

*Orbit*

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

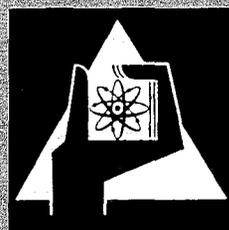
Januar 1972

KFK 1544

Projekt Actiniden

**2. HALBJAHRESBERICHT 1971**

PACT-Bericht Nr. 19



**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

*Probier*

Januar 1972

KFK 1544

PROJEKT ACTINIDEN  
ZWEITER HALBJAHRESBERICHT 1971  
(PACT-Bericht Nr. 19)

Gesellschaft für Kernforschung mbH, Karlsruhe



Der vorliegende 2. 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 second 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 Trans- plutone	11
Gewinnung der Actiniden aus dem HAW der WAK	11
1. Abtrennung des Am/Cm durch Extraktion	11
2. Abtrennung des Am/Cm-Gemisches von Kom- plexbildnern durch Kationenaustausch	23
Verarbeitung und Endlagerung hochradioaktiver Abfälle	29
1. Konditionierung der hochaktiven Spaltpro- duktlösungen durch Denitrierung	30
Targetierung und Bestrahlung	37
Cermetentwicklung	37
1. Auslegung und Bestrahlung der Brutstäbe	37
2. Bestrahlungseinsätze	48
Legierungsentwicklung	53
1. Legierungsherstellung	54
2. Bestrahlung von Am/Al-Legierungsproben im FR2	56
3. Messung der Flußdepression in Am/Al- Legierungsproben	58
4. Messung der Korrosionsgeschwindigkeit der Am/Al-Legierung	60

	Seite
5. Sicherheitsbericht für die Bestrahlung im BR2	60
6. Wirkungsquerschnitte	61
Bestrahlen von Pu/Al-Legierungen	62
Chemische Aufarbeitung bestrahlter Transuranele- mente	65
Aufarbeitung bestrahlter <sup>237</sup> Neptunium-Targets	65
1. Prozeßentwicklung	65
2. Analytische Entwicklungen	70
3. Aufarbeitung von bestrahlten NpO <sub>2</sub> -Fe- Targets in der MILLI	73
Americiumtargetaufarbeitung	94
1. Bestimmung von Verteilungskoeffizien- ten von Spaltprodukten im System An- ionenaustauscher AG1X8/HNO <sub>3</sub>	94
2. Parameteruntersuchungen an Ionenaustau- schern	95
3. Überführung der Actiniden ins Oxid	99
4. Einrichtung für die Untersuchung säulen- chromatographischer Trennsysteme	105
Aufarbeiten von bestrahltem Plutonium	108
Herstellen von Transcuriumelementen	114
1. Verhalten von Bk und Cf beim Aufschluß und beim Pu-Abtrennungsprozeß	114

### III

	Seite
2. Verhalten von Cf beim Spalterden-Abtrennprozeß	115
Verfahrens- und Zellentechnik	118
Prozeßeinrichtungen für die Gewinnung von $^{238}\text{Pu}$ und $^{242,244}\text{Cm}$	118
Laboranlage im Caisson I des TPL	118
1. Beschaffung und Aufbau der Zellen	118
2. Prozeßeinrichtung zur Am-Targetaufarbeitung	119
3. Verfahrenstechnische Untersuchungen	127
4. Komponentenentwicklung	129
Prozeßeinrichtung für die Gewinnung von Transcuriumelementen	136
Abschirm- und Zellentechnik	140
Be- und Entladetechnik	140
1. Probenahmeverrichtung	140
Anwendungsorientierte Entwicklung	144
Herstellung von Neutronenquellen	144
1. Auslegung	144
2. Verschließen der Kapsel	145
3. Kapselprüfungen	147

	Seite
Anwendung von Energiequellen	148
Herzschriltmacher	148
1. Brennstoff $^{238}\text{Pu}$	148
2. Herstellung von $^{238}\text{Pu}$ -Kapseln	152
Anwendung von Neutronenquellen	158
Aktivierungsanalyse	158
1. $^{252}\text{Cf}$ -Bestrahlungseinrichtung im LIT	158
2. Berechnung der Ortsabhängigkeit des schnellen und thermischen Neutronenflusses für die $^{252}\text{Cf}$ -Bestrahlungseinrichtung des LIT	162
Lagerstättenprospektion	166
Physikalische Grundlagen	166
Vergleich Aktivierungsmethoden mit Röntgenfluoreszenzanalyse	169
1. Anwendung der nichtdispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse für die Bestimmung von Wolfram in Gesteinen	169
Bohrlochsonden	183
Neutronenradiographie	185
1. Konzipierung einer Neutronenradiographie-Anlage	186

## Am Bericht haben mitgearbeitet

H. Antoni	C.H. Leichsenring
W. Apenberg	F. Leonhard
L. Barleon	G. Lins
K. Bier	A. Lubecki
H-J. Bleyl	N. Lüddecke
G. Boehme	M. Mangermann
E. Bojarsky	K. Majchrzak
L. Bösch	M.A. Mellin
W. Bumiller	H. Metzger
E. Dornberger	S. Nazaré
P. Dressler	W. Ochsenfeld
D. Ertel	R. Pfründner
U. Fanger	J. Reinhardt
G. Franz	W. Riffel
J. Fritsch	W. Robel
R. Gasteiger	L. Roeder
H. Goldacker	A.F. Roomaya
G. Gumb	W. Rottmann
E. Hamburger	Sameh A. Ali
H. Haug	K. Sauermann
W. Hild	L. Schmidt
G. Höffle	J. Schön
G. Höhle	P. Schwab
W. Jung	W. Stegmaier
B. Kanellakopoulos	H. Stöber
W. Kathol	A. Suppan
K. Klotz	W. Theis
G. Knittel	K. Vogel
G. Koch	H. Vogg
Z. Kolarik	E. Walter
E. Kuhn	W. Weinländer
G. Kunz	W. Wettstein
H.H. Küsel	R. Wolf
W. Lange	



# PROJEKT ACTINIDEN

## G. Höhle

Die Nutzung der Kernenergie wird in Zukunft entscheidend von der sicheren Beseitigung der hochaktiven Abfallprodukte abhängen. Eine sichere Endlagerung der Spaltprodukte und Transurane (TU) stellt jedoch heute noch ein wesentliches Problem dar, wie das Fehlen eines allgemein akzeptierten Konzepts zur Aufbereitung und Endlagerung hochaktiver Abfalllösungen deutlich zeigt. Zu den Aufgaben des Projekts Actiniden zählt daher die Entwicklung neuer Methoden zur Isolierung der TU aus den hochaktiven Abfalllösungen sowie die Untersuchung des Verhaltens der TU bei der Endlagerung. Weitere Schwerpunkte des Projekts sind die Entwicklung von Verfahren zur Reaktorbestrahlung der TU und neuer Techniken zur Anwendung der dabei hergestellten Nuklide als Energie- und Neutronenquellen hoher spezifischer Leistung in der Medizin, Lagerstättenprospektion und Materialprüfung.

1. Untersuchungen über das Verhalten der TU bei der Wiederaufarbeitung und Endlagerung bestrahlter Brennelemente

Der Gehalt von Spaltprodukten und TU in Brennelementen hängt im wesentlichen von der Leistungsdichte, dem Abbrand und dem Reaktortyp ab. Bei der chemischen Aufarbeitung der bestrahlten Brennelemente fallen 99,9 % der Spaltprodukte, 0,5 - 1,5 % des gesamten Pu und die restlichen TU in Form hochaktiver Abfalllösungen (4000 Ci/l) an. Die gesamte Menge

der TU entspricht etwa 3 - 6 Gewichtsprozent des gesamten hochaktiven Abfalls.

Die Kriterien für eine sichere Endlagerung des hochaktiven Abfalls werden anfangs durch  $^{90}\text{Sr}$  bestimmt, dessen Aktivität nach einem Jahr Lagerzeit um etwa den Faktor 30 über der des  $^{244}\text{Cm}$  liegt, das die Hauptaktivität der TU ausmacht.

Betrachtet man längere Lagerzeiten und stellt die Forderung auf, daß auch nach mehreren einhunderttausend Jahren eine Schädigung des Biozyklus durch die langlebigen TU ausgeschlossen werden soll, so sehen die Kriterien für eine sichere Einlagerung völlig anders aus. Nach eintausend Jahren ist zwar  $^{90}\text{Sr}$  bis auf eine unbedeutende Restmenge zerfallen, die Konzentration des Pu im Salzstock liegt aber bei dem derzeitigen Endlagerkonzept noch um das Tausendfache und die des Am fast um das Zehntausendfache über der maximal zulässigen Konzentration. Eine Einlagerung in Formationen höchster geologischer Stabilität wäre daher unumgänglich. Hinzu kommt, daß die Information über die Abfallager nicht nur über historische, sondern über geologische Zeiträume erhalten bleiben muß.

Eine Möglichkeit, die Kontrolle auf ein vorstellbares Zeitmaß zu beschränken besteht in der Abtrennung der TU aus den hochaktiven Abfallösungen. Damit ist die endgültige Beseitigung der TU natürlich noch nicht vermieden, jedoch können dafür folgende Verfahrensweisen

vorgeschlagen werden:

- Lagerung der TU in geologischen Formationen, die absolut sicher über große Zeiträume nicht mehr mit der Biosphäre in Verbindung treten können (z.B. Tiefbohrungen, Tone). Dabei können "exotische" Endlager in Betracht gezogen werden, da die TU in relativ kleiner Menge entstehen. Im Jahre 2000 werden in Europa, bei einer installierten Leistung von 1 Million MW<sub>e</sub>, die etwa zu gleichen Teilen in thermischen und schnellen Reaktoren erzeugt werden, jährlich 17 t <sup>237</sup>Np, 8 t <sup>239-242</sup>Pu, 14 t <sup>241-243</sup>Am und 1 t <sup>244</sup>Cm anfallen. Die gesamte α-Aktivität beträgt dabei mehr als 100 Millionen Curie.
- Weiterbestrahlung der langlebigen TU in Kraftwerksreaktoren, wobei die TU entweder gespalten (z.B. <sup>239</sup>Pu, <sup>242m</sup>Am) oder durch Neutroneneinfang (z.B. <sup>243</sup>Am) in Nuklide kürzerer Halbwertszeit und damit höherer Leistungsdichte übergeführt werden. Diese sind als Energiequellen, bedingt durch die beim Kernzerfall freiwerdende Energie, von technischem Interesse.

Ein erster Schritt zur Gewinnung der TU im technischen Maßstab auch hochaktiven Prozeßlösungen wurde durch den Bau der Np-Gewinnungsanlage in der WAK getan. Die laufenden wissenschaftlichen Arbeiten zielen auf die Isolierung von Pu, Am und Cm ab. Als Folge dieser Untersuchungen zeigte sich, daß die Edelmetalle Rh und Pd dabei ebenfalls gewonnen werden könnten.

2. Herstellung von  $^{238}\text{Pu}$  und dessen biomedizinische Anwendung

$^{238}\text{Pu}$  findet zunehmend Anwendungsmöglichkeiten als nukleare Energiequelle in Kreislauf-Stütz- und -Ersatz-Systemen. Ein Beispiel ist der Herzschrittmacher, der eine elektrische Leistung von nur 0.16 mW (0,2 g  $^{238}\text{Pu}$ ) für Anregungsimpulse benötigt. An leistungsstärkeren Impulsgeneratoren zur Regelung der Zwerchfellatmung oder des Blutdrucks wird gearbeitet. Ein Energieversorgungssystem für ein vollimplantierbares künstliches Herz erfordert die höchste im medizinischen Bereich denkbare Leistung, wobei die Pumpleistung des menschlichen Herzens zwischen 1 - 7 W liegt. Bei thermodynamischer Energiekonversion sind dafür ca. 60 g  $^{238}\text{Pu}$  notwendig.

Das Anwendungsprogramm macht die Bestrahlung mehrerer Kilogramm  $^{237}\text{Np}$  notwendig, die zunächst in den Reaktoren FR2 und BR2 (Mol) ausgeführt werden soll. Spätere Bestrahlungen im MZFR und HFR sollen zu solchen in Leistungsreaktoren überleiten. Abschätzungen haben gezeigt, daß durch den Einsatz von  $^{237}\text{Np}$  in Druckwasserreaktoren etwa 30 - 80 kg  $^{238}\text{Pu}$  pro Jahr und 1000 MW<sub>e</sub> Leistung produziert werden können.

Die Aufarbeitung der bestrahlten  $^{237}\text{Np}$ -Stäbe kann zur Zeit in der Laboranlage MILLI durchgeführt werden. Diese Anlage, ursprünglich konzipiert für die Aufarbeitung bestrahlter Brüterelemente mit einer Kapazität von 1 kg/d,

ging Ende 1971 in Betrieb. Dabei wurden 0,2 kg bestrahltes  $^{237}\text{Np}$  aufgearbeitet.

Die Entwicklungsarbeiten auf dem Gebiet der Herstellung von  $^{238}\text{Pu}$  zielen auf eine Erhöhung der Ausbeute bei der Reaktorbestrahlung und auf die Gewinnung von isotopenreinem  $^{238}\text{Pu}$  ab. Dieses Ziel kann durch den Einsatz von  $^{241}\text{Am}$  als Brutmaterial erreicht werden. Die dabei zu lösenden Probleme liegen in der Beherrschung des Druckaufbaus in den Brutstäben und bei deren chemischer Aufarbeitung in der Strahlenbelastung der Prozeßlösungen durch das  $^{242}\text{Cm}$ , das mit einer Halbwertszeit von 163 Tagen zu  $^{238}\text{Pu}$  zerfällt. Die strahlenchemischen Einflüsse auf die Aufarbeitungsprozesse und die Herstellung leistungsfähiger Energiequellen wird besonders in dem im Bau befindlichen Transplutoniumlabor bearbeitet werden.

Auf dem Gebiet der Anwendung des  $^{238}\text{Pu}$  steht im Vordergrund des Interesses der Einsatz dieses Nuklids als Energiequelle für Herzschrittmacher, dessen bisher verwendete chemische Batterien durch eine miniaturisierte Radionuklidbatterie ersetzt werden sollen.

In Zusammenarbeit mit den Firmen ALKEM und SIEMENS wird an der Entwicklung einer  $^{238}\text{Pu}$ -Energiequelle gearbeitet. Das 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 Sicherheitsbe-

dingungen bestimmt. Wegen der hohen Toxizität des Plutoniums kommt der unbedingten Funktionstüchtigkeit der Kapsel eine besondere Bedeutung zu. Sie muß sowohl den entstehenden Herd-Druck auffangen, der unter hohen Temperaturen nach einem vielfachen ihrer Betriebsdauer von größer 10 Jahren auftreten kann, als auch unter gleichen Bedingungen hohe mechanische Belastungen ohne Leckbildung überstehen.

Die Sicherheitsbestimmungen, denen die Kapsel bei einer Verwendung in Herzschrittmachern genügen müssen, werden von der "Group of Experts on the Safety of Radioisotopic Pacemakers" innerhalb der ENEA erarbeitet.

3. Die Anwendung der TU als Neutronenquellen in Verbindung mit nuklearen Meßtechniken bei der Lagerstättenprospektion

Im Rahmen der anwendungsorientierten Arbeiten wurden Neu- bzw. Weiterentwicklungen von speziellen Meßgeräten für die Exploration terrestrischer und mariner Erzlagerstätten sowie für die Prozeßüberwachung bei der Erzaufbereitung aufgenommen. Auf diesem wirtschaftlich bedeutsamen Sektor haben nukleare Analysemethoden in Verbindung mit den Transuranen als leistungsfähige Neutronenquellen (bis  $5 \cdot 10^{10}$  n/s) ein beträchtliches Anwendungspotential.

Nahziel laufender Arbeiten ist die Fertigstellung eines robusten Geräts für die Prospektion oberflächennaher Lagerstätten mit niedrigen Erzgehalten. Von dem Gerät wird erwartet, daß es nicht nur die Geländearbeit beschleunigt, sondern auch zur Auffindung neuer Erzvorkommen eingesetzt werden kann. Die Meßsonde arbeitet nach dem Prinzip der Neutronenaktivierungsanalyse und besteht aus einem gekühlten Ge(Li)-Detektor, einer Paraffin- und Bleiabschirmung und einer 1 mg  $^{252}\text{Cf}$ -Quelle. Das Gerät soll Mitte 1972 in einer Wolfram-Lagerstätte erprobt werden.

Aus der Erkenntnis, daß die Meeresnutzung für das künftige Wachstum unserer Wirtschaft und für staatliche Aufgaben eine große Bedeutung hat, sollen die in der terrestrischen Lagerstättenprospektion und der Erzaufbereitung gesammelten Erfahrungen auf das Meer übertragen werden. Ein Gesamtprogramm für die BRD wurde zunächst für den Zeitraum 1969 - 1973 aufgestellt. Ein Schwerpunkt ist dabei die Nutzung der mineralischen Rohstoffe des Meeres, des Meeresbodens und seines Untergrundes, wobei sich das Interesse fast ausschließlich auf die Manganknollen-, Schwermineralseifen- und die Thermallaugensedimentlagerstätten konzentriert.

In Modellversuchen an Manganknollen und Bohrkernen aus marinen Lagerstätten sollen zunächst Nachweisesempfindlichkeit und Meßgenauigkeit der Systeme festgelegt werden. Man erwartet dabei Aufschluß über die notwendige Intensi-

tät der Neutronenquellen, Art der Detektoren, Meßzeiten, Einfluß der Umgebung, Art der Probenahme, Energieversorgung, Datenübertragung und Speicherung zu bekommen.

In einer zweiten Stufe sollen gemeinsam mit den explorierenden Firmen die Meßsysteme den Einsatzbedingungen angepaßt werden, wobei z.T. extreme Anforderungen an Druckfestigkeit, mechanische Festigkeit, Korrosion und Betriebsdauer gestellt werden.

#### 4. Einsatz der TU als Energiequellen

Die Anwendung neuer Technologien in weiten Bereichen von Wissenschaft und Technik erfordert Veränderungen in der Energieversorgung. Durch die Art des Einsatzes ergeben sich eine Reihe besonderer Anforderungen hinsichtlich Leistungsdichte, Betriebsdauer, Abgasfreiheit, Unabhängigkeit von Luftsauerstoff u.a. Im Leistungsbereich von  $1 - 10^4 \text{ W}_e$  können Radionuklidbatterien (RNB) zur Energieversorgung in Meßgeräteträgern im geplanten ozeanographisch-meteorologischen Meßbojennetz zur weltweiten Erforschung der Wechselwirkung zwischen Ozean und Atmosphäre, sowie in Meßgeräteträgern für die Überwachung der Meeresverschmutzung und auf Sondenfahrzeugen eingesetzt werden.

Nach dem heutigen Entwicklungsstand sind RNB mit statischen Wandlern im Wattbereich mit anderen nichtnuklearen Energiequellen bereits konkurrenzfähig. Im unteren Kilowatt-Bereich können RNB, besonders mit dynamischen Wandlern, anderen Energieversorgungssystemen überlegen sein, wenn die Energiekosten bei ca. 30 DM/kWh

liegen. Diese Forderung könnte sowohl  $^{90}\text{Sr}$  als auch von  $^{244}\text{Cm}$  als Energiequelle erfüllt werden.

In der BRD sind die von Messerschmitt-Bölkow-Blohm gebauten RNB mit thermoelektrischem Konverter (20 - 100  $\text{W}_e$ ) und die von MAN erstellte Stirlingmaschine ( $\text{kW}_e$ -Bereich) am weitesten entwickelt. Im Rahmen des Projekts soll die Auslegung und Herstellung der Energiequellen bearbeitet werden. Dieses Gebiet umfaßt ihre Anpassung an die Wandlerysteme und die Beachtung aller Sicherheitsaspekte. Dazu müssen die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Brennstoffs und des Hüllmaterials bestimmt sowie die Ventilierung und die Fabrikationstechnologie der Kapseln erprobt werden.

#### 5. Einsatz der TU als Strahlenquellen in der Medizin

In der Therapie wie in der Diagnose werden TU als Strahlenquellen in zunehmendem Maße eingesetzt. Der Strahlentherapie mit Neutronen wird dabei besondere Aufmerksamkeit geschenkt, seit ihre im Vergleich zur Röntgenstrahlung höhere Wirksamkeit bei der Zerstörung anoxischer oder sauerstoffarmer Tumorzellen bekannt wurde.

$^{252}\text{Cf}$ - oder  $^{242}\text{Cm}$ -Be-Quellen eignen sich wegen der relativ geringen Reichweite der Neutronen im Gewebe besonders für die interstitielle und intercavitäre Bestrahlung. Dabei können z.T. die klinischen Erfahrungen mit

Radium auf die Behandlungsmethoden mit diesen Neutronenquellen übertragen werden.

Die Neutronenradiographie biologischer Systeme mit thermischen und schnellen Neutronen wurde in den letzten Jahren verstärkt untersucht. Dabei zeigte sich, daß im Vergleich zu Röntgenbestrahlung sowohl eine Erhöhung des Kontrasts zwischen Luft und Gewebe erzielt werden konnte als auch die Diagnose von Tumorgeweben möglich wurde.

Im Rahmen des Projektes werden in Zusammenarbeit mit medizinischen Anwendern  $^{252}\text{Cf}$ - und  $(\alpha, n)$ -Quellen unterschiedlicher Geometrie, Dosisleistung und Neutronenenergie hergestellt. Besondere Aufmerksamkeit soll dabei der Bestimmung der Isodosen und des Einflusses zunehmender Neutronenenergie auf den Grad der Zerstörung anoxischer Tumorzellen gewidmet werden, da bei  $^{242}\text{Cm}$ -Be-Quellen mit 3 MeV-Neutronen eine höhere biologische Wirksamkeit als bei  $^{252}\text{Cf}$ -Quellen erwartet werden darf.

Die Einsatzmöglichkeiten transportabler Neutronenradiographiegeräte in der Diagnostik hängt entscheidend von der optimalen Auslegung der Moderatoren, des Kollimators und der Empfindlichkeit der Bildmethode ab. Mit dem Bau eines Gerätes für einen Neutronenquellstärke größer  $10^9 \text{ s}^{-1}$  wurde begonnen, wobei sich die Entwicklungsarbeiten besonders auf die direkten Bildumwandlersysteme für thermische und schnelle Neutronen konzentrieren werden.

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

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

Die Arbeiten zur Entwicklung eines Fließschemas für die Isolierung von Americium und Curium aus dem hochaktiven Wastekonzentrat (1 WW) einer Wiederaufarbeitungsanlage wurden im Berichtszeitraum fortgesetzt. Das Verfahrensprinzip wurde im vorangehenden Bericht (1) beschrieben

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

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

Das früher in (1) beschriebene Fließschema für die Abtrennung von Americium und Curium aus denitriertem 1 WW durch Extraktion mit HDEHP wurde in zwei Punkten modifiziert:

- 1.1 Eine Untersuchung des Konzentrationsprofils der Wasserstoffionen in der WA-Batterie zeigte, daß die Zugabe von NaDEHP im WAIX-Strom das  $\text{H}^+$ -Profil nicht wesentlich verbessert. Der WAIX-Strom war ursprünglich eingeführt worden, um das Wasserstoffionen-Profil in der WA-Batterie zu "glätten", d.h. die  $\text{H}^+$ -Ionenkonzentration im Extraktionsteil zu erniedrigen. In Abb. 3110.1 ist das gemessene Wasserstoffionen-Profil für das ursprüngliche Fließschema (Kurve 1) sowie für ein neues Fließschema, in welchem der WAIX-Strom weggelassen und dafür der WAX-Strom entsprechend erhöht

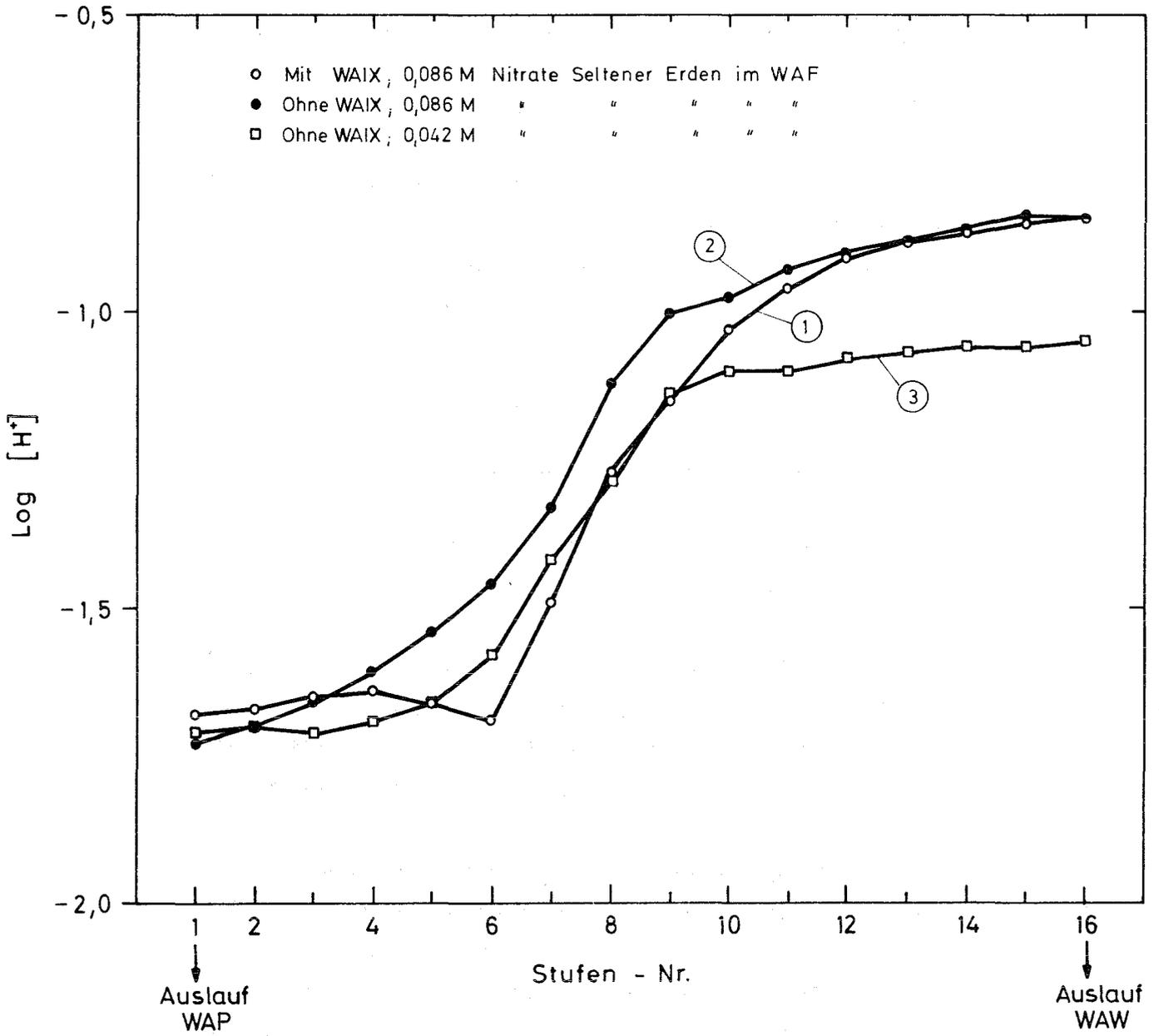


Abb. 3110.1: Konzentrationsprofil der Wasserstoffionen

wurde (Kurve 2), angegeben. Wie man sieht, bringt der WAIX-Strom nur im mittleren Teil der WA-Batterie eine geringe Erniedrigung der  $H^+$ -Ionenkonzentrationen hervor. Der gewünschte Effekt läßt sich besser durch eine Verdünnung der Feedlösung (Kurve 3) erzielen. Aus diesem Grunde wurde der WAIX-Strom weggelassen und die Konzentration der Seltenen Erden in der WAF-Lösung auf die Hälfte erniedrigt.

- 1.2 Die Zusammensetzung des synthetischen 1 WW wurde auf Grund neuer Angaben (2) modifiziert. Die Änderungen betreffen insbesondere die Korrosionsprodukte (Eisen, Chrom, Nickel), deren Konzentration im 1 WW höher sein könnte als ursprünglich angenommen wurde.

Die Flüsse und Konzentrationen für das geänderte Fließschema sind in Tabelle 3110.1 angegeben. Das Fließschema selbst ist unter anderem in Abbildung 3110.3 wiedergegeben.

Das Fließschema wurde in der Labex-Anlage des IHCH mit simulierten Lösungen im schwach aktiven Maßstab getestet. Dabei wurden folgende Resultate erhalten:

- Americium

Americium verhält sich erwartungsgemäß praktisch genau so wie im alten Fließschema (1). Das Konzentrationsprofil ist in Abb. 3110.2 wiedergegeben. Die Americium-Ausbeute in der WBAC-Lösung betrug > 99,9 %.

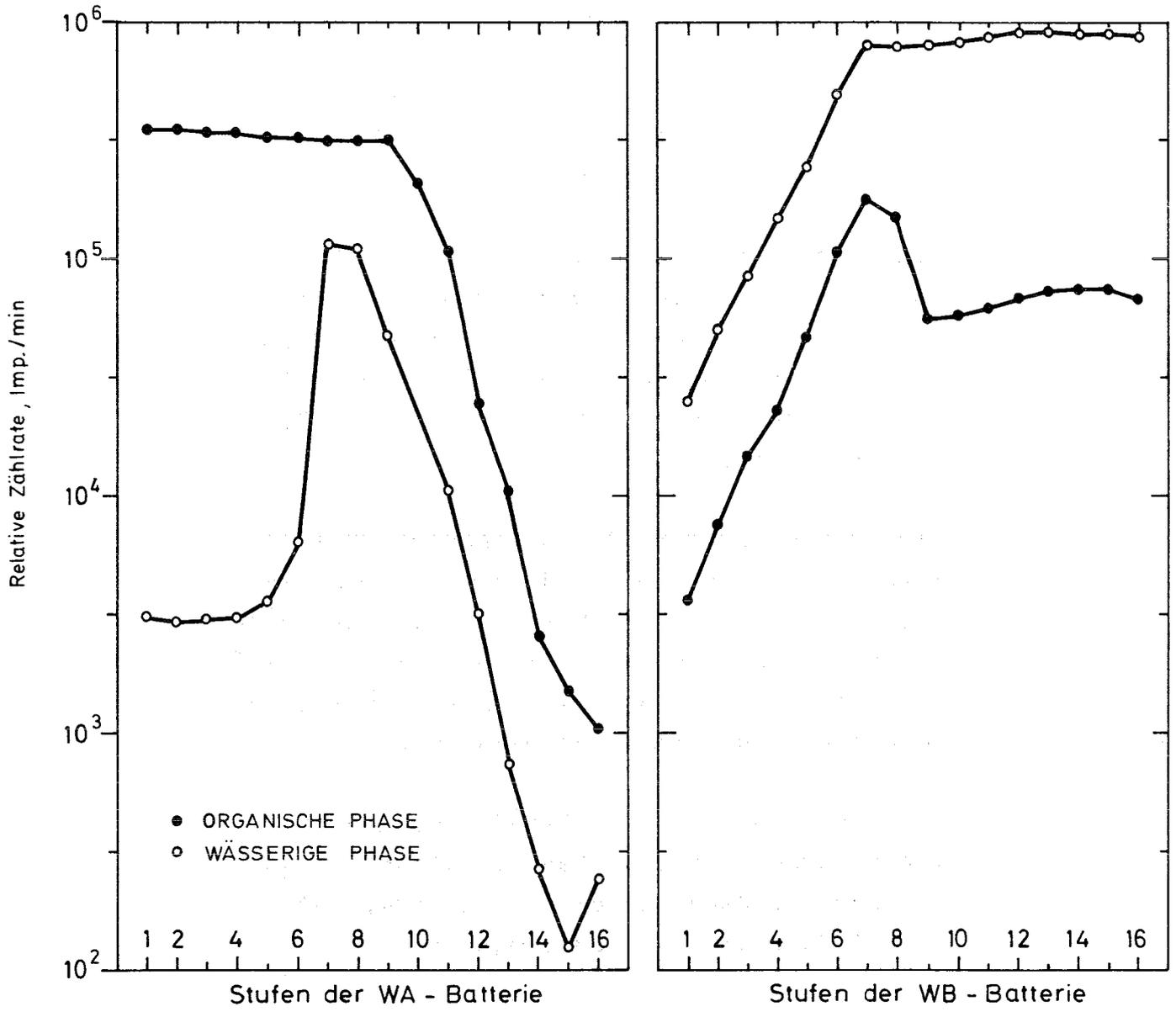


Abb. 3110.2: Konzentrationsprofil des Americiums

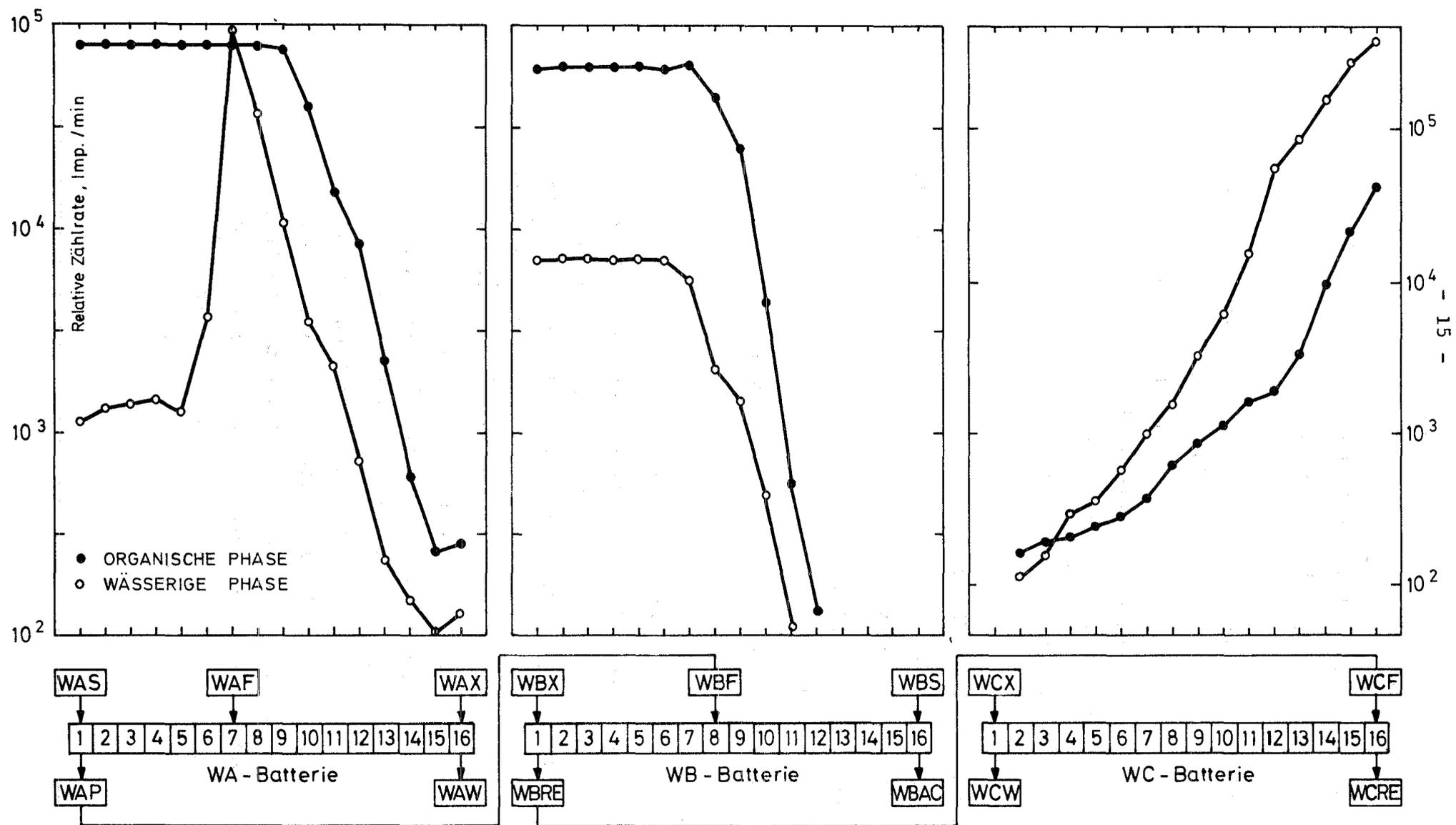


Abb. 3110.3: Konzentrationsprofil des Cers

Tab. 3110.1: Fließschemabedingungen für Labex-  
Gegenstromversuche

WAF	Denitrierter synthetischer 1 WW nach (3) mit 0,043 M Selten-Erd-Nitraten, 0,042 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , 0,0112 M $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ , 0,0066 M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ sowie anderen Metallnitraten, pH = 1,5; f = 120 ml/h
WAX	0,3 M HDEHP/0,2 M TBP/n-Alkan; f = 300 ml/h
WAS	0,02 M $\text{HNO}_3$ ; f = 80 ml/h
WBX	0,05 M DTPA/1 M Milchsäure, pH = $3,0 \pm 0,1$ ; f = 100 ml/h
WBS	0,3 M HDEHP/0,2 M TBP/n-Alkan; f = 100 ml/h
WCX	2 M oder 5 M $\text{HNO}_3$ ; f = 100 ml/h

- Seltene Erden und Yttrium

Das Verhalten der Seltenen Erden wurde an den Beispielen Cer, Europium, Neodym und Yttrium getestet. Konzentrationsprofile für Ce und Nd sind in Abb. 3110.3 und 3110.4 wiedergegeben. Die Dekontaminationsfaktoren (Tab. 3110.2) sind hoch und entsprechen erwartungsgemäß den früher für ein ähnliches Fließschema (3) gefundenen Werten. Es ist jedoch zu bedenken, daß der vorausgehende Denitrierungsschritt keine Dekontamination von Seltenen Erden erwarten läßt, so daß eine weitere Erhöhung der Dekontaminationsfaktoren in der Extraktion - durch geeignete Fließschemaänderungen -

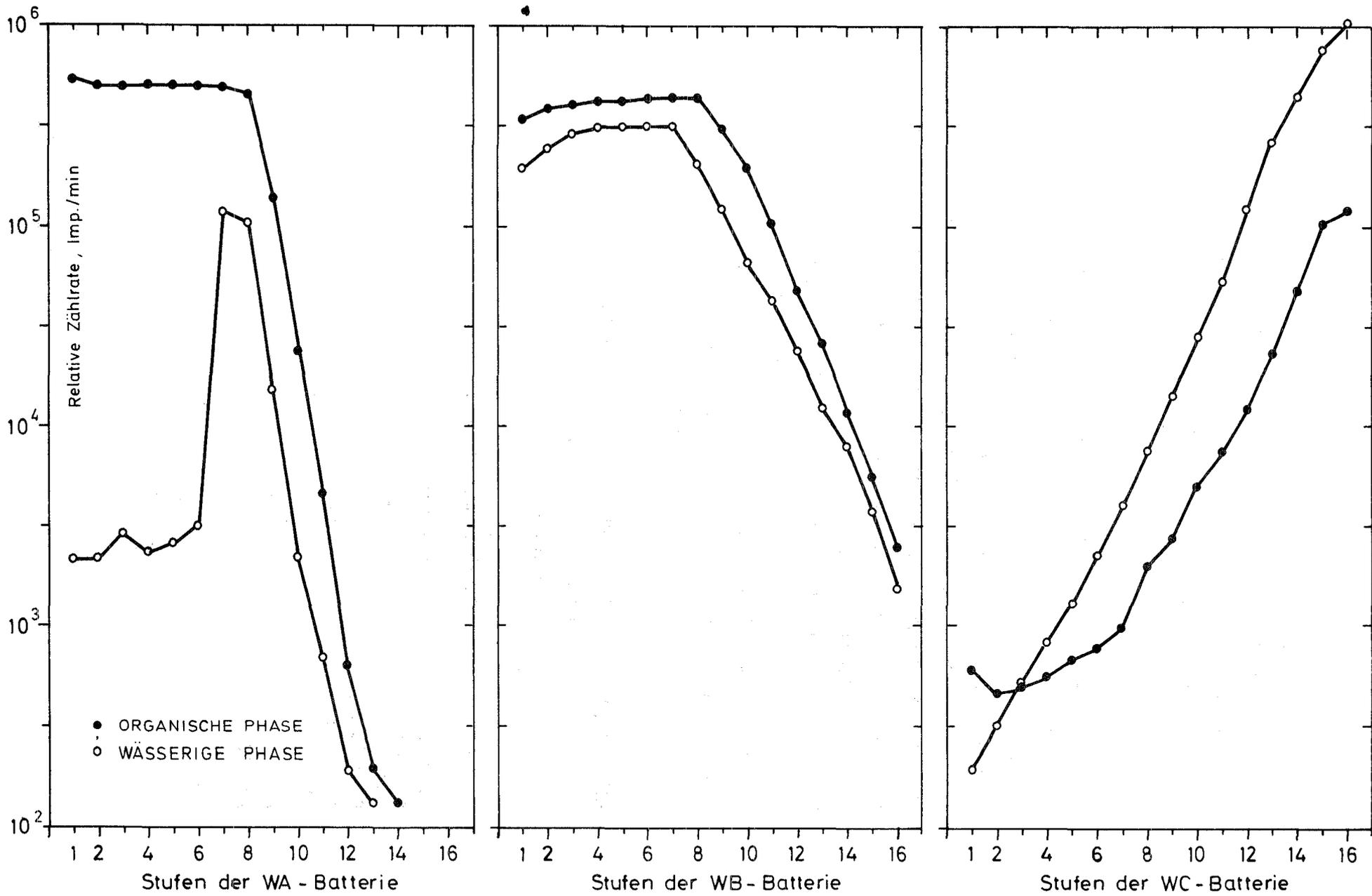


Abb. 3110.4: Konzentrationsprofil des Neodyms

wünschenswert erscheint. Für eine wirksame Rückextraktion des Yttriums in der WC-Batterie muß die  $\text{HNO}_3$ -Konzentration der WCX-Lösung auf 5 M erhöht werden (Abb. 3110.5).

- Cäsium, Strontium

Auch für diese Spaltprodukte wird während der Denitrierung keine wesentliche Dekontamination erwartet. Der Extraktionszyklus bringt jedoch sehr hohe Dekontaminationsfaktoren. Bei den Labex-Versuchen lagen die Konzentrationen von Cs und Sr in der WBAC-Lösung unter der Nachweisgrenze, was Dekontaminationsfaktoren von  $>1000$  für Sr und  $>10\ 000$  für Cs entspricht (Tab. 3100.2). Diese DF-Werte sind ausreichend, zumal die anschließende Ionenaustausch-Reinigung des Am/Cm (s.u.) eine weitere Dekontamination von Cs und Sr erwarten läßt.

Tab. 3110.2: Dekontamination des Americiums von Spalt- und Korrosionsprodukten

Element	Dekontaminationsfaktor
Ce(III)	> 4000
Eu(III)	500
Nd(III)	870
RuNO(III)	50
Fe(III)	420
Sr(II)	> 1000
Cs(I)	> 10000
Np(V)	800
Zr(IV)	20
Nb(V)	20
Pu(IV)	250
Y(III)	1300
U(VI)	> 650

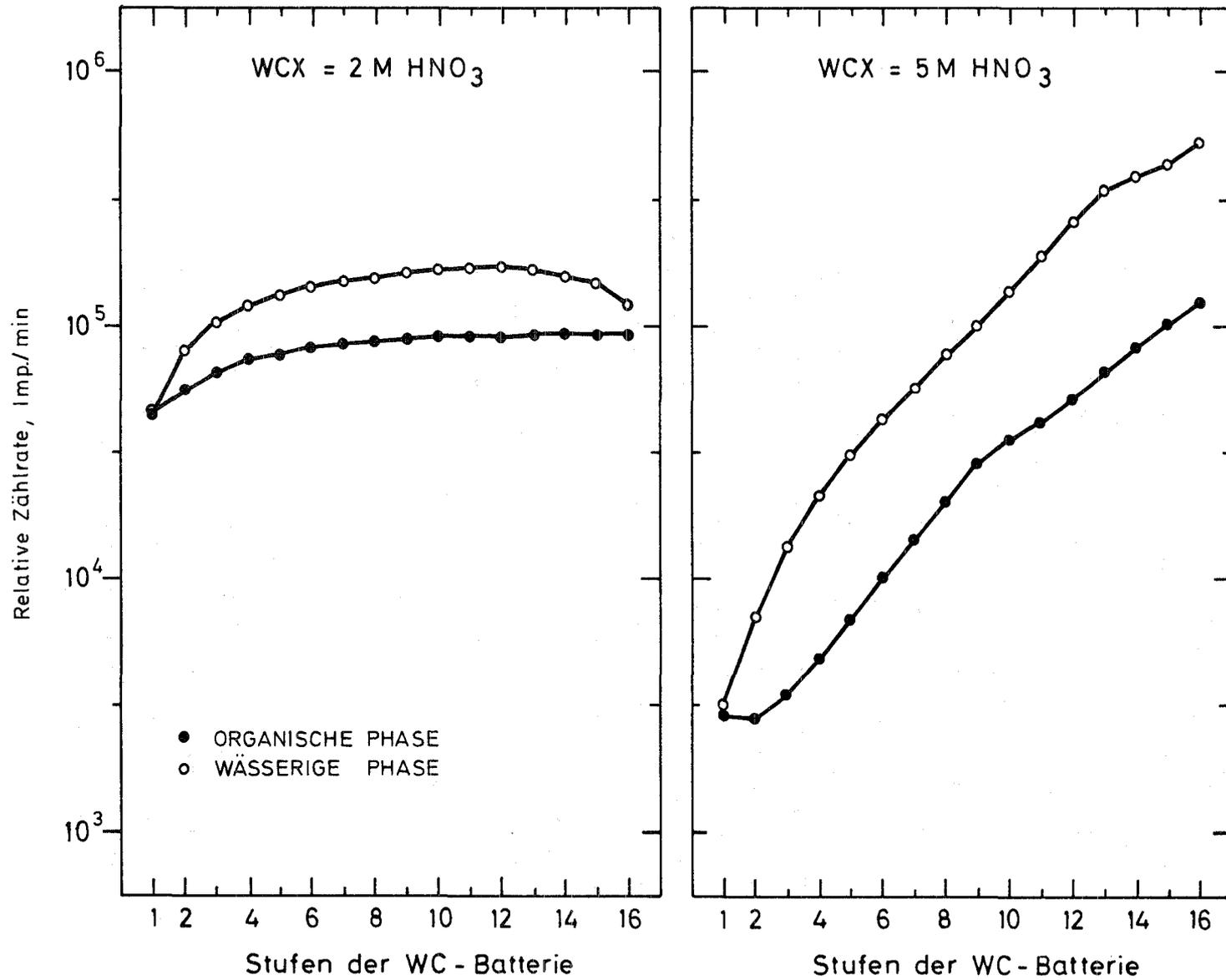


Abb. 3110.5: Konzentrationsprofil des Yttriums in der WC-Batterie bei Rückextraktion mit 2 M (links) bzw. 5 M HNO<sub>3</sub> (rechts)

- Weitere Spalt- und Korrosionsprodukte  
Die Dekontaminationsfaktoren für Ruthen (als  $\text{RuNO}^{3+}$  zugesetzt), Zirkon, Niob und Eisen sind in Tab. 3110.2 angegeben, ein Konzentrationsprofil für Eisen findet man in Abb. 3110.6. Für Ruthen, Zirkon und Niob werden nur relativ kleine Dekontaminationsfaktoren gefunden, die Werte sind um Faktoren von etwa 10 bis 100 niedriger als in dem früher untersuchten Fließschema mit Komplexbildner enthaltenden WAF-Lösungen (3). Dennoch dürften diese Dekontaminationsfaktoren ausreichend sein, da bei der vorangehenden Denitrierung eine sehr hohe Abtrennung dieser Elemente erzielt werden kann (vgl. 3120). Der Dekontaminationsfaktor für Eisen bei der Extraktion ist nur wenig kleiner (etwa Faktor 2) als im Fall komplexierender WAF-Lösungen (3). Das Verhalten des Eisens bei der Denitrierung ist noch nicht bekannt.
  
- Andere Actiniden  
Die Dekontaminationsfaktoren für Plutonium (zugesetzt als  $\text{Pu(IV)}$ ), Neptunium (zugesetzt als  $\text{Np(V)}$ ) und Uran (zugesetzt als  $\text{U(VI)}$ ) sind ebenfalls in Tab. 3110.2 angegeben. Für alle drei Actiniden wurden gute DF-Werte gefunden.
  
- Lösungsmittelwäsche  
Bei der Rückextraktion der Seltenen Erden in der WC-Batterie mittels Salpetersäure verbleiben Zirkon, Niob, Ruthen, Eisen

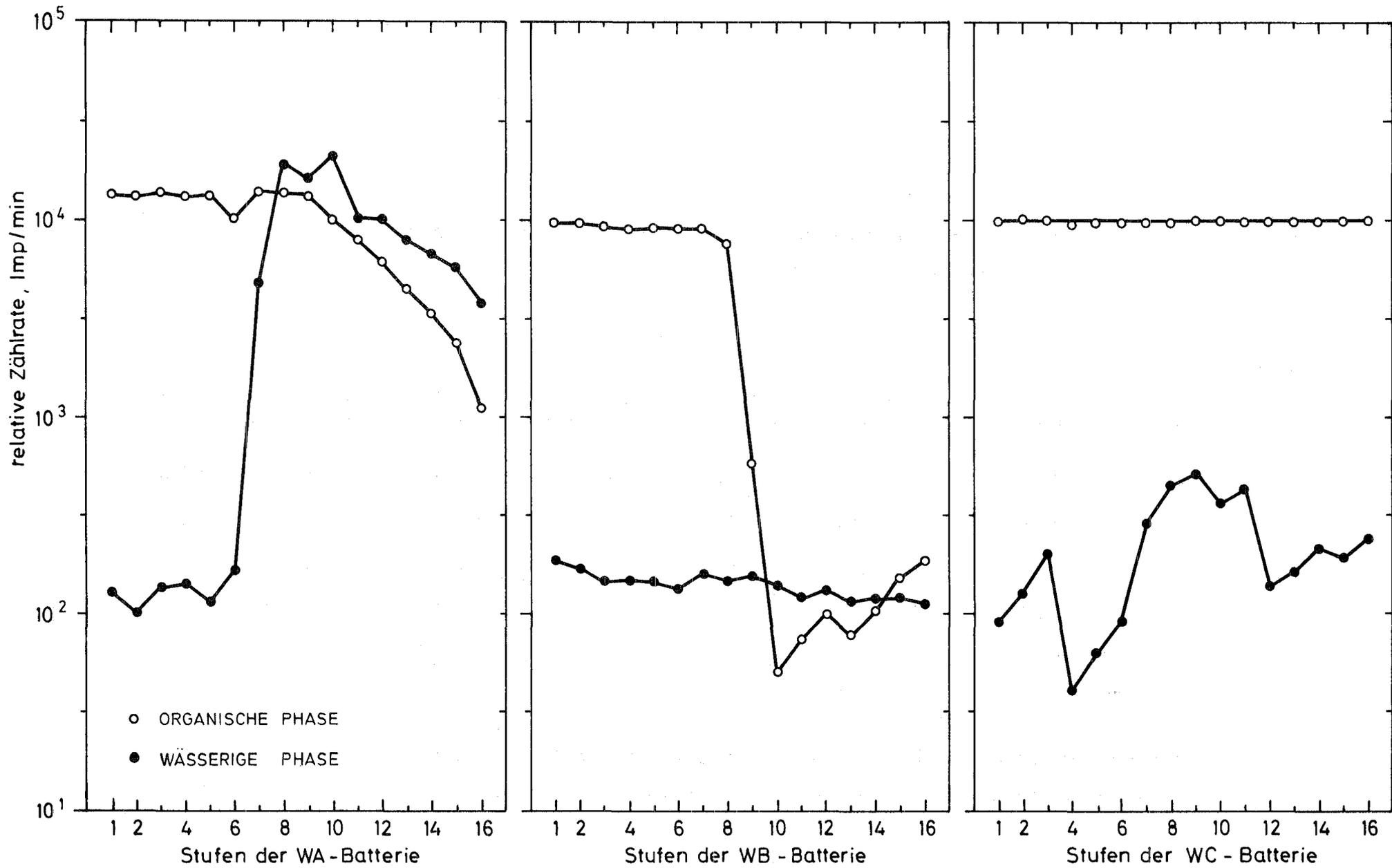


Abb. 3110.6: Konzentrationsprofil des Eisens

Tab. 3110.3: Rückextraktion von einigen Spalt- und Korrosionsprodukten  
aus 0,3 M HDEHP/0,2 M TBP/n-Alkan durch 0,5 M Natriumlactat/NaOH

NaOH M	Verteilungskoeffizient						
	Rührzeit 3 min				Rührzeit 20 min		
	Zr(IV) + Nb(V)	Fe(III)	Pu(IV)	RuNO(III)	Pu(IV)	RuNO(III)	U(IV)
0,00	0,00020	-	0,0036	2,10	0,0011	0,20	0,0046
0,075	0,00019	0,0030	0,0045	2,02	0,0081	0,16	0,0037
0,20	0,00022	0,0094	0,0053	1,96	0,017 <sup>a</sup>	0,13	0,012
0,45	0,00025	-	0,13 <sup>a</sup>	2,17	0,021 <sup>a</sup>	0,10	0,027 <sup>a</sup>
0,80	0,0074 <sup>a</sup>	0,0054	3,5 <sup>a</sup>	2,57	0,054 <sup>a</sup>	0,20	0,13 <sup>a</sup>

a) Verluste von Radioaktivität aus der flüssigen Phase beobachtet  
(Niederschlagsbildung bzw. Adsorption an Glas?)

(Abb. 3110.6), Neptunium, Plutonium und Uran größtenteils in der organischen Phase. Die meisten dieser Elemente - eventuell mit Ausnahme des Korrosionsprodukts Eisen - sind jedoch nur in sehr geringer Konzentration im verbrauchten organischen Lösungsmittel (WBW-Strom) vorhanden. Vor der Rückführung des Lösungsmittels in den Prozeß ist die Entfernung dieser Verunreinigungen durch eine Lösungsmittelwäsche erforderlich. Als Waschlösung wurde eine alkalische Komplexbildnerlösung (Natriumlactat) getestet. Die Resultate von statischen Verteilungsexperimenten sind in Tab. 3110.3 wiedergegeben. Man erkennt aus diesen Werten, daß eine lange Verweilzeit und eine relativ niedrige NaOH-Konzentration für die Lösungsmittelwäsche günstig sind.

## 2. Abtrennung des Am/Cm-Gemisches von Komplexbildnern durch Kationenaustausch

G. Koch, H. Haug, F. Leonhard

Die Entwicklungsarbeiten für einen Kationenaustauschprozeß (1) zur Abtrennung der Komplexbildner aus der WBAC-Produktlösung des Extraktionszyklus und zur Konzentrierung des Americiums und Curiums wurden fortgesetzt.

### 2.1 Statische Verteilungsmessungen

Die Verteilungskoeffizienten von Am und Eu wurden in den Systemen AG 50X12/0,05 M Na<sub>5</sub><sup>-</sup> DTPA-1M Milchsäure; DOWEX 50X8/0,05 M Na<sub>5</sub><sup>DTPA-</sup>

1 M Milchsäure und DOWEX 50X8/0,025 M  $\text{Na}_5\text{DTPA}$ -0,5 M Milchsäure in Abhängigkeit vom pH-Wert gemessen (Abb. 3110.7). Durch Parallelbestimmung von Am und Eu in jeweils der gleichen Probe wurde eine höhere relative Genauigkeit gegenüber früheren Werten (10) erzielt.

Wie in Abb. 3110.7 dargestellt, sind die Verteilungskoeffizienten für Am

- bei  $\text{pH} > 1,2$  kleiner als die von Eu,
- bei  $\text{pH} < 1,1$  größer als die von Eu.

Die Reihenfolge kehrt sich also am Maximum der Verteilungskurve um. Bei  $\text{pH} < 1,1$  liegt  $\text{H}_5\text{DTPA}$  in undissoziierter Form vor und bildet daher keine Komplexe mit Actiniden und Lanthaniden. Die höheren Verteilungskoeffizienten des Am erklären sich dabei durch die etwas höhere Affinität des Kationenaustauschers gegenüber  $\text{Am(III)}$  im Vergleich zu  $\text{Eu(III)}$ .

Erst im Bereich  $\text{pH} > 1,2$  tritt Komplexbildung mit DTPA auf. Da die Komplexe von Am (und Cm) stabiler sind als die der leichten Lanthaniden, ist bei Am (und Cm) die Konzentration an freien Metallionen erheblich niedriger als bei den Seltenen Erden. Da der Austauscher nur die freien Kationen aufnimmt, sind die Verteilungskoeffizienten des Am somit niedriger als die des Eu.

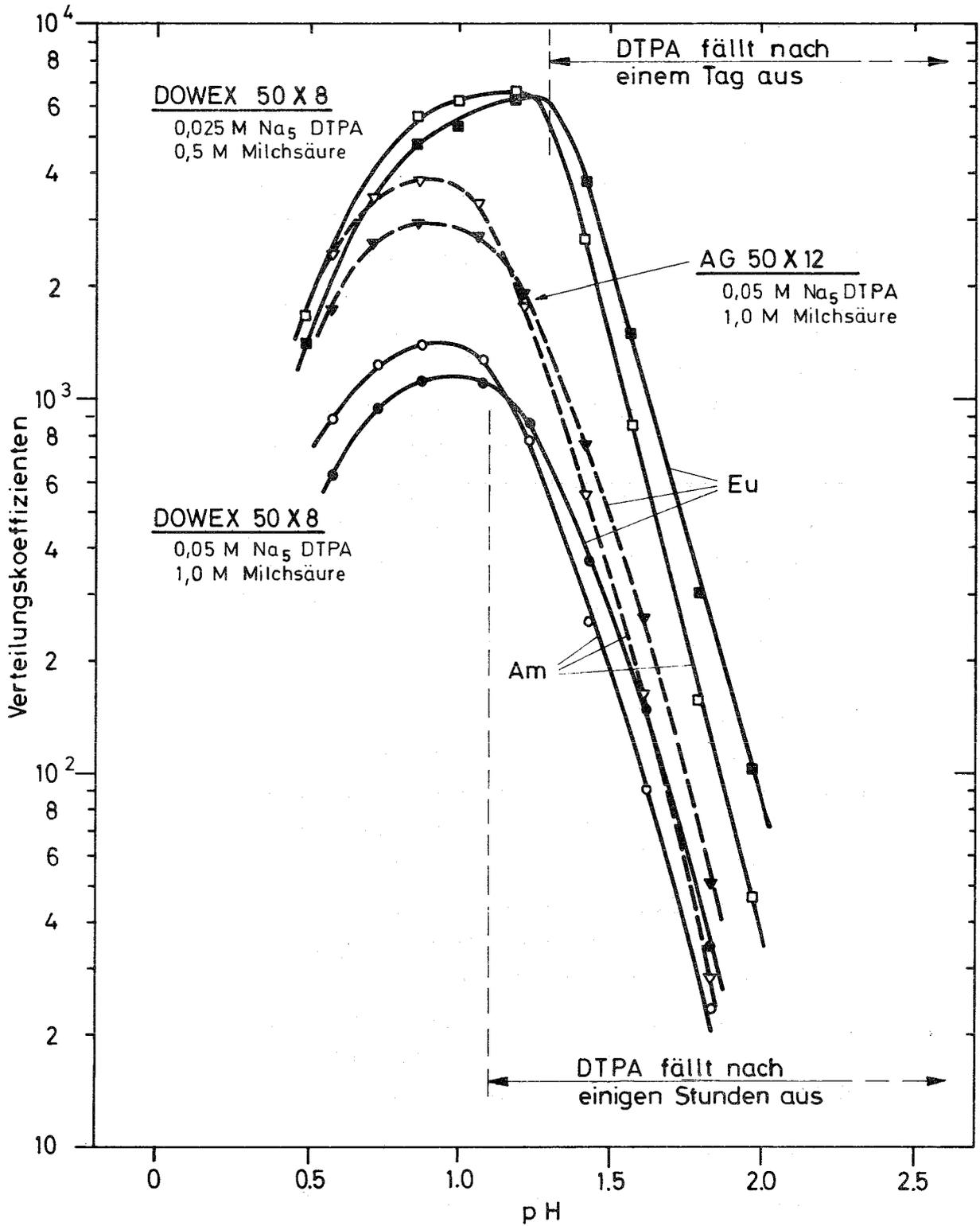


Abb. 3110.7: Verteilungskoeffizienten für Am und Eu bei Kationenaustausch aus Milchsäure/Na<sub>5</sub>DTPA-Lösungen in Abhängigkeit vom pH-Wert

## 2.2 Säulenversuche

Die Untersuchungen von Durchbruch- und nutzbaren<sup>x)</sup> Kapazitäten (mit Eu zur Simulation der Actiniden) wurden auf Korngrößen von 0,3 bis 1,0 mm  $\phi$  (DOWEX 50X8, 20 - 50 mesh), wie sie in technischen Anlagen hauptsächlich verwendet werden, ausgedehnt. Es wurde beobachtet, daß diese Harzchargen niedrigere nutzbare Kapazitäten aufweisen als Chargen kleinerer Korngröße. So lag die nutzbare Kapazität von DOWEX 50X8, 20 - 50 mesh bei 1,4 mval/g Harz, verglichen mit nutzbaren Kapazitäten von 1,55 bis 1,66 mval/g Harz für DOWEX 50X8 kleinerer Korngrößen.

Für die verwendeten relativ kurzen Säulen von 20 cm Länge und 2,5 cm Durchmesser ergaben sich Durchbruchkapazitäten von  $\leq 0,9$  mval/g Harz bei Strömungsgeschwindigkeiten von  $\geq 1$  ml cm<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup> (Tab. 3110.4). Da die Durchbruchkapazität von der Strömungsgeschwindigkeit und der Geometrie der Säule abhängt, würden bei längeren Säulen die Durchbruchkapazitäten insbesondere bei den höheren Strömungsgeschwindigkeiten ansteigen.

---

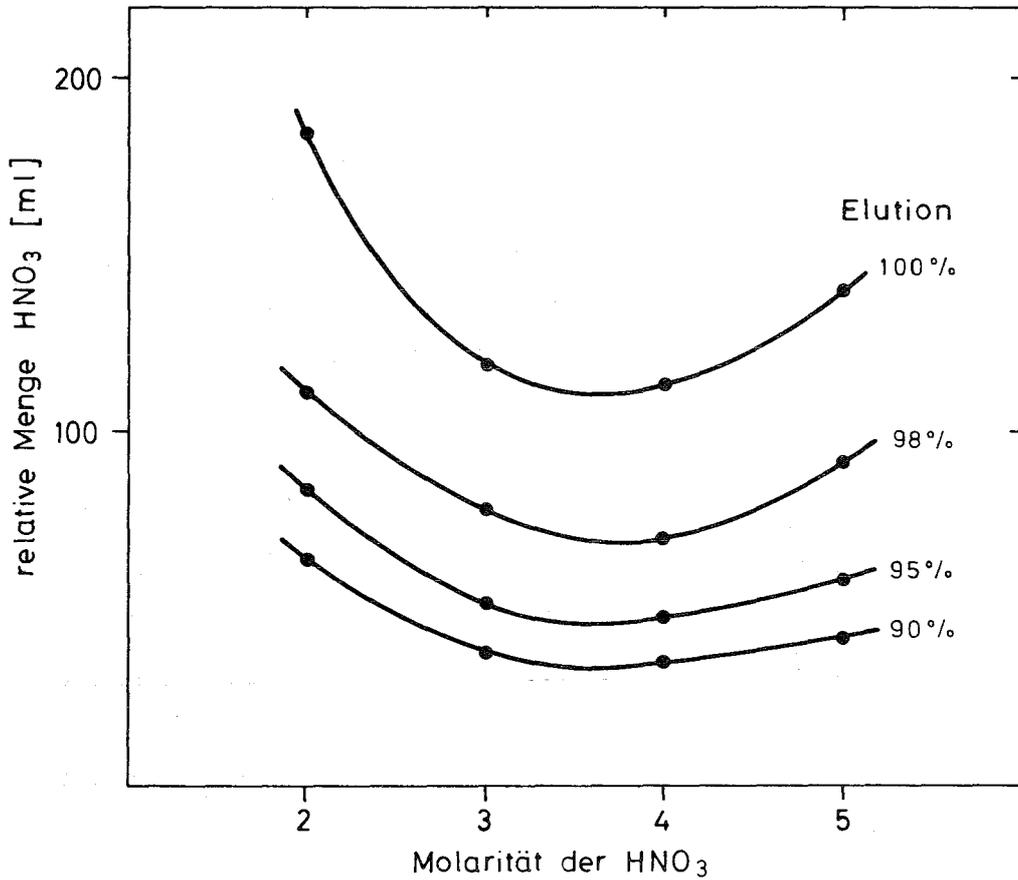
x) Die nutzbare Kapazität ist der maximal nutzbare Teil der Gesamtkapazität eines Harzes unter gegebenen chemischen Bedingungen. Sie ist eine Eigenschaft des Harzes und unabhängig von den Säulendimensionen und der Strömungsgeschwindigkeit

Tab. 3110.4: Durchbruchskapazität von DOWEX 50X8, 20 - 50 mesh für das System 0,001 M Eu(III), 0,05 M Na<sub>5</sub>DTPA, 1,0 M Milchsäure, pH = 1,0 (Säulendurchmesser 2,5 cm; Höhe 20 cm)

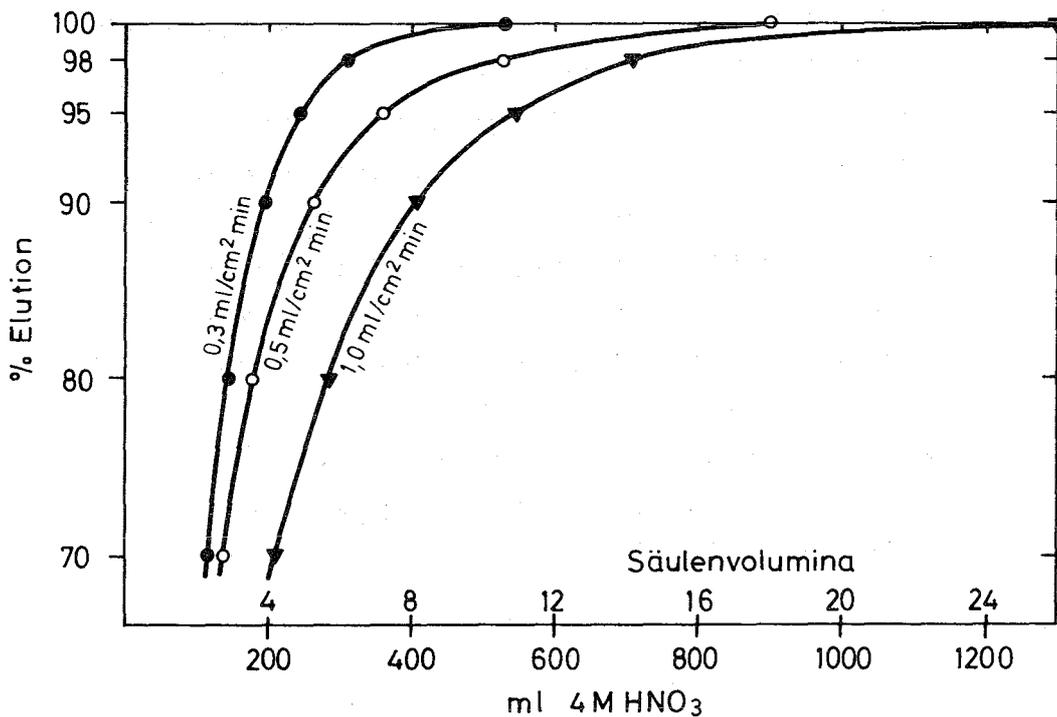
Strömungsge- schwindigkeit (ml/cm <sup>2</sup> min)	Durchbruchska- pazität (mval/g)	nutzbare Kapa- zität (mval/g)
0,98	0,89	nicht gemessen
1,60	0,73	1,40
2,43	0,62	nicht gemessen

### 2.3 Desorption der Actiniden mit Salpetersäure

Nach dem Waschen der beladenen Säule mit 0,1 M HNO<sub>3</sub> soll das Am/Cm-Gemisch (hier simuliert durch Eu) in einem minimalen Elutionsvolumen von möglichst geringer Säurekonzentration von der Säule geholt werden. Die optimale HNO<sub>3</sub>-Konzentration liegt, wie aus Abb. 3110.8 zu entnehmen ist, bei Säurestärken von 3 bis 4 molar. Minimale Elutionsvolumina (Abb. 3110.9) und damit maximal erreichbare Konzentrierungsfaktoren (Beispiele in Tab. 3110.5) wurden bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,3 ml cm<sup>-2</sup>min<sup>-1</sup> gefunden. Mit längeren Säulen steigen die Konzentrierungsfaktoren noch an.



**Abb. 3110.8:** Elutionsvolumen in Abhängigkeit von der Konzentration der HNO<sub>3</sub> (Säule 12,7 mm  $\phi$ , 50 mm Länge; DOWEX 50X8 (50-100 mesh) beladen mit Eu)



**Abb. 3110.9:** Elutionsgrad und benötigte Säuremenge bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten (Säule 2,5 cm  $\phi$ , 10 cm Länge; DOWEX 50X8 (20-50 mesh) beladen mit Eu)

Tab. 3110.5: Elution von DOWEX 50X8, 20 - 50 mesh,  
beladen mit Eu, mit 4 M HNO<sub>3</sub>

Säulen- höhe (cm)	Strömungsge- schwindig- keit (ml cm <sup>-2</sup> min <sup>-1</sup> )	Dauer (min)	Elutions- volumen (ml)	Elution (%)	Konzen- trierungs- faktoren
10,1	0,3	360	530	100	11
		210	310	98	19
		168	245	95	24
		133	195	90	31
20,0	0,3	532	805	100	18
		272	410	98	35
		222	335	95	43
		186	280	90	52

Da die Konzentrierungsfaktoren bei 90 % Elution etwa dreimal so hoch liegen wie bei 100 % Elution, sollte man in der Praxis auf eine quantitative Elution zugunsten geringeren Volumens mit höherer Metallionenkonzentration verzichten.

### 3120 VERARBEITUNG UND ENDLAGERUNG HOCHRADIOAKTIVER ABFÄLLE

Die Versuche über die partielle Denitrifizierung von salpetersauren Spaltproduktlösungen, wie im vorausgehenden Bericht (1) beschrieben, wurden unter Verwendung von Radionukliden fortgesetzt.

1. Konditionierung der hochaktiven Spaltproduktlösungen durch Denitrierung

W. Hild, S. Drobnik

Zu Modelllösungen, die der 1 WW-Abfalllösung entsprechend zusammengesetzt waren, (vgl. Tab. 3120.1, KFK-1456 (1)), wurden einzelne Radionuklide (jeweils einige  $\mu\text{Ci/ml}$ ) zugegeben und die Denitrierung durchgeführt. Die notwendige Menge Ameisensäure wurde vorgelegt und zum Sieden erhitzt. Im Laufe von einer Stunde wurden 100 ml kontaminierte Modelllösung eingeleitet und anschließend die Lösung weiter bei Siedetemperatur gehalten. In zeitlichen Abständen wurden Proben von etwa 5 ml entnommen, sofort auf Zimmertemperatur abgekühlt und zentrifugiert (1 min bei 1000 Upm). In der klaren überstehenden Lösung wurde der pH-Wert gemessen und eine Probe (0,1 bis 1 ml) für die Radioaktivitätsmessung entnommen.

Bei Versuchen mit stöchiometrischen Mengen Ameisensäure ( $\text{HCOOH:H}^+ = 2$ ) zeigte sich, daß die untersuchten Kationen in der Reihenfolge Zr, Tc, Ru, Ce, Fe ausfallen (Abb. 3120.1). Dabei wurden Dekontaminationsfaktoren von einigen Hundert bis Tausend erreicht. Nach dem Zentrifugieren waren alle Lösungen klar. Proben, die nach vier Stunden entnommen wurden, waren farblos; die Niederschläge hatten sich gut abgesetzt.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde ein Unterschub an Reaktionsmittel ( $\text{HCOOH:H}^+ = 1,8$ ) verwendet (Abb. 3120.2), so daß sich ein nie-

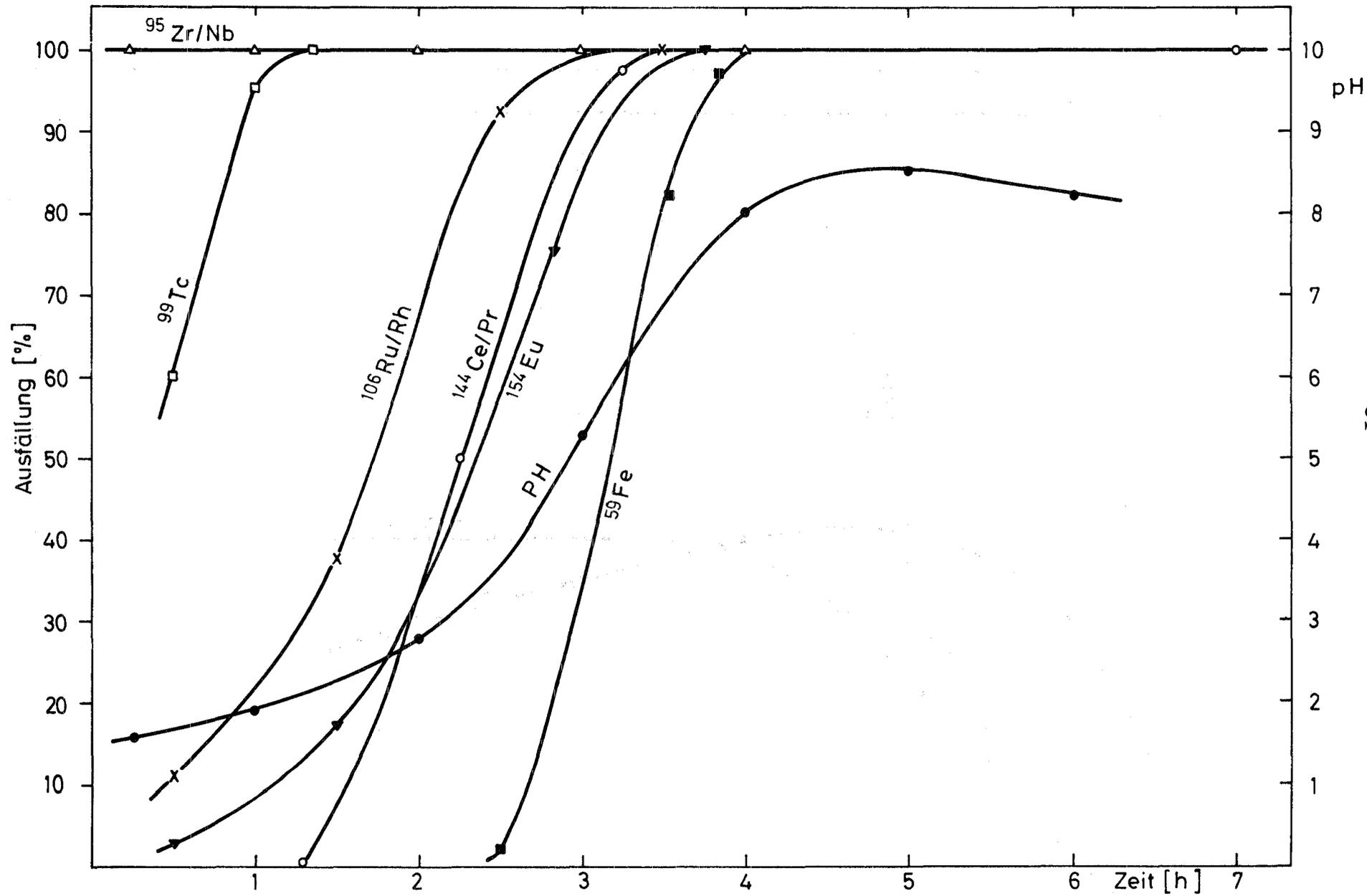


Abb. 3120.1: Ausfällung von Spaltprodukten bei der Denitrierung

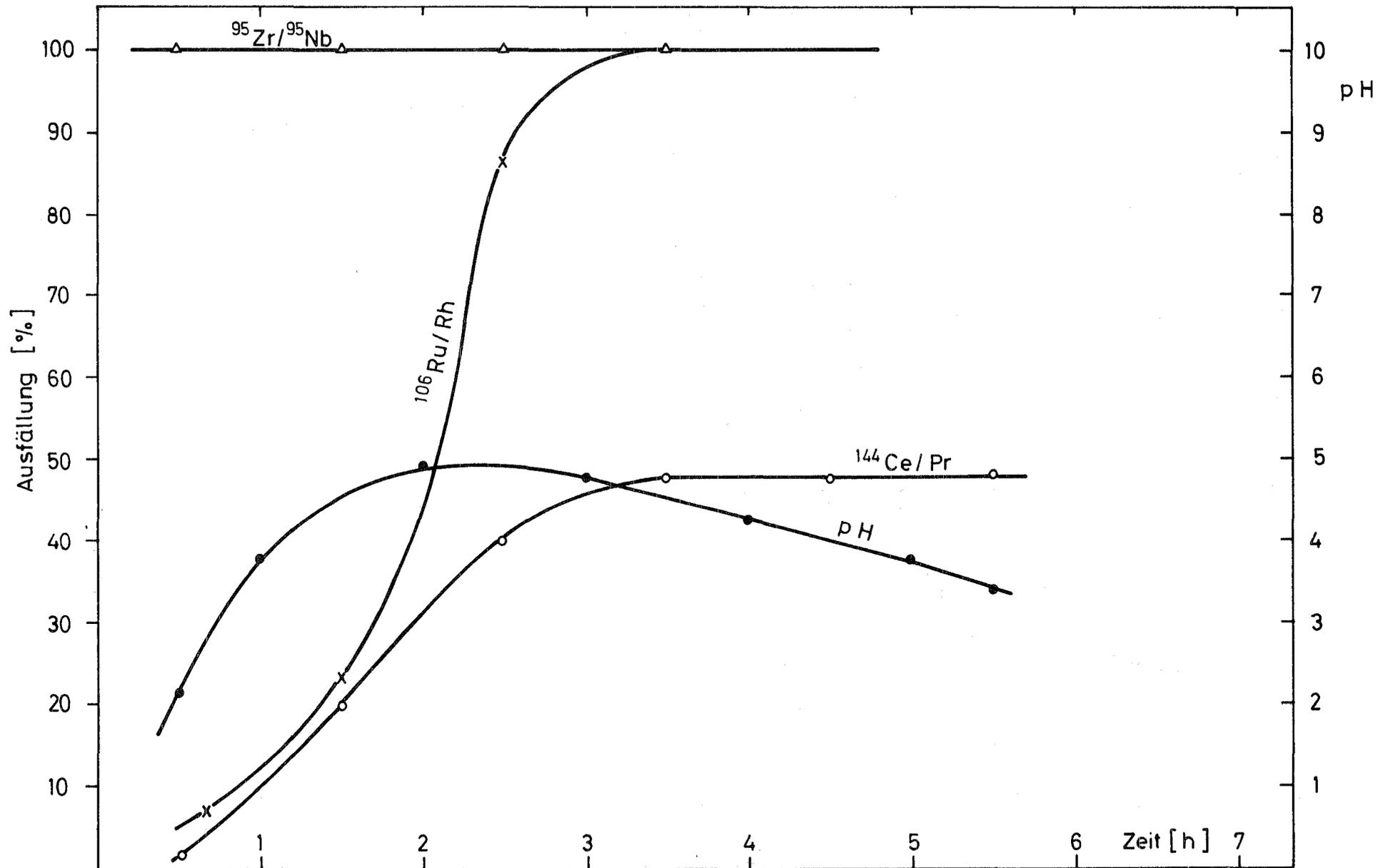


Abb. 3120.2: Ausfällung von Spaltprodukten bei der Denitrierung  
( $\text{HCOOH}:\text{H}^+ = 1,8$ )

drigerer End-pH-Wert einstellte. Dabei wurden  $^{95}\text{Zr}$ ,  $^{95}\text{Nb}$  und  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{106}\text{Rh}$  praktisch vollständig entfernt ( $\text{DF} > 1000$ ),  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{144}\text{Pr}$  jedoch nur zu etwa 45 %. Lösungsproben, die nach vier Stunden entnommen wurden, waren farblos; der Niederschlag war schwarz.

Bei Versuchen mit größerem Unterschub ( $\text{HCOOH}:\text{H}^+ = 1,6$ ) liegt der am Ende erreichte pH noch niedriger (Abb. 3120.3). Dabei wird  $^{95}\text{Zr}$ ,  $^{95}\text{Nb}$  vollständig entfernt ( $\text{DF} > 1000$ ), jedoch nur noch 78 % des  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{106}\text{Rh}$ ; Ce und Fe werden überhaupt nicht mehr ausgefällt.

Wenn man bis zu dem für die Actinidenextraktion angestrebten pH-Wert von 2 denitriert (partielle Denitrierung), dann werden Mo, Te und Zr durch Ausfällung entfernt (Mo und Te wurden chemisch im Niederschlag nachgewiesen). Andere störende Kationen, wie z.B. Ru und Fe bleiben zum Teil in Lösung. Der gewünschte End-pH-Wert läßt sich in diesem Bereich nur mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,5$  pH-Einheiten einstellen.

Um die die Actinidenextraktion störenden Elemente Zr, Mo, Ru und Fe vollständig zu entfernen, die Seltenen Erden und Actiniden dagegen in Lösung zu halten und gleichzeitig den gewünschten pH-Wert von 2 einzustellen, wurde mit der Untersuchung folgender Variante begonnen:

Die Modellösung wird mit der stöchiometrischen Menge Ameisensäure reduziert (1 h Dosierzeit, 5 h Nachreaktion). Dabei stellt sich nach dem

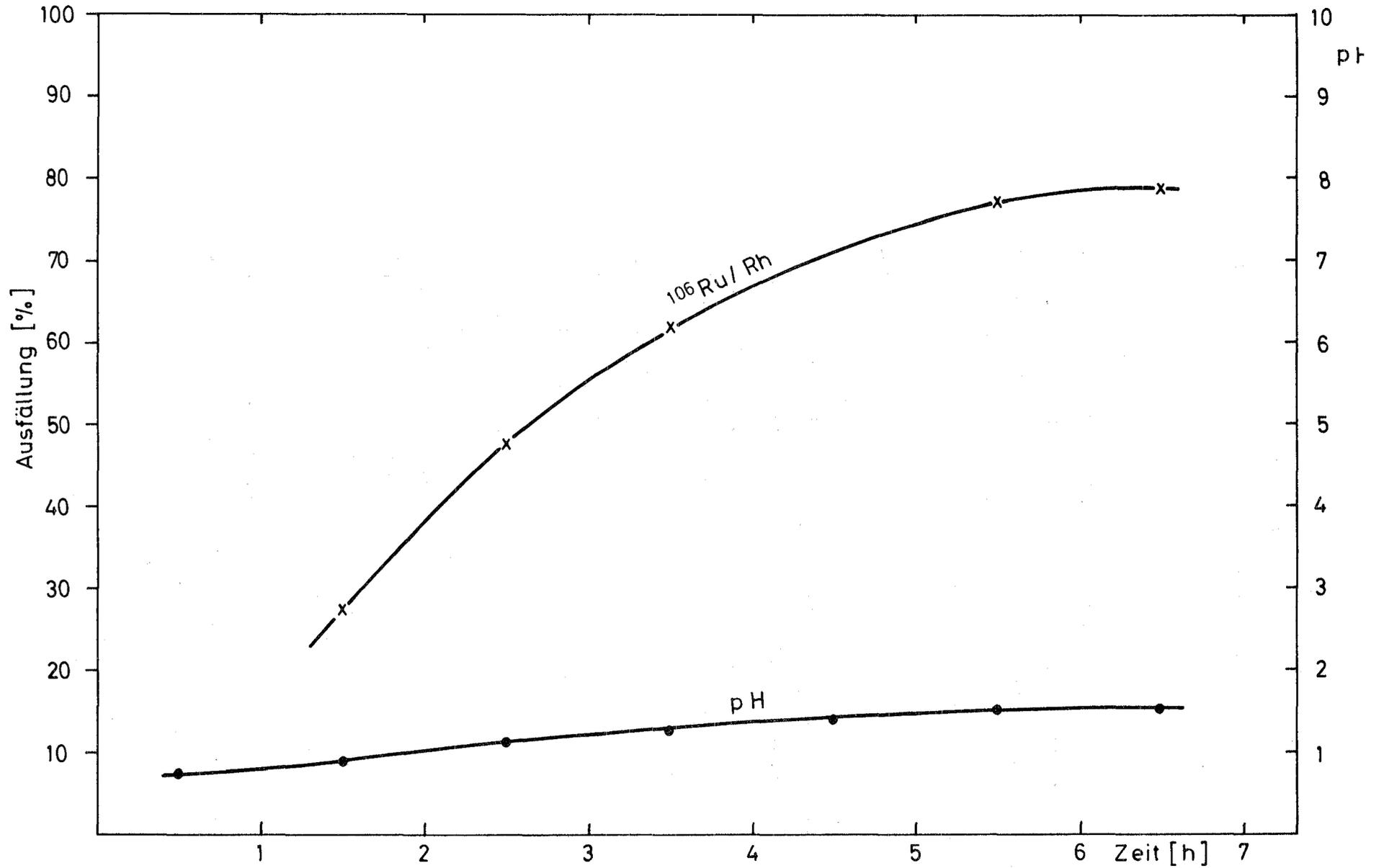


Abb. 3120.3: Ausfällung von Spaltprodukten bei der Denitrierung  
( $\text{HCOOH}:\text{H}^+ = 1,6$ )

Abkühlen ein pH-Wert zwischen 7,5 und 8,5 ein; es entsteht eine klare, farblose Lösung und ein schwarzer Niederschlag. Dieses Niederschlags-Lösungsgemisch wird stufenweise mit 20 % Salpetersäure versetzt und 30 Minuten gerührt (partielle Auflösung). Sodann wird eine Probe entnommen, zentrifugiert und in der klaren Lösung der pH-Wert sowie der Anstieg der Aktivität der verwendeten Tracer-nuklide gemessen.

In ersten Vorversuchen zeigte sich, daß auf diese Weise bei pH-Werten zwischen 3 und 4 das gesamte Eu und Ce sowie etwa 1 % des Ru wieder in der farblosen Lösung vorliegen, dagegen Zr, Mo und Fe im Niederschlag verbleiben. Eine Farbänderung tritt erst unterhalb von pH 2 ein, wo etwa 5 % des Ru in Lösung gehen. Bei Zugabe einer größeren Menge konzentrierter Salpetersäure löst sich der gesamte Niederschlag auf.

Nachdem die prinzipielle Eignung der beiden Denitrierungsvarianten zur Konditionierung des HAW experimentell demonstriert werden konnte (partielle Denitrierung, vollständige Denitrierung und partielle Auflösung), sollen zur Entwicklung eines optimierten Verfahrens zunächst nähere Aussagen über den Einfluß der Denitrierungsbedingungen auf die entstehenden Niederschläge, deren Form (Metall, Oxid, Hydroxid) und Eigenschaften erarbeitet werden. Für die Zukunft sind deshalb gezielte Denitrierungsversuche mit einzelnen Metallnitraten sowie Nitratgemischen in salpetersauren Lösungen vorgesehen.

Literaturverzeichnis

- (1) Projekt Actiniden, Erster Halbjahresbericht  
1971, KFK-1456 (1971)
- (2) W. Issel, private Mitteilung
- (3) G. Koch, in: A.S. Kerter, Y. Marcus (Hrsg.)  
Solvent Extraction Research, S. 349 , Wiley-  
Interscience (1969)

## 3200 TARGETIERUNG UND BESTRAHLUNG

### 3210 CERMETENTWICKLUNG

Die Arbeiten zur Herstellung von Actiniden/Al-Cermets wurden weitergeführt. Im Hinblick auf das  $^{238}\text{Pu}$ -Programm wurde neben den für den BR2 vorgesehenen Bestrahlungen von  $^{241}\text{Am}$  auch für den HFR mit der Vorbereitung von  $^{241}\text{Am}$ -Bestrahlungen unter simulierten Leistungsreaktorbedingungen begonnen.

Der Schwerpunkt der experimentellen Arbeiten lag auf der Untersuchung und Überprüfung des Prozesses zur Pelletherstellung. Im Rahmen dieser Arbeiten wurde mit der Untersuchung der Verwendbarkeit des Impulsverdichtungsverfahrens für die Pelletherstellung begonnen.

#### 1. Auslegung und Bestrahlung der Brutstäbe

R. Gasteiger, E. Bojarsky, L. Schmidt, S. Nazaré

##### 1.1 Bestrahlungsprogramm

Für die Durchführung des Brutstabentwicklungsprogramms wurde, gegliedert in einzelne Versuchsgruppen (VG), das Bestrahlungs- und Nachuntersuchungsprogramm festgelegt. Dieses gliedert sich wie folgt:

- In VG 1 werden zunächst Stäbe mit relativ niedriger  $^{241}\text{Am}$ -Konzentration bestrahlt. Diese Bestrahlungen dienen als Basis zur Überprüfung des Fertigungspro-

zesses, sowie zur Feststellung von Auswirkungen primärer Bestrahlungsbedingungen, wie Neutronendosis und Neutronenspektrum.

- In den daran anschließenden VG 2 und 3 werden Stäbe mit steigender  $^{241}\text{Am}$ -Konzentration eingesetzt.
- Parallel zu VG 1 beginnen mit VG 4 Bestrahlungsexperimente unter simulierten Leistungsreaktorbedingungen im HD-Loop des HFR(Petten). Diese Versuche sollen zeigen, inwieweit Aluminium als Verdünnungsmatrix für leistungsfähige Brutstäbe zum Einsatz in Leistungsreaktoren wegen der dort herrschenden hohen Kühlmitteltemperatur noch geeignet ist. Da der Schmelzpunkt von Aluminium relativ niedrig liegt, wird die maximal zulässige Zentraltemperatur voraussichtlich bereits bei sehr kleinen  $^{241}\text{Am}$ -Konzentrationen erreicht werden.
- In den weiteren Versuchsgruppen werden deshalb andere höher schmelzende Stoffe auf ihre Eignung als Bestrahlungsmatrix geprüft werden.

Den zeitlichen Ablauf der Bestrahlungen im Jahre 1972 zeigt Abb. 3210.1.

Die Vorversuche zur Herstellung von Bestrahlungsstäben haben im Verlauf des Jahres 1971 einen Stand erreicht, der es gestattete die Spezifikationen für die Fertigung der Stäbe der VG 1 und 4 auszuarbeiten und die Bestrahlungsbedingungen festzulegen.

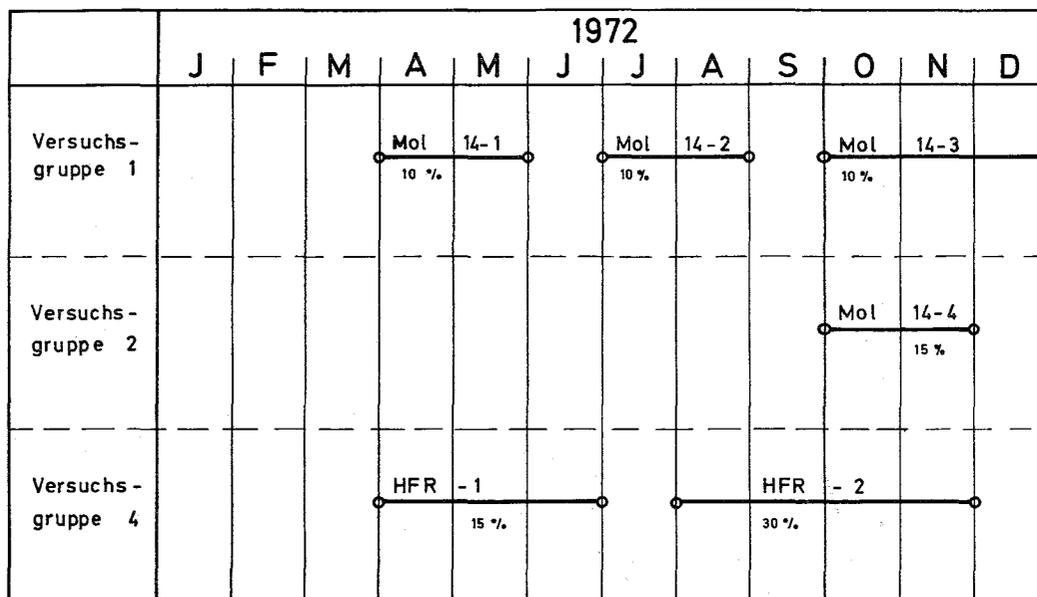


Abb. 3210.1: Bestrahlungsprogramm 1972

Auf dieser Basis wurden die Sicherheitsberichte für das jeweils erste Bestrahlungsexperiment im BR2 und HFR erstellt und mit den Reaktorbetreibern soweit abgestimmt, daß mit den Bestrahlungen termingemäß begonnen werden kann.

Tabelle 3210.1 zeigt die Daten der Stäbe, die im HFR eingesetzt werden. In Abb. 3210.2 sind die zu erwartenden relativen Konzentrationen für verschiedene Actinidennuklide als Funktion der Bestrahlungszeit dargestellt. In dem mit neun Stäben bestückten Einsatz werden bis zum Ende der Bestrahlungszeit ca. 4 g  $^{242}\text{Cm}$  erzeugt, was einer  $\alpha$ -Aktivität von etwa 13 kCi entspricht. Deshalb ist eine sorgfältige Her-

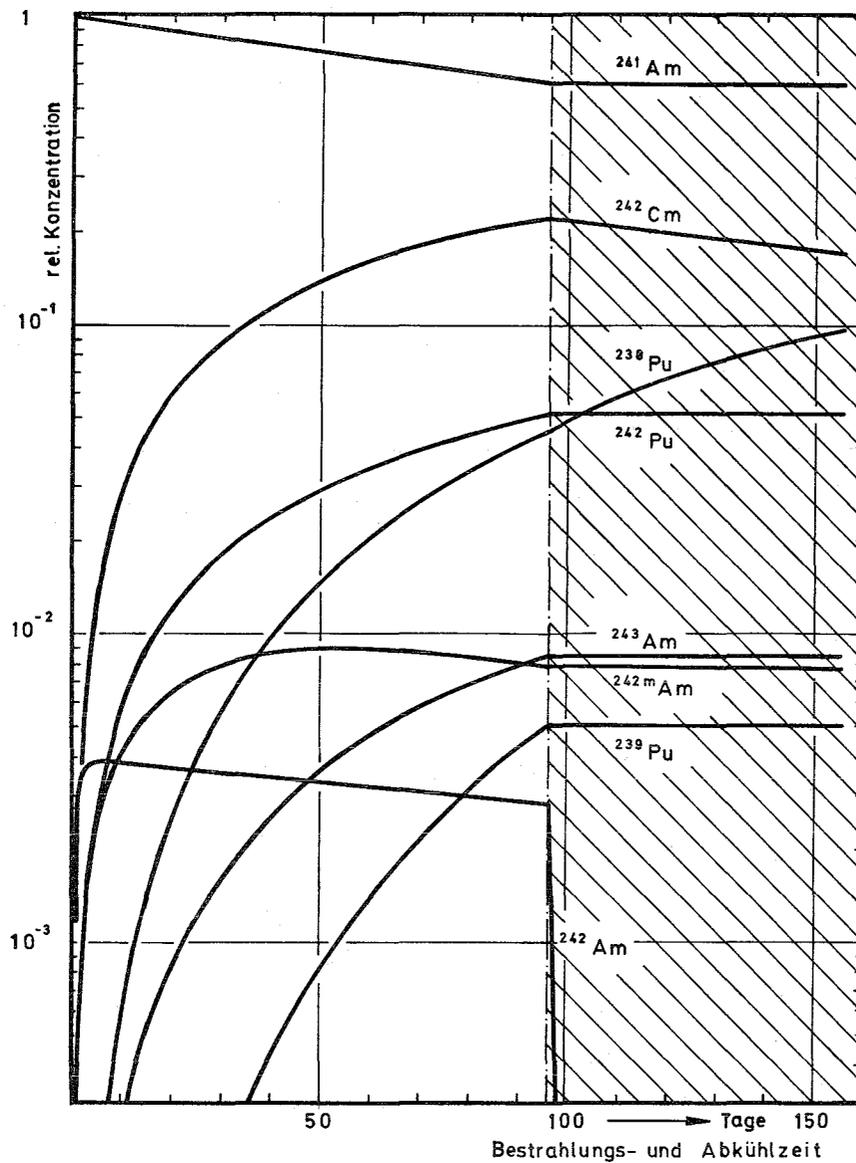


Abb. 3210.2: Nuklidaufbau beim Experiment HFR-1,  
 $\phi = 1 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$

stellung und Prüfung der Stäbe erforderlich, um eine schadensfreie Bestrahlung mit großer Sicherheit gewährleisten zu können.

Tab. 3210.1: Daten der Brutstäbe für HFR-Be-  
strahlung

Gesamtlänge	178 mm
Hüllrohraußendurchmesser	12 mm
Hüllrohrwanddicke	1,0 mm
Hüllmaterial	Edelstahl W.Nr. 1.4306
Monitorhalter	2
Flußdetektoren	Co, Fe
Anzahl der Pellets pro Stab	10
- an instrumentierten Stäben	
- durchbohrte Pellets	5 1/2
- Bohrungsdurchmesser	1,4 mm
Pelletaußendurchmesser	
- mit Al-Hülse	9,85 mm
- ohne Al-Hülse	8 mm
Pelletlänge	14 mm
Preßdichte	80 % th.D.
Dicke der Al-Schichten an den Stirnflächen	1 mm
Actiniden-Oxid-Gehalt	15 wt% $^{241}\text{AmO}_2$
$^{241}\text{Am}$ -Gewicht pro Stab	1,95 g
Füllgas	Helium

## 1.2 Herstellung der Bestrahlungsstäbe

Für pulvermetallurgische Zwecke ist Aluminium wegen seiner Schmierfähigkeit und dadurch bedingter Neigung zu Kaltverschweißen im Übergang Pellet - Preßmatrize ein unangenehmer Werkstoff. Die dadurch auftretenden Schwierigkeiten müssen insbesondere in Hinblick auf die Fertigung von Brutstäben in größeren Stückzahlen noch eingehend studiert

werden. Die häufig beschriebene Verwendung von Aluminiumstearat als Preßhilfe führte zwar zu guten Oberflächen an den Preßlingen, die daran anschließende thermische Zersetzung des Stearats verursachte jedoch starke Rißbildung im Pelletgefüge (Abb. 3210.3).

Ausreichend gute Oberflächen der Pellets lassen sich erzielen, indem vor jedem Preßgang lediglich die Matrizenmantelflächen mit einem dünnen Stearinsäureüberzug versehen wurden - ein Verfahren, daß für eine größere Produktion einen hohen Zeitaufwand erfordert.

Abb. 3210.4 zeigt ein Pellet in Außenansicht und im Schnitt (metallographisches Schliffbild).

Aufbauend auf den Erfahrungen aus den Vorversuchen konnte das Fertigungsverfahren für die ersten Stäbe festgelegt werden. Abb. 3210.5 zeigt das Blockschema für die Fertigungs- und Prüfschritte P (n.n.) bei der Herstellung von Brutstäben und Bestrahlungseinsatz.

Die Herstellung von Pellets mit reproduzierbarer Qualität setzt ausreichend homogene Verteilung der Oxidphase ( $\text{AmO}_2$ ) in der Metallphase (Al) voraus; hierfür ist die Verwendung von Pulvern mit definierter Korngrößenzusammensetzung notwendig. Quantitative Versuche zur Ermittlung der optimalen Korngrößenverteilungen von Metall- bzw. Oxidphase haben begonnen. Für diese Versuche muß  $\text{AmO}_2$  mit definierter Korngröße jeweils speziell hergestellt werden.

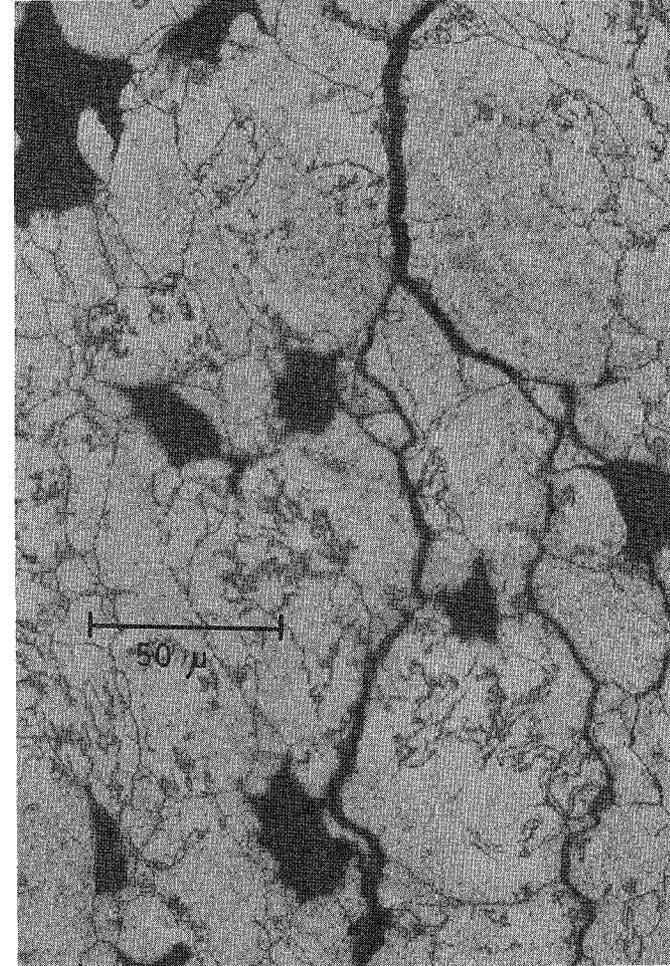
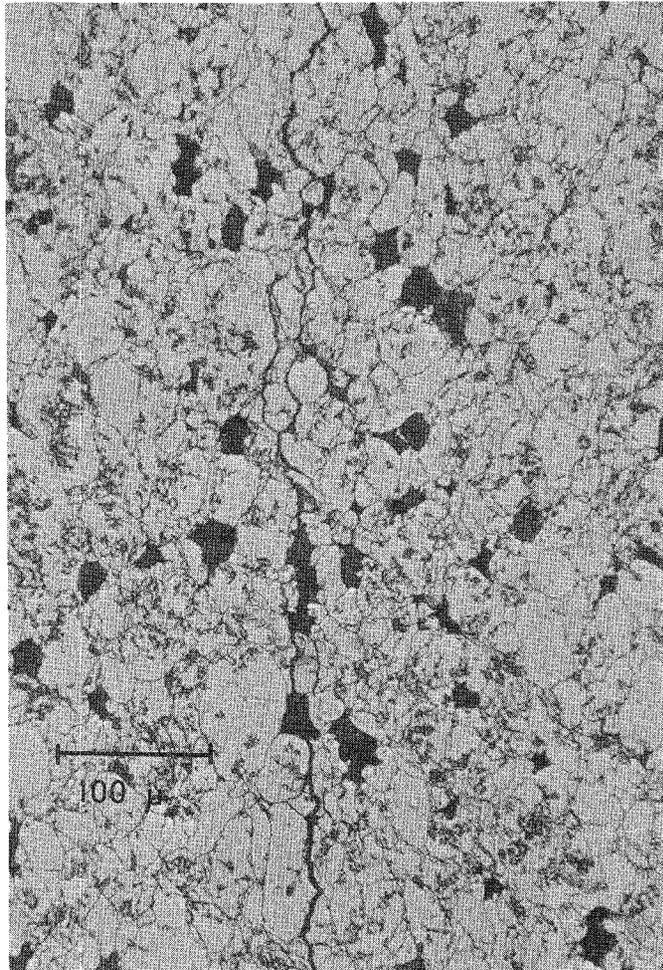


Abb. 3210.3: Rißbildung im Pelletgefüge durch thermische Zersetzung von als Preßhilfe verwendetem Al-Stearat

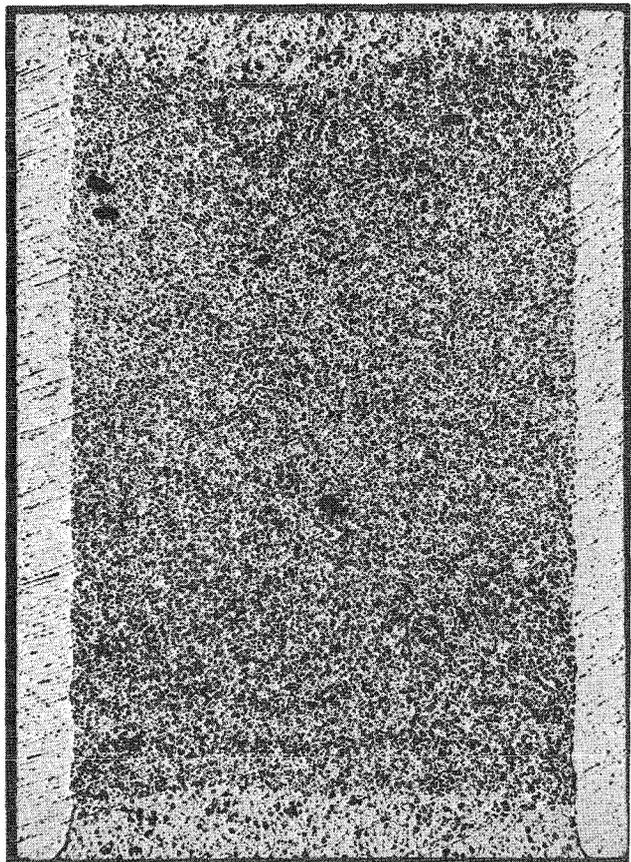
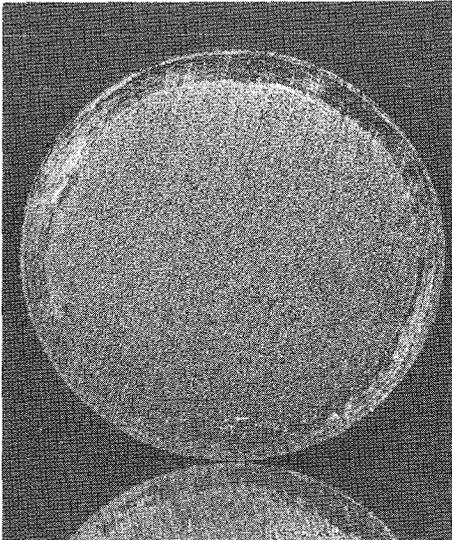
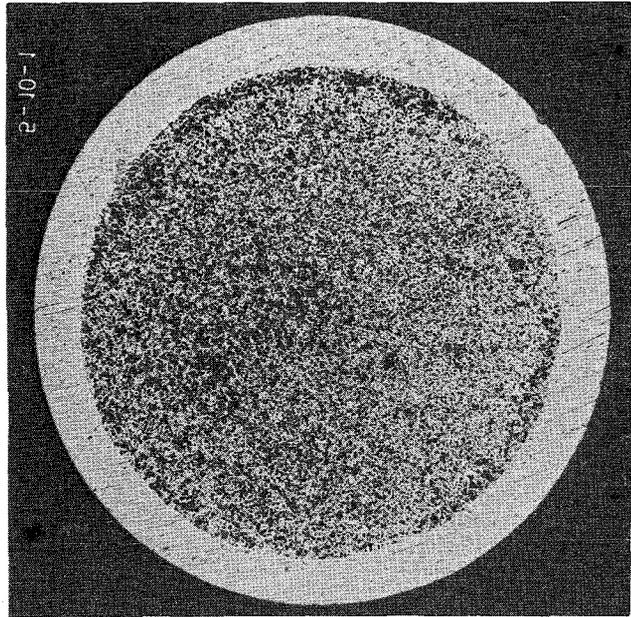
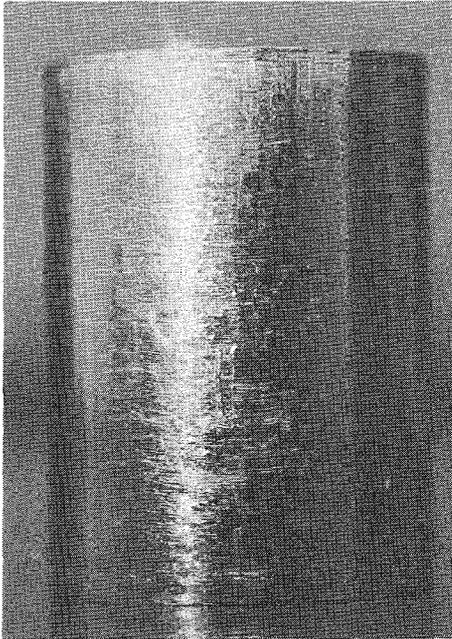


Abb. 3210.4: Cermet-Pellet in Aufsicht und Schnitt

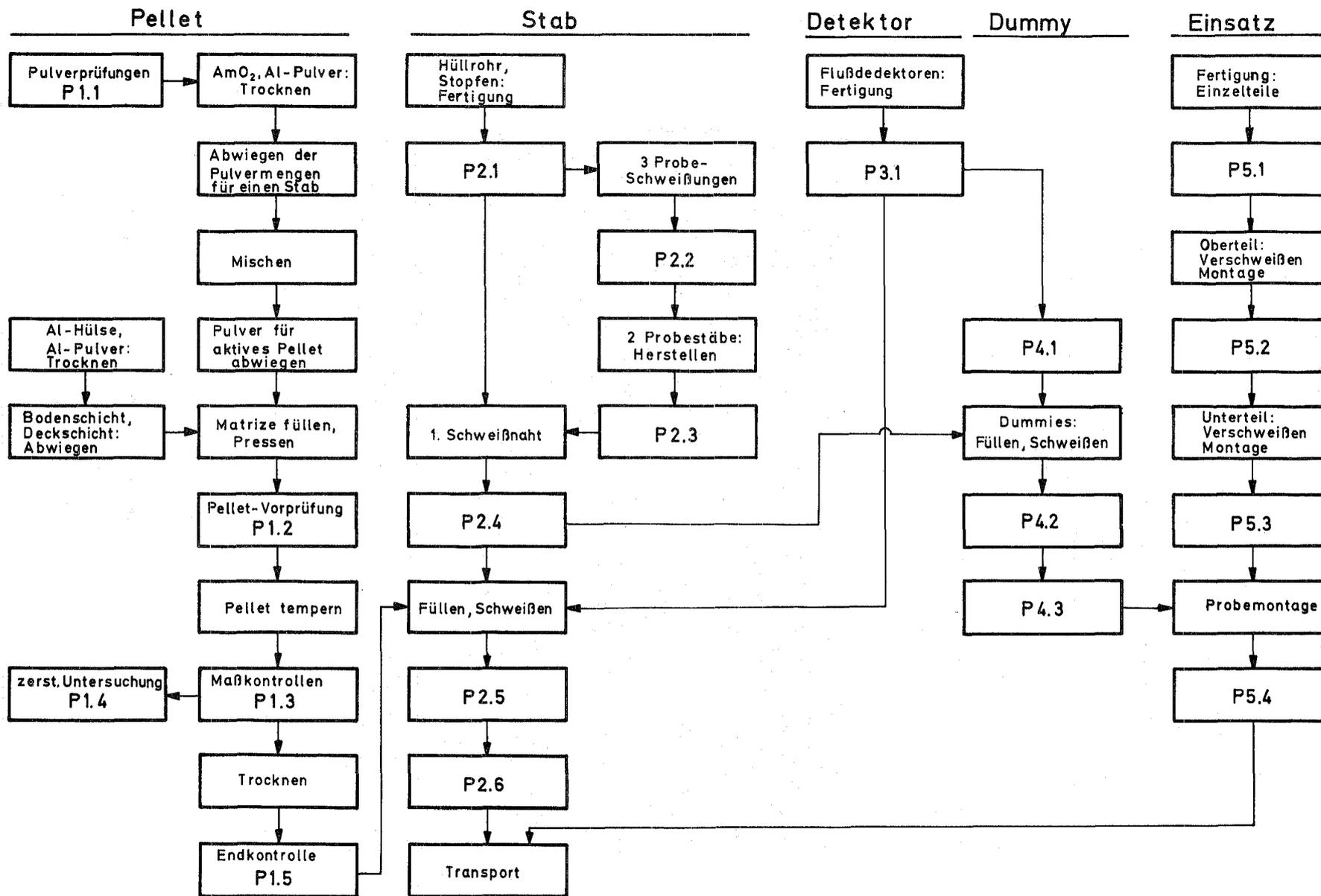


Abb. 3210.5: Blockschema der Fertigungs- und Prüfschritte für die Herstellung von Brutstäben und Bestrahlungseinsätzen

Vorversuche zur Herstellung von Oxidpartikeln durch Oxalatfällung zeigten am Beispiel von Ceroxid, daß noch gründlichere Parameterstudien notwendig sind, um die Bedingungen angeben zu können, die zur Herstellung von Oxiden mit entsprechend enger Korngrößenverteilung führen. Die bisherigen Experimente führten zu Kornzusammensetzungen entsprechend Abb. 3210.6. Die Experimente werden mit quantitativen Untersuchungen fortgesetzt, wobei insbesondere Versuche mit  $^{237}\text{Np}$  und  $^{241}\text{Am}$  durchgeführt werden müssen.

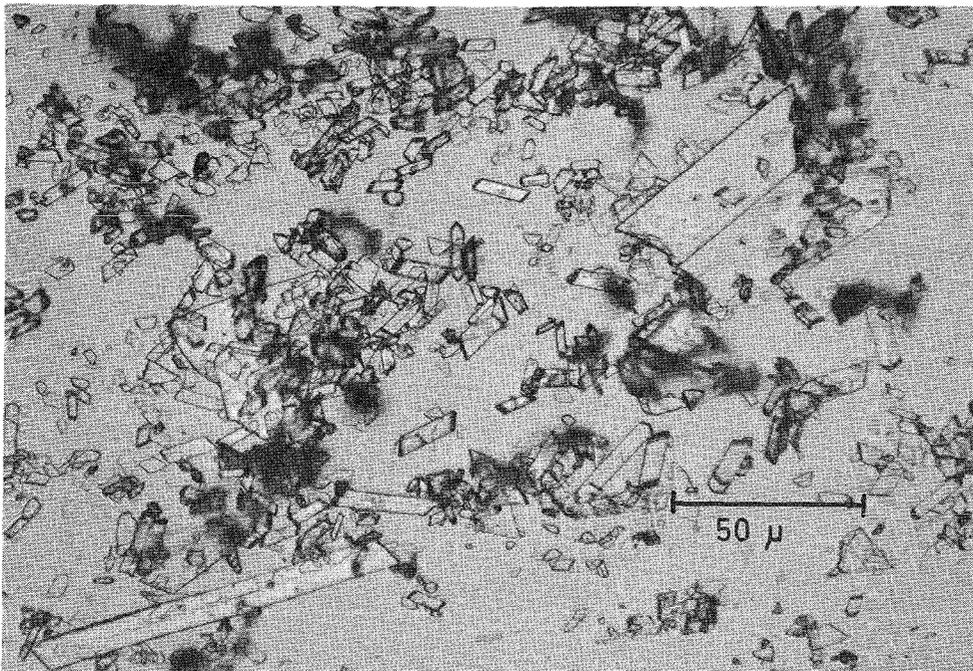
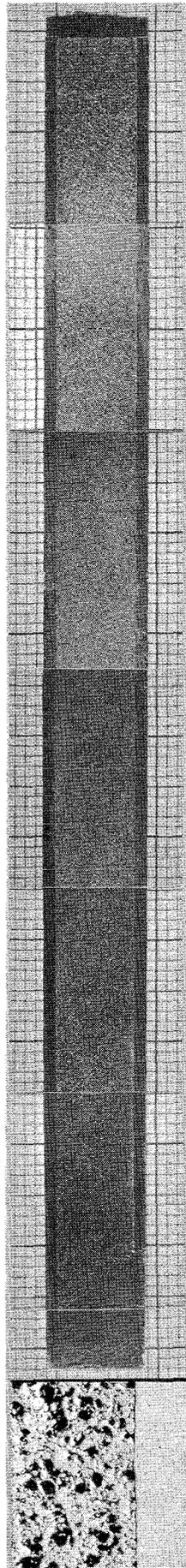


Abb. 3210.6: Ceroxidkornzusammensetzung, hergestellt über Oxalatfällung

Als Variante zur Pelletherstellung nach dem konventionellen Verfahren durch Pressen wird das sogenannte Impulsverdichtungsverfahren verfolgt,



bei dem die Pulververdichtung durch die Ausnutzung der Massenträgheit infolge hoher Beschleunigung erzielt wird. Erste Versuche verliefen mit gutem Ergebnis. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt vor allem darin, daß sich die Pulvermischungen in einem einzigen Arbeitsgang zu Stablängen von über 10 cm mit gleichförmiger axialer Dichteverteilung bis auf ca. 80 % TD komprimieren lassen. Abb. 3210.7 zeigt einen nach diesem Verfahren hergestellten Stab. Die weiteren Versuche müssen zeigen, ob mit diesem Verfahren ausreichend gute Maßhaltigkeit im Rahmen der vorgegebenen Spezifikationen erzielt werden kann.

Abb. 3210.7: Probestab für Actinidenbestrahlungen, hergestellt nach dem Impulsverdichtungsverfahren, 5,8 vol% Keramik in Al; 78 % TD

## 2. Bestrahlungseinsätze

R. Gasteiger, E. Bojarsky, L. Schmidt, K. Vogel

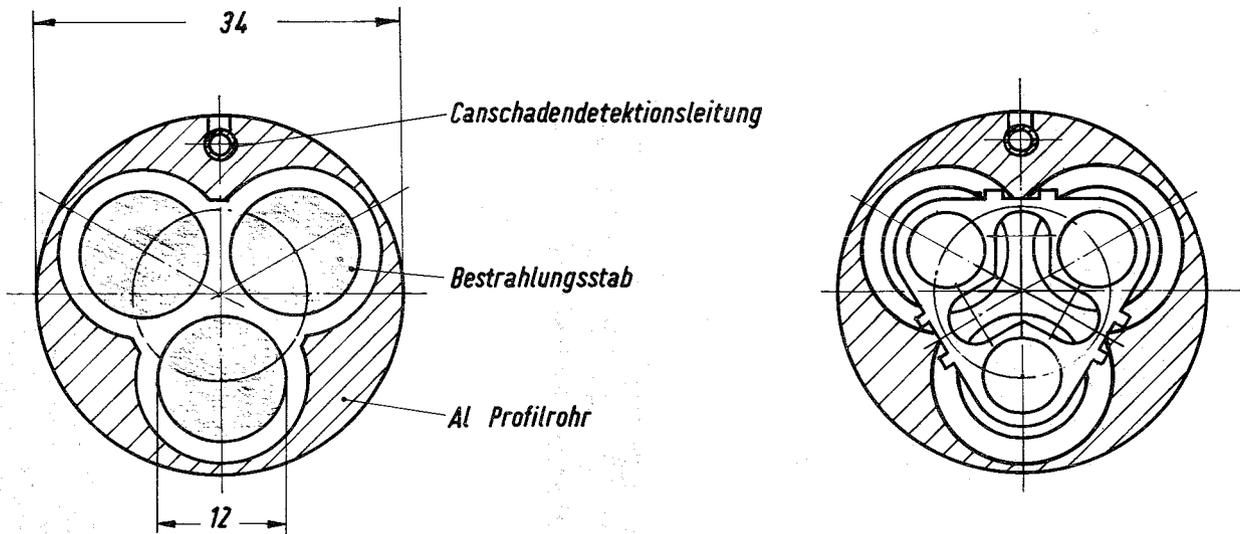
### 2.1 Bestrahlungen im BR2

Für das Bestrahlungsprogramm im BR2 wurden die Einzelteile für den ersten Bestrahlungseinsatz gefertigt. Die Probemontage kann in Kürze vorgenommen werden. Die tragende Konstruktion des Einsatzes, ursprünglich bestehend aus einem Zirkaloy-Rohr mit eingesetzten Al-Profilschienen, wurde durch ein gezogenes Al-Profilrohr ersetzt. Dadurch konnte ein sehr gleichförmiger Kühlwasserkanalquerschnitt, sowie erhebliche Vereinfachung von Herstellung und Montage erzielt werden (Abb. 3210.8).

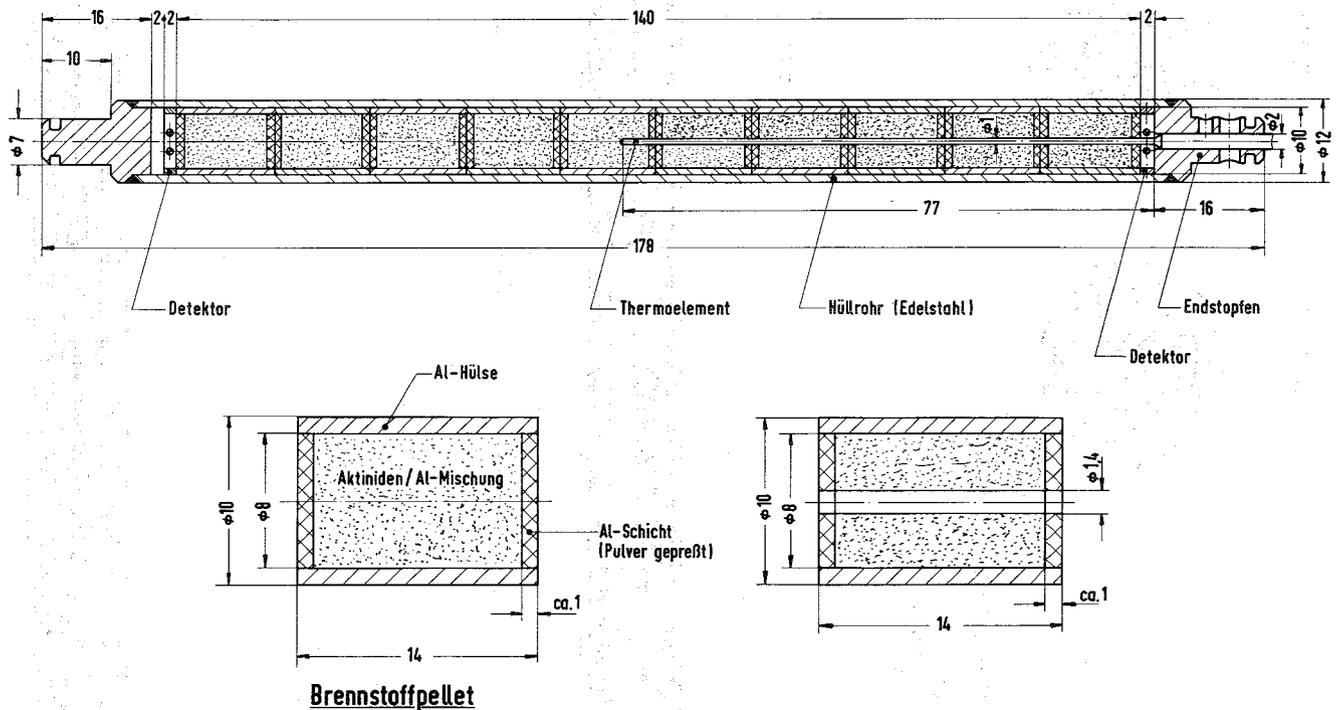
### 2.2 Bestrahlungen im HFR

Für die Bestrahlungen im HFR wurde mit Konstruktion und Fertigung eines Bestrahlungseinsatzes für das HD-Loop begonnen. Der Einsatz (Abb. 3210.9) ähnelt in seinem Aufbau den BR2-Einsätzen.

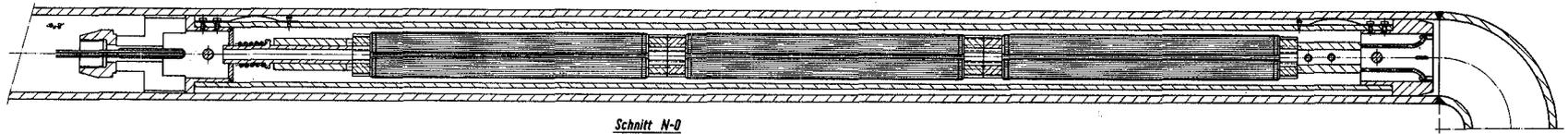
Das untere der drei axialen Bündel kann drei mit Thermoelementen bestückte Brutstäbe zur Messung der Zentraltemperatur aufnehmen (Abb. 3210.10). Die Meßstelle wurde so positioniert, daß die Zentraltemperatur im axialen Flußmaximum der Bestrahlungsposition gemessen wird.



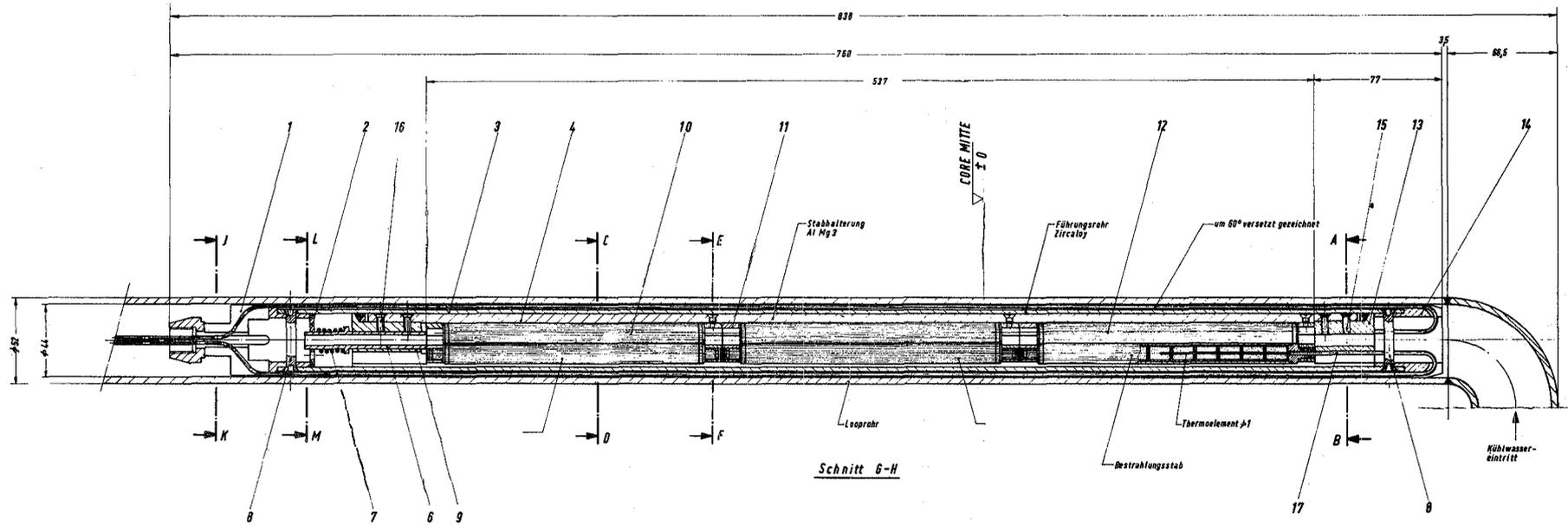
**Abb. 3210.8:** Querschnitt durch den BR2-Bestrahlungseinsatz mit Al-Profilrohr als tragendes Element und Wasserführungsrohr



**Abb. 3210.10:** Brutstab zur Bestrahlung im HFR

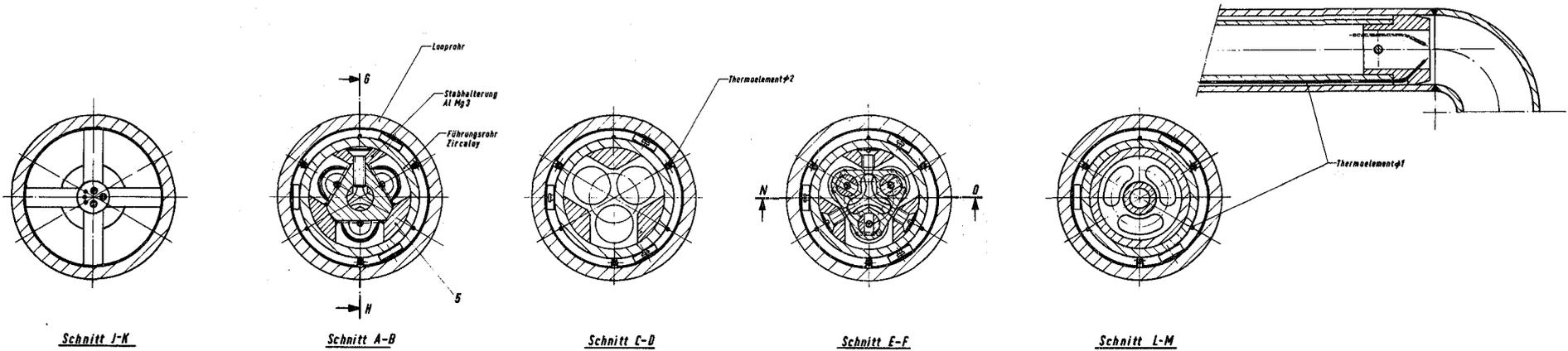


Schnitt N-O



Schnitt G-H

- 50 -



Schnitt J-K

Schnitt A-B

Schnitt C-D

Schnitt E-F

Schnitt L-M

Abb. 3210.9: Einsatz für Bestrahlungen im HFR



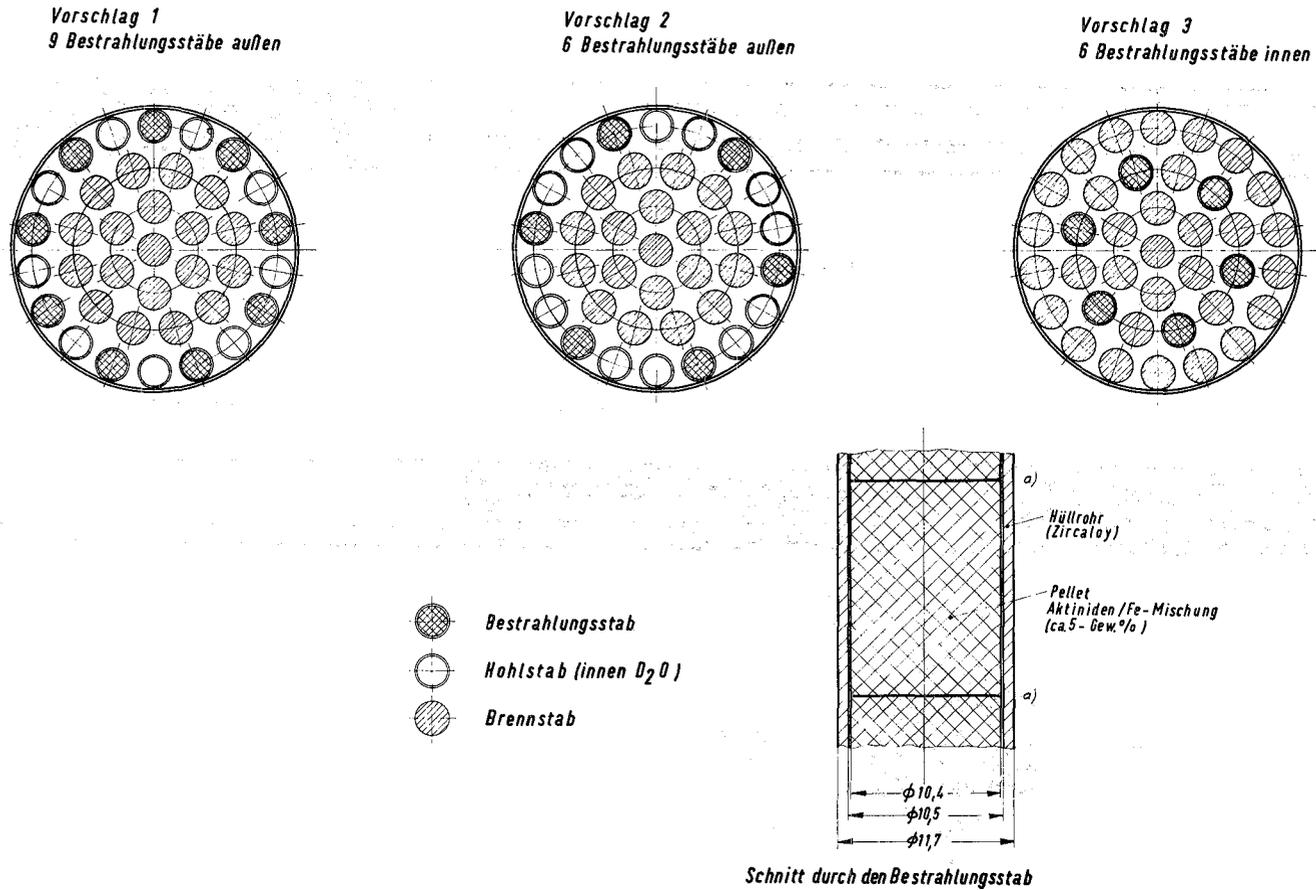


Abb. 3210.12: Vorschläge zur Anordnung von Brutstäben im MZFR-Brennelement als Grundlage zur Abschätzung des Reaktivitätseffekts

### 2.3 Bestrahlungen im FR2

Für den FR2 wird der Einsatz eines  $^{237}\text{Np}$ -Bündels geplant. Der Sicherheitsvorbericht für die Durchführung dieser Bestrahlung wurde erstellt. Das Bündel ähnelt in seinem Aufbau einem FR2-Brennelement (Abb. 3210.11) und kann zunächst mit ca. 200 g  $^{237}\text{Np}$  beladen werden.

### 2.4 Bestrahlungen im MZFR

Aufbauend auf die Ergebnisse der Bestrahlungsexperimente im HFR wird der MZFR als Leistungsreaktor für die Herstellung von  $^{238}\text{Pu}$  herangezogen werden.

Für diese Bestrahlungen wurden erste Überlegungen über den möglichen Aufbau von Bestrahlungseinsätzen angestellt. Wegen der geringen Überschubreaktivität des MZFR wurden zunächst drei Varianten (Abb. 3210.12) auf ihren Reaktivitätseinfluß für den Reaktorbetrieb vom INR überprüft. Eine Entscheidung über den Aufbau eines Brutelements wurde jedoch noch nicht getroffen.

## 3220 LEGIERUNGSENTWICKLUNG

In Fortführung der Arbeiten wurden folgende Punkte bearbeitet:

### 1. Legierungsherstellung

2. Bestrahlung von Am/Al-Legierungsproben im FR2
3. Messung der Flußdepression in Am/Al-Legierungsproben
4. Messung der Korrosionsgeschwindigkeit der Am/Al-Legierung
5. Sicherheitsbericht für die Bestrahlungen im BR2
6. Wirkungsquerschnitte

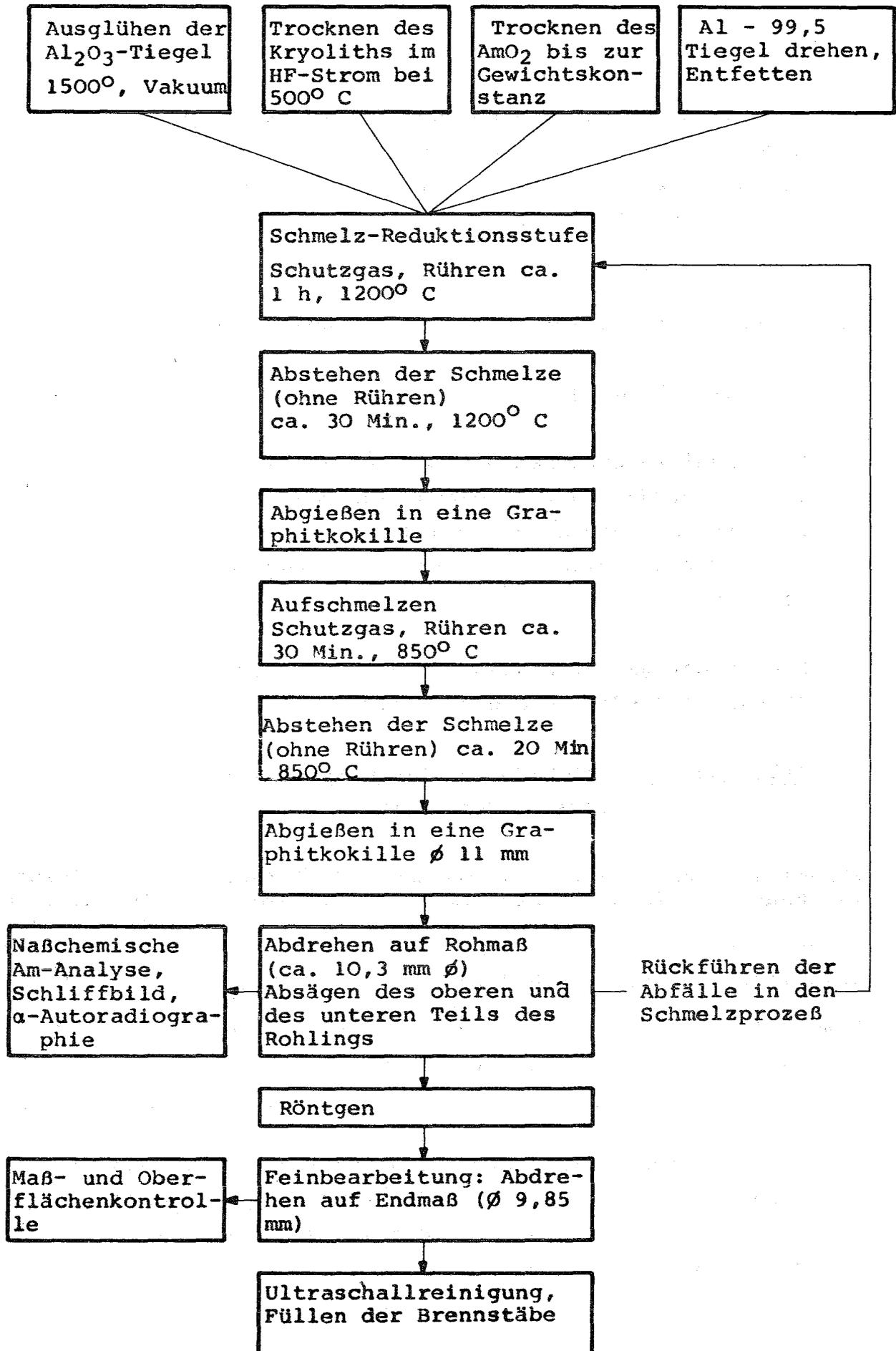
#### 1. Legierungsherstellung

W. Robel, W. Jung

Die Ausarbeitung des Verfahrens zur Herstellung der Am/Al-Legierung wurde im wesentlichen abgeschlossen. In Abb. 3220.1 ist der Ablauf des Verfahrens nach dem gegenwärtigen Stand schematisch dargestellt.

Es wurde die für die Targetstäbe der ersten BR2-Bestrahlung benötigte 10 w/o Am/Al-Legierung hergestellt. Bei zwei der insgesamt sechs Reduktionsschmelzen wurden 89,5 % bzw. 92,1 % Ausbeute (bezogen auf das eingesetzte  $\text{AmO}_2$ ) gemessen, die weiteren Analysen stehen noch aus.

Metallographische Schliffe und  $\alpha$ -Autoradiographien zeigen, daß die Homogenität der Am-Verteilung in radialer Richtung bei der 10 w/o Am/Al-Legierung deutlich besser als bei der 6 w/o ist.



Weiterhin wurden Vorarbeiten für den Bau einer neuen Gießeinrichtung begonnen, sowie eine verbesserte Sägemaschine zum Öffnen der Bestrahlungskapseln konstruiert und in Auftrag gegeben.

## 2. Bestrahlung von Am/Al-Legierungsproben im FR2

W. Robel, W. Jung

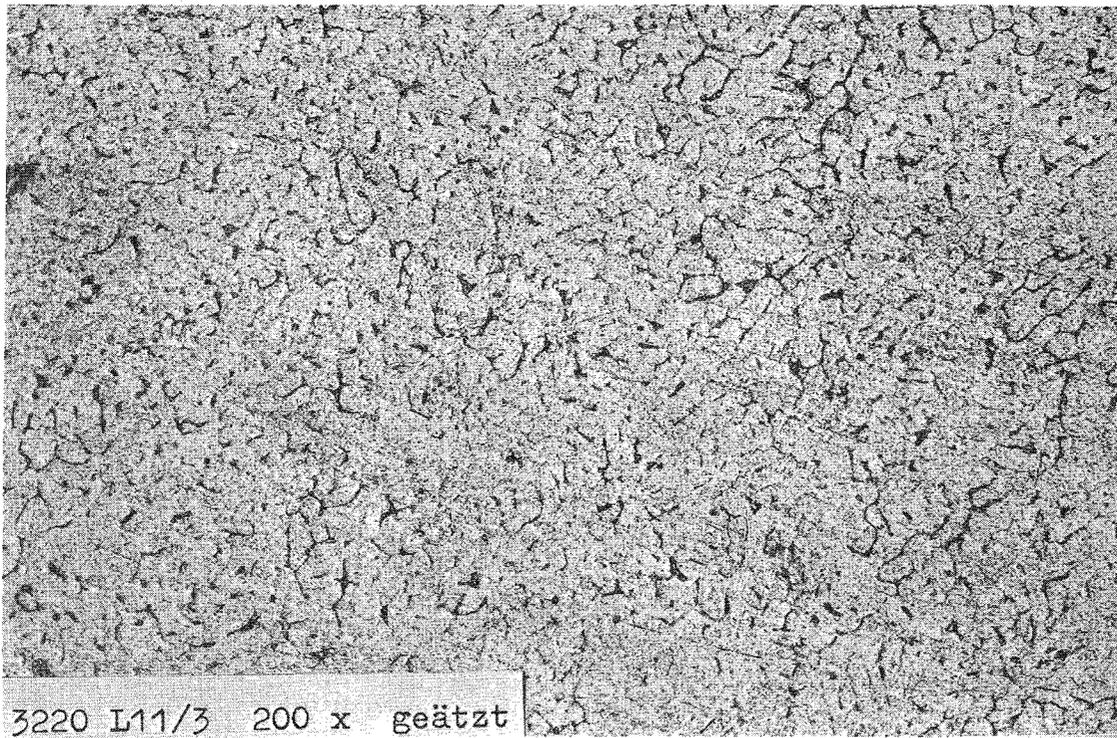
Vier Legierungsproben mit 5 bzw. 10 w/o Legierung wurden in Isotopenkanälen des FR2 bestrahlt. Die Nachuntersuchung von drei Proben hat begonnen, eine Probe wird z.Zt. noch bestrahlt.

Die bisherigen Ergebnisse zeigt Tab. 3220.1 (Kapsel 10/0-71/4 siehe Abschnitt 3).

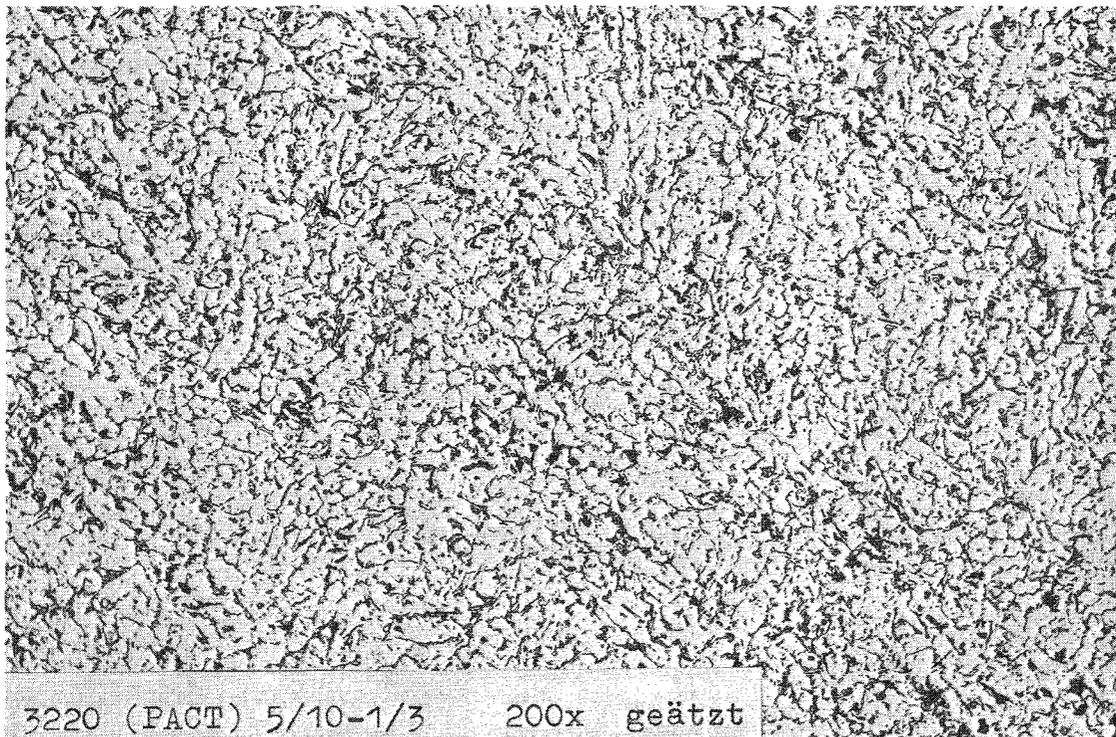
Tab. 3220.1: Daten der Am/Al-Legierungsbestrahlungen im FR2

Kapselbezeichnung	Am-Gehalt (w/o)	Neutronendosis ( $\text{cm}^{-2}$ )	Durchmesserzunahme (%)	Dosisleistung in ca. 10 cm Abstand (r/h)
5/10-71/1	4,3	$8,7 \cdot 10^{19}$	0	50
5/20-71/2	5,8	$2 \cdot 10^{20}$	+ 0,06	200
10/10-71/3	10,5	ca. $1,5 \cdot 10^{20}$		

Im Schliffbild der bestrahlten Legierung (Abb. 3220.2) sind keine nachteiligen Veränderungen der Legierungsstruktur gegenüber dem Zustand vor der Bestrahlung zu erkennen.



a)



b)

**Abb. 3220.2:** Schliffbilder einer 4,3 % Am/Al-Legierung  
(Kapsel 5/10-71/1)  
a) unbestrahlt  
b) bestrahlt im FR2, Neutronendosis  
 $8,7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$

Die bisherigen Versuchsergebnisse bestätigen damit die Eignung des Targetkonzepts.

### 3. Messung der Flußdepression in Am/Al-Legierungsproben

S.H. Eberle, J. Reinhardt, W. Robel, W. Rottmann

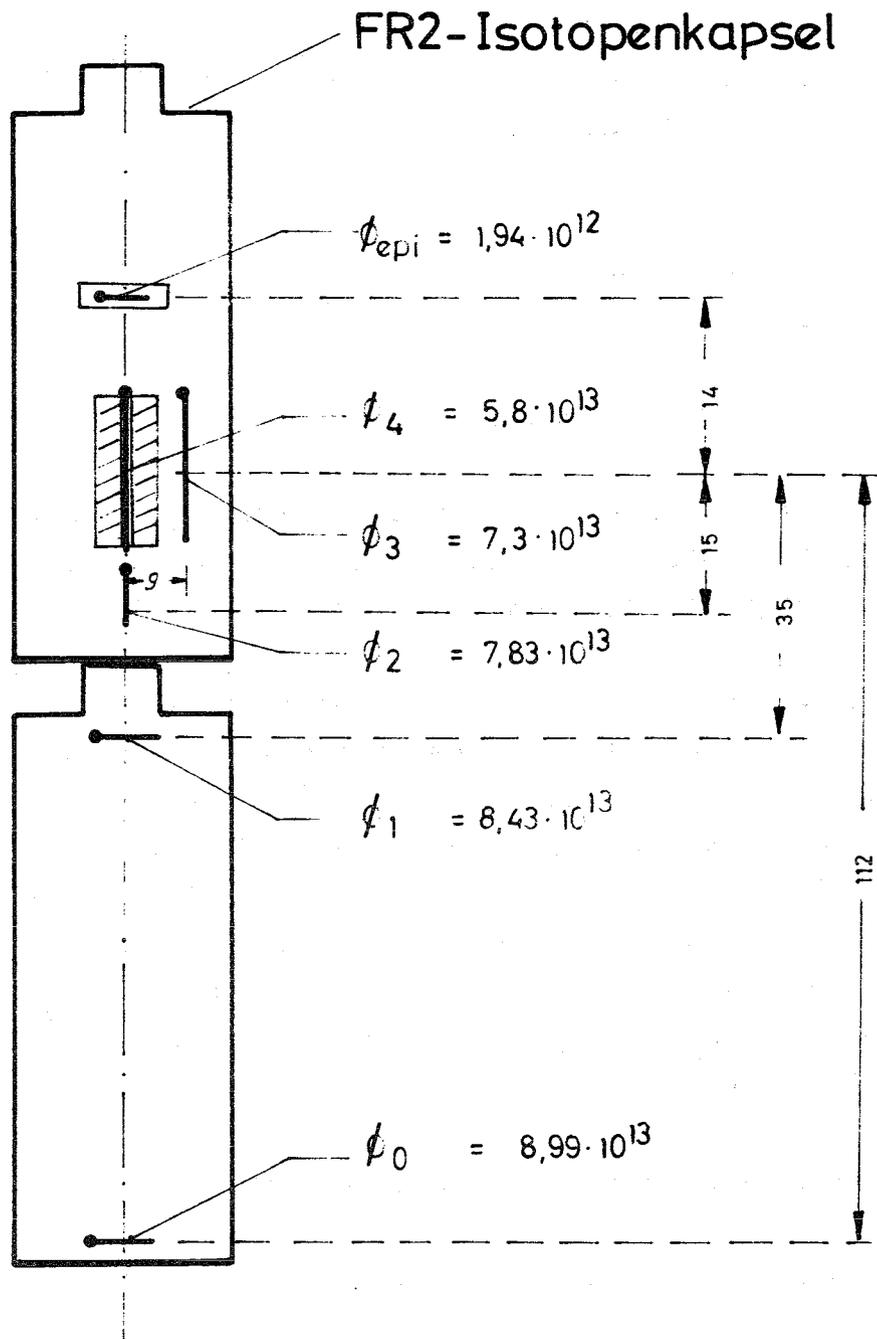
Eine 10 w/o  $^{241}\text{Am}/\text{Al}$ -Legierung wurde in der in Abb. 3220.3 dargestellten Anordnung 18 h im FR2 bestrahlt (Kapsel 10/O-71/4). Die Auswertung der Co-Monitore ergab für den thermischen Fluß:

Flußabsenkung an der Probenoberfläche  $\frac{\varnothing_o - \varnothing_3}{\varnothing_o} \cdot 100 = 18,8 \%$

Flußabsenkung im Probenzentrum  $\frac{\varnothing_o - \varnothing_4}{\varnothing_o} \cdot 100 = 35,5 \%$

Wie sich an  $\varnothing_1$  und  $\varnothing_2$  in Abb. 3220.3 zeigt, ist der Fluß auch in einigen Zentimetern Entfernung von Am/Al-Legierungsproben gegenüber dem ungestörten Fluß erniedrigt. Durch diesen Effekt wird der Fluß bei nebeneinanderstehenden Bestrahlungsstäben zusätzlich erniedrigt. Für die MOL 14-1-Anordnung ist mit ca. 10 % zusätzlicher Flußabsenkung zu rechnen.

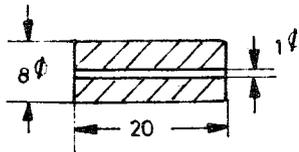
Die Analyse einer aus der Mitte des Am/Al-Zylinders herausgeschnittenen Scheibe (2 mm dick) ergab einen effektiven Wirkungsquerschnitt von 480 b für die Reaktion  $^{241}\text{Am} (n, \gamma) ^{242g}\text{Am}$ . Der thermische Wirkungsquerschnitt (ohne Flußabsenkung) beträgt 683 b, d.h. bei 10 w/o Am/Al-



Co-Monitor



Cd-Kapsel (1 mm Wandstärke)



Am/Al - Legierung (10 Gew. - % Am-241)  
mit zentraler Monitorbohrung

Abb. 3220.3:

Legierung ergibt sich über den Probendurchmesser gemittelt eine Flußabsenkung von 30 %.

4. Messung der Korrosionsgeschwindigkeit der Am/  
Al-Legierung

W. Robel, N. Lüddecke

Für die Sicherheitsbetrachtung zur Bestrahlung der Am/Al-Legierung wurde ihre Korrosionsbeständigkeit gemessen.

Hierzu wurde ein ultraschallgereinigter Legierungszyylinder (10 w/o Am) mit Originalabmessungen und Originaloberfläche in doppelt destilliertes Wasser eingebracht und 24 h bei 100° C gehalten. Nach Entfernen der Probe wurde das Wasser mit konzentrierter HNO<sub>3</sub> versetzt und den Am-Gehalt bestimmt. Die Auswertung ergab eine Korrosionsrate von  $4 \cdot 10^{-5} \text{ g } ^{241}\text{Am cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ .

5. Sicherheitsbericht für die Bestrahlung im BR2

W. Robel, L. Schmidt, S.H. Eberle

Der Entwurf des Sicherheitsberichtes für die ersten <sup>241</sup>Am-Bestrahlungen im BR2 sowie die erforderlichen Berechnungen wurden fertiggestellt. Für den Legierungsstab 1L ergaben sich die Daten laut Tab. 3220.2.

Tab. 3220.2: Charakteristische Daten des Stabes  
1L für die Bestrahlung im BR2  
(Mol 14-1)

Länge über alles	178 mm
aktive Länge	$132 \pm 0,3$ mm
Stabdurchmesser	$12 \pm 0,12$ mm
Legierungsdurchmesser	$9,85 \pm 0,01$ mm
Am-Konzentration	10 w/o
Am-Menge	2,9 g
Neutronenfluß	$2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$
nukleare Leistung	$232 \text{ W cm}^{-1}$
Kaltspalt	0,075 mm
Heißspalt	0,043 mm
Zentraltemperatur ( $Q_\gamma = 15 \text{ W/g}$ )	$340^\circ\text{C}$
(bei $\phi = 2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ , $Q_\gamma = 15 \text{ w/g}$ )	

## 6. Wirkungsquerschnitte

S.H. Eberle, J. Reinhardt

Durch Bestrahlen von etwa  $50 \mu\text{g } ^{241}\text{Am}$  im FR2  
(mit und ohne Cd) wurden die Wirkungsquerschnitte der Reaktion  $^{241}\text{Am}(n,\gamma)^{242\text{g}}\text{Am}$  ermittelt  
(Tab. 3220.3).

Tab. 3220.3: Thermischer Wirkungsquerschnitt  
und Resonanzintegral für die Reaktion  $^{241}\text{Am}(n,\gamma)^{242\text{g}}\text{Am}$

Bestrahlung	Dauer (d)	$\sigma_{\text{th}}$ (b)	$\sigma_0$ (b)	I (b)
1	0,95	697	654	1505
2	9,9	686	636	1370
3	0,98	684	642	1400
Mittel			$645 \pm 6$	$1440 \pm 40$

Durch diese Messung und durch neue Literaturangaben haben sich verschiedene Veränderungen des IRCH-Wirkungsquerschnittssatzes ergeben; die neue Fassung ist in Tab. 3220.4 zusammengestellt.

### 3230 BESTRAHLEN VON PU/AL-LEGIERUNGEN

S.H. Eberle

Die in (4) ausführlich beschriebenen Bestrahlungen FR2-53 (0,8 kg Pu) und Mol 6-A/2 (10 g Pu) liefen ohne Störung. Im Dezember 1971 wurde der Einsatz FR2-53/1 nach 1167 Tagen Bestrahlung entladen, um Anfang 1972 eine Nachuntersuchung durchzuführen. Anhand der Ergebnisse wird der Entladetermin für die restlichen drei Einsätze so festgelegt, daß das Rest-Plutonium mindestens 50 %  $^{242}\text{Pu}$  enthält.

Tab. 3220.4: IRCH-Wirkungsquerschnittssatz

Nuklid	$\sigma_{n,\gamma(o)}$ (barn)	$I_{n,\gamma}$ (barn)	$\sigma_{n,f(o)}$ (barn)	$I_{n,f}$ (barn)	Bemerkungen
Np-237	184	805	-	-	
238	1600	600	2070	880	
Pu-238	588	164	16,3	24	
239	265,7	195	742,7	324	
240	281	8453	-	-	
241	383	166	1006	541	
242	20	1180	-	-	
243	80	-	210	-	
Am-241	645	1140	2,9	21	neuer Wert (s. Text) (1)
→Am-242g					
Am-241	80	250	-	-	
→Am-242m					
242g	-	-	2900	-	
242m	1720	1100	5900	5500	
243	77	2000	-	-	
244	-	-	140	-	
Cm-242	16	150	5	0	
243	250	200	700	1860	
244	8	650	1,5	12,5	neuer Wert (2)
245	340	100	1920	1140	
246	1,2	121	0,2	11	
247	60	800	120	1060	neuer Wert (2)
248	3	275	-	-	neuer Wert (2)
249	50	-	50	-	
Bk-249	1400	1240	-	-	
250	350	-	960	-	
Cf-249	270	1030	1690	2940	neuer Wert (3)
250	1500	5300	-	-	
251	1980	730	4930	1370	neuer Wert (3)
252	20	42	6	12	neuer Wert (3)
253	17,6	-	2600	-	

Literaturverzeichnis

- (1) M.A. Bak et al., Sov. Atomic Energy 28,  
(1970) 460
- (2) MC. Thompson et al., J. Inorg. Nucl. Chem.  
33 (1971), 1553
- (3) E.J. Hennelly, CONF-71-0301 (1971) 4
- (4) Projekt Actiniden, 1. Halbjahresbericht  
1971, KFK-1456

## 3300 CHEMISCHE AUFARBEITUNG BESTRAHLTER TRANSURAN-ELEMENTE

### 3310 AUFARBEITUNG BESTRAHLTER <sup>237</sup>NEPTUNIUM-TARGETS

Die Aufarbeitung von ca. 180 g bestrahltem Neptunium wurde begonnen. Das Material wurde in Form eines Neptuniumoxid-Eisen-Cermet mit ca. 10 w/o  $\text{NpO}_2$ -Gehalt etwa zwei Monate lang im Reaktor BR2 bestrahlt und etwa neun Monate gelagert. Die Aufarbeitung wird in der Laboranlage MILLI des Instituts für Heiße Chemie durchgeführt. Die Labor-Entwicklung des Aufarbeitungsverfahrens, das im wesentlichen aus mehreren TBP-Extraktions-Zyklen mit anschließender Ionenaustausch-Endreinigung besteht, wurde in (1) geschildert.

#### 1. Prozeßentwicklung

G. Koch, J. Schön, K. Majchrzak, E. Hamburger,  
G. Franz

Die Prozeßentwicklung wurde mit der Untersuchung folgender Details weitergeführt:

##### 1.1 Oxidation von Pu(IV) und Np(VI) durch siedende Salpetersäure

Lösungen von Pu(IV) und Np(V)/Np(VI) (je 2 bis 3 g/l) in  $\text{HNO}_3$  wurden unter Rückfluß gekocht und danach spektralphotometrisch auf Pu(VI) und

Np(VI) analysiert. Die Resultate sind in Tab. 3310.1 angegeben.

Tab. 3310.1: Oxidation von Pu(IV) und Np(V)/(VI) durch siedende HNO<sub>3</sub>

HNO <sub>3</sub> -Konz.	Pu(VI)-Gehalt (%) nach		Np(VI)-Gehalt (%) nach		
	5 h	10 h	0 h	5 h	10 h
3 M	50	81	28	87	87
5 M	19	32	39	85	92
7 M	3	18	51	98	98
9 M	ca. 1	-	45	86	96

### 1.2 Reduktion von Neptunium und Plutonium durch Hydrazin

Für die extraktive Plutonium-Neptunium-Trennung im 3. Extraktionszyklus (1) müssen in der Feed-(2AF-) Lösung Pu(III) und Np(IV) eingestellt werden. Als Reduktionsmittel war eine Eisen(II)-nitrat/Hydrazinnitrat-Lösung in verdünnter Salpetersäure vorgesehen. Um die zur Reduktion erforderliche Konzentration an Fe(II) niedrig zu halten, wurde die Möglichkeit einer Vorreduktion durch N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> untersucht. Die Resultate lassen sich wie folgt zusammenfassen: Bei Zimmertemperatur wird Np(VI) in 1 bis 5 M HNO<sub>3</sub> schnell zu Np(V) reduziert, die Weiterreduktion zu Np(IV) und ebenso die Reduktion von Pu(IV) zu Pu(III) verlaufen jedoch sehr langsam.

Temperaturerhöhung beschleunigt die Reduktion zu Np(IV) bzw. Pu(III), bei zu hoher Temperatur wird jedoch das Pu(III) instabil. Ein Zu-

satz von Eisen (als Fe(II) oder Fe(III)) katalysiert die Reduktion. Die günstigsten Bedingungen sind ca. 3 M  $\text{HNO}_3$ ,  $50^\circ\text{C}$  und eine Eisen(II)-Menge, die etwa 10 % der Actinidenmenge entspricht. Die nötige Hydrazinmenge richtet sich nach der Actinidenkonzentration. Im Falle von etwa 1 bis 2 g/l Np(VI) bzw. Pu(IV) sind unter diesen Bedingungen mit 0,1 M Hydrazin nach 24 h mehr als 60 % des Plutoniums und mehr als 80 % des Neptuniums zu Pu(III) bzw. Np(IV) reduziert. Anschließend kann Plutonium durch Zugabe von Eisen-(II)-nitrat zu Ende reduziert werden.

### 1.3 Zerstörung von Hydrazin durch Salpetersäure

Die Plutoniumproduktlösung (2AW) des Plutonium-Neptunium-Trennzyklus wird anschließend durch Anionenaustausch weiter gereinigt (1). Das in dieser Lösung vorhandene Hydrazin stört sowohl die Oxidation des Fe(II) zu Fe(III) und des Pu(III) zu Pu(IV) als auch den Anionenaustausch selbst (infolge Blasenbildung auf der Säule). Daher ist die vorherige Zerstörung des  $\text{N}_2\text{H}_4$  bei gleichzeitiger Oxidation des Fe(II) erforderlich. Am günstigsten erschien die Oxidation des Hydrazins durch Salpetersäure in der Wärme, wobei jedoch Bedingungen gefunden werden mußten, unter denen ein unkontrollierbarer oder gar explosionsartiger Verlauf der Reaktion sicher vermieden werden konnte. Lösungen, die 0,2 M  $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$  enthielten, zeigten folgendes Verhalten (Chargengröße etwa 1 Liter):

0,7 M HNO <sub>3</sub>	Bei Siedetemperatur langsame N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -Zerstörung, kein "Ausbrechen" der Reaktion
1 M HNO <sub>3</sub>	Bei Siedetemperatur nach 45 min unkontrollierbares "Ausbrechen" der Reaktion; bei 97° C kontrollierbarer Reaktionsverlauf, nach 1 h 90 % N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> zerstört
3 M HNO <sub>3</sub>	Unterhalb 90° C kontrollierbarer Reaktionsverlauf; bei 70° C nach 5 h, bei 80 und 90° C nach 1 h 99 % N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> zerstört
7 M HNO <sub>3</sub>	Bei 80° C kontrollierbarer Reaktionsverlauf, nach 30 min 99 % N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> zerstört

Bei den Experimenten mit 3 M HNO<sub>3</sub> wurde auch die Bildung von Stickstoffwasserstoffsäure während der Reaktion verfolgt. Die HN<sub>3</sub>-Konzentration blieb stets unter 0,02 M.

#### 1.4 Anionenaustausch

Die Plutonium-Endreinigung durch Anionenaustausch nach vorausgegangener extraktiver Plutonium-Neptunium-Trennung wurde getestet. Das Verfahren entspricht im wesentlichen dem zweiten und dritten Zyklus eines sogenannten "Dreizyklen-Prozesses", wie er früher (1) diskutiert wurde.

Mit Dowex-1X2 wurden erwartungsgemäß gute Resultate erzielt. Die Ausgangslösung war 8 M HNO<sub>3</sub> und enthielt 0,21 g/l Pu(IV) und 0,0016

g/l Np(IV) sowie ursprünglich 0,058 M Eisen(II)-nitrat, 0,14 M Hydrazin-nitrat und 0,087 M Hydroxylamin-nitrat (ein Teil dieser Reduktionsmittel war während der extraktiven Pu/Np-Trennung und der anschließenden Pu(IV)-Einstellung zerstört worden). Die Sorption erfolgte aus 85,4 Säulenvolumina (SV) mit einer Fließgeschwindigkeit von  $1 \text{ ml cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ , die Harzbeladung betrug 18 g Pu/l. Die Plutoniumverluste in der Raffinatlösung betragen nur 0,12 %.

Die Plutoniumelution mit 0,1 M Eisen(II)-sulfamat/0,1 M Hydrazin/5,5 M  $\text{HNO}_3$  (Fließgeschwindigkeit  $1 \text{ ml cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ , 10 SV) lieferte 99,3 % des Plutoniums bei einem Neptunium-DF von 2000. Der anschließende letzte Plutonium-Zyklus ergab eine Pu-Ausbeute von 99,8 %.

Mit Permutit-SK (20 - 50 mesh) wurde auch in diesem Falle - ähnlich wie früher bei der Untersuchung des ersten Anionenaustauschzyklus (1) - eine sehr schlechte Plutonium-Neptunium-Trennung festgestellt. Die Neptunium-DF-Werte betragen je nach Flußgeschwindigkeit nur 13 bis 18. Permutit-SK, das wegen seiner Strahlenresistenz für die  $^{238}\text{Pu}$ -Aufarbeitung vorteilhaft wäre, kann daher nicht zur Np/Pu-Trennung herangezogen werden, doch erscheint sein Einsatz für den letzten Anionenaustauschzyklus (Abtrennung des  $^{238}\text{Pu}$  von Eisen usw.) möglich.

### 1.5 Eisenauflösung in der MILLI

In mehreren inaktiven Versuchen wurden die optimalen Bedingungen der Auflösung von Eisen im Auflöser der MILLI und die Filtration der Lösungen getestet. Während der Auflösung sollte eine Salpetersäurekonzentration von 2 M nicht überschritten werden, andererseits mußte eine Ausfällung von Eisenhydroxid infolge zu starken Absinkens der Säurekonzentration vermieden werden. Dies konnte durch die Geschwindigkeit der Säurezugabe erreicht werden. Um Verluste durch Überschäumen der Lösungen zu vermeiden wurden Chargen von 200 g Eisen gewählt (das maximal nutzbare Volumen des Auflösers beträgt 3,5 l). Zur Begrenzung der Maximaltemperatur auf 60° C war die Kühlung des Auflösers erforderlich.

## 2. Analytische Entwicklungen

W. Theis, R. Pfründner, P. Dressler

Bei der extraktiven Aufarbeitung bestrahlter Np-Targets zwecks Gewinnung von  $^{238}\text{Pu}$  tritt das Problem auf, sehr kleine Mengen  $^{237}\text{Np}$  bzw.  $^{238}\text{Pu}$  in verschiedenen Prozeßströmen analytisch zu bestimmen.

### 2.1 Bestimmung von $^{238}\text{Pu}$

Zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von Spuren  $^{238}\text{Pu}$  in Waste-Strömen oder in Np-Produktlösungen wurde mit gutem Erfolg die  $\alpha$ -Spektroskopie verwendet. Dabei wird ein Ali-

quot (20 oder 50  $\mu\text{l}$ ) der Probelösung oder - bei stark Fremdsalz-haltigen Lösungen ( $\text{Fe}^{3+}$ , Vanadat etc.) - einer entsprechenden Verdünnung auf ein VA-Plättchen gleichmäßig unter Verwendung einer Isopropanol-Pyridin-Mischung aufgetragen, eingedampft, verglüht und an einem Oberflächengrenzschicht-Detektor gemessen. Spaltprodukt-Aktivitäten sowie ein etwa  $10^5$ -facher Np-Überschuß stören die Messung nicht, so daß bei allen in der Praxis aufgetretenen Fällen die Präparation durch direktes Eindampfen möglich war.

Bei der verwendeten Meßanordnung mit ca. 20 % Zählrohrbeute im Bereich 4,2 bis 6,0 MeV ergibt sich für eine 10 min dauernde Messung eine Nachweisgrenze von etwa  $10^{-4}$   $\mu\text{g } ^{238}\text{Pu/ml}$  bei einem Fehler von  $\leq 5$  %.

## 2.2 Bestimmung von $^{237}\text{Np}$

Die Np-Bestimmung in Waste-Strömen (neben hoher Spaltproduktaktivität) oder in  $^{238}\text{Pu}$ -Produktlösungen war problematischer, weil die im Vergleich zum  $^{238}\text{Pu}$  um den Faktor  $10^4$  geringere spezifische Aktivität des  $^{237}\text{Np}$  erst eine Anreicherung desselben und zugleich eine Abtrennung vom  $^{238}\text{Pu}$  notwendig machte.

Np-Konzentrationen von  $\leq 1$   $\mu\text{g/ml}$  erforderten für die Analyse Probevolumina von 10 ml, zu deren Aufarbeitung ein Anionenaustauschverfahren benutzt wird. Die salpetersaure Probelösung wird auf 6 - 8 M  $\text{HNO}_3$  ein-

gestellt, zur rascheren Wertigkeitseinstellung des  $^{237}\text{Np}$  mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  versetzt und auf eine Säule mit Dowex 1X8, 100 - 200 mesh, in  $\text{NO}_3^-$ -Form gegeben. Pu wird mit dem 5 bis 10-fachen Säulenvolumen einer Mischung aus Hydroxylammoniumchlorid und  $\text{Fe}^{2+}$ -Sulfamat in 8 M HCl herausgewaschen. Anschließend wird Np mit 20 bis 25 ml 0,2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eluiert, zwecks Aufkonzentrierung in 2 ml einer 0,1 M Aliquat-336/CC Lösung extrahiert und aus der organischen Phase für die  $\alpha$ -Spektroskopie präpariert.

Bei weitgehender Abwesenheit von Fremdionen ( $\text{Fe}^{3+}$  etc.) und Np-Konzentrationen  $\geq 10 \mu\text{g/ml}$  erwies sich eine einfache TTA-Extraktion in Gegenwart von Hydroxylamin/ $\text{Fe}^{2+}$ -Sulfamat für die  $^{238}\text{Pu}$ -Abtrennung als ausreichend. Die Auswertung erfolgt durch  $\alpha$ -Spektroskopie.

Mit den beiden Verfahren ist es möglich,  $^{237}\text{Np}$ -Konzentrationen bis herunter zu  $1 \mu\text{g/ml}$  in hochaktiven Lösungen und neben einer  $10^4$ -fachen  $^{238}\text{Pu}$ -Konzentration zu bestimmen, die erforderlichen Meßzeiten liegen bei 20 min und mehr, der Gesamtfehler der Methode liegt bei etwa 10 %.

### 3. Aufarbeitung von bestrahlten $\text{NpO}_2$ -Fe-Targets in der MILLI

W. Ochsenfeld, K. Bier, G. Höffle, W. Riffel,  
J. Schön, P. Schwab, E. Hamburger, E. Kuhn,  
D. Ertel, W. Theis, G. Knittel, W. Wettstein

Mit der Aufarbeitung der bestrahlten  $\text{NpO}_2$ -Fe-Cermets zur Isolierung und Reinigung des  $^{238}\text{Pu}$  wurde im 4. Quartal 1971 begonnen. Bis zum Jahresende 1971 wurde eine Charge von 1 g  $^{238}\text{Pu}$  isoliert und gereinigt. Die Analyse auf Reinheit dieses Produktes steht noch aus. Eine Charge von 80 g Neptunium mit der geforderten Reinheit bezüglich  $^{238}\text{Pu}$  und Spaltprodukten ist abgetrennt.

Eine Massenbilanz des Prozesses kann zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht gemacht werden, weil die Analyse des Eingangsmaterials noch aussteht und zu verarbeitendes Material in verschiedenen Behältern vorliegt.

#### 3.1 Fließschema

Das in (1) vorgesehene Fließschema wurde im Prinzip angewandt, wobei zusätzliche Schritte durch unvorgesehene Effekte notwendig wurden.

Der Aufarbeitungsprozeß war im Labormaßstab mit einem üblichen Reaktorplutonium mit überwiegend  $^{239}\text{Pu}$  entwickelt worden. Die Beschaffenheit des bestrahlten Materials und dessen

Verhalten bei der Auflösung war nicht bekannt. Die Wirkung der Strahlenbelastung durch das  $^{238}\text{Pu}$  war eine weitere Unbekannte. Extrapolationen aufgrund der Erfahrungen mit  $^{239}\text{Pu}$  im Institut für Heiße Chemie deuteten darauf hin, daß bei üblichen Kontaktzeiten von organischer und wäßriger Phase im Mischabsetzer die radiolytische Bildung von Dibutylphosphat (HDBP) und die dadurch entstehenden Plutonium-Verluste in tragbaren Grenzen bleiben würden. Durch die von  $^{238}\text{Pu}$  herrührende Radiolyse war möglicherweise damit zu rechnen, daß das Np(VI) in der Speiselösung und im Extraktor nicht stabil bleiben würde. Weitere zu erwartende Schwierigkeiten infolge von Radiolyse war die Gasbildung in Flüssigkeiten und deren Auswirkung beispielsweise auf die Dosierung, die Grenzflächenregelung während der Extraktion und auf das Harzbett des Ionenaustauschers.

Der angewandte Aufarbeitungsprozeß (Abb. 3310.1) bestand aus folgenden Schritten:

- Selektive Auflösung der Eisen-Matrix, Abfiltrieren der Eisenlösung
- Ansammeln der ungelösten  $\text{NpO}_2/\text{PuO}_2$  im Auflöser. Lösen des Oxids mit konzentrierter Salpetersäure, danach mit Zusatz von Fluorid
- Erster Kodekontaminations-Extraktionszyklus unter Verwendung von Vanadium (V) zu Oxidation des Neptuniums zu Np(VI)

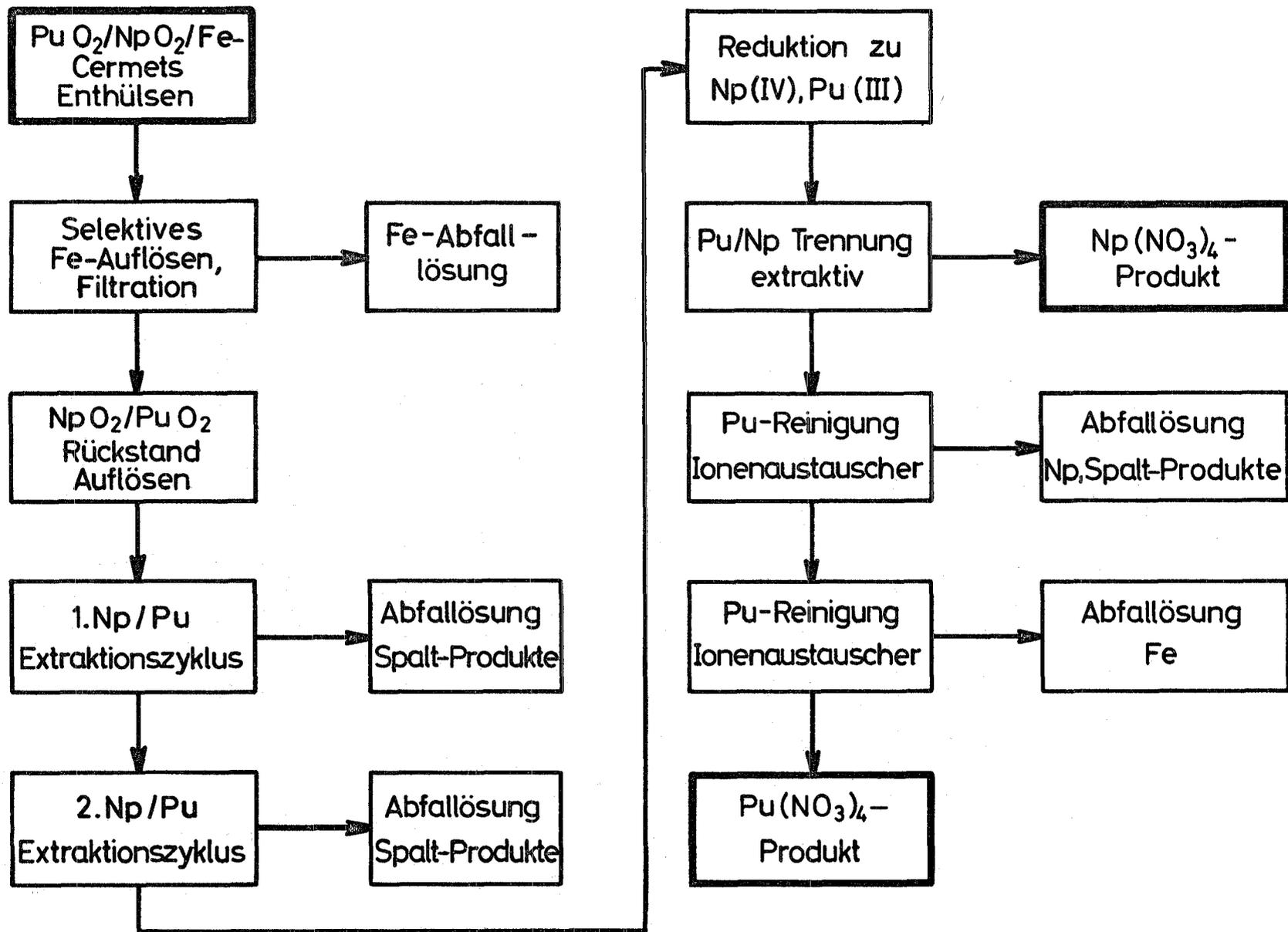


Abb. 3310.1: Blockschema der Aufarbeitung von  $^{238}\text{Pu}/^{237}\text{Np}$ -Targets

- Zweiter Kodekontaminations-Extraktionszyklus unter Verwendung der HA-1AS-1B-1-1C-Mischabsetzers. Zur Oxidation wurde dabei Chromat verwendet
- Extraktive Plutonium/Neptunium-Trennung im dritten (nicht abgeschirmten) Zyklus der MILLI
- Plutonium-Endreinigung durch zwei Anionenaustausch-Zyklen
- Rückgewinnung von Pu aus radiolytisch zersetztem Extraktionsmittel

### 3.2 Selektive Eisenauflösung

Das bestrahlte  $\text{NpO}_2$ -Fe-Material wurde in den Heißen Zellen der Abteilung RB/Z enthüllt. Die Zircaloy-Hüllen wurden aufgeschnitten, die Pellets, die vollkommen intakt waren, entnommen, gewogen und in Chargen zu 200 g in Eisenblechdosen in die Anlage MILLI überführt.

Die ersten fünf Chargen wurden mit den Blechdosen aufgelöst. Während der selektiven Eisen-Auflösung wurde die Temperatur auf  $< 60^\circ \text{C}$  und die  $\text{HNO}_3$ -Konzentration zwischen 1 und 2 M gehalten. Die  $^{238}\text{Pu}$ -Konzentrationen in den einzelnen Eisenlösungen (Tab. 3310.2) waren zwischen 5 und 10 mg/l. Nach Filtration wurden die Chargen 1 bis 5 im Behälter 1.11 vereinigt und nochmals analysiert, wobei ein Verlust von 79 mg

$^{238}\text{Pu}$ , < 80 mg Np und 3.65 Ci  $\gamma$ -Aktivität (~ 50 % von Co 60) aus rund 1 kg bestrahltem Cermet bestimmt wurde. Diese Werte stimmen mit der Summe der Einzelchargen im Auflöser gut überein. Beim Absaugen des Filtrats in einen Cendrillon Abfallbehälter zeigte sich jedoch eine Trübung in dem transparenten Schlauch. Bei der zweiten Hälfte des Materials wurde die Eisenauflösung in drei Chargen zu je ca. 300 g ohne Blechdosens durchgeführt. Die Analysen geschahen diesmal nur über Proben aus dem Auffangbehälter 1.11. Die Verluste lagen in derselben Größenordnung wie bei den ersten fünf Chargen. Bemerkenswert ist, daß relativ weniger  $\text{NpO}_2$  als  $\text{PuO}_2$  gelöst wurde. Der gelöste  $\text{PuO}_2$ -Anteil war allgemein größer als aufgrund der vorherigen Versuche erwartet wurde.

Um eine weitere Aussage zu erhalten, ob feinkörniges Material durch das Filter durchgelaufen war, wurden die vereinigten Eisenlösungen der Chargen 6 bis 8 noch 85 Stunden in 4,8 M  $\text{HNO}_3$  gekocht. Der ursprüngliche  $^{238}\text{Pu}$ -Gehalt von 67 mg erhöhte sich auf 325 mg.

Die Eisenauflösung dauerte pro Charge im Durchschnitt zwei Stunden. Die Filtration der Lösungen dauerte bedeutend länger, obwohl die Lösungen vorher sedimentiert waren. Auf dem verwendeten Fasermetallfilter baute sich schnell ein Filterkuchen auf, der die Filtrationsgeschwindigkeit beträchtlich verringerte.

Tab. 3310.2: Selektive Fe-Auflösung aus bestrahlten  $\text{NpO}_2$ - $\text{PuO}_2$ -Fe-Cermets

Nr.	Charge Gewicht (g)	Eisenlösung		
		1	$^{238}\text{Pu}$ , mg/l	$^{238}\text{Pu}$ -Gesamt (mg)
1	203,4	2,6	3,7	9,6
2	196,2	2,8	6,9	19,2
3	195,6	2,7	6,2	16,7
4	203,5	2,6	5,2	13,5
5	204,7	2,6	8,5	22,0
Summe 1 - 5		13,3		81,0
1 - 5	Abgabebehälter (nach Filtration) l.11	17,2 c)	4,6	79,0
6	307,0	4,6 c)	6,0	27,6
7	298,4	3,2 c)	7,25 a)	23,2
8	356,6	2,9 c)	5,59 b)	16,2
6 - 8	Abgabebehälter l.11	10,7 c)	6,24	67,0
6 - 8	Gekocht, $\text{HNO}_3$ auf 4,8 M erhöht <sup>3</sup> nach 85 h	11,5 c)	28,2	325

- a) Ermittelt aus Gesamtkonzentration der Chargen 6 + 7 abzüglich der bekannten Menge der Charge 6
- b) wie oben ermittelt aus der resultierenden Konzentration von 6 + 7 + 8 abzüglich der in 6 + 7 enthaltenen Menge
- c) Filtrierte Lösung

### 3.3 $\text{NpO}_2/\text{PuO}_2$ -Auflöser

Der im Auflöser gesammelte Filtrationsrückstand, der das ungelöste  $\text{NpO}_2$  und  $\text{PuO}_2$  enthielt, wurde mit siedender 10 M  $\text{HNO}_3$  innerhalb von drei Tagen gelöst. Dabei wurde der aus Stahl Nr. 4306 bestehende Auflöserkorb mit aufgelöst, wodurch unerwünscht wieder Eisen und andere Legierungsbestandteile des Stahls in die Lösung gelangten.

Die Lösung, die die Hauptmenge des Neptuniums und Plutoniums enthielt wurde filtriert. Der Filtrationsrückstand wurde mit 10 M  $\text{HNO}_3$  und 0,02 M NaF gekocht, wobei nach 20 Stunden noch ca. 2 g Np und 0,1 g Pu gelöst wurden. Nochmalige Zugabe von 0,02 M NaF und 0,01 M  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  und zusätzliches Kochen über 48 Stunden brachte keine weitere Auflösung von Neptunium und Plutonium.

### 3.4 Kodekontamination von Neptunium und Plutonium

Ein Prinzipfließschema des 1. Kodekontaminations-Zyklus zeigt Abb. 3310.2. Im Extraktions-Mischabsetzer HA standen 10 Extraktions- und sechs Waschkammern, im Mischabsetzer für die Rückextraktion HC 16 Kammern zur Verfügung.

In der Speiselösung lag das Neptunium zu 86 % als  $\text{Np}(\text{VI})$  und 14 % als  $\text{Np}(\text{V})$ , das Plutonium zu >80 % als  $\text{Pu}(\text{IV})$  und <20 % als  $\text{Pu}(\text{VI})$  vor, nachdem bei der Auflösung einige Tage

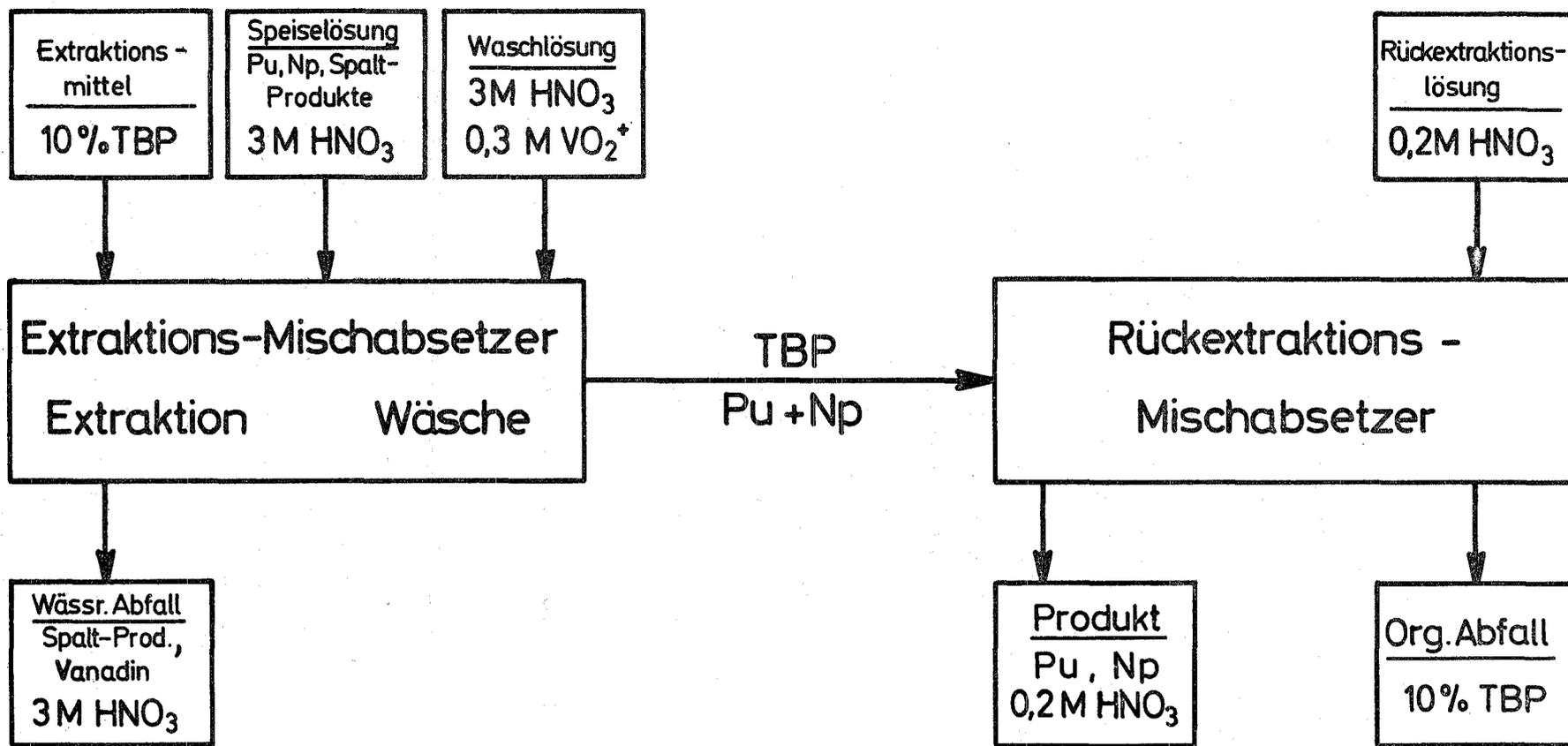


Abb. 3310.2: Prinzipfließschema für einen Np/Pu-Kodekontaminationszyklus

gekocht worden war. Zur Oxidation des restlichen Neptunium(V) und Stabilisierung des Neptuniums(VI) während der Extraktion wurde mit der Waschlösung Vanadat zugeführt. Das Vanadat oxidiert Pu(IV) nur langsam zu Pu(VI), während Ce(III) nicht zu Ce(IV) oxidiert wird.

Ein Konzentrationsprofil der Extraktion und Wäsche nach 18 Stunden Betriebszeit zeigt Abb. 3310.3. In dieser sind die Konzentrationen von  $^{238}\text{Pu}$  und  $^{237}\text{Np}$  in den verschiedenen Kammern des HA-Extraktors aufgetragen. Die Konzentrationen und Flußverhältnisse der eingehenden Lösungen sind ebenfalls aufgeführt. Aufgrund der früheren Laborversuche wurde im Extraktor, um die Pu und Np-Verluste gering zu halten, ein relativ hohes Flußverhältnis organisch zu anorganisch von 2,9 und eine hohe Säurekonzentration gewählt. Da der Verteilungskoeffizient des Plutoniums größer war als der des Neptuniums, war der Rücklauf des Neptuniums aus dem Waschteil (19,5 %) prozentual größer als der des Plutoniums (16,4 %).

Zum Zeitpunkt der Aufnahme des Profils wurde im Produkt-Auslauf des Rückextraktionsmischabsetzers HC 112 % des eingehenden Plutoniums und 128 % des Neptuniums gefunden. Die Abweichungen sind durch Flußabweichungen von den Sollwerten zu erklären. Die Bilanz über den ganzen Extraktionszyklus (ermittelt aus den Konzentrationen im Speiselösungs-(HAF) und Produktbehälter (HCP)) (Tab. 3310.3) ergibt Ausbeuten von 86 %

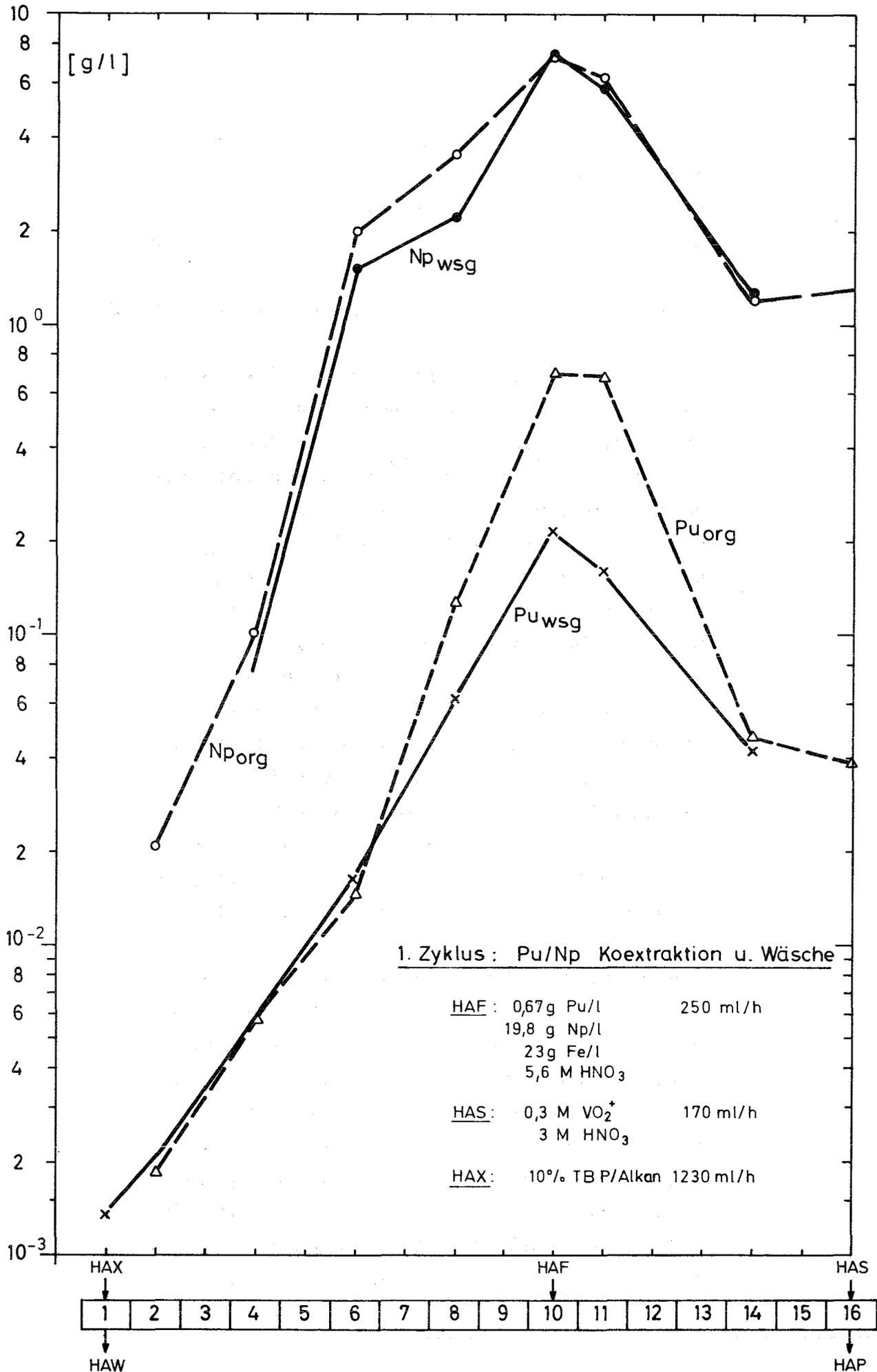


Abb. 3310.3: Pu/Np-Konzentrationsprofil im Extraktor des 1. Zyklus

für Pu und 89 % für Np. Die Verluste in den zwei Ausläufen, dem wässrigen Ablauf des 1. Extraktionszyklus (HAW) und in dem Extraktionsmittel nach der Rückextraktion (HCW) sind gleichfalls in Tab. 3310.3 aufgeführt. Der Pu-Verlust im HAW-Strom von 0,34 % zum Zeitpunkt der Probenahme für das Konzentrationsprofil stimmt mit dem Durchschnittswert aus dem entsprechenden Sammelbehälter von 0,58 % Pu gut überein. Der nachgewiesene Verlust über den ganzen Zyklus in den Behältern HAW und HCW war < 1 % Pu.

Der im 1. Extraktionszyklus für das Pu-Produkt erreichte  $\gamma$  DF = 9 setzt sich zusammen aus:

$$\begin{aligned} \text{DF } ({}^{95}\text{Zr}) &= 3,5 \\ \text{DF } ({}^{95}\text{Nb}) &= 35 \\ \text{DF } ({}^{103}\text{Ru}) &= 71 \end{aligned}$$

Die Aktivität im Produkt bestand zu 61 % aus  ${}^{95}\text{Zr}$ , 17 % von  ${}^{233}\text{Pa}$ , 4 % von  ${}^{95}\text{Nb}$  und 0,5 % von  ${}^{103}\text{Ru}$ .

Die unerwartet niedrigen Dekontaminationsfaktoren, insbesondere für Zirkon, sind auf die hohe Säurekonzentration, die  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Konzentration und das durch Radiolyse entstandene HDBP zurückzuführen.

Bis zum nächsten Extraktionszyklus stand die wässrige Produktlösung in einem Stahlbehälter. Nach 156-stündigem Lagern war in der wässrigen Lösung nur noch 46 % des ursprünglichen Pu nachzuweisen, während der Neptuniumgehalt keine Veränderung zeigte. Beim

Tab. 3310.3: Bilanzen und Verluste der Extraktionszyklen

	1. Zyklus	2. Zyklus	3. Zyklus
<b>1. Verluste</b>			
<b>1.1 Konz. Profil</b>			
<b>1.11 Raffinat:</b>			
Pu mg/l	1,34	0,49	88 <sup>1)</sup>
% Pu	0,34	0,64	102,7 <sup>1)</sup>
Np mg/l	n.n.	n.n.	0,31
% Np	-	-	4,5
<b>1.12 Extraktionsmittel Auslauf:</b>			
Pu mg/l	1,31	3,63	0,016
% Pu	0,47	10	0,59
Np mg/l	n.n.	n.n.	n.n.
<b>1.2 Raffinat-Behälter:</b>			
Pu mg/l	1,9	4,2	55,2 <sup>1)</sup>
% Pu	0,58	6,5	98,1 <sup>1)</sup>
Np mg/l	n.n.	n.n.	119
% Np	-	-	2,4
<b>2. Bilanz</b>			
<b>2.1 Ausbeute</b>			
% Pu	86	78,5 <sup>2)</sup>	98,1
% Np	89	93,5	93,8
<b>2.2 Dekontaminationsfaktoren (Gesamt-<math>\gamma</math>)</b>			
Pu	9	14	1,16
Np	9	14	1,16

1) Produktstrom

2) wegen organischer Zersetzungsprodukte ist der Wert nicht eindeutig

Aufkonzentrieren dieser Lösung für den 2. Kodekontaminationszyklus wurde im Destillat ca. 1,5 l organische Lösung festgestellt. Die Erklärung des obigen Effektes war dadurch gefunden. Bei der Rückextraktion im 1. Zyklus war offenbar infolge unvollständiger Phasentrennung organische Phase in die wässrige Produktlösung geraten. Beim Lagern der Lösung wurde das TBP durch Radiolyse zu HDBP zerlegt, welches Plutonium verstärkt aus der wässrigen Phase extrahiert. Die Pu-Konzentration der organischen Lösung stieg dadurch an und damit auch die  $\alpha$ -Radiolyse. Die Folge war, daß eine immer schnellere Extraktion des Plutoniums in die organische Phase stattfand. Zusätzlich wurde dann bei dem Eindampfen der Produktlösung vor dem 2. Extraktionszyklus das Verdünnungsmittel Alkan abgetrieben und die TBP-Konzentration und dessen Extraktionsvermögen erhöht.

## 2. Kodekontaminationszyklus

Für den 2. Extraktionszyklus wurde für die Extraktion der HA-Mischabsetzer in Zelle 1 und für die 2. Wäsche und Rückextraktion die Mischabsetzer 1A5-1B-1C in der Zelle 2 verwendet.

Wie beim 1. Kodekontaminationszyklus wurde auch beim 2. Zyklus eine hohe Salpetersäure-Konzentration und dasselbe Flußverhältnis organisch zu wässrig von 2,9 gewählt. Zur Oxidation des Np(V) wurde an Stelle von  $\text{VO}_2^+$  das stärkere Oxidationsmittel  $\text{CrO}_4^-$  mit der Waschlösung zugeführt. Chromat oxidiert auch Cer zum extra-

hierbaren Ce(IV) wodurch dessen Dekontaminationsfaktor schlechter wird. Es wurde ein Gesamt-DF für  $\gamma$ -Strahler von 14 erreicht. Der Hauptteil der  $\gamma$ -Aktivität des Produktes des 2. Zyklus stammte zu 39 % von  $^{144}\text{Ce}$ , und zu 23 % von  $^{233}\text{Pa}$ .

Der Verlauf der Extraktion ist ähnlich dem des 1. Zyklus. Das Konzentrationsprofil im Extraktions- und Waschteil ist in der Abb. 3310.4 dargestellt. Der Plutoniumverlust zu diesem Zeitpunkt war 0,64 % in der wässrigen Abfalllösung und 10 % im organischen Auslauf nach der Rückextraktion. Der Durchschnittsverlust in der Abfalllösung (aus der Bilanz der Behälter) war insgesamt mit 6,5 % zehnmal so groß als zum Zeitpunkt der Messung des Konzentrationsprofils (Tab. 3310.3). Die hohen Pu-Verluste sind auf die Zersetzungsprodukte des TBP zurückzuführen. Das an HDBP in dem Extraktionsmittel gebundene Plutonium wurde während der Rückextraktion nicht herausgewaschen. Nochmalige Behandlung des Extraktionsmittels mit Fe(II) und danach mit U(IV) führte zur praktisch vollständigen Rückextraktion des Plutoniums.

Die Mengenbilanz des Prozesses (Tab. 3310.3) war infolge der im Speiselösungsbehälter vorhandenen radiolytisch zersetzten organischen Phase ungenau. In Tab. 3310.3 ist diese Bilanz bezogen auf die wässrige Lösung des 1. Extraktionsproduktes angegeben und weist 78,5 % des Plutoniums und 93,5 % des Neptuniums aus.

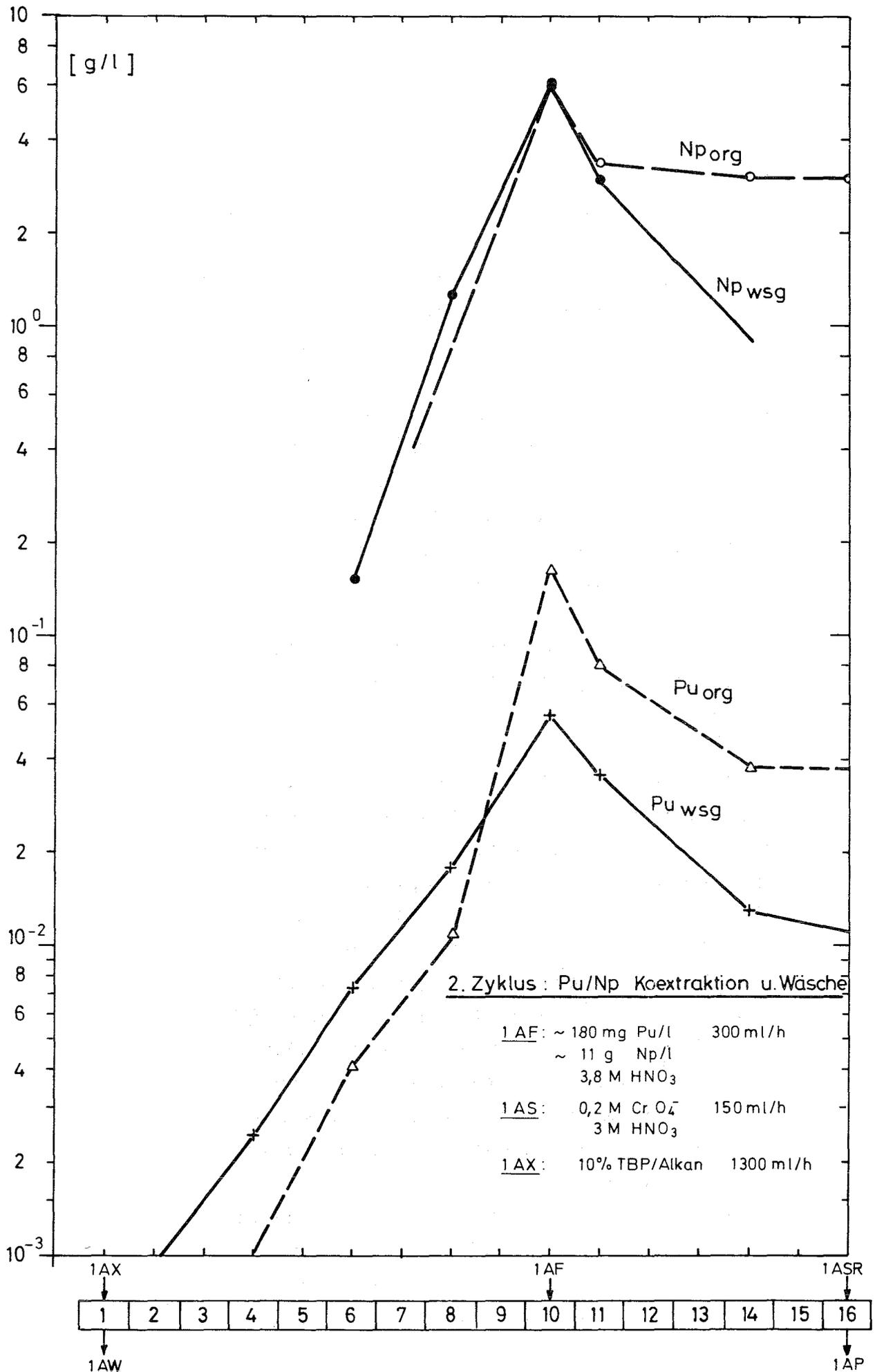


Abb. 3310.4: Pu/Np-Konzentrationsprofil im Extraktor des 2. Zyklus

### 3.6 Die extraktive Trennung von Np/Pu

Die Produktlösung des 2. Kodekontaminationszyklus wurde in einem Verdampfer aufkonzentriert. Zur Vorreduktion des Neptuniums wurde auf 0,2 M  $\text{H}_2\text{H}_5\text{NO}_3$  und  $10^{-3}$  M  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$  eingestellt und auf 50° C erwärmt. Nach vier Stunden lagen 75 % des Neptuniums im vierwertigen Zustand vor. Danach wurde durch Einstellen auf 0,2 M  $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$  und 0,2 M  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$  der Np(IV)-Gehalt auf 81 % erhöht. Diese Lösung zeigte nach zwei Tagen noch keine Reoxidation des Np(IV). Plutonium war zu Pu(III) reduziert worden.

Schwierigkeiten bereitete das Dosieren der gasenden Lösung mit den Membranpumpen der Anlage.

In Abb. 3310.5 ist das Konzentrationsprofil der Trennung in dem Mischabsetzer 2A der Anlage dargestellt. Es wurde eine ausgezeichnete Trennung des Neptuniums von Plutonium (0,0017 % Pu im Np) erreicht, die eine weitere Reinigung des Neptuniumproduktes erübrigt. Die Neptuniumkonzentration im wässrigen Plutoniumprodukt (50 - 150 mg Np/l) Tab. 3310.3 war etwas höher als im Laborversuch, was mit der in der Anlage angewandten geringeren Säurekonzentration und der absichtlich gewählten kürzeren Verweilzeit erklärt werden kann. Die Spaltprodukte verblieben hauptsächlich im wässrigen Plutoniumprodukt. Im Neptuniumprodukt war durch die Extraktion ein Gesamt-DF für  $\gamma$ -Strahler von 6 erreicht wor-

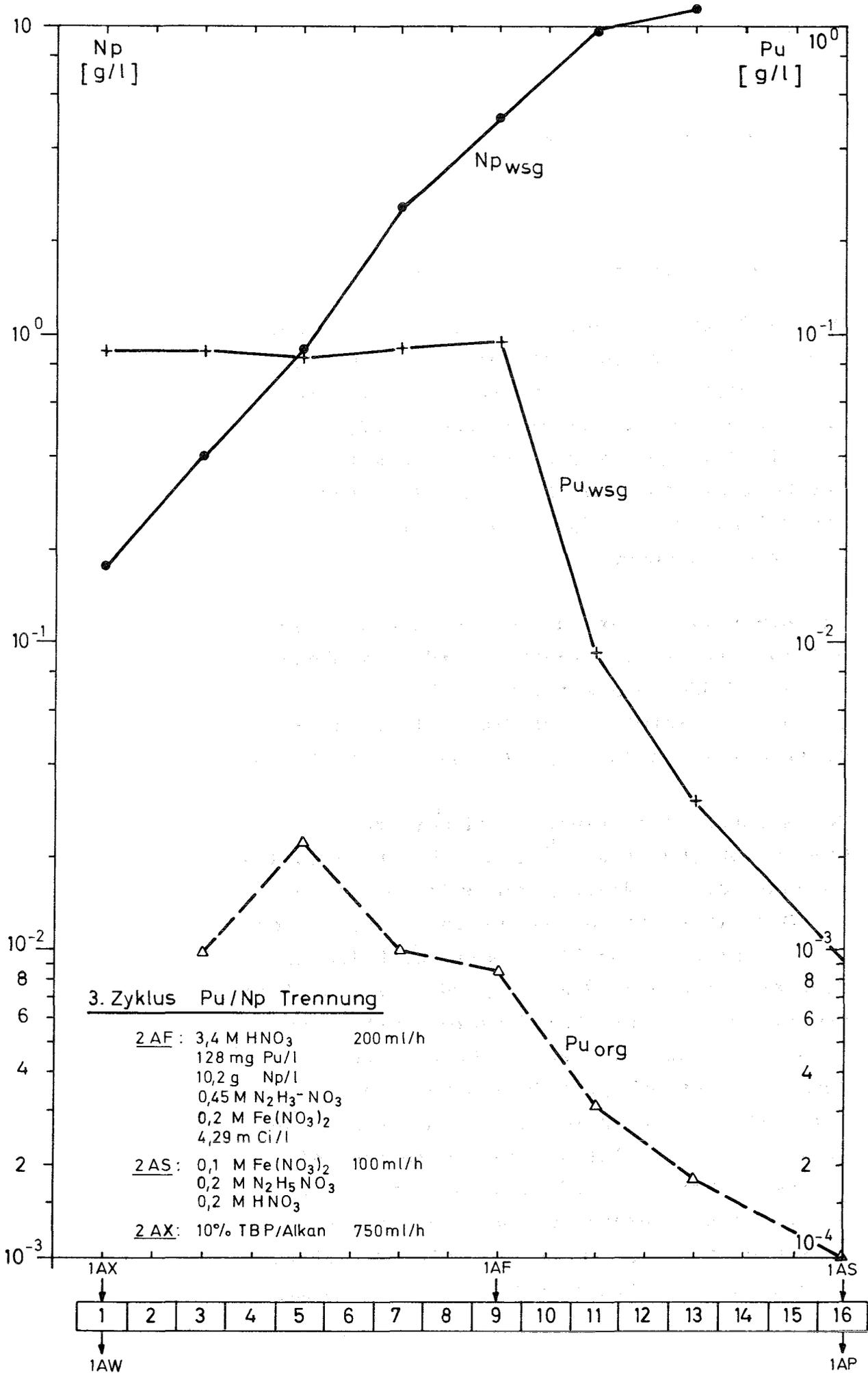


Abb. 3310.5: Konzentrationsprofil für eine extraktive Np/Pu-Trennung

den. Die  $\gamma$ -Aktivität im Neptunium kam zu 81 % von  $^{233}\text{Pa}$ , neben etwas  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{141}\text{Ce}$  und  $^{95}\text{Nb}$ .

### 3.7 Endreinigung durch Anionenaustausch

Das im 3. Extraktions- bzw. Trennzyklus abgetrennte Plutoniumprodukt wurde von dem restlichen Neptunium und sonstigen Verunreinigungen auf einem Anionenaustauscher gereinigt. Für die Reinigung wurde eine Säule mit 50 mm Durchmesser und einer Füllhöhe des Harzes von 380 mm und ca. 750 ml Dowex 1X2, 50 - 100 mesh, verwendet.

Zur Einstellung der für den Anionenaustausch erforderlichen Pu(IV)-Stufe wurde die Lösung auf 7,5 M  $\text{HNO}_3$  eingestellt und kurzzeitig auf 50° C erwärmt, wobei das Pu(III) oxidiert wurde, während Np(IV) unverändert blieb.

Der Ablauf einer Trennung und Reinigung einer Charge von rund 1 g  $^{238}\text{Pu}$  ist in Tab. 3310.4 zusammengefaßt. Während der Beladung kam es zur Gasbildung in der Harzsäule, wodurch sich an verschiedenen Stellen Leerräume bildeten. Dadurch wurde aber die Pu/Np-Rückhaltung nicht beeinträchtigt. Die Beladungszone war 30 mm hoch, einem Bettvolumen von 60 ml entsprechend. Die errechneten Konzentrationen in der Beladungszone waren ca. 16 mg. Pu/ml und 32 mg Np/ml. Infolge der langen Kontaktzeit mit dem Plutonium wurde das Harz in dieser Zone sichtbar verändert. Bei den weiteren Schritten der Wäsche und Elution verbreitete sich diese Zone auf 40 - 60 mm (80 - 120 ml).

Der Verlauf der Elution des Plutoniums ist in Abb. 3310.6 dargestellt. In ca. 10 Bettvolumina wurde 99,6 % des Pu zurückgewonnen. Die darauffolgende Waschlösung enthielt nur noch <0,1 % des Plutoniums. Die Analyse der Reinheit und der Isotopenzusammensetzung des Plutoniumsproduktes, ist noch nicht abgeschlossen. Dieses Plutoniumprodukt wird in einem nachfolgenden Ionenaustauscherschritt noch von Eisen und den restlichen Verunreinigungen getrennt. Das Neptuniumprodukt des Ionenaustauschers enthält 0,075 % Pu gegenüber 0,0016 % Pu im Neptuniumprodukt des extraktiven Trennzyklus. Die restliche  $\gamma$ -Aktivität betrug 50  $\mu\text{Ci/g}$ , davon 69 %  $^{233}\text{Pa}$  während das Np-Produkt des 3. Extraktionszyklus 70  $\mu\text{Ci/g}$ , davon 82 %  $^{233}\text{Pa}$  enthielt. Beide Produkte entsprechen den gestellten Forderungen.

### 3.8 Rückextraktion des Plutoniums aus zersetztem Extraktionsmittel

Aus dem radiolytisch zersetzten Extraktionsmittel wurde der Großteil des Plutoniums zuerst durch mehrfache Wäsche mit 0,1 - 0,2 M  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ , 0,2 M  $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$  und 0,2 M  $\text{HNO}_3$ -Lösung entfernt. Die letzten Reste des Plutoniums wurden dann mit 0,1 M  $\text{U}(\text{NO}_3)_4$ , 0,2 M  $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$  und 0,5 M  $\text{HNO}_3$  ausgewaschen. Obwohl das U(IV) etwa zehnmal wirkungsvoller als Fe(II) ist (2), wurde zuerst Fe(II) verwendet, um das Hauptprodukt nicht mit Uran zu verunreinigen.

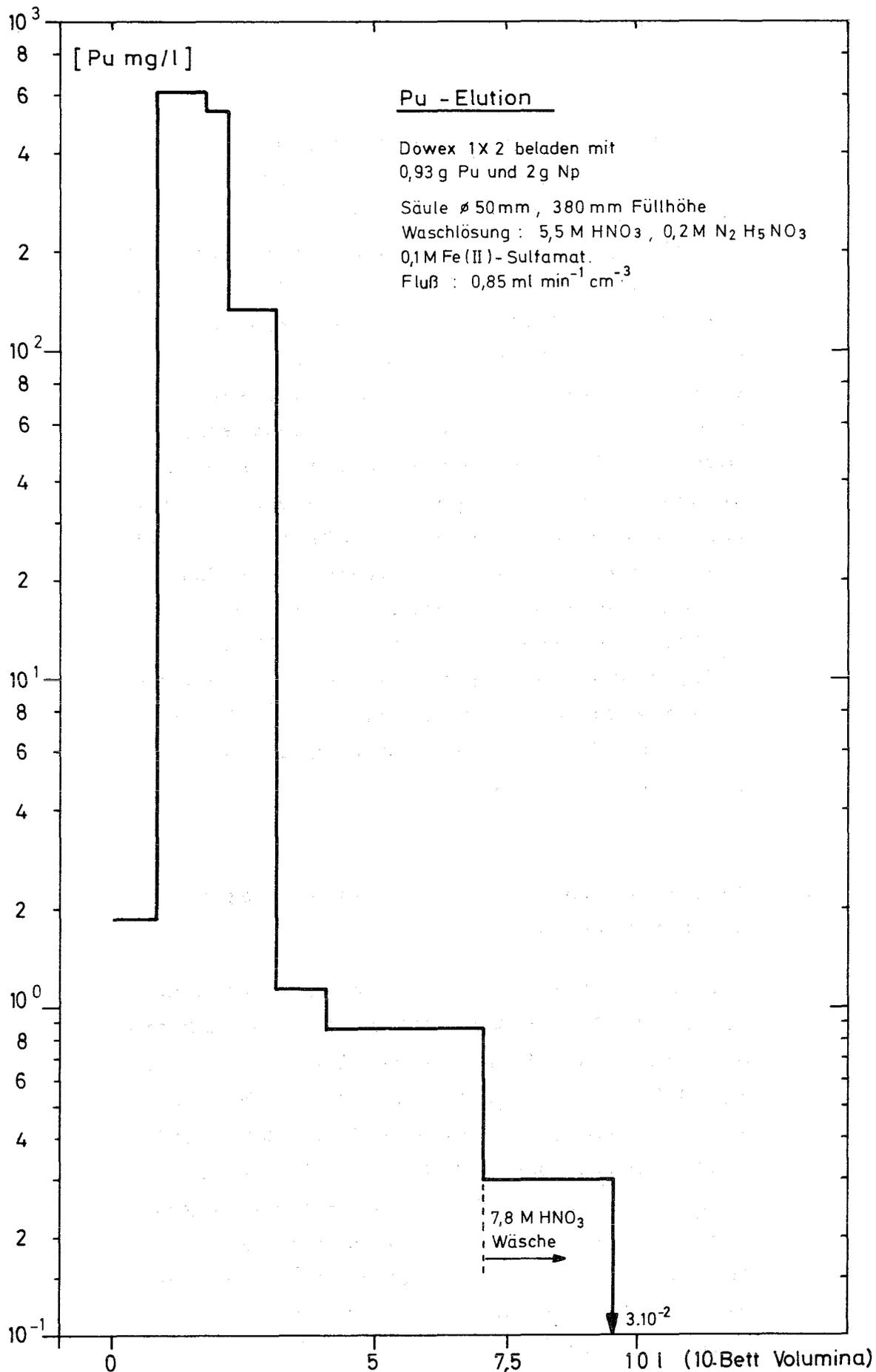


Abb. 3310.6: Elutionskurve für Plutonium

Tab. 3310.4: Reinigung des  $^{238}\text{Pu}$  auf dem Anionenaustauscher

1. Beladung	
1.1 Speiselösung	
$\text{HNO}_3$	7,5 M
Pu(IV)	36,5 mg/l
Np(IV)	77,8 mg/l
$\gamma$ -Aktivität	1,26 mCi/l
1.2 Fließgeschwindigkeit	1,2 ml min <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup>
1.3 Auslauf Verlust Pu (überwiegend)	10 <sup>-3</sup> - 10 <sup>-4</sup> mg/l
1.4 Pu-Verlust im Behälter	0,54 mg (0,058 %)
2. Wäsche	
2.1 Waschlösung	
$\text{HNO}_3$	7,5 M
2.2 Fließgeschwindigkeit	1 ml min <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup>
2.3 Pu-Verlust	2,9 mg (0,3 %)
3. Pu-Elution (Abb. 3310.6)	
3.1 Elutionslösung	
Fe(II)-Sulfamat	0,1 M
Hydrazinnitrat	0,2 M
$\text{HNO}_3$	5,5 M
3.2 Fließgeschwindigkeit	0,85 ml min <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup>
3.3 Pu-Produkt	132 mg/l
	0,93 g (99,6 %)
4. Wäsche	
4.1 Waschlösung	
$\text{HNO}_3$	7,8 M
4.2 Fließgeschwindigkeit	2,1 ml min <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup>
4.3 Pu-Verlust	0,84 mg (<0,1 %)
5. Np-Elution	
5.1 Elutionslösung	
$\text{HNO}_3$	0,3 M
5.2 Fließgeschwindigkeit	1 ml min <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup>
5.3 Np-Produkt	2 g
Pu-Gehalt	1,5 mg (0,075 %)
$\gamma$ -Aktivität	0,104 mCi (DF=310)

Aus zersetzten Extraktionsmitteln wurde auf diese Weise bisher etwa 1,5 g Plutonium zurückgewonnen.

### 3320 AMERICIUMTARGETAUFARBEITUNG

Für das in (1) vorgeschlagene Prinzipfließschema wurde mit Detailuntersuchungen an einzelnen Prozessschritten begonnen.

#### 1. Bestimmung von Verteilungskoeffizienten von Spaltprodukten im System Anionenaustauscher AG1X8/HNO<sub>3</sub>

A.F. Roomaya<sup>1)</sup>, W. Weinländer

Auf Grund der hohen Verteilungskoeffizienten vierwertiger Actiniden - Pu(IV);  $K_d \approx 1000$  für  $C_{\text{HNO}_3} = 6 - 8 \text{ M}$  - und der relativ niedrigen  $C_{\text{HNO}_3}$  Werte fast aller übrigen Elemente (3 - 5), eignet sich das System AG 1X8/HNO<sub>3</sub> besonders für die selektive Abtrennung des Pu. Während das Verhalten der meisten Hauptgruppenelemente und der dreiwertigen Actiniden und Lanthaniden recht gut bekannt ist, sind aus der Literatur keine eindeutigen Angaben für die Übergangselemente, speziell für Ru, zu entnehmen.

Es wurden deshalb die Verteilungskoeffizienten von Zr, Nb und Ru gemessen, wobei,

---

1) IAEA-Stipendiat, Nuclear Research Center Bagdad, Irak

um die Prozeßbedingungen möglichst gut zu simulieren, die verwendeten Radioisotope 1 - 2 Stunden bei 80 - 90<sup>o</sup> C in Salpetersäure entsprechender Konzentration gehalten wurden. Die Verteilungskoeffizienten sind in Abb. 3320.1 als Funktion der Säurestärke aufgetragen. Die drei betrachteten Elemente besitzen insgesamt bei etwa 7 - 8 M HNO<sub>3</sub> die günstigsten Verteilungskoeffizienten für eine Abtrennung von Pu(IV).

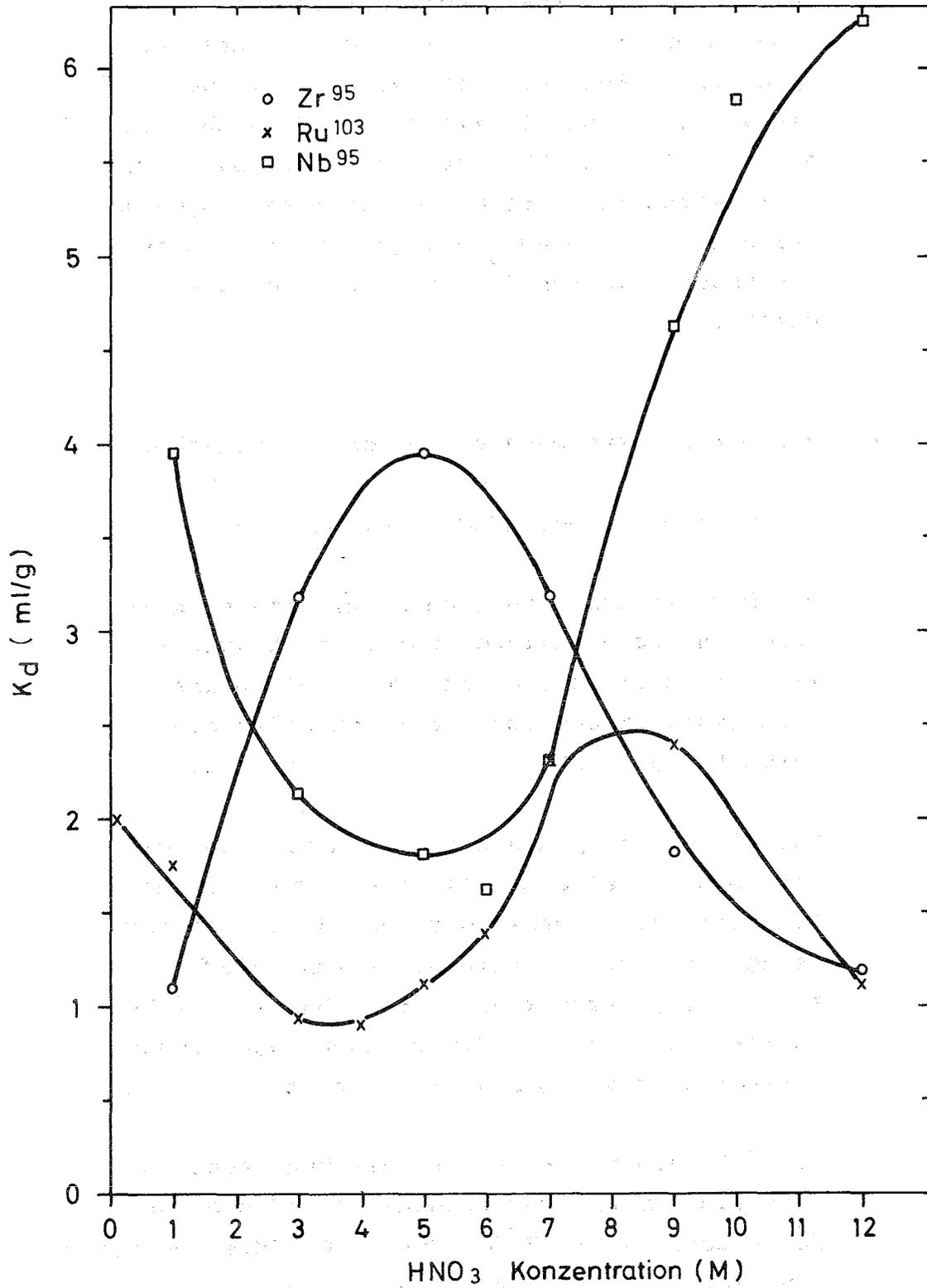
## 2. Parameteruntersuchungen an Ionenaustauschern

G. Höhlelein, W. Weinländer, W. Bumiller

Die Parameteruntersuchungen zur Dimensionierung von Hochdruckionenaustauschern wurden mit der Untersuchung über den Einfluß des Vernetzungsgrades auf die Trenngeräte eines chromatographischen Systems fortgeführt.

Für die Trennung dreiwertiger Actiniden werden normalerweise mittelstark vernetzte Austauscher (z.B. Dowex 50X8 oder ähnliche) verwendet (6 - 8). Prinzipiell wären jedoch stärker vernetzte wegen ihrer höheren Strahlenresistenz (9) für die Trennung hochalpha-aktiver Substanzen besser geeignet.

Die Güte einer chromatographischen Trennung läßt sich durch den Trennfaktor und die Zahl der theoretischen Böden der Trennsäule beschreiben, wobei die Ermittlung dieser beiden Größen



**Abb. 3320.1:** Verteilungskoeffizienten von Zr, Nb und Ru im System AG1X8/HNO<sub>3</sub>

ausreichend ist für einen Vergleich verschiedener Trennsysteme (10).

Die Messungen wurden mit der in Abschnitt 4 beschriebenen Anordnung durchgeführt. Verwendet wurden Harze mit 4 bzw. 16 % Vernetzung (AG50 WX4, 16) und einer mittleren Korngröße von 75  $\mu\text{m}$ , wobei mit  $\alpha$ -Hydroxi-iso-buttersäure ( $\alpha$ -HIB) Tracermengen  $^{151}\text{Sm}$ ,  $^{152,154}\text{Eu}$  und  $^{241}\text{Am}$  getrennt wurden. Nach bekannten Beziehungen wurden aus den registrierten Trennkurven die Bodenzahlen und die dazugehörigen Verteilungskoeffizienten der einzelnen Substanzen bzw. die Trennfaktoren bestimmt.

Tab. 3220.1 zeigt die für die beiden Austauscher ermittelten Trennfaktoren, wobei innerhalb der auftretenden Streuung der Werte kein Unterschied zwischen AG50 und AG50WX16 festzustellen ist.

Tab. 3320.1: Trennfaktoren von Am, Sm, Eu im System AG50W/ $\alpha$ -Hydroxi-iso-buttersäure

	AG50WX4					AG50WX16				
$\alpha\text{Am/Eu}$	4,24	4,29	4,25	4,24	4,35	4,26	4,36	4,37	4,30	4,28
$\alpha\text{Am/Sm}$	2,30	2,22	2,22	2,17	2,22	2,30	2,35	2,28	2,27	2,29
$\alpha\text{Sm/Eu}$	1,88	1,93	1,93	1,95	1,97	1,90	1,90	1,92	1,93	1,91

Abb. 3320.2 zeigt die für die beiden Harze gemessenen Bodenzahlen. Die Säulendimensionen betragen bei AG50WX4  $q = 0,283 \text{ cm}^2$ ,  $l = 11,4 \text{ cm}$  mit einer Harzmenge  $m = 0,75 \text{ g}$ , bei AG50WX16  $q = 0,200 \text{ cm}^2$ ,  $l = 8,9 \text{ cm}$  und  $m = 1,01 \text{ g}$ . Bedingt durch die un-

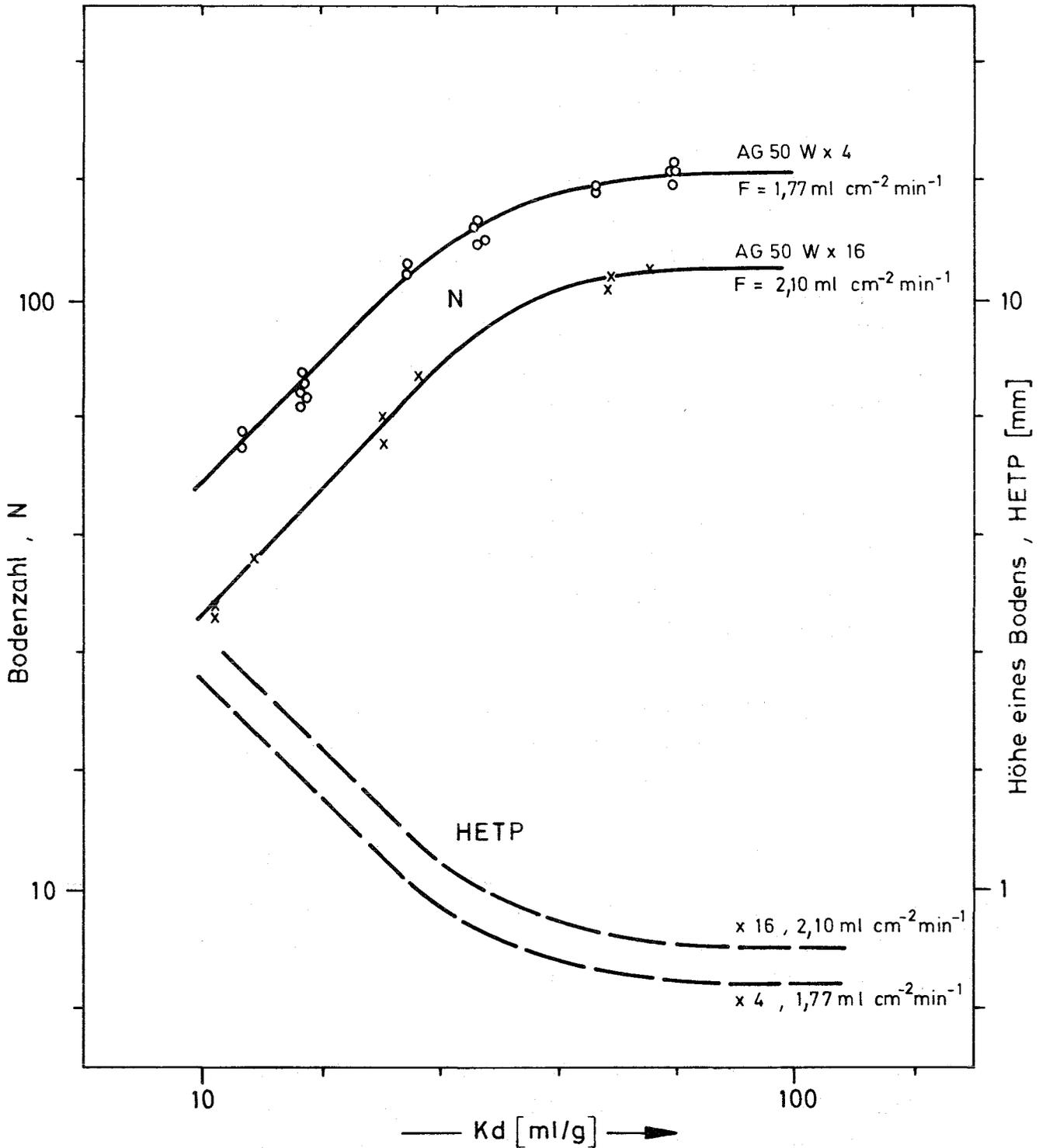


Abb. 3320.2: Abhängigkeit der Bodenzahlen bzw. der Höhe eines theoretischen Bodens (HETP) vom Verteilungskoeffizienten der inerten Substanz für AG50WX4 und AG50WX16

terschiedlichen Säulenhöhen dürfen nicht die Bodenzahlen verglichen werden, sondern die sich ergebenden Höhen des theoretischen Bodens (gestrichelte Kurven). Berücksichtigt man zusätzlich den bei den Versuchen aufgetretenen Unterschied in der Strömungsgeschwindigkeit (AG 50WX4:  $F = 1,77 \text{ ml cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ , gegenüber  $2,10 \text{ ml cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$  bei AG50WX16) so sind die Bodenhöhen praktisch für beide Harztypen identisch.

Für die Durchführung von Trennungen, besonders von Nukliden hoher spezifischer Aktivität ist es deshalb vorteilhaft hochvernetzte Austausch- (z.B. AG50WX16) zu verwenden, ohne daß Verschlechterungen der Trenneigenschaften in Kauf genommen werden müssen.

### 3. Überführung der Actiniden ins Oxid

Das Blockschema für die Aufarbeitung (1) von bestrahltem Americium wurden bis auf den Schritt Herstellung des Oxids festgelegt. Als Alternativmöglichkeiten werden zwei Verfahren betrachtet

- Fällung als Oxalat mit anschließender Kalzinierung
- Veraschung beladener Ionenaustauscher

Neben hohen Ausbeuten soll das Verfahren möglichst grobkörniges Oxid liefern, da dadurch schwerwiegende Staubkontaminationen bei der Weiterverarbeitung der Oxide weitgehend verhindert werden können.

### 3.1 Oxidherstellung über Oxalatfällung

W. Bumiller, W. Weinländer

Die Produkte Am und Cm liegen am Ende der Trennung in 0,5 M  $\alpha$ -HIB, pH  $\sim$  3,5, vor. Üblicherweise werden vor der Fällung zunächst die Komplexbildner entfernt, indem die Substanzen zwischendurch an einem Austauschere adsorbiert werden. Um diesen Schritt einzusparen sollte deshalb geprüft werden, ob und mit welcher Ausbeute eine Ausfällung aus butyrathaltigen Lösungen möglich ist.

Ausgehend von einer 0,5 M  $\alpha$ -HIB-Lösung, pH 3,5, mit 1 g/l Sm als Modellsubstanz wurde unter Zugabe von  $\text{HNO}_3$  der gewünschte pH-Wert eingestellt und das Sm unter Zugabe von 0,5 M Oxalsäure im Überschuß ausgefällt.

Tab. 3320.2 zeigt die unter verschiedenen Bedingungen ermittelten Ausbeuten.

Tab. 3320.2: Ausbeuten bei der Herstellung von  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  durch Oxalatfällung und anschließender Kalzinierung

Medium	$\alpha$ -HIB				$\text{HNO}_3$		
	pH	0,0	1,0	2,0	3,0	0,0	2,0-3,0
$\alpha$ -HIB (M)		0,5	0,5	0,5	0,5	-	-
Ausbeute <sup>+</sup> (%)		88,8	100	98,8	94,8	87,6	99,8

<sup>+</sup>) mittlere Abweichung  $\pm$  0,4 %

Der optimale pH-Bereich für die Ausfällung in Gegenwart von  $\alpha$ -HIB liegt zwischen pH 1 und 2. Die Ausbeute beträgt praktisch 100 %. Die komplexierende Wirkung der  $\alpha$ -HIB macht sich erst bei pH > 2 in einer Verringerung der Ausbeute bemerkbar. Ebenso vermindert höhere Salpetersäurekonzentration die Ausbeute.

Das Oxalat, das bei rund 850° C zum Oxid verglüht, besitzt einen sehr hohen Feinkornanteil (< 5  $\mu$ m).

### 3.2 Herstellung von Actinidenoxiden durch Veraschung beladener Ionenaustauscher

W. Weinländer, V. Erhardt

Dieses Verfahren liefert wie gezeigt werden konnte, großkörnige, sphärische Oxidpartikel. Erste orientierende Untersuchungen sollten Aufschluß über Art und Aussehen des Produktes liefern, sowie ein geeignetes Temperaturprogramm für die Durchführung der Veraschung liefern.

Zur Durchführung der Versuche wurde die in Abb. 3320.3 dargestellte Apparatur verwendet (11), wobei das Gefäß in dem die Veraschung durchgeführt wird zunächst aus Quarzglas bestand um den Abbau des Austauschers visuell beobachten zu können.

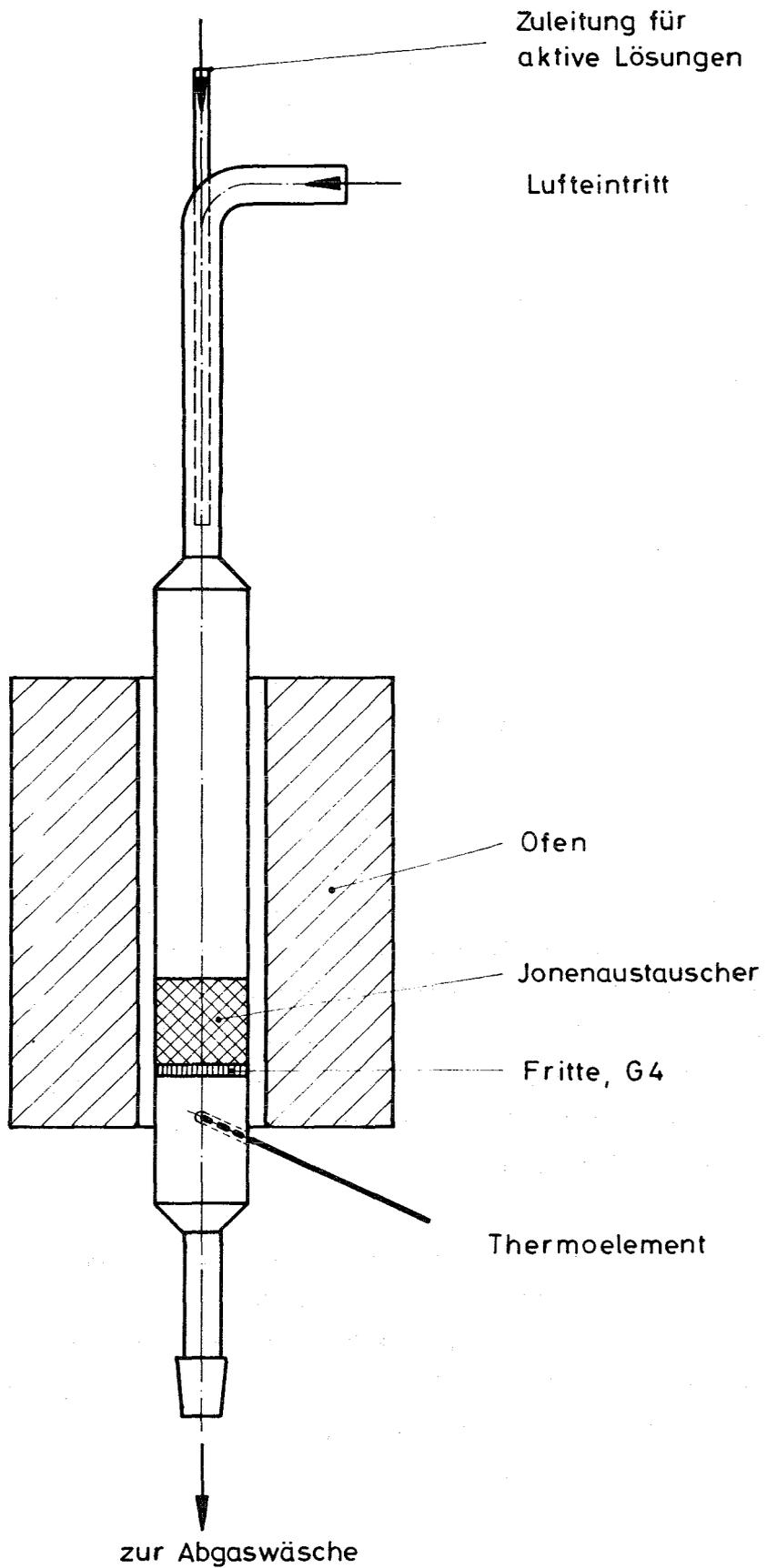


Abb. 3320.3: Vereinfachte Darstellung der Veraschungs-  
vorrichtung

Bei folgenden Temperaturen wurden Veränderungen des Austauschers beobachtet:

- 100 - 150° C: Feuchtigkeitsabgabe; die Temperatur sollte dabei möglichst langsam erhöht werden, da gelegentlich bei schnellerem Aufheizen ein Platzen der Austauscherkörner beobachtet wurde
- 400° C: Austauscher zersetzt sich unter Abspaltung von Wasser und teeriger Abbauprodukte, wobei neben der aufgebrauchten Substanz weitgehend Kohlenstoff zurückbleibt
- 500 - 700° C: Kohlenstoff beginnt im Luftstrom abzubrennen; günstig ist es dabei möglichst langsam aufzuheizen und bei gedrosseltem Luftdurchsatz zu arbeiten, da sonst schlagartige Verbrennung und unkontrollierte Aufheizung eintritt.

Zur Durchführung der Oxidherstellung wurde zunächst eine größere Menge AG50WX8, 50 - 100 mesh, bis zur Sättigung mit Samarium beladen (~ 20,0 % Sm pro Gramm trockenem beladenem Austauscher). Das bereits getrocknete beladene Harz wurde dann in der Anordnung mit verschiedenen Temperaturprogrammen verascht. Das entstehende Produkt ist weitgehend kugelförmig, Durchmesser 80 - 150 µm, wobei die Partikel mit einer mittleren Dichte von 1,5 - 2,1 g/cm<sup>3</sup> relativ porös sind (Abb. 3320.4).

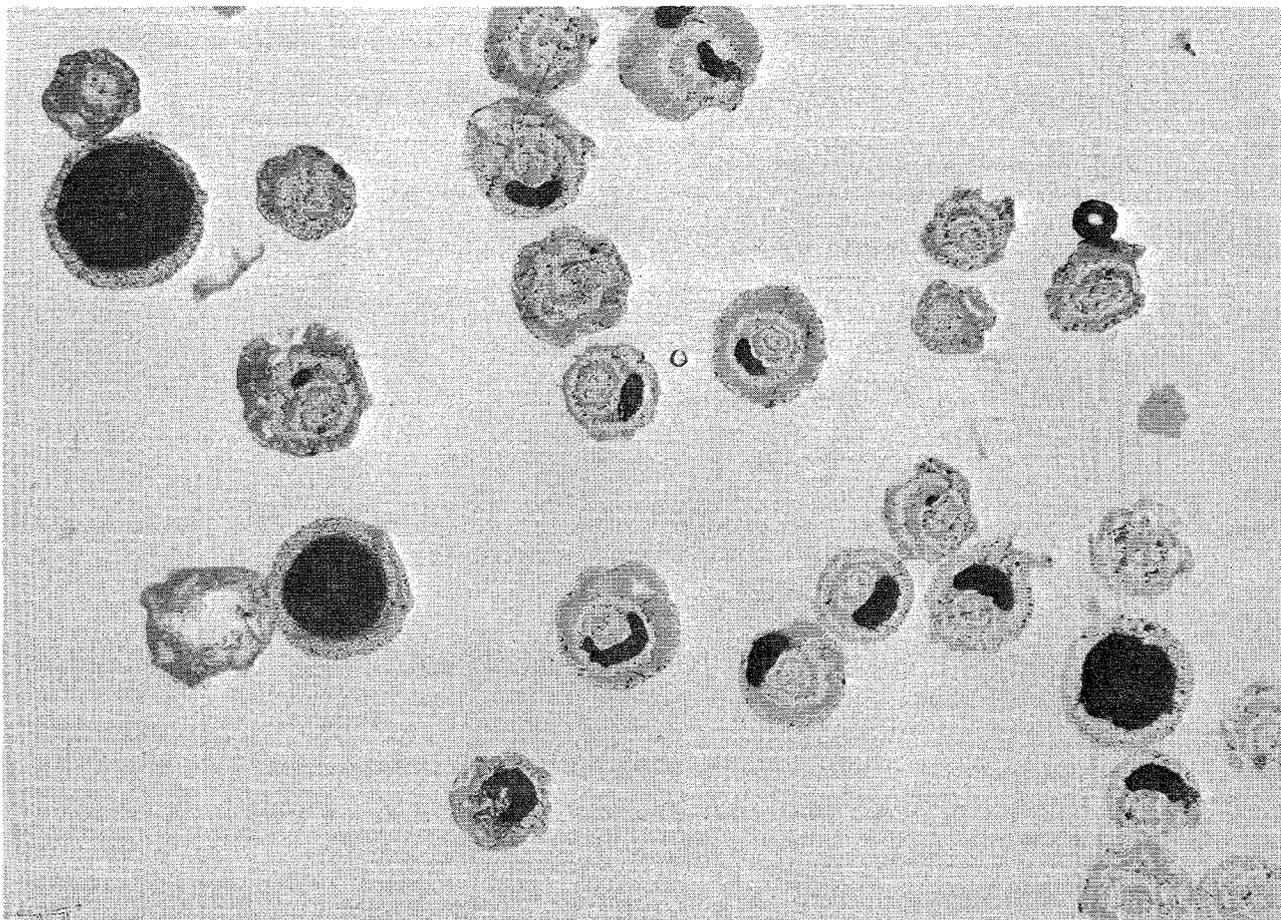


Abb. 3320.4: Schliffbild von  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ -Oxidpartikeln ( $1100^\circ\text{C}$  Veraschungstemperatur)

In Übereinstimmung mit Literaturangaben (12) entstehen zunächst bei  $600 - 700^\circ\text{C}$  Oxisulfate (z.B.  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ ) mit stöchiometrischer Zusammensetzung. Die Überführung ins Oxid geschieht erst bei  $\sim 1100 - 1200^\circ\text{C}$ .

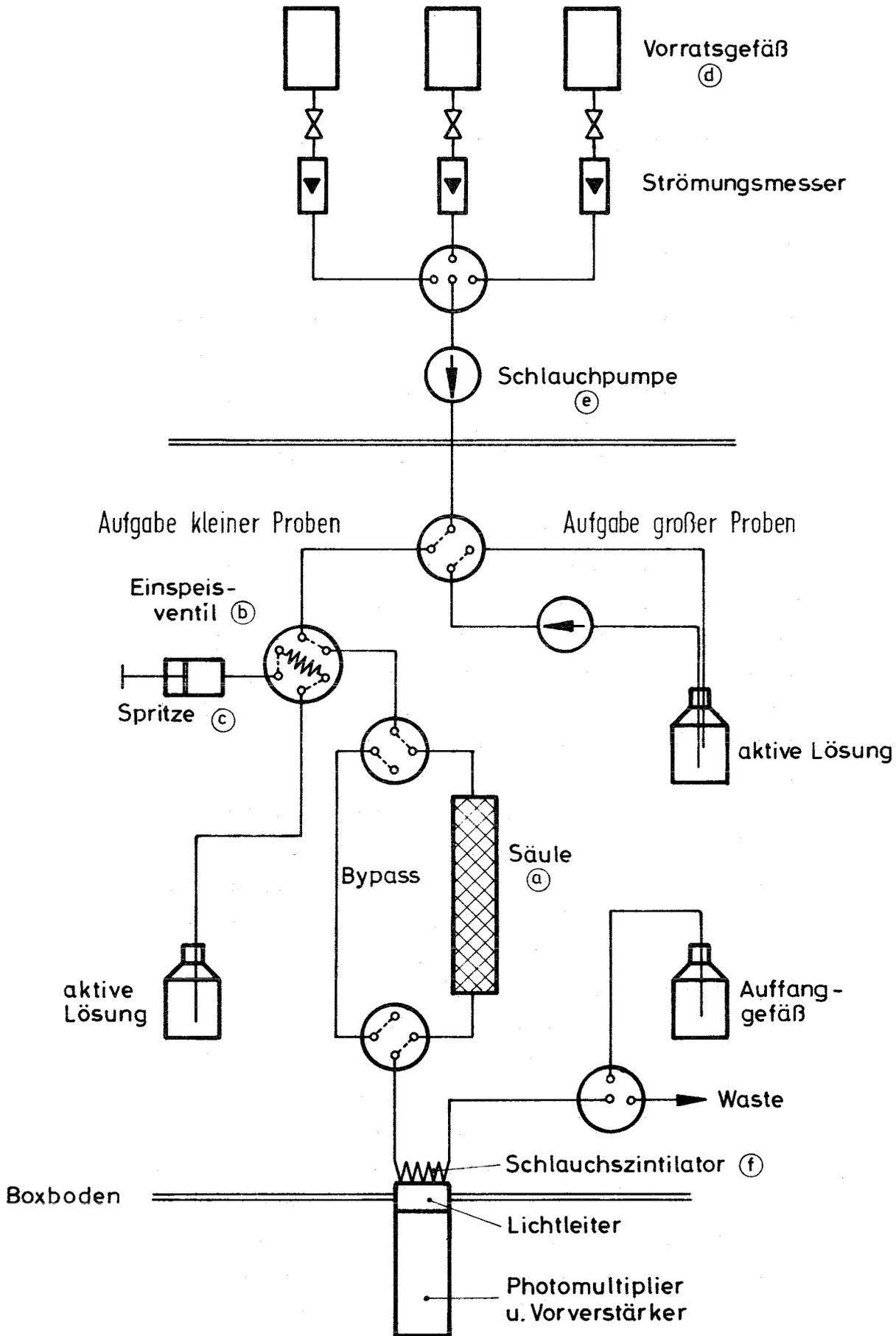
Die Ausbeuten lagen bei den ersten Versuchen zwischen 90 - 95 % und sind für einen Einsatz des Verfahrens in einer Prozeßanlage noch zu gering.

#### 4. Einrichtung für die Untersuchung säulenchromatographischer Trennsysteme

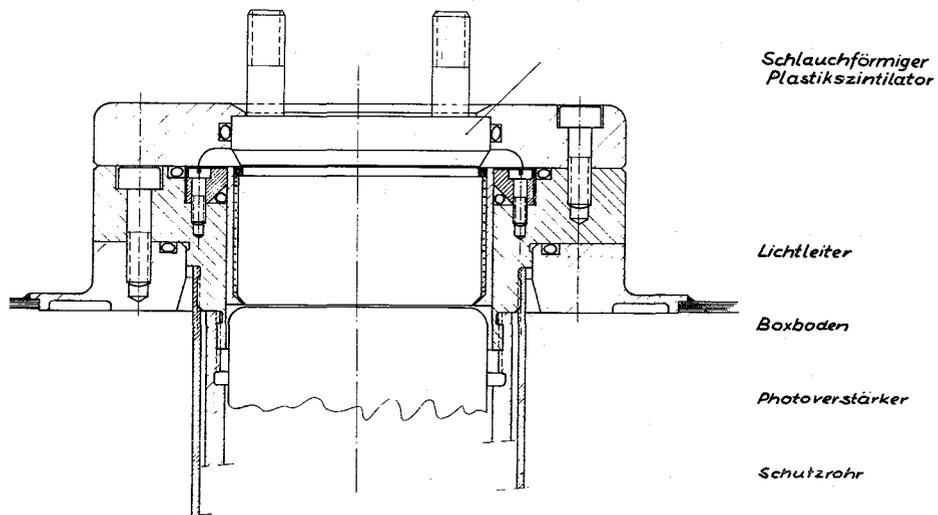
W. Weinländer, W. Bumiller, H. Haug

Für systematische Untersuchungen an Trennsystemen wurde ein an Glovebox-Bedingungen angepaßtes Säulen- und Meßsystem entwickelt, das bei einfacher Handhabung eine optimale Reproduzierbarkeit der Ergebnisse gewährleistet.

Das System, dessen Prinzip in Abb. 3320.5 dargestellt ist, besteht aus einer Säule (a) mit beiderseits feststellbarem Stempel und einer Reihe von Mehrwegventilen. Die Aufgabe der zu trennenden Substanzen geschieht über ein als 6-Wege-Ventil ausgebildetes Einspeisventil mit Speichervolumen (b), in das das Substanzgemisch mittels einer Spritze (c) eingesogen wird. Mit einer geeigneten Verdrängerlösung aus einem der Vorratsgefäße (d) wird nach Umschalten des Ventils (b) das Gemisch mittels der Pumpe (e) auf die Säule gepumpt. Zur Beobachtung des Eluats wird dieses durch einen schlauchförmigen Plastikszintillator (f) (Typ NE 801 der Firma Nuclear Enterprise) gepumpt der sowohl für  $\alpha$ - als auch für  $\beta$ -Strahler gute Empfindlichkeit besitzt (13). Im gewissen Rahmen eignet sich dieser Detektor auch zur Unterscheidung verschiedener Substanzen. Damit die aktive Lösung innerhalb der Box vermessen werden kann, wurde in den Boden eine Lichtleiteranordnung (die eine Weiterentwicklung der in (14) beschriebenen Anordnung darstellt) eingebaut (Abb. 3320.6),



**Abb. 3320.5:** Säulen und Meßsystem für chromatographische Untersuchungen



**Abb. 3320.6:** Lichtleiteranschluß für Plastikszintillatormesskopf

auf die boxseitig der Detektor, außen der Photomultiplier-Vorverstärker-Teil aufgebracht werden.

Wenn die Meßanordnung periodisch mit geeigneten Standardlösungen kalibriert wird, ist damit eine sehr gute Reproduzierbarkeit gewährleistet. Die Bestimmung der Standardabweichung der Peakfläche eines Chromatogramms (Produkt aus Höhe und Halbwertsbreite) zeigte für zwanzig Messungen eine Fehlerbreite von  $\pm 0,4$  %.

Die aus den Elutionsbanden zu ermittelnden Verteilungskoeffizienten und die Zahl der theoretischen Böden lassen sich ebenfalls mit einem Fehler  $\leq 1$  % bestimmen (Tab. 3320.3)

### 3330 AUFARBEITEN VON BESTRAHLEM PLUTONIUM

Sameh A. Ali, E. Walter

Die Ausarbeitung der Actiniden-Lanthaniden-Trennung durch Lanthanidenfiltration im System DowexX50 als stationäre Phase sowie Diäthylentriaminpentaessigsäure (DTPA) und Milchsäure als mobile Phase ist im Labormaßstab abgeschlossen (15). Als optimale mobile Phase erwies sich eine wäßrige Lösung mit pH = 2,3, 0,025 M DTPA, 1 M Milchsäure und 0,1 M  $\text{NO}_2^-$ .

Tab. 3320.3: Beobachtete Verteilungskoeffizienten Kd und Bodenzahlen N für Eu und Am bei der Trennung auf AG50WX4 und  $\alpha$ -HIB, pH = 3,40

	M e ß w e r t e	Mittelwert mit stat. Fehler	rel. Fehler
Am	Kd 63,5; 64,0; 63,0; 64,2; 63,8; 64,4; 63,2; 64,1; 63,8; 64,0	$63,80^{+0,13}$	2 o/oo
	N 167; 158; 165; 161; 167; 163; 165; 168; 161	$164 \pm 1$	6 o/oo
Eu	Kd 15,0; 15,2; 14,7; 14,7; 15,1; 14,7; 15,0; 14,5; 15,2; 14,5	$14,86^{+0,09}$	6 o/oo
	N 66; 70; 69; 75; 68; 67; 64; 67; 65; 69	$68 \pm 1$	14,7 o/oo

Die Versuche wurden mit  $^{241}\text{Am}$  und zur Simulation der Lanthaniden mit  $^{144}\text{Ce}$  markiertem Ce durchgeführt.

Ein pH-Wert unter 2,3 erwies sich als unzweckmäßig, da die DTPA innerhalb weniger Stunden ausfiel. Ein pH-Wert über 2,3 erhöht den Trennfaktor (Abb. 3330.1) und verhindert das Ausfallen der DTPA, jedoch auf Kosten des Rückhaltvermögens der Säule für Lanthaniden. In dieser Hinsicht ist ein pH-Wert von 2,3 ein Kompromiß. Eine DTPA-Molarität unter 0,025 würde eine Verminderung der trennbaren Mengen bei gleichem Volumen bedeuten. Eine DTPA-Molarität über 0,025 würde das Arbeiten bei höheren Actiniden-Lanthaniden-Konzentrationen erlauben. Dabei wird aber die Gefahr des Auskristallisierens der DTPA erhöht und das Rückhaltevermögen der Säule für Lanthaniden vermindert. Letzteres ist aus Abb. 3330.2 ersichtlich. Hier sind die prozentualen Anteile des Am und des Ce in den einzelnen Filtrationsfraktionen aufgetragen. Die Aufgabelösung (50 ml) 0,05 M DTPA (Abb. 3330.2a) enthielt jeweils 150 mg Am und Ce. Die gleichen Mengen an Am und Ce befanden sich ebenso in der Aufgabelösung nach Abb. 3330.2b, jedoch bei einer DTPA-Molarität von 0,025. Das aktive Innenvolumen beider Säulen betrug jeweils 11 ml. Die stationären Phasen wurden mit Komplexbildnerlösung entsprechender Zusammensetzung vorbehandelt. Zum Nachwaschen wurden 50 ml der gleichen Lösung verwendet. Bis zum Gesamtvolumen von 60 ml sind bei beiden Filtrationen über 99 % des Am,

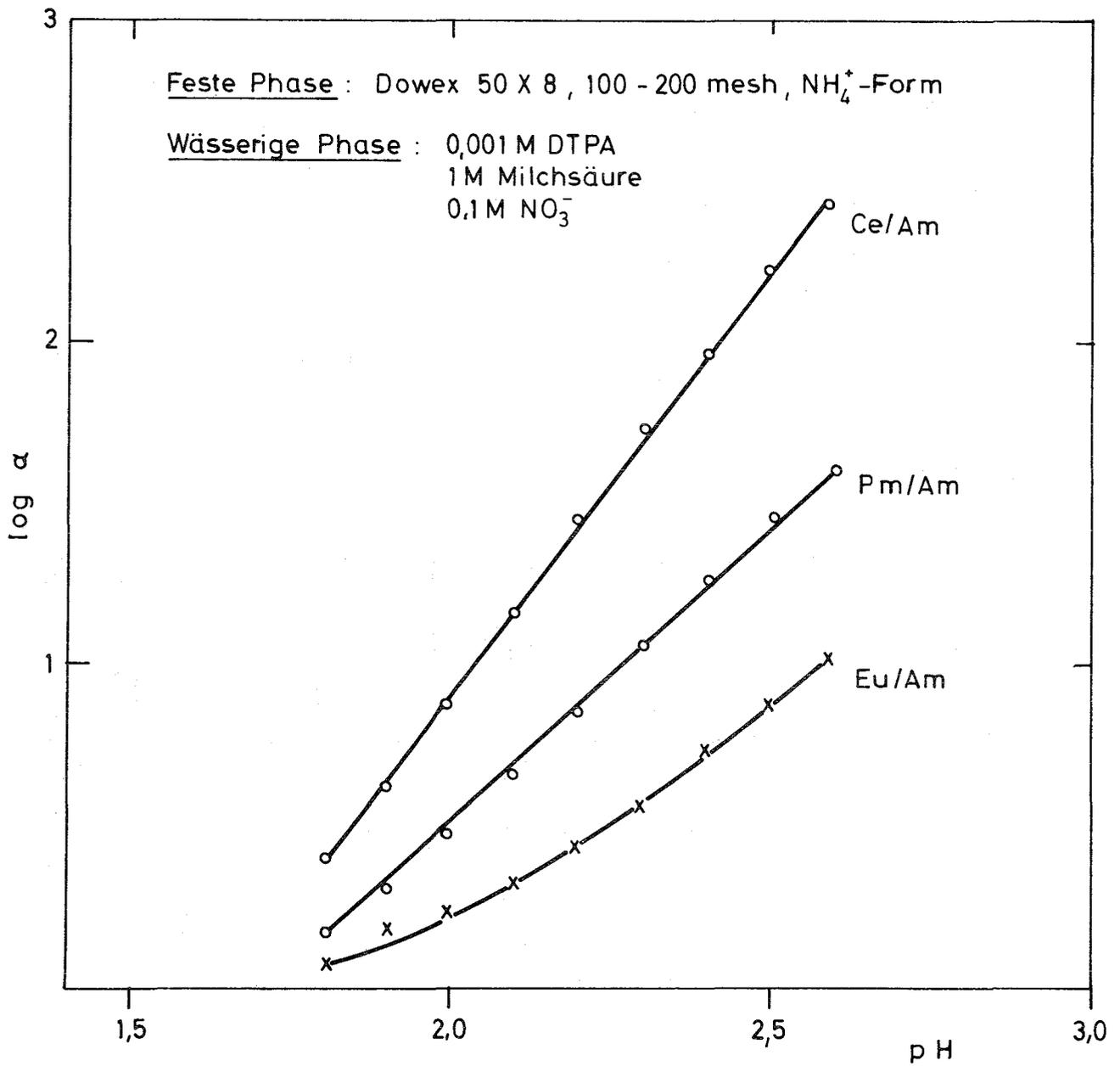


Abb. 3330.1:

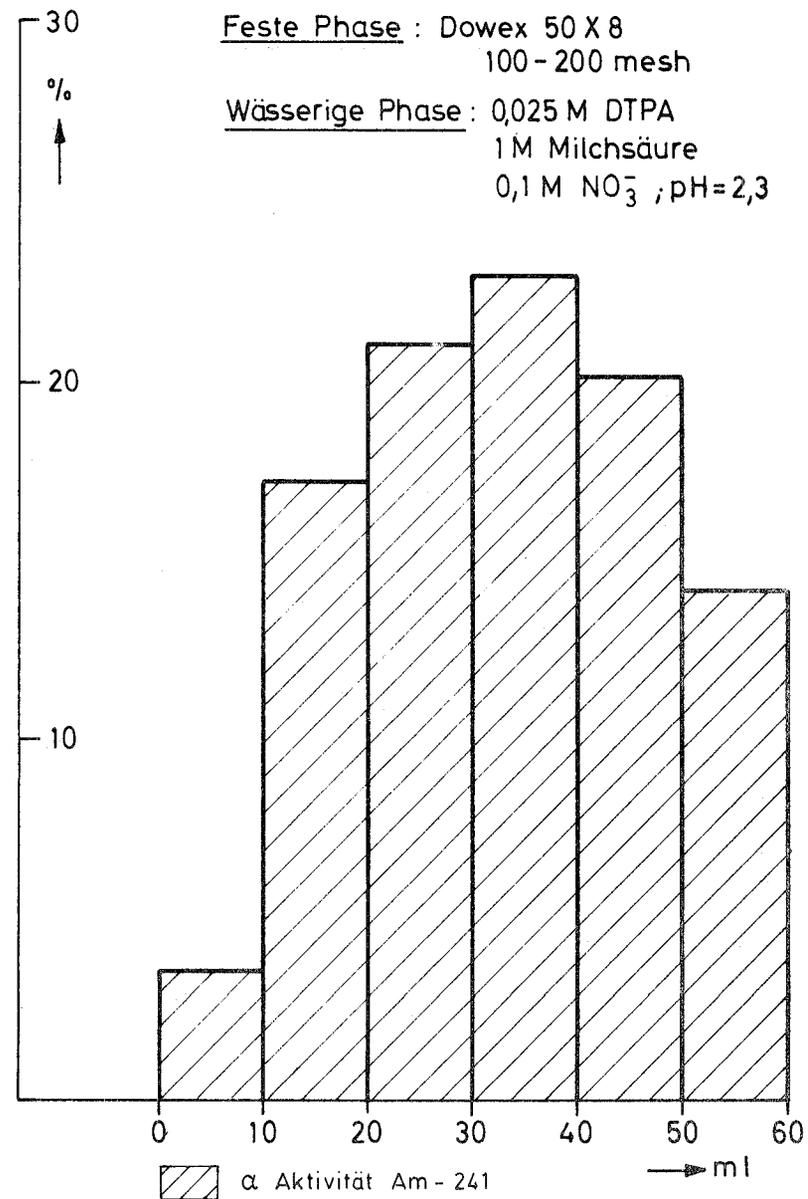
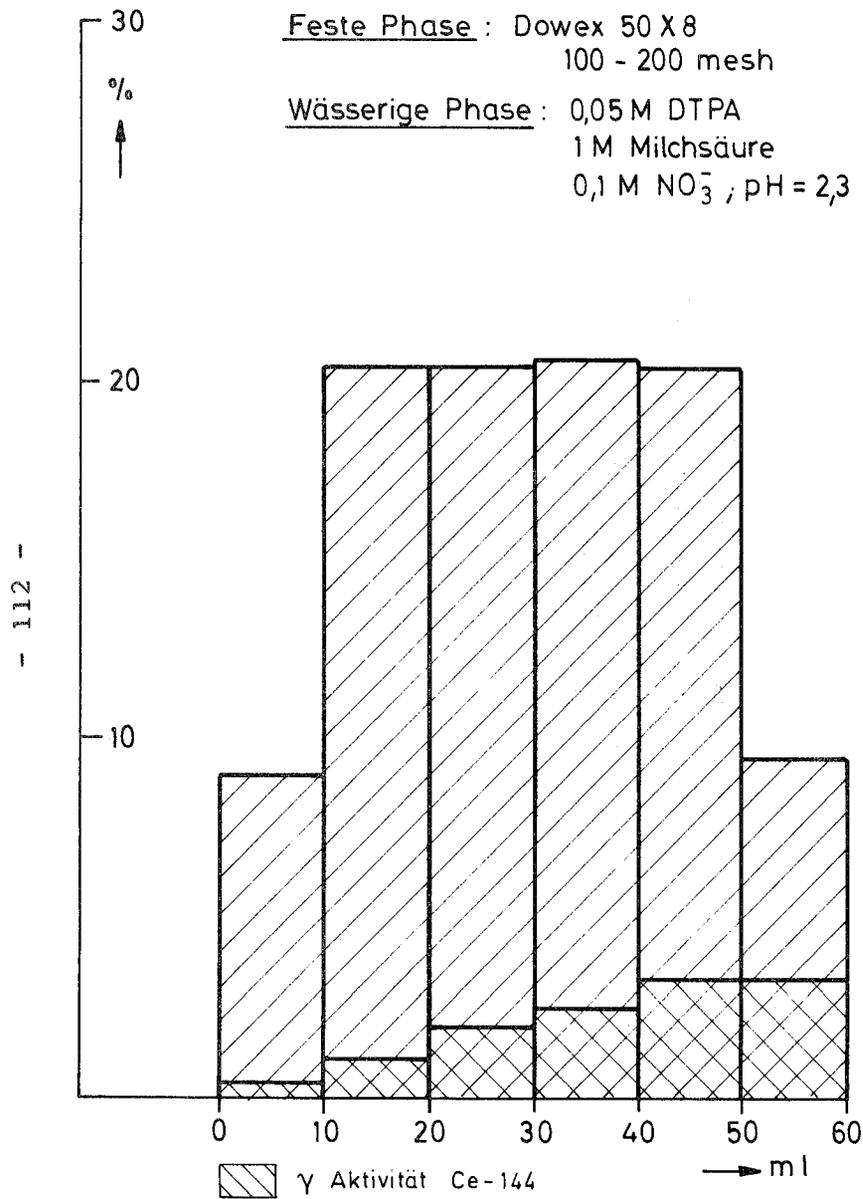


Abb. 3330.2: Aktivitätsverteilung der Am/Ce-Filtrationen bei zwei versch. DTPA-Konzentrationen

bei der Filtration nach a ca. 15 % Ce, bei der nach b dagegen nur 0,1 % Ce im Filtrat. Ebenso erfolgreich verlief die Lanthanidenfiltration im Grammaßstab. Es war möglich, bei einem einzigen Durchlauf 1 g Am von 1g Ce mit einem Trennfaktor  $>10^3$  abzutrennen.

Für die Dimensionierung von Trennsäulen ist die Kenntnis des Rückhaltevermögens der Lanthaniden unter Filtrationsbedingungen von Bedeutung. In der folgenden Tab. 3330.1 sind die Ergebnisse von Experimenten wiedergegeben, mit denen das Rückhaltevermögen für Lanthaniden allein untersucht wurde.

Tab. 3330.1: Rückhaltevermögen einer Ionenaustauschersäule (Innenvolumen 11 ml) mit Dowex 50X8 für Lanthaniden unter Filtrationsbedingungen (0,025 M DTPA, 1 M Milchsäure; ca. 0,1 M  $\text{NO}_3^-$ , pH = 2,3, Fließgeschwindigkeit  $6 \text{ ml min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ )

Element	Ce	Nd	Pm	Sm	Eu
Gesamtmenge (mg)	150	146	146 (Nd)	150	152
zurückgehaltene Menge (mg)	149,8	144,2	73,0	76,5	52,9

Das Volumen der Aufgabelösung war 50 ml, nachgewaschen wurde mit 50 ml der gleichen Lösung. Die Aufgabelösungen waren stets 0,02 M an Lanthaniden, die in Form des Ni-

trats in dem Komplexbildnergemisch gelöst waren. Die Konzentrationsveränderungen wurden teils durch Messung der Strahlung, teils durch Spektralphotometrie verfolgt, wobei für Pm Nd als Träger verwendet wurde.

### 3340 HERSTELLEN VON TRANSCURIUMELEMENTEN

Ziel dieser Arbeit sberelches ist die Entwicklung eines Prozesses zur Gewinnung von Transcuriumelementen aus bestrahltem Curium, Americium oder Plutonium, der erforderlichen Apparaturen und die Demonstration des Prozesses.

Die Prozeßschritte Aufschluß, Pu-Abtrennung und Spalterdenabtrennung sollen möglichst die gleichen wie bei PACT 3330 sein. Um das Prozeßblockschema konzipieren zu können, muß das Verhalten von Californium und Berkelium bei den dort vorgesehenen Trennverfahren geprüft werden. Die Entwicklung befindet sich noch im Stadium der Vorversuche. Experimente mit bestrahltem Material sind für Ende 1972 vorgesehen.

1. Verhalten von Bk und Cf beim Aufschluß und beim Pu-Abtrennungsprozeß

S.H. Eberle, H. Stöber

Aus den chemischen Eigenschaften des Cf folgt, daß in diesen Prozeßschritten keine Trennung von Am und Cm eintritt. Versuche mit Bk waren

noch nicht möglich. Für das ihm chemisch ähnliche Ce wurde bei der Einstufenextraktion im System 3 M HNO<sub>3</sub>/30 v/o Aliquat in Xylol ein Verlust von 0,6 % in die organische Phase gemessen. Aufgrund dessen darf zunächst davon ausgegangen werden, daß bei der Pu-Extraktionsstufe keine unerträglichen Bk-Verluste eintreten.

2. Verhalten von Cf beim Spalterden-Abtrennprozeß

S.H. Eberle, Sameh A. Ali, H. Stöber

Der Prozeß der "Lanthanidenfiltration" verwendet DTPA als Trennreagenz (vgl. 3330). Angaben in der Literatur über die Komplexstabilitätskonstanten ließen befürchten, daß die Abtrennung des Cf von den Seltenen Erden am Lanthanidenfilter unvollständig sein könnte. Eine Untersuchung der Komplexbildung und der Trennfaktoren ergab jedoch, daß Cf noch besser als Cm von den Spalterden abgetrennt wird (Tab. 3340.1).

Tab. 3340.1: Trennfaktoren für den Kationenaustauscher Dowex 50X8

wäßrige Phase	Trennfaktor		
	Cm/Cf	Am/Cf	Eu/Cf
0,1 M NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> /0,001 DTPA <sup>16)</sup>	6,8	10,5	-
0,1 M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> /0,1 M Milchsäure, 0,001 M DTPA (17), pH = 2,3	20	30	110

Literaturverzeichnis

- (1) Projekt Actiniden, 1. Halbjahresbericht 1971  
KFK-1456
- (2) W. Ochsenfeld, H. Schmieder, S. Theis, KFK-  
911 (1970)
- (3) J.P. Faris, R.F. Buchanan, Analytical Chem.  
36 (1964) 1158
- (4) D.P. James, J. Inorg. Nucl. Chem. 25 (1963)  
711
- (5) R.N. Tetzlaff, DP-729 (1962)
- (6) E.J. Wheelwright, F.P. Roberts, L.A. Bray,  
G.L. Ritter, A.L. Bolt, BNWL-SA-1492 (1968)
- (7) W.H. Hale, J.T. Lowe, Inorg. Nucl. Chem.  
Letters 5 (1969) 363
- (8) G. Höhleln, H.J. Born, W. Weinländer, Radio-  
chem. Acta 10 (1969) 85
- (9) V. Dornow, Dissertation TU-München (1971)
- (10) E. Glueckauf, AERE C/R 1356 (1954)
- (11) B. Schütz, Dissertation TU-München (in Vor-  
bereitung)
- (12) W.H. Hale jun., J. Inorg. Nucl. Chem. 32  
(1970) 5457
- (13) S. Specht, G. Höhleln, W. Weinländer, Z.  
anal. Chem. 224 (1969) 161
- (14) G. Höhleln, S. Specht, V. Völler, W. Wein-  
länder, Kerntechnik 12 (1970) 81
- (15) Sameh A. Ali, AED-Conf. 1971-298-O,28

- (16) E. Brandau, Inorg. Nucl. Chem. Letters,  
im Druck
- (17) Sameh A. Ali, E. Walter, E. Brandau, In-  
org. Nucl. Chem. Letters, in Vorbereitung

## 3400 VERFAHRENS- UND ZELLENTÉCHNIK

### 3410 PROZESSEINRICHTUNGEN FÜR DIE GEWINNUNG VON <sup>238</sup>PU UND <sup>242,244</sup>CM

### 3411 LABORANLAGE IM CAISSON I DES TPL

Die Beschaffung der Bleizellen für die Aufarbeitung bestrahlter Am-Targets ist soweit vorangeschritten, daß Mitte 1972 die Aufstellung der Zellen abgeschlossen sein wird. Bei der Prozeßeinrichtung der Anlage sind die Apparateschemata für Auflösung, Denitrierung und zwei Hochdruckionenaustausch-Zyklen erarbeitet worden. Wichtige apparative Komponenten wurden entwickelt und liegen als Prototypen vor.

#### 1. Beschaffung und Aufbau der Zellen

C.H. Leichsenring, A. Suppan

Alle Teile für die Zellenanlage (1), wie Stahlgerüst mit Zellenfundament und beweglichen Stahlwänden, Bleiabschirmung, Strahlenschutzfenster, Manipulator und Boxen sind bei den Herstellerfirmen in Arbeit. Die Abschirmung der Zellen wurde überprüft und zusätzliche Neutronenabschirmung aus Polyäthylen und eine Verbreiterung des Zellenfundaments vorgesehen. Der Beginn der Bauarbeiten wie Verstärkung der Bodenplatte im TPL 1, Einbau einer Laufkatze, Umbau der Lüftung, ist für Ende Januar 1972 vorgesehen.

## 2. Prozeßeinrichtung zur Am-Targetaufarbeitung

### 2.1 Apparateschemata

C.H. Leichsenring, G. Gumb, K. Klotz, W. Weinländer

Nach Vorlage des chemischen Fließbildes wurden zunächst die Prozeßdaten vervollständigt und in Form von Fließdiagrammen dargestellt. Parallel mit Aufstellungsuntersuchungen und unter Berücksichtigung apparativer und chemischer Versuchsergebnisse entstanden die Apparateschemata für die Prozeßschritte Auflösen und Denitrieren, sowie für Anionen- und Kationenaustauschtrennungen.

#### 2.1.1 Auflösung und Denitrierung (Abb. 3411.1)

Im Auflöser 2 A wird zunächst das Aluminium als Hüll- und Matrixmaterial in Natronlauge gelöst und als Aluminat über das Filter 2F1 in den Tank 2B3 gefördert und damit von den Actiniden-Spaltprodukt-Oxiden abgetrennt. Durch Rückspülen des Filterkuchens gelangen diese erneut in den Auflöser, in dem sie mit  $\text{HNO}_3$  gelöst werden. Danach wird die Lösung über den Filter 2F2 zur Abscheidung ungelöster Bestandteile, in den Behälter 2B6 gesaugt.

Dieser dient als Aufkonzentrierungs- und Einstellbehälter für den Anionenaustauschtrennschnitt (Box 3). Das Produkt aus diesem Prozeßschritt kommt in den Vorlagebehälter 2B7 zurück um für den Kationenaus-



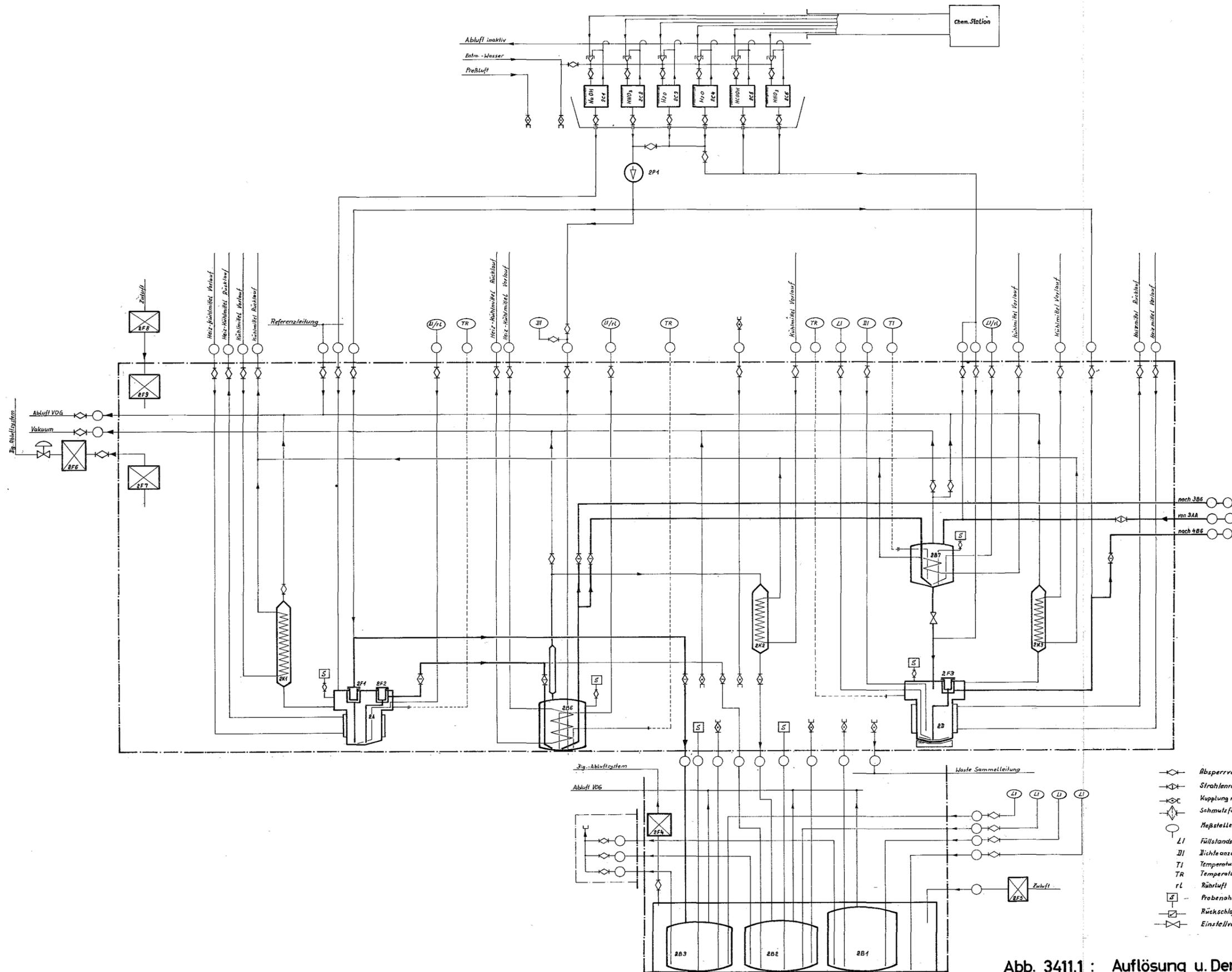


Abb. 3411.1 : Auflösung u. Denitrierung



tausch denitriert zu werden. Von 2B7 aus wird es in vorsichtiger Dosierung in den mit Ameisensäure gefüllten Denitrator 2D1 gegeben. Die Reaktion läuft stark exotherm und unter Bildung größerer Mengen Stickoxyde ab. Schließlich gelangt die Lösung, zur Abscheidung von Ausfällungen über das Filter 2F3 geleitet, in den Einstelltank 4B6 des Kationenaustauschprozesses.

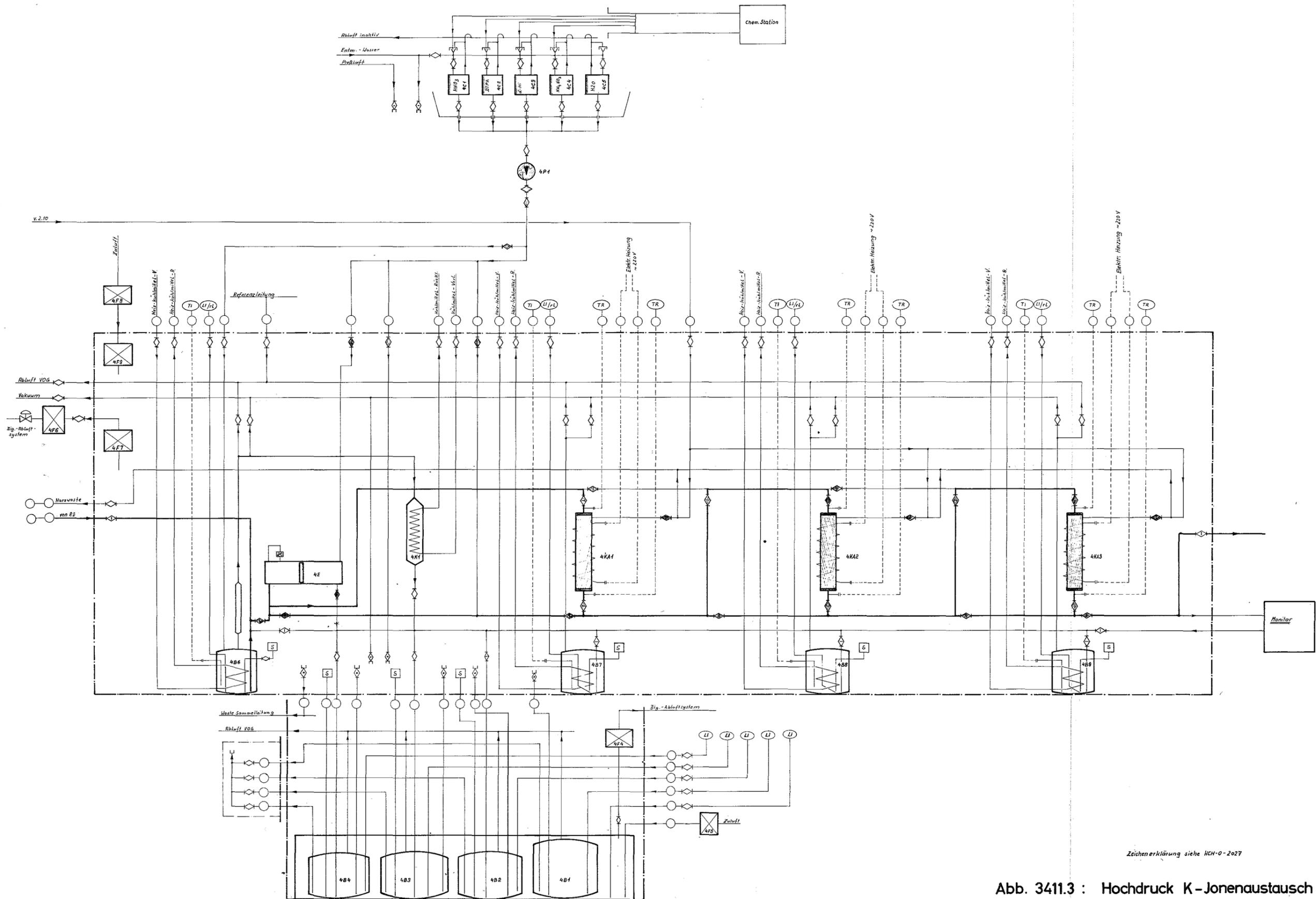
#### 2.1.2 Hochdruck-Ionenaustausch (Abb. 3411.2/3)

Um die Hochdruckpumpen 3P1 und 4P1 außerhalb der Boxen aufstellen zu können, ist eine Feed-Einspeisung (3E und 4E) konstruiert worden, die aus einem Zylinder mit 1 - 2 l Inhalt, einem frei beweglichen Kolben, mehreren Anschlüssen und einer internen Überströmleitung besteht. Der Kolben trennt die aktive Feedlösung auf der linken Seite von der inaktiven Förder- und Elutionslösung auf der rechten Seite des Zylinders. Die Einspeisung vollzieht sich in zwei Schritten: zuerst wird durch leichten Druck auf den jeweiligen Vorlagebehälter der Zylinder mit Feedlösung gefüllt, wobei der Kolben nach rechts wandert. Im zweiten Schritt wird mit der Hochdruckpumpe Elutionslösung in die rechte Zylinderhälfte eingespeist, der Kolben läuft nun nach links und drückt die Feedlösung auf den Ionenaustauscher. In seiner Endstellung gibt der Kolben die Überströmleitung frei. Dadurch gelangt die Elu-









Zeichenerklärung siehe HCH-0-2027

Abb. 3411.3 : Hochdruck K-Jonenaustausch



tionslösung auf den Weg des Feeds, dessen Reste auf den Ionenaustauscher verdrängt werden, bevor dort die Elution einsetzt. Die Anionenaustauschsäule 3AA hält Pu zurück, während die meisten Spaltprodukte, Am und Cm durchlaufen. Das desorbierte Pu-Vorprodukt wird in Behälter 3B7 gesammelt.

Für die Actiniden/Lanthaniden und Am/Cm-Trennungen an Kationenaustauscher sind insgesamt drei Säulen vorgesehen

- Actiniden/Lanthaniden-Trennung: Die zu trennenden Substanzen werden zunächst, um die Verweilzeit und damit die Zerstörung des Harzes in der Trennsäule 4KA2 so gering wie möglich zu halten, auf das Adsorptionsbett 4KA1 aufgebracht. Die Trennung der Actiniden von den Lanthaniden mit DTPA-Milchsäure-Lösung erfolgt dann auf der nachgeschalteten Trennsäule 4KA2
- Am/Cm-Trennung: Genau wie im Falle der Actiniden/Lanthaniden-Trennung wird zunächst das Adsorptionsbett 4KA1 beladen. Die Trennung des Am vom Cm erfolgt mit  $\alpha$ -HIB auf der nachgeschalteten Säule 4KA3, deren Volumen dazu ca. fünfmal größer als das der Säule 4KA2 sein muß (1).

## 2.2 Apparateaufstellung (Abb. 3411.4)

C.H. Leichsenring, G. Kunz, K. Klotz

Versuche an dem mit Manipulatoren ausgerüsteten 1:1 Modell der Arbeitsbox ergaben, daß der Manipulierterraum sehr beengt ist. Die Größe der Arbeitsbox (1400 mm breit, 1200 mm tief, 1600 mm hoch) ist zum einen durch die räumlichen Verhältnisse im Caisson, zum anderen durch die Reichweite der Manipulatoren bestimmt.

Um ausreichend Platz für die Bedienung der Ventile, der Probenahmeverrichtungen und der Apparate zu erhalten, wurden für alle Auffangbehälter eine separate Behälterbox im Bereich des Zellenfundamentes konzipiert. Beide Boxen insbesondere die Arbeitsbox lassen sich ohne großen Aufwand ausbauen.

Die Zuleitungen der Arbeitsbox sind flexibel und mit Schnellkupplungen ausgerüstet. Die aktiven Leitungen zwischen den Boxen sind als Doppelschlauchausführungen ausgebildet. Hierbei dient der äußere Schlauch der  $\alpha$ -Dichtheit, der innere der Medienführung. Letzterer kann von der Arbeitsbox aus mit dem Manipulator ausgewechselt werden.

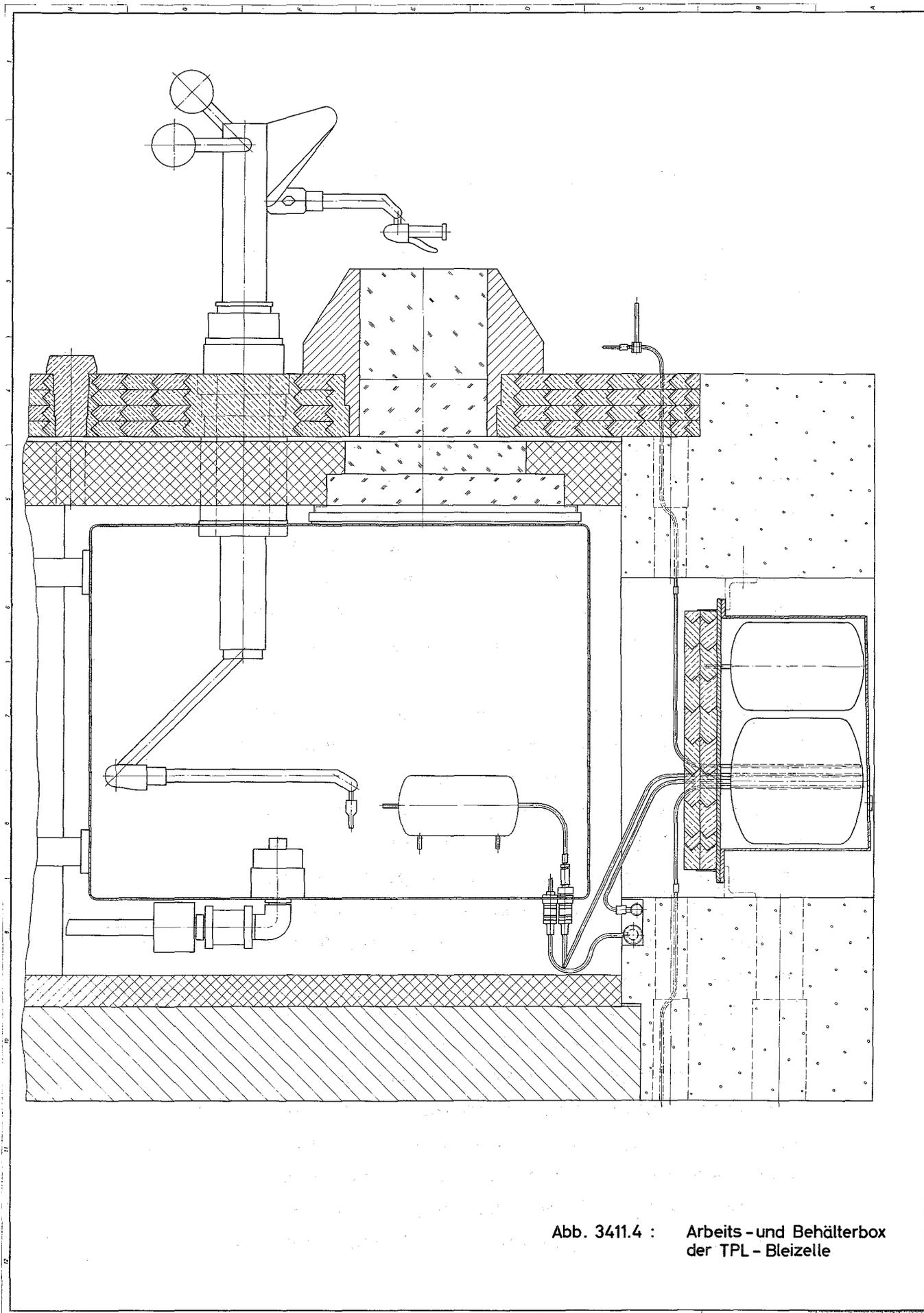


Abb. 3411.4 : Arbeits- und Behälterbox der TPL - Bleizelle

### 3. Verfahrenstechnische Untersuchungen

#### 3.1 Versuche am Hochdruckionenaustauscher

H. Goldacker, W. Bumiller, G. Gumb, K. Klotz,  
L. Roeder

Um so rasch wie möglich praktische Erfahrungen über das Fließverhalten von Lösungen in Austauscherpäckungen sammeln zu können, wurde ein Ionenaustauschersystem mit einer Harzwechseleinrichtung gebaut und eine brauchbare Methode für das Harzeinschlämmen gefunden. Da beim direkten Fördern des Harzes mittels Kolbenpumpe dieses mechanisch beschädigt würde, wird es mit Hilfe des Verdrängungsprinzips in die Säule eingebracht.

Die Glasapparatur im Versuchsaufbau besteht aus einem Vorlagegefäß, einer Zwischenvorlage und einer Austauschersäule. Bevor das Harz in die Vorlage gefüllt wird, muß das System vollständig mit Wasser gefüllt und entlüftet sein. Um die zum Fördern notwendigen Flüssigkeitsvolumina möglichst klein zu halten, läßt man das Harz in der Vorlage sedimentieren. Pumpt man von der Vorlage direkt in die Säule, bleibt die durch Sedimentation entstandene Schichtung erhalten, was zu inhomogener Harzbettichtung in der Säule führt, wie an Zonen unterschiedlicher Färbung leicht festzustellen ist. Wird dagegen eine zweite, von unten angeströmte Vorlage dazwischengeschaltet, so entsteht in ihr eine homogene Vermischung

der Harzkörner da Förderrichtung und Sedimentationsrichtung des Harzes entgegengesetzt sind. Das Harzbett kann nun in die Austauschersäule gedrückt werden, wobei sich dort eine sehr gleichmäßige Harzpackung aufbaut. Wichtig ist außerdem, daß die Fließgeschwindigkeit größer als die Sedimentationsgeschwindigkeit des verwendeten Harzes ist.

Unter Zugrundelegung der gewonnenen Erfahrung wurde ein Hochdruck-Austauschersystem aufgebaut. Mit diesem soll die Erprobung verschiedener Komponenten (Hoch- und Niederdruckventile, Rückschlagklappen, Durchflußmesser usw.) innerhalb eines geschlossenen Systems vorgenommen werden. Desweiteren können damit Actiniden/Lanthaniden-Trennungen im Milligramm-Maßstab durchgeführt werden.

Nach dem in Abschnitt 4 von PACT 3320 beschriebenen Prinzip der Einspeisung von aktiven Lösungen in Trennsysteme wurden entsprechende Untersuchungen an Modellen vorgenommen. Dabei ergab sich, daß bei großen Flüssigkeitsvolumina, wie sie beim eigentlichen Prozeß anfallen, dieses Prinzip nicht optimal anwendbar ist. Diese Erfahrung führte zur Entwicklung des in Punkt 2.1.2 beschriebenen Einspeisystems.

### 3.2 Versuche zur Abgaswäsche

G. Gumb, K. Klotz

Ausgehend von den Erfahrungen mit der Naßwäsche an der Anlage MILLI sind zwei Füllkörper-

säulen gebaut worden, bei denen besonderer Wert auf eine gute Gegenstromführung zwischen Abgas und Waschflüssigkeit durch entsprechende Ausbildung der Zwischenböden gelegt wurde (2). Die Versuche mit den Waschsäulen haben begonnen. Der Aufbau kann später in der Anlage für Tracermengen verwendet werden.

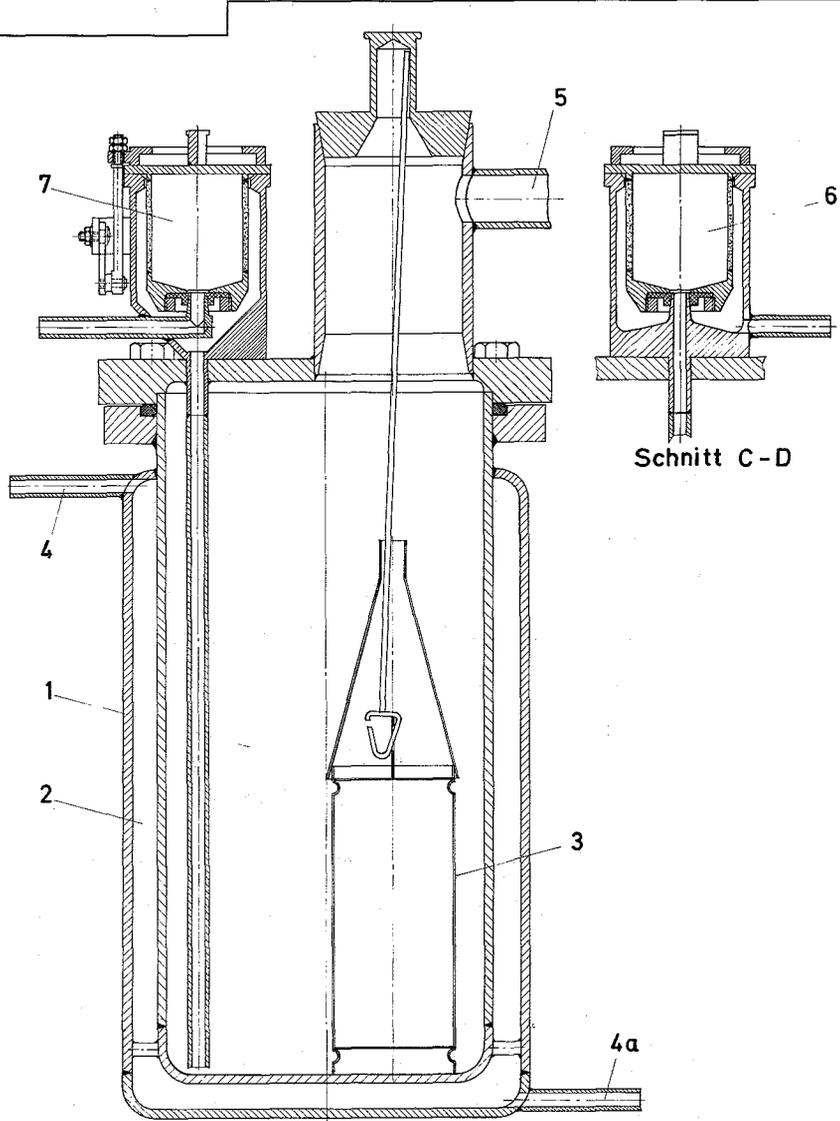
#### 4. Komponentenentwicklung

##### 4.1 Auflöser (Abb. 3411.5)

C.H. Leichsenring, M.A. Mellin

Wie in 2.1.1 beschrieben, werden in der Auflöseapparatur mehrere Prozeßschritte hintereinander durchgeführt. Die Vorteile dieser Kombination sind Platzersparnis und geringe Verluste bei weniger Spülflüssigkeit. Bei einem Gesamtvolumen von ca. 4 l und einer maximalen Füllung von 2 l Lösung ist genügend Rückbildungsraum für den Schaum gegeben, falls die Schaumbildung bei den Lösungsvorgängen nicht zu stark ist. Im unteren Teil ist der Auflöser vollkommen von einem Kühl- und Heizmantel umschlossen. Ein Filter dient als Rückspülfilter bei der Aluminatabtrennung und wird von außen beaufschlagt. Ein zweites ist ein innenbeaufschlagtes Rückhaltefilter. Der zylindrische Mantel des Filtereinsatzes ist feinporiges Sintermetall (10 - 25  $\mu\text{m}$  Porenweite). Einsatz und Gehäuse des Filters sind so ausgebildet, daß nach Beendigung der Filtrierung die Lösungen restlos ablaufen können.

Für die Zeichnung sind die Maße in mm anzugeben. Die Zeichnung ist eine schematische Darstellung der Bauteile und ist nicht maßstabgetreu. Die Zeichnung ist eine schematische Darstellung der Bauteile und ist nicht maßstabgetreu.



Schnitt A-B

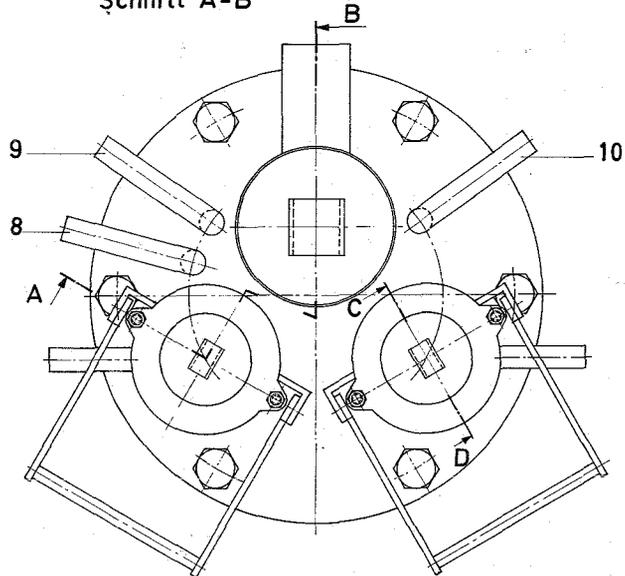


Abb. 3411.5 : Auflöser

#### 4.2 Probenahmesystem (Abb. 3411.6)

C.H. Leichsenring, H. Antoni

Bei der Konzipierung eines Probenahmesystems für die Anlage zur Am-Aufarbeitung wurde von den Gegebenheiten der Anlage MILLI ausgegangen

- Analytische Untersuchungen werden in der MILLI-Analytik durchgeführt, weshalb dieselben Probenfläschchen verwendet werden.
- Bei der Handhabung dieser Proben kommt es nur zu geringen Kontaminationen

Das Probenahmesystem arbeitet wie folgt:  
Ein Probenfläschchen wird in den Halter eingeführt. Beim Hochschieben des Halters stoßen die beiden Hohladeln durch die Gummiplatte im Fläschchendeckel. Durch Anheben des Kolbens im Förderzylinder wird aus dem angeschlossenen Behälter Produktlösung angesaugt. Durch Senken des Kolbens wird dann die bewusst zuviel angesaugte Lösung in den Behälter zurückgefördert, wobei im Probefläschchen  $\leq 0,5$  ml Prozeßlösung verbleiben. Vor endgültigem Entnehmen des Fläschchens wird dieses soweit abgesenkt, daß beide Nadeln sich noch innerhalb der Gummiplatte befinden und durch vollkommenes Absenken des Kolbens die Flüssigkeit führende Hohladel mit Luft gespült. Dieser Schritt verringert in starkem Maße die Außenkontamination des Fläschchens.

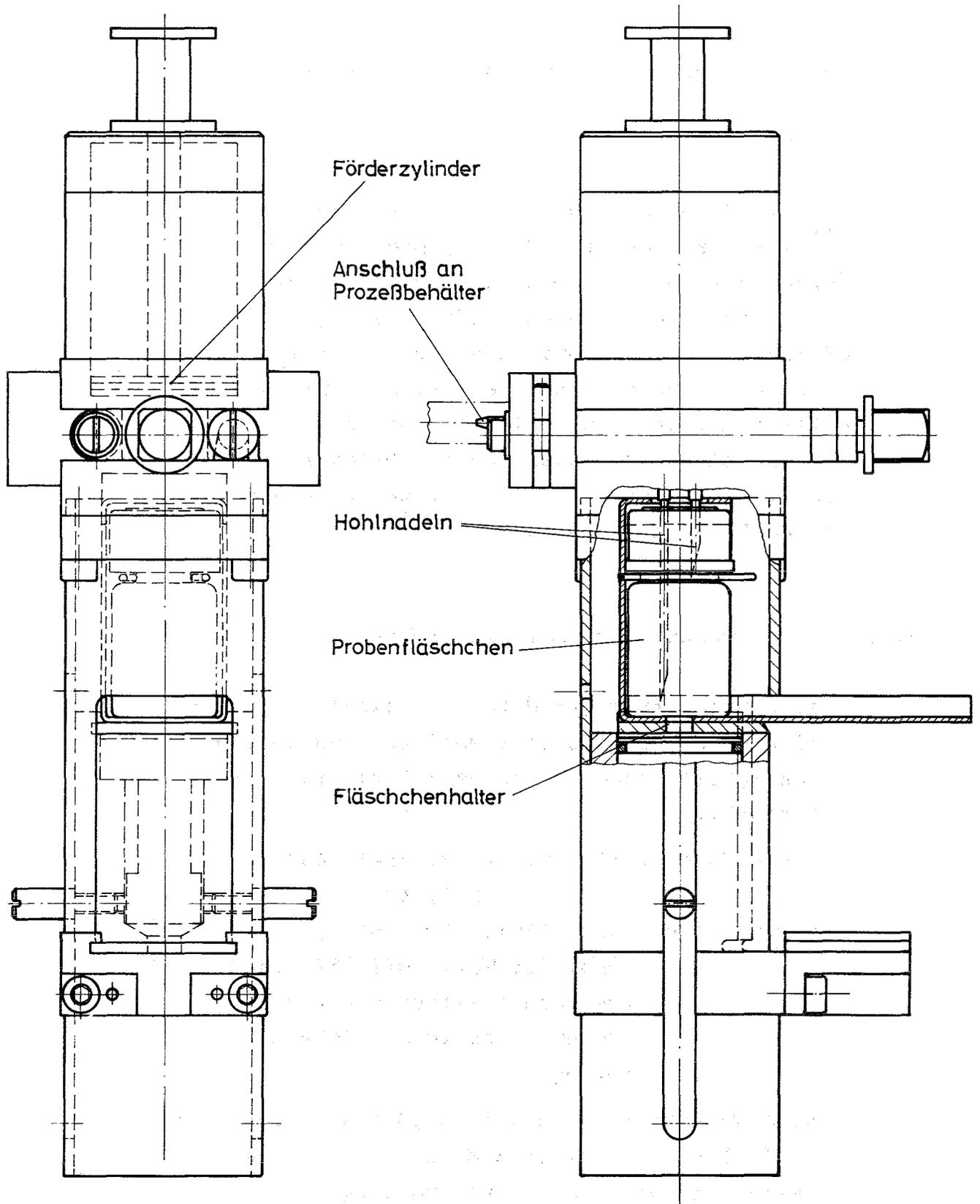


Abb. 3411.6: Probenahmesystem

#### 4.3 Werkstoffauswahl für Hochdruckdosierpumpen

W. Bumiller, K. Klotz

Für die Aufarbeitungsanlage von bestrahltem  $^{241}\text{Am}$  werden Hochdruckdosierpumpen benötigt, deren Materialien (speziell Kolbenmaterialien) eine sehr hohe Beständigkeit gegen Säuren und Laugen sowie eine geringe Abriebsrate haben müssen. Anfragen bei Pumpen- und Materialherstellern sowie Literaturrecherchen ergaben nicht ausreichende Daten für diese speziellen Einsatzfälle. Daher wurden eigene Versuche notwendig.

##### 4.3.1 Untersuchungen an Materialproben

Aufgrund vorheriger Materialauswahl hinsichtlich hoher chemischer Stabilität und Abriebfestigkeit wurden folgende Materialien untersucht:

Edelstähle: Werkst.Nr. 4535, 4541, 4535,  
4571, 4811

Hartmetalle: 5520, 6101, 6102, 6610, 6650,  
wobei der Werkstoff 5520 in  
zwei Modifikationen mit ho-  
hem und niedrigem C-Gehalt  
vorlag.

Alle Werkstoffe wurden in heißer 6 M NaOH ( $80^{\circ}\text{C}$ ) und in heißer 8 M  $\text{HNO}_3$  ( $80^{\circ}\text{C}$ ) getestet und die Gewichtsveränderung über 100 Stunden festgestellt.

In Tab. 3411.1 sind die Ergebnisse der Korrosionstests zusammengefaßt, wobei für alle betrachteten Materialien absolute Verträglichkeit mit NaOH beobachtet wurde.

Tab. 3411.1: Versuchsergebnisse der Korrosionstests

	Material- bezeichn.	Gewichtsveränderung nach 100 h in Säure ( % )	Art der Veränderung
Edelstähle	4535	- 1,4	oxidiert, Oxidschicht wird abgetragen
	4541	0	
	4543	- 1,6	oxidiert mit Oberflächenabtrag
	4571	0	
	2.4811	- 0,06	langsame direkte Abtragung
Hartmetalle	5520	0	Oberfläche oxidiert, keine Abtragung
	5520 x)	- 0,45	Oberfläche oxidiert, Absplitterungen
	6101	+ 0,05	Oberfläche oxidiert, keine Abtragung
	6102	- 0,05	Oberfläche oxidiert, geringe Abtragung
	6610	- 0,75	Oberfläche oxidiert, Abtragung
	6650	-17,5	Oxidation mit Gefügezerstörung

x) Werkstoff 5520 mit niedrigem C-Gehalt

Damit erscheinen die Edelstähle Werkstoffe Nr. 4541, 4571 und 2.4811, sowie die Hartmetalle 5520 (hoher C-Gehalt), 6101 und 6102

geeignet. Nicht geklärt ist bei den Hartmetallen die Haftung der sich bildenden Oxidschichten und somit ihre Verwendbarkeit als Kolbenmaterial.

#### 4.3.2 Untersuchung am Kolben

Neben den Materialproben standen drei Kolbentypen zu Testzwecken zur Verfügung (Tab. 3411.2)

Tab. 3411.2: Ergebnisse der Korrosionsuntersuchungen an Pumpenkolben

Kolbenbeschreibung	Verhalten in Säure (100 h)
Edelstahlkolben (Werkstoff Nr. 4535)	Oberflächenoxidation, Abrieb der Oxidschicht, Gewichtsabnahme 3,5 %
hartverchromter Kolben (WC-Überzug)	Rißbildung im Überzug mit Oxidation des Grundkörpers, Abblättern des Überzugs (Abb. 3411.7)
Kolben mit Oxidkeramiküberzug	Geringe Gewichtsabnahme (0,3 %)

Von den untersuchten Kolben war nur das Verhalten des "Keramikkolbens" zufriedenstellend. Vor der Verwendung in der Prozeßanlage ist jedoch noch in einem Dauerversuch das Abriebverhalten zu ermitteln. Vorläufig werden daher Kolben aus Edelstahl 4541 bzw. 4571 verwendet (s. Abschnitt 4.3.1).

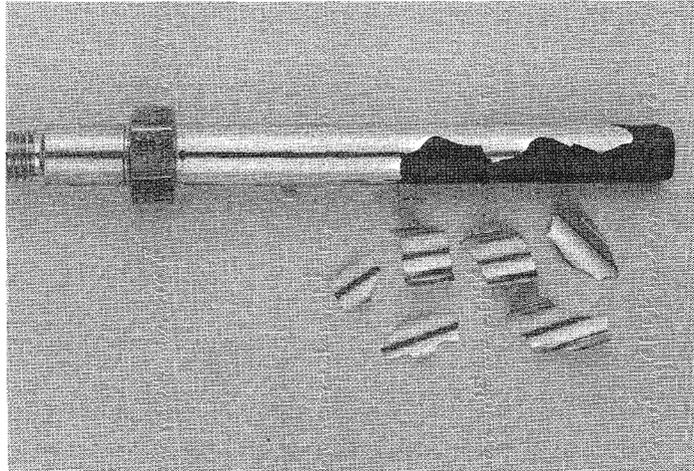


Abb. 3411.7: Korrosionstest an hartverchromten Edelstahlkolben (nach 100 h in  $\text{HNO}_3$ )

### 3420 PROZESSEINRICHTUNG FÜR DIE GEWINNUNG VON TRANSCURIUMELEMENTEN

Sameh A. Ali, W. Jung

Es wurde eine fernbedienbare Vorrichtung entwickelt, mit der der Oxidrückstand, der beim alkalischen Aufschluß einer Actiniden/Al-Matrix entsteht, abfiltriert werden kann (3). Kernstück dieser Vorrichtung ist ein Edelstahlbehälter, in dem sich unten eine Filterplatte (Fritte) aus gesintertem Edelstahl befindet. Dieser Behälter wird an die Prozeßgefäße (Aufschluß-, Löse-, Filtriergefäß) durch Einschieben in eine schlitzartige keilförmige Führung angeschlossen (Abb. 3420.1 und 3420.2). Als Dichtung dient ein

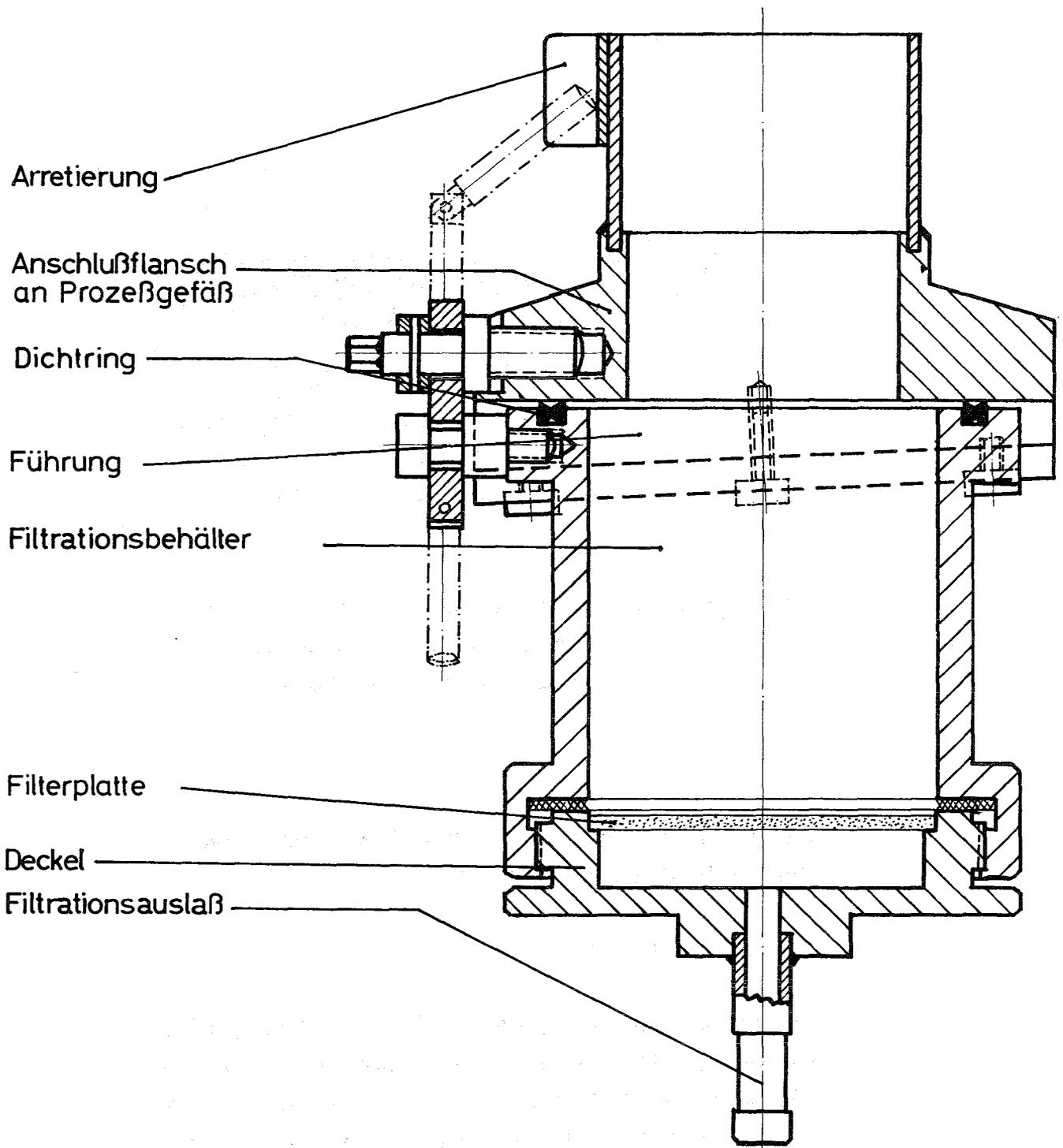


Abb. 3420.1: Anordnung des Filtrationsbehälters  
(Schnitt)

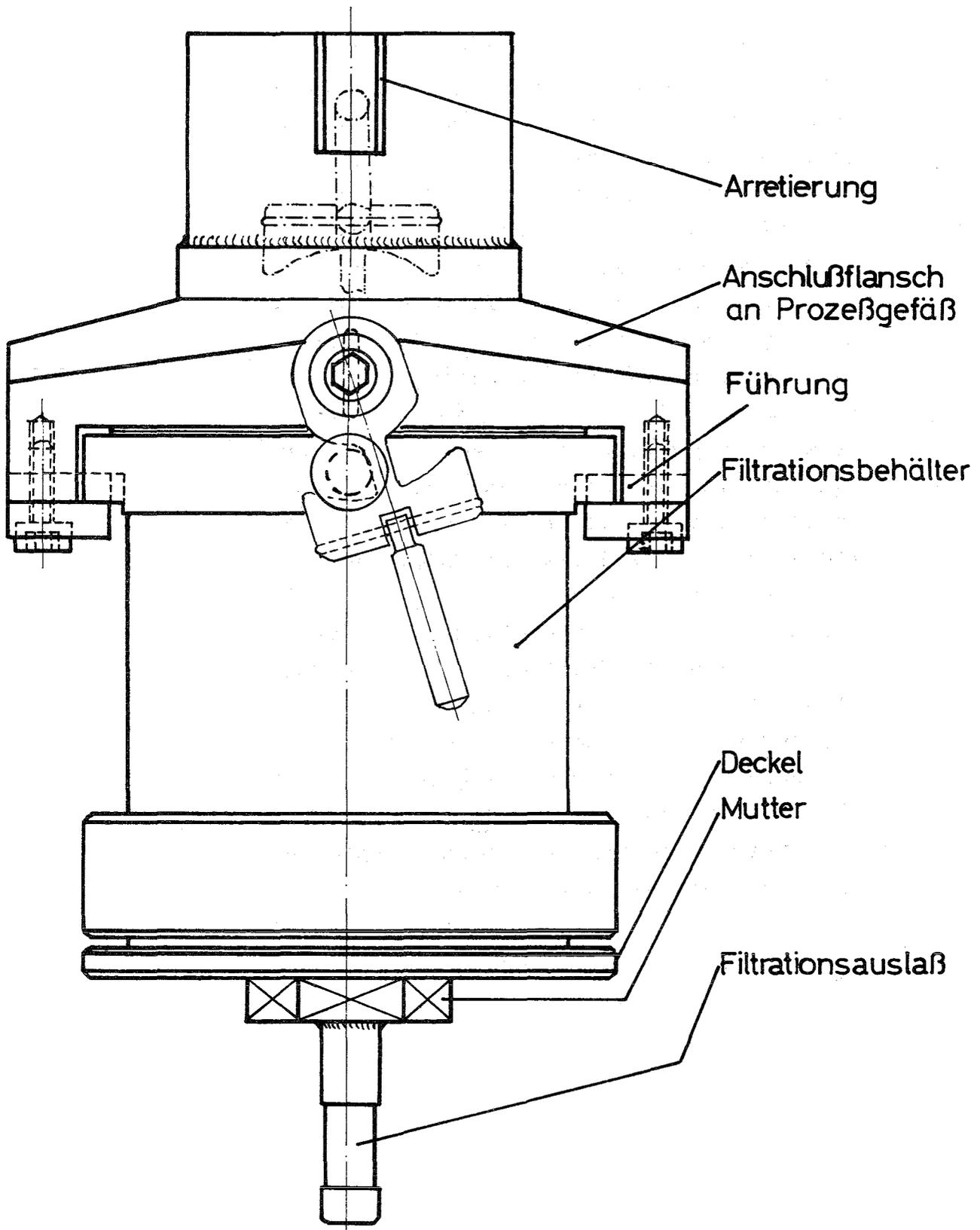


Abb. 3420.2: Anordnung des Filtrationsbehälters  
(Ansicht)

in einer Nut der Platte liegender Viton-Ring. Die Dichtigkeit dieser Vorrichtung wurde mit Erfolg bis zu einem Druck von 5 atü getestet. Die Filtration kann sowohl durch Druck als auch durch Saugen ausgeführt werden. Diese Vorrichtung zeichnet sich durch große Beweglichkeit aus, da sich der filtrierte Niederschlag in dem leicht ab- und anzukoppelnden Topf befindet. Zur Weiterverarbeitung des Niederschlags kann der Topf mühelos an beliebige andere Prozeßgefäße angekoppelt werden. Damit vermeidet man langwierige Spülvorgänge der Prozeßbehälter und die damit verbundenen zusätzlichen aktiven Flüssigkeitsmengen sowie deren kostspielige Beseitigung. Der Behälter kann, versehen mit einem passenden Deckel, auch als Transportbehälter großer Dichtigkeit für filtrierte Niederschläge verwendet werden. Damit ist man in der Lage, solche hochaktiven Niederschläge ohne Umfüllen in jeder Heißen Zellen-Anlage zu verarbeiten, sofern sich dort entsprechende Anschlußflansche befinden.

## 3430 ABSCHIRM- UND ZELLENTÉCHNIK

### 3433 BE- UND ENTLADETECHNIK

G. Böhme, W. Kathol, K. Sauermann

#### 1. Probenahmévorrichtung (Abb. 3430.1)

Wegen der meist hohen spezifischen Aktivität stellt die kontaminationsfreie Entnahme von Proben aus actinidenhaltiger Prozeßflüssigkeit insbesondere dann ein Problem dar, wenn die Leckfreiheit der Prozeßapparatur nicht beeinträchtigt werden darf und alle Arbeiten fernbedient in einer Heißen Zelle ausgeführt werden müssen. Eine neu entwickelte Probenahmévorrichtung wurde den sich daraus ergebenden Forderungen angepaßt.

Die Konstruktion basiert auf dem Doppeldeckelprinzip und dem in (1) beschriebenen Membran-Absperrventil, das so abgeändert ist, daß es in eine durchgehende offene Prozeßleitung eingebaut werden kann. Die Probenahmebehälter von einigen ml Inhalt haben am Ende einen rüselartigen Ansatz, der mittels manipulatorbetätigter Spannvorrichtung dicht in eine passende Vertiefung des Ventilgrundkörpers gedrückt werden kann, so daß der Teller des im Rüselansatz liegenden stößelbetätigten Ventils spaltfrei und federnd gegen die Membran des Prozeßleitungsventils gedrückt wird. Beim Öffnen des Membranventils wird dann eine Flüssigkeitsprobe durch Hubkolbenbetätigung im

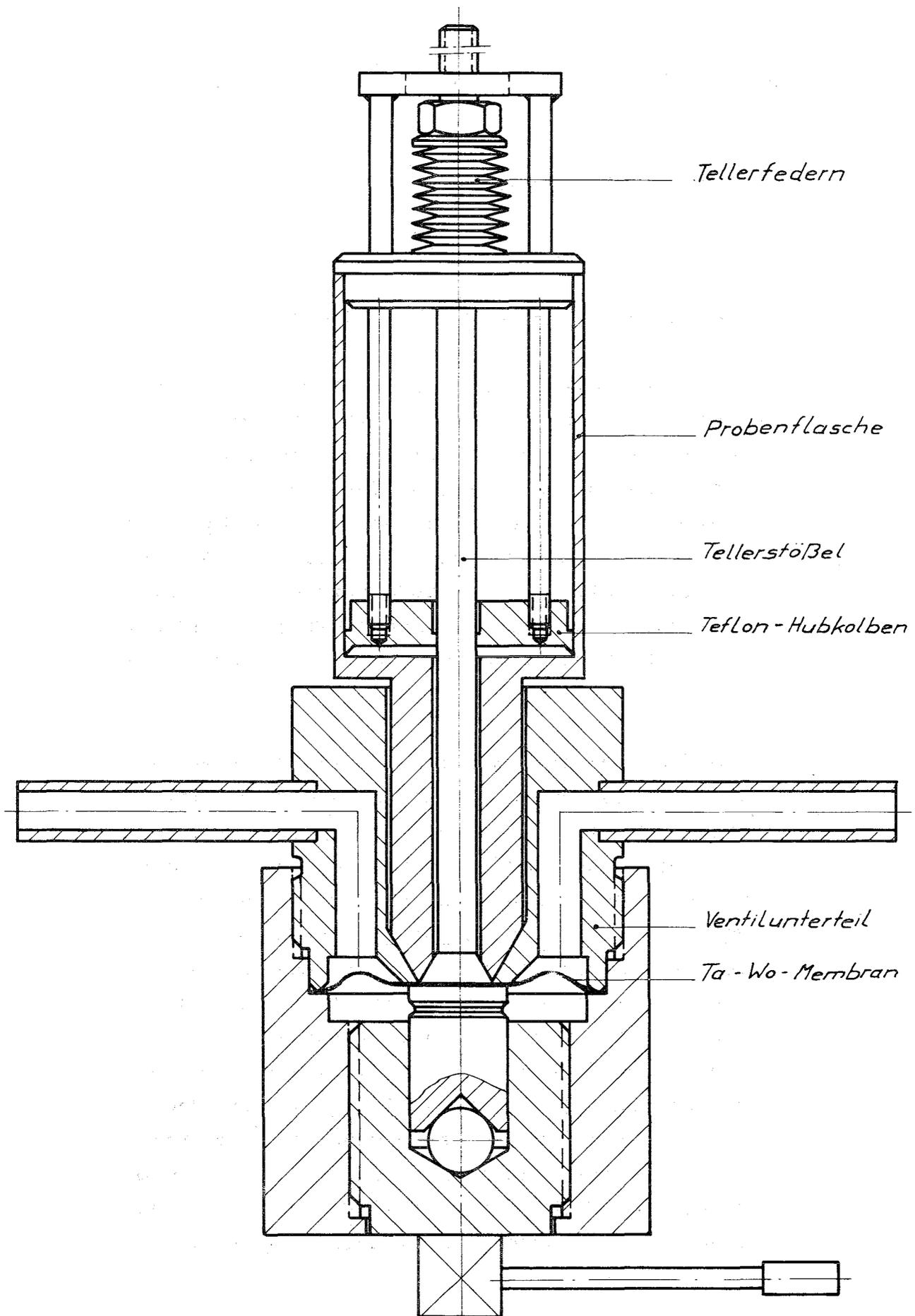


Abb. 3430.1: Probenahme-Ventil und -Behälter

Probenahmebehälter oder durch Vorevakuierung aus der Prozeßleitung gesaugt ohne, daß eine unzulässig starke Kontaminierung der Kuppelstelle eintritt.

In einem Versuchsaufbau konnte die einwandfreie Funktion der Probenahmeverrichtung demonstriert werden.

Literaturverzeichnis

- (1) Projekt Actiniden, 1. Halbjahresbericht 1971,  
KFK-1456
- (2) R. Beck  
Ein neues Verfahren zur Berechnung von Füll-  
körpersäulen, Baumbach (1969)
- (3) Sameh A. Ali, W. Jung  
Gebrauchsmusteranmeldung G71 43 037.0

## 3500 ANWENDUNGSORIENTIERTE ENTWICKLUNG

### 3520 HERSTELLUNG VON NEUTRONENQUELLEN

H-J. Bleyl, H. Metzger

Bearbeitet wurde die Herstellung von Neutronenquellen für die interstitielle und intracavitäre Strahlentherapie. Eine wesentliche Forderung an solche Quellen ist, daß ihr Volumen möglichst klein sei. Das kleinste spezifische Volumen unter allen verfügbaren Radioisotopen-Neutronenstrahlern hat  $^{252}\text{Cf}$ ; seine Verwendung ist vorgesehen.

#### 1. Auslegung

Ausgehend von der für eine therapeutische Behandlung erforderlichen Dosis zwischen 100 und 1000rad, von Überlegungen zur Kollimation der Strahlung auf das kranke Gewebe und von der Forderung nach einem guten Kompromiß zwischen einer für den Patienten erträglichen Behandlungsdauer und einem für die Behandelnden ausreichenden Strahlenschutz hat man bisher Neutronenquellen einer Stärke zwischen 1 bis  $4 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$  angewandt. Das entspricht einer  $^{252}\text{Cf}$ -Menge von 0,5 bis 2  $\mu\text{g}$ . 2  $\mu\text{g}$   $^{252}\text{Cf}$  verursachen als Punktquelle umgeben von Luft in einer Entfernung von 20 cm eine Dosisleistung von 140 mrem/h. Deshalb ist es erforderlich, Mikrogramm-Mengen  $^{252}\text{Cf}$  hinter Abschirmung und mit Fernbedienung zu bearbeiten.

Die Kapsel soll die Form einer Nadel haben. Der Forderung nach einem möglichst kleinen Volumen trägt der Kapseldurchmesser von 1,2 mm Rechnung. Die (weniger wichtige) Länge der Kapsel liegt bei 30 mm. Es ist vorgesehen, in die Kapsel mit dem Rohrmaß 1,2 x 0,2 mm eine weitere mit 0,6 x 0,15 einzusetzen. In diese soll das auf einen Festkörper deponierte Californium eingebracht werden. Das Kapselmaterial soll Edelstahl oder eine Platinlegierung sein.

Studien zur fernbedienten Herstellung solcher Neutronenquellen waren im Berichtszeitraum die vorrangigste Aufgabe des Projektpunktes. Die Herstellung einer Quelle erfordert folgende Arbeiten:

- Entnahme einer bestimmten Menge eines Radioisotops aus dem Vorrat
- Verarbeitung des Materials einschließlich Füllen in eine Kapsel
- Verschließen der Kapsel
- Prüfungen (Beschaffenheit des Verschlusses, Dichtigkeit der Kapsel, Dimensionen und mechanische Eigenschaften der Kapsel)
- Dekontamination der Kapsel.

## 2. Verschließen der Kapsel

Die Neutronenquelle muß die Bedingungen A-2, 15 (special form radioactive material) der IAEA-Transport-Regulations erfüllen. Daraus wurde als zweckmäßigste Art des Verschließens der Kapsel das Schweißen abgeleitet. Die

Schweißverfahren mit Hilfe von Lichtbogen, Elektronenstrahl, Laserstrahl und Induktionsstrom wurden bezüglich ihrer Eignung zur fernbedienten Ausführung studiert. Als eine Randbedingung wurde die Forderung aufgestellt, daß eine mechanische Nachbearbeitung der Schweißstelle nicht erforderlich wird. Es wurden dann nahbediente Experimente mit einem Mikroplasma- und einem HF-Induktionsstromschweißgerät ausgeführt. Dabei wurden die Bedingungen ermittelt, unter denen sich Verschweißungen ausreichender Dichtheit gut reproduzierbar erzielen lassen. Weiter wurde festgestellt, daß der Aufwand zur Justierung des Schweißgutes und zur Betriebsbereitschaft des Gerätes das Induktionsstromschweißen favorisiert, wenn man die fernbediente Ausführung des Schweißens bedenkt. Deshalb wird als nächste Arbeit eine Apparatur angefertigt, mit der das Verschweißen der Kapseln nach dem Induktionsstromverfahren in einer mock-up-Zelle ausgeführt werden soll.

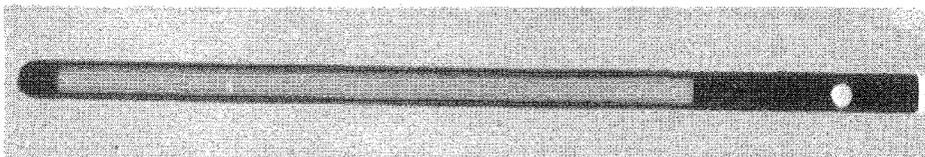


Abb. 3520.1: Röntgenaufnahme einer verschlossenen äußeren Quellenkapsel; 5-fache Vergrößerung

### 3. Kapselprüfungen

Im Vordergrund der Betrachtungen stand zunächst die Frage, bis zu welcher Größenordnung sich Feststellungen an dem relativ kleinen Objekt machen lassen. Die fernbediente Ausführung der Prüfungen wird als nicht schwierig angesehen.

Zur Strukturuntersuchung der Schweißstelle wurden das Röntgen-, Ultraschall- und Wirbelstromverfahren studiert. Es zeigte sich, daß bei Materialstärken von etwa 1 mm praktisch nur das Röntgenverfahren anwendbar ist. Mit der geeignetsten Röhre (Brennfleckdurchmesser 0,4 mm) konnten Aufnahmen gemacht werden, die Hohlräume einer Ausdehnung von etwa 100  $\mu\text{m}$  erkennen ließen. Es bleibt noch zu untersuchen, welche Maßnahmen ergriffen werden müssen, damit röntgenographische Aufnahmen an mit 2  $\mu\text{g}$   $^{252}\text{Cf}$  gefüllten Kapseln möglich sind.

Lecktests an der Kapsel wurden von der Fertigungskontrolle nach dem Helium-Lecktestverfahren durchgeführt. An den untersuchten Kapseln wurde nach einstündigem Beaufschlagen mit Helium bei einem Druck von 10 atü in keinem Fall eine höhere Leckrate als  $10^{-9}$  Torr  $\text{l s}^{-1}$  festgestellt.

## 3530 ANWENDUNG VON ENERGIEQUELLEN

### 3531 HERZSCHRITTMACHER

In Fortführung der begonnenen Arbeiten (1) wurde mit Arbeiten zur Fertigung der Energiequelle begonnen. Das für die Herstellung der ersten Quellen nötige  $^{238}\text{Pu}$  wurde beschafft, untersucht und gereinigt. Die Betrachtungen zur Kapselsicherheit führten zu einem ersten Ansatz einer Sicherheitsanalyse.

#### 1. Brennstoff $^{238}\text{Pu}$

M. Mangelmann, W. Weinländer, B. Kanellakopulos, W. Bumiller, E. Dornberger

Für die ersten  $^{238}\text{Pu}$ -Versuchsquellen wurden von der USAEC zwei Chargen  $^{238}\text{Pu}$  bezogen

- 2,4 g mit einer Isotopenzusammensetzung  $^{238}\text{Pu}$  79,95 w/o,  $^{239}\text{Pu}$  16,66 w/o,  $^{240}\text{Pu}$  2,48 w/o,  $^{241}\text{Pu}$  0,78 w/o,  $^{242}\text{Pu}$  0,13 w/o und  $^{236}\text{Pu}$  1,0 ppm
- 2 g mit einer Isotopenzusammensetzung  $^{238}\text{Pu}$  90,14 w/o,  $^{239}\text{Pu}$  9,21 w/o,  $^{240}\text{Pu}$  0,61 w/o,  $^{241}\text{Pu}$  0,03 w/o,  $^{242}\text{Pu}$  <0,01 w/o und  $^{236}\text{Pu}$  0,26 ppm (biomedical grade)

Das eingegangene Material wurde geprüft. Die Ergebnisse der  $\gamma$ - und n-Messungen sind in Tab. 3531.1 zusammengestellt.

Tab. 3531.1: Neutronenquellstärke und  $\gamma$ -Dosisleistung des von der USAEC gelieferten  $^{238}\text{Pu}$

Angaben von	Neutronenquellestärke ( $\text{s}^{-1}\text{g}^{-1} \text{ } ^{238}\text{Pu}$ )		$\gamma$ -Dosisleistung ( $\text{mrem h}^{-1}$ )	
	1. Charge	2. Charge	1. Charge	2. Charge
USAEC	$2,26 \cdot 10^4$	$2,3 \cdot 10^4$		
Europäisches Transuranin- stitut	$10,02 \cdot 10^4$	$2,085 \cdot 10^4$	-	-
GfK-ASS	$3,2 \cdot 10^5$	$0,44 \cdot 10^5$	3,9	0,54
GfK-INR	$8,85 \cdot 10^4$	-	-	-

Während die Werte der zweiten Charge recht gut mit Literaturwerten von reinem  $^{238}\text{PuO}_2$  übereinstimmen (2,3) ist die Neutronenemission der ersten Charge zu hoch, was durch  $(\alpha, n)$ -Reaktionen an leichten Kernen infolge Verunreinigung des  $\text{PuO}_2$  verursacht wird. Damit kann die Neutronenemission durch Reinigung der  $\text{PuO}_2$  auf einen akzeptablen Wert reduziert werden.

Die üblicherweise verwendeten Reinigungsschritte zur Herstellung von möglichst reinem  $^{238}\text{Pu}$  sind Anionenaustauscherverfahren z.B. mit dem stark basischen Ionenaustauscher AG 1 und  $\text{HNO}_3$  als wäßrige Phase (4,5), Reduktion des  $\text{PuO}_2$  mit Ca im Bombenrohr bzw. das Electrorefining-Verfahren (2), die jeweils zum metallischen Pu führen.

Da das Pu bereits in Oxidform vorlag und auch als solches in die Quelle eingesetzt wird, sollte versucht werden die Reinigung möglichst ohne den Umweg über die wäßrige Phase bzw. das Metall durchzuführen.

Wie in Tab. 3531.2 gezeigt, führen Verunreinigungen im wesentlichen der Elemente Li, Be, B, F neben dem Sauerstoff zu erheblicher zusätzlicher Neutronenemission (3). Es wurden um

Tab. 3531.2: Beiträge zur Neutronenemission

Element	Neutronen pro sec, 1 ppm Element und g
Li	4,6
Be	133
B	41
C	0,2
O	0,113
<sup>18</sup> O	56
F	18
Na	2,2
Mg	2,1
Al	1,0
Si	0,2

eventuell auch Aufschluß über die Art und die Menge der Verunreinigungen zu bekommen zwei Reinigungsverfahren gewählt

- Pyrohydrolyse: Das Verfahren der Pyrohydrolyse wird angewandt um z.B. in Brennelementen Spuren von B und F nachzuweisen (6 - 9). Es ist somit auch geeignet

Spuren dieser Elemente aus dem  $\text{PuO}_2$  zu entfernen. Dazu wurde das  $\text{PuO}_2$  im Wasserdampfstrom 4 h bei  $900 - 950^\circ \text{C}$  ausgeheizt und anschließend im Luftstrom nachgetrocknet. Ein Substanzverlust trat nicht auf.

- selektive Sublimation des Pu: Nach (10, 11) läßt sich Pu in  $\text{Cl}$ ,  $\text{CCl}_4$ -Atmosphäre selektiv von anderen Elementen abtrennen. Die Sublimation geschieht in einer Chlor, Tetrachlorkohlenstoff, Argon-Atmosphäre in einem Sublimationsrohr, wobei die Temperatur schrittweise erhöht wird, um zunächst die leichtflüchtigen Chloride von Np und U zu entfernen. Anschließend wird bei  $600 - 700^\circ \text{C}$  das Pu umsublimiert. Trotz längerem Tempern blieb ein erheblicher Rest im Eingabegeräß zurück (Tab. 3531.3).

Tab. 3531.3: Mengenbilanz der Pu-Reinigung

	g $\text{PuO}_2$	g $^{238}\text{Pu}$
Ausgangsmenge	3,09	2,18
Rückgewonnene Menge	2,08	1,47
Rückstände	-	0,71
Ausbeute	67,3 %	

Eine Bestimmung der Neutronenemission nach dem ersten Reinigungsschritt zeigte keine Abnahme. Durch die Sublimationsreinigung konnte eine Reduzierung der Neutronenemission um einen Fak-

tor 5 auf  $1,91 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ }^{238}\text{Pu}$  erreicht werden und liegt somit in der Größenordnung von chemisch reinem  $^{238}\text{PuO}_2$ .

Außerdem ist das Sublimationsverfahren sehr gut geeignet andere Verunreinigungen z.B.  $^{241}\text{Am}$ , Np, U und Folgeprodukte des  $^{236}\text{Pu}$  zu entfernen, wie Abb. 3531.1 im Fall des Am zeigt.

## 2. Herstellung von $^{238}\text{Pu}$ -Kapseln

M. Mangelmann, G. Lins <sup>1)</sup>, W. Weinländer

Die Arbeiten umfaßten Recherchen und Auswahl der zu verwendenden Materialien, Festigkeitsberechnungen und Versuche zur Herstellung der  $^{238}\text{Pu}$ -Quellen.

### 2.1 Materialauswahl

Die Auswahl der Materialien erfolgte nach den Gesichtspunkten

- hohe Warmfestigkeit
- gutes Zeitstandverhalten
- gute Korrosionsbeständigkeit
- gute Verträglichkeit mit den anderen Kapselmaterialien
- und möglichst hohe Ordnungszahl

die zur Wahl der Platin 80-Iridium 20-Legierung (Tab. 3541.4) für die äußere Hülle und

---

1) Firma ALKEM, Wolfgang

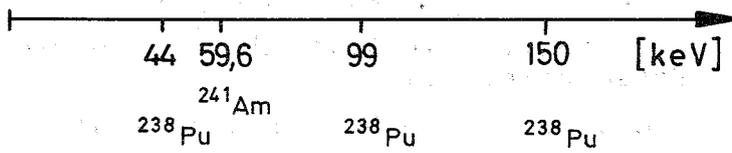
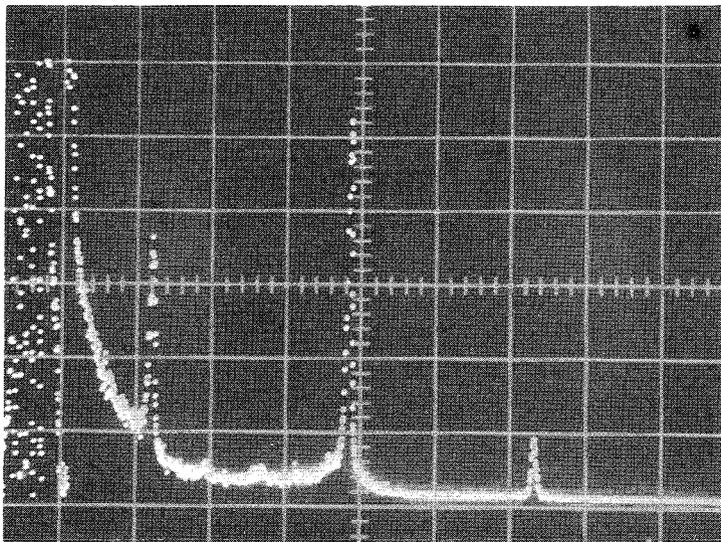
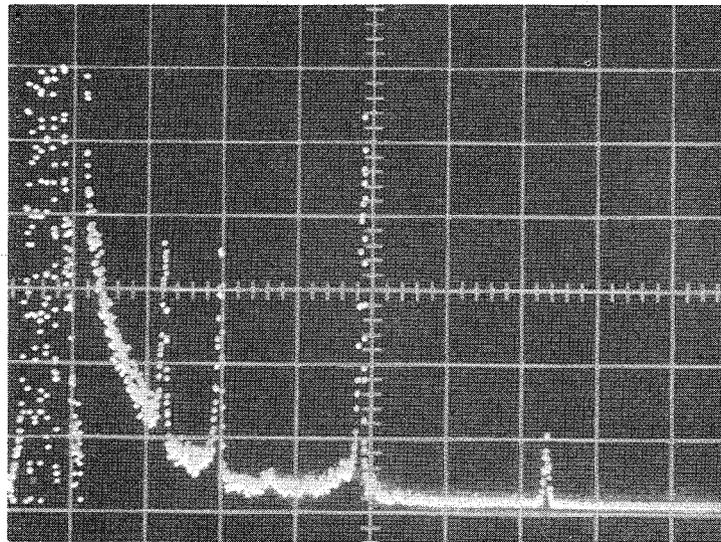


Abb. 3531.1: Vergleich der  $\gamma$ -Spektren von  $^{238}\text{Pu}$  vor und nach der Sublimation

Tab. 3531.4: Materialdaten von Pt-80-Ir-20 (12)

Dichte $\gamma$ (g/cm <sup>3</sup> )	21,7
Schmelzpunkt $T_E$ (°C)	ca. 1850
E-Modul (kp/mm <sup>2</sup> )	24 700
Ausdehnung $\alpha \cdot 10^{-6}$ (grd <sup>-1</sup> )	7,7
Bruchbeanspruchung $\sigma_B$ (kp/mm <sup>2</sup> )	57 (weich)
0,2 %-Dehngrenze $\sigma_{0,2}$ (kp/mm <sup>2</sup> )	38 (weich)
Bruchdehnung $\delta$ (%)	21 (weich)
Härte HV (kp/mm <sup>2</sup> )	190 (weich) 265 (vergütet bei 600°C)
Warmzugfestigkeit $\sigma_{WZ}$ (kp/mm <sup>2</sup> )	51 bei 200°C 44 bei 400°C 38 bei 600°C 26 bei 800°C 22 bei 900°C 19 bei 1000°C 14 bei 1200°C

Zeitstandfestigkeit  $\sigma_{ZF}$  (kp/mm<sup>2</sup>)

Prüf­temperatur (°C)	Prüfzeit in		
	1 (h)	10 (h)	100 (h)
900°	11,7	6,2	3,6
1450°	2,4	1,2	0,3

für Ta als Material für die Innenhülle führten. Mit den von den Legierungsherstellern gemachten Angaben über die Warm- und Zeitstandfestigkeit, die allerdings lückenhaft sind, wurden überschlägige Berechnungen der Kapselfestigkeit durchgeführt (Tab. 3531.5).

Tab. 3531.5: Überschlägige Berechnung der Beanspruchung der  $^{238}\text{Pu}$ -Herzschrittmacherkapseln

He-Druck (kp/cm <sup>2</sup> )	Kapseltemperatur (°C)	$\sigma_{WZ}$ (kp/mm <sup>2</sup> )	$\sigma_{vorl.}$ (kp/mm <sup>2</sup> )	Sicherheit gegen Bruch	Zeit bis zum Bruch
60 1)	900	22	1,5	14	> 1000
89 1)	1460	5	2,3	2	18
416 2)	900	22	11,2	2	1
630 2)	1460		16,6	-	0

1) Druck bei 900 bzw. 1460° C, 15 a nach Verschweißen der Kapsel

2) Druck bei 900 bzw. 1460° C, 200 a nach Verschweißen der Kapsel

## 2.2 Herstellung von Pu-Kapseln

Die Herstellung der Quellen geschieht in folgenden Schritten

- Präparieren des Oxids, Pressen und Sintern
- Einfüllen der Tablette in die Innenkapsel, Verschließen derselben und Dekontaminieren
- Einsetzen in die Außenkapsel und Verschweißen

In einer Versuchsreihe wurden  $^{239}\text{Pu}$ -Modelltabletten hergestellt um die geometrischen Abmessungen für die endgültigen Quellen festzulegen und um die Maßhaltigkeit des Produkts bestimmen zu können.

Das Verschließen des gefüllten Innenbehälters geschieht durch Umbördeln eines überstehenden Randes (Abb. 3531.2) auf dem gesamten Umfang. Da ein möglichst guter Kontakt von Tablette und Kapsel angestrebt wird, wofür ein relativ großer Anpreßdruck erforderlich ist, wird die Tablette allerdings meist beschädigt (was die Funktionsfähigkeit des Systems nicht beeinträchtigt). Für das Verschweißen der Außenkapsel wurde ein geeigneter Schweißstromverlauf ermittelt. Die Qualität der Schweißnähte ist, wie Abb. 3531.3 zeigt, gut.

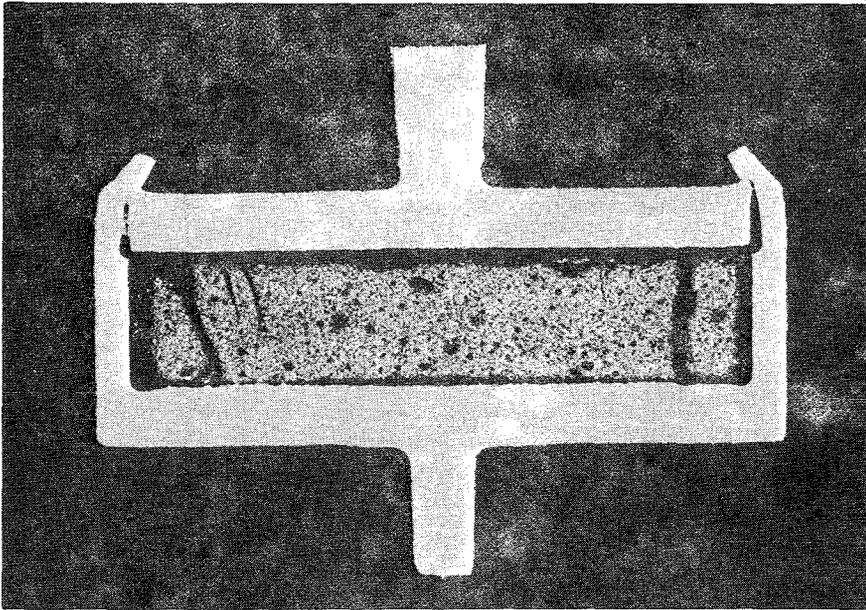


Abb. 3531.2: Innenbehälter mit Pu-Tablette

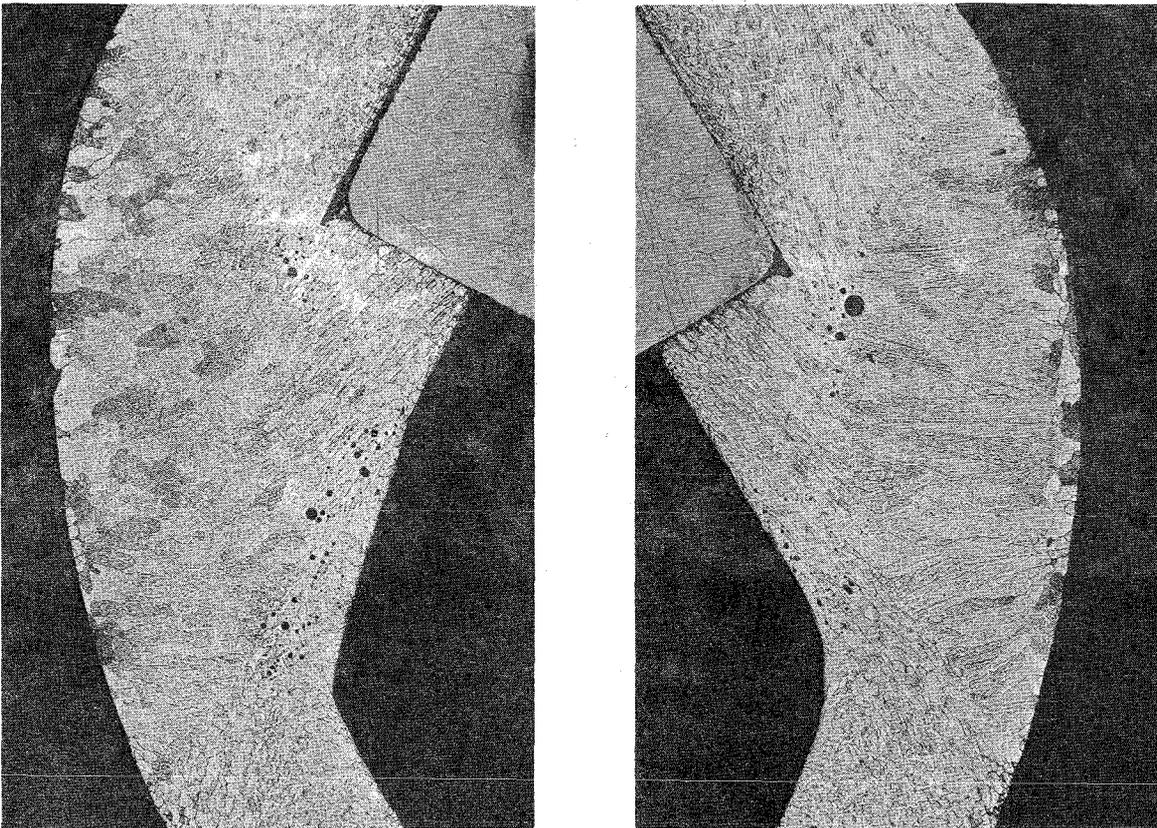


Abb. 3531.3: Schweißnähte der Außenkapsel

## 3540 ANWENDUNG VON NEUTRONENQUELLEN

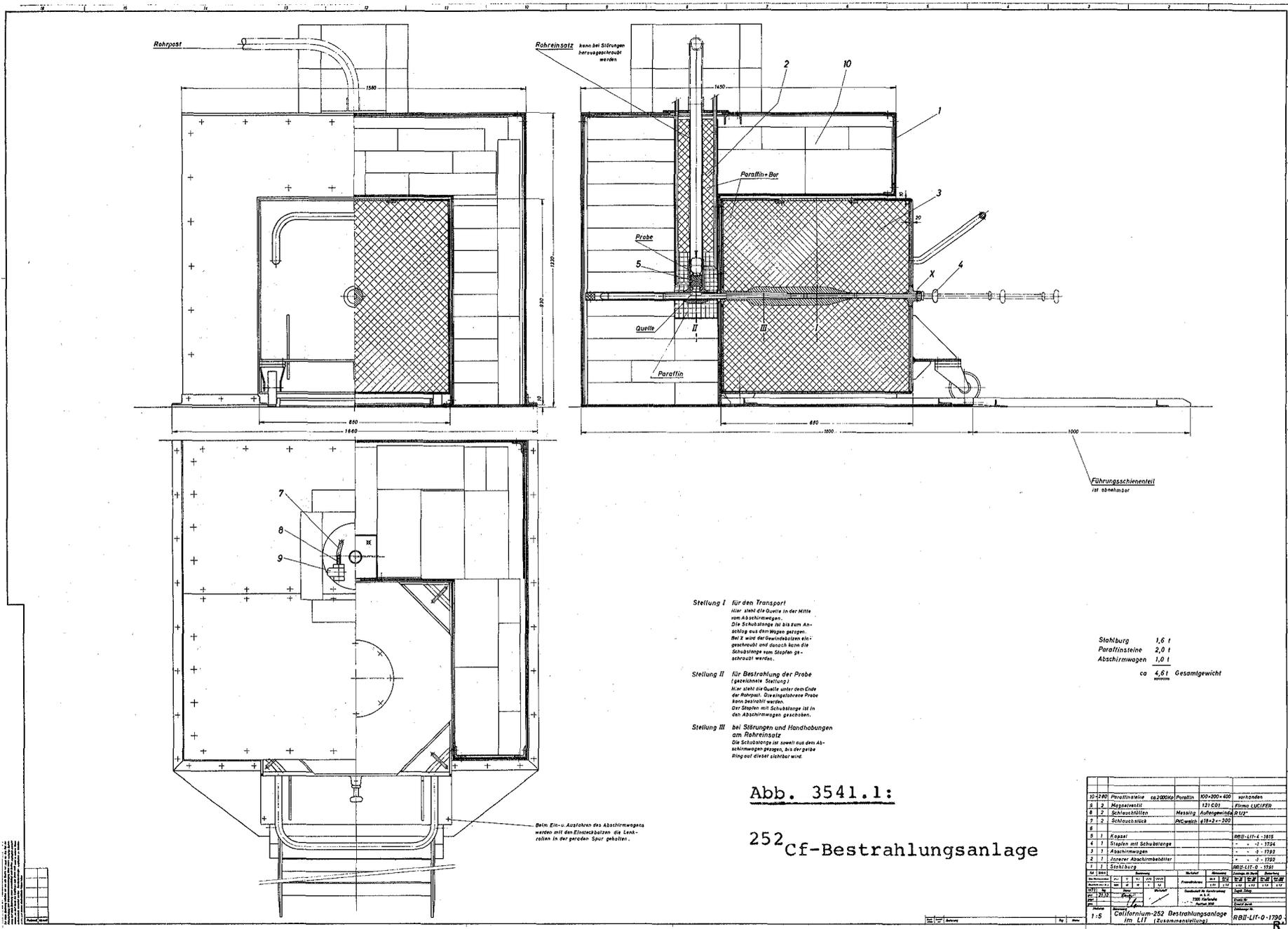
### 3541 AKTIVIERUNGSANALYSE

#### 1. $^{252}\text{Cf}$ -Bestrahlungseinrichtung im LIT

W. Apenberg, W. Lange, H. Vogg

Laboranalysen mit einer 1 mg  $^{252}\text{Cf}$ -Quelle sollen 1972 im LIT vor allem als Schnellanalysen im Makro Konzentrationsbereich oberhalb 0,1 % studiert werden. Bei der Konstruktion einer entsprechenden Bestrahlungsanlage war zu berücksichtigen, daß Bestrahlungen wahlweise sowohl im Optimum des Verhältnisses schneller/thermischer Fluß als auch im Optimum thermischer/schneller Fluß möglich sein sollen. Ferner sollte der Proben transport mit dem im LIT entwickelten und vorhandenen Rohrpostsystem für Bestrahlungen mit 14 MeV-Neutronen (13) erfolgen. Der bauliche Aufbau der  $^{252}\text{Cf}$ -Bestrahlungseinrichtung muß daher so erfolgen, daß die Proben über eine Weiche entweder zur  $^{252}\text{Cf}$ -Bestrahlung oder zur 14 MeV-Bestrahlung transportiert werden. Zur meßtechnischen Auswertung kann dann die bereits installierte zentrale Meßanordnung (Multikanal-Analysator-System mit Ge(Li)- und NaJ-Detektor) verwendet werden.

Die Bestrahlungsanlage besteht aus zwei Hauptteilen: der stationär montierten Abschirmburg und einem fahrbaren Abschirmbehälter (Abb. 3541.1).



**Stellung I für den Transport**  
 Hier steht die Quelle in der Mitte  
 von Abschirmwagen.  
 Die Schubstange ist bis zum An-  
 schlag aus dem Wagen gezogen.  
 Bei II wird der Quarzblöcken ein-  
 geschraubt und danach kann die  
 Schubstange vom Stapfen ge-  
 schraubt werden.

**Stellung II für Bestrahlung der Probe**  
 (gekennzeichnet Stellung)  
 Hier steht die Quelle unter dem Ende  
 der Rohreinsatz. Die entsprechende Probe  
 kann bestrahlt werden.  
 Der Stapfen mit Schubstange ist in  
 den Abschirmwagen geschoben.

**Stellung III bei Störungen und Handhabungen**  
 am Rohreinsatz  
 Die Schubstange ist soweit aus dem Ab-  
 schirmwagen gezogen, bis der gelbe  
 Ring auf dieser sichtbar wird.

Stahlburg 1,6 t  
 Paraffinblöcke 2,0 t  
 Abschirmwagen 1,0 t  
 ca 4,6 t Gesamtgewicht  
 netto

**Abb. 3541.1:**  
 252Cf-Bestrahlungsanlage

Pos.	Bezeichnung	Material	Menge	Vermerk
1/2-2/2	Paraffinblöcke ca 2000kg	Paraffin	100-100-400	vorhanden
2/2	Hubwagen	120-120	1	vorhanden
3/2	Schubstangen	Messing	Auftrag Nr. 4, R 1/2	
4/2	Schraubstücke	Alu	10-2-2-200	
5				
6				
7				
8				
9				
10				
11				
12				
13				
14				
15				
16				
17				
18				
19				
20				
21				
22				
23				
24				
25				
26				
27				
28				
29				
30				
31				
32				
33				
34				
35				
36				
37				
38				
39				
40				
41				
42				
43				
44				
45				
46				
47				
48				
49				
50				
51				
52				
53				
54				
55				
56				
57				
58				
59				
60				
61				
62				
63				
64				
65				
66				
67				
68				
69				
70				
71				
72				
73				
74				
75				
76				
77				
78				
79				
80				
81				
82				
83				
84				
85				
86				
87				
88				
89				
90				
91				
92				
93				
94				
95				
96				
97				
98				
99				
100				

Die Abschirmburg ist als doppelwandiger Stahlkasten ausgeführt, dessen Innenraum mit borierten Paraffinsteinen ausgefüllt ist. Er besitzt einen Anschluß für die vorhandene Rohrpostanlage des Instituts sowie eine Aussparung, in die der fahrbare Abschirmbehälter hineingeschoben wird. Die Abschirmburg ist in einem Bunker des Institutsgebäudes fest montiert. Sie hat eine Größe von 1,5 m x 1,5 m, die Höhe beträgt 1,5 m. Ihr Gewicht beträgt 3,6 t.

Der fahrbare Abschirmbehälter ist ein ebenfalls mit einer Paraffin-Bor-Mischung gefüllter Stahlkasten, in dessen zentraler, horizontaler Bohrung die  $^{252}\text{Cf}$ -Quelle innerhalb eines verschiebbaren Stopfens im Zentrum des Wagens angeordnet ist. Während des Transportes bleibt dieser Stopfen in seiner Position gesichert (Stellung I). Die Abmessungen betragen 0,9 x 0,9 x 0,9 m; das Gewicht des Abschirmbehälters beträgt 1 t.

Zur Verbindung des fahrbaren Abschirmbehälters mit der Abschirmburg wird der Wagen in die Ausnehmung der Abschirmung gefahren. Vorsteckbare Führungsschienen ermöglichen dabei sein genaues Einfahren und Positionieren. Mit Hilfe einer Verlängerungsstange wird der Stopfen mit der Quelle bis zum Anschlag in die Abschirmburg hinein, unmittelbar in die Bestrahlungsposition unter den Rohrpostanschluß gebracht (Stellung II).

Für Bestrahlungen mit schnellen Neutronen wird eine Rohrpostkapsel herkömmlicher Bauart (13) mit einer davor angebrachten Probe in die Bestrahlungsposition vor die Quelle gebracht. Der Abstand Quelle - Probe beträgt hier 9 mm. Bestrahlungen mit vor allem thermischen Neutronen machen einen größeren Abstand erforderlich. Dafür kann vor der Probenkapsel eine Abstandskapsel aus Polyäthylen eingefahren werden.

Durch eine entsprechende Steuerung mittels Magnetventil wird erreicht, daß beim Einfahren der Kapsel das Luftpolster über eine Bypassleitung entweicht und beim Zurücksaugen der Kapsel nach der Bestrahlung sich das Ventil öffnet. Bei einer eventuell auftretenden Störung in dem Teil der Rohrpostleitung innerhalb der Abschirmburg wird zunächst die Quelle aus der Bestrahlposition in den Abschirmbehälter zurückgezogen, bis an der Verlängerungsstange eine Ringmarke sichtbar wird. In dieser Stellung III befindet sich die Quelle allseitig gut abgeschirmt, so daß an der Rohrpostleitung kurzzeitig gearbeitet werden kann.

Falls erforderlich, ist der komplette Rohrein-  
satz von der Abschirmburg abzuschrauben und  
herauszuziehen und die freie Öffnung mit einem  
Polyäthylenstopfen zu verschließen.

Die Gesamtdosisleistung an der Oberfläche der  
Abschirmburg beträgt bei eingefahrenem Ab-  
schirmbehälter 10 mrem/h; diejenige am Ab-  
schirmbehälter selbst beträgt 175 mrem/h.

Die Konzeption der Bestrahlungseinrichtung zielte auf eine kostensparende Ausführung hin, um aufwendige bauliche Veränderungen innerhalb des Bunkers zu vermeiden und um eine verhältnismäßig einfache Kombination von Transportbehälter und sicherem Versuchsstand zu erreichen. Die zerlegbare und vor Ort montierbare Abschirmburg zusammen mit dem fahrbaren Abschirmbehälter dürfte diesem Bestreben weitgehend entsprechen. Die Bestrahlungseinrichtung wird voraussichtlich ab Ende März 1972 funktionsbereit sein.

2. Berechnung der Ortsabhängigkeit des schnellen und thermischen Neutronenflusses für die  $^{252}\text{Cf}$ -Bestrahlungseinrichtung des LIT

L. Barleon

$^{252}\text{Cf}$  ist ein Nuklid, das sich mit seinem hohen Anteil an Spontanspaltung bei einer Ausbeute von 3,76 Neutronen pro Spaltung und einer effektiven Halbwertszeit von 2,646 Jahren gut als Neutronenbestrahlungsquelle für Kurzzeitbestrahlungen von kleinen Proben eignet. Das Spektrum der Spaltneutronen zeigt einen ähnlichen Verlauf wie bei der Spaltung von  $^{235}\text{U}$ , wobei ebenfalls der Hauptanteil der Neutronenenergien im Bereich von 1 bis 2 MeV liegt. Um den thermischen Fluß zu verstärken, wird die  $^{252}\text{Cf}$ -Quelle mit einer Schicht gut moderierenden Materials, nämlich Reinparaffin, von etwa 10 cm Dicke umgeben, an welche sich eine Borparaffinschicht anschließt. Diese hat die Aufgabe, noch vorhandene schnelle Neutronen zu thermalisieren, um sie dann im Bor einzufangen.

Der Aufbau der Bestrahlungseinrichtung ist der Abb. 3541.1 zu entnehmen.

Zur rechnerischen Behandlung des Problems wurde folgende vereinfachende Annahme gemacht:

Quelle, Stahlstopfen, Paraffin- und Borparaffinschicht werden in Kugelschalen umgewandelt. Im Kugelzentrum befindet sich eine Quelle von Neutronen, für deren Energieverteilung (zur Vereinfachung der Dateneingabe) das Spaltneutronenspektrum von  $^{235}\text{U}$  bei der Reaktion  $^{235}\text{U}(n_{\text{th}},fn)$  zugrunde gelegt wurde.

Das Spektrum einer  $^{252}\text{Cf}$ -Quelle weist demgegenüber einen etwas größeren Anteil hoher energetischer Neutronen auf. Der durch diese Annahme verursachte Fehler im Verlauf des thermischen Neutronenflusses ist jedoch vernachlässigbar. Mit Hilfe des eindimensionalen SN-Programms DTK (14), welches die Neutronentransportgleichung löst, wurde die Neutronenflußverteilung in der angenommenen Kugelgeometrie berechnet. Als Quelle wurde eine räumlich ausgedehnte Einheitsquelle ( $1 \text{ s}^{-1}$ ) in der innersten Kugelzone mit  $r = 0,25 \text{ cm}$  eingegeben. Die Radien der einzelnen Zonen und die Materialien, die in ihnen enthalten sind, sind in Tab. 3541.1 zusammengestellt.

Die Multigruppen-SN-Rechnungen wurden mit 26 Energie-Gruppen durchgeführt. Die Gruppeneinteilung wurde entsprechend dem ABN-Satz (15) gewählt. Die Querschnittsdaten wurden dem Multiquerschnittssatz KFK-INR (16) entnommen.

Tab. 3541.1: Geometrie und Materialzusammensetzung (Teilchenzahl/cm<sup>3</sup>) für die Berechnung der Neutronenflüsse in einer <sup>252</sup>Cf-Bestrahlungseinrichtung

Zone	1	2	3	4
	Quelle	Stahlstopfen	Paraffin	Borparaffin
äußerer Radius (cm)	0,25	2,50	10,0	45,0
B <sup>10</sup> (cm <sup>-3</sup> )	-	-	-	3,278 · 10 <sup>19</sup>
B <sup>11</sup> (cm <sup>-3</sup> )	-	-	-	1,344 · 10 <sup>20</sup>
C (cm <sup>-3</sup> )	-	-	3,907 · 10 <sup>22</sup>	3,907 · 10 <sup>22</sup>
Fe (cm <sup>-3</sup> )	-	8.480 · 10 <sup>22</sup>	-	-
H (cm <sup>-3</sup> )	-	-	7,815 · 10 <sup>22</sup>	7,815 · 10 <sup>22</sup>

Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Abb. 3541.2 normiert auf die Quellstärke 1 s<sup>-1</sup> aufgetragen. Der aufgetragene schnelle Fluß beinhaltet alle Neutronen mit Energien > 0,1 MeV. In der Nähe der Quelle (bis etwa 3 cm) versagt die verwendete Rechenmethode bei der Beschreibung des Verlaufs des schnellen Neutronenflusses, weshalb die Auftragung dort abgebrochen wurde.

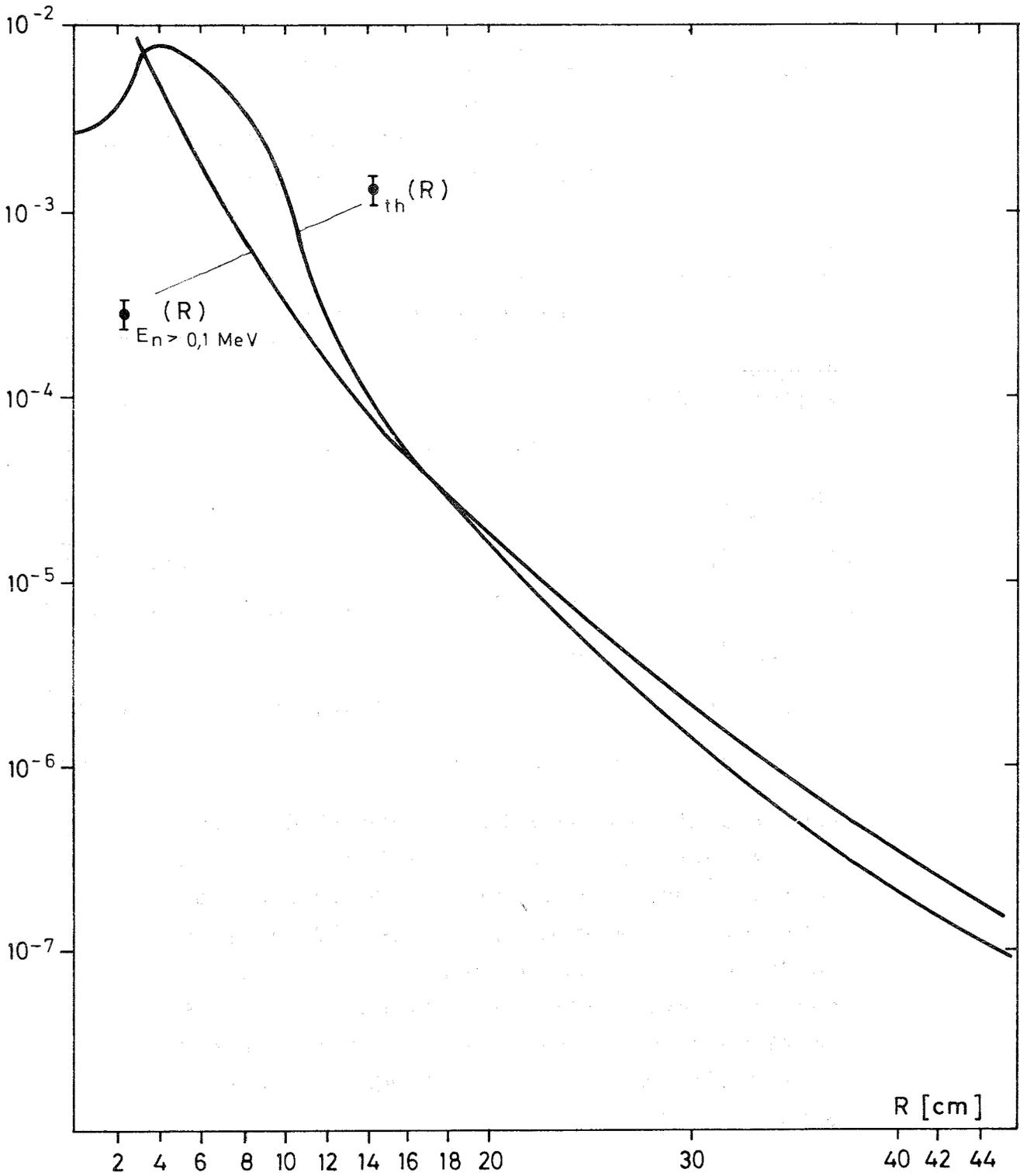


Abb. 3541.2: Thermischer und schneller Neutronenfluß normiert auf die Quellstärke  $1 \text{ s}^{-1}$

## 3542 LAGERSTÄTTENPROSPEKTION

Dieses Teilvorhaben befaßt sich mit der Anwendung nuklearer Meßverfahren zur quantitativen Identifizierung von Elementen für die Rohstofferschließung. In Abgrenzung zum Vorhaben 3541 sollen die Verfahren in situ appliziert werden, also an der Oberfläche oder im Innern (Bohrlöchern) von interessierenden Rohstoffmatrixschichten. Zunächst werden näherliegende Prospektionsziele bei terrestrischen und maritimen Lagerstätten verfolgt.

### 3542.1 PHYSIKALISCHE GRUNDLAGEN

U. Fanger

In Orientierungsmessungen und theoretischen Abschätzungen waren Einsatzmöglichkeiten von Cf-Quellen für Prospektionszwecke geprüft und als aussichtsreich beurteilt worden (1). Ein entscheidendes Simulationsexperiment für die Wolframprospektion wird gerade durchgeführt. Für das Demonstrationsexperiment in einem Bohrloch der Scheelitlagerstätte bei Mittersill werden Vorbereitungen getroffen.

Nachdem bereits im ersten Halbjahr Grundfragen der prompten und verzögerten  $(n, \gamma)$ -Spektroskopie und der Aktivierungsanalyse für die Wolframprospektion beantwortet werden konnten, wurde ergänzend in der zweiten Jahreshälfte in systematischen Untersuchungen des LIT und in einem

Test des IAK die Röntgenfluoreszenzanalyse als dritte Methode in Angriff genommen. Die geforderte Nachweisempfindlichkeit von 0,2 % für Wolfram wird in der Kombination Ge(Li)-Diode und  $^{109}\text{Cd}$ -Quelle mit Sicherheit übertroffen. Eine endgültige Klärung der Frage, welche Quelle und welcher Detektor die optimale Lösung darstellen, wird sich aus noch laufenden Untersuchungen im LIT ergeben (vgl. PACT 3542.3).

Im September 1971 traf die bei der USAEC bestellte 1 mg  $^{252}\text{Cf}$ -Quelle ein. Das Präparat mit einer Neutronenquellstärke von  $2,3 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$  (entsprechend  $2,2 \text{ rem h}^{-1}$  in 1 m Abstand) bei nur 0,5 Ci Aktivität wurde in einem Schacht der INR-Technikumshalle gelagert, in der auch das Simulationsexperiment durchgeführt wird.

Für dieses Experiment stellte die Deutsche Metallgesellschaft freundlicherweise über 4 t zerkleinertes Gestein aus der Scheelitlagerstätte bei Mittersill zur Verfügung. Die im Vergleich zum Wassergehalt im Fels zu hohe (vom LIT gemessene) Feuchtigkeit von bis zu 2 % machte einen Trockenprozeß notwendig. Eine im IMF durchgeführte chemische Analyse ergab unter anderem einen W-Gehalt von 0,9 %, also etwa einen zweifach so hohen Wert wie die noch abbauwürdige Grenzkonzentration von 0,4 % W.

In Zusammenarbeit von INR, RB und IAK wurden die Voraussetzungen und Aufbauarbeiten für die Durchführung des Experimentes geleistet, wozu ein Eternit-Rohr-Behälter für das Gestein, ein Wassertank mit Betonabschirmung zur Quellen-

lagerung in den Bestrahlungspausen des Experiments, ein schwenkbarer Galgen für den Quellentransport und ein Monitorsystem für die Cf-Quelle geschaffen werden mußten (Abb. 3542.1.1). Gestützt auf die Erfahrungen der Na-Technologie entwickelte das INR (Dorner, Barleon) ein Glovebox-Verfahren zur Herstellung einer becherförmigen Neutronenabschirmung aus hochangereichertem  $^6\text{Li}$ , die zum Schutz des Ge(Li)-Detektors vor Aktivierung während des  $(n,\gamma)$ -Experiments unabdingbar ist. Das Experiment wurde mit Neutronenflußmessungen, die mit neuen Rechnungen vom INR verglichen werden sollen, begonnen.

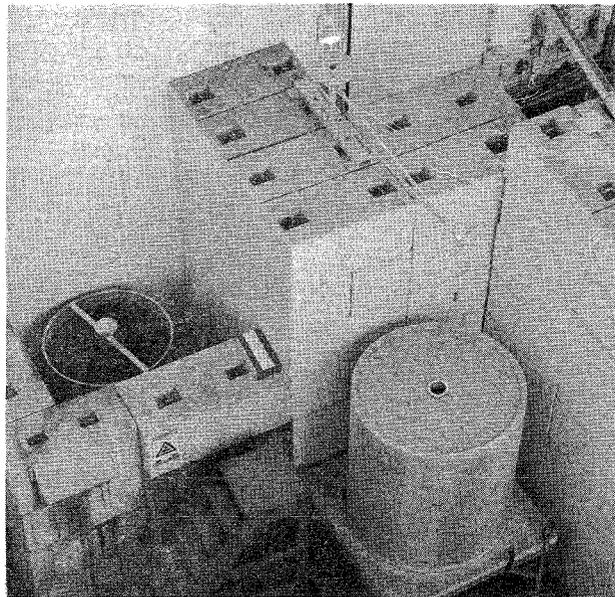


Abb. 3542.1.1: Versuchsaufbau in der INR-Halle

### 3542.3 VERGLEICH AKTIVIERUNGSMETHODEN MIT RÖNTGEN- FLUORESZENZANALYSE

Im Rahmen neuer Meßmöglichkeiten bei der Lagerstättenprospektion wird vom LIT die Methode der nichtdispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse als Vergleichsmethode zu Aktivierungsverfahren am Beispiel Wolfram studiert. Dabei handelt es sich um Laborversuche, die im Hinblick auf durchzuführende Feldversuche weiter fortgesetzt werden.

1. Anwendung der nichtdispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse für die Bestimmung von Wolfram in Gesteinen

A. Lubecki, H. Vogg

#### 1.1 Allgemeines zum Meßprinzip

Die Intensität einer charakteristischen Röntgenstrahlung für ein bestimmtes Element in einem Mehrkomponentensystem kann durch folgende Formel ausgedrückt werden (17, 18)

$$(1) \quad I_r = \frac{KC}{b C + a (1-C)}$$

Darin bedeuten

$I_r$  = Intensität der Strahlung in relativen Einheiten

K = Proportionalitätskonstante (abhängig von der Zusammensetzung der Probe)

C = Gewichtskonzentration des zu analysierenden Elements

$$a = \mu_o^M + \mu_f^M$$

$$b = \mu_o + \mu_f$$

$\mu_o$ ,  $\mu_f$ ,  $\mu_o^M$ ,  $\mu_f^M$  sind die Massenabsorptionskoeffizienten des zu analysierenden Elements und der Matrix, sowohl für die Anregungs- als auch für die Fluoreszenzstrahlung.

Der Massenabsorptionskoeffizient a bestimmt den sogenannten Matrixeffekt, da sein Wert von der Matrixzusammensetzung abhängt; das Verhältnis  $\frac{a}{b}$  bestimmt den Verlauf der Eichkurve und ist wichtig für die Empfindlichkeit der Methode.

Neben den in der Formel (1) genannten Größen ist ferner die Korngröße des pulverisierten Materials zu beachten; der Einfluß der Korngröße auf das Analyseergebnis kann theoretisch abgeschätzt werden (19 - 21).

## 1.2 Wolfram-Bestimmung in Gesteinen

### 1.2.1 Probenvorbereitung

Da die Röntgenfluoreszenzmethode keine absolute Analysenmethode darstellt, mußte eine Eichreihe mit Proben bekannter Wolframkonzentration aufgestellt werden. Um den Matrixeffekt zu studieren, wurde sowohl eine Eichreihe: Wolframoxid in Siliziumoxid, als auch eine Eichreihe: Wolfram-

oxid in natürlichem Gestein hergestellt. Die Wolframkonzentrationen in beiden Serien betragen: 0,7 %, 1 %, 1,5 %, 2 %, 3 %, 5 % und 10 % Wolfram.

Der Korngrößeneinfluß der Proben auf die  $W_{K\alpha}$ -Intensität wurde theoretisch abgeschätzt (19) und in Abb. 3542.3.1 dargestellt. Wie man sieht, spielt der Korngrößeneinfluß unterhalb 100  $\mu\text{m}$  kaum noch eine nennenswerte Rolle. Dementsprechend wurden für die Laborstudien alle Proben unterhalb dieses Wertes gemahlen.

Als Sättigungsschichtdicke wurde für die Proben sowohl theoretisch als auch experimentell ein Wert von  $10 \text{ g/cm}^2$  ermittelt. Für den in den Experimenten verwendeten Probenhalter mit einem Durchmesser von 70 mm bedeutete dies ein benötigtes Probengewicht für eine Einzelprobe von ungefähr 500 g.

### 1.2.2 Anregungsquelle und Meßapparatur

Für erste orientierende Experimente wurde zur Anregung der K-Strahlen des Wolframs die 88,09 keV-Linie einer 1 mCi  $^{109}\text{Cd}$ -Quelle verwendet. Zur Spektroskopie wurde ein Ge(Li)-Detektor mit einem Auflösungsvermögen von ungefähr 2 keV und ein Multikanalanalysator benutzt. Gemessen wurde im Energiebereich zwischen 40 und 80 keV. Die  $W_{K\alpha}$ -Strahlung liegt bei ungefähr 59

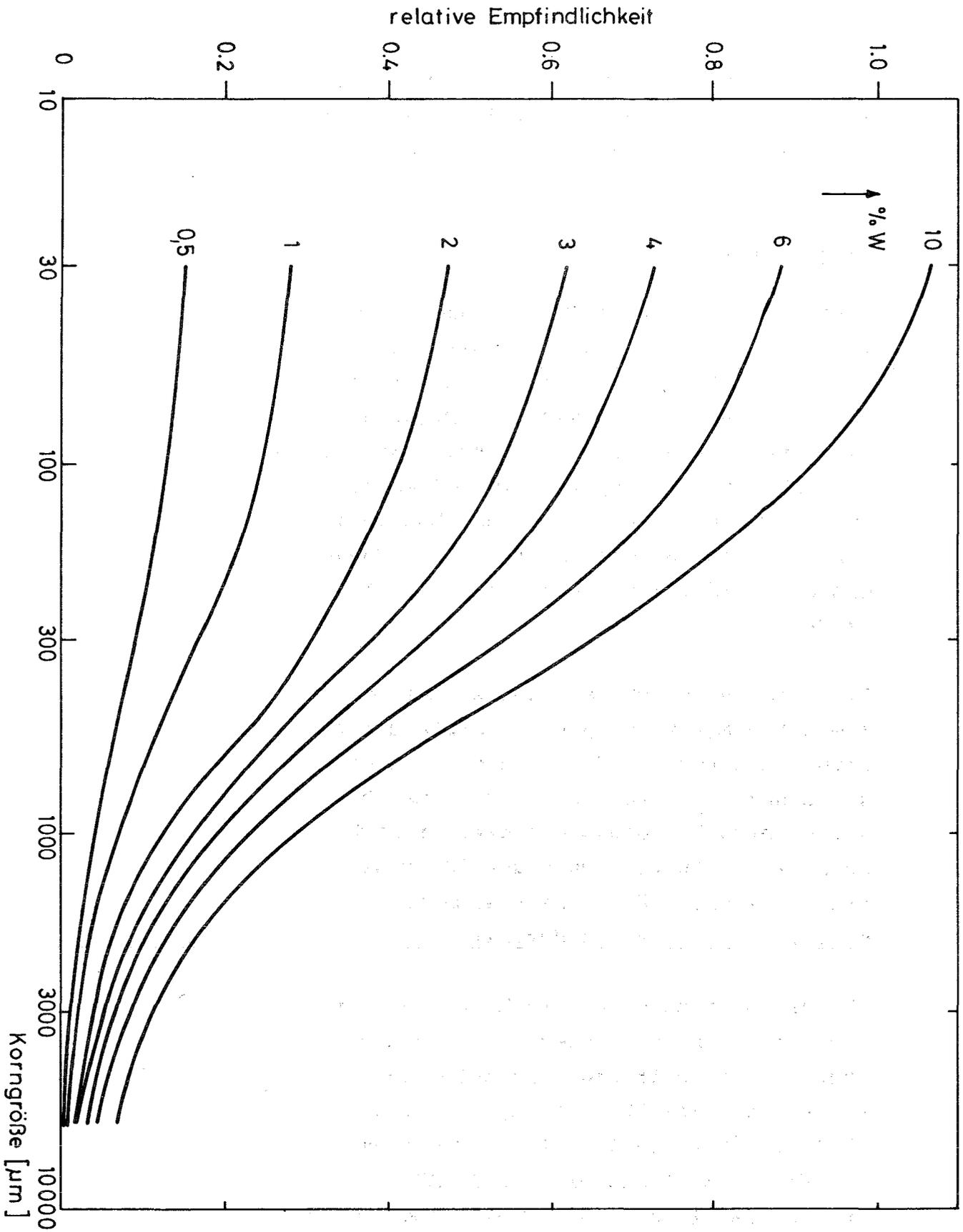


Abb. 3542.3.1: Abhängigkeit der  $W_{K\alpha}$ -Intensität von der Korngröße für verschiedene W-Gehalte (Intensität normalisiert auf 60  $\mu\text{m}$  Korngröße und 10 % W-

keV, die gestreute Primärstrahlung zeigt je nach Meßanordnung (vgl. dazu nächsten Abschnitt) Peaks zwischen 65 und 80 keV.

### 1.2.3 Meßgeometrie

Versuchsweise wurden zwei Meßgeometrien verwendet: die sogenannte Kompaktgeometrie (22) (Abb. 3542.3.2) und die wegen der geplanten Feldversuche notwendige sogenannte Bohrlochgeometrie (Abb. 3542.3.3). Für Laborexperimente ist die Kompaktgeometrie vorzuziehen, da für die Bohrlochgeometrie zum Erreichen einer Sättigungsdicke ungefähr 6 kg Material benötigt werden.

Die günstigsten Meßbedingungen für die Kompaktgeometrie hängen vom Abstand (h) Probe-Detektor ab. Eine maximale Intensität der  $W_{K\alpha}$ -Strahlung wurde unter unseren Versuchsbedingungen dann erreicht, wenn dieser Abstand ungefähr 20 mm betrug. Spektren für Kompaktgeometrie sind in Abb. 3542.3.4 dargestellt.

Für die Bohrlochgeometrie hängt der Verlauf des Spektrums wesentlich vom Abstand (D) Abschirmung - Detektor und vom Abstand (d) Abschirmung - Quelle ab (Abb. 3542.3.3/5). Die im Spektrum auftretenden Streupeaks der Primärstrahlung können in bekannter Weise über den Streuwinkel erklärt werden.

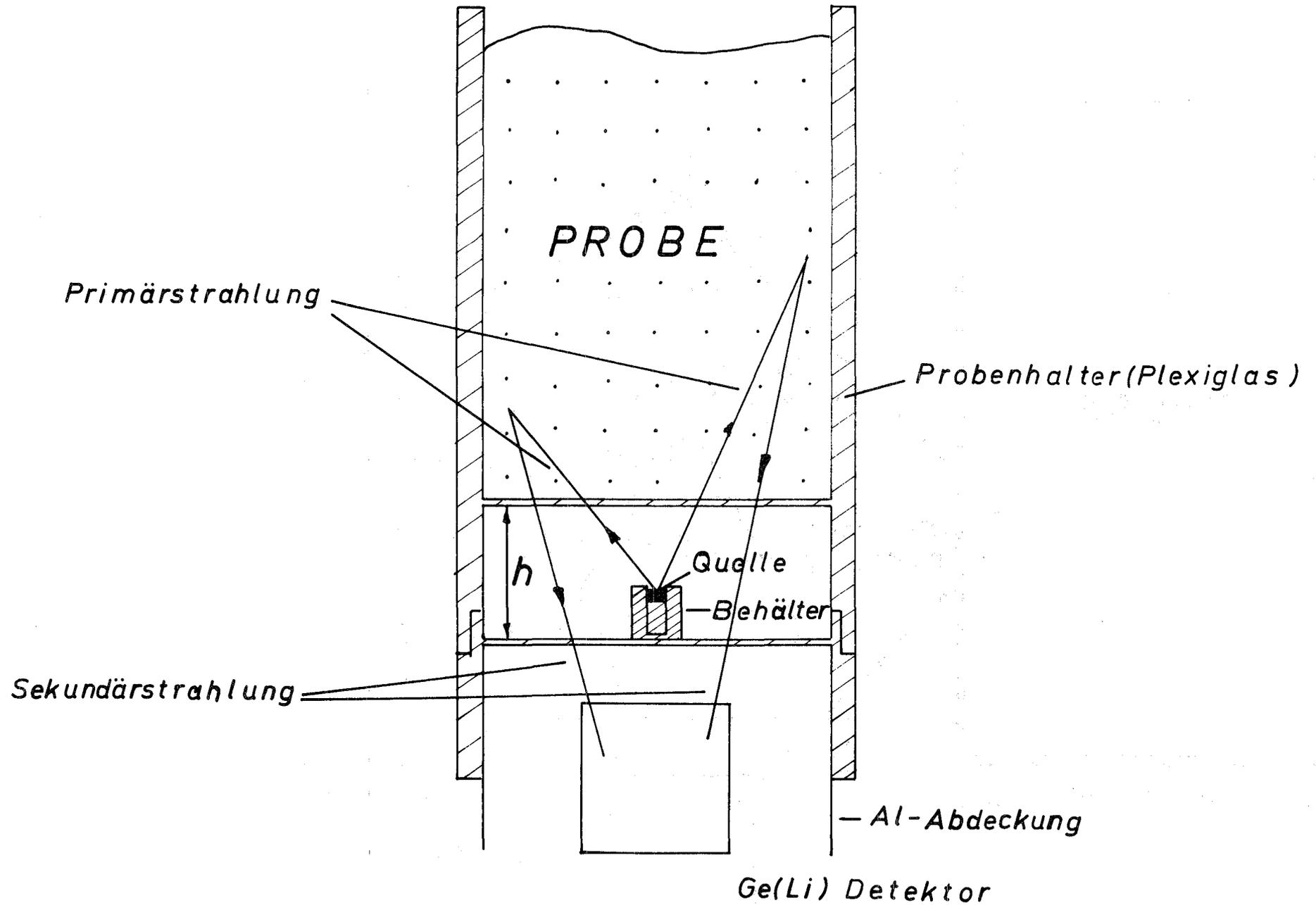


Abb. 3542.3.2: Meßanordnung für Kompaktgeometrie (Maßstab 1:1)

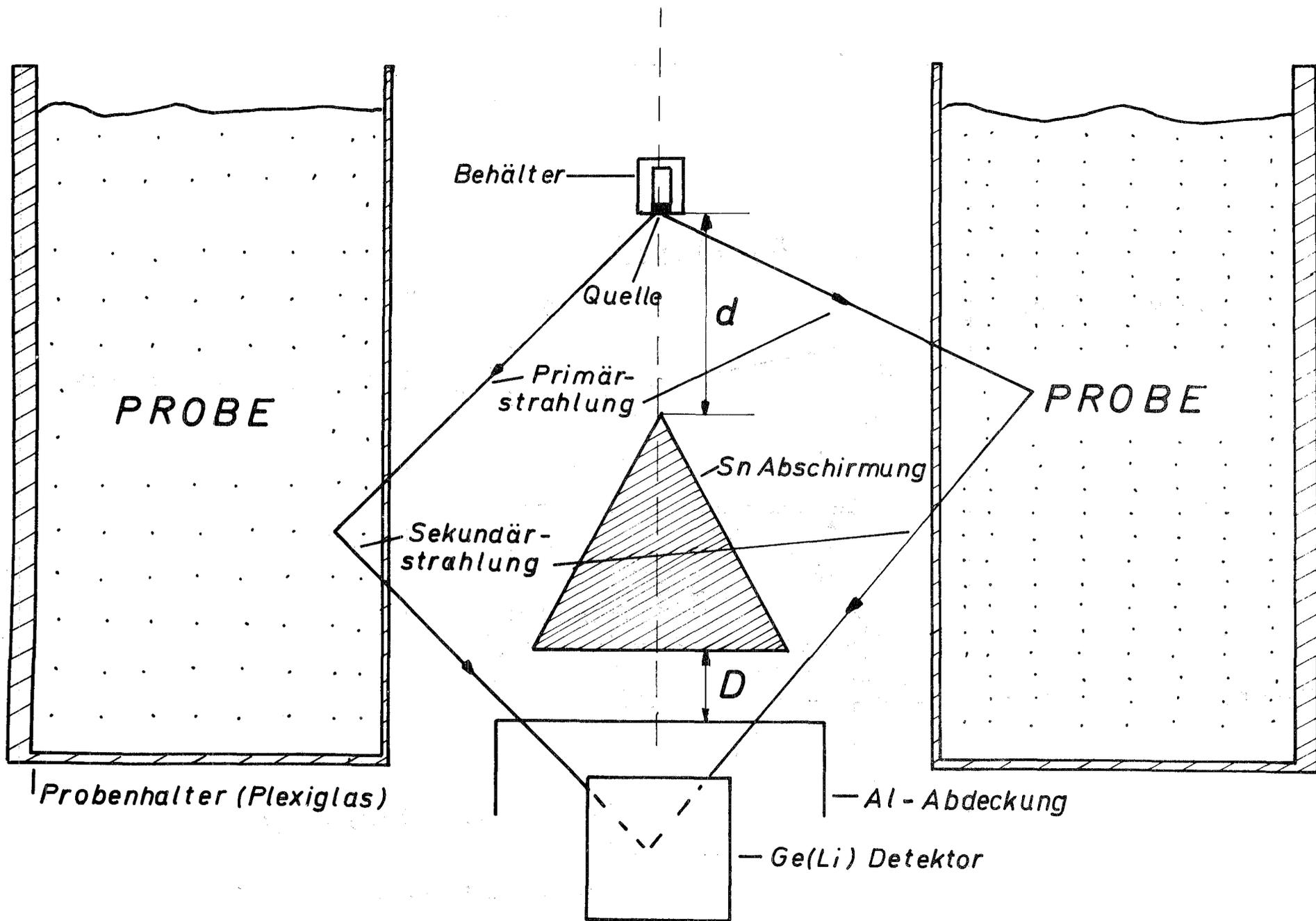


Abb. 3542.3.3: Meßanordnung für Bohrlochgeometrie (Maßstab 1:1)

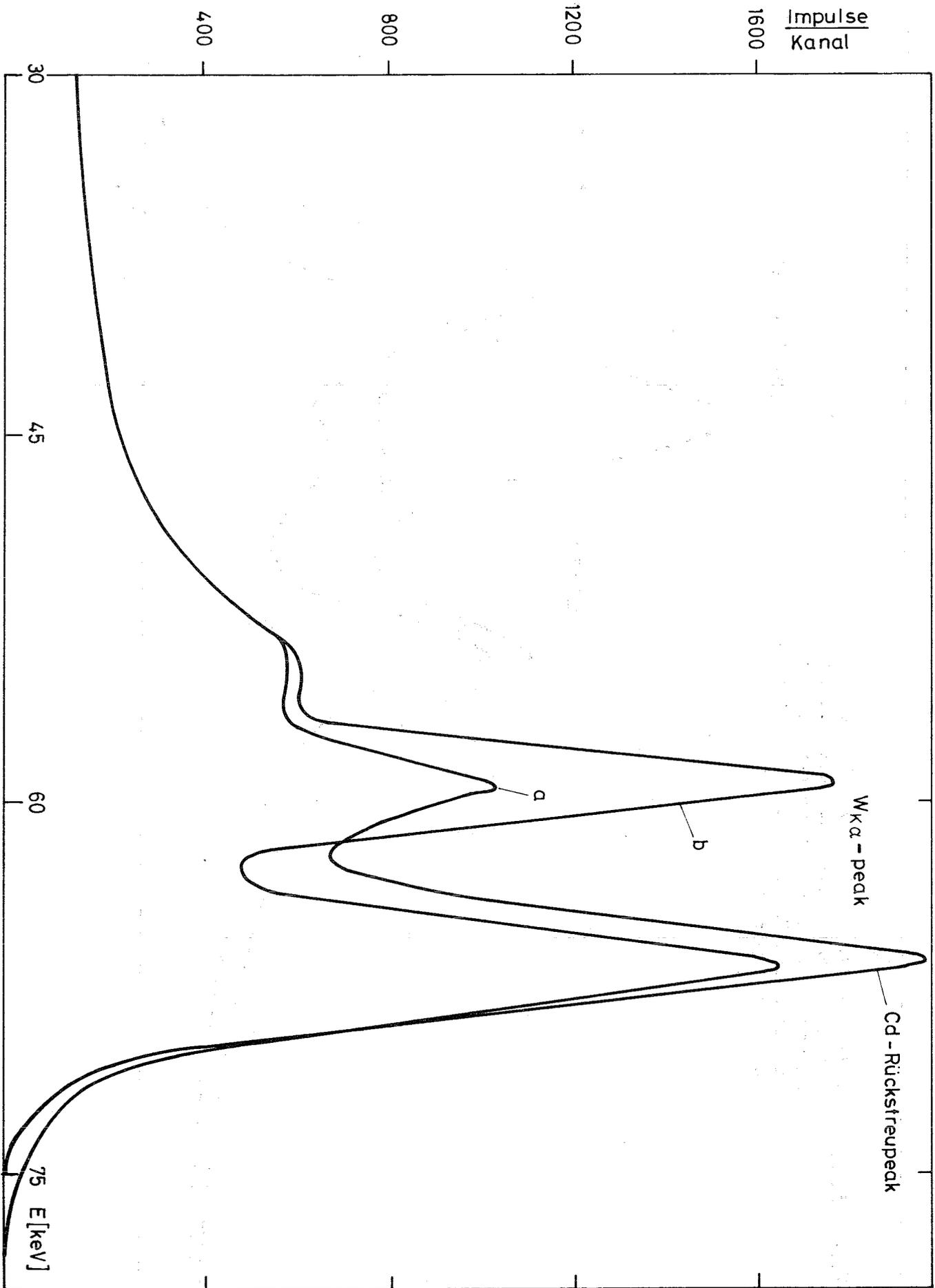
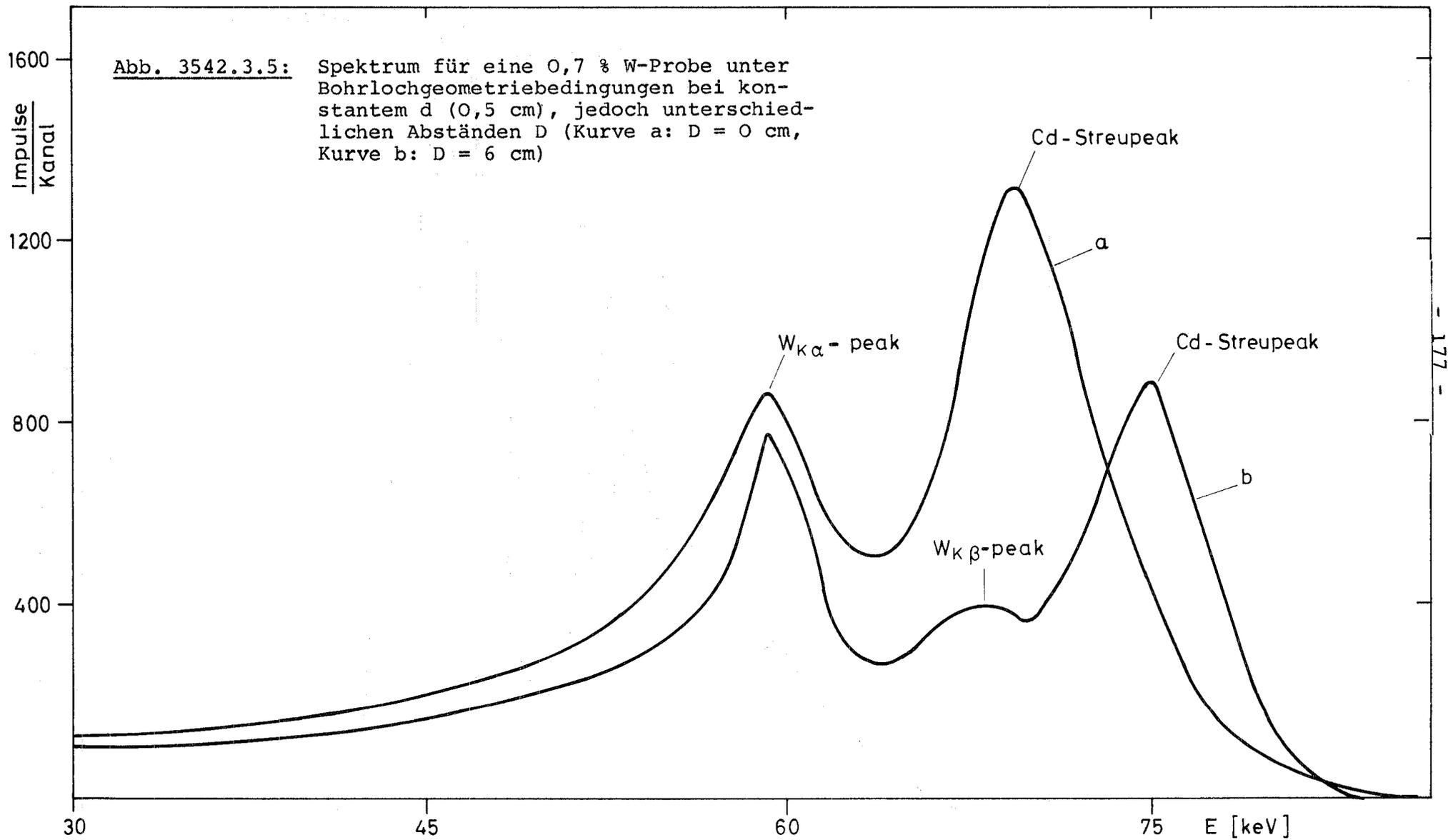


Abb. 3542.3.4: Spektrum für Proben mit 0,7 % W (a) und 3 % W (b) unter Kompaktgeometriebedingungen



Als Kriterium für optimale Meßbedingungen bei der Bohrlochgeometrie wurde das Minimum der relativen Standardabweichung für die  $W_{K\alpha}$ -Intensität (nach Abzug des Untergrunds) bzw. das Maximum des Verhältnisses der Intensität der  $W_{K\alpha}$ -Strahlung zum Untergrund genommen. Die günstigsten Abstände (D) und (d) für verschiedene Abschirmformen und einen Detektor mit 26 mm Durchmesser wurden experimentell ermittelt und sind in Tab. 3542.3.1 zusammengestellt. Diese Ergebnisse gelten für einen Bohrlochdurchmesser von 116 mm; der Zusammenhang zwischen den günstigsten Werten von (D) bzw. (d) und anderen Bohrlochdurchmessern ist aufgrund der jetzt vorliegenden experimentellen Daten berechenbar.

Tab. 3542.3.1: Günstigste Abstände (D) und (d) für verschiedene Abschirmungen bei Bohrlochgeometrie

Form	Abschirmung (mm)		Abstand (mm)	
	Durchmesser	Dicke	D	d
Zylinder	30	10	15	80
	30	15	15	15
	30	20	15	60
	45	10	25	10
	45	15	25	65
	45	20	25	60
Kegel	55	50	30	30

#### 1.2.4 Eichkurven

Mit den eingangs erwähnten Eichreihen wurde die Abhängigkeit der  $W_{K\alpha}$ -Intensität von der Wolfram-Konzentration für Kompaktgeometrie experimentell ermittelt. Die Spektren für Proben mit 0,7 % und 3 % Gehalt sind in Abb. 3542.3.4 dargestellt. Zur Messung der reinen  $W_{K\alpha}$ -Strahlung ist der Abzug der Untergrundstrahlung notwendig, der nach der Trapezmethode vorgenommen wurde. Einen Vergleich experimenteller und theoretischer Ergebnisse ist in Abb. 3542.3.6 dargestellt. Die Kurve a für  $SiO_2$  als Matrix, wurde unter Verwendung der Formel (1) errechnet; zur Berechnung der Kurve b für eine natürliche Gesteinsmatrix wurden leukokrateisenreiche Gesteine zugrunde gelegt. Für die Berechnung der Massenabsorptionskoeffizienten wurden die in (23 - 25) gemachten Angaben verwendet. Die experimentellen Ergebnisse sind als Punkte für  $SiO_2$ -Matrix und als Kreuze für natürliche Gesteinsmatrix angegeben. Die eingetragenen Fehlerbereiche betragen das zweifache der Standardabweichungen. Die Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Ergebnissen erscheint befriedigend. Die in der Praxis auftretenden Schwankungen in der Matrixzusammensetzung sind sicher geringer als die in den Laborversuchen zugrunde gelegten; es sollten daher keine größeren Fehler als die Differenz zwischen den Kurven a und b auftreten. Bildet man jedoch (freilich durch zusätzlichen meßtechnischen Aufwand) stets das Verhältnis

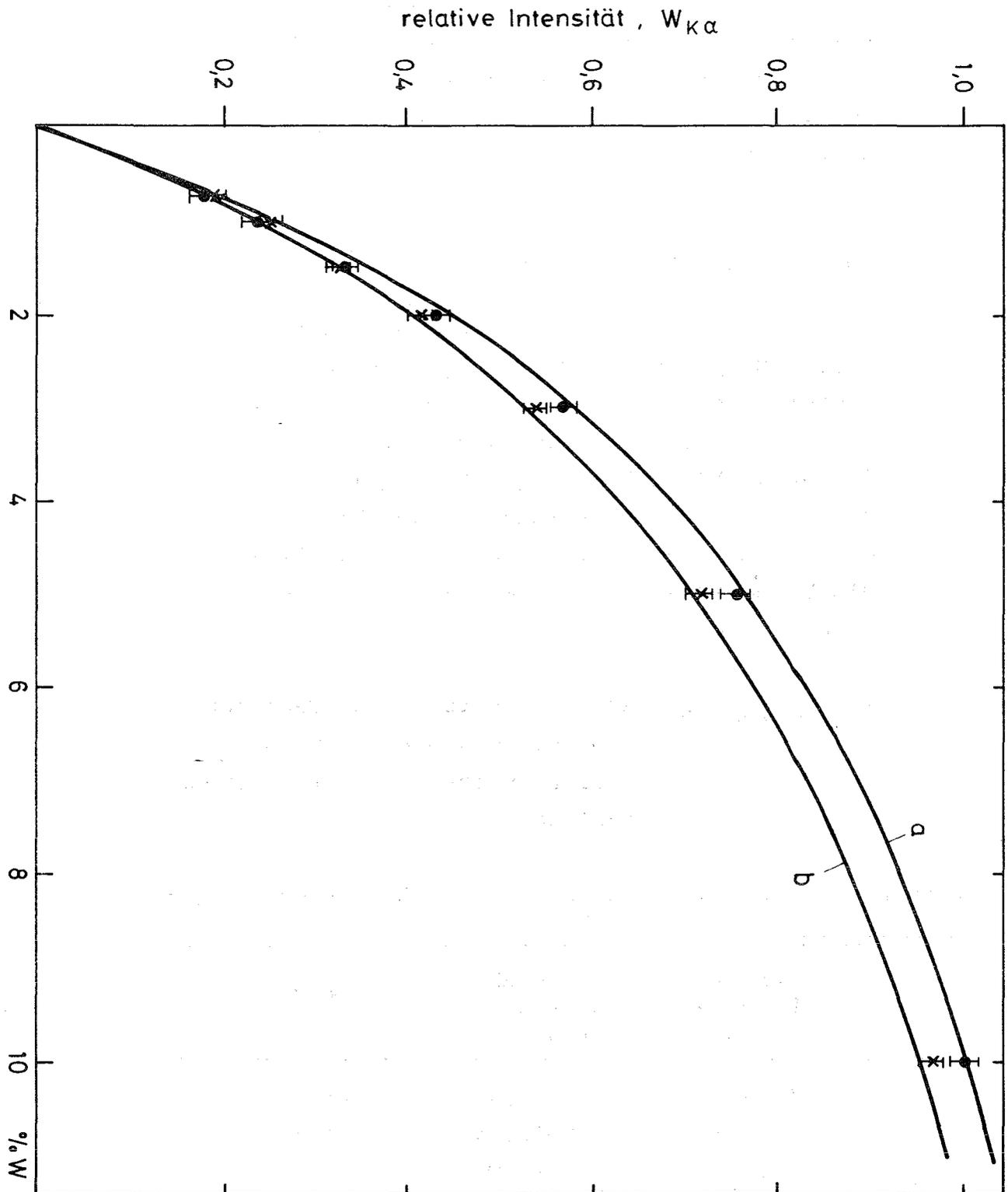


Abb. 3542.3.6: Vergleich der theoretischen  $W_{K\alpha}$ -Eichkurven (Kurve a für  $SiO_2$ -Matrix, Kurve b für eisenreiche Gesteinsmatrix) mit experimentell bestimmten Einzeldaten (Punkte für  $SiO_2$ -Matrix, Kreuze für Gesteinsmatrix)

der Intensität der Fluoreszenzstrahlung zur Intensität der Streustrahlung, dann erhält man eine Eichkurve, die es erlaubt den Erzgehalt praktisch unabhängig von der Matrixzusammensetzung zu bestimmen.

#### 1.2.5 Analyse natürlicher Gesteinsproben

Fünf natürliche Gesteinsproben unbekannter Matrixzusammensetzung (gemahlen auf Korngrößen unterhalb 100  $\mu\text{m}$ ) wurden in Kompaktgeometrie unter Verwendung der Eichkurven der Abb. 3542.3.6 analysiert. Zum Vergleich wurden die Konzentrationen dieser Proben durch Neutronenaktivierungsanalyse bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 3542.3.2 zusammengestellt.

Tab. 3542.3.2: Analysen natürlicher Gesteinsproben; Vergleich Röntgenfluoreszenzanalyse mit Aktivierungsanalyse

Proben-Nr.	Röntgenfluoreszenzanalyse		Aktivierungsanalyse % W
	nach Eichkurve a % W	nach Eichkurve b % W	
1	11,40 $\pm$ 0,30	13,50 $\pm$ 0,40	11,10
2	4,75 $\pm$ 0,12	5,60 $\pm$ 0,15	4,60
3	0,25 $\pm$ 0,03	0,35 $\pm$ 0,03	0,35
4	0,70 $\pm$ 0,35	0,80 $\pm$ 0,035	0,85
5	0,67 $\pm$ 0,035	0,78 $\pm$ 0,035	0,71

Die Analysenzeiten für eine Probe betragen 200 sec, sie können jedoch durch Verwendung höherer Aktivitäten der Anregungsquelle weiter verkürzt werden. Die in der Tab. 3542.3.2 angegebenen Fehler bedeuten zwei Standardabweichungen. Man sieht aus den Ergebnissen, daß für höhere Wolframkonzentrationen die Eichkurve a, für niedrige Wolframkonzentrationen die Eichkurve b die besseren Werte liefert. Dies steht in guter Übereinstimmung mit Erfahrungen über die Zusammensetzung von wolframhaltigen Gesteinen (26). Danach treten höhere Wolfram-Gehalte in recht wenig verunreinigter  $\text{SiO}_2$ -Matrix auf, während bei niedrigen Konzentrationen mit Verunreinigungen durch andere Metalle, z.B. Fe, gerechnet werden muß.

### 1.3 Schlußfolgerungen

- Die Methode der nichtdispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse für die Bestimmung in Gesteinsproben wurde für Laborbedingungen ausgearbeitet. Verwendet wurde  $^{109}\text{Cd}$  als Quelle für die Primärstrahlung. Es erscheint möglich, diese Methode in ein Industrielaboratorium sofort einzuführen und Konzentrationen sogar noch unterhalb 0,1 % W zu bestimmen.
- Für Bohrlochbedingungen wurde für Röntgenfluoreszenzmessungen die optimale Meßgeometrie ermittelt. Das Problem des

Korngrößeneinflusses unter Bohrlochbedingungen scheint lösbar. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

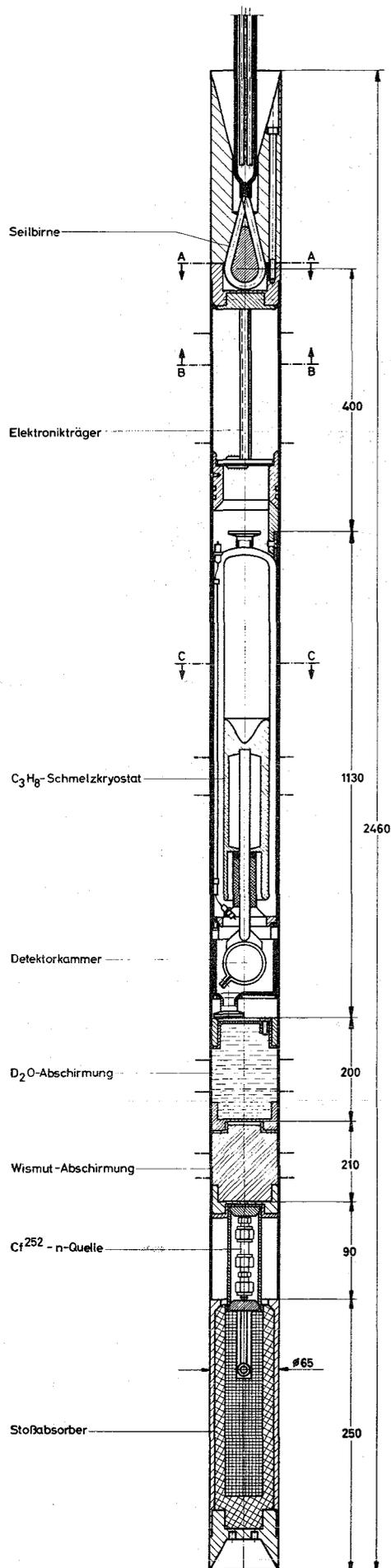
- Die Anwendung von  $^{57}\text{Co}$  als Primäranregungsquelle wird studiert. In diesem Fall ist eine Verwendung eines Szintillationsdetektors möglich. Ein solcher ist unter Feldbedingungen einem Ge(Li)-Detektor nicht zuletzt wegen der günstigeren Kosten wahrscheinlich vorzuziehen.

#### 3542.6 BOHRLOCHSONDEN

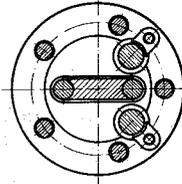
G. Böhme, L. Bösch, R. Wolf, U. Fanger

Nachdem in (1) beschriebenen Konzept wurde die Bohrlochsonde Mittersill im Detail ausgearbeitet (Abb. 3542.6.1). Eine Ausschreibung zwecks Beschaffung der kompletten Meßsonde erbrachte nur ein Angebot, auf das aus Kosten- und Termingründen (DM 400.000,-; Lieferung nicht vor August 1972) nicht eingegangen werden konnte. Daher wurde eine Eigenentwicklung mit Beschaffung von Einzelkomponenten begonnen.

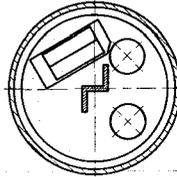
- So wurden die notwendigen Versuche zum Bau des benötigten Schmelzkryostaten (Abb. 3542.6.2) durchgeführt. Der konzipierte Kryostat gewährleistet eine Einsatzdauer (ohne Zwischenkühlung) von 6 h, die für den vorgesehenen Versuch in Mittersill ausreicht.



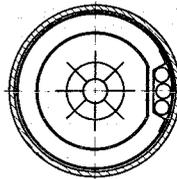
Schnitt A-A



Schnitt B-B



Schnitt C-C



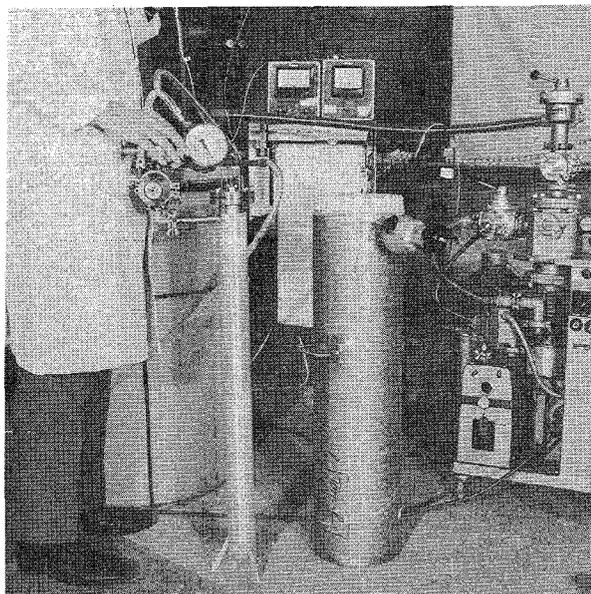


Abb. 3542.6.2: Versuchsaufbau Schmelzkryostat

- Weiter wurden Versuche zur Datenübertragung über entsprechende Koaxialkabel durchgeführt, wobei sich bei Längen von 200 m keine Verschlechterung der Energieauflösung des Detektors (3 %) ergab.

Alle Komponenten (mechanische Teile und Kryostat, Ge(Li)-Detektor und Elektronik, Kabel, sowie Fördergerät) sind bestellt. Eine termingerechte Durchführung des Experiments erscheint möglich.

### 3543 NEUTRONENRADIOGRAPHIE

Die Neutronenradiographie ist ein Verfahren zur Abbildung von Objekten mit Neutronen. Sie ist in vielen Aspekten der Radiographie mit Röntgen- und Gammastrahlen ähnlich, kann diese aber in einigen Fällen wesentlich ergänzen. Wichtige Anwendungsgebiete sind die Biologie/Medizin und die zerstörungsfreie Werkstoffprüfung.

$^{252}\text{Cf}$  ermöglicht es, eine transportable Neutronenradiographieanlage zu bauen, die in verschiedensten Laboratorien eingesetzt werden kann. Die Einrichtung sollte so ausgelegt sein, daß sie auch die Möglichkeit zum Aktivieren von Proben für Aktivierungsanalysen bietet.

#### 1. Konzipierung einer Neutronenradiographie-Anlage

W. Kathol

Es wurde eine Studie über das Verfahren und die Anwendungsmöglichkeiten der Neutronenradiographie, insbesondere mit  $^{252}\text{Cf}$  als Neutronenquelle, angefertigt. Aufgrund der Ergebnisse, die in einem Bericht (27) zusammengefaßt werden, wird eine Neutronenradiographie-Anlage entwickelt. Dabei stehen besonders die Probleme der Neutronenkollimation und Bildwandlersysteme im Vordergrund.

Literaturverzeichnis

- (1) Projekt Actiniden, 1. Halbjahresbericht 1971, KFK-1456
- (2) L.J. Mullins, J.A. Leary, Nucl. Appl. 6 (1969) 287
- (3) G.M. Matlack, C.F. Metz, LA-3696 (1967)
- (4) J.L. Ryan, TID 7607 (1961)
- (5) EURAEC-1963 (1965)
- (6) O. Menis, USAEC-Report TID-7015 (1958)
- (7) R.H. Powell, O. Menis; Analytical Chem. 30 (1958) 1546
- (8) J.C. Warf, W.E. Cline, R.D. Terebough; Analytical Chem. 26 (1954) 342
- (9) C.E. Planski, BNWL-601, WC 4
- (10) B. Kanellakopoulos, H. Parthey, Nukleonik 12 (1968) 1
- (11) H. Parthey, B. Kanellakopoulos, Nukleonik 8 (1966) 363
- (12) Mitteilung der Firma W.C. Heraeus, GmbH, Hanau
- (13) R. Ehret, H. Domberg, H. Lohner, KFK-1293
- (14) C. Günther und W. Kinnebrock, KFK-1381
- (15) L.P. Abagjan et al., KFK-4r-144
- (16) E. Kiefhaber, persönliche Mitteilung
- (17) N.A. Blokhin, The Methods of X-Ray Analysis, GIFLM, Moscow, 1959, 303

- (18) A. Lubecki, J. Radioanal. Chem. 6, 193 (1970)
- (19) A. Lubecki, B. Hoyńska und M. Wasilewska, Spectrochimica Acta, 23 B, 465 (1968)
- (20) A. Lubecki, Spectrochimica Acta 23 B, 497 (1968)
- (21) P.F. Berry, T. Furute und J.R. Rhodes, Advances in X-Ray Analysis, 12, 612 (1969)
- (22) J.F. Cameron, J.R. Rhodes, Nucleonics, 19, No. 6, 53 (1961)
- (23) E. Patrossi in R. Theisen, Quantitative Electron Microprobe Analysis, Springer, Berlin-Heidelberg, 1965, S. 32
- (24) J.H. McCarry u.a., Phys. Rev., 153, 301 (1967)
- (25) A.L. Conner, H.F. Atwater und E.H. Plassman: Phys. Rev., A., 1, 539 (1970)
- (26) R. Höll, Inst. f. allg. und angew. Geologie, Univ. München, priv. Mitteilung
- (27) W. Kathol, KFK-1542, in Vorbereitung

