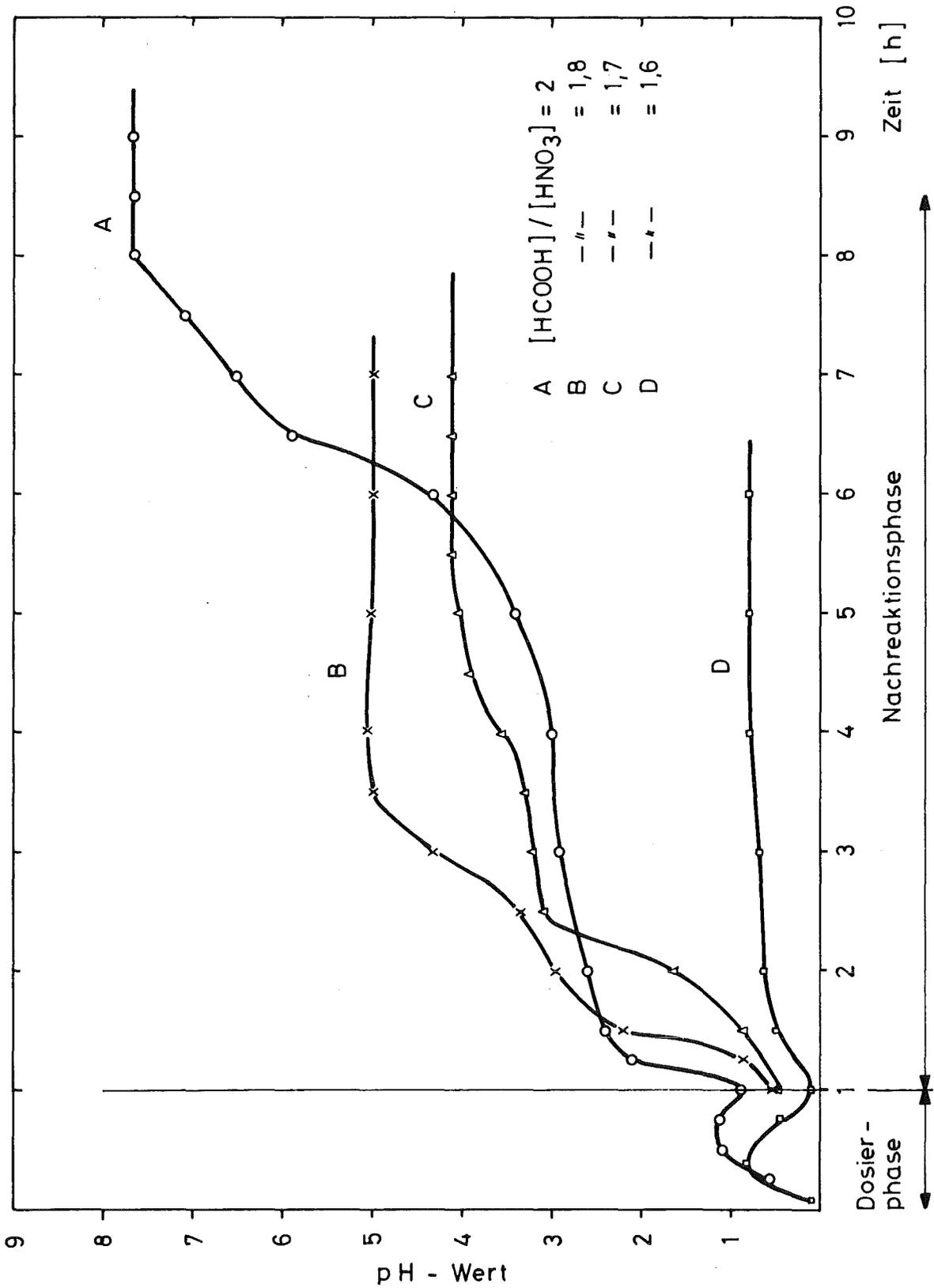


Abb. 3120.2: Änderung des pH-Wertes in der Reaktionsmischung (100 ml 1 WW)

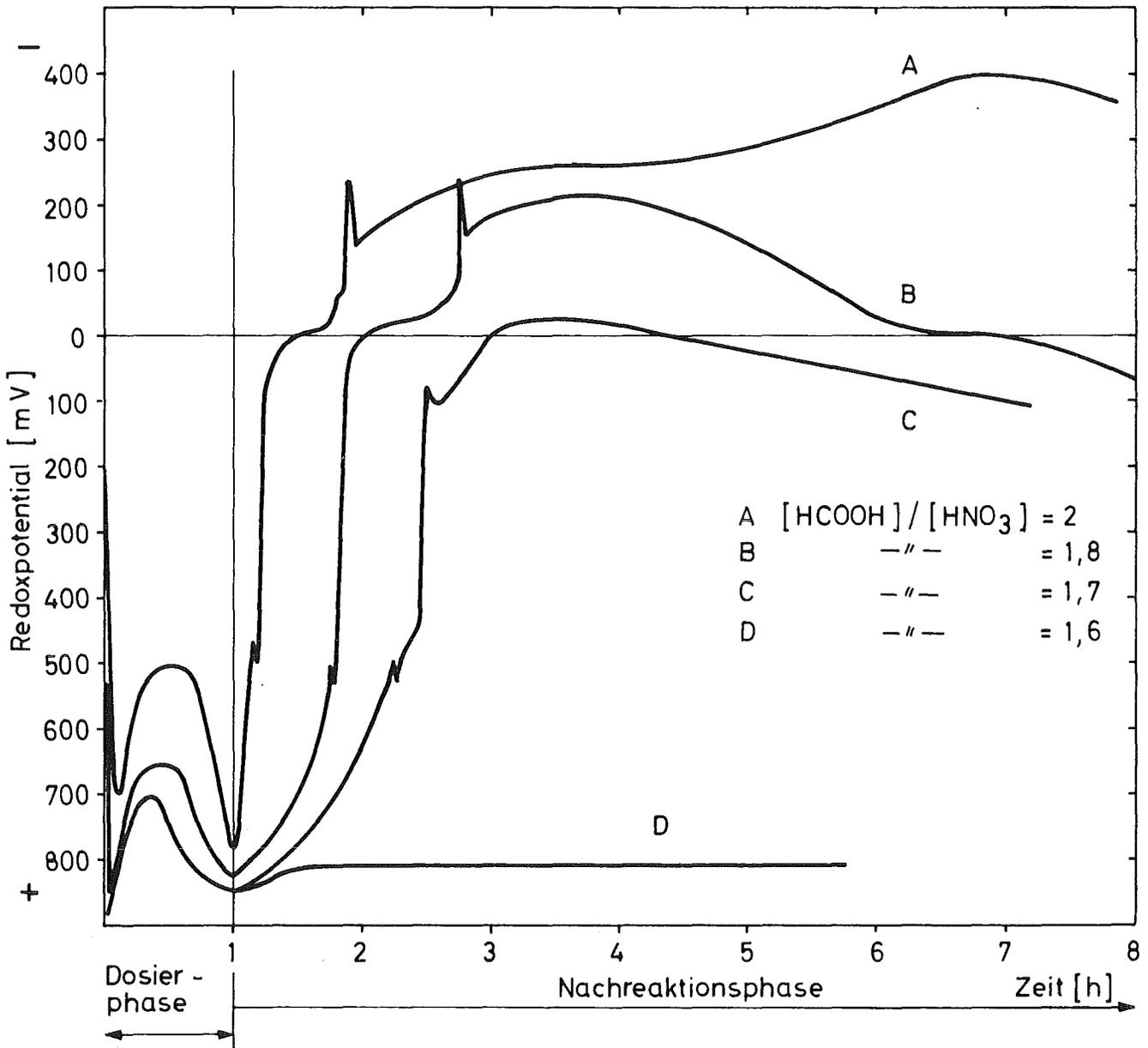


Abb. 3120.3: Änderung des Redoxpotentials in der Reaktionsmischung (100 ml 1 WW)

Aus dem in Abb. 3120.4 aufgetragenen Zusammenhang zwischen der durch die Denitrierung in einer Stunde Dosierphase und fünf Stunden Nachreaktionsphase sich einstellenden Wasserstoffionenkonzentration und dem  $\text{HCOOH}/\text{HNO}_3$ -Verhältnis erkennt man, daß sich die Wasserstoffionenkonzentration in einer 1 WW-Lösung durch eine Denitrierung bei vorgegebenem  $\text{HCOOH}/\text{H}^+$ -Verhältnis gezielt bis auf Werte  $< 10^{-8}$  Mol  $\text{H}^+/\text{l}$  erniedrigen läßt. Nach Abb. 3120.5 bleibt dabei die in der Reaktionsmischung gebildete Niederschlagsmenge bis zu einem pH-Wert von etwa 1 nahezu konstant und nimmt dann mit steigendem pH-Wert deutlich zu.

In ersten Vorversuchen mit radioaktiv markierter 1 WW-Modellösung konnte gezeigt werden, daß sich mit steigendem  $\text{HCOOH}/\text{HNO}_3$ -Verhältnis, d.h. mit steigendem Denitrierungsgrad und fallender Wasserstoffionenkonzentration, die Spaltprodukte in folgender Reihenfolge im Niederschlag anreichern:  $\text{Mo} \geq \text{Zr} > \text{Tc} > \text{Ru} > \text{Ce} > \text{Eu} > \text{Fe}$ . Eine genauere Bestimmung dieser Zusammenhänge wird in einer umfassenden Versuchsserie unter Verwendung von Radionukliden erfolgen.

Die Überprüfung des Verfahrens erfolgte bisher mit einer vom Institut für Heiße Chemie zur Verfügung gestellten 1 WW-Lösung, die für die nachfolgenden Extraktionsversuche auf einen pH-Wert von etwa 2 konditioniert werden sollte. Zu diesem Zweck wurde zunächst über die in Abb. 3120.4 dargestellte Beziehung das entsprechende  $\text{HCOOH}/\text{HNO}_3$ -Verhältnis ermittelt, bei dem die 1 WW-Lösung dann in zwei Parallelversuchen denitriert wurde. Der nach der Denitrierung in der Lösung eingestellte pH-Wert von 1,75 sowie die mehr als 99,9 %ige Ausfällung von Molybdän und Zirkonium bestätigen gut die in den Versuchsserien erarbeiteten Ergebnisse und Beziehungen.

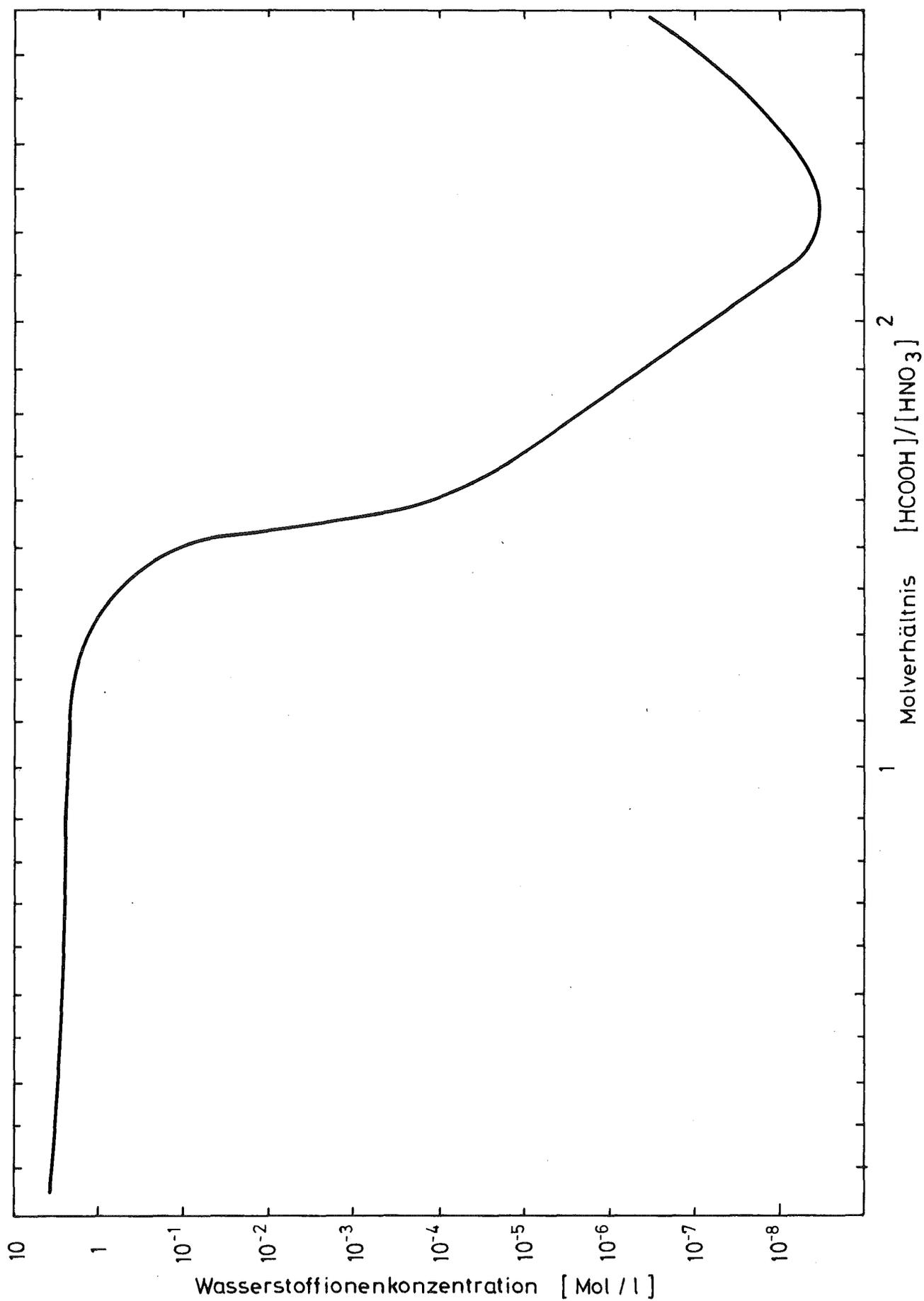


Abb. 3120.4: Wasserstoffionenkonzentration nach Beendigung der Denitrierung (Dauer der Dosierphase: 1 h, Dauer der Nachreaktionsphase: 5 h)

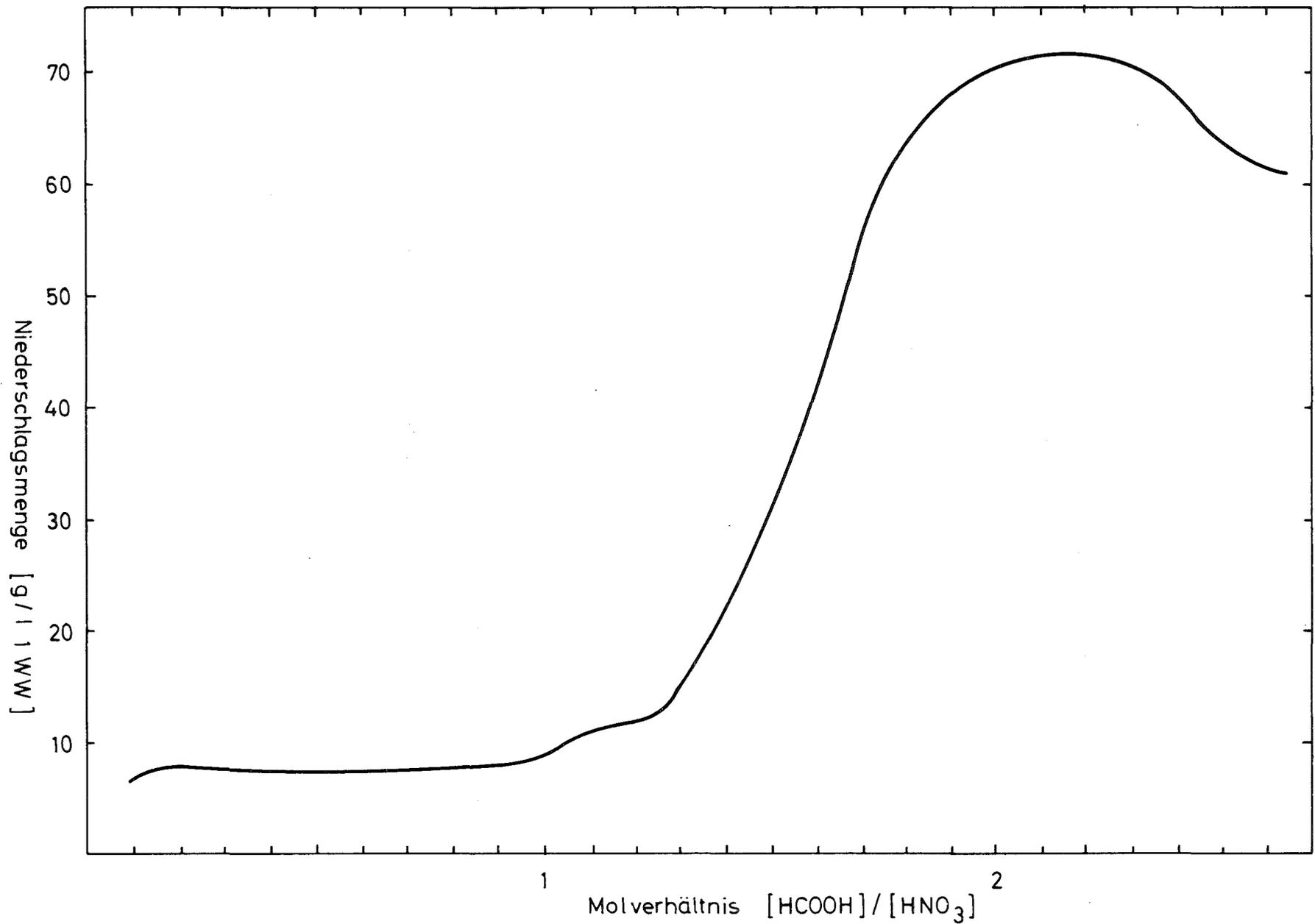


Abb. 3120.5: Niederschlagsbildung bei der Denitrierung  
(Dauer der Dosierphase: 1h, Dauer der Nachreaktionsphase: 5h)

### Literaturverzeichnis

- 1) G. Koch, in: A.S. Kertes und Y. Marcus (Hrsg.),  
Solvent Extraction Research, S. 349, Wiley-  
Interscience (1969)

### Veröffentlichungen

1. Z. Kolarik - Acidic Organophosphorus Extractants  
- XV. Extraction of Am(III) and some fission pro-  
ducts by di(2-ethylhexyl) phosphoric acid from  
complexing media; Vortrag, International Solvent  
Extraction Conference, Den Haag, 19 - 23 April  
1971

## 3200 TARGETIERUNG UND BESTRAHLUNG

### 3210 CERMETENTWICKLUNG

Die Herstellung technisch einsetzbarer Transurane kann mit Ausnahme des  $^{244}\text{Cm}$  nur über Bestrahlung in Reaktoren erfolgen. Die Durchführung solcher Bestrahlungen bedarf geeigneter Targetstäbe, deren Entwicklung in Angriff genommen wurde. Zum Einsatz bieten sich zunächst zwei Konfigurationen des Bestrahlungsgutes an:

- Pellets aus Actiniden/Al-Cermets, einer gepreßten und gesinterten Mischung von Al- und Actinidenoxid-Pulvern
- Zylindern aus im Gießverfahren hergestellter Actiniden-Al-Legierung (vgl. 3220)

#### 1. Auslegung der Targets

R. Gasteiger, U. Benedict <sup>1)</sup>, H.E. Schmidt <sup>1)</sup>

Die hohe spezifische  $\alpha$ -Aktivität des eingesetzten wie des im Reaktor gebildeten Materials mit dem damit verbundenen Risiko möglicher Kontaminationen sowie das Ziel zu Bestrahlungsstäben zu kommen, die in Herstellung und Handhabung üblichen Brennelementen ähnlich sind, bedürfen eines ausgedehnten Versuchsprogrammes, das auf wichtige Fragen, wie

- Schwellen durch Spaltprodukte
- Druckaufbau durch He aus  $\alpha$ -Zerfällen und

---

<sup>1)</sup> Europäisches Institut für Transurane, Karlsruhe

das damit verbundene Gasrückhaltevermögen der Matrix

- Zentraltemperatur in ihrer Abhängigkeit vom Spalt zwischen Tablette und Hüllrohr
- Konzentration der Actiniden für optimale Nutzung des Bestrahlungsraumes
- Dichte der Matrix, die den vorher genannten Punkten am besten gerecht wird

Antwort geben soll.

Für die Bestrahlungen im Rahmen der ersten Versuchsgruppen wurde, aufbauend auf zahlreichen Veröffentlichungen (1)(2) ein Konzept erstellt, das derzeit im Detail ausgearbeitet wird. So wurde für die Tabletten eine Dichte von 80 % der theoretischen Dichte gewählt, um genügend freies Volumen zur Aufnahme der freigesetzten Gase zu bieten, um so den Druck klein zu halten. Außerdem kann dieses Porenvolumen eventuell auftretendes Materialschwellen aufnehmen, so daß in der Hülle der Targetstäbe keine Spannungsspitzen infolge Festkörperdruckes zu erwarten sein werden. Durch die Verwendung einer Al-Hülle um jedes Pellet sollen einerseits saubere, kontaminationsfreie Oberflächen erzielt werden, andererseits bei eventuell auftretenden Hüllschäden die Möglichkeit aktives Material aus den Stäben auszuwaschen wesentlich verringert werden. Die Einrichtungen für die Tablettenherstellung werden zur Zeit beschafft. Der radiale Spalt zwischen Pellet und Stabhülle, wie ihn Abb. 3210.1 zeigt, ist so bemessen, daß im Betriebszustand die freie Beweglichkeit der Tabletten erhalten bleibt, dabei jedoch ein minimaler Wärmeübergangswiderstand gewährleistet ist. Das radiale Temperaturprofil

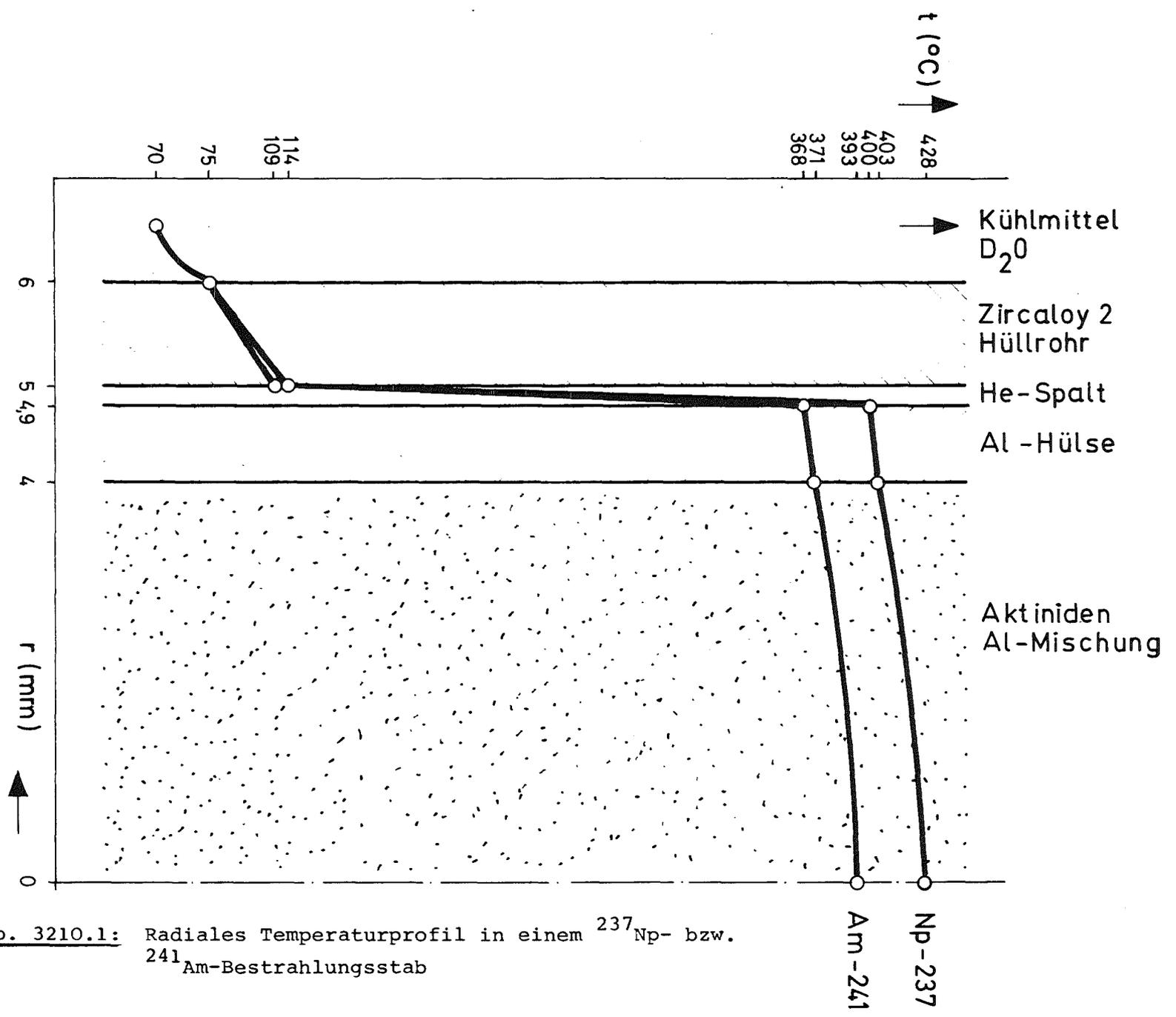


Abb. 3210.1: Radiales Temperaturprofil in einem  $^{237}\text{Np}$ - bzw.  $^{241}\text{Am}$ -Bestrahlungsstab

für Stäbe zur Bestrahlung von  $^{241}\text{Am}$  bzw.  $^{237}\text{Np}$  zeigt Abb. 3210.1.

Die für diese Berechnungen erforderliche Wärmeleitfähigkeit und Wärmedehnung mußte bestimmt werden, wobei als Actinidenzusatz  $\text{UO}_2$  verwendet wurde. Die Ergebnisse werden in den Abb. 3210.2 und 3210.3 veranschaulicht.

Für die notwendigen Berechnungen wurde im Berichtszeitraum ein Rechenprogramm erstellt, das es erlaubt die notwendigen Daten, wie Nuklid Aufbau, Wärmefreisetzung usw. zu bestimmen.

## 2. Bestrahlungseinsätze

R. Gasteiger, E. Bojarsky, L. Schmidt

Aus den genannten Bedingungen sowie den Forderungen

- günstige Nutzung des Bestrahlungsraumes
- fertigungstechnisch einfacher Aufbau
- ausreichende Sicherheit gegen Hüllschäden

ergibt sich das in Abb. 3210.4 gezeigte Stabkonzept. Die Hülle, zunächst aus Edelstahl später aus Zirkaloy oder Aluminium, ist so dimensioniert, daß Hüllschäden infolge zu großer Beanspruchung in hohem Maße unwahrscheinlich sind.

Der zunächst zum Einsatz gelangende Bestrahlungseinsatz ist in Abb. 3210.5 gezeigt. Er enthält keine Instrumentierung, ist jedoch mit einer Wasserentnahmeleitung zur Hüllschädenüberwachung ausgerüstet.

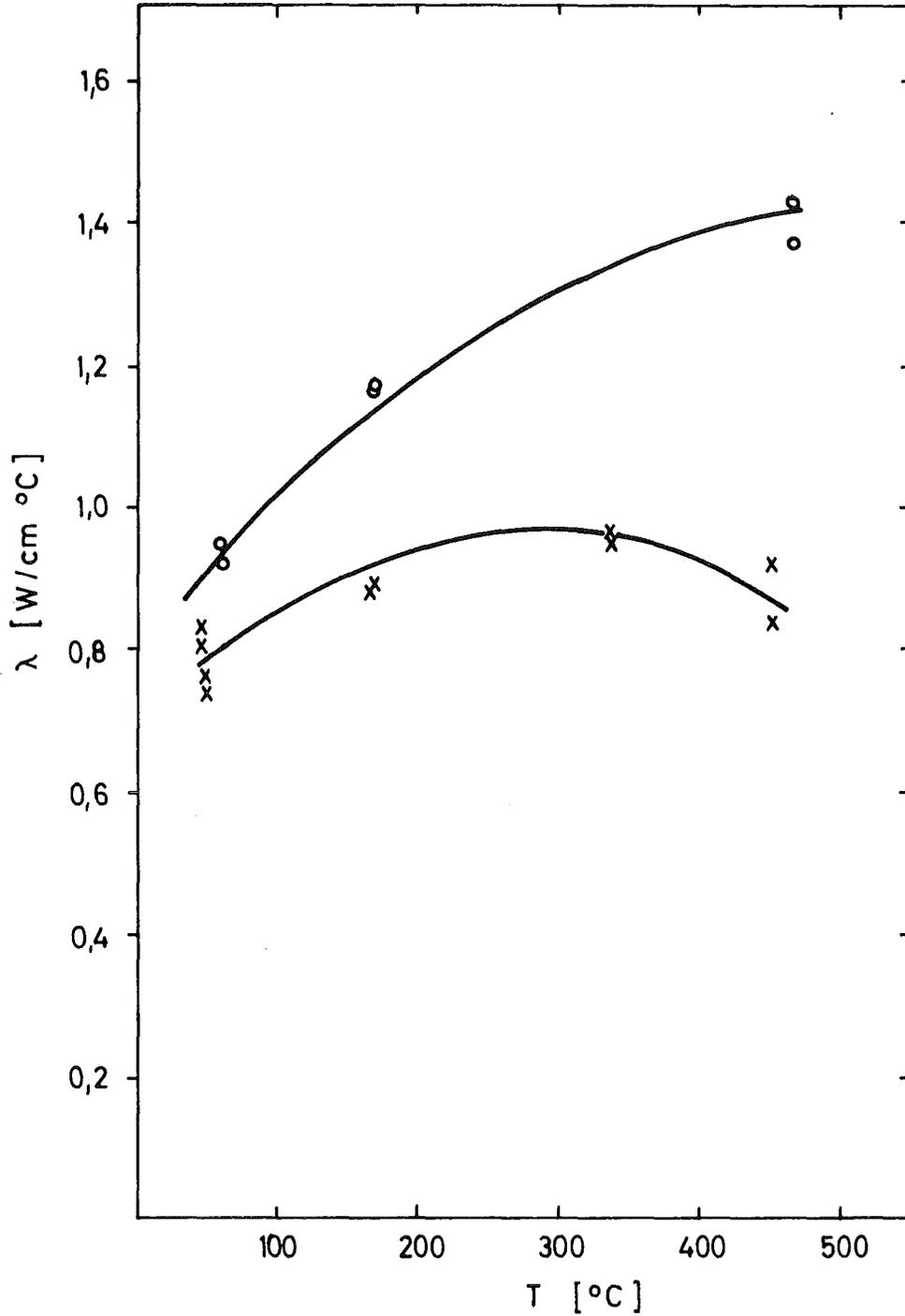


Abb. 3210.2: Wärmeleitfähigkeit von gepreßten  $\text{UO}_2$ -  
Al-Pulvermischungen (17 w/o  $\text{UO}_2$ , 72,3 %  
th.D.) nach Messungen im Europäischen  
Institut für Transurane, Karlsruhe  
o reproduzierbarer Verlauf bei Kurzzeitmessungen  
x nach 16 h Glühzeit bei  $465^\circ\text{C}$

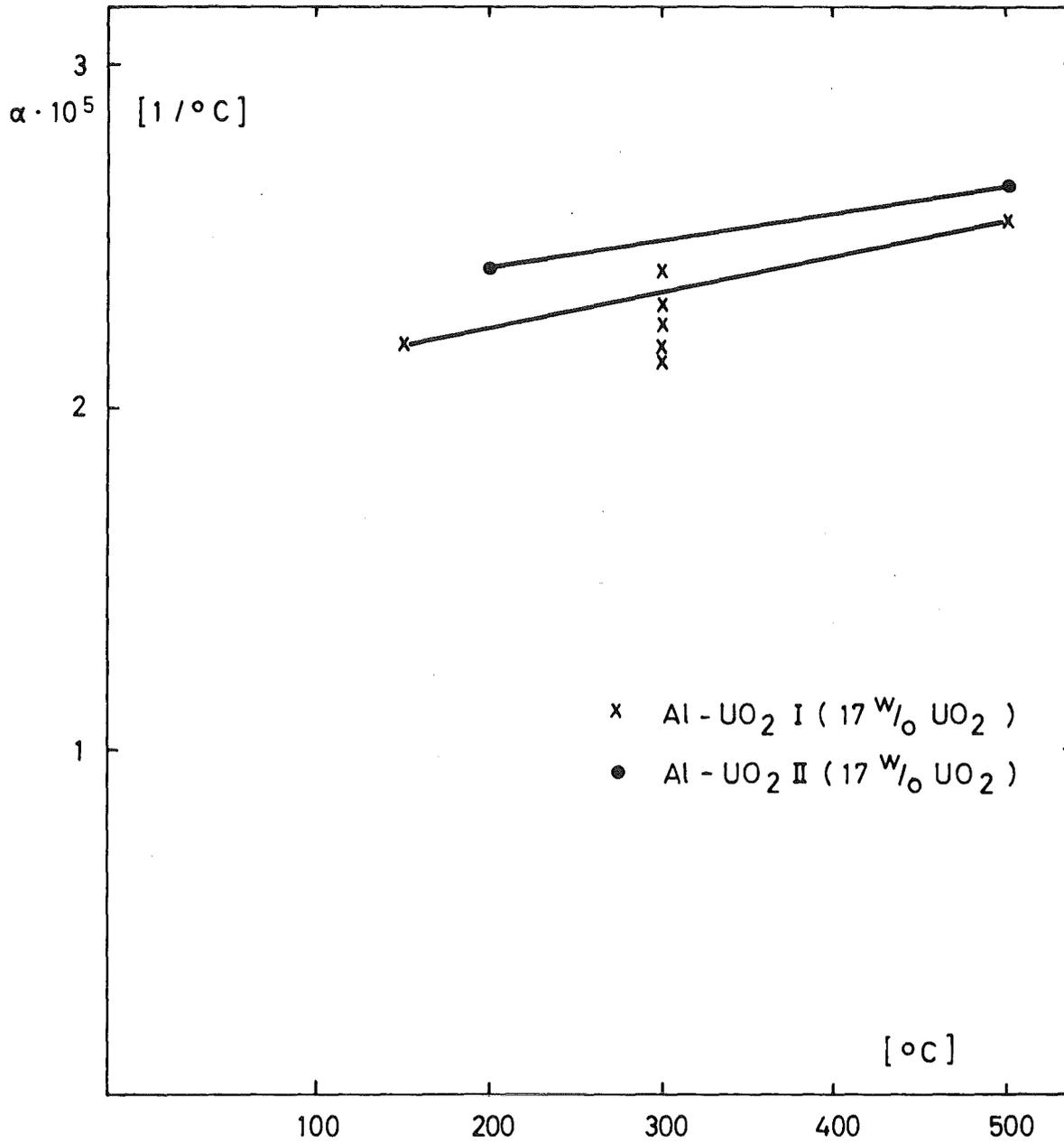
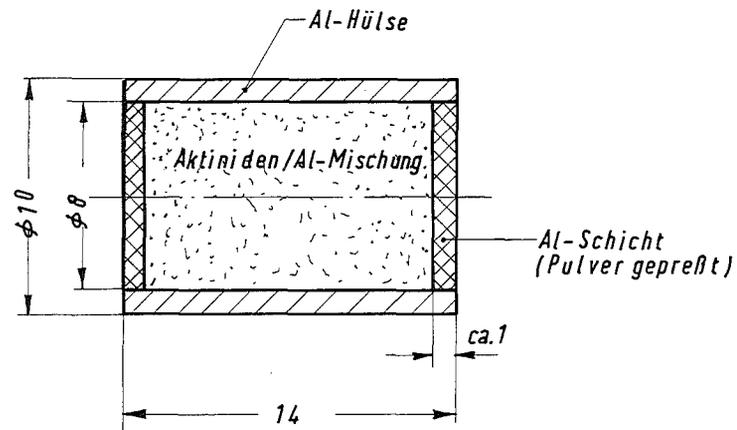
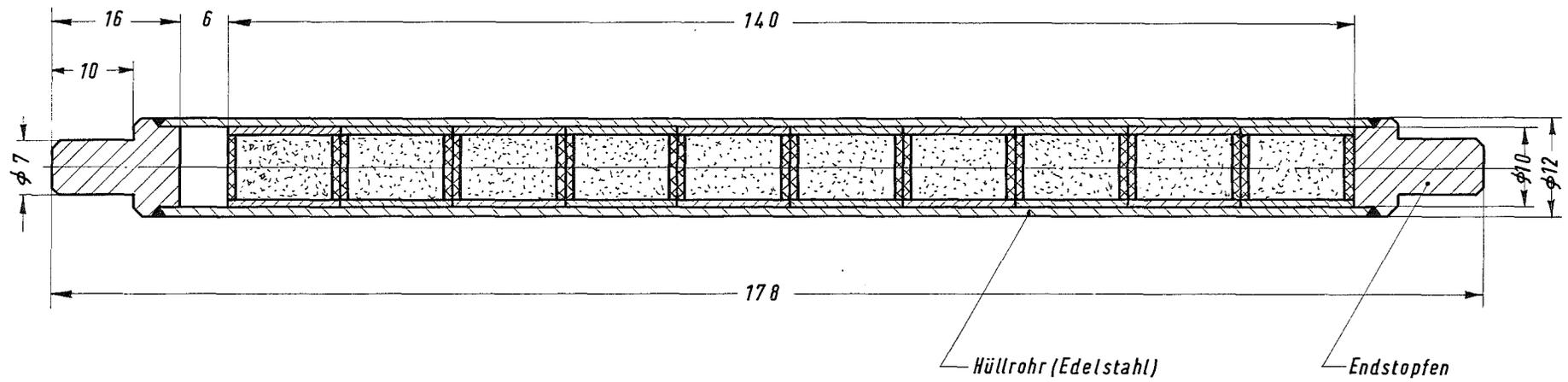


Abb. 3210.3: Ausdehnungskoeffizient von UO<sub>2</sub>-Al-Cermets



Brennstoffpellet  
M.: 5:1

Abb. 3210.4: Brutstab auf Cermet-  
basis zum Einsatz im BR2



Die generelle Zustimmung zur Durchführung derartiger Bestrahlungsversuche nach beschriebener Konzeption im BR2 (Mol, Belgien) liegt vor; der Sicherheitsbericht wird derzeit zusammengestellt. Für Bestrahlungen im FR2 (Karlsruhe) wird zur Zeit ein Sicherheitsvorbericht erarbeitet.

### 3220 LEGIERUNGSENTWICKLUNG

Ziel der Arbeiten ist ein Konzept für die Bestrahlung von Actiniden auf der Basis von Actiniden-Metall-Legierungen, ein Weg, der zunächst parallel zu der Entwicklung von Cermets beschritten wurde (vgl. 3210). Die Erfahrungen mit den bisher bestrahlten Pu/Al-Legierungen und ein Vorversuch zeigten, daß ein gutes Bestrahlungsverhalten erwartet werden kann.

#### 1. Auslegung der Targets

S.H. Eberle, W. Robel, W. Jung, I. Bayat

Die unter Cermetentwicklung genannten Gesichtspunkte der Eigenschaften von Targets gelten in vollem Umfang auch für Bestrahlungsgut aus Actiniden/Al-Legierungen.

Zunächst war das Augenmerk auf die Darstellung von Legierungen mit 5 und 10 %  $^{241}\text{Am}$  gerichtet. Schmelzversuche im offenen Tiegel zeigten, daß durch Reaktion von Al,  $\text{AmO}_2$  und  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  bei ca.  $1200^\circ\text{C}$  Legierungen von 2 bis zu etwa 50 % Am-Gehalt herstellbar sind (3). Mit dem Prototyp eines Gießofens, montiert in einer Handschuhbox (Abb.

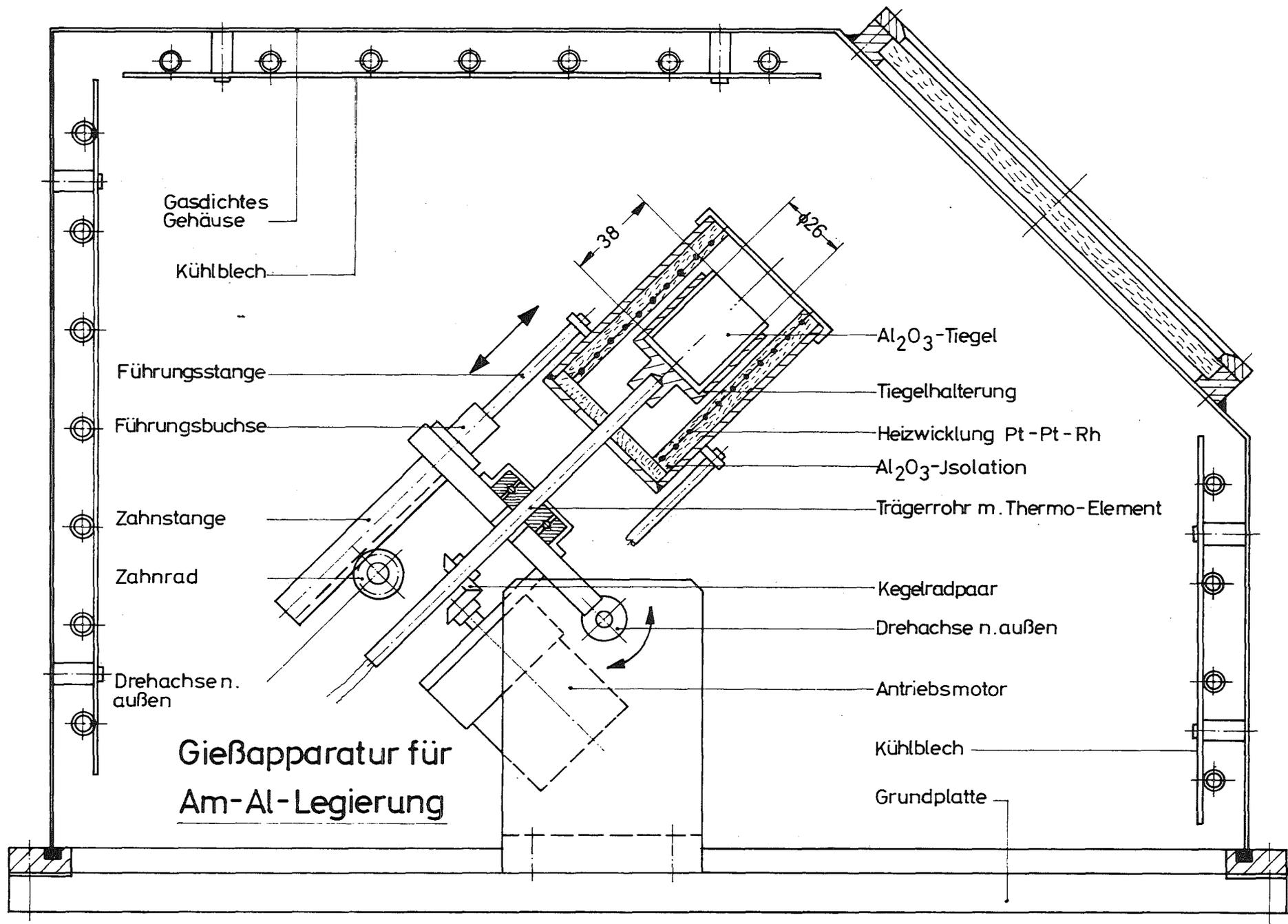


Abb. 3220.1: Gießapparatur für Am-Al-Legierung

3220.1), wurden in einem Siliziumnitrid-Tiegel Am/Al-Proben abgegossen. Da dabei das Targetmaterial zuviel Si (ca. 4 %) aufnahm, werden künftig die Abgüsse mit speziell vorbehandelten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegeln, nach Erfahrungen des IMF, vorgenommen werden. Das Material für die erste FR2-Bestrahlung wurde mit dem erwähnten Ofen hergestellt:

- a) Ansatz                    1,80 g  $\text{AmO}_2$   
                                  2,03 g  $\text{Na}_3\text{Al F}_6$   
                                  25.60 g Al
- b) Temperatur            1200°C
- c) Ausbeute                20,9 Legierung mit 5,9 w/o Am =  
                                  78 % bezogen auf das eingesetzte Am

Diese Rohlegierung wurde umgegossen und mechanisch bearbeitet. Die Röntgenprüfung ergab, daß sie frei von Einschlüssen und Poren ist. Die Analyse bestätigte die Homogenität der Am-Verteilung.

Für die Am-Bestimmung wurde eine spektral-photometrische Methode ausgearbeitet, die mit in 6 M  $\text{HNO}_3$  gelöster Legierung bei 5034 Å durchgeführt wird. Der molare Extinktionsmodul erwies sich als abhängig von der Konzentration an  $\text{HNO}_3$  und  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ .

## 2. Bestrahlungseinsätze

S.H. Eberle, H.J. Bleyl, E. Bojarsky, L. Schmidt

### 2.1 Kleinprobenbestrahlungen

Für orientierende Arbeiten mit Bestrahlungsproben kleiner Wärmeentwicklung wurden Kapseln entwickelt, die in Reflektor- und Brennelementposi-

tionen des BR2 (Mol, Belgien) und in modifizierter Form in Isotopenkanälen des FR2 (Karlsruhe) eingesetzt werden können (vgl. Abb. 3220.2).

Für die Bestrahlungsexperimente Mol 6 B und Mol 6 C (Bestimmung der effektiven Bildungsra-  
ten von höheren Actiniden) wurden die Kapseln her-  
gestellt und nach entsprechenden Prüfungen im BR2  
eingesetzt.

Im FR2 wurde eine erste Bestrahlung einer 5 w/o  
Am/Al-Legierung bis auf ca. 3,5 % Umsatz durch-  
geführt. Die bisherigen Dimensionskontrollen er-  
gaben keine signifikante Dimensionsänderung. Die  
Fortsetzung dieser Bestrahlungen mit 5 w/o und  
10 w/o Am/Al-Legierung als Vorbereitung für die  
Brutstabentwicklung (vgl. 2.2) ist in die Wege  
geleitet.

## 2.2 Brutstabentwicklung

Das für die Pu-Bestrahlungen (vgl. 3230) entwickel-  
te Stabkonzept wird unter Angleichung an die Di-  
mensionen, wie sie sich aus der Cermettechnik (vgl.  
3210) ergeben, auf die Bestrahlung der Am/Al-Le-  
gierungen übertragen, was bedeutet, daß die äußere  
Form der Legierungsstäbe und die Bestrahlungsein-  
sätze mit denen der Cermetstäbe übereinstimmen.

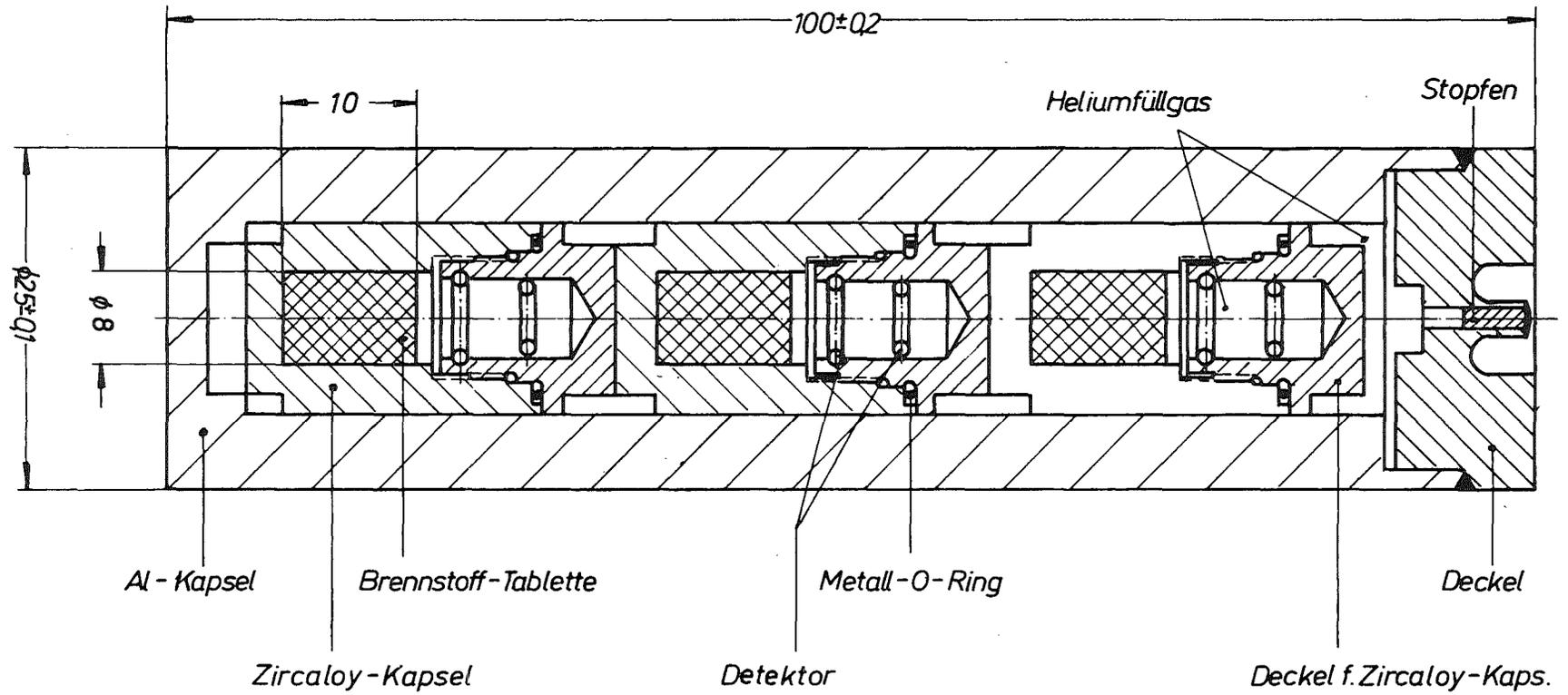


Abb. 3220.2: Kleinprobenbestrahlungskapsel zum Einsatz im BR2

Tab. 3220.1: IRCH-Wirkungsquerschnittsatz

Nuklid	$\sigma_{c,o}$ (barn)	$I_c$ (barn)	$\sigma_{f,o}$ (barn)	$I_f$ (barn)	Bemerkungen
Np-237	184	805	-	-	neuer Wert
Np-238	1600	600	2070	880	
Pu-238	588	164	16,3	24	
Pu-239	265,7	195	742,7	324	
Pu-240	281	8453	-	-	
Pu-241	383	166	1006	541	
Pu-242	20	1180	-	-	
Pu-243	80	-	210	-	
Am-241	700	850			→ Am-242g
Am-241	80	250	2,9	8,5	→ Am-242m
Am-242g	-	-	2900	-	
Am-242m	1720	1100	5900	5500	
Am-243	77	2000	-	-	neuer Wert
Am-244	-	-	140	-	
Cm-242	16	150	5	0	
Cm-243	250	200	700	1860	
Cm-244	8	650	1	19	neuer Wert
Cm-245	340	100	1920	1140	
Cm-246	1,2	121	0,2	11	neuer Wert
Cm-247	78	200	120	1060	
Cm-248	5,2	250	-	-	
Cm-249	50	-	50	-	
Bk-249	1400	1240	-	-	
Bk-250	350	-	960	-	
Cf-249	1900	2750	1690	2940	
Cf-250	1500	5300	-	-	
Cf-251	1850	390	4750	5900	
Cf-252	20	42			neuer Wert (4)
Cf-253	17,6	-	2600	-	

### 3. Wirkungsquerschnitte

S.H. Eberle, H.J. Bleyl, E. Gantner, J. Reinhardt, C. Krückeberg

Die Arbeiten richteten sich auf die Zusammenstellung eines Zweigruppen-Wirkungsquerschnittsatzes (thermische und Resonanzquerschnitte) für die Bestrahlungsplanung und die Bestimmung von effektiven Ausbeuten für Bestrahlungen in den Reaktoren BR2 und FR2 (Spektrumseinfluß).

Als Ausgangsbasis wurde anhand einer kritischen Literaturrecherche ein Satz von Wirkungsquerschnitten zusammengestellt, der laufend entsprechend den Ergebnissen der Ausbeutemessungen der Testbestrahlungen und der eigenen Querschnittmessungen verbessert wird. Die gegenwärtig gültige Fassung des Wirkungsquerschnittsatzes zeigt Tabelle 3220.1.

Die Auswertung der Mol 6A/1-Bestrahlung auf der Basis des gegenwärtigen Querschnittsatzes ergab, daß der Mittelwert des Spektrumsfaktors (epithermischer Flußanteil) in den Reflektorpositionen E 330, D 120 und HO des BR2 gleich 0,057 war. Der Mittelwert für insgesamt sieben Bestrahlungen auf verschiedenen FR2-Isotopenkanalpositionen wurde mit  $R = 0,026 \pm 0,005$  gemessen.

Aus Bestrahlungen im FR2 wurden die in Tab. 3220.2 aufgeführten Querschnitte ermittelt:

Tab. 3220.2: Querschnitte für  $^{237}\text{Np}$ ,  $^{243}\text{Am}$  und  $^{252}\text{Cf}$

	$\sigma_{c,o}$ (barn)	$I_c$	$\sigma_{c,eff,FR2}$ (barn)
$^{237}\text{Np}$	$184 \pm 6$	$805 \pm 10$	207
$^{243}\text{Am}$	$77 \pm 2$	$1930 \pm 50$	132
$^{252}\text{Cf}$ (4)	$20 \pm 2$	$40 \pm 4$	21,2

## 3230 BESTRAHLUNGEN VON PU/AL-LEGIERUNGEN

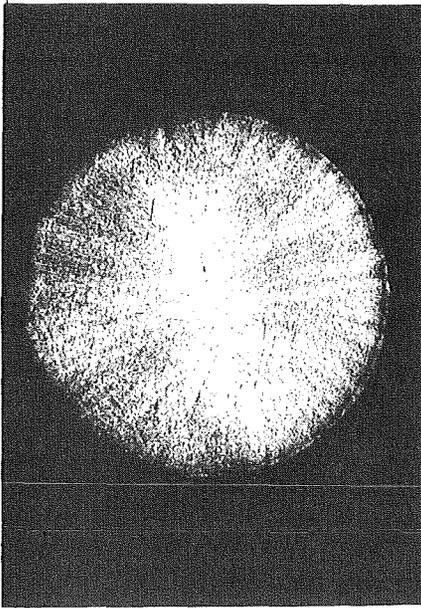
Die im Teilprojekt Transurane des PSB vom IRCh begonnene Entwicklung von Bestrahlungsstäben für die Reaktorsynthese von Transplutonen auf der Basis von Pu/Al-Legierung wurde planmäßig weitergeführt; die Testbestrahlungen verliefen ohne Störung und erwiesen so die Eignung des Kapselkonzeptes. Die Entwicklung der Legierungsherstellung und Kapselung wurde mit der Herstellung der Bestrahlungsstäbe durch die Firma ALKEM vorläufig beendet. Das erste Bestrahlungsexperiment ist abgeschlossen und ausgewertet. Über die weiteren Entwicklungsarbeiten kann nicht vor Abschluß der noch laufenden Bestrahlungsexperimente (1973) entschieden werden.

### 1. Bestrahlungen im BR2

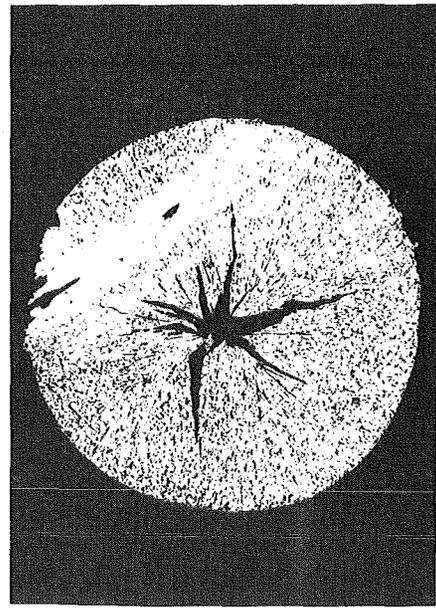
S.H. Eberle, H.J. Bleyl, J. Reinhardt, E. Bojarsky, L. Schmidt

Das Experiment Mol 6 Al stellte das erste Experiment des Konzeptes "Pu/Al-Legierung in Zirkaloyhülle" dar. Die Bestrahlung verlief ohne Schaden. An Hüllrohren und Pu/Al-Zylindern waren keine signifikanten Dimensionsänderungen festzustellen, d.h. die Neutronendosis von  $1,07 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-2}$  riefen kein nennenswertes swelling hervor.

Metallographische Untersuchungen ergaben, daß die Legierungsmatrix ihre Struktur nicht erkennbar veränderte (vgl. Abb. 3230.1 a). Erst bei höherer Temperatur wurde die Struktur durch das in der Matrix vorhandene Spaltgas gestört (vgl. Abb. 3230.1 b). Der Temperaturverlauf und das Ausmaß der Störung



a



b

Abb. 3230.1: Querschnitt bestrahlter Pu/Al-Legierung  
Mol 6 A/1

a) unbehandelt

b) nach Erhitzen auf 610°C

wurden untersucht (5), wobei sich ergab, daß eine Aufweitung sprunghaft bei einer bestimmten Temperatur eintritt:

Temperatur der Dimensionsänderung	610°C
Ausdehnung der Matrix	47 v/o

Das Ergebnis der naßchemischen Analysen ist in Tabelle 3230-1 zusammengestellt. Die gemessene Cm-244-Menge ist etwa doppelt so groß wie bei Planung der Bestrahlung mit den für den BR2 als typisch geltenden Wirkungsquerschnitten vorausberechnet wurde (Tab. 3230.1, Rechnung 1). Die wesentlichen Resultate der Auswertung sind:

- Die benutzten Wirkungsquerschnitte gelten für das vorhandene Neutronenspektrum nicht
- Zur Berücksichtigung des Spektrumseinflusses ist ein Zweigruppen-Wirkungsquerschnittsatz und die Kenntnis des Spektrumsfaktors (Anteil des epithermischen Flusses "R") erforderlich
- Die Selbstabschirmung hat bei 1,5 % Pu in Al einen merklichen Einfluß

Mit dem aufgrund dieser Erkenntnisse zusammengestellten IRCh-Wirkungsquerschnittsatz ergibt sich eine optimale Übereinstimmung zwischen Meß- und Rechenwerten bei Annahme eines mittleren Spektrumsfaktors für die BR2-Kanäle E330, D120 und H0 von 0,057 (Tab. 3230.1, Rechnung 2) (6).

Tab. 3230.1: Ausbeute Mol 6 Al

	mg	ppm bezogen auf Pu-Gesamtmenge vor der Bestr.			
		gemessen	Rechnung <sup>1)</sup>	Rechnung <sup>2)</sup>	Rechnung <sup>3)</sup>
Pu-242	43,6 <sup>4)</sup>	48 700	59 040	48 510	45 400
Am-243	17,4	18 900	15 000	18 760	19 710
Cm-244	17,5	19 300	10 390	20 040	21 780
Cm-246	0,37	410	142	405	453
mittlere Abweichung in %			25	1,2	5,3

- 1) Querschnitte nach J. Milstedt et al. Nucl. Appl. 1, 136 (1965)
- 2) Querschnitte "IRCh-Satz", R = 0,057, Selbstabsch. berücksichtigt
- 3) wie 2) Selbstabschirmung nicht berücksichtigt
- 4) 44,7 mg Pu mit 98 % Pu-242

Das sich derzeit in Betrieb befindliche Experiment Mol 6 A2 (Abb. 3230.2) ist ein Test des Verhaltens einer Pu/Al-Legierung aus Kernbrennstoffplutonium bei hoher Neutronendosis ( $2 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-2}$ ). Daneben wird Material für die Entwicklung der entsprechenden Aufarbeitungsprozesse (vgl. 3330 und 3340) gewonnen sowie die effektiven Ausbeuten schwerer Transplutone ermittelt. Man erhält Meßpunkte bei mehreren Dosiswerten, da die beiden Einsätze verschieden lang bestrahlt werden und der Fluß über die Längsachse des Bestrahlungskanals um den Faktor 2 variiert.

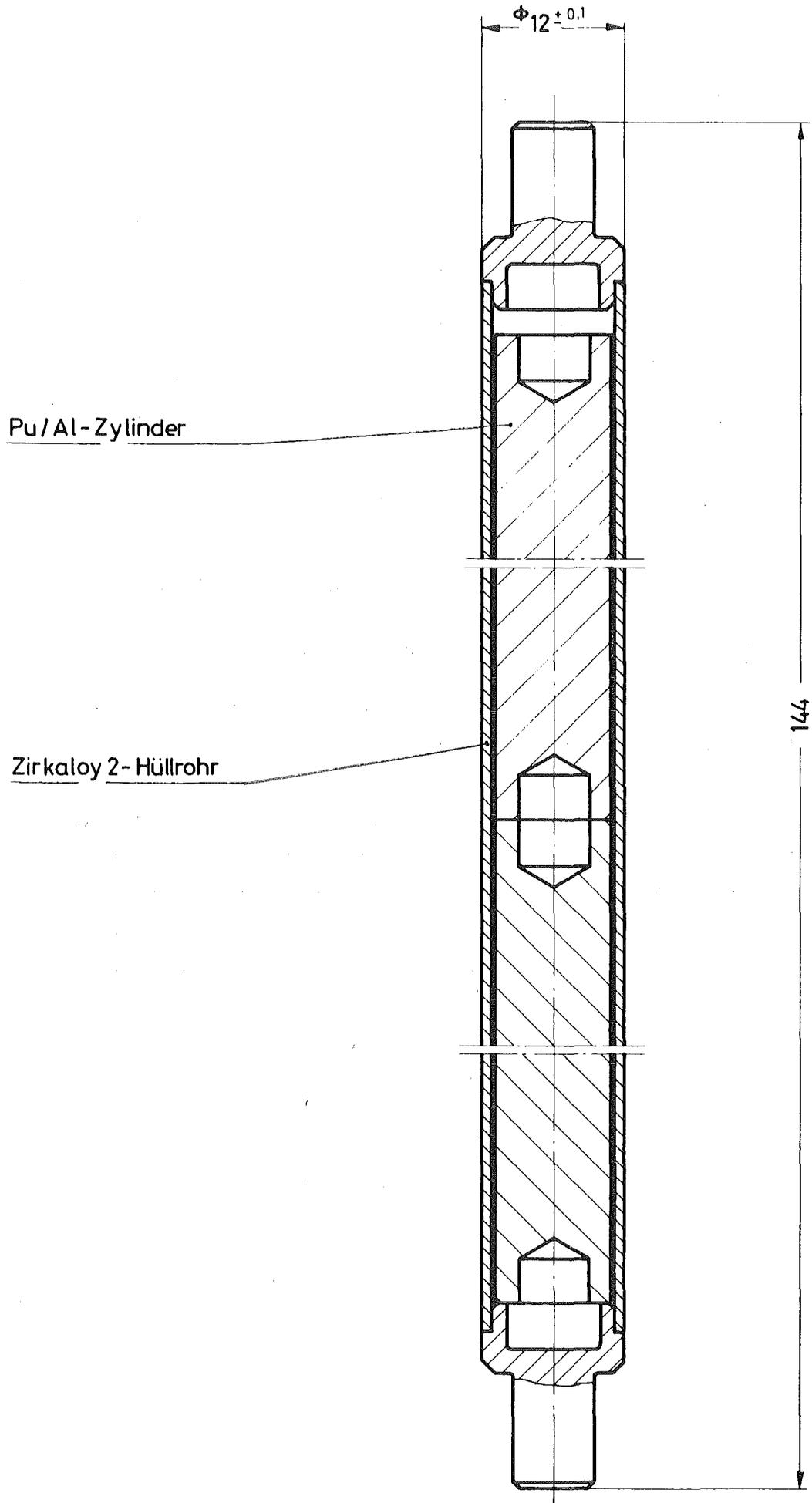


Abb. 3230.2: BR2-Bestrahlungsstab für Pu/Al-Legierung

## 2. Bestrahlungen im FR2

S.H. Eberle, E. Bojarsky, H. Reiser

Dieses Experiment ist hauptsächlich zur Erzeugung von Pu-242 für die Californiumsynthese vorgesehen, wozu aus Brennstoffplutonium (91 % Pu-239) die spaltbaren Pu-Isotope weitgehend abgebrannt werden müssen (7). Die Bestrahlung wird im 1. Quartal 1972 beendet.

Die Bündel wurden wie folgt ausgelegt:

Bestrahlungsstab	5 Pu/Al-Zylinder in Zirca-loy-2-Hüllrohr, Aufbau in weitgehendem Angleich an FR2-BE 8-Brennelemente (Abbildung 3230.3) mittlere Stableistung 264 W/cm mittlere Leistungsdichte 250 W/cm <sup>3</sup> maximale Zentraltemperatur 408°C Pu-Gehalt je Stab 0,564 g
Pu/Al-Legierung	ca. 6 Gew.% Pu (90,95 % Pu-239; 8,19 % Pu-240; 0,82 % Pu-241; 0,04 % Pu-242)
Bestrahlungseinsatz	4 Bündelelemente mit zusammen 140 Brennstäben = 790 g Plutonium
Bestrahlung	Beginn September 1968 bei einer Wärmeleistung von 300 kW je Bündelelement. Derzeit (26. Woche 1971) 70 kW beim Doppelten des anfänglichen Flusses

Eine genügend exakte Berechnung des Nuklidaufbaus in den Plutoniumbündeln ist infolge Unkenntnis des tatsächlichen Neutronenflusses und der effektiven Wirkungsquerschnitte nicht möglich, so daß die Grundlage für die Bestimmung des Bestrahlungsendes fehlt. Zur Abhilfe wurde eine Abbrandschätzung über die gemessene Wärmeabgabe

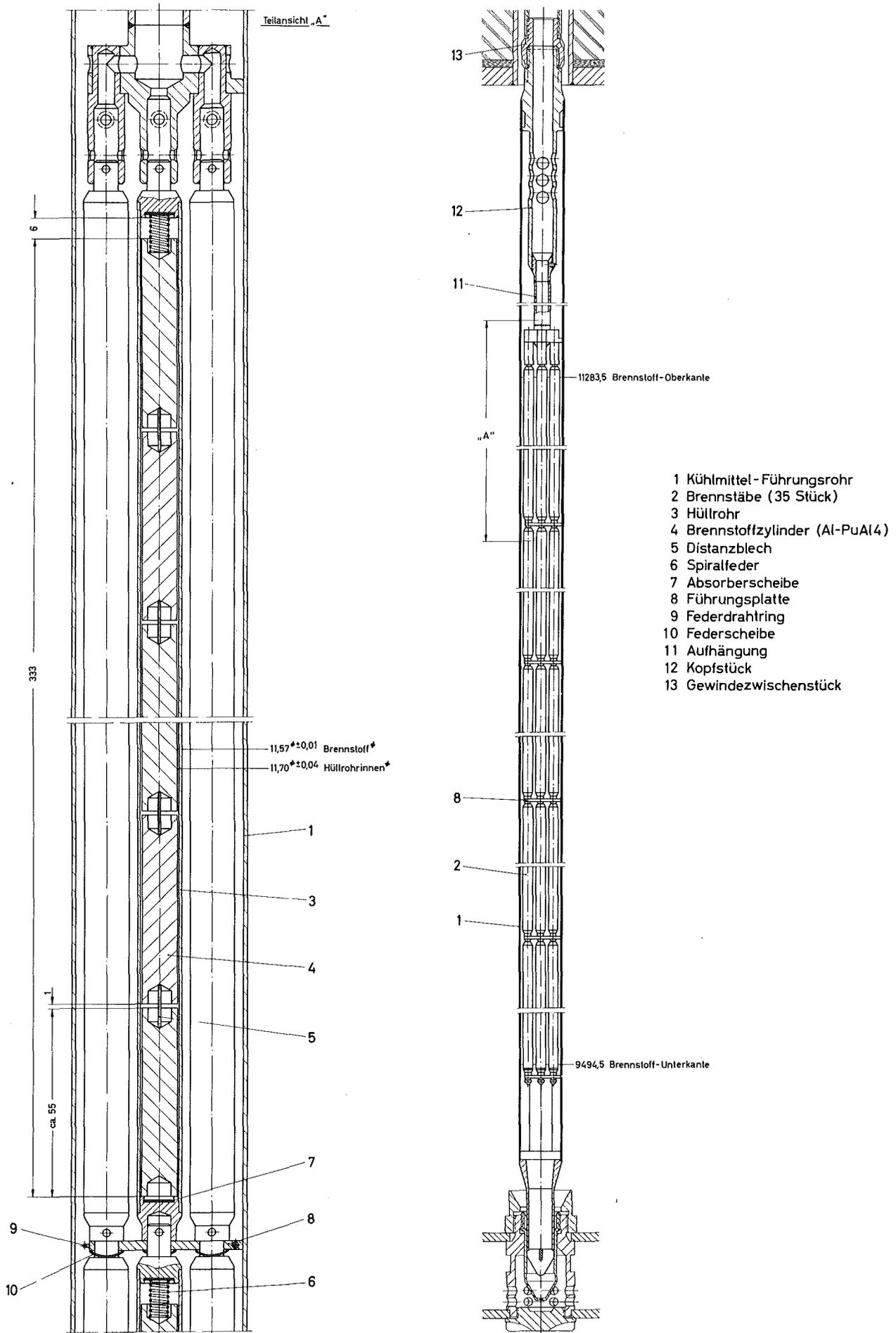


Abb. 3230.3: FR2-Bestrahlungseinsatz für Pu/Al-Legierung

ausgearbeitet. Für Bündel 53/1 liegen folgende Ausgangsdaten vor:

Gesamtwärmeabgabe bis zum 29.3.71	137,4 MWd
demnach gespaltene Atome	$3,88 \cdot 10^{23}$
Anfangs vorhandene Pu-Atome	$4,79 \cdot 10^{23}$
Abbrand	80,0 %
reine Bestrahlungszeit	729 Tage
Gesamtzeit	921 Tage

Unter Verwendung des IRCh-Querschnittsatzes wurde die Nuklidkonzentration als Funktion der Dosis berechnet und mit dem Ergebnis der Wärmemessung verglichen (Abb. 3230.4). Demzufolge war am 29.3.71 eine Neutronendosis von  $4 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-2}$  erreicht. Die berechnete Bestrahlungszeit dafür ist 700 Tage und stimmt befriedigend mit der tatsächlichen Zeit von 729 Tagen überein. Dies wird als ausreichende Bestätigung der Abbrandrechnung angesehen. Anhand der Nachbestrahlungsuntersuchungen läßt sich kontrollieren, ob dieses Verfahren rechnerischer Abbrandverfolgung genau genug und damit für die weitere Anwendung geeignet ist.

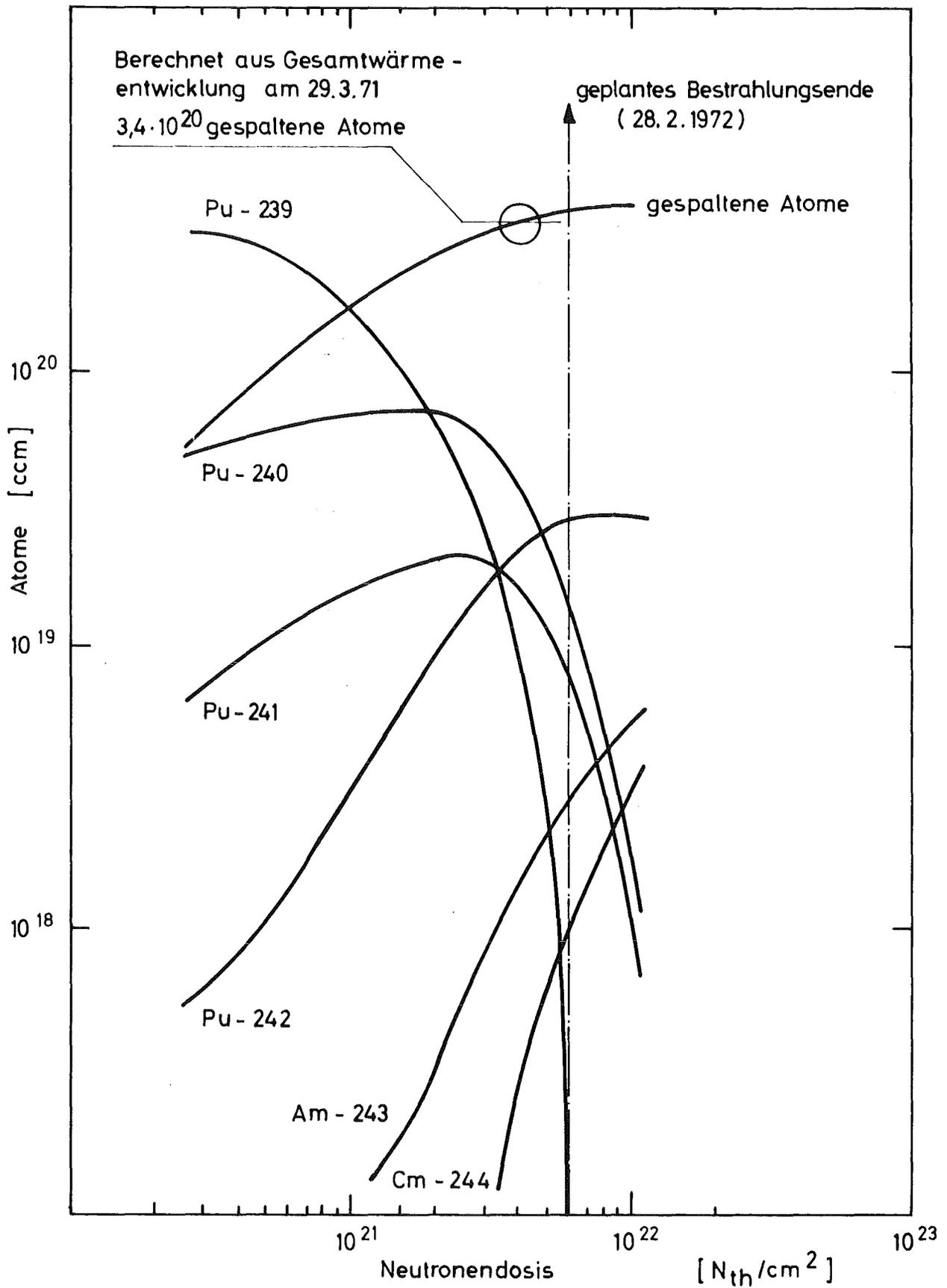


Abb. 3230.4: Abbrandberechnung Plutoniumbündel FR2-53

Literaturverzeichnis

- 1) J.D. Sease - ORNL-TM-1095 (1965)
- 2) V.C.A. Vaughen, W.T. McDuffee et al. -  
Nucl. Appl., Vol. 6 , 549 (1969)
- 3) U. Wede - Radiochim. Acta 15, 102 (1971)
- 4) S.H. Eberle, J. Reinhardt, E. Gantner, C. Krücke-  
berg - KFK-Bericht 1338
- 5) S.H. Eberle - AED-CONF 69/244-083
- 6) S.H. Eberle, H.J. Bleyl, H. Braun, A. v. Baeck-  
mann, L. Koch - KFK-Bericht 1453 (in Vorberei-  
tung)
- 7) W. Seelmann-Eggebert, S.H. Eberle - KFK-Nachrich-  
ten 1, 9 (1969)

### 3300 CHEMISCHE AUFARBEITUNG BESTRAHLTER TRANSURAN-ELEMENTE

#### 3310 AUFARBEITUNG BESTRAHLTER NEPTUNIUM-237-TARGETS

Im Rahmen des vom BMBW geförderten Pu-Technologieprogrammes hat die Firma Alkem ca. 180 g Np-237 erworben und zu NpO<sub>2</sub>-Eisen-Cermet-Targets (ca. 10 % NpO<sub>2</sub>) verarbeitet. Die Targets wurden im BR2 bestrahlt. Die Aufarbeitung dieses Materials, das nach der Bestrahlung rund 17.0 g Pu-238, 2,5 g Pu-239 und 160 g Np-237 enthält, soll in der zweiten Hälfte des Jahres 1971 in der Laboranlage "MILLI" des IHCh erfolgen.

Die Anlage MILLI (1) ist eine hochabgeschirmte Extraktionsanlage, die ursprünglich für den Test von Purex-Fließschemas mit einem Durchsatz von 1 kg UO<sub>2</sub>-PuO<sub>2</sub>-Brennstoff pro Tag ausgelegt wurde. Sie besteht im wesentlichen aus einem Auflöser (nutzbares Volumen ca. 2 l), drei Extraktionszyklen (Codekontaminationszyklus, Trennzyklus, schwach abgeschirmter Endreinigungszyklus) und einem nicht abgeschirmten (notfalls schwach abschirmbaren) Ionenaustauschzyklus.

Da die Anlage keinen hochabgeschirmten Ionenaustauschzyklus enthält, kann das bestrahlte Material nicht nach dem bewährten Savannah-River-Anionenaustauschprozeß (2) aufgearbeitet werden. Vielmehr muß die Aufarbeitung primär durch ein Extraktionsverfahren erfolgen. Da in der MILLI anschließend an die Np-237/Pu-238-Aufarbeitung Purex-Fließschematests vorgesehen sind, sollten die bestrahlten Np-Targets mit dem Purex-Extraktionsmittel TBP aufgearbeitet werden. Dadurch wird ein langwieriges Spülen der Anlage nach beendeter Aufarbeitung vermieden. Bisher wurde der TBP-Prozeß nicht für

die Aufarbeitung von bestrahlten Np-Targets herangezogen, so daß ein solcher Prozeß zunächst entwickelt werden mußte. Auf mögliche Schwierigkeiten hat Jenkins (3) hingewiesen.

## 1. Wahl des Prozesses

G. Koch, W. Ochsenfeld

Auf Grund vorausgegangener Laborstudien (4) und von Literaturangaben wurden folgende Verfahrensschritte ins Auge gefaßt:

### Auflösung bestrahlter Pellets:

Die bestrahlten  $\text{NpO}_2/\text{Fe}$ -Cermets können in  $\text{HNO}_3$  vollständig aufgelöst werden. Versuche mit unbestrahlten Pellets (4d) zeigten, daß es auch möglich sein sollte, zunächst selektiv das Eisen und anschließend, nach Entfernung der Eisennitratlösung, das  $\text{NpO}_2$  aufzulösen. Das letzere Verfahren erschien vorteilhaft, da bei vorheriger Entfernung des Eisens die Prozeßvolumina kleiner und die zu erwartenden Spaltprodukt-Dekontaminationsfaktoren höher sind.

### Abtrennung der Spaltprodukte:

Zur Entfernung der Spaltprodukte wurde mindestens ein Codekontaminationszyklus vorgesehen, wobei Neptunium als  $\text{Np(VI)}$  und Plutonium als  $\text{Pu(IV)}$  oder als (IV/VI)-Gemisch extrahiert werden kann. Da die organische Phase nur eine relativ kleine Beladung mit Plutonium und Neptunium wegen der zu erwartenden Radiolyse aufweisen kann, sollte zur Verbesserung der Dekontaminationsfaktoren eine relativ verdünnte TBP-Lösung angewandt werden. Das gewählte Extraktionssystem ist 10 Vol.% TBP/n-Alkan  $\text{C}_{10} - \text{C}_{13}$ .

#### Plutonium-Neptunium-Trennung:

Die Pu-Np-Trennung sollte nach Möglichkeit während der Extraktion erfolgen. Hierzu ist entweder die Einstellung von Pu(IV) und Np(V) (Np(V) geht in die wäßrige Phase) oder von Pu(III) und Np(IV) (Pu(III) geht in die wäßrige Phase) erforderlich. Für den Fall, daß eine genügend gute Trennung durch Extraktion nicht erzielt werden kann, wurde alternativ die Plutonium/Neptunium-Trennung durch Anionenaustausch untersucht.

#### Endreinigung:

Für die Endreinigung der Produkte, soweit erforderlich, wurde Anionenaustausch (2) vorgesehen. Falls nötig mußte auch die Np/Pu-Trennung vorgesehen werden. Als Produkte sollen Nitratlösungen von Pu-238 bzw. Np-237 abgeliefert werden.

## 2. Auflösung und Extraktion

G. Koch, J. Schön, E. Hamburger, P. Schwab

### 2.1 Auflösung unbestrahlter $\text{NpO}_2$ -Fe-Pellets

Die selektive Auflösung des Eisens und die anschließende Auflösung der Oxide wurde mit unbestrahlten  $\text{NpO}_2$ -Fe-Pellets studiert. Die selektive Eisenauflösung in drei bis fünf Stunden mit einem Np-Verlust von  $<100 \text{ mg Np/l}$  ( $<1 \%$ ) ist möglich, wenn die Endkonzentration an freier  $\text{HNO}_3$  auf 2 M begrenzt wird und die Auflösetemperatur unter  $60^\circ\text{C}$  liegt. Der Salpetersäureverbrauch beträgt etwa 3,5 Mol  $\text{HNO}_3$  pro Gramm Eisen.

Das zurückbleibende  $\text{NpO}_2$  kann nach Entfernung der Eisennitrat-Lösung mittels siedender 10 bis 14 M  $\text{HNO}_3$  in 24 bis 30 Stunden gelöst werden. Eisen(III) scheint die Auflösung zu beschleunigen (Tab. 3310.1).

Tab. 3310.1: Einfluß von Eisen auf die Auflösung von  $\text{NpO}_2$  mit 5 M  $\text{HNO}_3$

Zeit [h]	Np-Konzentration [mg/l] in der Lösung	
	ohne Fe(III)	mit 0,01 M Fe(III)
4	100	300
10	150	900

## 2.2 Codekontamination von Neptunium und Plutonium

Auf Grund früherer Versuche (4) wurde in der Labex-Anlage des Instituts für Heiße Chemie eine Reihe von Gegenstrom-Fließschematests durchgeführt. Das Hauptproblem besteht darin, das Neptunium quantitativ in die extrahierbare Wertigkeitsstufe +6 zu überführen, ohne daß gleichzeitig Spaltprodukte (insbesondere Cer) zu extrahierbaren Wertigkeitsstufen oxidiert werden. Auch die Bildung von  $\text{Pu(VI)}$  sollte - wegen seiner im Vergleich mit  $\text{Pu(IV)}$  schlechteren Extrahierbarkeit - möglichst unterdrückt werden.

Das Problem wurde in folgender Weise gelöst: die durch Auflösung von  $(\text{Np}, \text{Pu})\text{O}_2$  in  $\text{HNO}_3$  gebildete Auflöserlösung wird zunächst mehrere Stunden gekocht, wodurch  $\text{Np(V)}$  praktisch vollständig zu  $\text{Np(VI)}$  oxidiert wird. Ein Teil des  $\text{Pu(IV)}$  wird hierbei zu  $\text{Pu(VI)}$  oxidiert. Während der Gegenstromextraktion wird fünfwertiges Vanadin als Oxida-

tionsmittel eingeführt, um das Np sechswertig zu halten bzw. in der HA-Feedlösung noch vorhandenes oder im HA-Extraktor gebildetes Np(V) zu Np(VI) zu oxidieren. Das Vanadin oxidiert Pu(IV) nur relativ langsam zu Pu(VI), und Ce(III) wird nicht zu Ce(IV) oxidiert. Da jedoch durch das Kochen der Auflöser-Lösung erhebliche Mengen an Pu(VI) vorhanden sind, muß das Flußverhältnis der organischen zur wäßrigen Phase so hoch gewählt werden (nämlich mindestens 2), daß die Pu-Verluste erträglich bleiben (vgl. Tab. 3310.2). Ein Konzentrationsprofil für einen Gegenstromversuch (Versuch Nr. 5 aus Tab. 3310.2) ist in Abb. 3310.1 wiedergegeben. Die Abbildung zeigt auch, daß die Rückextraktion gut geht, jedenfalls solange das Extraktionsmittel keine hohen Strahlendosen empfangen hat.

Bei der Verarbeitung von echtem bestrahltem  $\text{NpO}_2$  sind möglicherweise zwei Probleme zu erwarten: durch die insbesondere vom Pu-238 herrührende starke Radiolyse ist möglicherweise das Np(VI) in der Feedlösung nicht genügend stabil, so daß während der Extraktion ein übermäßiger Verbrauch an Oxidationsmittel erforderlich wird. Andererseits könnte die radiolytische Zerstörung des Extraktionsmittels zu einer Rückhaltung von Plutonium im Extraktionsmittel (HCW), d.h. zu Pu-Verlusten bei der Rückextraktion führen. Über das Ausmaß beider Effekte können erst die praktischen Aufarbeitungserfahrungen zu sicheren Aussagen führen.

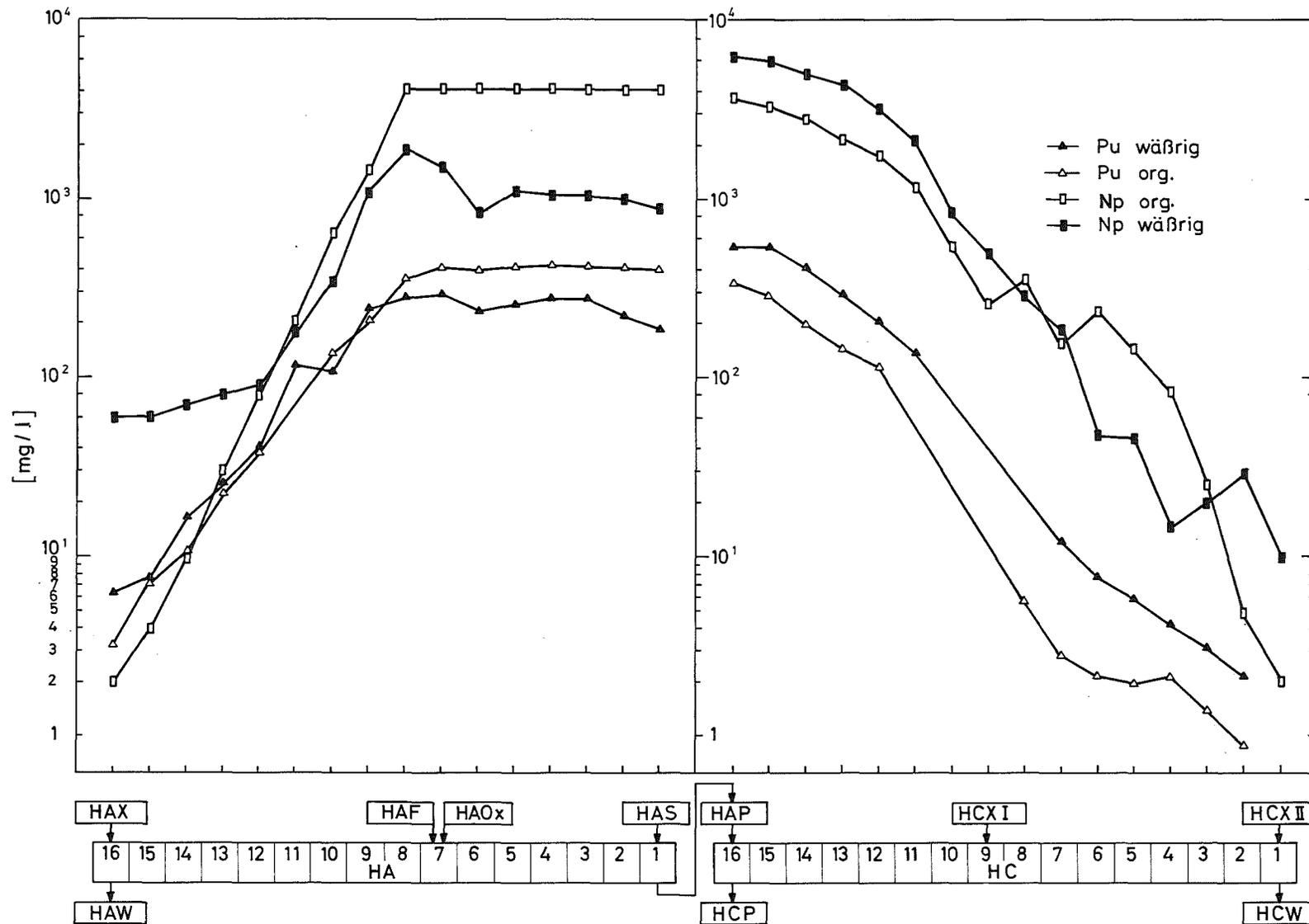


Abb. 3310.1: Konzentrationsprofil für einen Np/Pu-Codekontaminationszyklus (Versuchr Nr. 5, vgl. Tab. 2)

HAF 24 g/l Np, 2,4 g/l Pu, 3 M HNO<sub>3</sub>, F = 170 ml/h  
 HAOx 0,2 M VO<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>, 3 M HNO<sub>3</sub>, f = 170 ml/h  
 HAS 3 M HNO<sub>3</sub>, f = 170 ml/h  
 HAX 10 % TBP/n-Alkan, f = 1000 ml/h  
 HCXI 0,2 M HNO<sub>3</sub>, f = 300 ml/h  
 HCXII 0,2 M HNO<sub>3</sub>, f = 400 ml/h

Tab. 3310.2: Abhängigkeit der Pu- und Np-Verluste im HAW vom Phasenverhältnis und vom Wertigkeitszustand im Feed (Codekontaminationszyklus). Das Fließschema und das Konzentrationsprofil von Versuch Nr. 5 ist in Abb. 3310.1 wiedergegeben

Vers. Nr.	Feedzusammensetzung				Phasenverhältnis F/Ox/S/X	Scrub <sup>1)</sup> V(V) [M]	Verluste im Waste	
	Pu [g/l]	Pu(VI) %	Np [g/l]	Np(V) %			w/o Pu	w/o Np
6	0,4	-	4,0	-	1/0,3/0,4/1,6	0,2	12,6	0,47
3	0,6	-	5,7	-	1/0,3/0,4/1,6	0,01	10,3	7,2
12	0,5	20	4,3	5	1/ - /0,75/2,5	0,2	3,8	0,2
9	0,5	36	4,2	10	1/1/1/5	0,2	0,4	3,8
1	3	-	29	-	1/1/1/5,9	0	0,3	0,06
5	2,4	-	24	-	1/1/1/5,9	0	0,7	0,8
15	0,4	92	4,5	5	1/-/1/4	0,2	1,8	0,6
14	0,9	36	6,2	10	1/-/1/4	0,2	-	2,0

- nicht analysiert

F Feed

Ox Oxidationsmittel

3 M HNO<sub>3</sub>/0,2 M V(V)

S Scrub

X Extraktionsmittel

1) Die HNO<sub>3</sub>-Konzentration betrug 3 M

### 2.3 Plutonium/Neptunium-Trennung

Für die Pu/Np-Trennung wurde zunächst folgendes Konzept vorgesehen: In der 1A-Batterie werden Pu und Np analog wie in der HA-Batterie gemeinsam extrahiert und weiter von Spaltprodukten dekontaminiert. In der 1B-Batterie werden durch eine Eisen(II)-nitrat/Hydrazinnitrat/Salpetersäure-Lösung Plutonium zu Pu(III) und Neptunium zu Np(IV) reduziert, wobei das Pu(III) in die wäßrige Phase geht und Np(IV) in der organischen Phase bleibt. Die Rückextraktion des Neptuniums in der 1C-Batterie erfolgt mit verdünnter Salpetersäure.

Statische Laborversuche (Tab. 3310.3) stützten diese Konzeption und ließen eine gute Pu/Np-Trennung erwarten. In Gegenstromversuchen in der Labex-Anlage wurde jedoch überraschenderweise gefunden, daß die Plutoniumabtrennung ungenügend war. Maximal konnten 85 % des Plutoniums abgetrennt werden (Tab. 3310.4). Eine plausible Erklärung für diesen Effekt ist noch nicht gefunden. Möglicherweise bewirkt der Aussalzeffekt des in großer Konzentration anwesenden  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ , daß das Plutonium im Mischabsetzer nicht schnell genug in die wäßrige Phase rückextrahiert und dort reduziert wird.

Auch der Versuch, mit kleineren Eisen(II)-Konzentrationen zu arbeiten und zusätzlich 2.4-Di-tert.-butylhydrochinon als organisches Reduktionsmittel einzuführen, schlug fehl. Zwar wurde Plutonium schnell und quantitativ zu Pu(III) reduziert, aber das Neptunium wurde unter den Bedingungen des Gegenstromversuchs nur zu Na(V) reduziert und daher nicht vom Plutonium getrennt.

Tab. 3310.3: Verteilungskoeffizienten D und Trennfaktor  $\alpha$  für die Rückextraktion von Pu und Np mit Eisen(II)-nitrat + 0,5 M Hydrazinnitrat + HNO<sub>3</sub>. Anfangsbeladung der organischen Phase 1,5 - 2,5 g/l Pu bzw. 2,5 - 3,5 g/l Np

HNO <sub>3</sub> [M]	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> [M]	D (Pu) Phasenverhältnis = 5:1	D (Np) Phasenverhältnis = 1:1	$\alpha$ (Np/Pu)
1,0	0,2	0,03	0,56	19
1,0	0,3	0,03	0,68	23
1,0	0,5	0,05	1,2	24
1,0	0,7	0,1	2,3	23
1,5	0,3	0,03	0,79	26
1,5	0,5	0,13	1,3	10
1,5	0,7	0,25	2,4	10

Nachdem sich die Trennung im 1B-Mischabsetzer als undurchführbar erwiesen hatte, wurde versucht, die Trennung in einem Extraktions-Mischabsetzer (1A oder 2A) durchzuführen, indem in der wässrigen Feedlösung eines der beiden Actinide auf eine extrahierbare und das andere auf eine nicht extrahierbare Wertigkeitsstufe eingestellt wurde. Das nicht extrahierbare Actinid würde in die entsprechende Raffinatlösung (AW) laufen und müßte später aus dieser abgetrennt werden. Zuerst wurde das Konzept verfolgt, das wertvollere Pu-238 primär zu extrahieren, also die Kombination Pu(IV)/Np(V) einzustellen. Für die Einstellung dieser Wertigkeitskombination eignet sich Nitrit. Eine Schwierigkeit

Tab. 3310.4: Gegenstromversuche zur Pu/Np-Trennung im 1B-Mischab-  
setzer mittels Eisen(II)-nitrat

1 BF (10 % TBP)			1 BX (wäßr. Strip)				1 BS (10 % TBP)	Pu-Produkt (1 BP)	
Np [g/l]	Pu [g/l]	rel. Fluß	HNO <sub>3</sub> [M] <sup>3</sup>	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> [M] <sup>3</sup>	N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub> M <sup>3</sup>	rel. Fluß	rel. Fluß	% Pu	% Np
2,2	0,2	100	3	0,5	0,5	25	50	65	<0,1
2,3	0,2	100	3	0,2 <sup>+</sup>	0,5	25	50	65	<0,1
1,3	0,2	100	1	0,5	0,5	18	36	56	0,15
3,7	0,4	100	3	0,3 <sup>+</sup>	0,5	25	50	28	<0,1
1,2	0,4	100	1,5-2	0,3	0,5	75	300	85	0,6

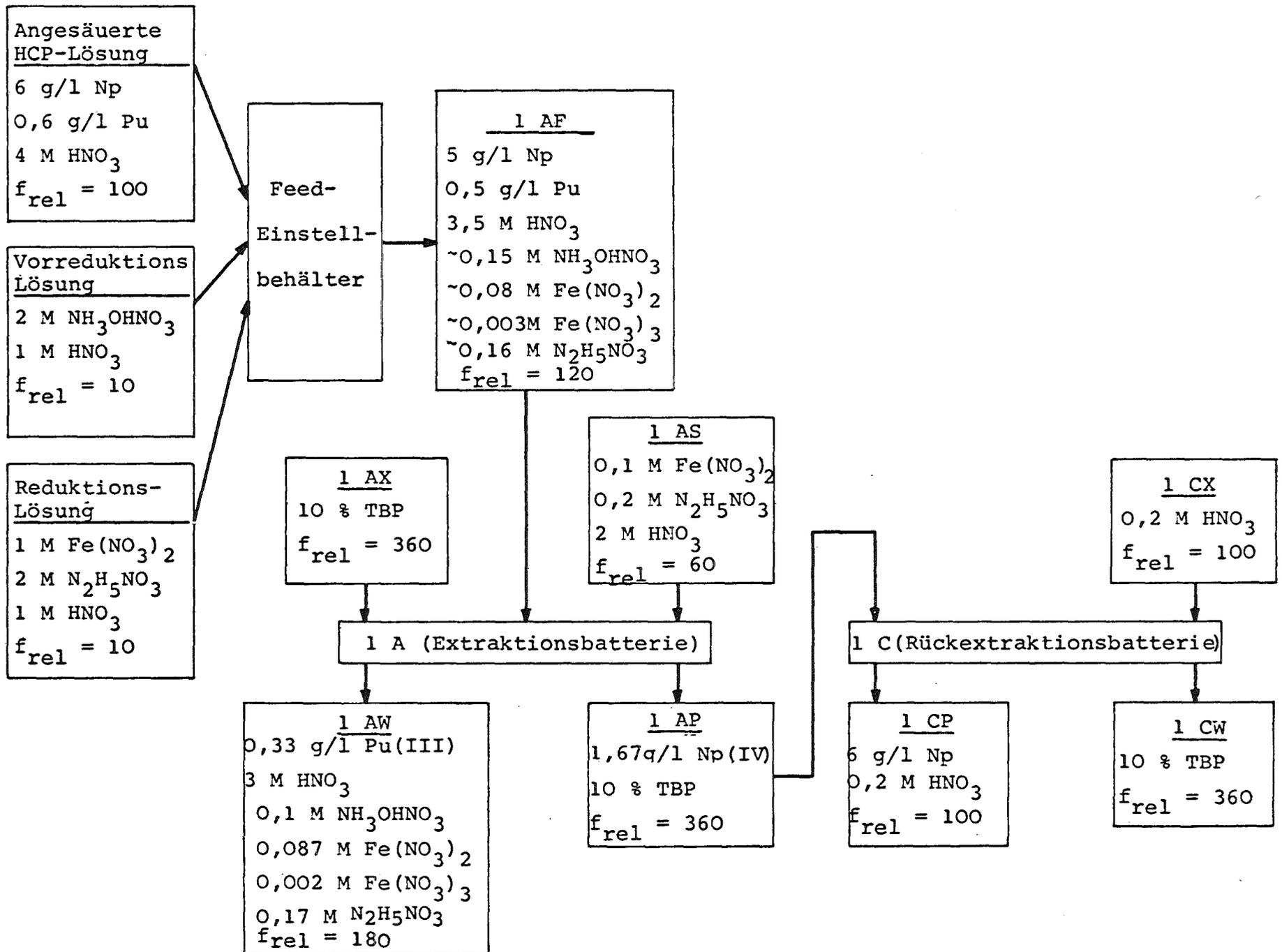
<sup>+</sup>) zusätzlich 0,2 M Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

besteht darin, über den gesamten Mischabsetzer eine annähernd konstante Nitritkonzentration aufrechtzuerhalten, denn der  $\text{HNO}_2$ -Verteilungskoeffizient mit 10 % TBP/n-Alkan ist relativ groß (über 1). Aus diesem Grunde genügt es nicht, das Nitrit in der Feedlösung zuzusetzen. Vielmehr muß zusätzlich salpetrige Säure in eine der untersten Extraktionsstufen der 1A-Batterie oder in das Extraktionsmittel selbst eingespeist werden.

Die Ergebnisse der Nitrit-Gegenstromversuche sind in Tabelle 3310.5 wiedergegeben. Wie man aus dieser Tabelle erkennt, war die Np/Pu-Trennung ungenügend, d.h. die Neptunium-Verluste in der Plutoniumproduktlösung (1 AP) und vor allem die Plutoniumverluste in der Neptuniumproduktlösung (1 AW) waren zu hoch.

Da die Np/Pu-Trennung mittels salpetriger Säure nicht befriedigte, wurde anschließend die Trennung durch Einstellung der Wertigkeitsstufen Pu(III) und Np(IV) versucht. Die Reduktion erfolgte in der Weise, daß zunächst mit Hydroxylamin-nitrat die Hauptmenge der Actiniden reduziert wurde. Zur Vervollständigung der Reduktion wurde der Feedlösung Eisen(II)-nitrat (durch Hydrazin-nitrat stabilisiert) zugesetzt. Dadurch konnte die Fe(II)-Konzentration in der Feedlösung relativ niedrig gehalten werden. Die Scrublösung (1 AS) enthielt ebenfalls Eisen(II)-nitrat. Das Referenz-Fließschema ist in Abbildung 3310.2 wiedergegeben.

Abb. 3310.2: Referenzfließschema für die Np/Pu-Trennung mittels Eisen(II)-Nitrat/Hydroxylaminnitrat/Hydroxylaminnitrat



Tab. 3310.5: Gegenstromversuche zur Np/Pu-Trennung mittels salpetriger Säure im 1A-Mischabsetzer

Np [g/l]	Feed (1 AF)					1 AX (10 % TBP)	rel. Fluß	1 AS		Pu im 1 AW %	Np im 1 AP %	HNO <sub>2</sub> im 1 <sup>2</sup> AP [M]
	Np(VI) %	Pu [g/l]	HNO <sub>3</sub> [M]	NaNO <sub>2</sub> [M]	rel. Fluß	rel. Fluß		HNO <sub>3</sub> [M]	NaNO <sub>2</sub> [M]			
5,0	48	0,5	~3	0,2	100	250	150	3	0,2	4,3	6	0,1
1,8	10	0,4	3,1	0,2	100	700	550	3	0,2	3,3	2,7	0,05
6,8*	0	0,6	4,3	0,2	100	750	150	3	0,3	5,0	17	0,2

\*) ca. 30 % Np(IV)

Im einzelnen verlief die Feedeinstellung für die Gegenstromversuche in der Labex-Anlage folgendermaßen: Die Np/Pu-Lösung (etwa 4 M  $\text{HNO}_3$ ) wurde auf etwa 0,2 M an Hydroxylamin-nitrat eingestellt und mindestens 12 Stunden stehengelassen. Das Spektrum der Lösung zeigte danach, daß rund 50 bis 70 % des Neptuniums als Np(IV) und rund 30 bis 50 % als Np(V) vorlagen, während Plutonium praktisch vollständig als Pu(IV) vorhanden war. Anschließend wurde die Lösung auf rund 0,1 M Eisen(II)-nitrat gebracht und nach etwa 30 Minuten erneut das Spektrum aufgenommen. Dabei ergab sich, daß das Plutonium nunmehr praktisch völlig als Pu(III) vorlag, während das Neptunium zu etwa 80 % vierwertig war.

Obwohl also die Feedlösung noch erhebliche Mengen (etwa 20 %) Np(V) enthielt, wurde in der anschließenden Gegenstromextraktion eine ausgezeichnete Plutonium/Neptunium-Trennung erzielt (Tab. 3310.6 und Abb. 3310.3). Offenbar kann im Mischabsetzer, nachdem das Np(IV) aus dem Np(IV) / Np(V)-Gleichgewicht durch Extraktion entfernt wurde, eine weitere Reduktion zu Np(IV) bis zur erneuten Einstellung dieses Gleichgewichtes erfolgen, worauf das Np(IV) wieder extrahiert wird, und so fort. Auf diese Weise wird bei ausreichender Verweilzeit im Mischabsetzer praktisch das gesamte Neptunium extrahiert. Für diese Erklärung sprechen auch die Resultate von Versuch Nr. 19 (Tab. 3310.6). Bei diesem Versuch wurden die Flüsse gegenüber Versuch Nr. 18 etwa halbiert und die Verweilzeit somit etwa verdoppelt. Der Np-Verlust im Plutonium-Produkt (1 AW) sank dadurch von 1,6 % (Versuch 18) auf 0,05 % (Versuch 19).

Tab. 3310.6: Gegenstromversuche zur Np/Pu-Trennung mittels Eisen(II)-nitrat im 1A-Mischabsetzer

Vers. Nr.	1 AF	1 AX	1 AS	1 CX	Pu-Verunreinig. im Np-Prod. (1CP)		Np-Verunreinig. im Pu-Prod. (1AW)	
					mg/l Pu	% des Pu	mg/l Np	% des Np
17	0,65 g/l Pu 5,8 g/l Np 0,08 M Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0,2 M NH <sub>3</sub> OHNO <sub>3</sub> 0,3 M N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub> 3,9 M HNO <sub>3</sub> f = 200 ml/h	10 % TBP n-Alkan f = 600 ml/h	0,1 M Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0,2 M N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub> 2,0 M HNO <sub>3</sub> f = 100 ml/h	0,2 M HNO <sub>3</sub> f = 170 ml/h	1,1	0,14	46	1,2
18	0,50 g/l Pu 4,8 g/l Np 0,2 M Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0,2 M NH <sub>2</sub> OHNO <sub>3</sub> 3,5 M HNO <sub>3</sub> f = 200 ml/h	10 % TBP n-Alkan f = 800 ml/h	0,1 M Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0,2 M N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub> 2,0 M HNO <sub>3</sub> f = 100 ml/h	0,2 M HNO <sub>3</sub> f = 170 ml/h	2,4	0,4	50	1,6
19	0,15 g/l Pu 4,6 g/l Np 0,1 M Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0,2 M NH <sub>3</sub> OHNO <sub>3</sub> 0,2 M N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub> 3,3 M HNO <sub>3</sub> f = 90 ml/h	10 % TBP n-Alkan f = 350 ml/h	0,1 M Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0,2 M N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub> 2,0 HNO <sub>3</sub> f = 43 ml/h	0,2 M HNO <sub>3</sub> 0,05 M NaNO <sub>2</sub> f = 70 ml/h	1,6	0,9	1,7	0,05

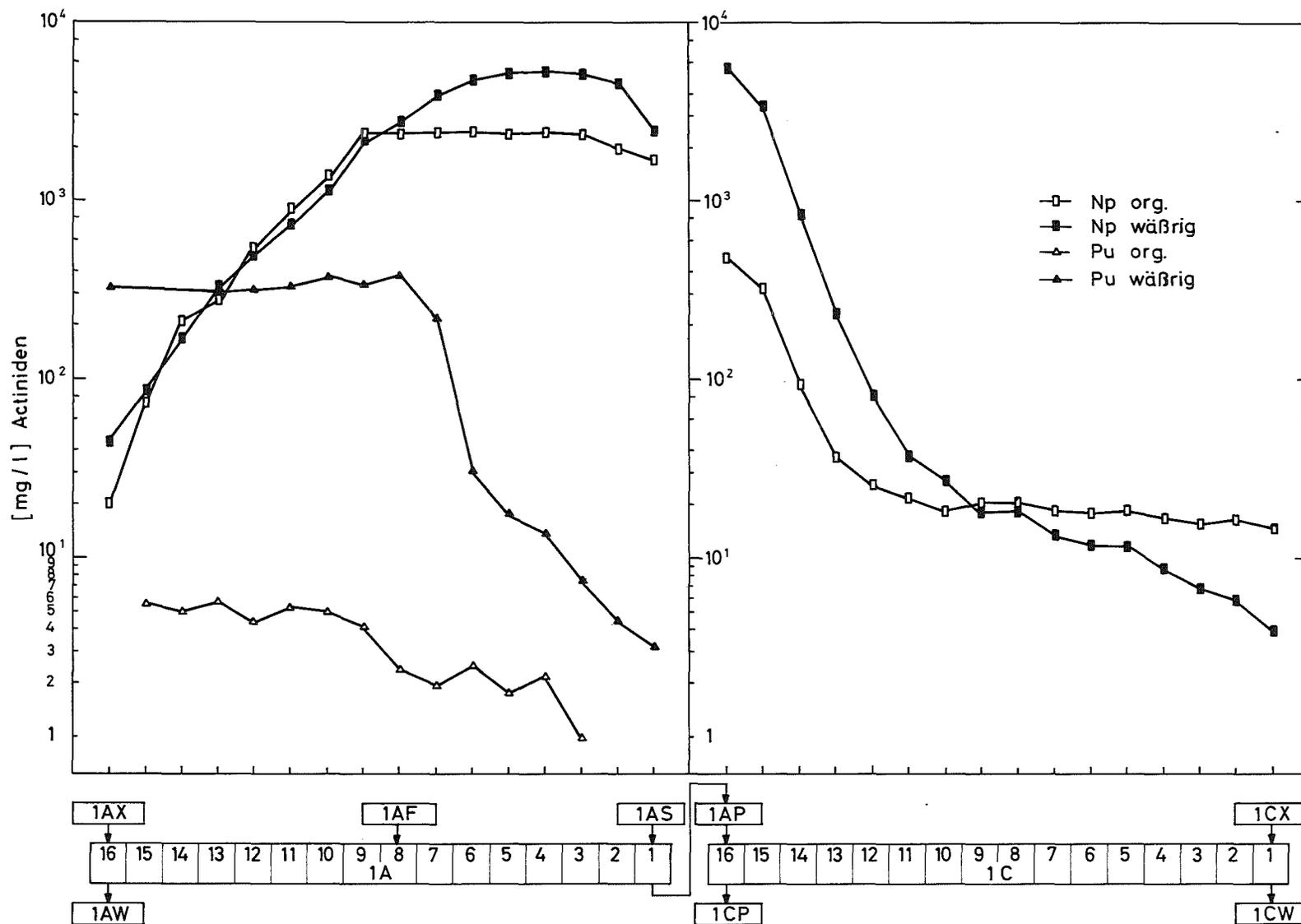


Abb. 3310.3: Konzentrationsprofil für einen Np/Pu-Trennzyklus mittels Eisen(II)-Nitrat (Versuch Nr. 17 aus Tab. 6; nähere Bedingungen s. dort).

Die Gegenstromversuche erbrachten für das Neptuniumprodukt eine so gute Dekontamination von Plutonium (DF 100 bis 700; erforderlich ist DF  $\sim 100$ ), daß eine weitere Reinigung nicht erforderlich ist. Für das Plutoniumprodukt war die Neptuniumabtrennung dagegen selbst im günstigsten Falle (Tab. 3310.6, Versuch Nr. 3, DF = 2000; erforderlich DF  $\sim 10.000$ ) nicht voll ausreichend. Hier ist eine weitere Reinigung von Neptunium sowie von sonstigen Verunreinigungen (insbesondere Eisen) notwendig. Für diese Endreinigung ist Anionenaustausch vorgesehen.

### 3. Neptunium-Plutonium-Trennung und Endreinigung durch Anionenaustausch

G. Koch, K. Majchrzak <sup>1)</sup>, G. Franz

Die Anionenaustausch-Trennung und -Reinigung von Plutonium und Neptunium wurde unter zwei Gesichtspunkten studiert:

- Für den Fall, daß eine genügend gute Np/Pu-Trennung durch Extraktion nicht zu erzielen ist, sollte diese Trennung durch Anionenaustausch bewirkt werden
- Falls die Np/Pu-Trennung während der Extraktion erfolgt, ist nur eine Endreinigung der Produkte durch Anionenaustausch erforderlich

Da zum Zeitpunkt des Beginns der Ionenaustausch-Untersuchungen nicht feststand, welches Trennverfahren gewählt werden würde, wurde zunächst die Np/Pu-Trennung durch Ionenaustausch (2,5) getestet.

---

<sup>1)</sup> IAEA-Stipendiat; ständige Anschrift: Institut für Kernforschung, Warschau

Das Prinzip dieser Trennung (2) besteht darin, daß zunächst Np und Pu durch Eisen(II)-sulfamat in etwa 7 M  $\text{HNO}_3$  zu Np(IV) und Pu(III) reduziert werden. Durch kurzes Erhitzen auf ca.  $60^\circ\text{C}$  wird Pu(III) zu Pu(IV) oxidiert, während Np vierwertig bleibt. Die vierwertigen Ionen werden gemeinsam aus 7 - 8 M  $\text{HNO}_3$  am Anionenaustauscher adsorbiert. Durch eine reduzierende Waschlösung (Fe(II)-sulfamat in ca. 5,5 M  $\text{HNO}_3$ ) wird Plutonium zu Pu(III) reduziert und selektiv eluiert. Np(IV) wird sodann durch verdünnte Salpetersäure eluiert.

Die alternativ denkbare Möglichkeit, Pu(IV) und Np(V) einzustellen, das Pu(IV) selektiv zu sorbieren und das Np(V) durch die Kolonne laufen zu lassen, wurde nicht in Betracht gezogen. Frühere Versuche von W. Bähr (6) hatten nämlich gezeigt, daß aus einer Lösung von Np(V) in ca. 7 M  $\text{HNO}_3$  auch in Gegenwart von salpetriger Säure ein erheblicher Teil (rund die Hälfte) des Neptuniums am Anionenaustauscher als Np(IV) sorbiert wird. Eine gute Np/Pu-Trennung ist auf diesem Wege nicht zu erzielen.

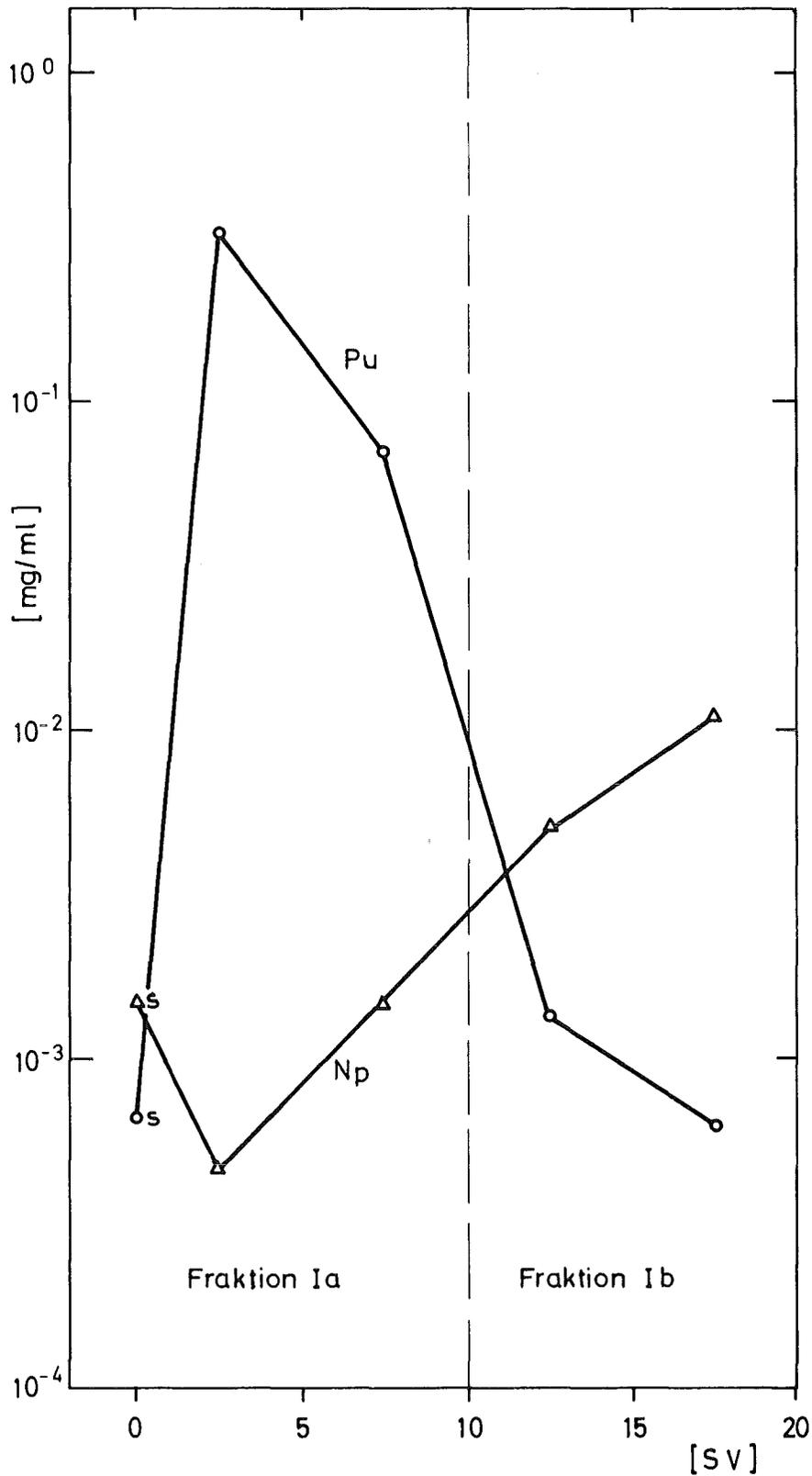
Für die vorgesehene Trennaufgabe wurden zwei Varianten in Betracht gezogen, ein Drei-Zyklen- und ein Zwei-Zyklen-Prozeß.

Der Drei-Zyklen-Prozeß besteht aus zehn Schritten:

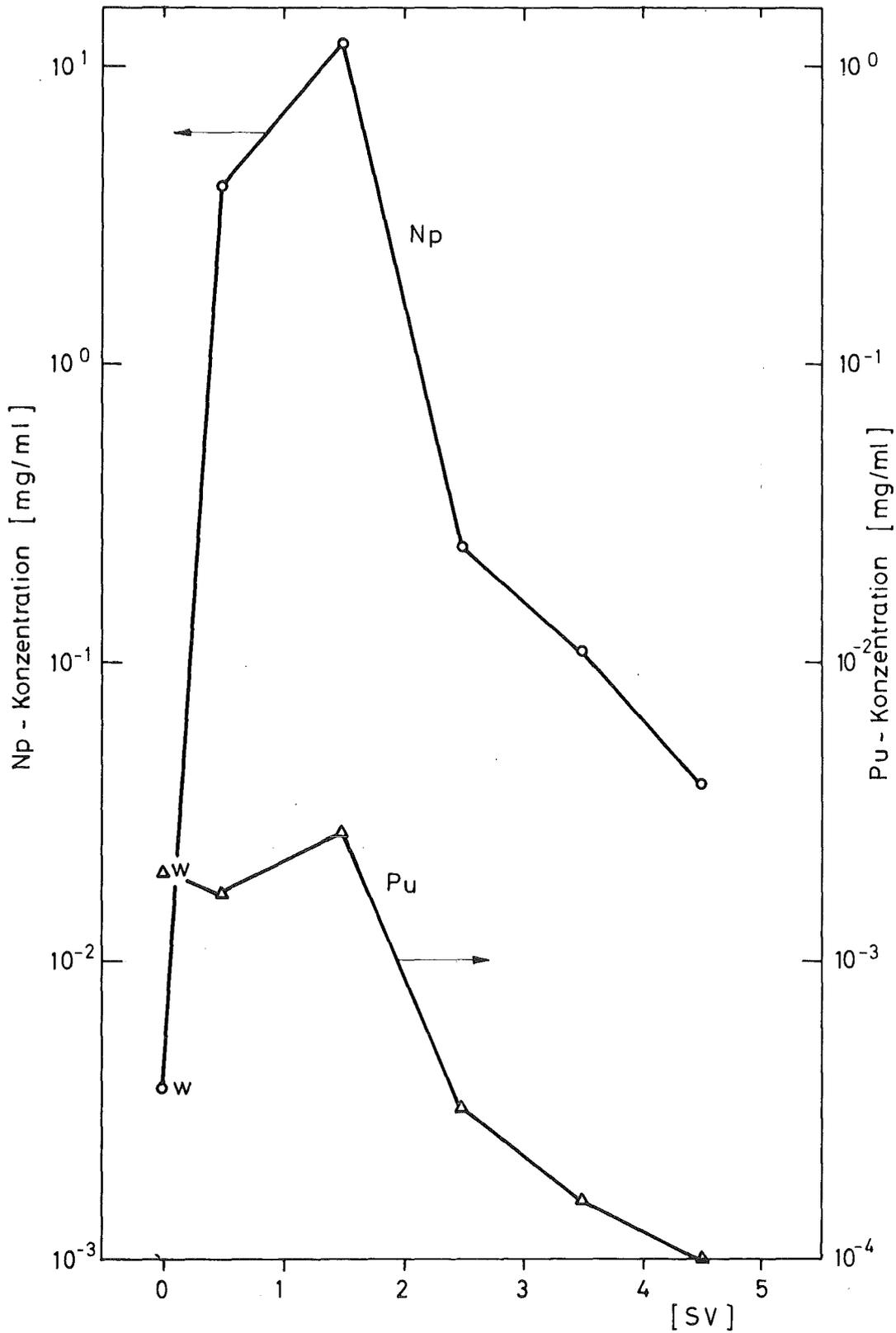
- 1) Sorption I: Plutonium und Neptunium werden auf die Wertigkeitsstufe +4 eingestellt und aus ca. 8 M  $\text{HNO}_3$  gemeinsam am Anionenaustauscher sorbiert. Die Zusammensetzung einer ty-

pischen Feed-I-Lösung, wie sie nach zwei vorausgegangenen TBP-Codekontaminationszyklen zu erwarten ist, ist in Tab. 3310.7 wiedergegeben

- 2) Wäsche I: Plutonium wird durch 20 Säulenvolumen (SV) einer Lösung, die 0,1 M Eisen (II)-sulfamat, 0,1 M Hydrazinnitrat und 5,5 M  $\text{HNO}_3$  enthält, selektiv als Pu(III) eluiert. Die ersten 10 SV dieser Waschlösung eluieren etwa 99 % des Plutoniums und dienen zur Herstellung der Feed-II-Lösung. Die restlichen 10 SV enthalten nur geringe Mengen an Pu und Np und gehen zum Waste (vgl. Abb. 3310.4)
- 3) Wäsche II: Durch 10 SV 8 M  $\text{HNO}_3$  wird die restliche Waschlösung I aus der Kolonne verdrängt
- 4) Elution I: Durch 5 SV 0,35 M  $\text{HNO}_3$  wird das Neptunium eluiert. Die Zusammensetzung einer typischen Eluatlösung ist in Tabelle 3310.8 wiedergegeben, eine Elutionskurve in Abb. 3310.5
- 5) Sorption II: Die ersten 10 SV der Wäsche I, die ca. 99 % des Plutoniums enthalten, werden auf 8 M  $\text{HNO}_3$  eingestellt. Das Plutonium wird durch Erhitzen zu Pu(IV) oxidiert. Aus dieser Feed-II-Lösung (Zusammensetzung vgl. Tab. 3310.7) werden Plutonium und noch vorhandenes Neptunium erneut sorbiert
- 6) Wäsche III: Diese entspricht der Wäsche I (0,1 M Fe(II)-sulfamat, 0,1 M  $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ , 5,5 M  $\text{HNO}_3$ ). Das Plutonium wird eluiert, während das Neptunium auf der Kolonne bleibt.



**Abb. 3310.4:** Elutionskurve für die Wäsche I eines Dreizyklus-Prozesses (Versuch Nr. 6, vgl. Tab. 10). Dowex 1X2, 50-100 mesh; Harzbeladung 16 mg Np/ml und 1,8 mg Pu/ml; Waschlösung 5,5 M HNO<sub>3</sub>, 0,1 M N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 0,1 M Fe(II)-Sulfamat, Flußgeschwindigkeit 1 ml/min·cm<sup>2</sup>  
s = Np- und Pu-Konzentration in der letzten Effluentfraktion von Sorption I      SV = Säulenvolumen



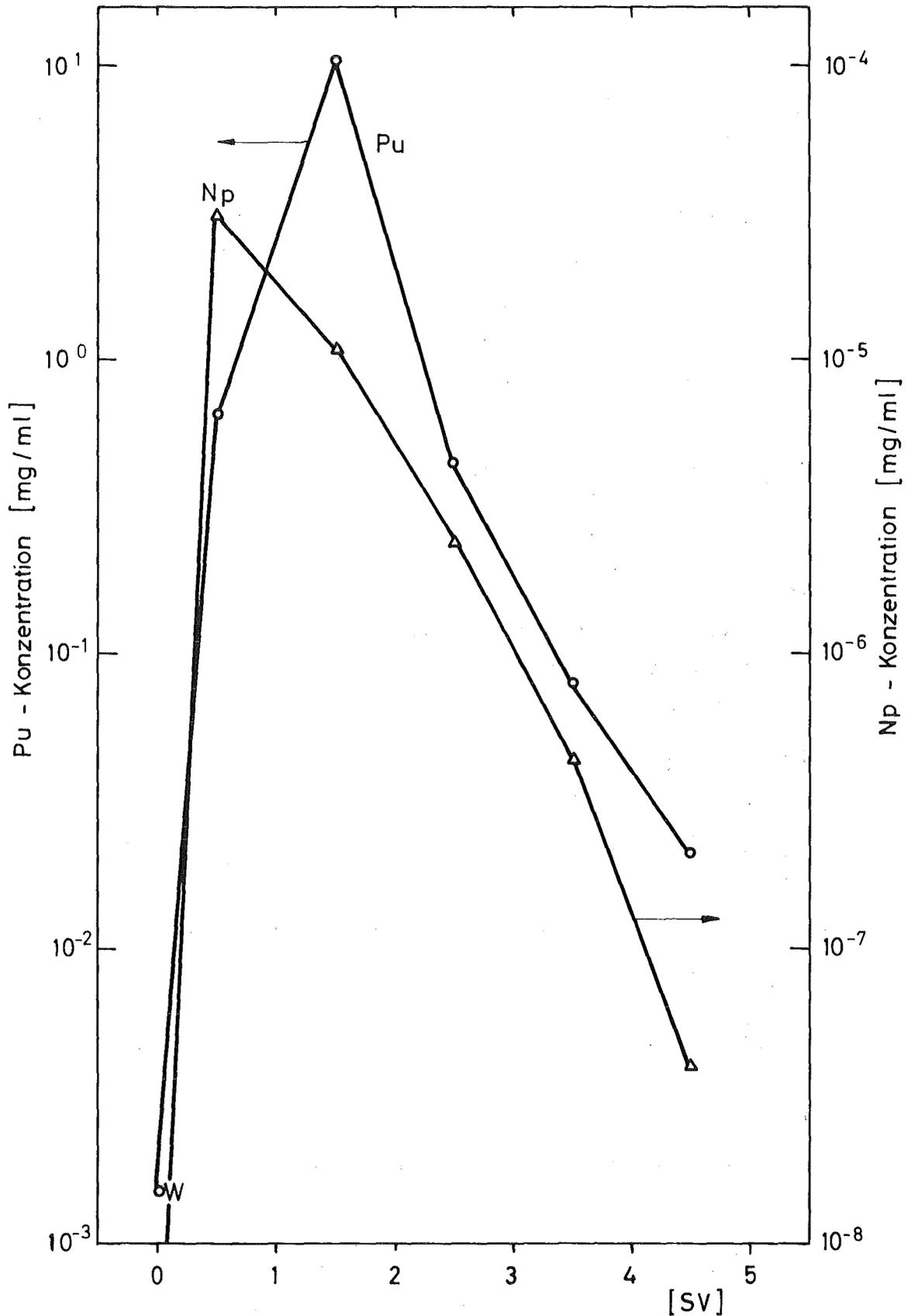
**Abb. 3310.5:** Elutionskurven für die Elution I (Np-Elution) eines Drei-Zyklus-Prozesses (Versuch Nr. 6, vgl. Tab. 10). Dowex 1X2, 50-100 mesh; Harzbeladung 16 mg Np/ml; Elutionslösung 0,35 M HNO<sub>3</sub>, Flußgeschwindigkeit 0,5 ml/min·cm<sup>2</sup>  
w = Np- bzw. Pu-Konzentration in der letzten Fraktion von Wäsche II                      SV = Säulenvolumen

- 7) Elution II: Die auf der Kolonne zurückgebliebenen geringen Mengen an Np und Pu werden durch 0,35 M HNO<sub>3</sub> eluiert und gehen zum Waste
- 8) Sorption III: Die Plutonium-Produktlösung der Wäsche III wird auf 8 M HNO<sub>3</sub> und durch Erhitzen auf Pu(IV) eingestellt. Aus dieser Feed-III-Lösung wird das Plutonium erneut sorbiert
- 9) Wäsche IV: Die beladene Kolonne wird mit 10 SV 8 M HNO<sub>3</sub> gewaschen (Entfernung von Eisen und sonstigen Verunreinigungen)
- 10) Elution III: Das Plutonium wird durch 0,35 M HNO<sub>3</sub> eluiert. Eine typische Eluatkonzentration ist in Tab. 3310.8 wiedergegeben, eine Elutionskurve in Abb. 3310.6

Tab. 3310.7: Zusammensetzung typischer Feed-Lösungen

Feedlösung	Np(IV) g/l	Pu(IV) g/l	HNO <sub>3</sub> M	Fe(III) <sup>1)</sup> M	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>2)</sup> M
I	1,1	0,12	8	0,1	0,1
II <sup>3)</sup>	0,15	0,0011	8	0,07	0,07

- 1) Eisen wird als Fe(II)-sulfamat zugesetzt und durch Erhitzen zu Fe(III) oxidiert
- 2) Das Hydrazin wird vor der Fe(II)-sulfamatlösung als Stabilisator eingebracht und bei der anschließenden Erhitzung teilweise zerstört
- 3) Die Np-Beladung des Harzes im vorausgegangenen Sorptions-I-Schritt beträgt 15 mg/ml



**Abb. 3310.6:** Elutionskurven für die Elution III (Pu-Elution) eines Drei-Zyklus-Prozesses (Versuch Nr. 10, vgl. Tab. 10). Dowex 1X2, 50-100 mesh; Harzbeladung 16 mg Pu/ml; Elutionslösung 0,35 M HNO<sub>3</sub>, Flußgeschwindigkeit 0,5 ml/min·cm<sup>2</sup>

w = Pu- bzw. Np-Konzentration in der letzten Fraktion von Wäsche IV.

SV = Säulenvolumen

Tab. 3310.8: Zusammensetzung typischer Eluatlösungen

Eluat-Typ	Mittlere Beladung des Harzes mg/ml	Konzentration im Eluat	
		mg/ml Np	mg/ml Pu
Np-Eluat (Elution I)	24	3,8	0,0006
	15	3,3	0,0005
	8	1,6	0,0005
Pu-Eluat (Elution III eines Zwei- Zyklen-Prozes- ses)	3	0,005	0,7
	15	0,017	2,4
Pu-Eluat (Elution III eines Drei- Zyklen-Prozes- ses)	3	$6,5 \cdot 10^{-6}$	0,58
	15	$9 \cdot 10^{-6}$	2,4

Der Zwei-Zyklen-Prozeß enthält im Gegensatz zum Dreizyklenprozeß nur einen Pu/Np-Trennzyklus, im übrigen entspricht er dem Dreizyklenprozeß völlig. Es werden also die Schritte 6 (Wäsche III), 7 (Elution II) und 8 (Sorptions III) eingespart, d.h. an die Sorption II schließt sich unmittelbar eine Wäsche mit 8 M HNO<sub>3</sub> (Wäsche IV des Dreizyklen-Prozesses) und danach die Plutonium-Elution (Zusammensetzung eines Eluats vgl. Tab. 3310.8) an. Somit umfaßt der Zweizyklenprozeß nur sieben Schritte.

Die bei der Prüfung der einzelnen Prozeßschritte erzielten Reinheiten der Np- und Pu-Produkte sowie die entsprechenden Dekontaminationsfaktoren (DF) sind in Tab. 3310.9 zusammengestellt. In der

Tab. 3310.9: Abhängigkeit der Produktreinheit bei der Anionenaustausch-Trennung von Plutonium und Neptunium von den "kritischen Parametern" (Austauscher-Typ, Harzbeladung, Strömungsgeschwindigkeit und dgl.). Die Prozentangaben beziehen sich jeweils auf das Produkt

Vers. Nr.	Kritische Parameter	Erster Pu/Np-Trennzyklus				Zweiter Pu/Np-Trennzyklus		
		Np-Produkt w/o Pu	DF(I)	Pu-Produkt w/o Np	DF(I)	w/o Np im Pu	DF(II)	DF(total)
1	Dowex 1X2 (50-100 mesh), selektive Np-Sorption, hohe Np-Harzbeladung (~ 30 mg/ml)	0,021	520	+	+	-	-	-
2	wie 1, aber niedrigere Np-Harzbeladung (~24 mg/ml)	0,028	390	3,3	280	-	-	-
4	Cosorption von Np und Pu, mäßige Harzbeladung (~15 mg/ml), hohe Flußgeschw. (~2,5 ml/min·cm <sup>2</sup> ), Gasbildung	0,072	150	7,3	120	-	-	-
5	wie 4, aber geringere Flußgeschw. (~1 ml/min·cm <sup>2</sup> ), Feedlösung entgast	0,014	790	0,75	1200	-	-	-
7	wie 5, aber geringere Harzbeladung (~8 mg Np/ml)	0,034	320	0,069	13100	-	-	-
6	wie 5, aber 3 Zyklen, niedrige Pu-Harzbeladung im 2.u.3. Zyklus (~2,4 mg Pu/ml)	0,030	370	0,53	1700	0,0011	480	8,2·10 <sup>5</sup>
9	Nur 2. Zyklus, mäßige Pu-Harzbeladung (~15 mg Pu/ml)	-	-	-	-	5,3·10 <sup>-4</sup>	1400	-
10	Wie 9, 2. und 3. Zyklus	-	-	-	-	3,7·10 <sup>-4</sup>	1900	-
8	Wie 5, aber Permutit SK (20-50 mesh)	0,045	250	168	5	-	-	-
11	Wie 8, aber kleinere Flußgeschwindigkeit (~0,4 ml/cm <sup>2</sup> ·min)	+	+	109	8	-	-	-

+) nicht analysiert

Tabelle sind auch die "kritischen Parameter" angegeben, die von Experiment zu Experiment variiert wurden. Aus den Ergebnissen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

- Mit Dowex 1X2 (50 - 100 mesh) läßt sich bei mäßiger Np-Beladung (ca. 15 mg/ml) und Strömungsgeschwindigkeiten von etwa 1 ml/min.cm<sup>2</sup> ein sehr reines Np-Produkt mit einem Pu-Gehalt von 0,01 bis 0,03 % erzielen
- Das Plutonium-Produkt enthält unter diesen Bedingungen im Falle eines Zwei-Zyklen-Prozesses etwa 0,5 bis 0,7 % Np
- Wird die Neptuniumbeladung des Harzes auf etwa die Hälfte (8 mg/ml) erniedrigt, so verschlechtert sich die Reinheit des Neptuniumprodukts nur unwesentlich, während die Reinheit des Plutoniumproduktes erheblich besser wird
- Bei hoher Flußgeschwindigkeit wird der Plutoniumgehalt im Np-Produkt nur unwesentlich (auf 0,07 %) erhöht, aber der Np-Gehalt im Pu-Produkt steigt um das zehnfache (ca. 7 %)
- Bei zweimaliger Pu/Np-Trennung, d.h. bei Anwendung des Drei-Zyklen-Prozesses, kann unter geeigneten Bedingungen eine Np-Verunreinigung des Pu-Produktes von <10 ppm und ein Gesamt-Dekontaminationsfaktor von rund 800.000 erzielt werden
- Bei Anwendung von Permutit SK (20 - 50 mesh) kann zwar ein befriedigendes Np-Produkt erzielt werden (Pu-Gehalt rund 0,05 %), aber das Plutoniumprodukt ist völlig unbefriedigend (Np-Gehalt 170 %, DF von nur 5), und der hohe Np-Verlust würde eine Rezyklierung der

im zweiten Zyklus eines Drei-Zyklen-Prozesses anfallenden Wastelösung erfordern. Auch eine starke Erniedrigung der Strömungsgeschwindigkeit auf ca.  $0,4 \text{ ml/sec} \cdot \text{cm}^2$  verbessert die Situation kaum

In Tabelle 3310.10 sind unsere mit höheren Plutoniumisotopen erzielten Laborergebnisse mit einigen Literaturangaben über  $^{237}\text{Np}$ - und  $^{238}\text{Pu}$ -Reinheiten verglichen. Aus diesem Vergleich lassen sich folgende Schlüsse ziehen (wobei man allerdings berücksichtigen muß, daß die bei der Verarbeitung von  $^{238}\text{Pu}$  pro Zyklus erzielbaren Dekontaminationsfaktoren sicher kleiner sein werden als die mit höheren Pu-Isotopen erzielten Laboratoriumswerte):

- Mit einem Zwei-Zyklen-Prozeß kann bei niedriger Np-Beladung ein Plutoniumprodukt von technischer Reinheit (z.B. für Radionuklidbatterien) erzielt werden
- Um die Np-Spezifikationen für "medical grade"-Plutonium zu erzielen, ist ein Dreizyklen-Prozeß erforderlich

Die Neptunium- und Plutoniumverluste in den einzelnen Prozeßlösungen eines Drei-Zyklen-Prozesses sind in Tabelle 3310.11 zusammengestellt. Die Np-Verluste bleiben danach unter 1 %. Dagegen betragen die Pu-Verluste bei niedriger Harzbeladung 3,5 % und bei mäßiger Harzbeladung 5 %.

Daß die Plutoniumverluste höher sind, liegt insbesondere an der Tatsache, daß dieses Element drei Zyklen durchläuft. Zur Erniedrigung der Gesamtverluste an dem besonders wertvollen  $^{238}\text{Pu}$  muß daher eventuell die Rezyklierung bestimmter Wasteströme (insbes. Sorption I, Wäsche Ib, II und IV, Elution II) in Betracht gezogen werden.

Tab. 3310.10: Vergleich einiger Literatur-Reinheitsangaben für  $^{238}\text{Pu}$  und  $^{237}\text{Np}$  mit unseren Laborergebnissen (mit höheren Pu-Isotopen bestimmt)

Quelle	Bemerkungen	Produktreinheit	
		w/o Pu in Np	w/o Np in Pu
Stoddard (c)	$^{238}\text{Pu}$ für Energiequellen	-	0,5
Burney (a)	Laboratoriumsmaßstab	0,08 - 0,12	0,24 - 0,30
Mullins (b)	$^{238}\text{Pu}$ für medizinische Anwendungen:		
	$^{238}\text{Pu}$ bombenreduziert	-	0,28 - 0,48
	$^{238}\text{Pu}$ elektroraffiniert	-	0,054-0,086
Diese Arbeit	2 Zyklen, "normale" Np-Beladung	<0,034	<0,75
	2 Zyklen, niedrige Np-Beladung	0,03	0,07
	3 Zyklen, niedrige Pu-Beladung	<0,03	≤ 0,001
	3 Zyklen, hohe Pu-Beladung	<0,03	0,0005

(a) G.A. Burney, DP-689 (1962)

(b) L.J. Mullins und A. Leary, Nucl. Appl. 6, (1969)

(c) D.H. Stoddard und E.L. Albenisius, DP-984 (1965)

Tab. 3310.11: Np- und Pu-Verluste bei einem Dreizyklusprozeß (die Feedkonzentrationen sind zum Vergleich mit angeführt). Werte beziehen sich auf Np- bzw. Pu-Produktlösungen

Lösung bzw. Prozeßschritt	Neptunium-Gehalt		Plutonium-Gehalt			
	mg/l	w/o	Pu-Harzbeladung 3 mg/ml im 2.u.3. Zyklus		Pu-Harzbeladung 15 mg/ml im 2.u.3. Zyklus	
			mg/l	w/o	mg/l	w/o
Feed I	1080	100	119	100	119	100
Sorption I	1,6	0,15	0,6	0,5	0,6	0,5
Wäsche Ia	1,0	0,06	[175]	[97,8]	[175]	[97,8]
Wäsche Ib	8,2	0,5	1,1	0,6	1,1	0,6
Wäsche II	3,8	0,2	1,4	0,8	1,4	0,8
Elution I	[3210]	[99,1]	1,0	0,3	1,0	0,3
Verlust 1. Zyklus		0,9		2,2		2,2
Feed II	0,8	0,06	140	97,8	159	97,8
Sorption II	0,004	0,0004	0,2	0,1	3,4	2,1
Wäsche III	0,002	0,0001	[173]	[97,1]	[1550]	[95,3]
Elution II	3,8	0,06	4,0	0,6	12,5	0,4
Verlust 2. Zyklus		bereits bei Wäsche Ia berücksichtigt		0,7		2,5
Feed III	0,001	0,0001	138	97,1	1240	95,3
Sorption III	-	-	0,2	0,1	0,4	0,03
Wäsche IV	-	-	1,6	0,5	1,9	0,1
Elution III	0,006	0,0001	[689]	[96,5]	1190	[95,2]
Verlust 3. Zyklus		-		0,6		0,1
Gesamtverlust		0,9		3,5		4,8

#### 4. MILLI-Fließschema

W. Ochsenfeld, G. Koch, J. Schön, K. Majchrzak <sup>1)</sup>

Auf Grund der oben beschriebenen Laborexperimente wurde das Fließschema für die Aufarbeitung der bestrahlten Neptuniumoxid-Eisen-Targets in der Anlage "MILLI" festgelegt. Es sieht folgende Schritte vor:

- Selektive Auflösung der Eisen-Matrix mit verdünnter Salpetersäure unterhalb 60°C, Abfiltrieren der Eisennitratlösung
- Nachdem im Auflöser das  $\text{NpO}_2$  von mehreren Target-Chargen angesammelt wurde, wird das Oxid durch siedende konzentrierte Salpetersäure (evtl. unter Fluoridzugabe) gelöst
- Erster Codekontaminations-Extraktionszyklus in den HA-HC-Batterien. Verwendung von V(V) für die Oxidation des Neptunium zu Np(VI)
- Zweiter Codekontaminationszyklus unter Verwendung der 1A-, 1AS- und 1B-Mischabsetzerbatterien. Für die Wertigkeitseinstellung von Np(VI) wird eventuell die Verwendung eines starken Oxidationsmittels (Chromat) in Betracht gezogen
- Extraktive Plutonium/Neptunium-Trennung mittels Eisen(II)-Nitrat im dritten MILLI-Kreis (2A- und 2B-Mischabsetzerbatterien). Die Neptuniumproduktlösung (2 BP) sollte den Spezifikationen entsprechen und keine weitere Reinigung erfordern
- Plutonium-Endreinigung durch zwei Anionenaustausch-Zyklen (den beiden letzten Zyklen eines Drei-Zyklen-Prozesses entsprechend)

---

<sup>1)</sup> IAEA-Stipendiat; ständige Anschrift: Institut für Kernforschung, Warschau

## 5. Analytische Entwicklungen

D. Ertel, W. Wettstein

Zur analytischen Bestimmung von Np neben Pu bzw. U in wäßrigen ( $\text{HNO}_3$ ) und organischen (TBP/Alkan) Prozeßlösungen wurden zwei RFA-Methoden entwickelt, die auf der Messung der entsprechenden  $L_{\alpha 1}$ -Linien beruhen (W-Röhre 55 kV, 50 mA; Analysatorkristall  $\text{LiF} [100]$  ).

Die erste Methode eignet sich zur Untersuchung spaltproduktfreier Lösungen. Der Analysenbereich ist 0,01 - 1,5 mg/ml Np; die relative Standardabweichung beträgt optimal ca. 1 %. Eine Bestimmung erfordert ca. 0,25 - 25 mg Np. Nach Zusatz von Th-Standard und Verdünnung (25 ml) wird in Flüssigkeitsküvetten gemessen.

Die andere Methode ist zur Np-Bestimmung in spaltproduktthaltigen Lösungen vorgesehen. Dabei wird ein Lösungsaliquot (10  $\mu\text{l}$ ) auf Filterpapier eingetrocknet und in dieser Form gemessen. Der Analysenbereich beträgt 1 - 200 mg/ml Np; die relative Standardabweichung 1 - 2 %; erforderlich sind 0,01 - 2 mg Np pro Meßprobe. Die spezifische  $\gamma$ -Aktivität kann bis 1000 Ci/l betragen; die maximale  $\gamma$ -Aktivität eines Meßpräparats ist dann 10 mCi, so daß keine besondere Strahlungsabschirmung des Röntgenspektrometers notwendig ist.

In den Fällen  $\text{Pu} > \text{Np}$  und  $\text{Np} > \text{U}$  wird durch Peaküberlappung  $\text{Pu-L}_{\alpha 2}/\text{Np-L}_{\alpha 1}$  bzw.  $\text{Np-L}_{\alpha 2}/\text{U-L}_{\alpha 1}$  bei geringer Gehalt des jeweils im Unterschuß vorhandenen Elements vorgetäuscht. Beim erstgenannten Verfah-

ren bewirken die Hauptkomponenten Pu bzw. Np eine Vortäuschung von +2,3 % Np bzw. +1,8 % U. Bei der zweiten Methode ist dieser Effekt geringer; die entsprechenden Korrekturfaktoren sind +0,7 % Np bzw. +0,5 % U.

### 3320 AUFARBEITUNG BESTRAHLTER AMERICIUMTARGETS

In Calsson I des Transplutoniumlabors (TPL) wird eine Anlage erstellt, in der bestrahlte  $^{241}\text{Am}$ - bzw.  $^{241,243}\text{Am}$ -Targets im 10 g-Maßstab pro Charge durchgesetzt werden können. Der Prozeß soll dabei folgenden Aufgabenstellungen gerecht werden:

- Isolierung von  $^{242}\text{Cm}$  im 10 KCl-Bereich und von  $^{244}\text{Cm}$  aus langzeitbestrahlten  $^{241,243}\text{Am}$ -Targets
- Gewinnung von  $^{238}\text{Pu}$  aus gelagertem  $^{242}\text{Cm}$  und bestrahlten Am-Targets sowie Isolierung von  $^{242}\text{Pu}$  aus Am-Targets kurzer Abkühlzeit
- Zur Beherrschung der strahlenchemischen Veränderungen der Prozesse müssen schnelle Trennsysteme eingesetzt werden. In der ersten Ausbaustufe sollen die Trennoperationen auf der Basis der Hochdruckionenaustauscher durchgeführt werden, da hier Prozeßführung und apparative Auslegung schon weiter entwickelt sind als dies bei der Schnellextraktion der Fall ist.
- Um die Geräte aus Edelstahl fertigen zu können, sollen nur Chemikalien eingesetzt werden, die keine schwerwiegenden Korrosionsprobleme aufwerfen.

## 1. Prozeßentwicklung

G. Höhle, W. Weinländer

Der Aufarbeitung bestrahlter Am-Targets wurde folgendes Blockschema zugrunde gelegt (Abb. 3320.1).

Die Aluminiummatrix des bestrahlten Targets wird in NaOH gelöst. Die schwerlöslichen Oxide und Hydroxide der Transurane und Spaltprodukte werden anschließend mit siedender Salpetersäure aufgeschlossen, filtriert und durch einen Anionenaustauscher gepumpt, wobei Pu(IV) absorbiert wird, während Am, Cm und die meisten Spaltprodukte durchlaufen. Pu wird mit verdünnter Salpetersäure eluiert und separaten Reinigungsschritten außerhalb der Anlage unterzogen.

Die stark salpetersaure Lösung der Transplutoniumelemente wird mit Ameisensäure auf pH = 2 eingestellt (siehe 3121), filtriert und auf eine mit  $Zn^{2+}$  beladene Kationenaustauschersäule gegeben. Die Am-Cm-Seltene Erden-Trennung wird mittels Verdrängungschromatographie an AG5OX8 in der Zn-Form und DTPA oder NTA als Elutionsmittel durchgeführt (7,8). Die Feinreinigung der Am- und Cm-Fraktion geschieht im System AG5OX8-/α-Hydroxisobuttersäure. Die Oxide von Am und Cm werden durch Adsorption an Kationenaustauschern und anschließender Veraschung hergestellt.

### 1.1 Parameteruntersuchungen zur Dimensionierung von Hochdruckionenaustauschersäulen

Die wesentlichen Größen, die das Trennergebnis einer säulenchromatographischen Trennung bestimmen, sind die Verteilungskoeffizienten, der Trennfak-

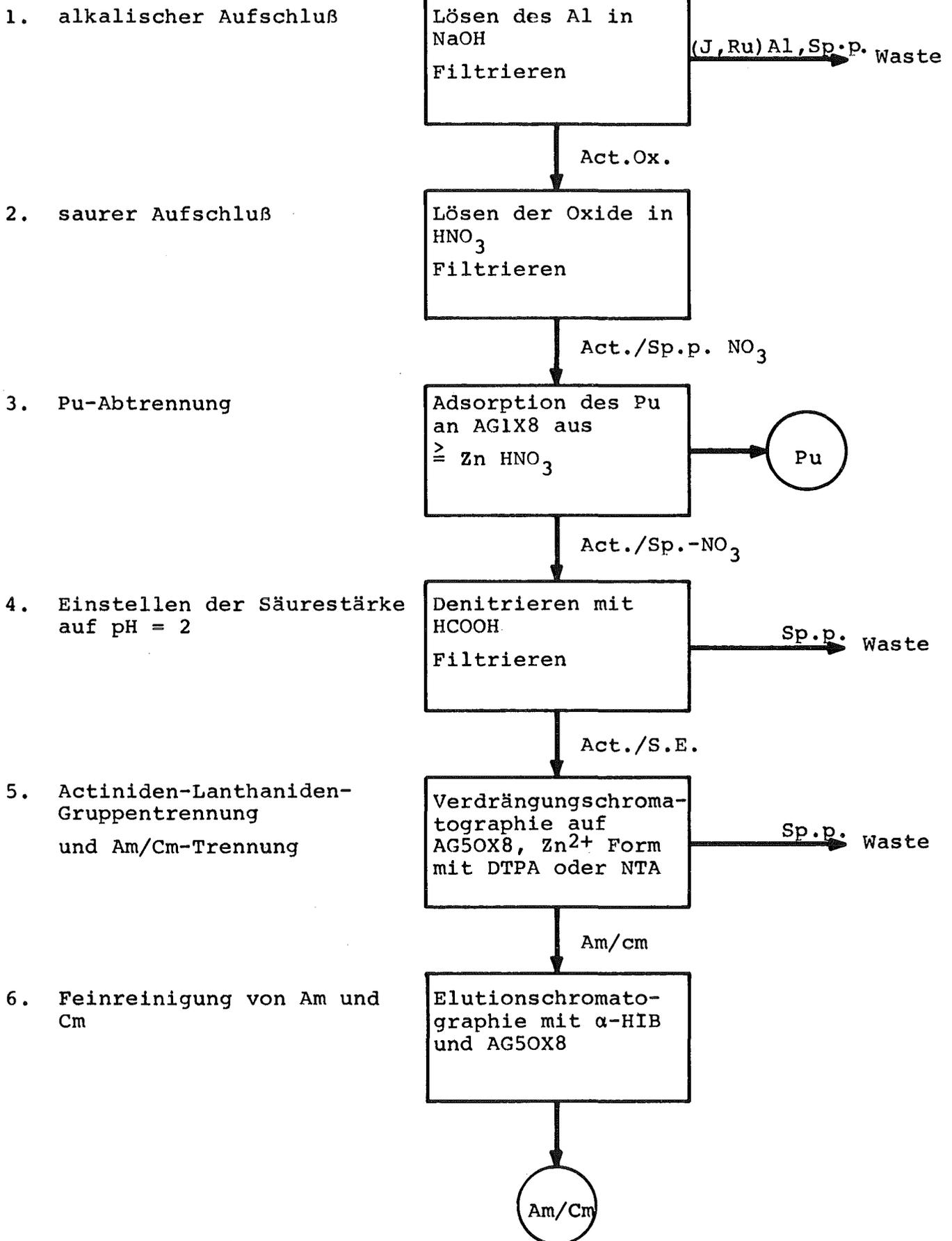


Abb. 3320.1: Blockschema für die Am-Targetaufarbeitung

tor und die Zahl der theoretischen Böden einer Säule (N), bzw. der nach Gleichung [1] abgeleitete Wert für die Höhe eines theoretischen Bodens (HETP).

$$[1] \quad \text{HETP} = \frac{L}{N} \quad L = \text{Länge der Austausch-} \\ \text{scherpäckung}$$

Nach (9) ist der HETP-Wert eines bestimmten Trennsystems abhängig von Betriebsparametern wie Fließgeschwindigkeit (w), Größe der Austauscherkörner (d) und Temperatur.

Da wegen der  $\alpha$ -Radiolyse der Austauscher durch das  $^{242}\text{Cm}$  eine möglichst weitgehende Reduzierung der Trennzeit durch Erhöhung der Fördergeschwindigkeit anzustreben ist, ist zunächst die Veränderung des HETP-Werts mit der Fließgeschwindigkeit zu untersuchen. Nach (9) sollte sich in erster Näherung eine Proportionalität von HETP und w ergeben. Die sich dadurch ergebende Verschlechterung der Trennung sollte möglichst durch Veränderung eines zweiten Parameters, z.B. der Austauscherkorngröße, kompensiert werden.

Der HETP-Wert eines Ionenaustauschersystems wird dabei folgendermaßen bestimmt: Für die Elutionsbande von Tracermengen einer Substanz gilt nach Gleichung [2] (9)

$$[2] \quad C_v = C_{\max} \cdot \exp\left(\frac{N(v - v_{\max})^2}{2 v \cdot v_{\max}}\right)$$

$v_{\max}$  = Volumen für die Lage des Konzentrationsmaximums

Führt man zusätzlich die Volumina  $v_{1,2}$  ein, bei denen die Konzentration den Wert  $C_{\max}/e$  hat, so gilt nach Auflösen von Gleichung 2 nach N

$$[3] \quad N = \frac{2 \cdot v_{1,2} \cdot v_{\max}}{(v_{1,2} - v_{\max})^2}$$

Obwohl sich theoretisch für  $v_1$  und  $v_2$  dasselbe N ergeben müßte, ermittelt man in der Praxis wegen der Unsicherheiten von  $v_{\max}$  bzw.  $v_{1,2}$  aus der Elutionskurve jeweils zwei Werte für N, die zur Berechnung des HETP-Wertes gemittelt werden.

Die Versuche wurden mit Eu-Tracer im System AG50WX8 und  $\alpha$ -Hydroxisobuttersäure ( $\alpha$ -HIB) als Elutionsmittel durchgeführt.

## 1.2 Änderung des HETP-Wertes mit der Fließgeschwindigkeit

Im Geschwindigkeitsbereich  $6 \text{ ml/cm}^2 \text{ min}$  bis  $20 \text{ ml/cm}^2 \text{ min}$  wurden an einer Säule, gefüllt mit einer Harzfraktion von  $d = (60 \pm 5) \mu\text{m}$ , Elutionsversuche durchgeführt und nach obigen Verfahren ausgewertet.

Die Ergebnisse sind in Abb. 3320.2 zusammen mit Werten anderer Autoren dargestellt. Die gemessenen Werte bestätigten die bereits früher festgestellte Abhängigkeit (10):

$$\text{HETP} \sim w^{1/2}$$

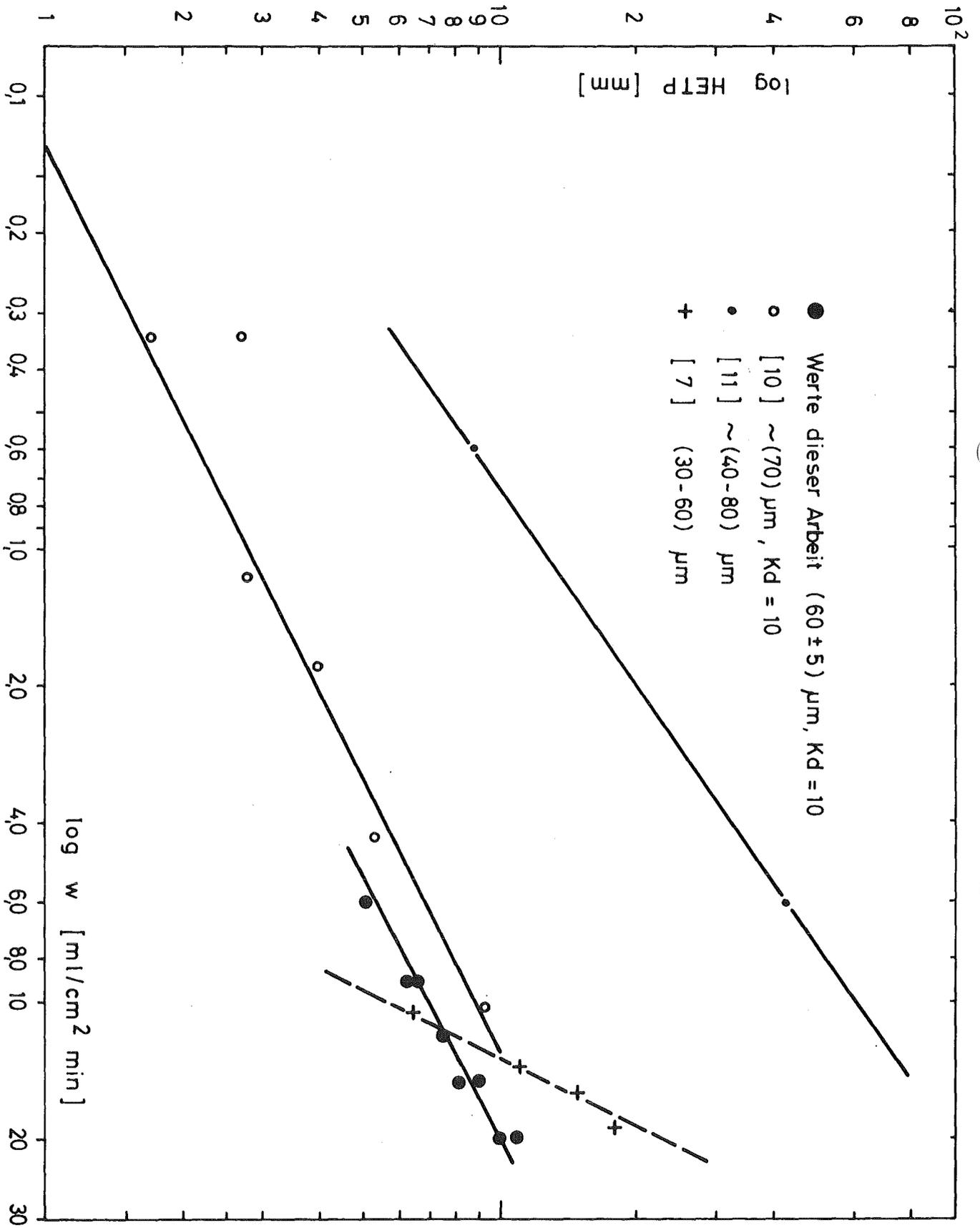


Abb. 3320.2: Abhängigkeit des HETP-Werts von der Flußgeschwindigkeit

Demgegenüber fand Bleyl (11) einen Exponenten von 0,72 für  $w$  während man aus den Daten von Lowe et al. (7), allerdings im System AG50WX8-DTPA bei 70°C (Verdrängungschromatographie), einen Exponenten von 2 ermitteln kann.

Gemäß der von Glueckauf angegebenen Formel (9) ist unter den Versuchsbedingungen in erster Näherung eine Proportionalität von HETP und  $w$  zu erwarten (Exponent = 1).

Während die absolute Höhe der HETP-Werte der hier untersuchten Systeme recht gut mit den bereits früher untersuchten übereinstimmt, weichen die Absolutwerte der zitierten Autoren zum Teil erheblich davon ab.

### 1.3 Beeinflussung des HETP-Wertes durch den Kornradius

Für die Abhängigkeit der Bodenhöhe vom Korndurchmesser wurden im Größenbereich  $20 \mu\text{m} \leq d \leq 50 \mu\text{m}$  ergänzende Messungen zu früheren (10) durchgeführt. Dieser Korngrößenbereich dürfte in erster Linie für den Einsatz in Hochdruckionenaustauschern verwendet werden.

Abb. 3320.3 zeigt die gemessenen Werte. Aus der sich im doppelt log. Koordinatensystem ergebenden Geraden läßt sich eine Steigung

$$\frac{d(\log \text{HETP})}{d(\log d)} = 1.5$$

ermitteln, d.h.

$$\text{HETP} = \text{const} \cdot d^{1.5}$$

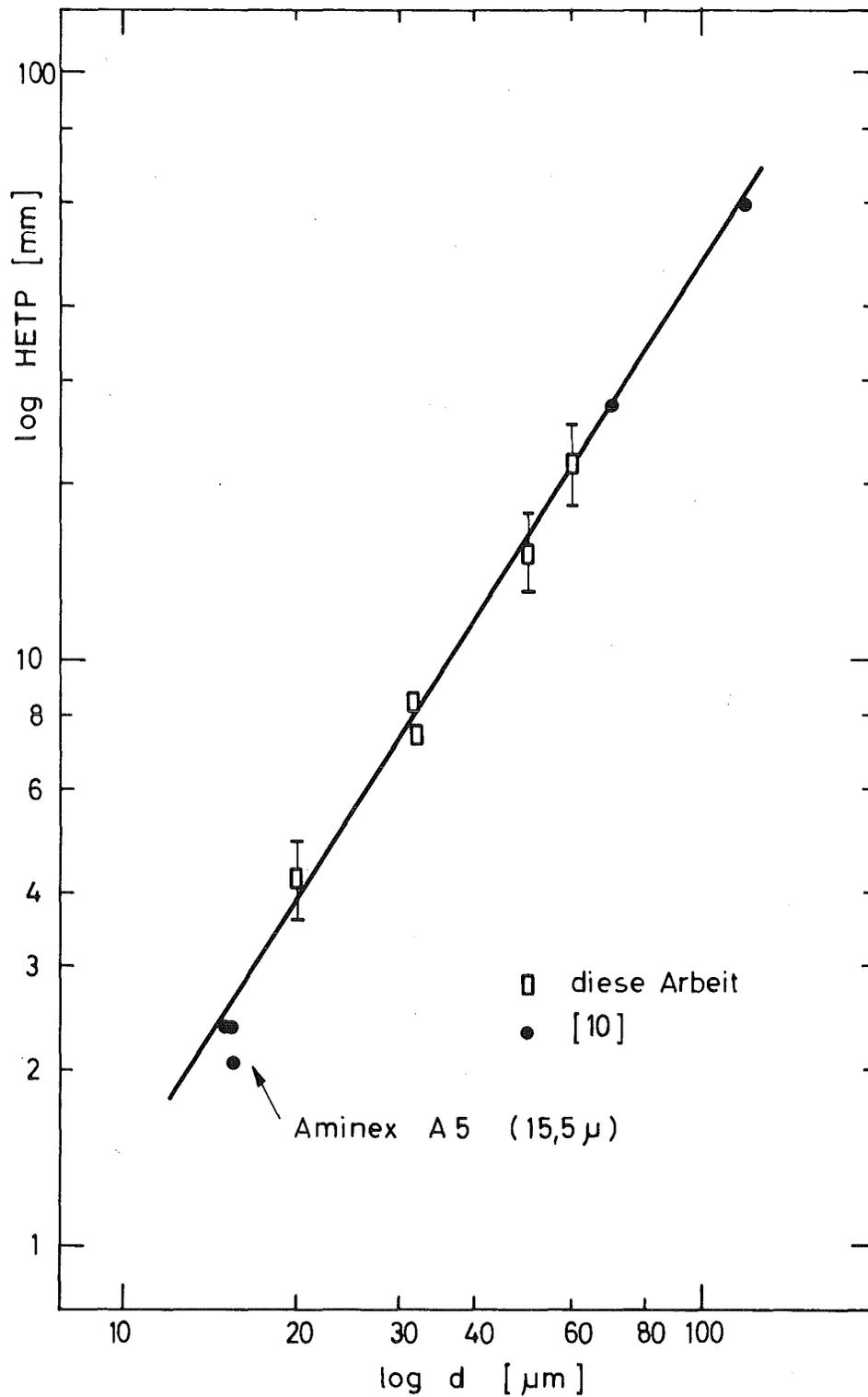


Abb. 3320.3: Änderung des HETP-Wertes mit dem Korn-  
durchmesser  
 $w = 1 \text{ ml/cm}^2 \text{ min}$   
 $k_d = 10$



Nach einer in (9) angegebenen Beziehung ist für den Exponenten von  $d$  zu erwarten

$$1 \leq x \leq 2$$

Die gefundene Abhängigkeit liegt somit innerhalb der zu erwartenden Grenzen.

### 3330 AUFARBEITEN VON BESTRAHLEM PLUTONIUM

Zur Herstellung von  $^{242}\text{Pu}$ ,  $^{243}\text{Am}$  und  $^{244}\text{Cm}$  werden in den Reaktoren FR2 und BR2 Pu/Al-Legierungen bestrahlt (vgl. 3230). Ausgangspunkt der Entwicklungsarbeiten zur Aufarbeitung bestrahlter Pu-Targets ist das in Abb. 3330.1 dargestellte Blockschema der chemischen Aufarbeitung von bestrahlter Pu/Al-Matrix. Die Produkte Cm, Am und Pu sollen in Form der Oxide mit 97 % chemischer Reinheit erhalten werden.

Für die Durchführung dieser Arbeiten wird als Ergänzung der Betonzelle KATZE eine Bleizelle (10 cm Pb, gasdicht) fertiggestellt (vgl. Abb. 3330.2).

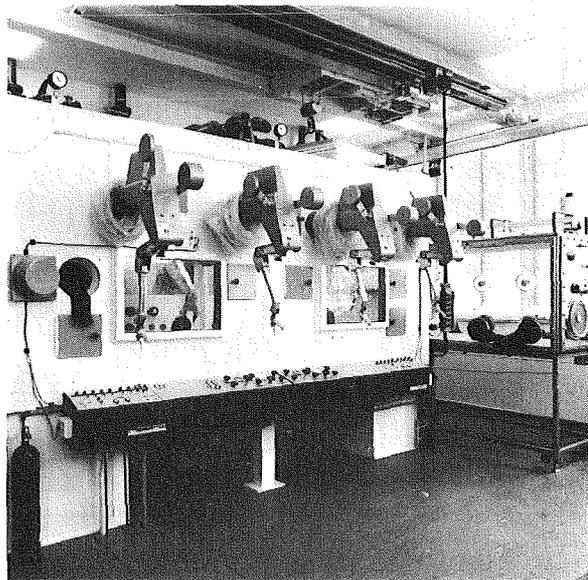


Abb. 3330.2: IRCh-Transplutoniumbleizelle

## 1. Chemischer Aufschluß

A. Sameh, G. Böhme, K. Sauermann, S.H. Eberle

Die Konzipierung und Laboratoriumserprobung ist abgeschlossen. Es folgt die Demonstration des Verfahrens mit den bestrahlten FR2-Plutoniumbündeln (vgl. 3230). Dafür wird in den Heißen Zellen der Abteilung Reaktorbetrieb und Technik eine geeignete Einrichtung installiert werden.

## 2. Pu-Abtrennung

A. Sameh, J. Reinhardt, S.H. Eberle

Als Vorbereitung für die Pu-Abtrennung aus bestrahlten Pu/Al-Legierungen wurde hochabgebrannter FR2-Brennstoff aufgearbeitet. Tabelle 3330.1 zeigt, daß dabei etwa gleiche Dekontamination durch zwei  $\text{HNO}_3$ - oder eine HCl-Waschextraktion erreicht wird. Zur Verbesserung der Pu-Ausbeute muß die wäßrige Waschextraktionsphase in den Prozeß zurückgeleitet werden. Es wurde festgestellt, daß durch die salzsaure Wäsche die Rückextraktion verbessert wird. Diese Versuche sind durch die Anwesenheit von Uran nicht voll repräsentativ für bestrahltes Pu, jedoch wird die Dekontamination bei Abwesenheit von U sehr wahrscheinlich besser sein. Die weitere Prozeßerprobung erfolgt unter Verwendung des Düsenextraktors (vgl. 3420) mit dem Pu-Konzentrat der FR2-Bündel im Anschluß an die Demonstration des chemischen Aufschlusses.

Tab. 3330.1: Gemessene Pu-Ausbeuten und Spaltprodukt-abtrennungen bei der ALIQUAT-Extraktion in "batch"-Versuchen (30 Vol.% Aliquat in Xylol, wäßrige Phase 3 M HNO<sub>3</sub>, FR2-Brennstoff 16.500 MWd, ca. 0,2 kg/l)

Extraktionsschritte	Gehalt in % der Anfangsmenge		
	Pu	Zr/Nb	Ru/Rh
Aliquat-Phase nach Hinextraktion	97,3	0,4	3
Aliquat-Phase nach 1. Waschen mit 4 M HNO <sub>3</sub>	97,2	0,4	0,8
Aliquat-Phase nach 2. Waschen mit 0,1 M HNO <sub>3</sub>	96,7	0,35	0,8
wäßriger Rückextrakt (0,4 M NH <sub>2</sub> OH·HCl)	96,4	0,1	0,2
Aliquat-Phase nach Hinextraktion	98,8	0,2	3
Aliquat-Phase nach Waschen mit 8 M HCl	93,3	0,2	0,5
wäßriger Rückextrakt (0,4 M NH <sub>2</sub> OH·HCl)	92,7	0,3	0,2

### 3. Spalterdenabtrennung

A. Sameh, S.H. Eberle

Zweck dieser Prozeßstufe ist die Abtrennung der Spalterden von den Transplutonen. In bestrahltem Plutonium ist das Mengenverhältnis von Spalterden zu Transplutonen etwa 5:1, also wesentlich niedriger als im hochaktiven Abfall der Brennelementaufarbeitung. Für Mengenverhältnisse dieser Größe wird die "Lanthanidenfiltration" entwickelt. Sie besteht darin, die zu trennende Mischung in eine Lösung von DTPA und Milchsäure zu bringen und diese durch eine Trennsäule zu leiten,

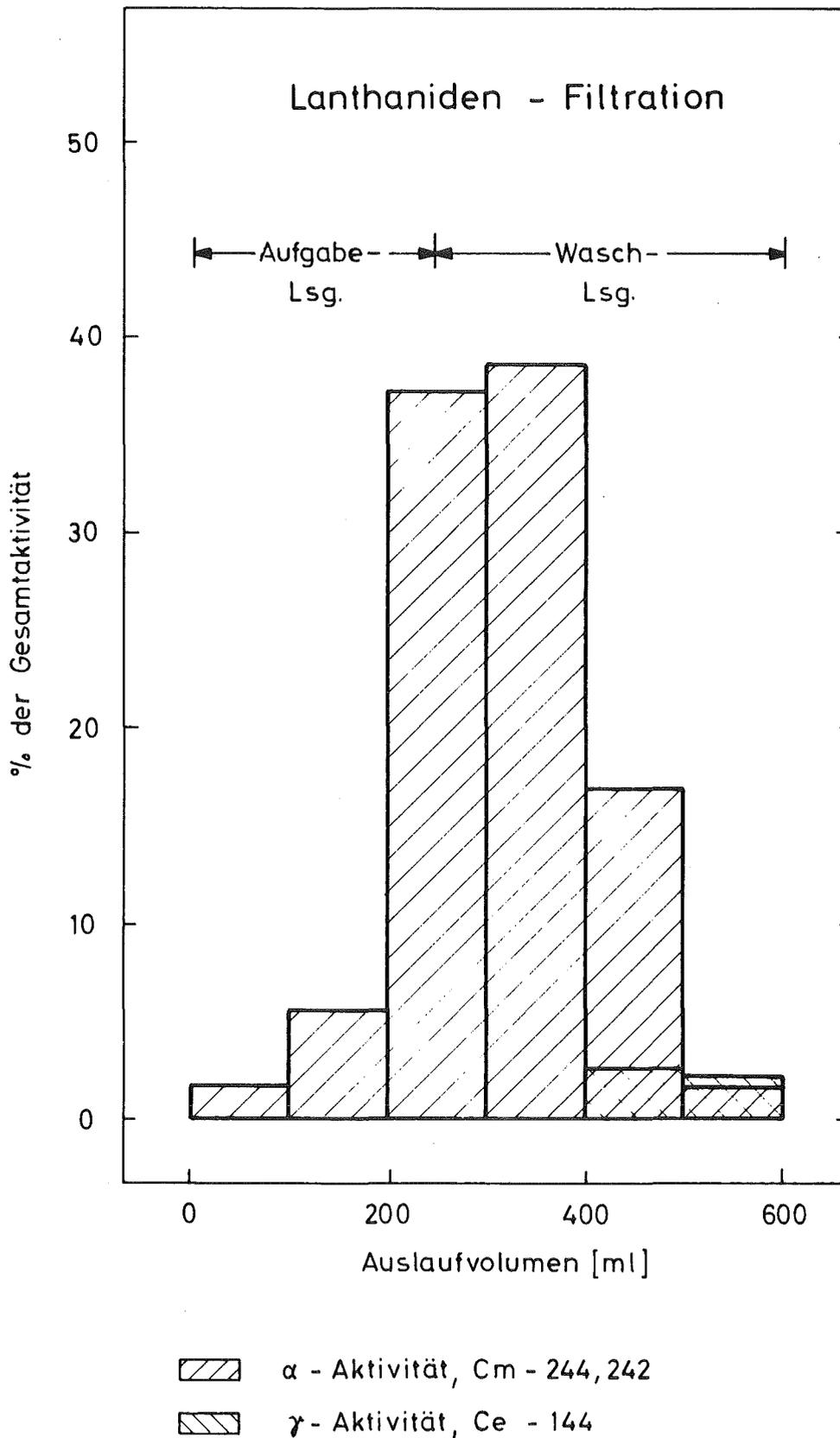
die mit einem Kationenaustauscher gefüllt ist. Dabei werden nur die Spalterden zurückgehalten, die Transplutone laufen durch. Dieses Verfahren behält die Einfachheit der chromatographischen Elutionstechnik bei und vermeidet die Schwierigkeiten, die durch sorbierte  $\alpha$ -Strahler hervorgerufen werden (12).

### 3.1 Filtration auf HDEHP-Säulen

Den Verlauf des ersten Versuchs mit bestrahltem Material aus den Brennstäben von Experiment Mol 6 A/1 (vgl. 3230) zeigt Abb. 3330.3. Der Trenneffekt war nicht so gut wie nach den Vorversuchen erwartet wurde ( $<0,1$  % Spalterden im Produkt), und zwar vermutlich infolge einer verringerten Spalterdenaufnahme Kapazität der Säule durch anwesende Salze (13). Für reines Cer beträgt die Kapazität eines Säulenmaterials mit  $0,03$  mMol HDEHP/g etwa  $0,02$  mMol/g. Der Effekt anwesender Salze wird untersucht.

### 3.2 Filtration auf Kationenaustauschersäulen

Die HDEHP-Säule eignet sich aufgrund ihres hohen Gruppentrennfaktors und der mäßigen Kapazität besonders für niedere Spalterden-Transplutonverhältnisse. Prinzipiell eine höhere Kapazität haben Kationenaustauscher ( $\geq 1$  m Äq/g). Abb. 3330.4 zeigt die Verteilungskurven im System DOWEX 50-DTPA/Milchsäure. Daraus ergibt sich ein ausreichend großer Trennfaktor für Ce/Am, wogegen der für Eu/Am (und vermutlich Sm/Am) wesentlich kleiner ist. Die vollständige Dekontamination der Transplutone in einem Schritt wird daher schwierig sein.



**Abb. 3330.3:** Aktivitätsverteilung bei der Filtrationstrennung von bestrahltem Material (12 mg  $^{243}\text{Am}$ ,  $^{242,244}\text{Cm}$  + ca. 150 mg Spalterden) Aufgabe- und Waschlösung: 1 M Milchsäure, 0,1 M DTPA pH 2,4 Säule: 180 ml HDEHP-Glas, 3 mMol HDEHP je 10 g Glaspulver

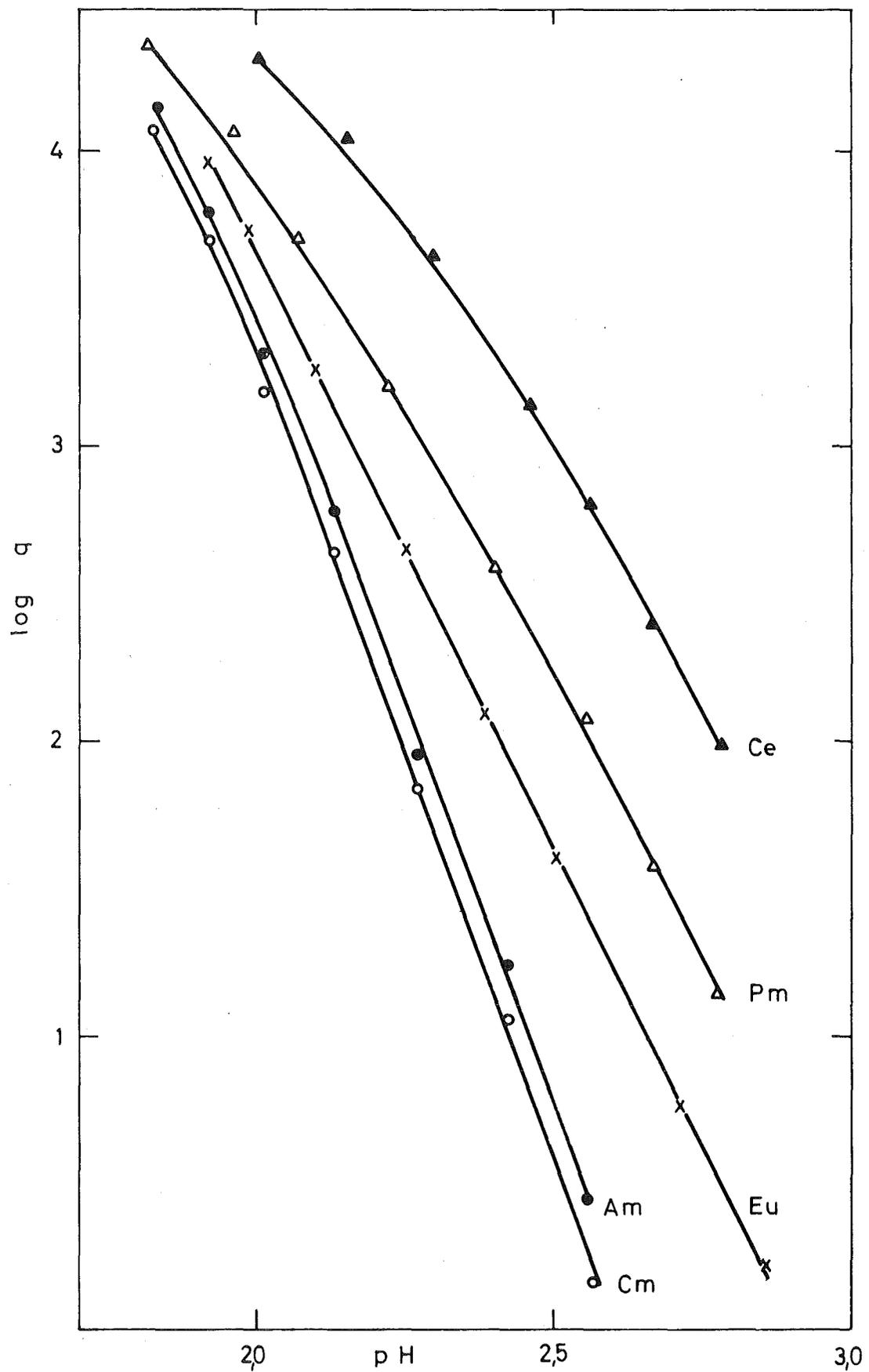


Abb. 3330.4: Verteilungskoeffizienten im System DOWEX 50-X8/1 M Milchsäure - 0,001 M DTPA

Literaturverzeichnis

- 1) C.H. Leichsenring, W. Ochsenfeld, W. Diefenbacher und G. Meier, Reaktortagung Bonn 1971, Tagungsbericht S. 682
- 2) W.L. Poe, A.W. Joyce and R.I. Martens, Ind. Eng. Chem. Process Des. Devel. 3, 314 (1964); S.A. Burney, *ibid.* 3, 328 (1964)
- 3) I.L. Jenkins, Actinides Rev. 1, 187 (1969)
- 4) (a) W. Bähr, KFK-797 (1968); (b) G. Koch, KFK-976 (1969); (c) W. Ochsenfeld, W. Bähr, G. Koch, Reaktortagung Berlin, April 1970; (d) G. Koch, J. Schön, R. Sperfeld und E. Hamburger, unveröffentlicht
- 5) J.L. Ryan, HW-59193 (REV) (1959)
- 6) W. Bähr, unveröffentlichte Experimente (1968)
- 7) J.T. Lowe, W.H. Hale, Jr., D.F. Hallman, Ind. Eng. Chem. Process Des. Devel. 10, 131 - 135 (1971)
- 8) E.J. Wheelwright, T.R. Myers, BNWL-SA-1493 (1968)
- 9) E. Glueckauf, AERE C/R 1356 (1954)
- 10) W. Weinländer, Dissertation TU München (1970)
- 11) H.J. Bleyl, H. Münzel, Radiochim. Acta 9, (1968) 149
- 12) S.H. Eberle, Sameh A. Ali, Radiochim. Acta 11, 149 (1969)

- 13) Sameh A. Ali, S.H. Eberle, Inorg. Nucl. Chem.  
Letters 7, 153 (1971)

## 3400 VERFAHRENS- UND ZELLENTÉCHNIK

### 3410 LABORANLAGE IN CAISSON I DES TPL

Für die Aufarbeitung bestrahlter Am-Targets (vgl. 3320) wurde in Caisson I des TPL eine Boxenreihe konzipiert, in der das mechanische Zerlegen der Stäbe (eine Box), der chemische Aufschluß (eine Box), der mehrstufige Trennprozeß (zwei Boxen) und die Überführung der Produkte in Oxide (eine Box) durchgeführt werden können.

#### 1. Konzeption

C.H. Leichsenring, G. Böhme, A. Suppan

Wegen des Experimentiercharakters der Arbeiten weist die Anlage eine große Flexibilität auf, damit sie so den jeweiligen Anforderungen optimal angepaßt werden kann. Dies wurde erreicht mit

- austauschbaren gasdichten Boxen
- auf einfache Weise füg- und lösbare Versorgungs- und Verbindungsleitungen
- variabler Abschirmung, die im Verbund aus Beton, Stahl, Blei ( $\gamma$ -Schutz) und aus Polyäthylen (n-Schutz) aufgebaut ist

Die Abschirmung ist so bemessen, daß 10 g bestrahltes  $^{241}\text{Am}$  nach beliebiger Bestrahlungsdauer und 30 d Abklingzeit gehandhabt werden können.

Zur Entflechtung der Forschungs- und der Betriebsarbeiten wurde die übliche Anordnung mit getrennten Bedienungs- und Beschickungsräumen gewählt. Das Sam-

meln der flüssigen Abfälle geschieht über eigens dafür geschaffene Sammelsysteme eingeteilt in Aktivitätsbereiche, während die festen Abfälle über das normale Beschickungssystem ausgeschleust werden.

Zum Anschluß an die bereits vorhandenen analytischen Einrichtungen im IHCh dient eine Rohrpostanlage, womit beträchtliche Einsparungen erzielt werden.

Einen Überblick geben die Abbildungen 3410.1 und 3410.2

## 2. Beschaffung und Aufbau

C.H. Leichsenring, G. Böhme, A. Suppan

Nach abgeschlossenen Ausschreibungen wurden im Berichtszeitraum die Aufträge für die Stahlkonstruktion und die Abschirmungen vergeben. Die Aufträge für Boxen, Manipulatoren, Fenster und Zubehör werden dieser Tage erteilt.

Infolge der großen spezifischen Aktivitäten des handzuhabenden  $^{242,244}\text{Cm}$  kommt dieser Anlage Prototypcharakter zu. Aus den zu gewinnenden Erfahrungen erwartet man wertvolle Rückschlüsse für andere Anlagen gleicher Art.

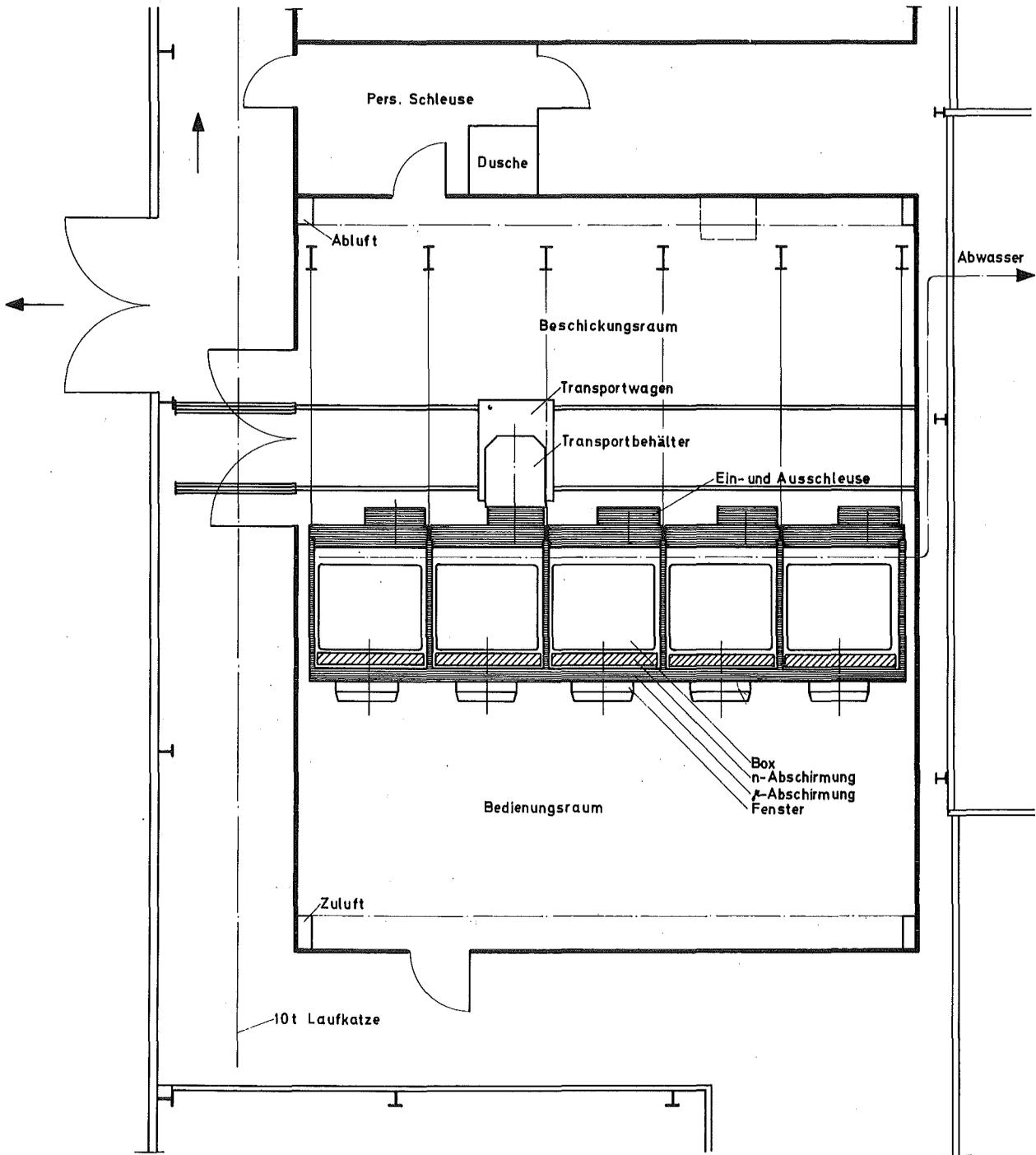


Abb. 3410.1: Grundriß der Bleizellenanlage in Caisson I des TPL

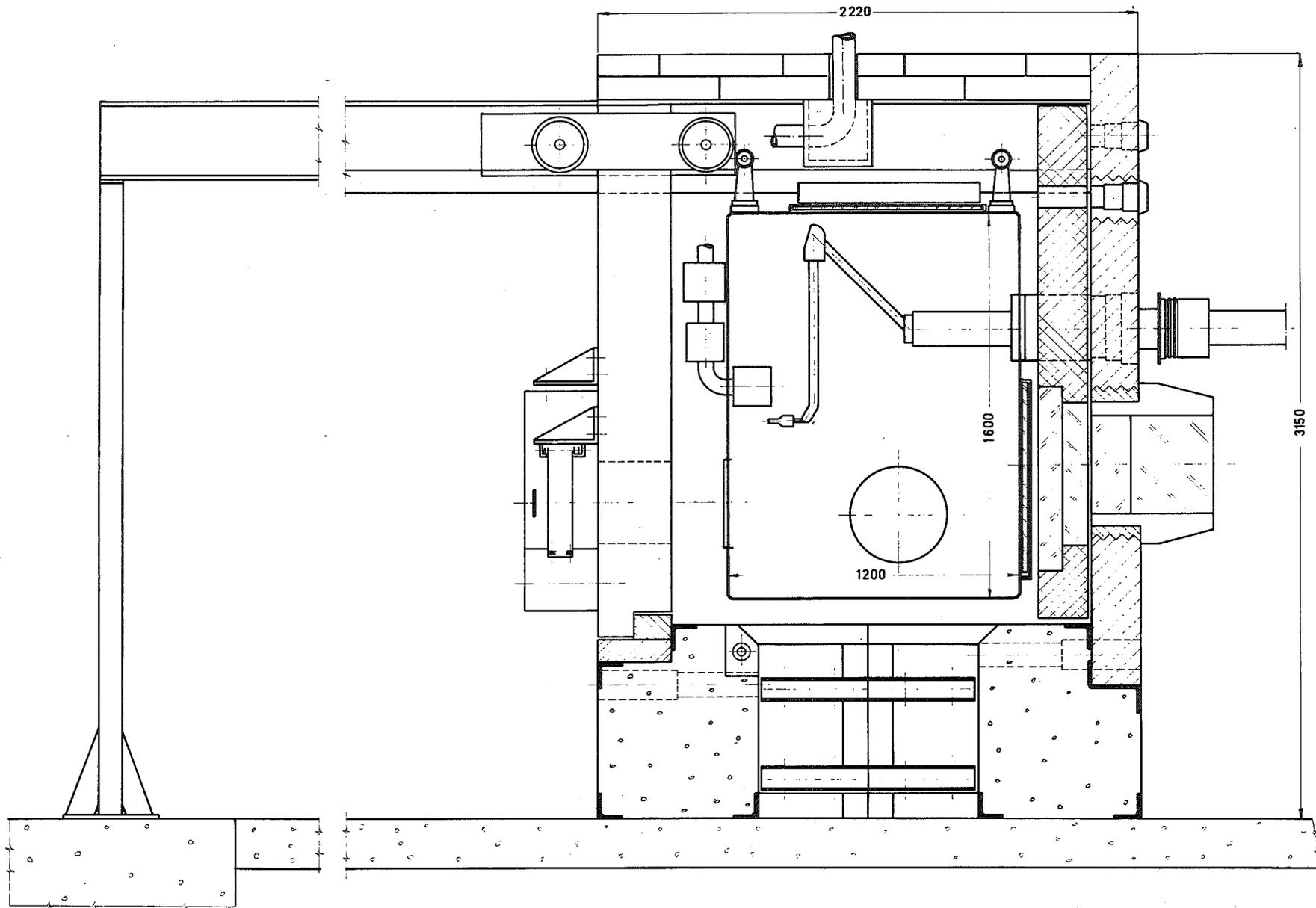


Abb. 3410.2: Querschnitt durch die Bleizellenanlage im Caisson I des TPL

## 3420 PROZESSEINRICHTUNG FÜR DIE GEWINNUNG VON TRANSCURIUMELEMENTEN

Ziele dieses Teilprojektes sind die Entwicklung apparativer Komponenten für die chemische Isolierung von Actiniden, besonders von Transcuriumelementen, und die Ausarbeitung der Gestelltechnik für das fernbediente Montieren und Operieren von Prozeßeinrichtungen in Heißen Zellen. Zur Zeit werden die zu den Prozeßstufen Chemischer Aufschluß und Pu-Abtrennung (vgl. 3330) benötigten Komponenten bearbeitet.

### 1. Düsenextraktor

A. Sameh, P.M. Menzler

Zur einstufigen Schnellextraktion wurde ein "Düsenextraktor" entwickelt. Die Wirkung beruht auf der intensiven Vermischung der zu extrahierenden Phasen durch einen Gasstrom in einem Mischrohr nach dem Wasserstrahlpumpenprinzip. Abb. 3420.1 zeigt den Laboratoriumsprototyp für die Funktionsprüfung. Mit einem Mischrohr von 5 mm Durchmesser und 110 mm Länge wurde ein Durchsatz von 3 l/h jeder Phase erreicht. Versuche zur Phasenseparation ergaben, daß ein Zusatz von Demulgatoren die Entmischungszeit verringert, jedoch nur in einem engen Konzentrationsbereich. Geeignete Substanzen wurden in Kontakt mit den Farbwerken Höchst gefunden (Tabelle 3420.1)).

Tab. 3420.1: Entmischungszeit des Düsenextraktor-  
Phasengemisches (5 m HNO<sub>3</sub>/30 v/o  
Aliquat in Xylol)

Konz. des Demulgators (ppm)		0	50	100	150	200
Dissolvan 4425	(sec)	50	37	38	45	67
Dissolvan 4400	(sec)	50	49	44	41	49
Dissolvan 4402	(sec)	50	35	25	20	28

## 2. Strahlenresistentes Absperrventil

G. Böhme

Im Rahmen der Entwicklung von Prozeßarmaturen wurden Ventile hoher Dichtigkeit ( $10^{-4}$  torr l/s im Durchgang,  $10^{-7}$  torr l/s nach außen) gefertigt. Dabei wurden nur metallische hochkorrosionsbeständige Werkstoffe verwendet (Abb. 3420.2).

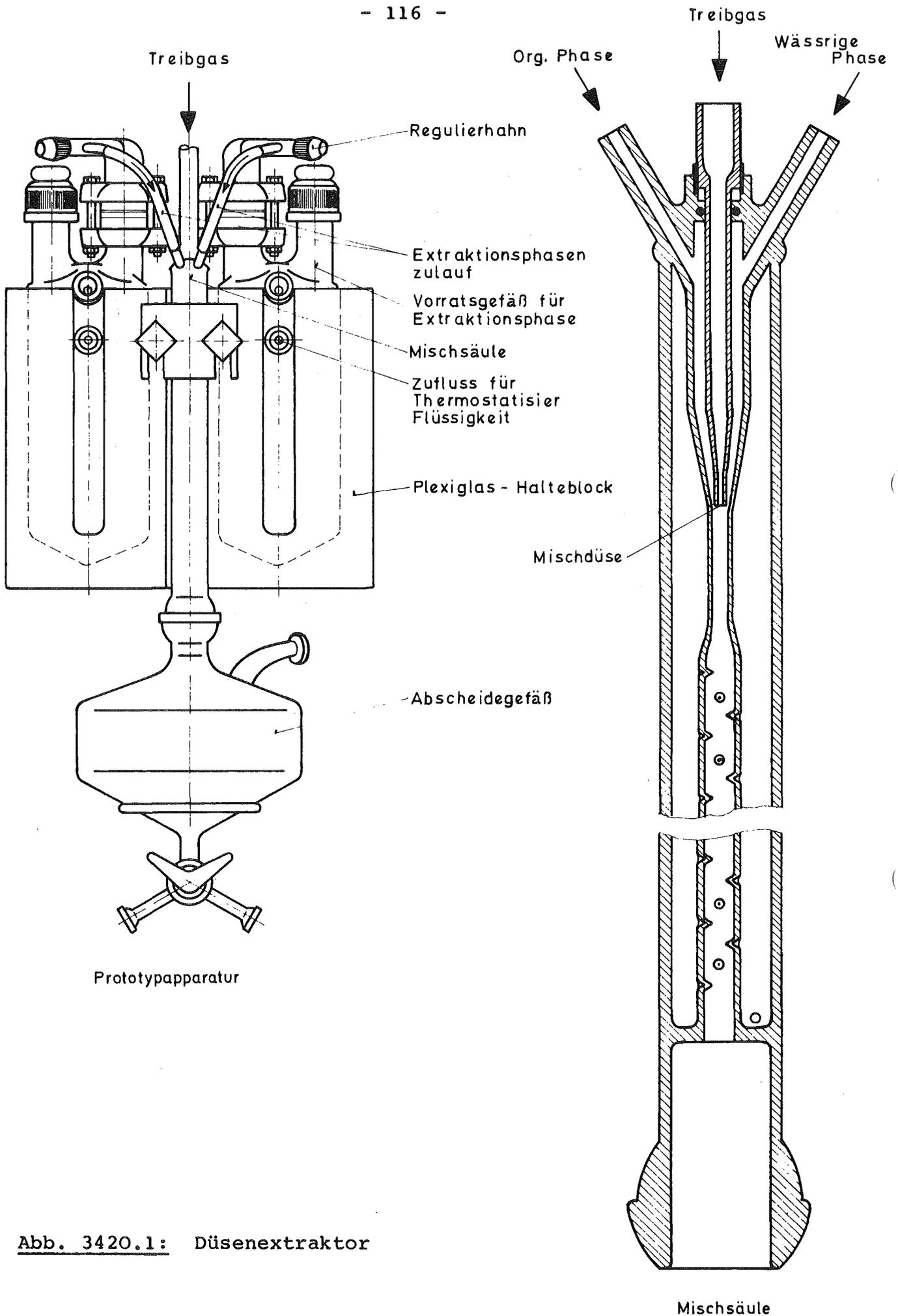


Abb. 3420.1: Düsenextraktor

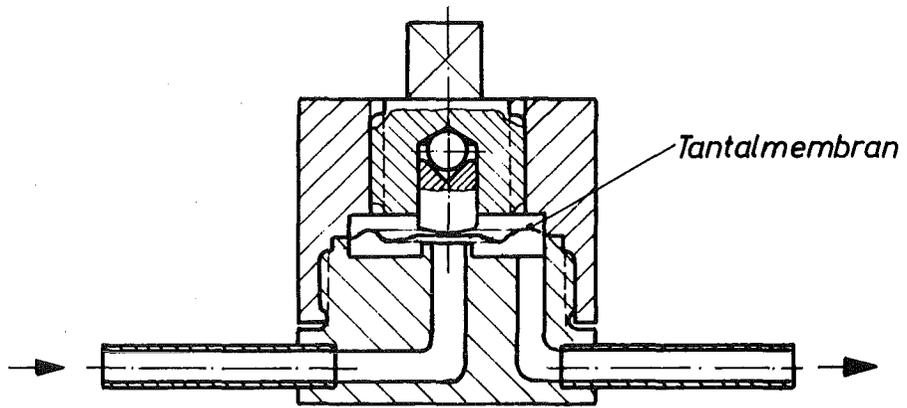


Abb. 3420.2: Strahlenresistentes Absperrventil

## 3500 ANWENDUNGSORIENTIERTE ENTWICKLUNG

### 3530 ANWENDUNG VON ENERGIEQUELLEN

#### 3531 HERZSCHRITTMACHER

Die bisher in Herzschrittmachern verwendeten chemischen Primärbatterien sollen durch eine miniaturisierte Radionuklidbatterie mit  $^{238}\text{Pu}$  als Energiequelle ersetzt werden. Die Entwicklung des nuklear betriebenen Herzschrittmachers ist in einigen Ländern schon bis zur Serienfertigung fortgeschritten. Während das Gerät in den Vereinigten Staaten (1) und Schweden (2) noch in Tierversuchen erprobt wird, sind in England (3) und vor allem Frankreich (4) schon Humanimplantationen mit Erfolg durchgeführt worden. Konkurrenzsysteme mit  $\beta$ -voltalscher, photoelektrischer, piezoelektrischer, biogalvanischer oder induktiver Energieversorgung scheinen noch nicht den gleichen Entwicklungsstand erreicht zu haben.

In der Bundesrepublik Deutschland wird nun seit Beginn des Jahres 1971 in Zusammenarbeit der Firmen ALKEM, Gesellschaft für Kernforschung und SIEMENS eine eigene  $^{238}\text{Pu}$ -Energiequelle entwickelt. Das technologische und technische Grundkonzept wird einerseits durch das von SIEMENS entwickelte thermoelektrische Wandler-System, andererseits durch die chemisch-metallurgische Form des Brennstoffs und die an die Kapsel zu stellenden Sicherheitsbedingungen bestimmt.

1. Biomedical grade  $^{238}\text{Pu}$

R. Schroerschwarz

Der Brennstoff ist in Form des Oxids  $\text{PuO}_2$  gewählt worden, weil diese Verbindung den an sie gestellten Anforderungen des hohen Schmelzpunktes, der hohen Dichte und kompakten Form, der Verträglichkeit mit dem Kapselmaterial und der Resistenz gegen in der Natur vorkommende Lösungsmittel (z.B. Seewasser) besser genügt als eine Pu-Legierung. Die Verbindung PuN ist wegen einer durch die ( $\alpha, p$ )-Reaktion mit N-14 entstehenden zusätzlichen  $\gamma$ -Strahlung unbrauchbar. Die infolge der ( $\alpha, n$ )-Reaktion mit den Sauerstoffisotopen O-18 und O-17 gegenüber der Legierung gleicher chemischer Reinheit wesentlich erhöhte n-Emissionsrate des Oxids muß durch Austausch dieser Isotope mit O-16 reduziert werden.

Die zur Energieversorgung des Schrittmachers nötige Oxidmenge wird zu einem Pellet gepreßt und gesintert.

2. Das Kapselkonzept

R. Schroerschwarz, U. Beißwenger<sup>1)</sup>, T. Renner<sup>2)</sup>

2.1 Hüllen- und Kapselmaterial

Die Umhüllung und Kapselung des Brennstoffs soll ihn sowohl vor Angriffen aus der Umgebung schützen als auch eine Kontamination dieser verhindern. Die Auswahl der Materialien wird durch ihre mechanischen und fertigungstechnischen Eigenschaften, ihr

---

1) Firma ALKEM, Wolfgang

2) Firma SIEMENS, Erlangen

Kompatibilitätsverhalten mit dem Brennstoff und untereinander, ihr Korrosionsverhalten und ihr Absorptionsvermögen für  $\gamma$ -Strahlung bestimmt.

Von den hochschmelzenden Metallen hat sich Ta als direkte Brennstoffumhüllung wegen seiner guten Verträglichkeit mit  $\text{PuO}_2$  (5) und seines gutes Absorptionsvermögens für  $\gamma$ -Strahlung bewährt. Es besitzt hohe Festigkeit und läßt sich leicht bearbeiten. Seine Unbeständigkeit gegenüber Sauerstoff erfordert eine zweite Umhüllung aus einer Pt-Ir-Legierung, die besonders korrosionsfest und gleichzeitig verträglich mit Ta ist. Diese zweifache Umhüllung des Brennstoffs ist auch aus fertigungstechnischen Gründen notwendig, um absolute Freiheit der äußeren Kapsel von  $\alpha$ -Aktivität zu erhalten.

## 2.2 Hüllen- und Kapselkonstruktion (Abb. 3531.1)

Die das  $\text{PuO}_2$ -Pellet enthaltende innere, zylinderförmige Ta-Hülle wird durch Umkrempen des Randes mit einem Deckel so verschlossen, daß zwar das entstehende He, nicht aber Brennstoffteilchen entweichen können.

Die Kugelform der Kapsel bietet gute Stabilität gegen Einwirkungen großer Kräfte von außen und hält Wärmeverluste gering. Zusätzlich gestattet sie eine gute Ausnutzung der Möglichkeiten des thermoelektrische Wandlerkonzeptes (6).

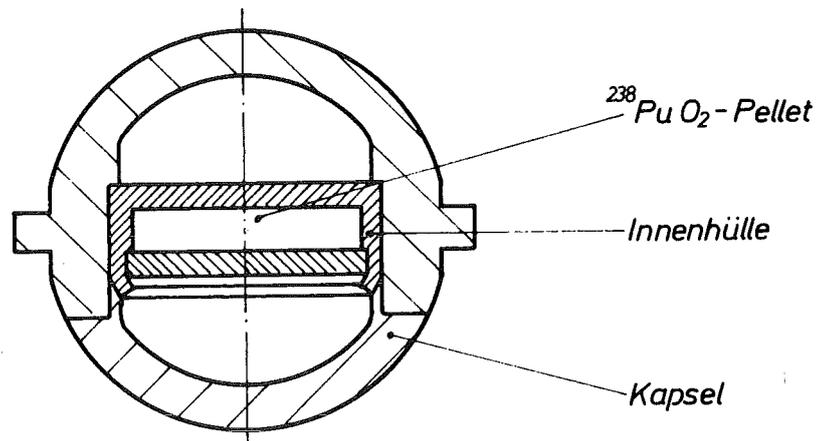


Abb. 3531.1: Kapsel für Herzschrittmacher  
(Maßstab 5 : 1)

### 2.3 Kapselsicherheit

Wegen der hohen Toxizität des Plutoniums kommt der unbedingten Funktionstüchtigkeit der Kapsel eine besondere Bedeutung zu. Sie muß sowohl den entstehenden He-Druck auffangen, der unter extremen Bedingungen höherer Temperaturen nach einem Vielfachen ihrer Lebensdauer von 10 Jahren auftreten kann, als auch unter gleichen Bedingungen hohe mechanische Belastbarkeit ohne Leckbildung überstehen.

Die Sicherheitsbestimmungen, denen die Kapseln bei einer Verwendung in Herzschrittmachern genügen müssen, werden von der "Group of Experts on the Safety of Radioisotopic Pacemakers (GESp)" innerhalb der ENEA auf internationaler Ebene erarbeitet. Der bisherige Stand der Überlegungen ist bei der Kapselkonstruktion berücksichtigt worden.

Über die Erfüllung dieser Vorschriften hinaus ist es erforderlich, die Kapsel bis zur Grenze ihrer Leistungsfähigkeit zu untersuchen, um sicherzustellen, daß auch unter den extremen Bedingungen eines Unfalls kein Kapselbruch möglich ist.

## 3540 ANWENDUNG VON NEUTRONENQUELLEN

### 3542 PROSPEKTION

Die Einsatzmöglichkeiten von  $^{252}\text{Cf}$  in der Prospektion werden an der Scheelitlagerstätte in Mittersill untersucht. Nachdem mit Hilfe des Reaktors FR2 die prinzipielle Anwendbarkeit bestätigt worden war, wurde eine Studie für eine Meßsonde begonnen.

#### 1. Auswahl der Methode

##### U. Fanger

Von der kernphysikalischen Seite mußte zunächst die Frage geklärt werden, ob eine Neutroneneinfangreaktion an Wolfram zu charakteristischen Gamma-Emissionslinien führt und bis zu welcher Wolframkonzentration sich diese Linien deutlich genug über den Untergrund an Strahlung aus dem Matrixmaterial abheben. Dabei muß sowohl die prompte als auch die verzögerte Gammastrahlung untersucht werden. Die Vorstudien ergaben, daß eigentlich nur zwei Reaktionen näher betrachtet werden müssen:

- 1) die prompte  $(n,\gamma)$ -Reaktion  $^{182}\text{W} (n,\gamma) ^{183}\text{W}$  mit einer interessanten Linie bei 6190 keV, die mit 4,4 Gammaquanten pro 100 Einfänge im Element Wolfram auftritt
- 2) die verzögerte  $(n,\gamma)$ -Reaktion (Aktivierung) mit Einfang in  $^{186}\text{W} + ^{187}\text{W}$ , wobei in Begleitung des  $\beta$ -Zerfalls zum  $^{187}\text{Re}$  ( $T_{1/2} = 23,8 \text{ h}$ ) eine intensive Linie von 686 keV mit 32 Gammaquanten pro 100  $\beta$ -Zerfälle oder 19 Quanten pro 100 Einfänge im Element Wolfram auftritt.

Bei der Prospektion in Bohrlöchern dürfte es von Interesse sein, einen möglichst großen Bereich mit einer Analyse zu erfassen. Sieht man von der Neutronenflußverteilung einmal ab, so ergibt sich für das wahrscheinlichste Matrixmaterial Hornblende bei 6,2 MeV Gammastrahlung eine Halbwerts-Eindringtiefe von 82 mm, bei 0,7 MeV aber nur 29 mm. (Wie die Rechnungen zur räumlichen Neutronenflußverteilung zeigen, behalten diese Werte auch bei exakterer Betrachtung annähernd ihre Gültigkeit). Daher wurde der prompten Analyse eine höhere Priorität eingeräumt.

Die (n, $\gamma$ )-Untersuchung von sechs natürlichen Gesteinsproben mit verschiedenen Wolframkonzentrationen am FR2-Reaktor, die mit Ge(Li)-Detektoren durchgeführt wurde, brachte den Nachweis, daß die signifikante Wolframlinie bei 6,2 MeV zur Konzentrationsbestimmung bis unter 1 % verwendet werden kann (Abb. 3542.1). In einem Bericht über diese Messungen (7) wurde auch eine Methode angegeben, wie ohne Kenntnis der Neutronen-Flußverteilung im Gestein aus den Linienintensitäten verschiedener Elemente ihre Konzentration bestimmt werden kann. In späteren Bestrahlungen an zwei Proben am Reaktor wurde gezeigt, daß auch die Aktivierungsanalyse zum gewünschten Ziel führt (Abb. 3542.2). Bei der Aktivierungsanalyse treten im allgemeinen die unkomplizierteren Spektren auf, was statt der mit flüssigem Stickstoff zu kühlenden Ge(Li)-Dioden den Einsatz von NaJ(Tl)-Detektoren möglich macht. Das Auftreten einer unvermuteten Manganlinie als Störung (Abb. 3542.2) macht allerdings deutlich, daß auch das verzögerte Gammaskpektrum seine Untergrundprobleme hat, die evtl. doch die hohe Auflösung einer Ge(Li)-Diode wünschenswert machen.

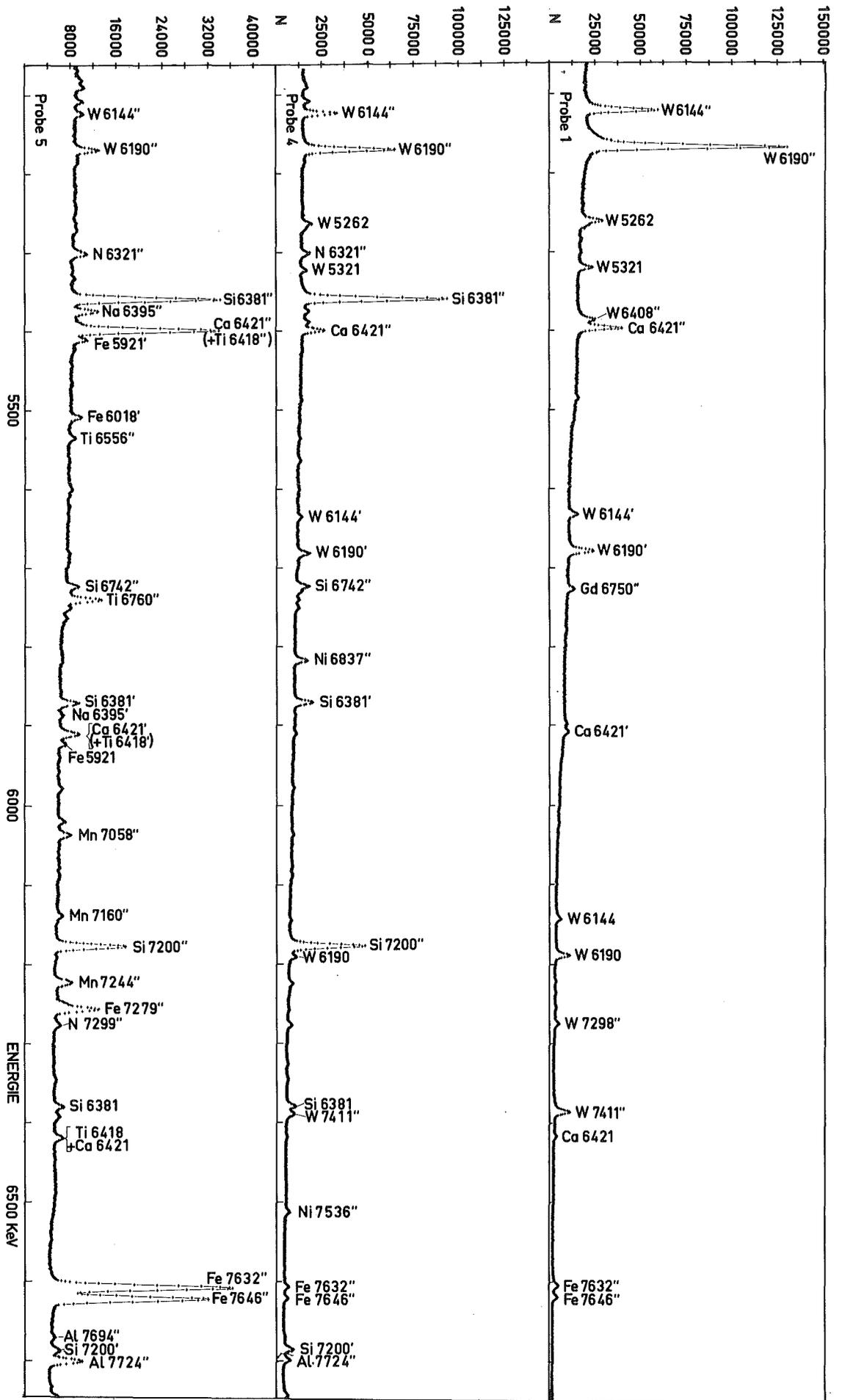
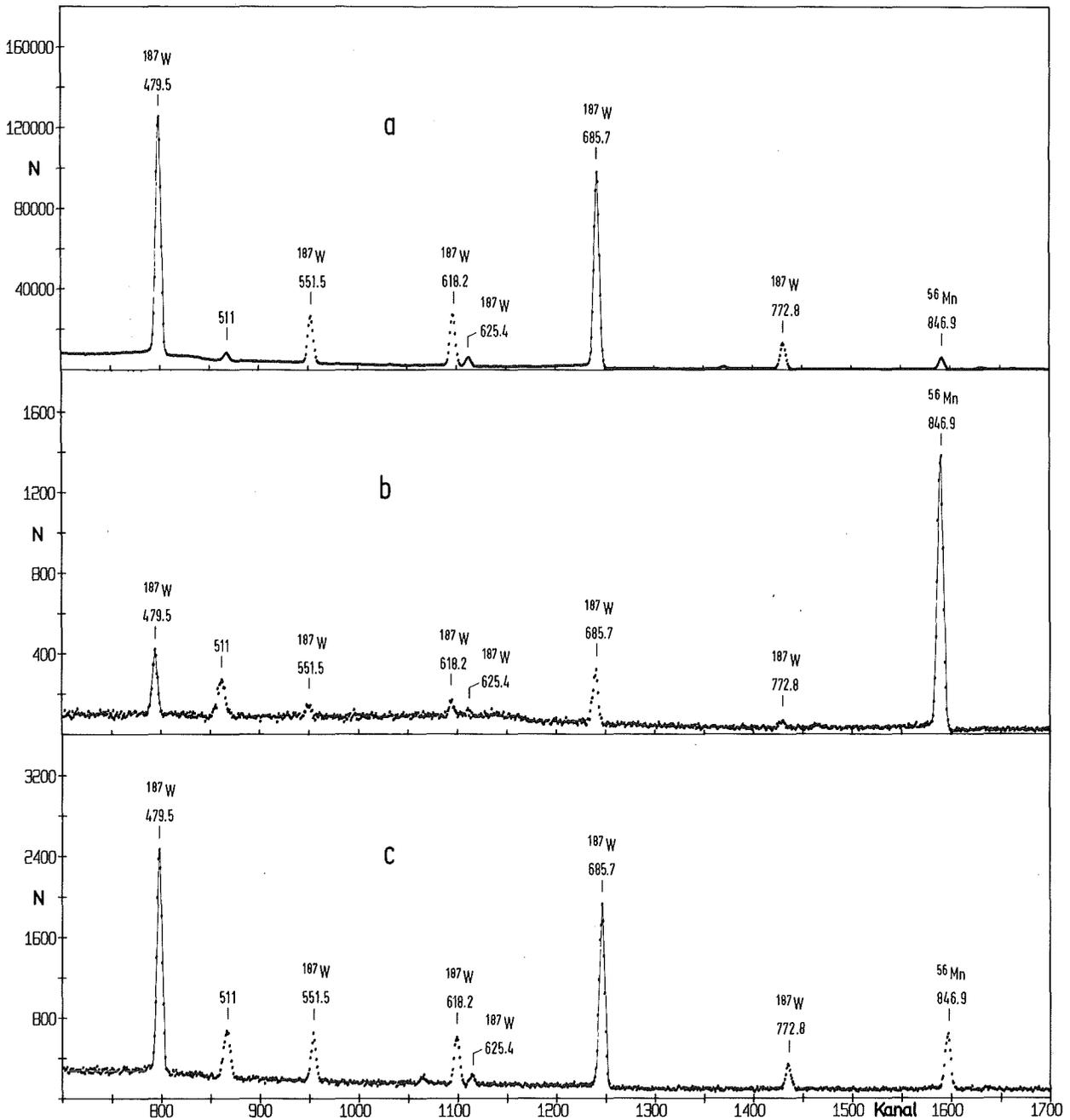


Abb.: 3542.1: Prompte Gammasppektren nach Einfang thermischer Neutronen in wolframhaltigen Proben  
 Probe 1: 55 & W; Probe 4: 4 & W; Probe 5: 0,7 & W



**Abb. 3542.2:** Aktivierungs-Gammaspektren aus wolframhaltigen Proben

- a) Probe mit 15 % W; Bestrahlung 14 h, Wartezeit 5 h; Messung 80 min
- b) Probe mit 0,6 % W; Bestrahlung 5 h; Wartezeit 1 h; Messung 20 min
- c) Probe mit 0,6 % W; Bestrahlung 5 h; Wartezeit 11,5 h; Messung 200 min

Nach dem positiven Ergebnis der qualitativen Voruntersuchungen mußte das Intensitätsproblem beim geplanten In-Situ-Experiment angefaßt werden. Hierzu wurden unter Verwendung von vorhandenen Computer-Programmen aus dem Reaktorproblemkreis folgendes berechnet:

- a) die thermische und totale Neutronenflußverteilung in homogenen Hornblendekugeln ( $r = 50$  cm,  $r = 100$  cm) mit einer Spaltneutronenquelle im Zentrum. Die Wolframkonzentration wurde zu 1 % angesetzt (Abb. 3542.3)
- b) der 6,2 MeV-Gammafluß als Funktion des Neutronenquellenabstandes und die daraus resultierenden Detektorzählrate (Abb. 3542.4)

Diese Ergebnisse haben einen großen Schritt weitergeführt. Sie lassen den Schluß zu, daß sowohl die prompte ( $n, \gamma$ )- als auch die Aktivierungsanalyse in vernünftigen Meßzeiten (unter einer halben Stunde) die gewünschten Rohdaten liefern können. Diese Aussage ist lediglich insofern einzuschränken, als eine sorgfältige Prüfung des Verhältnisses von Nutzzu Untergrundzählrate noch aussteht. Dies soll in einem geplanten Simulationsexperiment untersucht werden.

## 2. Meßsonde

G. Böhme, L. Bösch, R. Wolf

Nach dem nunmehr festliegenden Konzept wird die Sonde aus drei leicht miteinander koppel- bzw. lösbaren zylindrischen Teilen (Quellen-, Abschirm-, Detektor-Teil) bestehen. Damit können Messungen

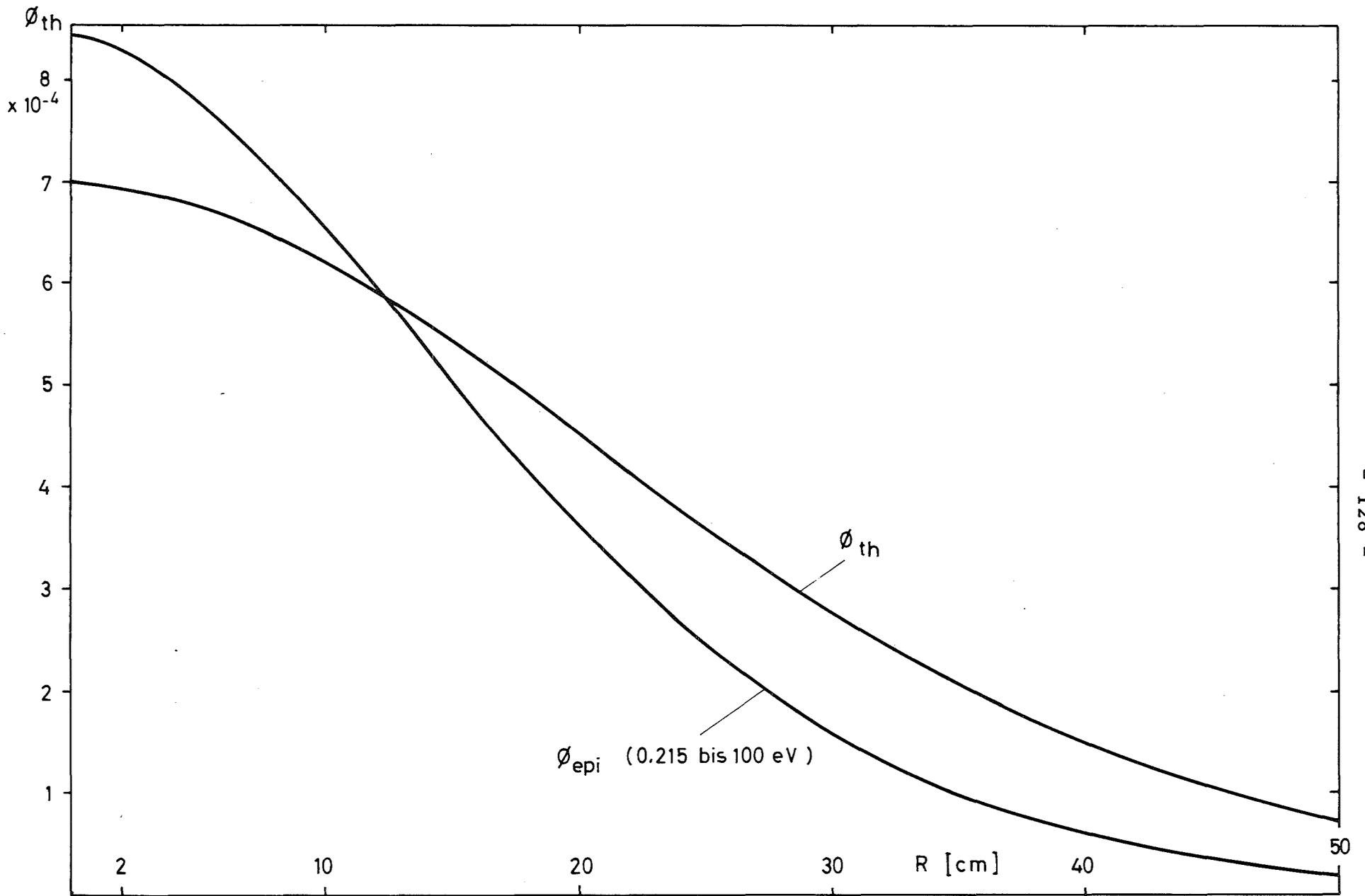


Abb. 3542.3:  $\varnothing_{th}$  als Funktion vom Abstand Quelle-Detektor für Quelle  $Q_N = 1.0$  [1/sec]  
 Gestein: Hornblende mit  $N_W = 1.0 \times 10^{19}$  [1/cm<sup>3</sup>]

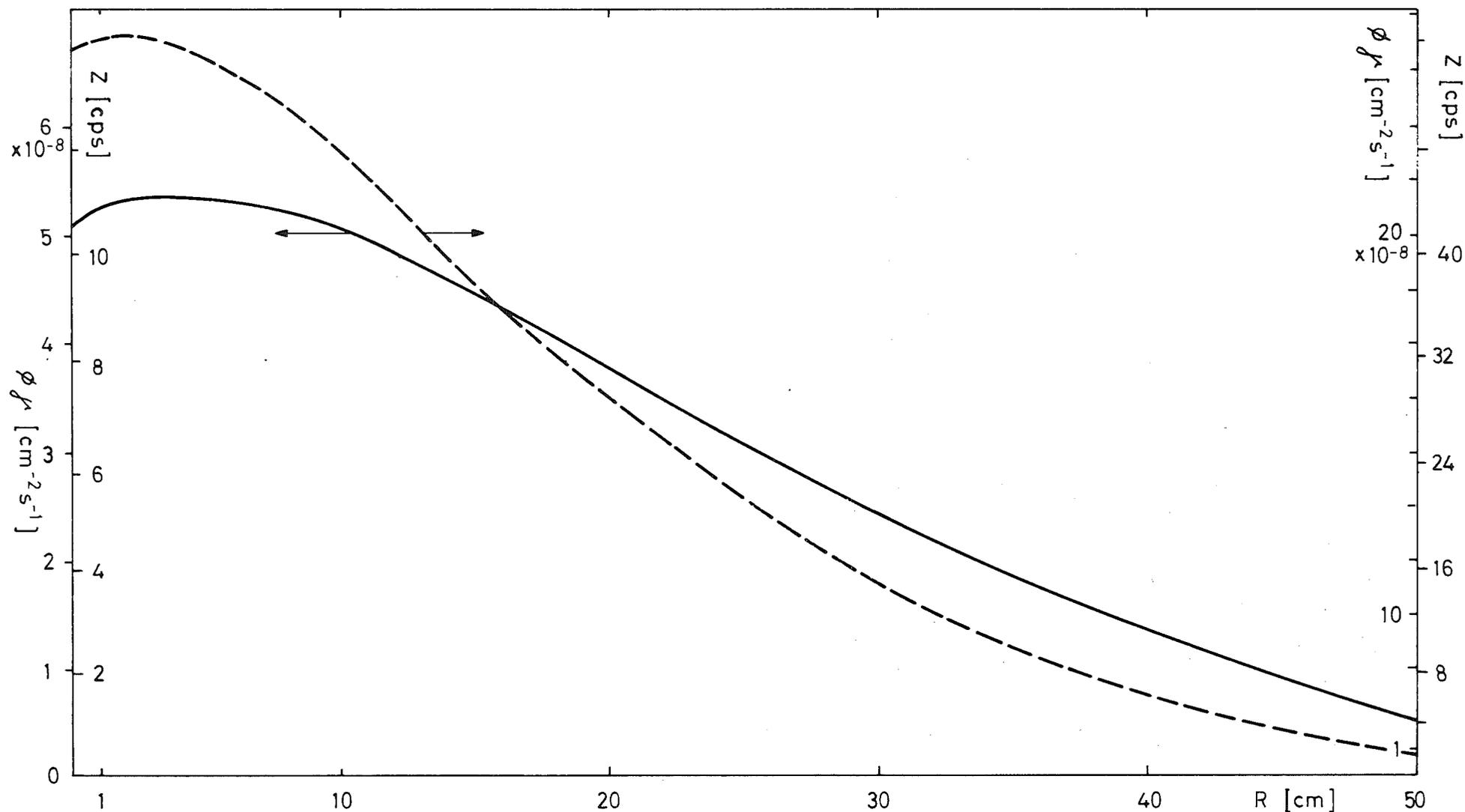


Abb. 3542.4: Intensität der 6.2 MeV  $\gamma$ -Linie in Abhängigkeit vom Abstand Detektor-Quelle für thermische Einfang (linke Ordinate) und für den Gesamteinfang (rechte Ordinate) von Neutronen in Wolfram mit einem Gewichtsanteil in Hornblende von 1 %, bei einer Quelle mit  $Q_N = 1.0$  [n/sec]; sowie die Zählraten im Detektor mit 18 cm<sup>2</sup> Oberfläche und einer Empfindlichkeit  $\epsilon = 10^{-2}$  bei Verwendung einer Californiumquelle mit  $Q_N = 2.3 \times 10^9$  [n/sec]

mit einer  $^{252}\text{Cf}$ -Quelle (prompte und verzögerte  $\gamma$ -Strahlung) oder einer  $^{153}\text{Gd}$ -Quelle (Röntgenfluoreszenz) durchgeführt werden.

Für den Versuchsaufbau ist vorgesehen, daß Detektorteil und/oder Quellenteil (insgesamt ca. 2,5 m Länge) über ein Doppelkoaxialkabel mit tragender Seele und zusätzlicher, abgeschirmter Versorgungsader mit einer Genauigkeit besser  $\pm 20$  cm bis zu 400 m Tiefe verfahren werden kann. Zwischen  $^{252}\text{Cf}$ -Quelle und Detektorteil ist eine Abschirmung mit je 20 mm Pb und  $\text{D}_2\text{O}$  sowie 2,5 mm  $^6\text{LiH}$  vorgesehen. Über einen 4096-Kanal-Analysator werden die Meßwerte erfaßt, mit Hilfe von Lochstreifen gespeichert und in der DVZ ausgewertet.

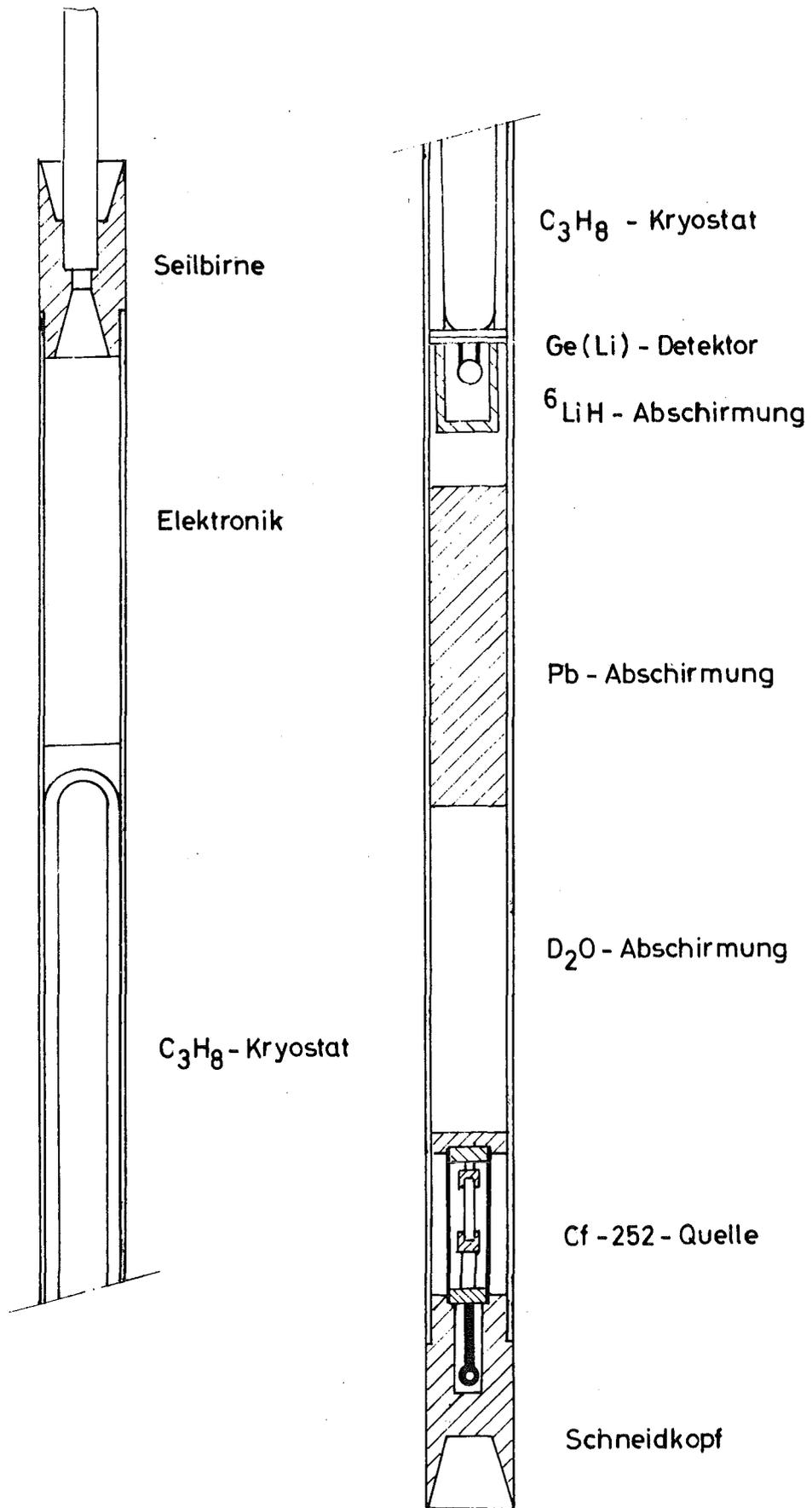


Abb. 3542.5: Bohrlochsonde

### Literaturverzeichnis

- (1) Isot. Rad. Techn. 7, 194 (1969/70)
- (2) Newsletter, Inform. Bull. Isot. Gen. and Batt. 2, No. 1, 5 (1971)
- (3) Atom 166, 166 (August 1970)
- (4) Newsletter, Inform. Bull. Isot. Gen. and Batt., 2. No. 2, 2 (1971)
- (5) J.E. Selle, J.J. English, P.E. Teaney, J.R. McDougal, MLM-1706 (1970)
- (6) T. Renner, Isotopenbatterie für Herzschrittmacher, EDM-102-68
- (7) U. Fanger, D. Heck, P. Martens, R. Pepelnik, H. Schmidt, KFK-1404 (Juni 1971)

### Veröffentlichungen

U. Fanger, D. Heck, P. Martens, R. Pepelnik, H. Schmidt,  
KFK-1404 (Juni 1971)