

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM**

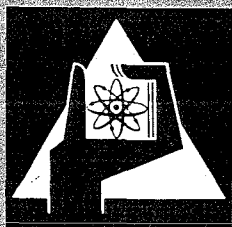
**KARLSRUHE**

Oktober 1972

KFK 1656

Projekt Actiniden

**1. Halbjahresbericht 1972**  
**PACT-Bericht Nr. 24**



**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**

**KFK 1656**

**PROJEKT ACTINIDEN**

**ERSTER HALBJAHRESBERICHT 1972**

**(PACT-Bericht Nr. 24)**

**Gesellschaft für Kernforschung mbh, Karlsruhe**





Der vorliegende 1. Halbjahresbericht 1972 beschreibt die Arbeiten die von den Instituten und Abteilungen der GfK im Rahmen des Projektes Actiniden durchgeführt wurden.

This first semiannual report 1972 describes the results of activities of the Actinide Project performed by Institutes and Departments of GfK.

1. The first part of the document is a list of names and titles, including "The Hon. Mr. Justice G. D. C. O'Connell, Chief Justice of the Supreme Court of the State of New South Wales" and "The Hon. Mr. Justice G. D. C. O'Connell, Chief Justice of the Supreme Court of the State of New South Wales".

2. The second part of the document is a list of names and titles, including "The Hon. Mr. Justice G. D. C. O'Connell, Chief Justice of the Supreme Court of the State of New South Wales" and "The Hon. Mr. Justice G. D. C. O'Connell, Chief Justice of the Supreme Court of the State of New South Wales".

I n h a l t	Seite
 <b>PROJEKT ACTINIDEN</b>	
Gewinnung der Brutstoffe für <sup>238</sup> Pu und Transplu- tone	1
Gewinnung der Actiniden aus dem HAW der WAK	1
1. Referenzfließschema für eine Isolierungsan- lage für Americium und Curium (ISAAC)	1
2. Entwicklung des Extraktionszyklus	10
3. Entwicklung des Kationenaustausch-Zyklus	15
Verarbeitung und Endlagerung hochradioaktiver Abfälle	22
1. Konditionierung der hochaktiven Spaltprodukt- lösungen durch Denitrifizierung	23
Targetierung und Bestrahlung	29
Cermetentwicklung	29
1. Bestrahlungsprogramm	29
2. Herstellung der Bestrahlungsstäbe	31
3. Bestrahlungseinsätze	39
4. Bestrahlungsergebnisse	46
Legierungsentwicklung	50
1. Legierungsherstellung	50
2. Untersuchung der Am-Verteilung bei 10 w/o-iger Legierung	51

## II

	Seite
3. Untersuchung der inneren Struktur	52
4. Fernbedienbare Sägemaschine	54
5. Bestrahlungen im FR2	55
Bestrahlen von Pu/Al-Legierungen	57
1. Nachuntersuchung des FR2-Pu-Bündels FR2-53/1	57
2. Ermittlung des epithermischen Flußanteils in BR2-Bestrahlungskanälen	59
 Chemische Aufarbeitung bestrahlter Transuranelemente	 63
Aufarbeitung bestrahlter <sup>237</sup> Neptunium-Targets	63
1. Die <sup>238</sup> Pu-Menge im bestrahlten Np-Target	63
2. Ausbeuten	65
3. Reinigung von <sup>238</sup> Pu auf Anionenaustausch	66
4. Neptuniumoxalatfällung	70
 Americiumtargetaufarbeitung	 72
1. Untersuchungen am Hochdruck-Ionenaustauschsystem	72
2. Aufbau der Fließschematestanlage	77
3. Versuche zur In-line-Strahlenmeßtechnik	82
 Aufarbeitung bestrahlter Pu-Targets	 88
 Verfahrens- und Zellentechnik	 93
Prozeßeinrichtungen für die Gewinnung von <sup>238</sup> Pu und <sup>242,244</sup> Cm	93

### III

	Seite
Laboranlage im Caisson I des TPL	93
1. Beschaffung und Aufbau der Zellen	93
2. Prozeßeinrichtung zur Am-Targetaufarbeitung	94
3. Verfahrenstechnische Untersuchungen	95
4. Komponentenentwicklung	95
 Actinidenanalyse	 102
1. Bestimmung von Spurenverunreinigungen in AmO <sub>2</sub>	102
2. Analysen von bestrahlten und unbestrahlten Actinidenproben	106
3. Herstellung von Präparaten für die α-Spektroskopie	109
4. Massenspektrometrie und Kernstrahlenspektroskopie	111
 Anwendungsorientierte Entwicklung	 115
Herstellung von Neutronenquellen	115
1. Einrichtungen von Zellen mit starker Neutronenabschirmung	115
2. Neutronenquellen für interstitielle Therapie	116
3. Kapselung von ca. 1 mg <sup>252</sup> Cf	118
4. Herstellung von schwachen <sup>252</sup> Cf-Neutronenquellen	119
5. Herstellung einer <sup>241</sup> Am <sup>16</sup> O <sub>2</sub> /Li-Neutronenquelle	119
 Anwendung von Energiequellen	 122
 Herzschrittmacher	 122

	Seite
1. Brennstoff $^{238}\text{Pu}$	123
2. Kapselfertigung	129
3. Kapselsicherheit	131
Anwendung von Neutronenquellen	140
Aktivierungsanalyse	140
1. $^{252}\text{Cf}$ -Bestrahlungseinrichtung im LIT	140
2. Metallseifen-Analysensystem (Titan-Bestimmung in Bohrkernen)	140
3. Prozeßanalyse (Wolfram-Bestimmung in Gesteinen)	142
Lagerstättenprospektion	143
1. Wolframprospektion	143
2. Exploration von marinen Lagerstätten	148
Vergleich Aktivierungsmethoden mit Röntgenfluoreszenz-Analyse	157
1. Einleitung	157
2. Einfache radiometrische Methoden	157
3. Kombination verschiedener Analysenmethoden	159
4. Schlußfolgerungen	160
Meßsystemkühlung	161
Schleppsonden	162
1. Entwurf des Gesamtsystems für in-situ-Analysen von Mn-Knollen	162
2. Hydraulische Fördereinrichtung	166

	Seite
3. Schüttdichtemessung	167
Bohrlochsonden	171
1. Sonden für die Exploration von Mineral- seifen-Lagerstätten	171
2. Prospektionsvorhaben Mittersill	176
Neutronenradiographie	185
In-vivo-Aktivierungen in der Medizin	185

## VI

Am Bericht haben mitgearbeitet

G. Aha	W. Jung	V. Prech
H. Antoni	E. Jünger	J. Rattke
A. v. Baeckmann	B. Kanellakopulos	W. Reep
U. Berndt	E. Karb	J. Reinhardt
L. Binder	W. Kathol	B. Rieser
H.-J. Bleyl	C. Keller	W. Riffel
G. Böhme	G. Knittel	W. Robel
E. Bojarsky	A. Knobloch	L. Roeder
L. Bösch	G. Koch	B. Roth
H. Braun	G. Kohout	W. Rottmann
P. Brunner	Z. Kolarik	H. Ruf
W. Bumiller	J. Krisch	Sameh A. Ali
B. Burbulla	W. Kuhn	K. Sauermann
E. Dornberger	G. Kunz	L. Schmidt
S.H. Eberle	H.H. Küsel	Th. Schmidt
H. Enderlein	C.H. Leichsenring	J. Schön
D. Ertel	F. Leonhard	P. Schwab
U. Fanger	W. Lins	B. Schweigel
E. Gantner	A. Lubecki	G. Seiler
R. Gasteiger	E. Mainka	L. Sepold
B. Glaser	M. Mangelmann	V. Souba
H. Goldacker	H. Menzel	W. Stegmaier
K.H. Grözinger	P.M. Menzler	A. Suppan
G. Gumb	H. Metzger	W. Theis
K. Hain	H.E. Moessner	K. Vogel
E. Hamburger	H.G. Müller	A. Wacker
G. Hardock	S. Nazaré	W. Weinländer
H. Haug	W. Ochsenfeld	H. Wertebach
W. Hild	G. Ondracek	W. Wettstein
G. Höffle	R. Pepelnik	H. Wohnlich
G. Höhle	R. Pejasa	R. Wolf
K. Jannakos		



## PROJEKT ACTINIDEN

Aufgabe des Projekts Actiniden ist die Weiterentwicklung der Technologie der Transurane (TU). Schwerpunkte des Forschungs- und Entwicklungsprogrammes im Bereich der chemischen Verfahrenstechnik sind die Gewinnung der TU aus hochaktiven Abfalllösungen von Wiederaufarbeitungsanlagen, Untersuchungen über den Einfluß der TU auf die Endlagerung und die Herstellung von biomedizinisch reinem  $^{238}\text{Pu}$ . Im Bereich der Radionuklidtechnik wird die Anwendung der TU als Energie- und Neutronenquellen hoher spezifischer Leistung in der Lagerstättenprospektion, Medizin und Materialprüfung untersucht.

Die im Berichtszeitraum durchgeführten Arbeiten werden, nach folgenden Teilprojekten geordnet, dargestellt:

- 3100 Gewinnung der Brutstoffe für  $^{238}\text{Pu}$  und Transplutone
- 3200 Targetierung und Bestrahlung
- 3300 Chemische Aufarbeitung bestrahlter Transuranelemente
- 3400 Verfahrens- und Zellentechnik
- 3500 Anwendungsorientierte Entwicklung

Den betreffenden Kapiteln sind jeweils Zusammenfassungen vorangestellt.



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

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

Auf Grund der bisher durchgeführten Entwicklungsarbeiten (1,2) wurde ein erweitertes Referenzfließschema für ISAAC aufgestellt (Abb. 3110.1).

#### 1. Referenzfließschema für eine Isolierungsanlage für Americium und Curium (ISAAC)

G. Koch

Bei den Arbeiten für dieses Referenzfließschema wurde davon ausgegangen, daß die Isolierungsanlage an die WAK angegliedert und weitgehend mit der im Planungsstadium befindlichen Verglasungsanlage VERA 2 gekoppelt wird.

##### 1.1 Beschreibung des Referenzfließschemas

Der lWW wird aus dem Lagertank der LAVA in die Denitrierungsstufe der VERA-2 überführt und dort so denitriert, daß eine Reihe von Spalt- und Korrosionsprodukten ausfällt, während Am und Cm sowie die restlichen Spalt- und Korrosionsprodukte (insbesondere Seltene Erden, Alkali- und Erdalkalimetalle) in Lösung gehalten werden. In der anschließenden Filtrationsstufe wird der Spaltproduktniederschlag von der Lösung getrennt. Der Niederschlag wird der Verglasung zugeführt. Die von Feststoffen befreite denitrierte lWW-Lösung (lWWD) gelangt in die ISAAC-Feedeinstellungsstufe.

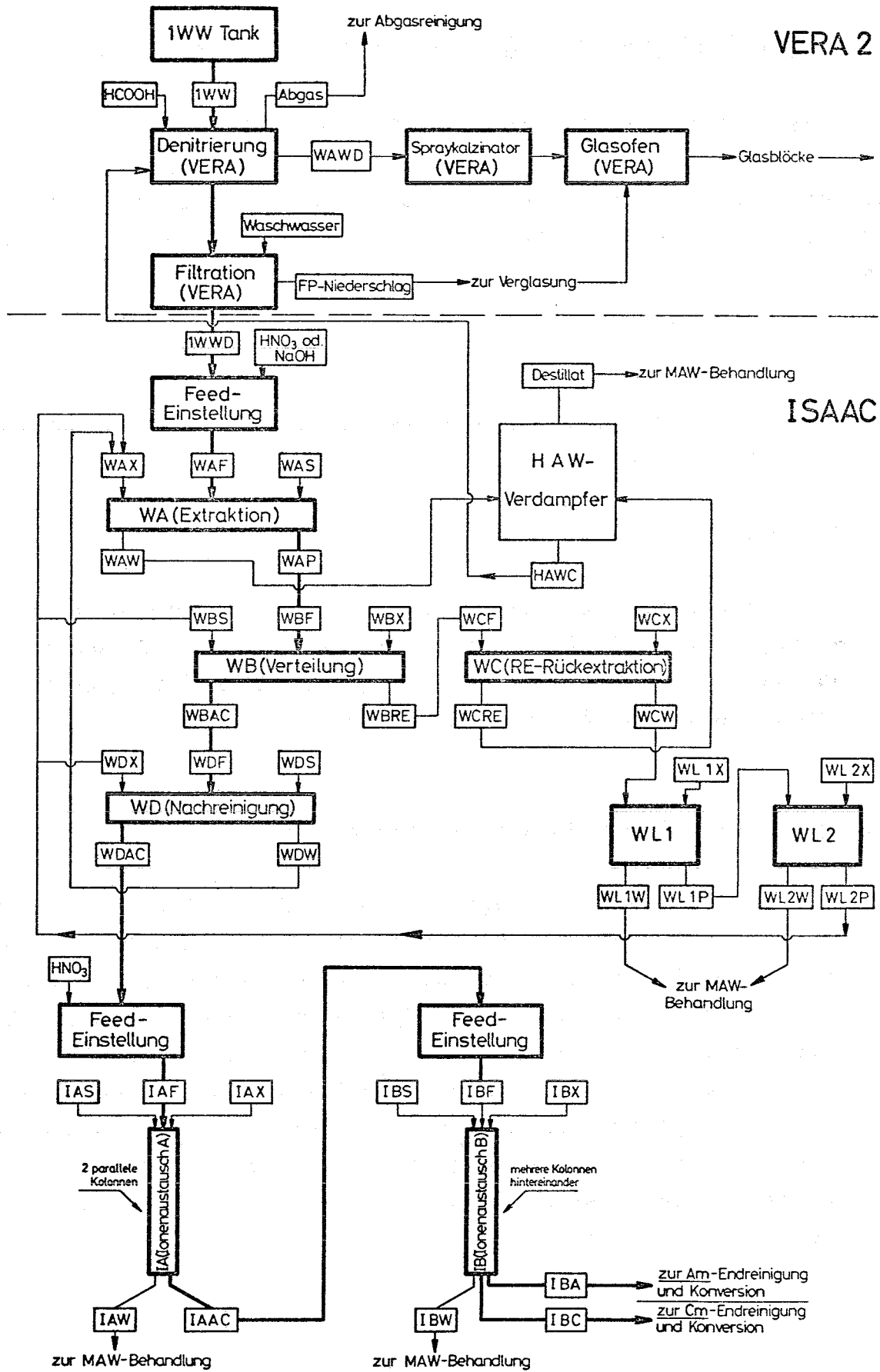


Abb. 3110.1: Referenzfließschema für ISAAC

Die Feedlösung (WAF) für den Extraktionszyklus wird in die WA-(Extraktions-)Batterie eingeführt, wo Am und Cm gemeinsam mit den Seltenen Erden (RE) durch eine HDEHP/TBP/n-Alkan-Lösung (WAX) extrahiert werden. Das wäßrige Raffinat (WAW) enthält die restlichen Spalt- und Korrosionsprodukte und wird dem HAW-Verdampfer zugeführt. Die organische Am/Cm/RE-Lösung wird mit verdünnter Salpetersäure (WAS) gewaschen und gelangt als Produktlösung (WAP) in die WB-(Verteilungs-)Batterie. Hier werden Am und Cm durch eine Milchsäure/Diäthylentriaminpentaacetat (DTPA)-Lösung (WBX) selektiv rückextrahiert, während die Seltenen Erden mittels des organischen Scrubstroms (WBS) in der organischen Phase gehalten werden. Diese WBRE-Lösung wird in die WC-Batterie (RE-Rückextraktion) geleitet, wo die Seltenen Erden durch 5 M  $\text{HNO}_3$  (WCX) rückextrahiert werden. Die wäßrige WCRE-Lösung ist ebenfalls ein hochaktiver Waste, der dem HAW-Verdampfer zugeführt wird, während das organische Lösungsmittel (WCW) in die Lösungsmittelwäsche (WL) gebracht wird. Die wäßrige Am/Cm-Produktlösung (WBAC) aus der WB-Batterie wird einer Nachreinigung (WD-Batterie) unterworfen. Hier werden restliche Seltene Erden durch eine HDEHP/TBP/n-Alkan-Lösung (WDX) extrahiert, während Am/Cm durch eine wäßrige Milchsäure/DTPA-Lösung (WDS) in der wäßrigen Phase gehalten werden. Der organische Extrakt (WDW) wird unmittelbar in die WA-Batterie zurückgeführt, während die wäßrige Produktlösung (WDAC) der Konzentrierungs- und Endreinigungsstufe zugeführt wird.

Für die Regenerierung des Lösungsmittels ist eine Doppelwäsche vorgesehen. Das verbrauchte Lösungsmittel (WCW) gelangt zunächst in die alkalische Wäsche (WL1), wo die im Lösungsmittel zurückgehaltenen Spalt- und Korrosionsprodukte (Fe, Zr, Y, Seltene Erden, Ru usw.) sowie Mono-(äthylhexyl)phosphat ( $\text{H}_2\text{MEHP}$ , Radiolyseprodukt des HDEHP) durch eine alkalische Lactatlösung herausgewaschen werden. Hierbei wird das HDEHP in sein Na-Salz umgewandelt, weshalb die organische Phase (WL1P) anschließend in der sauren Wäsche (WL2) durch  $\text{HNO}_3$

(WL2X) wieder zur freien HDEHP umgesetzt werden muß. Die gewaschene organische Lösung (WL2P) geht in den Prozeß zurück. Die wäßrigen Waschlösungen sind schwach (WL2W) bzw. mittelaktive (WL1W) Waste.

Die stark aktiven Wastelösungen des Extraktionsprozesses, WAW und WCRE, werden im HAW-Verdampfer gemeinsam aufkonzentriert. Das Konzentrat (HAWC) wird in die Denitrierungsstufe der VERA zurückgeführt und dort vollständig denitriert. Anschließend durchläuft dieser Teil des HAW den "normalen" VERA-Weg (Spraykalzinator und Glasofen).

In der Konzentrierungs- und Endreinigungsstufe von ISAAC wird die Am/Cm-Produktlösung aus der Extraktion (WDAC) zunächst im Feedeinstellbehälter auf pH = 1 eingestellt und dann in die Ionenaustauschanlage A (IA) eingeführt (aus praktischen Gründen werden zwei parallele Kolonnen vorgesehen, die wechselweise beladen und eluiert werden). Hier werden Am/Cm an einem Kationenaustauscher (Dowex-50) sorbiert, während die von Am/Cm befreite Milchsäure/DTPA-Lösung die Kolonne als mittelaktiver Waste (IAW) verläßt. Nach der Sorption wird die Kolonne mit 0,1 M HNO<sub>3</sub> (IAS) gewaschen. Anschließend werden Am/Cm mit 3 M HNO<sub>3</sub> (IAX) in einem relativ kleinen Volumen eluiert.

Als letzte Verfahrensstufen folgen die Am/Cm-Trennung, eine eventuelle Endreinigung der Produkte sowie die Konversion zu den Oxiden. Über diese Verfahrensschritte ist noch nicht entschieden. Für die Am/Cm-Trennung wird im Referenzfließschema Hochdruckionenaustausch vorgeschlagen (wird unter PACT 3320 bearbeitet), doch kommt als Alternative die Carbonatfällung in Betracht (wird unter PACT 3330 bearbeitet). Kurze Angaben über Möglichkeiten der Endreinigung und Konversion vgl. im Kap. Mengenschema.

## 1.2 Mengenschema

Die nachstehend angegebenen Flüsse sind bezogen auf den für VERA-2 geplanten Tagesdurchsatz von 500 Liter l WW (bei einer anderen Betriebsweise von ISAAC sind die Flüsse mit entsprechenden Faktoren zu versehen). Die Am/Cm-Konzentrationen im l WW basieren auf den kürzlich von Rohrman (3) angegebenen Actinidenkonzentrationen in LWR-Brennstoffen (schwach angereichertes Uran, Abbrand 25 000 MWd/t): 47 g/t  $^{241}\text{Am}$ , 53,3 g/t  $^{243}\text{Am}$ , 10,7 g/t  $^{244}\text{Cm}$ .

### Abkürzungen:

#### Allgemeines

FP	Spaltprodukt
KP	Korrosionsprodukt
HDEHP	Di-(2-äthylhexyl)-phosphorsäure
TBP	Tributylphosphat
Na <sub>5</sub> DTPA	Pentatriamium-diäthylentriaminpentaacetat
HLac	Milchsäure
n-Alkan	Alkan C <sub>10</sub> - C <sub>13</sub> (Gelsenberg AG)

#### l WW-Tank

l WW 27 g/l FPs, davon 10 g/l REs; 0,12 g/l Am;  
0,01 g/l Cm; 4 g/l KPs; 5 g/l Na; ca. 4 M HNO<sub>3</sub>;  
f = 500 l/d (20 l/h)

### Denitrierung und Filtration

#### FP-Niederschlag

enthält im wesentlichen die Spalt- und Korrosionsprodukte außer Seltenen Erden, Rb, Sr, Cs, Ba und Ni. Geschätzte Menge etwa 5,5 kg/d. Der Niederschlag wird in der Verglasungsanlage verglast.

l WWD denitrierter l WW + Waschwässer, enthält im wesentlichen Am, Cm, REs, Rb, Sr, Cs, Ba und Ni. Geschätztes Volumen etwa 900 l/d.

## Extraktionsprozess

### Feedeinstellung

Der 1 WWD wird mittels  $\text{HNO}_3$  (oder NaOH) auf die Sollkonzentration des WAF eingestellt (s.u.)

### WA-Batterie (Extraktion)

- WAF ca. 8 g/l FPS (davon 5 g/l RES); 0,06 g/l Am; 0,005 g/l Cm; 0,2 g/l Ni; 2,5 g/l Na (alle Metalle als Nitrate);  $\text{pH} = 2 \pm 0,5$ ;  $f = 1000$  l/d (40 l/h)
- WAX 0,3 M HDEHP; 0,2 M TBP; n-Alkan;  $f = 2500$  l/d (100 l/h)
- WAS 0,02 M  $\text{HNO}_3$ ;  $f = 670$  l/d (27 l/h)
- WAW 1,8 g/l FPS (Rb, Cs, Sr, Ba); 0,12 g/l Ni; 1,5 g/l Na (alle Metalle als Nitrate);  $\text{pH} = 1,2 \pm 0,2$ ;  $f = 1670$  l/d (67 l/h)
- WAP 2 g/l RES; 0,024 g/l Am; 0,002 g/l Cm; 0,2 M HDEHP; 0,2 M TBP; n-Alkan;  $f = 2500$  l/d (100 l/h)

### WB-Batterie (Verteilung)

WBF = WAP

- WBX 0,05 M  $\text{Na}_5\text{DTPA}$ ; 1 M HLac;  $\text{pH} = 3,0 \pm 0,1$ ;  $f = 830$  l/d (33 l/h)
- WBS 0,3 M HDEHP; 0,2 M TBP; n-Alkan;  $f = 830$  l/d (33 l/h)
- WBAC 0,072 g/l Am; 0,006 g/l Cm; 0,006 g/l RES; 0,05 M  $\text{Na}_5\text{DTPA}$ ; 1 M HLac;  $\text{pH} = 3,0 \pm 0,1$ ;  $f = 830$  l/d (33 l/h)
- WBRE 1,5 g/l RES; 0,3 M HDEHP; 0,2 M TBP; n-Alkan;  $f = 3330$  l/d (133 l/h)

### WC-Batterie (RE-Rückextraktion)

WCF = WBRE

- WCX 5 M  $\text{HNO}_3$ ;  $f = 830$  l/d (33 l/h)



WCRE 6 g/l RES; 4,9 M HNO<sub>3</sub>; f = 830 l/d (33 l/h)  
WCW 0,3 M HDEHP; 0,2 M TBP; n-Alkan; f = 3330 l/d  
(133 l/h)

WD-Batterie (Am/Cm-Nachreinigung)

WDF = WBAC

WDX 0,3 M HDEHP; 0,2 M TBP; n-Alkan; f = 625 l/d  
(25 l/h)  
WDS 0,05 M Na<sub>5</sub>DTPA; 1 M HLac; pH = 3,0 ± 0,1;  
f = 210 l/d (8,4 l/h)  
WDAC 0,058 g/l Am; 0,0048 g/l Cm; 0,05 M Na<sub>5</sub>DTPA;  
1 M HLac; pH = 3,0 ± 0,1; f = 1040 l/d  
(41 l/h)  
WDW 0,008 g/l RES; 0,3 M HDEHP; 0,2 M TBP; n-Alkan;  
f = 625 l/d (25 l/h)

WL1-Wäscher (alkalische LM-Wäsche)

WCW s.o.  
WL1X 0,5 M NaLac; 1,4 M NaOH; f = 830 l/d (33 l/h)  
Verweilzeit von organischer und wäßriger Phase  
ca. 1 h  
WL1W 0,5 M NaLac; 0,2 M NaOH; f = 830 l/d (33 l/h)  
(mittelaktiver Waste)  
WL1P 0,3 M NaDEHP; 0,2 M TBP; n-Alkan, f = 3330 l/d  
(133 l/h)

WL2-Wäscher (saure LM-Wäsche)

WL1P s.o.  
WL2X 3,5 M HNO<sub>3</sub>; f = 330 l/d (13 l/h)  
Verweilzeit von organischer und wäßriger Phase  
ca. 10 min  
WL2W 3 M NaNO<sub>3</sub>; 0,5 M HNO<sub>3</sub>; f = 330 l/d (schwach bis  
mittelaktiver Waste)  
WL2P 0,3 M HDEHP; 0,2 M TBP; n-Alkan; f = 3330 l/d  
(133 l/h)

### HAW-Verdampfer

WAW s.o.

WCRE s.o.

### Destillat

ca. 1,3 M  $\text{HNO}_3$ ; f = 2250 l/d (mittelaktiver Waste)

HAWC 32 g/l FPs (davon 20 g/l REs, 12 g/l Alkali- und Erdalkalimetalle); 0,8 g/l Ni; 10 g/l Na; 4 M  $\text{HNO}_3$ ; f = 250 l/d

Der HAWC wird in die VERA überführt, dort im Denitrator denitriert, anschließend im Spraykalzinators und Glasofen verglast.

### Konzentrierung und Am/Cm-Trennung

IA-Kolonnen (Ionenaustausch A; 2 parallele Kolonnen)

### Feedeinstellung

WDAC s.o.

$\text{HNO}_3$  14,8 M  $\text{HNO}_3$ ; f = 25 l/d

### Ionenaustausch

IAF 0,056 g/l Am; 0,0047 g/l Cm; 0,049 M  $\text{H}_5\text{DTPA}$ ; 0,98 M HLac; 0,24 M  $\text{NaNO}_3$ ; pH = 0,9  $\pm$  0,1; f = 1065 l/d

IAS 0,1 M  $\text{HNO}_3$ ; f = 50 l/d

IAW 0,047 M  $\text{H}_5\text{DTPA}$ ; 0,93 M HLac; 0,23 M  $\text{NaNO}_3$ ; pH = ca. 0,9; f = 1115 l/d

IAX 3 M  $\text{HNO}_3$ ; f = 25 l/d

IAAC 2,4 g/l Am; 0,2 g/l Cm; 0,5 g/l Na; 0,012 M  $\text{H}_5\text{DTPA}$ ; 2,9 M  $\text{HNO}_3$ ; f = 25 l/d

### Ionenaustausch B

Für die Am/Cm-Trennung wird ein Hochdruck-Ionenaustauschverfahren vorgesehen. Prozeßdetails sind noch nicht verfügbar.

## Endreinigung und Konversion der Produkte

Diese Verfahrensschritte sind noch nicht ausgearbeitet, sie hängen wesentlich von den Details des Am/Cm-Trennverfahrens ab. Zwei Möglichkeiten zeichnen sich ab:

Entweder

direkte Fällung von Am bzw. Cm als Oxalate aus den Produktlösungen IBA bzw. IBC, anschließend Filtration und Kalzinierung zu den Oxiden.

oder nochmalige Ionenaustausch-Sorption des Am bzw. Cm aus IBA bzw. IBC, Elution des Am bzw. Cm mit  $\text{HNO}_3$ , Neutralisation mit  $\text{NH}_4\text{OH}$ , Fällung als Oxalate, Filtration und Kalzinierung zu den Oxiden.

## Behandlung der flüssigen hochaktiven Waste

Flüssige HAWs des Prozesses sind die Ströme WAW und WCRE. Sie werden gemeinsam im HAW-Verdampfer durch Eindampfen aufkonzentriert.

## 1.3 Probleme

Das Referenzfließschema weist insbesondere folgende Probleme auf:

Die alkalisch-saure Lösungsmittelwäsche in WL1 und WL2 führt zu sehr großen Volumina an mittelaktivem Waste, der wegen seines Gehaltes an Milchsäure (WL1W) und Natriumnitrat (WL2W) zudem schwer zu behandeln ist. Zur Überwindung dieses Problems sind Untersuchungen über das Radiolyseverhalten des Lösungsmittels und über die Spaltprodukt-rückhaltung vorgesehen, mit dem Ziel, auf die Lösungsmittelwäsche überhaupt zu verzichten und das verbrauchte Lösungsmittel nach mehreren Umläufen als mittelaktiven organischen Waste abzugeben. Im Falle der Anwendbarkeit

von Schnellextraktoren würden sich die Rückhaltungs- und Radiolyseprobleme wahrscheinlich erheblich verringern. Parallel dazu soll als Ersatzlösung ein saures Waschverfahren entwickelt werden, welches kleinere MAW-Mengen produziert.

Der IAW-Strom liefert ebenfalls ein sehr großes Volumen an mittelaktivem, Komplexbildner und Natriumnitrat enthaltendem Waste. Um diesen Wastestrom zu verringern, soll vor allem untersucht werden, ob der IAW in den Prozeß zurückgeführt werden kann (als WBX und WDS). Hierzu ist die vorherige Einstellung des IAW auf pH = 3 erforderlich, die jedoch nicht durch Zugabe von NaOH erfolgen darf, da sich die Lösung sonst mit NaOH anreichert. Vielmehr muß untersucht werden, ob die pH-Einstellung mittels Anionenaustauscher (OH<sup>-</sup>-Form) möglich ist.

## 2. Entwicklung des Extraktionszyklus

G. Koch, Z. Kolarik, W. Kuhn, H.H. Küsel

### 2.1 Nachreinigung der Am/Cm-Fraktion in der WD-Batterie

Das ursprünglich vorgesehene Extraktionsfließschema (4) umfaßte drei Extraktionsbatterien (WA, WB, WC), wobei eine Actiniden-Lanthaniden-Trennung nur in WB erfolgt. Obwohl dabei hohe DF-Werte erzielt wurden (5) - zwischen 500 für Eu und > 4000 für Ce - erschien eine weitere Dekontamination der Am/Cm-Produktlösung (WBAC) von Seltenen Erden erforderlich. Daher wurde in das Referenzfließschema eine weitere Extraktionsbatterie (WD) eingegliedert.

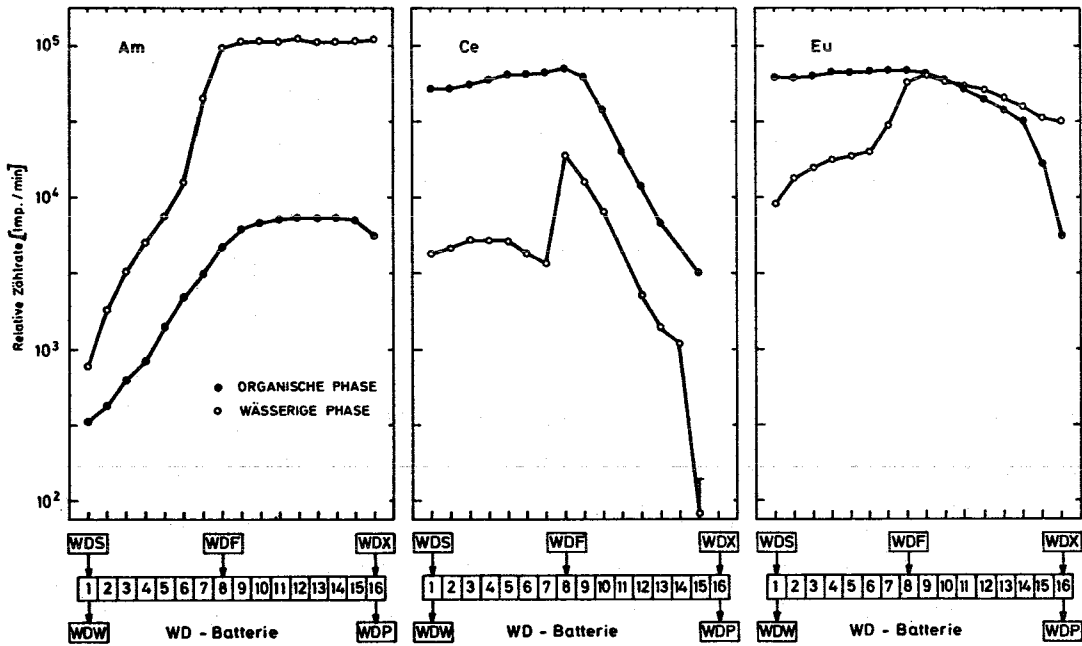
Die Funktion der WD-Batterie wurde in der Labex-Anlage des IHCH mit Am, Ce und Eu getestet, die Konzentrationen und Flüsse sind nachstehend aufgeführt:

- WDF 1 M Milchsäure; 0,05 M DTPA; 0,0001 M Seltene Erden;  
pH = 3,0; f = 300 ml/h ("echte" WDF-Lösung würde  
außerdem ca. 0,08 g/l Am + Cm enthalten)
- WDX 0,3 M HDEHP; 0,2 M TBP; n-Alkan; f = 180 ml/h
- WDS 1 M Milchsäure; 0,05 M DTPA; pH = 3,0; f = 60 ml/h

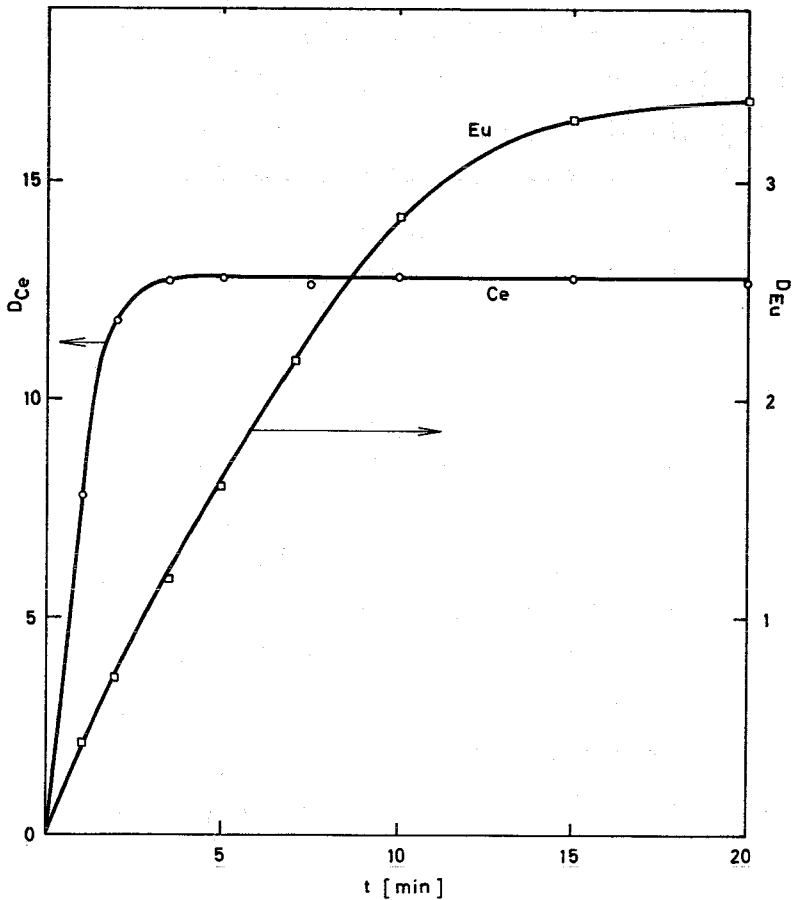
Die Konzentrationsprofile sind in Abb. 3110.2 wiedergegeben. Americium verhält sich wie erwartet, die Verluste im WDW-Strom betragen nur etwa 0,15 %. Cer verhält sich ebenfalls wie erwartet, der erzielte Dekontaminationsfaktor in DF > 200. Für Europium wurde dagegen nur ein DF von 2 erzielt. Wie das Konzentrationsprofil zeigt, stellt sich das Europium-Verteilungsgleichgewicht im Extraktionsteil der WD-Batterie nicht ein. Der Grund besteht offenbar in der schon früher (6) festgestellten langsamen Extraktionskinetik des Europiums. Vergleichende Messungen für Eu(III) und Ce(III) (Abb. 3110.3) bestätigen, daß Ce(III) sehr viel schneller das Gleichgewicht erreicht als Eu(III) (die Kurven wurden unter anderen Bedingungen bezüglich Rührgeschwindigkeit und Durchmischungsintensität gemessen als in (6) und sind daher mit den dort angegebenen Werten nicht unmittelbar vergleichbar). Zur Erhöhung der Europium-DF-Werte sollte daher die Verweilzeit in der WD-Batterie erhöht und/oder die Durchmischung verbessert werden.

## 2.2 Lösungsmittelwäsche

Wie bereits in Abschnitt 1.3 diskutiert, hat das für das Referenzfließschema ausgearbeitete alkalisch-saure Lösungsmittel-Waschverfahren (5) erhebliche Nachteile. Aus diesem Grund werden zur Zeit saure Waschverfahren untersucht. Versuche zur Rückextraktion von Spuren Eisen(III) mittels verschiedener saurer Komplexbildnerlösungen (Tab. 3110.1) ergaben, daß nur Oxalsäure geeignete Verteilungskoeffizienten aufweist. Wie Tab. 3110.2 zeigt, ist die Rückextraktion von Fe(III) mit Oxal-



**Abb. 3110.2:** Konzentrationsprofile in der WD-Batterie mit Labor-Mischabsetzern: (a) Am(III), (b) Ce(III), (c) Eu(III)



**Abb. 3110.3:** Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung bei der Extraktion von Cer(III) und Europium(III) durch 0,3 M HDEHP/0,2 M TBP/n-Alkan aus 0,05 M DTPA/1 M Milchsäure bei pH = 1

**Tab. 3110.1:** Rückextraktion von Spuren Eisen(III) aus 0,3 M HDEHP/0,2 M TBP/n-Alkan mit verschiedenen sauren Komplexbildner-Lösungen (Zimmertemperatur, Rührzeit 1 h)

Wäßrige Phase	Verteilungskoeffizient
0,5 M Weinsäure	62
0,1 M EDTA	45
1 M Milchsäure	14
1 M Citronensäure	76
0,5 M Oxalsäure ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ )	0,069
0,5 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 0,5 M $\text{HNO}_3$	0,052
0,5 M $\text{NaHC}_2\text{O}_4$	0,052

**Tab. 3110.2:** Rückextraktion von Spuren Fe(III) bei Zimmertemperatur aus 0,3 M HDEHP + 0,2 M TBP/n-Alkan mit Oxalatlösungen in Abhängigkeit von der Kontaktzeit und Wasserstoffionenkonzentration

Konzentration (M)			Verteilungskoeffizient von Fe(III)		
Freie $\text{HNO}_3$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{NaHC}_2\text{O}_4$	nach 3 min	nach 20 min	nach 1 h
0,5	0,5	-	0,15	0,07	0,07
0,2	0,5	-	0,21	0,06	0,06
0,1	0,5	-	0,22	0,08	0,06
0,05	0,5	-	0,31	0,07	0,07
-	0,5	-	0,10	0,06	0,05
-	0,4	0,1	0,06	0,08	0,05
-	0,3	0,2	0,06	0,06	0,05
-	0,1	0,4	0,06	0,06	0,05

säure nur wenig pH-abhängig und bei Abwesenheit von freier Salpetersäure verhältnismäßig schnell. Nitrosyl-ruthen(III) wird hingegen durch Oxalsäure nur langsam und unvollständig rückextrahiert, wie Tab. 3110.3 zeigt.

Tab. 3110.3: Kinetik der Rückextraktion von RuNO(III)-Spuren mit 0,5 M  $H_2C_2O_4$  aus 0,3 M HDEHP + 0,2 M TBP/n-Alkan; D = Verteilungskoeffizient

Kontaktzeit (h)	0,25	0,5	1	1	3	3,5	4	5	6	22
$D_{RuNO}$ bei 25° C	-	-	24	13	11	-	8,6	8,1	-	3,2
$D_{RuNO}$ bei 50° C	13	10	7,7	2,6	-	1,4	-	1,5	1,2	-

Aufgrund der bisherigen Resultate kann das Problem der Lösungsmittelwäsche keineswegs als gelöst angesehen werden.

### 2.3 Einfluß von Mono-(2-äthylhexyl)-phosphorsäure ( $H_2MEHP$ ) auf die Actiniden-Lanthaniden-Trennung

Die Frage, inwieweit die Actiniden-Lanthaniden-Trennung in der WB- und WD-Batterie durch  $H_2MEHP$  (Radiolyseprodukt von HDEHP) beeinflusst wird, ist für die Notwendigkeit und Art der Lösungsmittelwäsche von wesentlicher Bedeutung. Deshalb wurden die Verteilungskoeffizienten von Am(III), Ce(III) und Eu(III) zwischen WBF- und WBX-Lösungen in Gegenwart und bei Abwesenheit von  $H_2MEHP$  in der WBF-Lösung gemessen (Abb. 3110.4). Erwartungsgemäß werden die Verteilungskoeffizienten bei Anwesenheit von  $H_2MEHP$  im allgemeinen erhöht, wobei die Trennfaktoren nicht allzusehr verschlechtert werden.



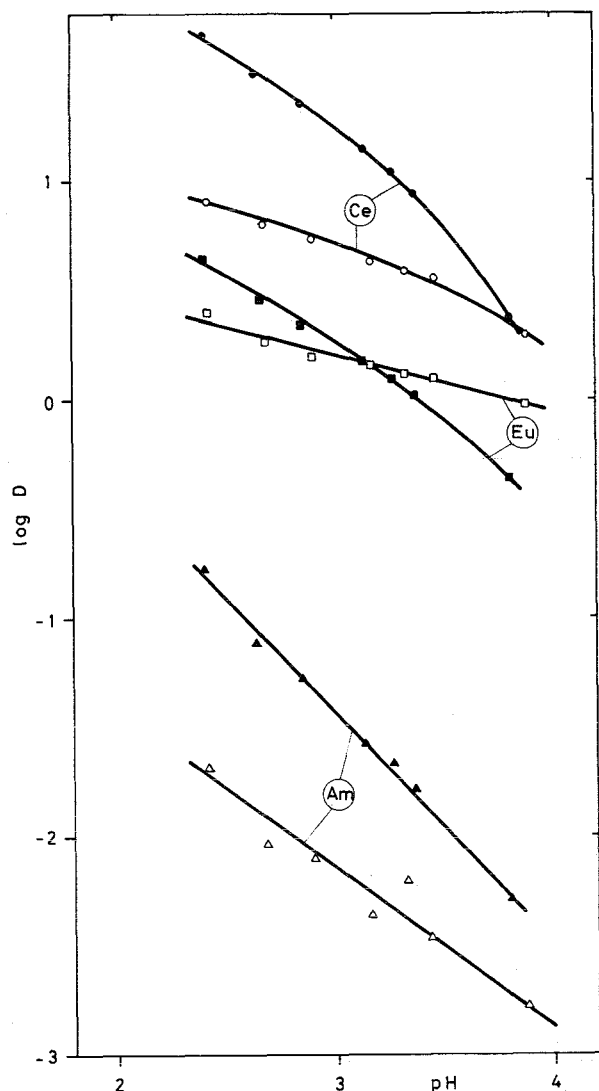


Abb. 3110.4:

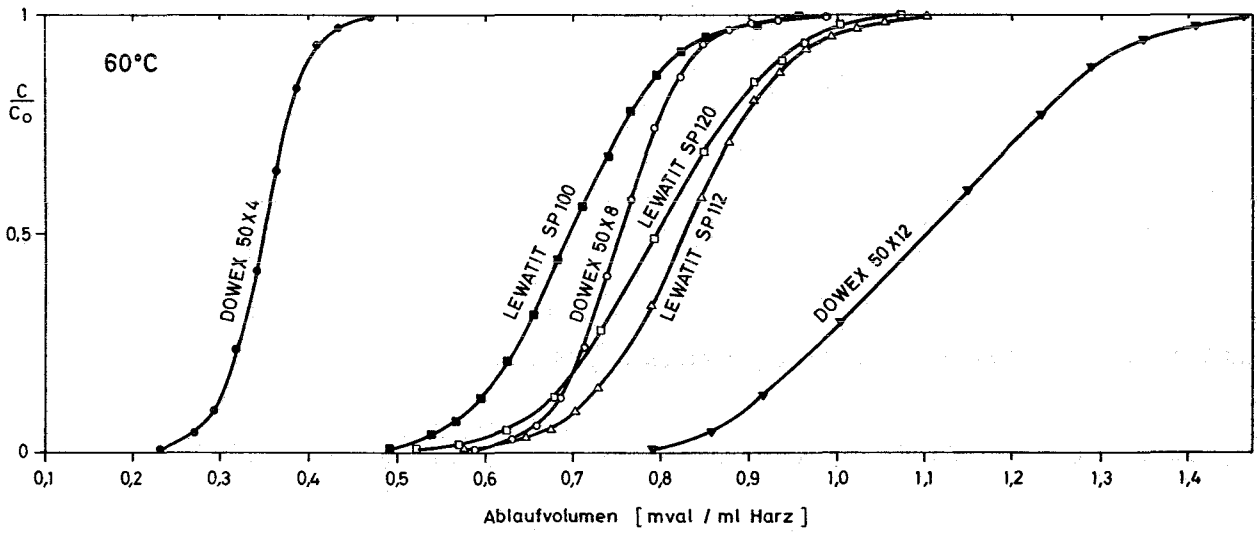
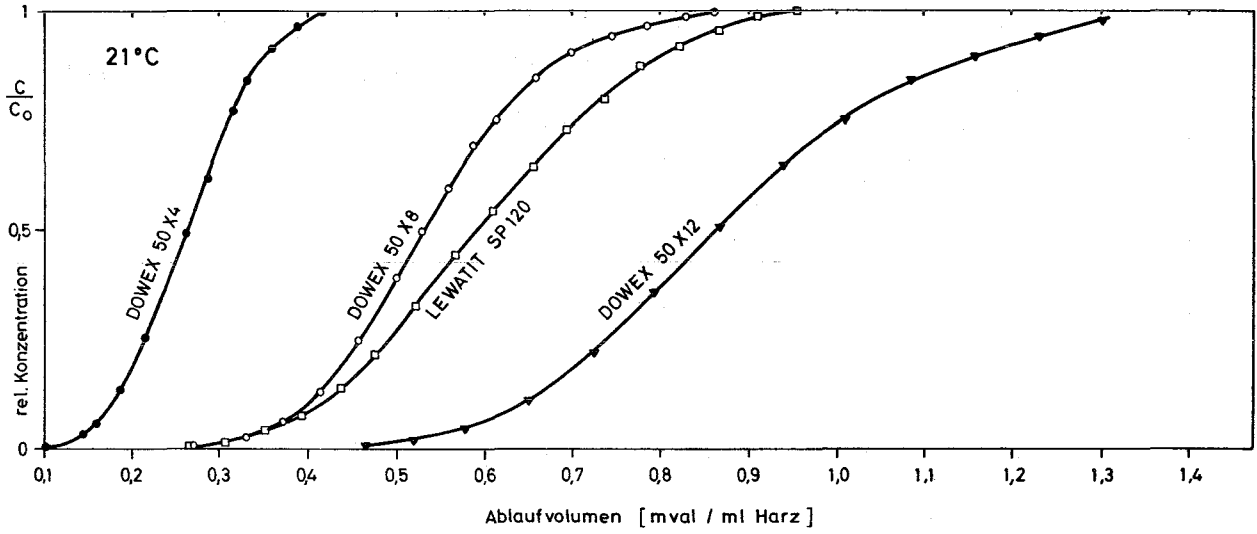
Verteilung von Am(III), Ce(III) und Eu(III) zwischen WBF und WBX. Offene Symbole - H<sub>2</sub>MEHP-freie WBF-Lösung. Geschlossene Symbole - WBF-Lösung enthält 0,1 M H<sub>2</sub>MEHP

### 3. Entwicklung des Kationenaustausch-Zyklus

G. Koch, H. Haug, F. Leonhard

#### 3.1 Durchbruchskurven bei Harzen verschiedener Vernetzung und bei höherer Temperatur

Die Messung von Durchbruchskurven sowie der nutzbaren Kapazitäten von Harzen mit technischen Korngrößen von 0,3 bis 1,2 mm  $\phi$  (20 - 50 mesh) wurden fortgesetzt. Die Durchbruchskurven von Eu (zur Simulierung der Actiniden) einiger stark saurer Kationenaustauscherharze mit unterschiedlichem Vernetzungsgrad sowohl vom Gelyp als auch vom makroporösen Typ



**Abb. 3110.5:** Durchbruchkurven von Harzen verschiedener Vernetzung bei 21° und 60° C (nähere Angaben s. Tab. 3110.4)

Tab. 3110.4: Nutzbare Kapazitäten und Höhe der Austauschzonen (gemessen mit Säulen von 5,07 cm<sup>2</sup>, bei 21° C 20 cm Säulenhöhe, bei 60° C 10 cm; Strömungsgeschwindigkeit 1,6 ml cm<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup>; Korngrößen 20 - 50 mesh oder 0,3 bis 1,2 mm  $\phi$ . Nutzbare Kapazitäten in mval pro Gramm bei 105° C getrocknetem Harz und mval per ml gequollenem Harz

H a r z	Temperatur (°C)	Schüttvolumen $\frac{\text{ml Harz}}{\text{g Harz}}$	nutzbare Kapazität		Höhe der Austauschzone, h <sub>Z</sub> (cm)	Konzentrierungsfaktoren
			$\frac{\text{mval}}{\text{g Harz}}$	$\frac{\text{mval}}{\text{ml Harz}}$		
DOWEX 50X4	21	3,90	1,02	0,262	17,2	34
	60	3,90	1,37	0,351	5,2	43
DOWEX 50X8	21	2,64	1,42	0,538	14,8	43
	60	2,64	2,01	0,761	3,0	61
LEWATIT SP 100 x)	60	2,85	2,01	0,704	4,4	48
DOWEX 50X12	21	2,195	1,94	0,884	15,3	30
	60	2,195	2,44	1,112	4,5	> 30
LEWATIT SP 112 x)	60	2,82	2,35	0,833	3,8	41
LEWATIT SP 120 x)	21	3,42	2,05	0,599	16,5	6
	60	3,42	2,74	0,801	4,6	8

x) Die LEWATIT SP-Harze sind makroporös

sind in Abb. 3110.5 dargestellt. Aus diesen Kurven wurden die nutzbaren Kapazitäten der Harze berechnet, die in Tab. 3110.4 aufgeführt sind.

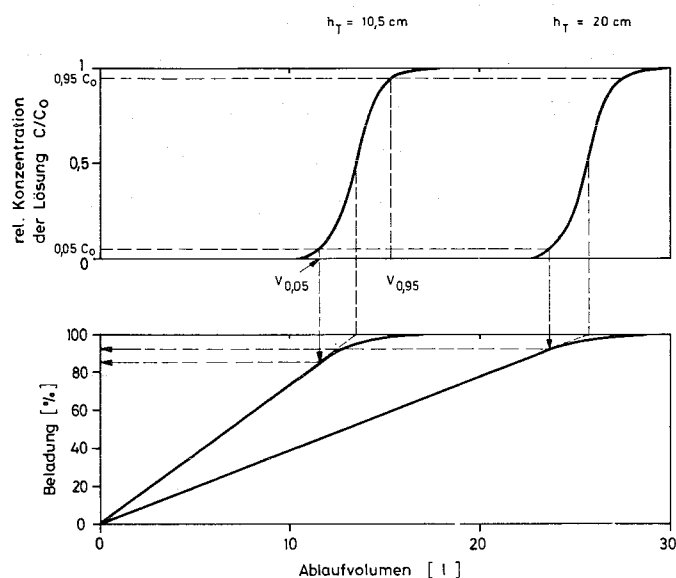
Da die dreiwertigen Ionen gegenüber  $\text{Na}^+$ - oder  $\text{H}^+$ -Ionen vom Austauscher stark bevorzugt aufgenommen werden, bildet sich eine sogenannte "selbstschärfende" Front, die als relativ schmale Austauschzone von konstanter Höhe entlang der Säule wandert. Vor der Austauschzone ist das Harz in seiner ursprünglichen Form, hinter der Austauschzone steht es im Gleichgewicht mit der zufließenden Lösung.

Die Höhe der Austauschzone (7) hängt insbesondere von den Parametern ab, die den Stoffübergang des Austauschprozesses beeinflussen, wie Temperatur, Korngröße, Vernetzungsgrad, Strömungsgeschwindigkeit und Konzentration. Sie sollte unabhängig von der Säulenhöhe und dem Säulenquerschnitt sein.

Die Höhe der Austauschzone  $h_z$  sei hier definiert als der Bereich (in der Harzpackung), in dem sich die Konzentration der betrachteten Ionensorte in der durchströmenden Lösung von 95 % auf 5 % der Ausgangskonzentration ändert. Werte für die untersuchten Harze sind in Tab. 3110.4 angegeben und wurden mit Hilfe folgender Gleichung nach Michaels (7) berechnet (siehe auch Abb. 3110.6):

$$h_z = \frac{h_T (V_{0,95} - V_{0,05})}{V_{0,95} - Z \cdot (V_{0,95} - V_{0,05})}$$

wobei	$h_z$	Höhe der Austauscherzone (cm)
	$h_T$	Säulenhöhe (cm)
	$V_{0,05}$	Ablaufvolumen (l) bis zum Durchbruch (d.h. $0,05 \cdot C_0$ )
	$V_{0,95}$	Ablaufvolumen (l) bis zur Sättigung der Packung ( $0,95 C_0$ )
	$C_0$	Konzentration des betreffenden Metallions in der Ausgangslösung
	Z	Bruchteil des Austauschers in der Austauschzone, der noch Ionen aufnehmen kann (bei symmetrischen S-förmigen Durchbruchskurven ist $Z = 0,5$ )



**Abb. 3110.6:**

Durchbruchskurven bei verschiedenen Säulenhöhen und Beladungsgrad der Säulen (DOWEX 50X8 (20-50 mesh); 60° C)

Die S-förmigen Durchbruchskurven zeigen Schwanzbildung, die auf Geldiffusion als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt hinweist. Harze mit höherer Vernetzung besitzen zwar höhere Kapazität, doch nimmt die Austauschgeschwindigkeit ab, die Höhe der Austauschzone nimmt etwas zu. Bei erhöhter Temperatur steigt die Kapazität (bei 60° C um einen Faktor von etwa 1,5), die Geschwindigkeit des Austausches steigt erheblich und die Höhe der Austauschzone sinkt stark ab.

### 3.2 Konzentrierungsfaktoren

Nach dem Beladen und Waschen der Säulen wurde das Eu mit 3 M HNO<sub>3</sub> eluiert und für die untersuchten Harztypen die Konzentrationsfaktoren (aus dem Verhältnis von Beladungsvolumen zu Elutionsvolumen) berechnet, die in Abb. 3110.7 für 90 % Elution graphisch dargestellt sind.

Die höchsten Konzentrierungsfaktoren wurden für Harze mit 8 % Vernetzung gefunden. Da hohe Konzentrierungsfaktoren im Prozess eine entscheidende Rolle spielen, erscheinen Harze mit 8 % Vernetzung am geeignetsten.

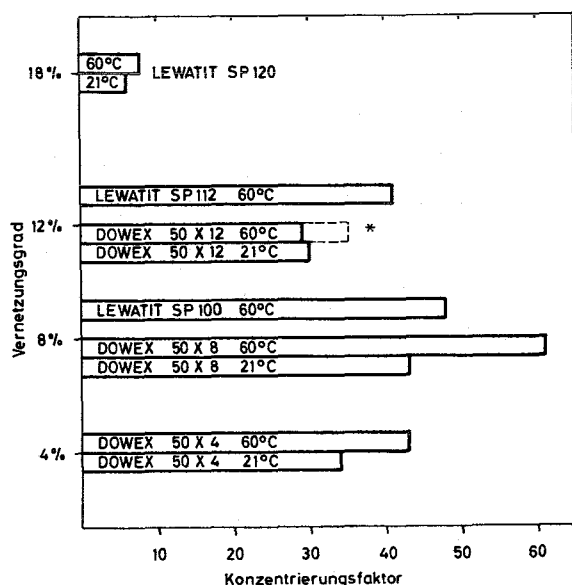


Abb. 3110.7:

Konzentrierungsfaktoren und Vernetzungsgrad. Die LEWATIT SP Harze sind makroporös (<sup>x</sup> zu niedriger Wert auf Grund einer Störung des Elutionsschritts)

### 3.3 Sorption von DTPA

Wird die Am/Cm-Produktlösung (WDAC) aus dem Extraktionszyklus auf pH 0,9 angesäuert und zur Abtrennung des Am<sup>3+</sup> von der 0,05 M Na<sub>5</sub>DTPA/1 M Milchsäure-Lösung über eine Säule mit stark saurem Kationenaustauscher geleitet, so wird wegen der verhältnismäßig hohen Natriumkonzentration (0,25 M) dieser Lösung die H-Form des Austauschers schon am Beginn der Beladung teilweise in die Na-Form übergeführt und gleichzeitig DTPA (möglicherweise als H<sub>6</sub>DTPA<sup>+</sup> (8)) sorbiert. Die Durchbruchkurven von Na und DTPA sind in Abb. 3110.8 angegeben.

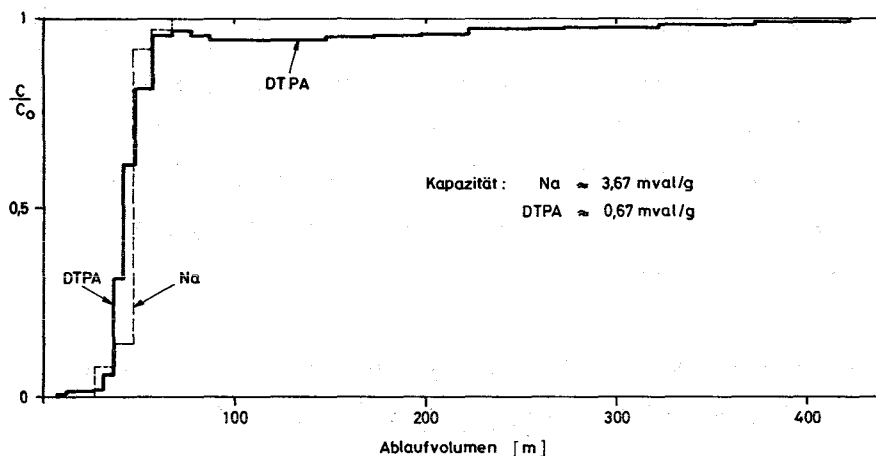
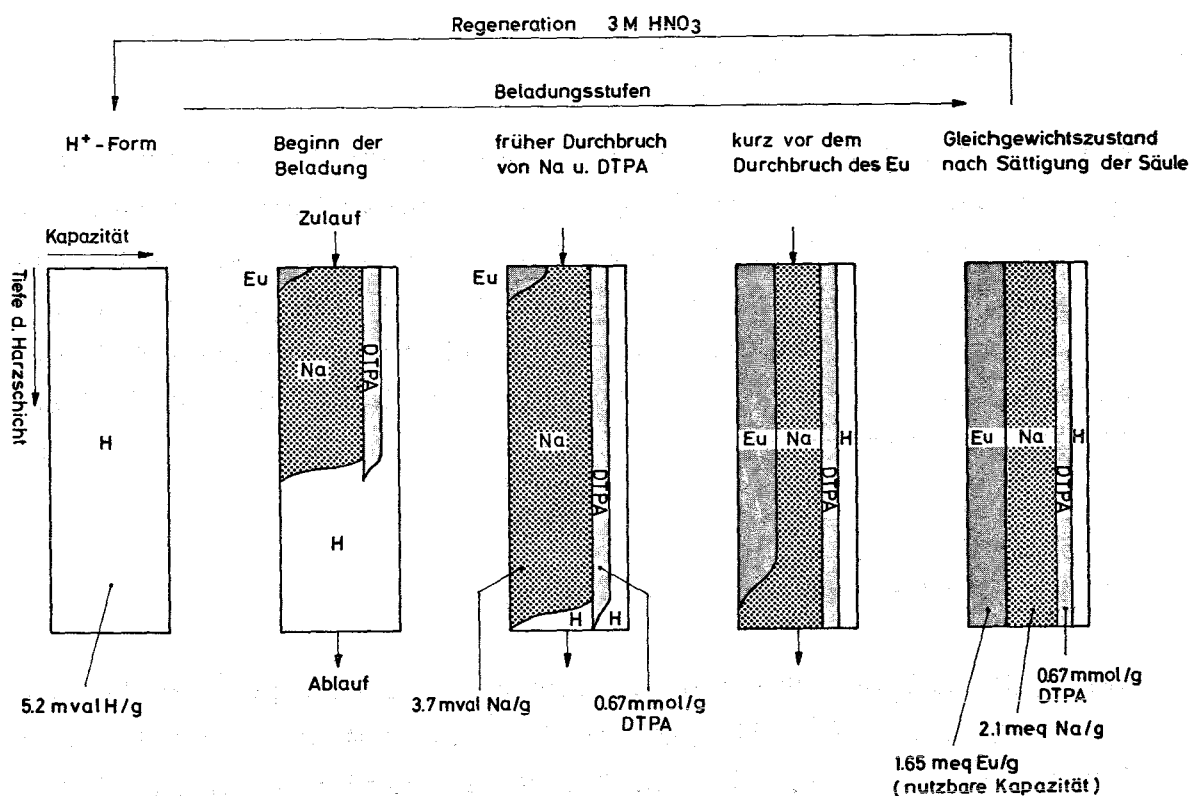


Abb. 3110.8:

Durchbruchkurven von Na und DTPA beim Beladen von DOWEX 50X8 (H-Form, 50-100 mesh) bei 1,6 ml cm<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup>



**Abb. 3110.9:** Verschiedene Beladungsstufen der Kationenaustauschersäule

Das Am<sup>3+</sup> wird durch das Austauscherharz stärker gebunden und verdrängt einen Teil des Na<sup>+</sup>, wobei entsprechend dem chemischen Gleichgewicht nur ein Teil der Gesamtkapazität des Harzes für die Beladung mit Am<sup>3+</sup> ausgenutzt werden kann.

In einer Versuchsreihe wurden die Kapazitäten für H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, DTPA und Eu<sup>3+</sup> für die einzelnen Beladungsstufen einer Säule mit DOWEX 50X8 (50-100 mesh) ermittelt. Die Ergebnisse sind in Abb. 3110.9 dargestellt.

Nach dem Beladen wurde die Säule mit 0,1 M HNO<sub>3</sub> gewaschen. Beim Waschen mit fünf Säulenvolumina 0,1 M HNO<sub>3</sub> wurde etwa die Hälfte des Na, dagegen nur ca. 18 % des DTPA von der Säule gewaschen (der Waschvorgang wurde bisher nicht optimiert).

### 3.4 Verhalten von Spaltprodukten

Mit Untersuchungen über das Verhalten von Spaltprodukten wurde begonnen. Die Verteilungskoeffizienten beim Beladen der Säule betragen 110 für RuNO(III) und  $< 2$  für Zr/Nb, Ruthen wird teilweise irreversibel sorbiert und bei der Elution nicht wieder desorbiert. In vorläufigen Kolonnenexperimenten wurden Dekontaminationsfaktoren von 6 für Ruthen und 1100 für Zr/Nb erreicht.

### 3.5 Oxalatfällung

Das beim Beladen der Säule zusammen mit dem  $\text{Eu}^{3+}$  sorbierte  $\text{Na}^+$  und DTPA wird bei der Elution mit 3 M  $\text{HNO}_3$  gemeinsam mit dem Eu eluiert. Von diesen Verunreinigungen kann das Europium durch Oxalatfällung abgetrennt werden. Hierzu wurde die Säurekonzentration durch Zugabe von NaOH auf 0,2 M  $\text{H}^+$  verringert und das Eu mit dem doppelten Überschuß Oxalsäure mit einer Ausbeute  $> 98 \%$  (Nachweisgrenze dieses Experimentes) gefällt.

## 3120 VERARBEITUNG UND ENDLAGERUNG HOCHRADIOAKTIVER ABFÄLLE

Die Versuche über die partielle Denitrrierung von salpetersauren Spaltproduktlösungen wurden, wie in den vorausgegangenen Berichten (1,2) beschrieben, unter Verwendung von Radionukliden fortgesetzt.



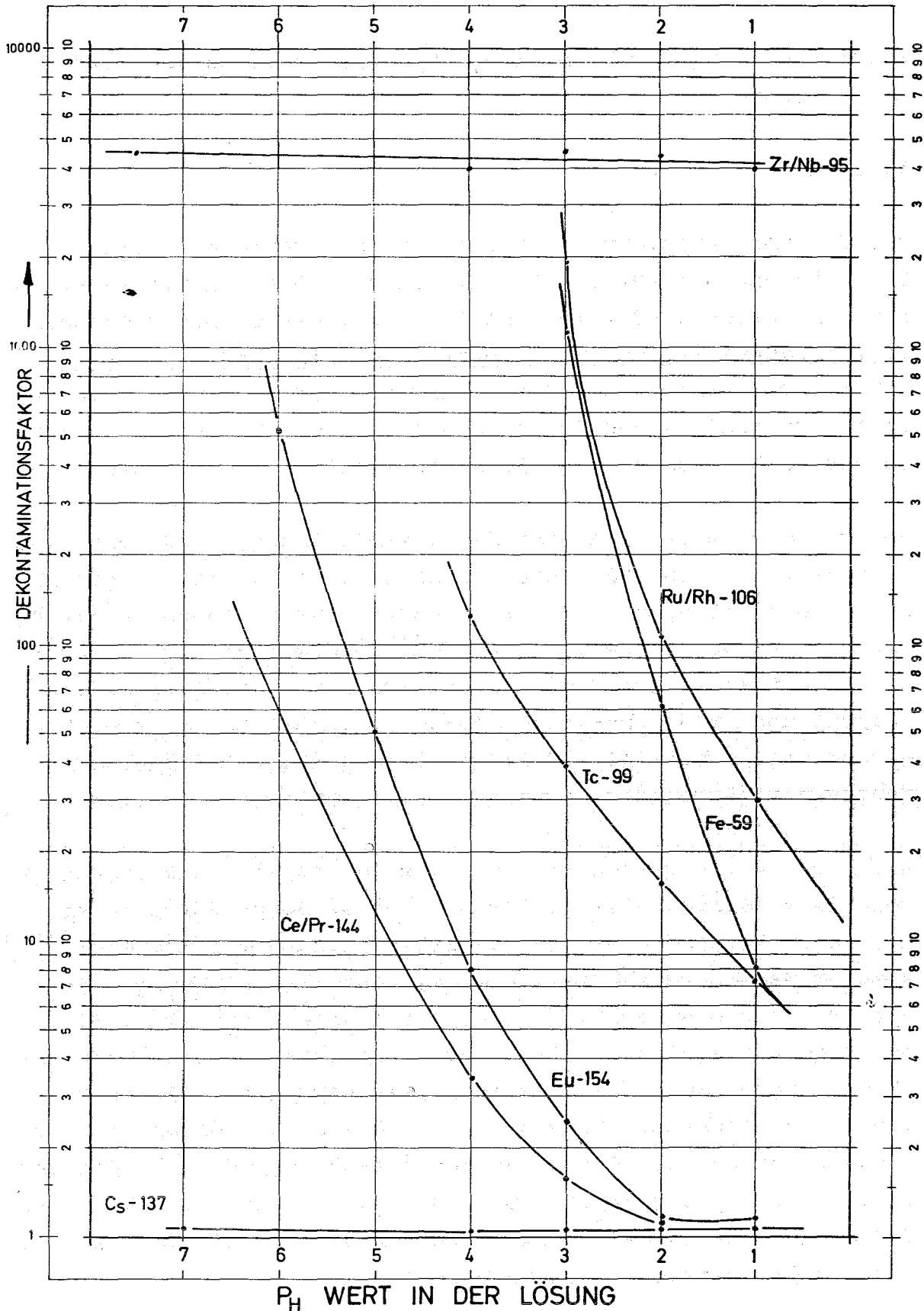
## 1. Konditionierung der hochaktiven Spaltproduktlösungen durch Denitrierung

W. Hild

Bei der Konditionierung von 1 WW durch direkte partielle Denitrierung bis auf den für die anschließende Actinidenextraktion optimalen pH-Bereich von 1,5 bis 2 werden die störenden Spaltprodukte Zr, Nb und Mo praktisch vollständig entfernt ( $DF > 1000$ ); knapp 80 % des Ru und Rh werden ebenfalls ausgefällt, während Ce und Fe in Lösung bleiben. Korrosionsprodukt Fe wird dabei zur zweiwertigen Wertigkeitsstufe reduziert.

Um auch eine Ausfällung von Fe zu ermöglichen, wurde als zweite Konditionierungsvariante die Methode der vollständigen Denitrierung mit nachgeschalteter partieller Auflösung näher untersucht. Dabei wurde die 1 WW Modellösung, vgl. Tab. 3120.1 in (1) mit einzelnen Radionukliden versetzt (jeweils einige  $\mu\text{Ci/ml}$ ) und in der bekannten Weise (1 h Dosierzeit, etwa 5 h Nachreaktion) mit der stöchiometrischen Menge Ameisensäure denitriert ( $\text{HCOOH}/\text{HNO}_3 = 2$ ).

Auf diese Weise wurden mit Ausnahme der Alkali- und Erdalkalimetalle praktisch alle Spalt- und Korrosionsprodukte in einem feinteiligen schwarzen Niederschlag ausgefällt, wobei sich in der überstehenden, klaren, farblosen Lösung ein pH-Wert von  $> 7$  einstellte. Durch stufenweise Zugabe von Salpetersäure wurde eine partielle Auflösung des Niederschlags erreicht, wobei auch Fe in zweiwertiger Form wieder in Lösung ging. Die Wiederauflösung des Fe konnte am besten dadurch verhindert werden, daß das Niederschlags-Lösungsgemisch nach der Denitrierung zunächst mit 30 %igem  $\text{H}_2\text{O}_2$  versetzt und  $\text{Fe}^{\text{II}}$  in der Siedehitze zu  $\text{Fe}^{\text{III}}$  oxidiert wurde bevor mit der partiellen Wiederauflösung begonnen wurde.



**Abb. 3120.1:** Dekontaminationsfaktoren für vollständige Denitrierung und partielle Auflösung nach Reoxidation

Abb. 3120.1 zeigt die Ergebnisse einer Versuchsserie bei der jeweils 50 ml der markierten 1 WW Modellösung mit 18,8 ml HCOOH (98 %) denitriert wurden, wonach mit 10 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 %) je eine Stunde bei Zimmertemperatur und in der Siedehitze behandelt und schließlich durch stufenweise Zugabe von HNO<sub>3</sub> (65 %) der Niederschlag wieder partiell gelöst wurde. Zur Einstellung eines konstanten pH-Wertes nach jeder Säurezugabe mußte die Reaktionsmischung etwa eine halbe Stunde bei Zimmertemperatur gerührt werden.

Aus Abb. 3120.1 wird ersichtlich, daß diese Methode auch eine Eliminierung von Korrosionsprodukt Fe erlaubt, das als Ferrihydroxid im Niederschlag verbleibt. Bei pH = 3 wurden zum Beispiel DF-Werte von  $> 10^3$  für die Spaltprodukte Mo, Zr, Ru, Rh und das Korrosionsprodukt Fe gefunden; bei pH = 2 bleiben die DF-Werte für Zr und Mo praktisch konstant und nur etwa 1 % des ursprünglich vorhandenen Ru/Rh und etwa 2 % des Fe sind wieder aufgelöst. Da auf der anderen Seite rund 50 % bzw. 80 bis 90 % der Seltenen Erden bei pH = 3 bzw. 2 wieder in Lösung vorliegen, stellt diese Arbeitsweise eine interessante Variante für die 1 WW-Konditionierung dar.

Zur Überprüfung der Frage, ob die Actinidenelemente ein ähnliches Verhalten wie die Seltenen Erden zeigen, sind jetzt Versuche unter Verwendung von Nukliden der Actinidengruppe vorgesehen, wobei zunächst nach dem in Abb. 3120.2 aufgezeigten vorläufigen Fließschema gearbeitet werden soll.

Die Versuche zur gezielten Denitrifizierung einzelner Metallnitrats in salpetersauren Lösungen sind nahezu abgeschlossen. Die Auswertung der Ergebnisse sowie insbesondere die chemische und physikalisch-chemische Charakterisierung der erhaltenen Niederschläge sind zur Zeit noch im Gange.

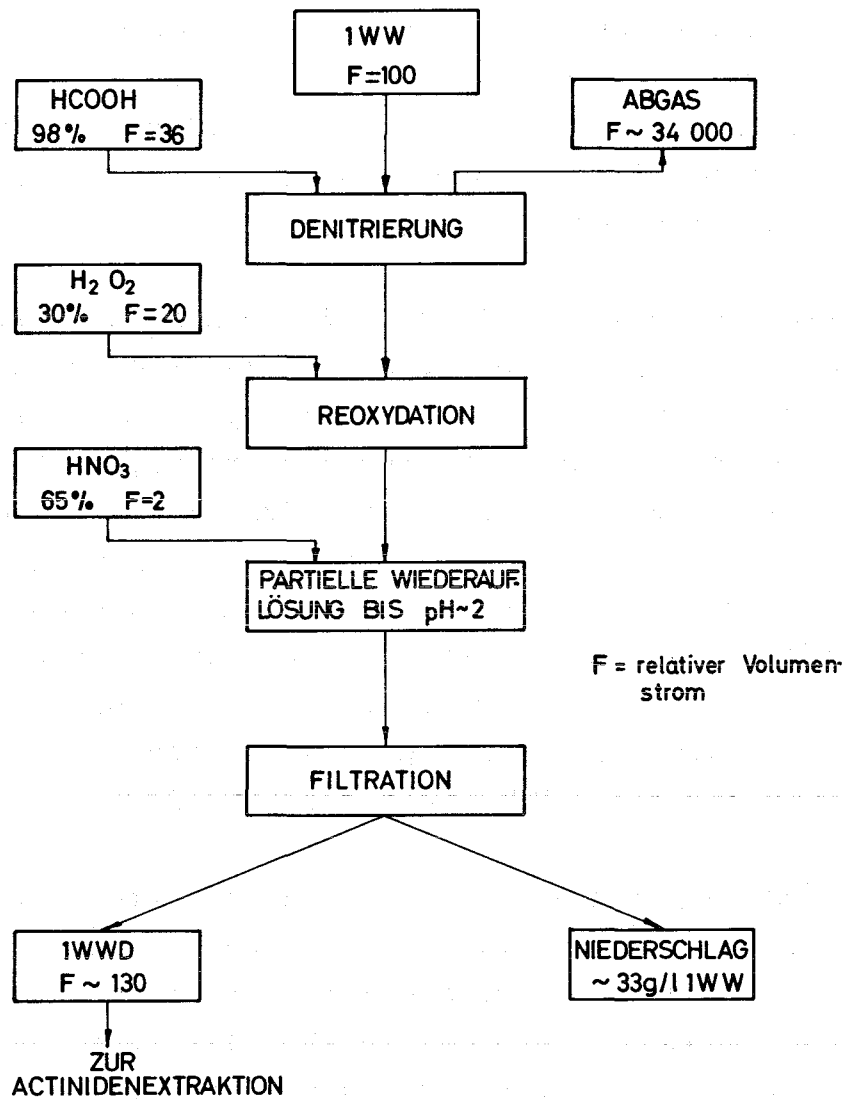


Abb. 3120.2: Vorläufiges Fließschema zur Konditionierung von 1 WW mittels vollständiger Denitrierung und partieller Wiederauflösung

Literaturverzeichnis

- (1) Projekt Actiniden, Erster Halbjahresbericht 1971, KFK-1456 (1971)
- (2) Projekt Actiniden, Zweiter Halbjahresbericht 1971, KFK-1544 (1972)
- (3) C.A. Rohrman, Availability and Application of radioactive and stable by-products from the chemical processing of spent nuclear power fuels, BNWL-SA-4108 (1971)
- (4) G. Koch, Z. Kolarik, J. Fritsch, H.H. Küsel, P. Schwab, KFK-1456 (1971), S. 6 - 20
- (5) G. Koch, Z. Kolarik, J. Fritsch, H.H. Küsel, P. Schwab, KFK-1544 (1972), S. 11 - 23
- (6) G. Koch, in: Solvent Extraction Research (Herausgeber A.S. Kertes and Y. Marcus), Wiley 1969, S. 349
- (7) A.S. Michaels, Ind. Eng. Chem. 44 (1952), 1922
- (8) N.N. Matorina, L.W. Shepetyuk, K.V. Chmutov, Russ. J. Phys. Chem. 41 (1967) 57

Veröffentlichungen im Berichtszeitraum

1. Z. Kolarik, G. Koch, H.H. Küsel, J. Fritsch  
Separation of Am and Cm from Highly Radioactive Waste Solution  
Part I, Laboratory Batch Studies  
KFK-1553 (Februar 1972)
  
2. Z. Kolarik und G. Koch  
Vortrag "Extraktionsverfahren für die Gewinnung von Am und Cm  
aus HAW", Reaktortagung, 11.-14.4.72, Hamburg, Sammlung der  
Vorträge, S. 314
  
3. Z. Kolarik  
Acidic Organophosphorus Extractants - XVII. Extraction of  
Mo(VI) by Di(2-ethylhexyl) Phosphoric Acid from Weakly Acid  
Media  
Übersandt zur Veröffentlichung in J. Inorg. Nucl. Chem.

## 3200 TARGETIERUNG UND BESTRAHLUNG

### 3210 CERMETENTWICKLUNG

Die Arbeiten zur Herstellung von Actiniden/Al-Cermets wurden weitergeführt. Das erste Bestrahlungsexperiment mit 17,5 g  $^{241}\text{AmO}_2$  wurde im HFR abgeschlossen. Das Bestrahlungsprogramm im BR2 verzögerte sich wegen Differenzen in der Sicherheitsbeurteilung der Bestrahlungsstäbe, die inzwischen aber ausgeräumt zu sein scheinen.

Der Schwerpunkt der experimentellen Arbeiten lag auf der Herstellung der Bestrahlungsstäbe für das HFR-Programm. Daneben wurde das Impulsverdichtungsverfahren weiter untersucht. Möglicherweise können bereits im Jahre 1973 die ersten nach dieser Methode hergestellten aktiven Bestrahlungsstäbe in die Reaktoren eingesetzt werden.

#### 1. Bestrahlungsprogramm

##### R. Gasteiger

Das Bestrahlungsprogramm ist nach (1) in verschiedene Versuchsgruppen (VG) eingeteilt. Die Bestrahlungen in VG 1 verzögerten sich gegenüber den Planungen, da Differenzen in der Sicherheitsbeurteilung und im Fertigungsverfahren der Bestrahlungsstäbe aufgetreten waren. Inzwischen konnten die Meinungsverschiedenheiten jedoch ausgeräumt werden, so daß gegen Anfang Oktober mit den Bestrahlungen der Experimente Mol 14-1 und Mol 14-2 begonnen werden kann. Vorgesehen ist die Bestrahlung von je einem Brutstab mit einem  $^{241}\text{AmO}_2$ -Gehalt von 10 w/o in einem Brennelement- bzw. Reflektorkanal bei etwa gleichem thermischen Neutronenfluß.

In VG 4 wurden Ende April die Bestrahlungen (15 w/o  $^{241}\text{AmO}_2$ ) unter simulierten Leistungsreaktorbedingungen im HD-Loop des HFR (Petten) aufgenommen. Seit Mitte August befindet sich der zweite Bestrahlungseinsatz mit Brutstäben (30 w/o  $^{241}\text{AmO}_2$ ) im Reaktor. Das Bestrahlungsprogramm wird im Dezember mit Stäben mit 25 w/o  $^{241}\text{AmO}_2$  fortgesetzt. Die Pellets enthalten dann jedoch keine Al-Liner mehr, so daß sich der  $^{241}\text{AmO}_2$ -Gehalt pro Stab von 4,8 g auf 7,1 g erhöht. Mit diesem Experiment wird dann voraussichtlich die Grenze der Leistungsfähigkeit der Al-Matrix erreicht sein.

In VG 5 wurden Bestrahlungen von Einzelpellets mit  $^{237}\text{NpO}_2$  aufgenommen. Bei diesen Bestrahlungen sollen verschiedene Matrixmaterialien erprobt und der Einfluß der Matrixmaterialien auf die  $^{236}\text{Pu}$ -Bildungsraten für verschiedene Bestrahlungspositionen im FR2 untersucht werden.

Den zeitlichen Ablauf der Bestrahlungen zeigt Abb. 3210.1.

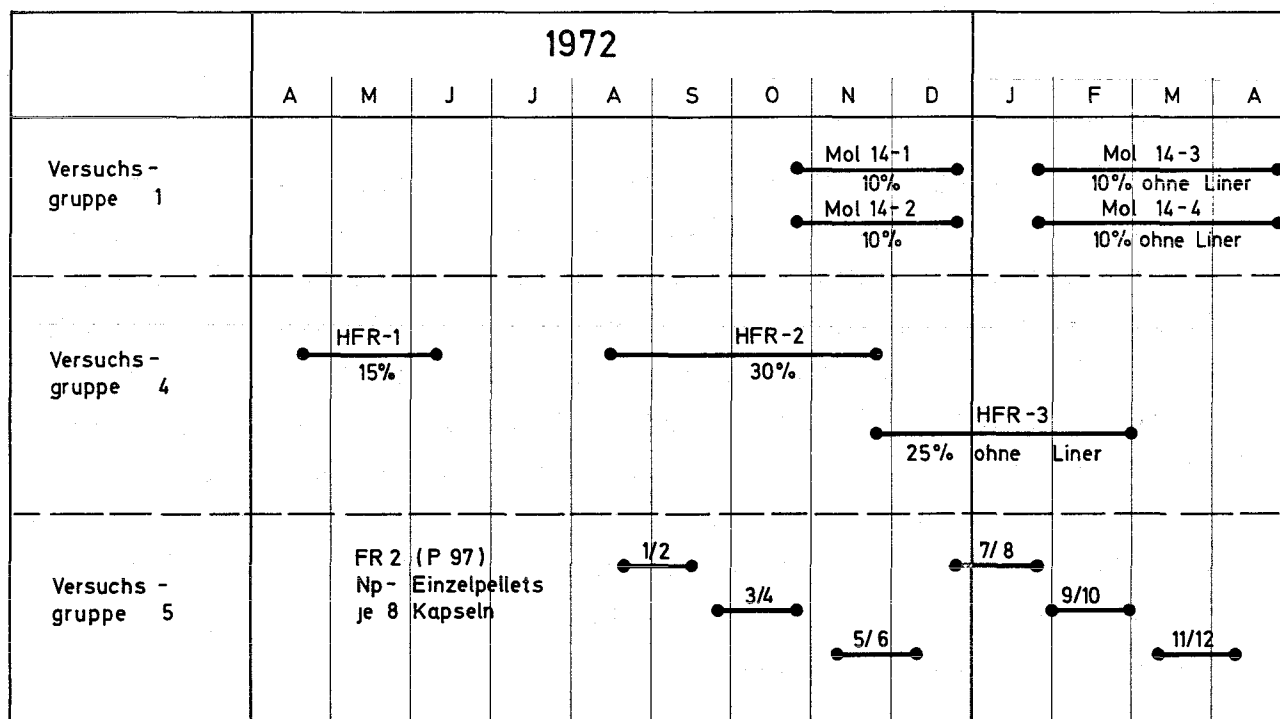


Abb. 3210.1: PACT-Cermet-Bestrahlungsprogramm



## 2. Herstellung der Bestrahlungsstäbe

R. Gasteiger, G. Aha, S. Nazaré, G. Ondracek

### 2.1 Bestrahlungsstäbe für den HFR

Die anfänglich aufgetretenen Schwierigkeiten bei der Herstellung von Pellets mit ausreichend guter Oberfläche konnten inzwischen behoben werden. Durch Auftragen von in Essigsäureäthylester gelöster Stearinsäure auf die Matrizen- und Stempelflächen erhält man, nach dem Verdunsten des Lösungsmittels, einen äußerst dünnen Überzug aus Stearinsäure, der als Gleitfilm für das Verpressen der Pellets ausreichend ist.

Da angestrebt wird in späteren Experimenten die Al-Liner wegen einer besseren Volumenausnutzung der Bestrahlungsstäbe wegzulassen, wurde das Herstellungsverfahren auch für Pellets ohne Al-Liner erprobt. Abb. 3210.2 zeigt einige nach diesem Verfahren hergestellte Pellets.

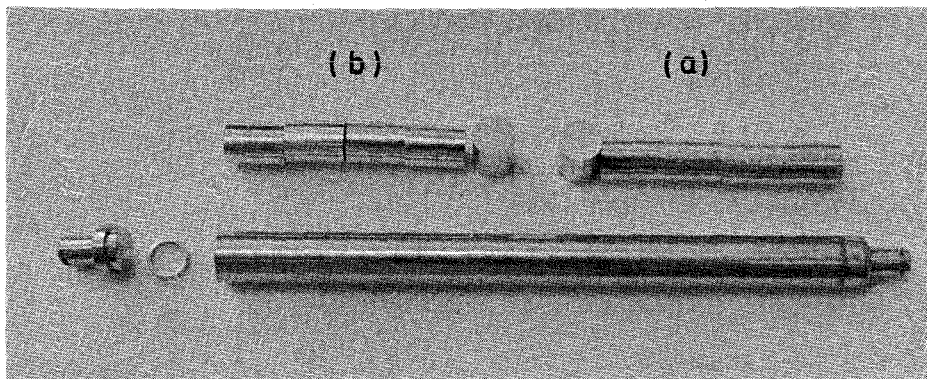


Abb. 3210.2: Außenansicht von Pellets mit (a) und (b) ohne Al-Liner; Bestrahlungsstab

Besonderer Wert wurde auf den Nachweis von Inhomogenitäten in der Verteilung der Oxidphase ( $\text{AmO}_2$ ) in der Metallphase (Al) gelegt. Durch Röntgenaufnahmen kann die Grobstruktur der Pellets nachgewiesen werden (Abb. 3210.3).

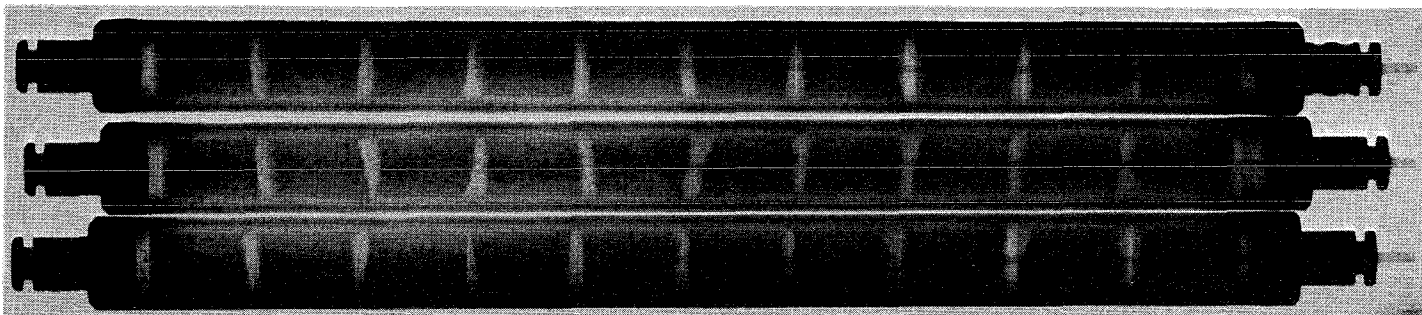


Abb. 3210.3: Röntgendurchstrahlung der HFR-1-Stäbe

Dabei stellte sich heraus, daß das Mischverfahren noch nicht für alle Pellets gleichmäßig gute, reproduzierbare Ergebnisse bringt. Durch Zugabe von Keramikugeln, die nach dem Mischen den Probegläsern wieder entnommen werden, lassen sich sehr homogene Mischungen herstellen (Abb. 3210.4). Diese Versuche müssen jedoch noch mit  $\text{AmO}_2$  wiederholt werden.

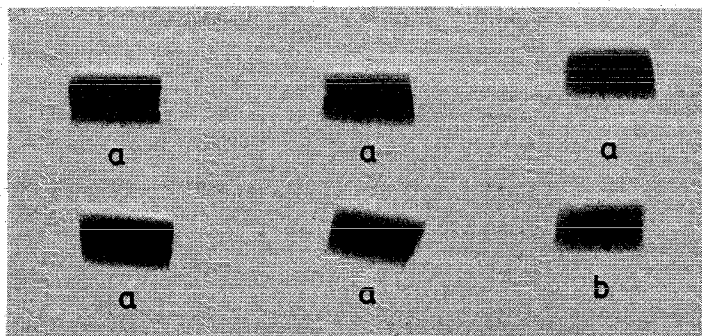


Abb. 3210.4: Röntgendurchstrahlung von  $^{237}\text{NpO}_2/\text{Al}$ -Pellets  
a) mit Keramikugeln als Mischhilfe  
b) ohne Keramikugeln als Mischhilfe

Für die Bestrahlungen im HFR wurden bisher 18 Bestrahlungsstäbe hergestellt. Die neun Stäbe des HFR-1-Experiments enthalten im aktiven Pelletvolumen 15 w/o  $^{241}\text{AmO}_2$  entsprechend einer Gesamtmenge von 1,95 g  $^{241}\text{Am}$  pro Stab. Drei dieser Stäbe sind zur Messung der Zentraltemperatur mit Thermoelementen ausgerüstet.

Für das HFR-2-Experiment wurden sechs Stäbe mit 15 w/o  $^{241}\text{AmO}_2$  im aktiven Pelletvolumen <sup>x)</sup> sowie drei Stäbe mit 30 w/o  $\text{AmO}_2$  entsprechend einer Gesamtmenge von 4,8 g  $^{241}\text{Am}$  pro Stab hergestellt. Diese drei Stäbe sind wiederum mit Thermoelementen zur Messung der Zentraltemperatur ausgestattet.

Da die Auswertung der Flußdetektoren des 1. Experimentes noch aussteht, lassen sich im Augenblick keine endgültigen Angaben zum Ausgang dieses Experimentes machen. Die gemessenen Temperaturen liegen etwas niedriger als die vorausberechneten. Die Unterschiede beruhen jedoch wahrscheinlich darauf, daß die gegenseitige Beeinflussung der Stäbe durch die Anordnung in drei Parallelstäbe und die daraus resultierende Flußabsenkung bisher nicht berücksichtigt wurde.

## 2.2 Bestrahlungsstäbe für den FR2

Zur Erprobung unterschiedlicher Matrixmaterialien und zum Studium des Einflusses der Matrixmaterialien auf die  $^{236}\text{Pu}$ -Bildungsraten bei Bestrahlung von  $^{237}\text{Np}$  wurden für den FR2 bisher 16 Kapseln mit je einem Pellet aus  $\text{NpO}_2/\text{Al}$  hergestellt. Jedes Pellet entspricht nach Dimensionen und Zusammensetzung einem Pellet, wie es für Bestrahlungen im technischen Maßstab eingesetzt werden kann, so daß die Analysenergebnisse repräsentativ sind. Es enthält 490 mg  $\text{NpO}_2$ .

Diese Bestrahlungen werden in Kürze mit der Bestrahlung von Pellets mit Kohlenstoff-Matrix fortgesetzt.

---

x) Die Pellets für diese Stäbe wurden im Europäischen Institut für Transurane gefertigt

### 2.3 Herstellung von $\text{UO}_2$ -Al-Targetstäben mittels Impulsverdichtung

In Fortsetzung der bisherigen Versuche (1) wurde nunmehr das Impulsverdichtungsverfahren zur Herstellung von  $\text{UO}_2$ -Al-Cermets eingesetzt. Im Vergleich zur Pelletherstellungstechnik bietet diese Methode im wesentlichen den Vorteil, daß die Matrix für Stäbe mit mehr als 10 cm Länge in einem einzigen Arbeitsgang verdichtet werden kann.

Da noch keine Anlage zum Umgang mit hohen  $\alpha$ -Aktivitäten existiert, mußten die Versuche mit  $\text{UO}_2$  simuliert werden.

Folgende Target-Dimensionen wurden angestrebt

Stabdurchmesser	8 mm (innen), 10 mm (außen)
Stablänge	140 mm
Cermetlänge	138 mm
Höhe der Al-Schicht an den Stirnflächen	jeweils 1 mm
Cermetzusammensetzung	4,15 v/o entsprechend 15 w/o $\text{UO}_2$
Cermetdichte	80 % TD

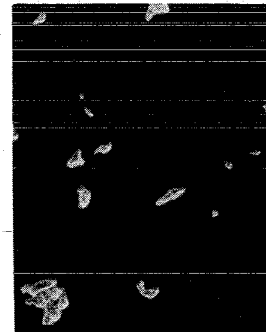
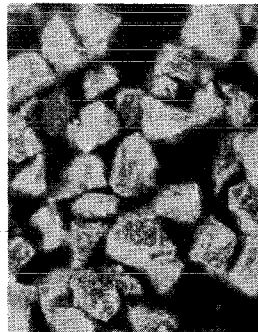
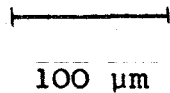
Die Charakteristik der Ausgangspulver und ihre chemische Zusammensetzung ist in Tab. 3210.1 dargestellt. Als Richtwert für die Partikelgröße des  $\text{UO}_2$ -Pulvers war die Teilchengröße der Actinidenoxide, wie sie aus der Wiederaufbereitung anfällt, angenommen.

Nach der Mischung der Pulver (Taumelmischer, 70 U/min, 3 h) wurden diese in entsprechende Al-Rohre gefüllt und einvibriert. Der Klopfdichte der Mischung entsprechend (ca. 50 % TD) mußten die Al-Rohre erheblich länger sein, als die angestrebten Enddimensionen.

Tab. 3210.1: Pulvercharakteristik und chemische Zusammensetzung der verwendeten Pulver

Chemische Zusammensetzung w/o	UO <sub>2</sub>	Al (Alcoa 101)
O/U-Verhältnis	2.005	-
Al		99,5
O <sub>2</sub>		0,29
H <sub>2</sub>		0,011
Fe		0,13
Si		0,07
Cu		0,01
Partikelgröße (µm)	36 - 63	18,6

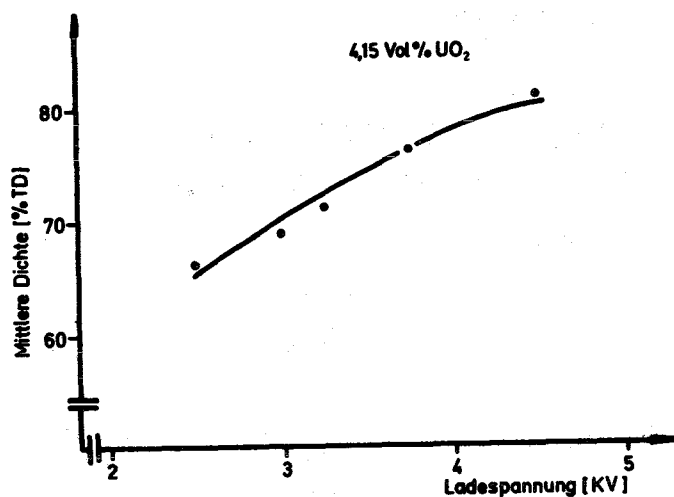
Partikelgestalt



Für die Verdichtung wurde eine geteilte Matrize verwendet, die das Ausstoßen der Stäbe nach der Verdichtung wesentlich erleichtert. Die Verdichtung der Cermetmischung (4,15 v/o UO<sub>2</sub> ≈ 15 w/o UO<sub>2</sub>) wurde als Funktion der Ladespannung (2) bzw. Energie untersucht. In Abb. 3210.5 ist die erzielte Dichte als Funktion der Ladespannung aufgetragen. Daraus ersieht man, daß eine Ladespannung von ca. 4,15 keV erforderlich ist, um die Mischung auf 80 % TD zu verdichten.

Abb. 3210.5:

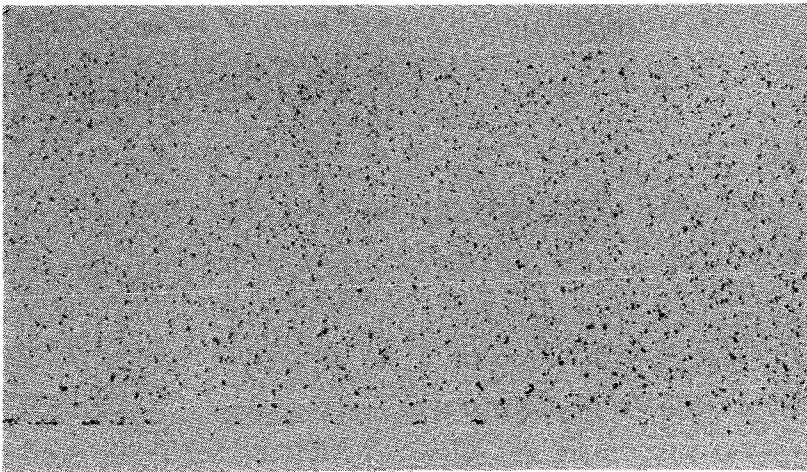
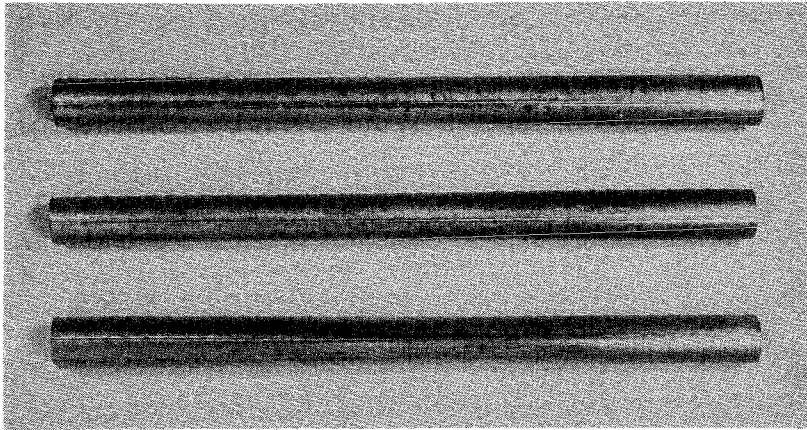
Verlauf der Cermetdichte  
als Funktion der Lade-  
spannung



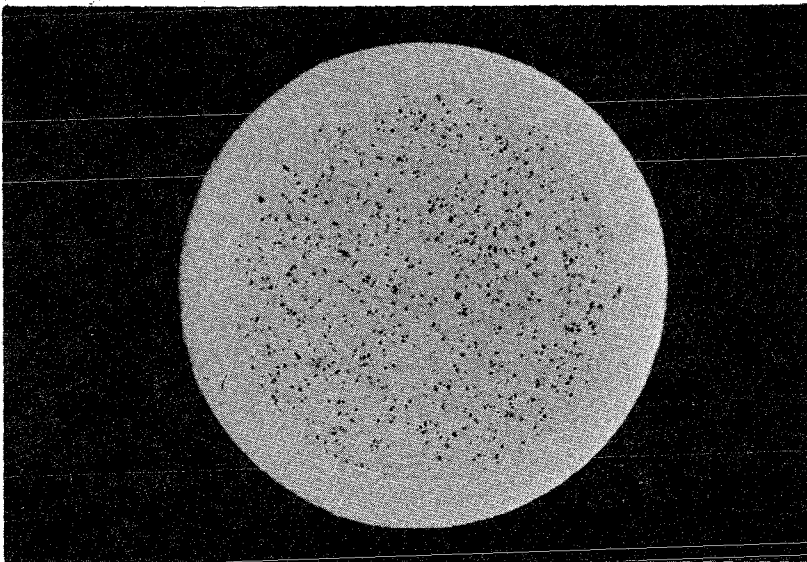
Mit dieser Ladespannung wurden einige Stäbe hergestellt. Eine Makroaufnahme mit repräsentativen Gefügebildern zeigt Abb. 3210.6. Einen Eindruck von der Verteilung der  $UO_2$ -Partikel in der Al-Matrix gewinnt man durch die Röntgengroßstrukturaufnahme (Abb. 3210.6). Sie zeigt eine relativ homogene Verteilung, die noch durch quantitative Gefügeanalyse ergänzt werden muß.

Bei der Voruntersuchung der Stäbe hat sich gezeigt, daß die äußeren Dimensionen im wesentlichen von der Matrizenkonstruktion abhängen. Mit dem bisher verwendeten Werkzeug kann eine Toleranz von  $\pm 0,15$  mm eingehalten werden. Die wichtige Frage der Größe des axialen Dichtegradienten wird mit Hilfe der Bildanalyse weiter untersucht werden.

Für die Auslegung der Targets ist die Kenntnis der thermischen Ausdehnung der Cermets notwendig. Daher wurde der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient ( $20 - 400^\circ C$ ) als Funktion der Konzentration für jeweils drei verschiedene Porositäten (30, 25, 20 %) gemessen. Da die verwendete Methode auf relativen Messungen beruht, wurde das Dilatometer mit einem Goldstandard (3) geeicht. Die Meßergebnisse sind in Abb. 3210.7



1,6 mm



1,6 mm

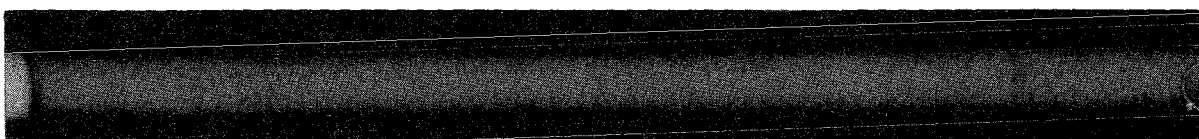


Abb. 3210.6: Cermetstäbe, mittels Impulsverdichtungsverfahren hergestellt; Ladespannung ca. 4,15 kV; 80 % TD  
Ansicht, Gefüge, Röntgengrobstruktur

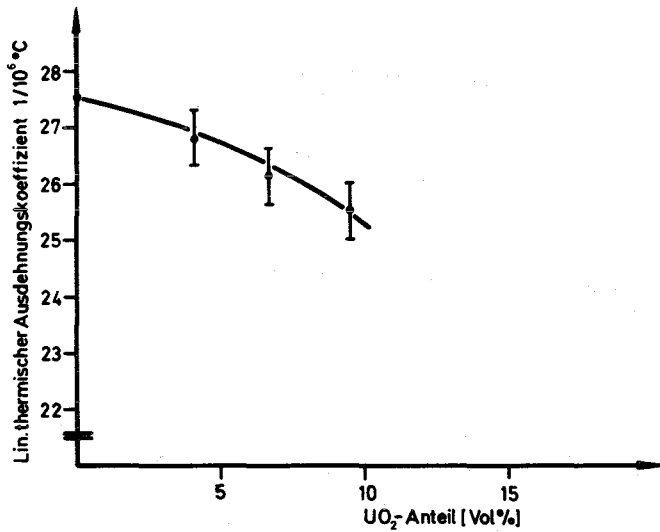


Abb. 3210.7:

Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient (20 - 400° C) als Funktion der  $\text{UO}_2$ -Konzentration

und 3210.8 dargestellt. Für eine konstante Porosität nimmt der thermische Ausdehnungskoeffizient mit steigendem  $\text{UO}_2$ -Anteil ab. Dies deutet indirekt darauf hin, daß im untersuchten Temperaturbereich die Bindung an der Phasengrenzfläche stark genug ist, um die entstehenden Spannungen auszuhalten.

Im Rahmen der Meßgenauigkeit wurde festgestellt, daß die Porosität - wie erwartet - (4) keinen Einfluß auf die thermische Ausdehnung hat.

Messungen der thermischen Leitfähigkeit sollen demnächst an diesen Proben durchgeführt werden.

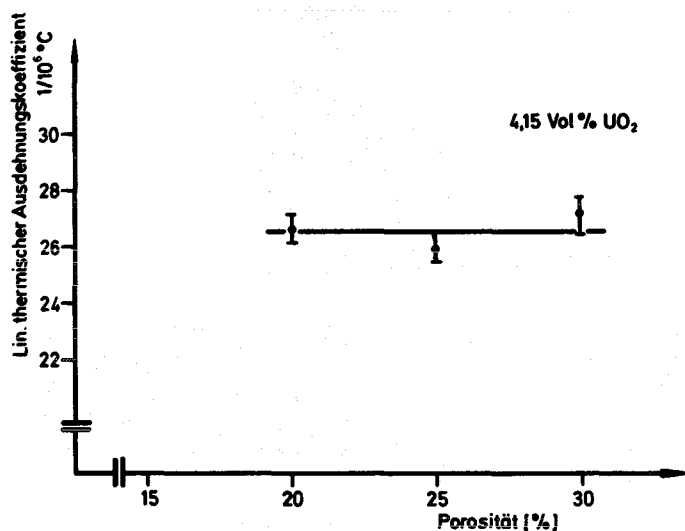


Abb. 3210.8:

Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient als Funktion der Porosität



### 3. Bestrahlungseinsätze

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

#### 3.1 Bestrahlungen im BR2

Die Bestrahlungseinsätze Mol 14-1 und 2 wurden fertiggestellt und nach Mol transportiert. An den Bestrahlungsstäben wurden die Endstopfen mit Nuten versehen, so daß sie mit den Zentrierplatten verstiftet werden können und dadurch ihre Lage im Einsatz und somit im Neutronenfluß eindeutig fixiert ist.

Anhand dieser Kenntnisse kann bei den Nachuntersuchungen das Bestrahlungsverhalten (Ausbeute, Selbstabschirmung, thermische Einflüsse) in Abhängigkeit von der geometrischen Anordnung ermittelt werden.

Die mit dem Reaktor-Sicherheitsausschuß geführten Gespräche bezüglich der Sicherheit während der Bestrahlung sind leider sehr zögernd vorangegangen, so daß das Experiment Mol 14-1 nunmehr im Oktober in den Reaktor eingesetzt werden kann.

#### 3.2 Bestrahlungen im HFR

Der Bestrahlungseinsatz für das Experiment HFR-1 wurde fertiggestellt (Abb. 3210.9) und die Bestrahlung im HD-Loop Ende April begonnen. Nach ca. 35 d Bestrahlungszeit traten nach Erhöhung der Kühlmitteltemperatur auf 280° C starke Korrosionsschäden an der Al-Struktur des Einsatzes auf, die durch Erhöhung des Druckabfalls und Korrosionsprodukte im Kühlkreislauf festgestellt wurden. Das Experiment wurde abgebrochen und der Einsatz in den Heißen Zel-

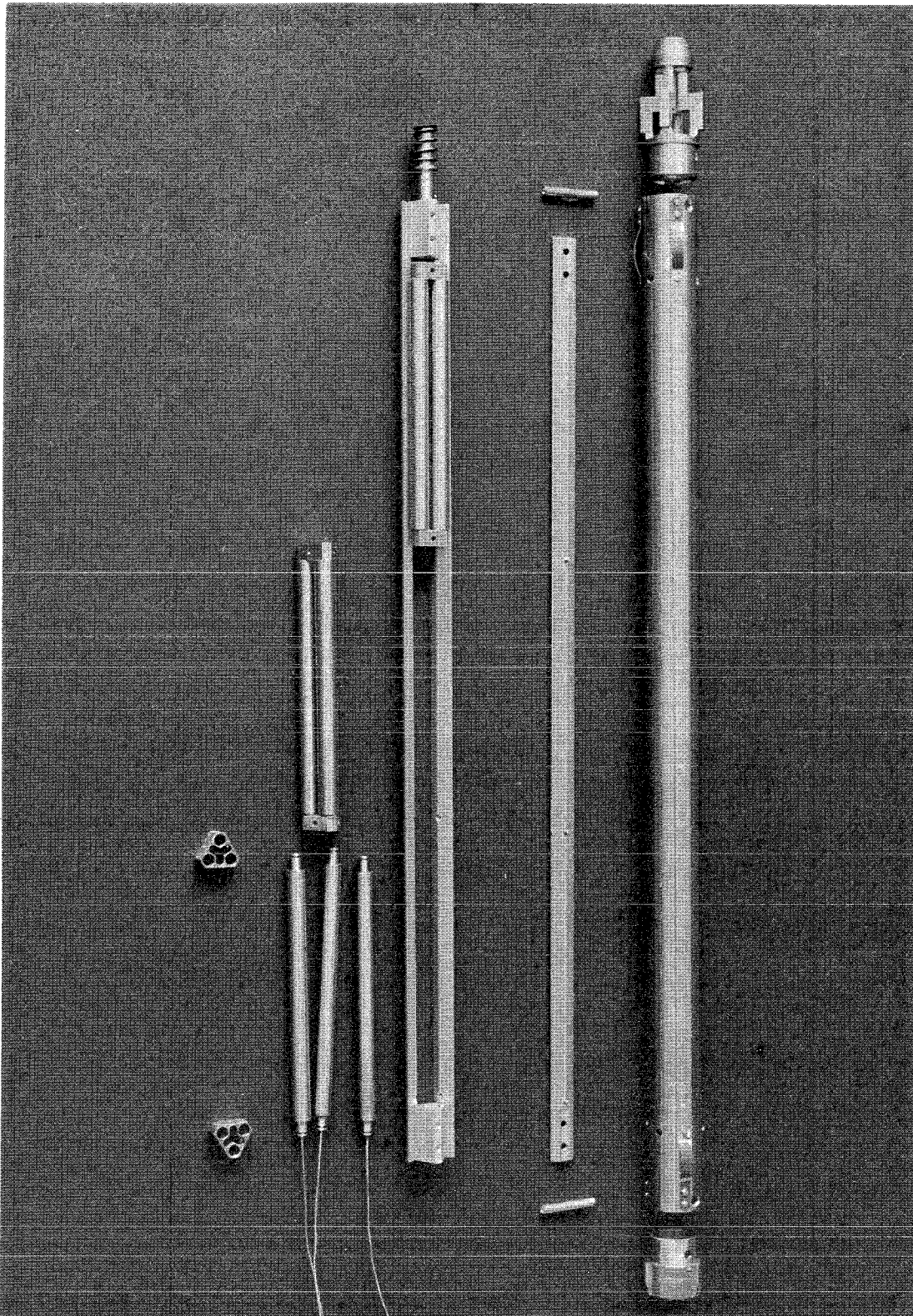
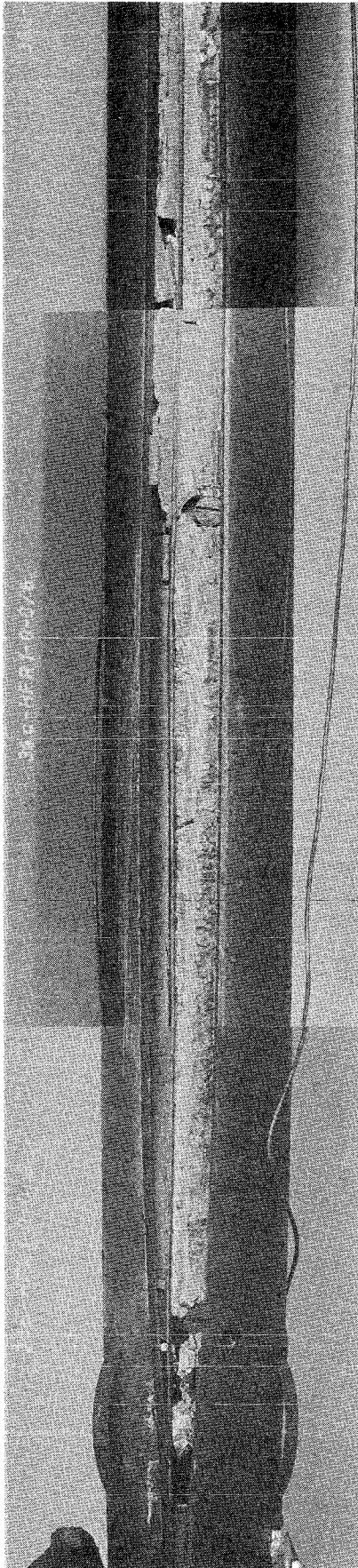


Abb. 3210.9: Erster Am-Bestrahlungseinsatz für HFR-Druckwasserloop

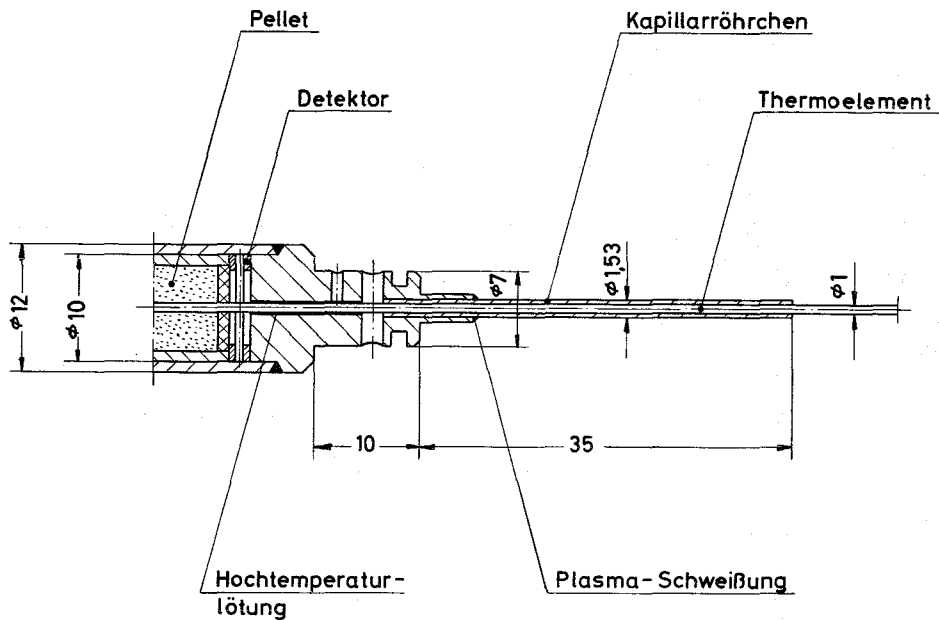


len untersucht (Abb. 3210.10). Die Schäden waren auf den Einsatz begrenzt geblieben; die Bestrahlungsstäbe waren nicht in Mitleidenschaft gezogen worden.

Um diese Schäden auszuschließen wurden für das Experiment HFR-2 alle Strukturteile aus Edelstahl bzw. Zirkaloy gefertigt. Die Bestrahlung hat Mitte August begonnen. Der Einsatz ist mit neun Stäben in drei Bündeln übereinander beladen. Die drei unteren Stäbe sind mit Thermoelementen zur Messung der Zentraltemperatur ausgerüstet. Es werden Mantelthermoelemente mit einem Außendurchmesser von 1 mm, TI-Meßstelle und Adermaterial aus Chromel/Alumel eingesetzt. Die Thermoelemente sind in die unteren Endstopfen nach dem Hochtemperaturlötverfahren (Nickelbasislot) eingelötet (s. Abb. 3210.11). Ein Kapillarrohr, das mit dem Endstopfen nach dem Plasmaverfahren verschweißt ist, schützt die Lötstelle vor unzulässigen mechanischen Beanspruchungen.

Abb. 3210.10:

Ansicht der Schadensstelle des HFR-1-Einsatzes



**Abb. 3210.11:** Einbau des Thermoelementes zur Zentraltemperaturmessung in Am-Targets

### 3.3 Bestrahlungen im FR2

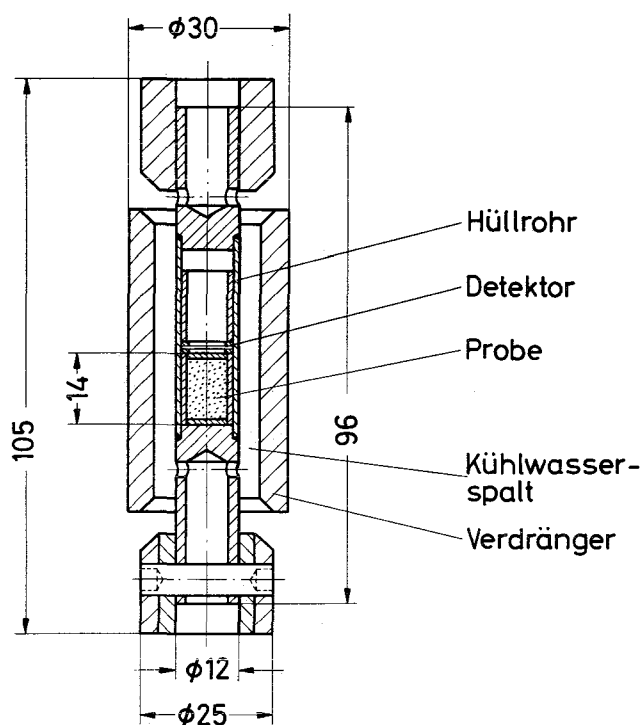
#### 3.3.1 Kleinprobenbestrahlungen

Im Rahmen des Programmes zur Herstellung von  $^{238}\text{Pu}$  durch Bestrahlung von  $^{237}\text{Np}$ -Bündelelementen im FR2 wurde im zweiten Halbjahr 1972 mit der Bestrahlung von  $^{237}\text{Np}$ -Kapseln begonnen. Diese werden in verschiedenen Corepositionen des FR2 mit gestaffeltem n-Fluß und -Spektrum durchgeführt. Die Auswertung der bestrahlten Kapseln soll dazu beitragen, die optimalen Corepositionen für die  $^{237}\text{Np}$ -Bündelbestrahlung zur Herstellung von  $^{238}\text{Pu}$  mit niedrigem Anteil an  $^{236}\text{Pu}$  zu bestimmen.

Zu diesem Zweck wurden zwei wiederbeladbare,  $\text{D}_2\text{O}$ -gekühlte Kapselbestrahlungseinsätze erstellt und die zugehörigen Sicherheitsbetrachtungen durchgeführt.

Abb. 3210.12:

FR2-Bestrahlungskapsel  
zur Erprobung von Acti-  
niden-Targets



Bei den ersten Experimenten sollen pro Einsatz vier Kapseln bestrahlt werden. Der Aufbau der Kapseln ist aus Abb. 3210.12 ersichtlich. Abb. 3210.13 zeigt eine Kapsel vor der Endmontage. In ein Hüllrohr aus Edelstahl mit den für die bishe-

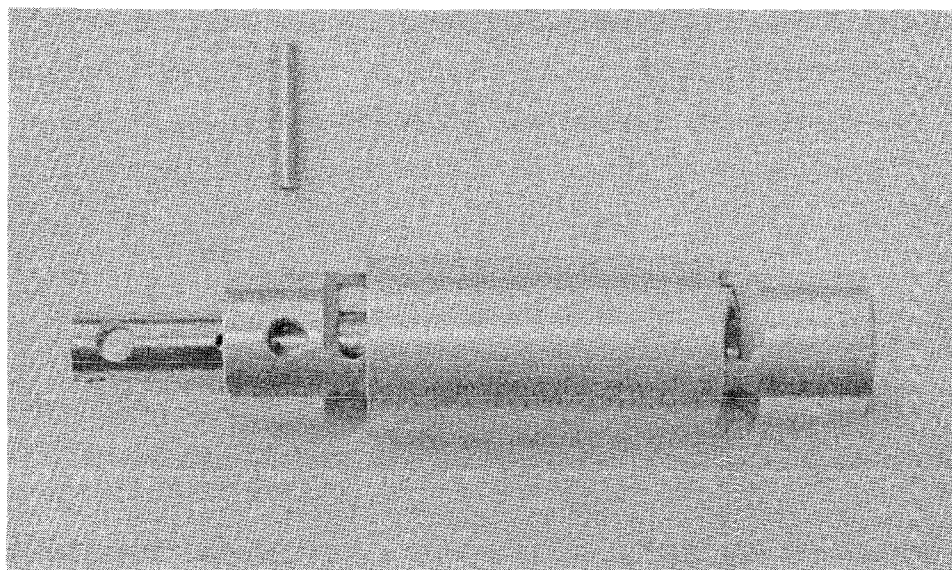


Abb. 3210.13: Kapsel zur Bestrahlung von  $^{237}\text{Np}$ -Proben  
im FR2

gen Stäbe charakteristischen Durchmessern können ein oder zwei Pellets und ein Neutronenflußmonitor eingesetzt werden. Außen ist ein Verdränger aus Aluminium angeordnet, der die Kapsel im Einsatzrohr führt.

Der Kapselbestrahlungseinsatz (Abb. 3210.14) besteht aus dem AlMg 3 Proben­trägerrohr ( $\phi$  31 mm), das gleichzeitig als Wasser­führungsrohr dient, dem Umkehrstück und dem Ober­teil und ist zur Überwachung der zwangsgeführten Kühlung mit einem Thermo­element und einem Durchfluß­meß­geber be­stückt.

Der Einbau im Core des FR2 kann sowohl in Zwischengitter­ als auch in Brennelementpositionen vorgenommen werden. Im Betrieb ist der Bestrahlungseinsatz an die Canscha­den­De­tektionsanlage des FR2 angeschlossen. Es werden z.Zt. je Einsatz vier Kapseln bestrahlt. Die Anordnung der Kapseln innerhalb des Trägerrohres sowie deren Anzahl kann durch Umbau bzw. Ausbau der AlMg 3-Distanzbuchsen variiert werden.

Das Beladen und Entladen des Bestrahlungseinsatzes erfolgt im hängenden Zustand in der Heißen Zelle des FR2.

Zur Kühlung fließen durch den Einsatz im beladenen Zustand  $5,9 \text{ m}^3/\text{h}$ , im unbeladenen Zustand  $13 \text{ m}^3/\text{h}$   $\text{D}_2\text{O}$ . Die Temperatur im Pellet beträgt bei der vorgesehenen Beladung am Ende des Bestrahlungszyklus (38,5 d) und bei  $\phi_N = 10^{14} \text{ n/cm}^2 \text{ sec}$  ca.  $120^\circ \text{ C}$ .

Der Ausbau des Bestrahlungseinsatzes erfolgt ohne Zwangs­kühlung frühestens 30 min nach Reaktorabschaltung. Die Temperatur, die sich dann im Pellet einstellt, beträgt ca.  $380^\circ \text{ C}$ .



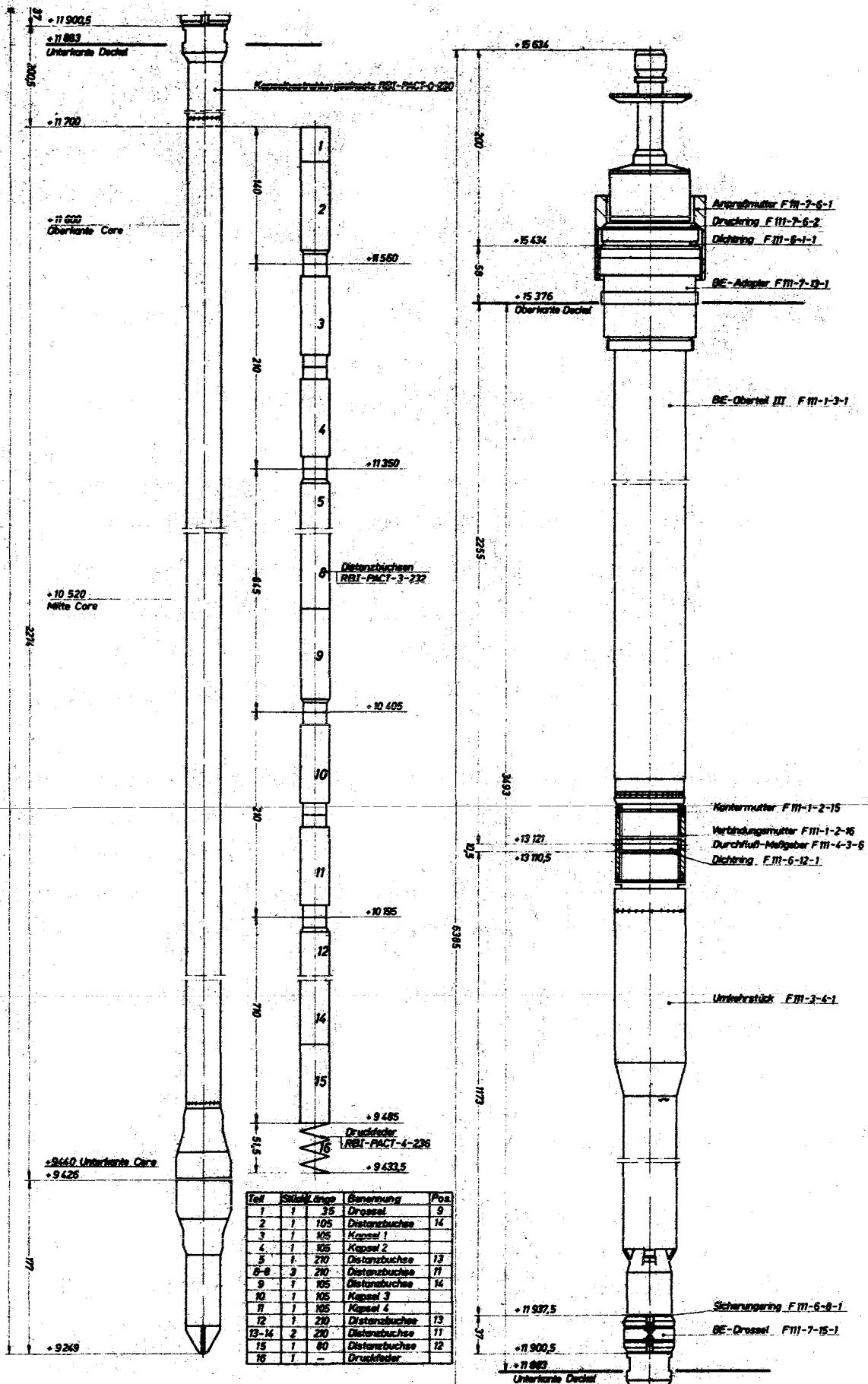


Abb. 3210.14: Kapselbestrahlungseinsatz

### 3.3.2 Bündelbestrahlung

Im 1. Halbjahr 1972 wurde aufgrund von Erkenntnissen, die bei der Ausarbeitung des Entwurfes des Sicherheitsberichtes für das Np-Bündelelement gewonnen wurden, das Konzept des Brutelements leicht geändert:

- Es werden nur noch Np-Cermets oder Am-Cermets eingesetzt
- Der Al-Liner zwischen Pellet und Hüllrohr entfällt
- Die Stablänge beträgt 51 cm; es werden drei Bündel zu je sieben Stäben übereinander angeordnet
- Hüllrohr und Struktur sind in Material und Abmessungen identisch mit einem FR2-Brennelement (BE8)
- Die Konzentration an  $\text{NpO}_2$  im Pellet wird auf 20 w/o festgesetzt. Das 1. Bündelelement enthält ca. 475 g  $^{237}\text{Np}$

Die bereits vorhandenen Rechenprogramme zur Bestimmung des Nuklidaufbaues (5) und der thermodynamischen Stabdaten wurden an die neuen Gegebenheiten sowie an die seit 1972 geänderten Zykluszeiten des FR2-Betriebes angepaßt und die Ergebnisse graphisch ausgewertet (Abb. 3210.15 und 3210.16).

Die Herstellung des Bündels soll durch die einschlägige Industrie erfolgen.

## 4. Bestrahlungsergebnisse

### $^{237}\text{Np}$ -Bestrahlung im BR2

Im Jahre 1970 wurde durch die Firma ALKEM mit der Bestrahlung von ca. 180 g  $^{237}\text{Np}$  begonnen. Im Rahmen der vom CEN durchgeführten Sicherheitsbetrachtung wurden Nuklidausbeute und Wärme-



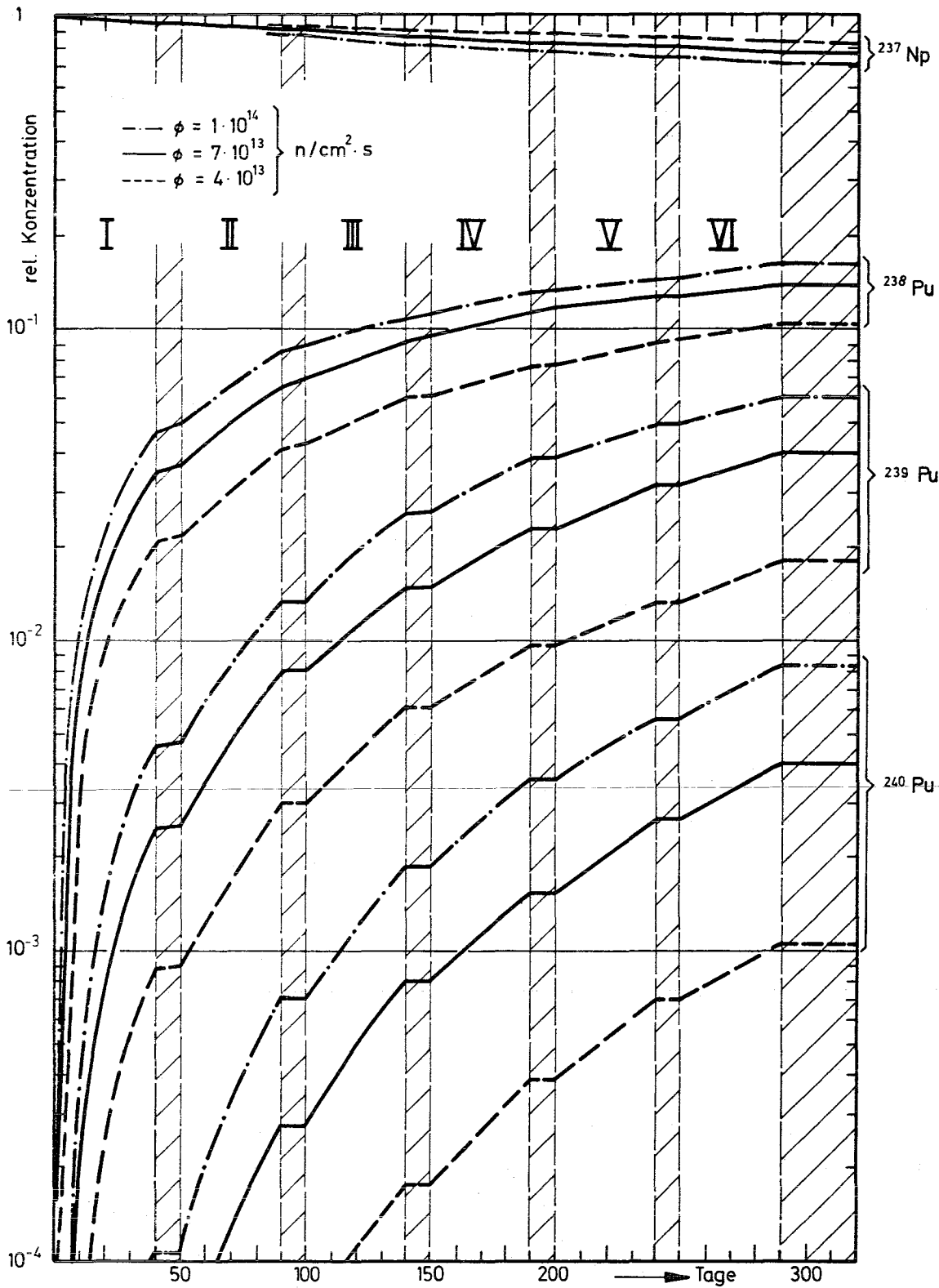
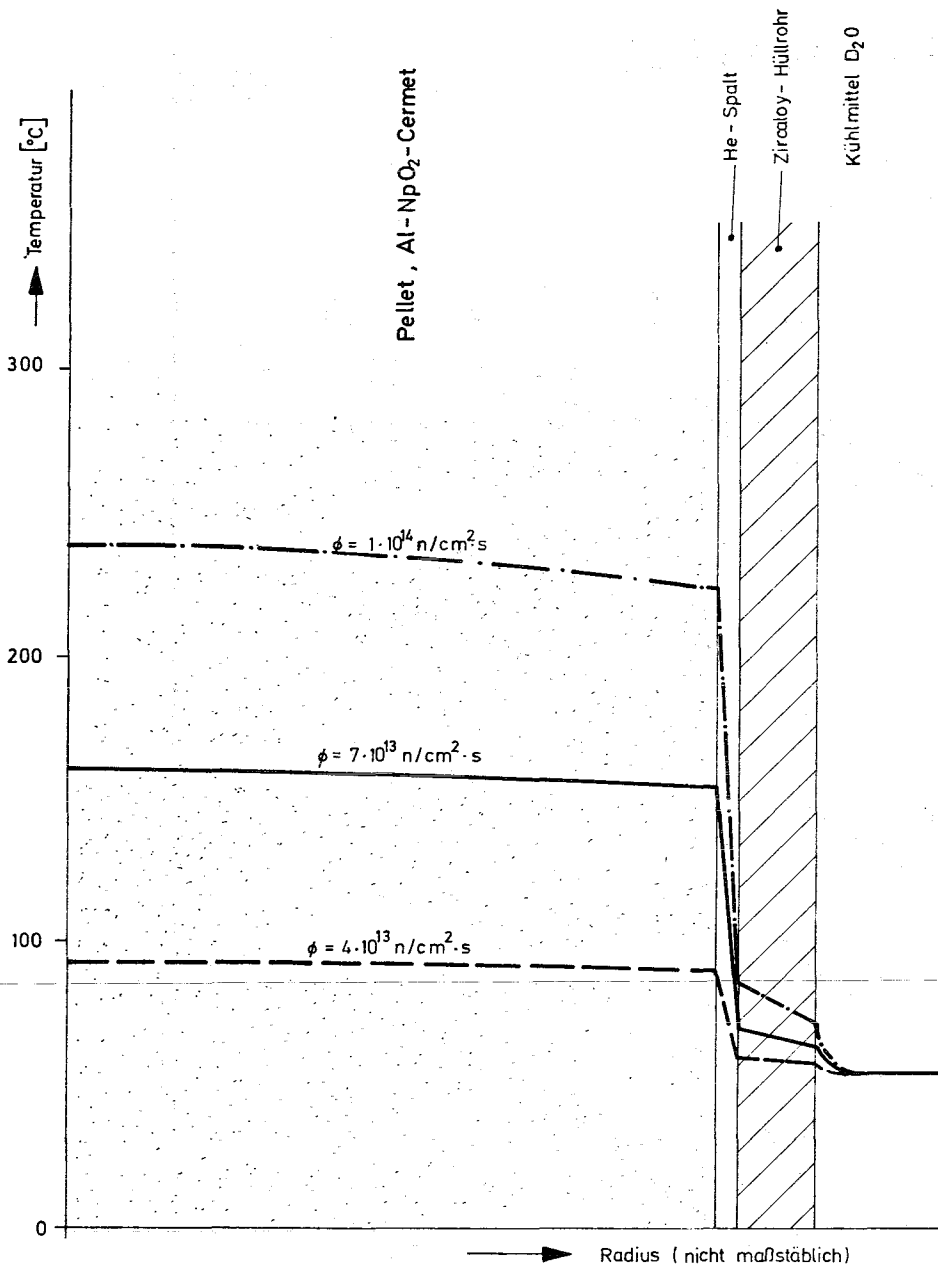


Abb. 3210.15: Relative Ausbeute für <sup>238</sup>Pu, <sup>239</sup>Pu und <sup>240</sup>Pu bei Bestrahlung von <sup>237</sup>Np im FR2

**Abb. 3210.16:**  
Radiales Temperaturprofil in einem  $^{237}\text{Np}$ -Brutstab



entwicklung während der Bestrahlung für maximalen Neutronenfluß berechnet. Diese Betrachtungsweise führte zu sehr optimistischen Aussagen über die zu erwartende  $^{238}\text{Pu}$ -Ausbeute. Die Analysenergebnisse der chemischen Aufarbeitung zeigten, daß nur ein Bruchteil der errechneten  $^{238}\text{Pu}$ -Menge gebildet worden war.

Aus diesem Grunde wurde eine erneute Berechnung der Nuklid-  
ausbeute angestellt, bei der folgende physikalischen und  
geometrischen Gegebenheiten berücksichtigt wurden:

- axiale Flußverteilung in der Bestrahlungsposition
- Flußdepression durch die Fe-Matrix der Bestrah-  
lungsstäbe
- Gegenseitige Beeinflussung und daraus resultieren-  
de mittlere Flußabsenkung pro Bestrahlungsstab

Durch Berücksichtigung dieser Punkte ergaben sich die folgen-  
den Ergebnisse (Tab. 3210.2 und Tab. 3210.3), die in guter  
Übereinstimmung mit den chemischen Analyseergebnissen stehen  
(siehe auch PACT 3310).

Tab. 3210.2: Berechnete und gemessene Mengen verschiedener  
Nuklide aus der  $^{237}\text{Np}$ -Bestrahlung im BR2  
(Mol 6E)

Nuklid	Menge (g)	
	(bezogen auf 178,6 g $^{237}\text{Np}$ vor der Bestrahlung)	
	berechnet	gemessen
$^{237}\text{Np}$	171,9	130
$^{238}\text{Pu}$	5,903	4,4
$^{239}\text{Pu}$	0,339	0,224
$^{240}\text{Pu}$	0,006	0,010

Tab. 3210.3: Berechnete und gemessene Isotopenzusammensetzung des  $^{238}\text{Pu}$  aus der  $^{237}\text{Np}$ -Bestrahlung im BR2 (Mol 6 E)

Nuklid	Isotopenzusammensetzung der Pu-Fraktion	
	berechnet	gemessen
$^{236}\text{Pu}$	5,196 ppm	6,2 ppm
$^{238}\text{Pu}$	92,503 %	94,84 %
$^{239}\text{Pu}$	7,320 %	4,89 %
$^{240}\text{Pu}$	0,169 %	0,241 %
$^{241}\text{Pu}$	0,007 %	0,024 %

## 3220 LEGIERUNGSENTWICKLUNG

Im Berichtszeitraum wurden die begonnenen Arbeiten (1) weitergeführt. Die für das Vorhaben Mol 14-1 L hergestellte Legierung wurde eingehend untersucht. Legierungszylinder für weitere Bestrahlungsvorhaben wurden hergestellt.

### 1. Legierungsherstellung

W. Jung, W. Robel

Die inzwischen ausgeführten ca. 20 Schmelzen zeigen, daß mit dem beschriebenen Verfahren (6) Ausbeuten an Americium-Aluminium-Legierung von  $\geq 90$  % (bezogen auf das eingesetzte Americium) routinemäßig zu erzielen sind. Dies gilt für einen Ame-

riciumgehalt bis zu 20 %. Bei Neptunium sind ähnliche Ergebnisse zu erwarten: in einem ersten Schmelzversuch betrug die Ausbeute an 10-%iger Neptunium-Aluminium-Legierung 91 %.

Die beim bisherigen Verfahren zur Reduktion erforderliche Temperatur von 1200° C führt zu einer starken Beanspruchung der Heizwicklung und der Gießapparatur. Ein neu ausgearbeitetes Reduktionsverfahren erlaubt niedrigere Temperaturen. Bei Verwendung eines Flußmittelgemisches aus Kryolith, Natriumchlorid statt reinem Kryolith beträgt die zur Reduktion erforderliche Temperatur bei gleicher Ausbeute und gleicher Reaktionszeit nur 900° C. Mit reinem Kryolith läuft die Reduktion bei 900° C nicht quantitativ ab.

## 2. Untersuchung der Am-Verteilung bei 10 w/o-iger Legierung

W. Jung, W. Robel

Der Am-Gehalt der Legierungszylinder wurde durch Röntgenfluoreszenzspektroskopie bzw. radiometrisch durch Vergleich mit einem Am-Standard der IAEA bestimmt. Fehlerbreite der Analysen  $\pm 3$  %. Die Ergebnisse der Messungen zeigen die Tab. 3220.1 und 3220.2.

Tab. 3220.1: Am-Verteilung in axialer Richtung (je eine Probe vom oberen und unteren Ende der 6 - 8 cm langen Gießlinge)

Probe	I	II	III	IV	V	VI	VII
w/o Am oben	9,58	9,25	9,73	10,09	9,64	9,39	8,26
w/o Am unten	9,76	9,16	9,49	9,37	9,68	10,1	8,95

Tab. 3220.2: Am-Verteilung in radialer Richtung

Probe	Schicht zwischen den Radien (mm)	w/o Am
I-1	5,1 - 4,5	9,91
I-2	4,5 - 4,0	9,92
I-3	4,0 - 3,5	9,85
I-4	3,5 - 3,0	9,78
I-5	3,0 - 2,0	9,67
I-6	2,0 - 0	9,46
Mittelwert		9,77

Sowohl in axialer wie auch in radialer Richtung des Legierungs-  
zylinders betragen die Abweichungen im Am-Gehalt vom Mittel-  
wert weniger als 4 %. Die Legierungszylinder erfüllen damit  
die Anforderungen der Spezifikationen für das Vorhaben Mol 14-1L,  
welche in axialer Richtung eine maximale Abweichung vom Mit-  
telwert von 10 % in radialer Richtung von 20 % zulassen.

### 3. Untersuchung der inneren Struktur

B. Burbulla, R. Pejsa, W. Robel

Die in Abb. 3220.1 dargestellte  $\alpha$ -Autoradiographie veranschau-  
licht die weitgehende Homogenität der Americiumverteilung über  
den Querschnitt des Zylinders. Andeutungsweise ist eine gering-  
fügige Abreicherung des Americiums im Zentrum des Zylinders  
zu erkennen. Die Schliffbilder zeigen, daß ein dichtes Gefüge  
mit feinkörnig ausgeschiedenem Eutektikum (dunkle Phase) in  
einer Aluminiummatrix (helle Phase) vorliegt (Abb. 3220.2).

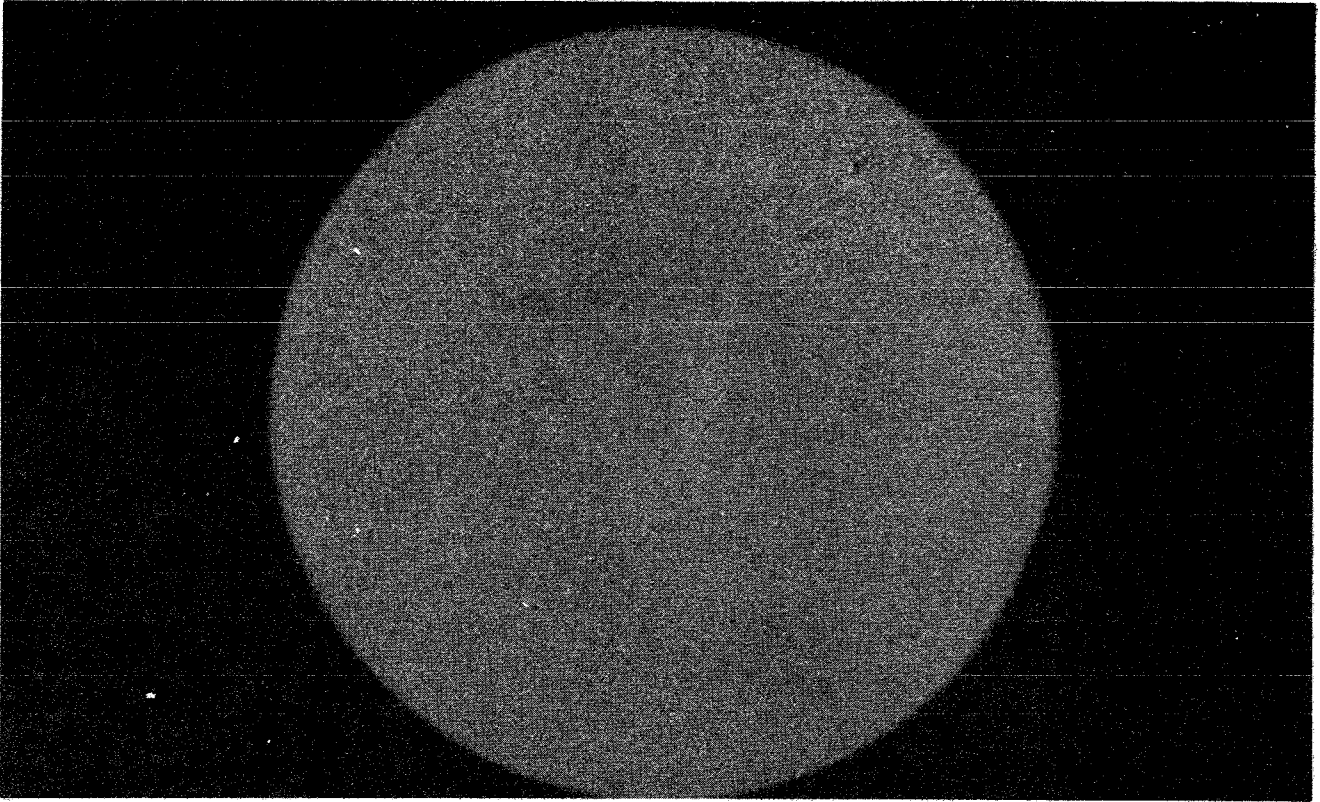


Abb. 3220.1:  $\alpha$ -Autoradiographie eines Am-Al-Legierungszylin-  
ders (10 w/o  $^{241}\text{Am}$  ; Vergrößerung 10x)

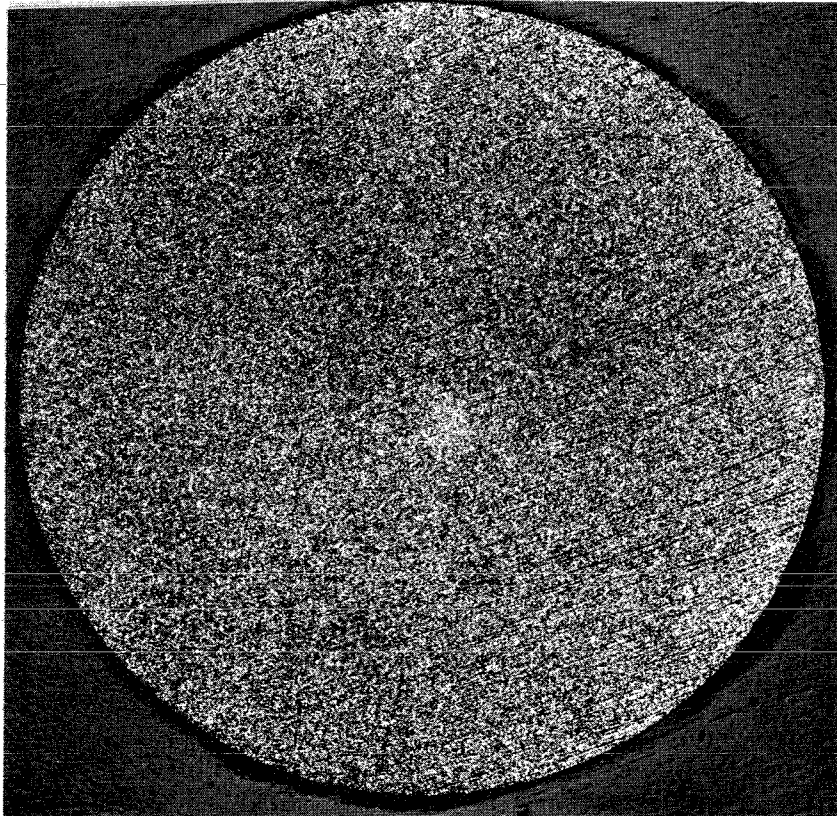


Abb. 3220.2: Schliffbild einer Am-Al-Legierung, geätzt mit  
NaOH (10 w/o  $^{241}\text{Am}$ ; Vergrößerung 10x)

Schlackeneinschlüsse oder Gasporen wurden nicht beobachtet. Wie die Röntgendurchstrahlung zeigt, treten jedoch am oberen Ende der Gießlinge häufig Schwindlunker auf. Diese Teile werden in den Schmelzprozeß zurückgeführt.

#### 4. Fernbedienbare Sägemaschine

W. Jung

Für die Heiße Zelle "KATZE" wurde eine fernbedienbare Sägemaschine (Abb. 3220.3) - Gebrauchsmusteranmeldung G7226 055.0 -

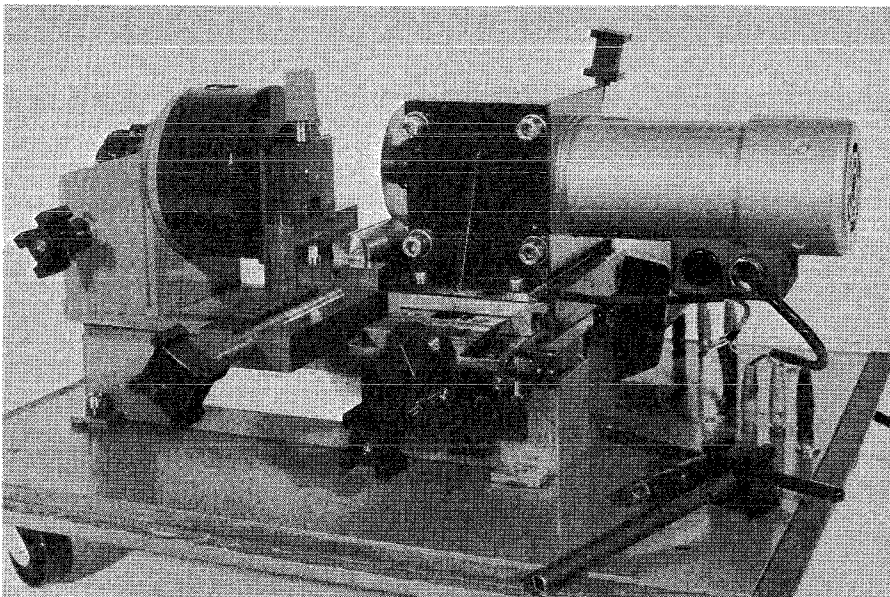


Abb. 3220.3:  
Sägemaschine  
für Heiße Zellen

AN 2943-2414 c

zum Öffnen von Bestrahlungskapseln und zum Zerteilen bestrahlter Proben fertiggestellt. Bei der Konstruktion waren folgende Anforderungen zu berücksichtigen:

- Kompakte Bauweise, da das Ein- und Ausschleusen nur über die La Calhène-Schleuse der Zelle möglich ist
- Leichtes Bedienen und Auswechseln aller Teile mit Manipulatoren



- Die Möglichkeit, Bestrahlungskapseln sowohl längs wie auch quer aufschneiden zu können
- Schneller halbautomatischer Vor- und Rücklauf des Sägeblattes

## 5. Bestrahlungen im FR2

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

Eine 10 w/o-ige Americium-Aluminium-Legierung wurde bis zu einer Neutronendosis von  $1,7 \cdot 10^{20}$  in einem Isotopenkanal des FR2 bestrahlt.

### - Flußmessung:

Ungestörter thermischer Fluß (gemessen in ca. 10 cm Entfernung von der Legierungsprobe)  $7,92 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$

Gestörter Fluß (gemessen in ca. 5 mm Entfernung von einer Stirnfläche des Legierungszylinders)  $6,88 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$

Die Flußabsenkung in der Nähe einer Stirnfläche beträgt damit 13,1 %. Dieser Wert bestätigt die bei der Bestrahlung 10/0 (1) gemessenen Werte für die Flußabsenkung (bei äquivalenten Positionen der Monitoren wurde 12,9 % gemessen).

### - Nuklidausbeute:

Vom bestrahlten Zylinder wurde der  $^{242}\text{Cm}$ - bzw.  $^{238}\text{Pu}$ -Gehalt zweier Scheiben ( $\varnothing$  8 mm, Dicke ca. 0,5 mm) bestimmt. Probe 1 wurde aus der Mitte des Legierungszylinders, Probe 2 von der Stirnfläche entnommen. Es wurden Ausbeuten lt. Tab. 3220.3 gemessen.

Tab. 3220.3: Ausbeuten einer 10 w/o  $^{241}\text{Am}$ -Al-Legierungs-  
bestrahlung im FR2

		Probe 1 (Zentrum)	Probe 2 (Stirnfläche)
$^{242}\text{Cm}$	gemessen	211 Ci/g Am	239 Ci/g Am
	berechnet	210 Ci/g Am	-
$^{238}\text{Pu}$	gemessen	0,15 Ci/g Am	0,17 Ci/g Am
	berechnet	0,14 Ci/g Am	-

Die theoretische Ausbeute wurde mit dem Rechenprogramm "ISAR 3" und den Daten des IRCH-Wirkungsquerschnittssatzes (7) berechnet. Der über den Querschnitt der Probe gemittelte Korrekturfaktor für die thermische Selbstabschirmung betrug: 0,7268 (Anfangswert) bzw. 0,7202 (Endwert). Die epithermischen Selbstabschirmfaktoren betragen: 0,8725 (Anfangswert) bzw. 0,8741 (Endwert).

Die gute Übereinstimmung von berechneten und gemessenen Werten bestätigt die Gültigkeit der entsprechenden Daten des Wirkungsquerschnittssatzes bzw. des Ansatzes zur Berücksichtigung der Selbstabschirmung.

## 3230 BESTRAHLEN VON PU/AL-LEGIERUNGEN

### 1. Nachuntersuchung des FR2-Pu-Bündels FR2-53/1

S.H. Eberle, P.M. Menzler

Das Bündel wurde planmäßig nach 1167 Tagen Bestrahlung im Dezember 1971 aus dem FR2 entladen. Es enthielt anfangs 192 g Pu (91 %  $^{239}\text{Pu}$ ) in Form einer 6 %igen Pu/Al-Legierung (8). Die Gesamtenergieabgabe war 151 MWd.

Ein Teil (ca. 1/10) der bestrahlten Legierung wird einem Nachuntersuchungsprogramm unterzogen, aus dem Rest wird zusammen mit der Legierung der noch im FR2 befindlichen drei Bündel das Pu isoliert.

Folgende Nachuntersuchungsergebnisse von einem Stab aus dem 3. Teilbündel von unten (etwa Core-Mittelebene) liegen bisher vor:

- $\gamma$ -Dosisleistung (100 d nach Betriebsende)  
Je g bestrahlter Legierung : 8,6 rem/h in 20 cm Abstand  
je g bestrahltem Pu : 140 rem/h in 20 cm Abstand
- Abbrand  
 $1,80 \cdot 10^{18}$  Atome  $^{148}\text{Nd}$ /Gramm Legierung  
 $\rightarrow 2,93 \cdot 10^{20}$  Spaltungen/cm<sup>3</sup>  
(berechnet mit  $\bar{Y} = 1,73$  %)
- Pu-Analyse  
Pu-Gehalt vor Bestrahlung 6,05 w/o  
Pu-Gehalt nach Bestrahlung 0,97 w/o  
Isotopenzusammensetzung  
35,3 %  $^{242}\text{Pu}$   
14,4 %  $^{241}\text{Pu}$   
47,5 %  $^{240}\text{Pu}$   
1,8 %  $^{239}\text{Pu}$   
1,0 %  $^{238}\text{Pu}$

Pu-Gehalt gesamten Bündels 31 g (aus obigen Daten errechnet)

- Trans-Pu-Analyse

$^{242}\text{Cm}$  0,003 w/o (19.4.72)

$^{244}\text{Cm}$  0,012 w/o

$^{244}\text{Cm}$ -Gehalt des gesamten Bündels 0,4 g (aus obigen Daten errechnet)

- Swelling

Durchmesser vor Bestrahlung 11,57  $\pm$  0,01 mm

Durchmesser nach Bestrahlung 11,64  $\pm$  0,008 mm

Durchmesserzunahme 0,60  $\pm$  0,15 %

Swelling Rate  $\frac{\Delta D/D}{10^{20} \text{ Spaltungen/cm}^3}$

Diese Messung zeigt, daß eine Pu/Al-Legierung unter FR2-Bedingungen wesentlich weniger swelling zeigt als unter Leistungsreaktor-Bedingungen. Im Pu-Bündel-Sicherheitsbericht war z.B. noch eine swelling Rate von 0,4 % für  $10^{20}$  Spaltungen/cm<sup>3</sup> angenommen worden. Da die gegenwärtige Stabauslegung eine Durchmesserzunahme der Legierungszylinder von 1 % erlaubt, sind Abbrandbelastungen bis zu  $5 \cdot 10^{20}$  Spaltungen/cm<sup>3</sup> zulässig.

- Gasfreisetzung

Im freien Volumen eines Brennstabes aus dem obersten Bündel ließen sich keine Spaltgase nachweisen. In Verbindung mit dem gemessenen Abbrand ergibt sich daraus, daß ca. 3 cm<sup>3</sup> Spaltgase je cm<sup>3</sup> Legierungsmatrix zurückgehalten wurden. Vom Gasspeichervermögen her erscheint daher die Legierungsmatrix für die Erzeugung von  $^{238}\text{Pu}$  aus  $^{241}\text{Am}$  als besonders geeignet.

## 2. Ermittlung des epithermischen Flußanteils in BR2-Bestrahlungskanälen

S.H. Eberle, H.J. Bleyl, P.M. Menzler, J. Reinhardt

In einer Reflektor- und einer Brennelementposition des BR2 wurden Actinidenoxid/Al-Cermets zusammen mit Co-Monitoren einen Zyklus lang bestrahlt (Experiment Mol 6 C).

Die Bestrahlung war ursprünglich zur Bestimmung der effektiven Wirkungsquerschnitte von Transurannukliden angesetzt worden. Es zeigte sich jedoch, daß der von der Betriebsgruppe des BR2 angegebene epithermische Flußfaktor nicht richtig sein kann. Damit ist eine direkte Berechnung des Neutronenflusses aus der Aktivierung des Monitors nicht möglich. Man kann jedoch alle Flußdaten berechnen, wenn man zwei Monitornuklide hat, für welche man die Ausbeuten und die Querschnitte kennt.

Im folgenden wird zunächst über die Auswertung zweier bestrahlter  $^{242}\text{Pu}$ -Cermets berichtet, wobei das  $^{242}\text{Pu}$  als zweites Monitornuklid betrachtet wird, aus dessen Umsatz zu  $^{243}\text{Am}$  im Vergleich zum Umsatz von  $^{59}\text{Co}$  der epithermische Flußfaktor sowie der thermische Fluß berechnet werden.

Die Pu-Konzentration lag unter 0,1 w/o, so daß Selbstabschirmeffekte nicht auftreten konnten. Das  $^{242}\text{Pu}$  war aus bestrahlter Pu/Al-Legierung des Experiments Mol 6-Al isoliert worden und enthielt 98,0 %  $^{242}\text{Pu}$ .

Experimentdaten    Cermet  $7,1 \text{ } \phi \times 9,65 \text{ mm}$   
                         je ca. 1 mg  $^{242}\text{PuO}_2$   
                         verpreßt mit 1,01 g Reinst-Al-Pulver  
                         BR2-Zyklus 7/71, Dauer 287 h  
                         BE-Kanal C139, Refl.-Kanal C60  
                         Co-Detektordraht mit 0,475 w/o Co  
                         Zirkalloyschraubkapsel in verschweißter  
                         Standard-BR2-Al-Kapsel (9)

Cermet und Detektor wurden nach der Bestrahlung mit einem  $\text{HClO}_4/\text{HNO}_3$ -Gemisch gelöst. Die Actinidenanalyse erfolgte massenspektrometrisch, die  $^{60}\text{Co}$ -Bestimmung  $\gamma$ -spektrometrisch. Den Berechnungen liegt die folgende Formel für den effektiven Wirkungsquerschnitt zugrunde

$$\sigma_{\text{eff}} = \sigma_0 (1 + 0,45 \cdot R) + R \cdot I$$

Die Ergebnisse zeigt Tab. 3230.1.

Tab. 3230.1: Ergebnisse einer Pu/Al-Cermet-Bestrahlung im BR2

		Reflektor	Brennelement
Nuklidausbeuten			
(Atome $^{60}\text{Co}$ ) <sub>t</sub> : (Atome $^{59}\text{Co}$ ) <sub>o</sub> *		0,0115	0,00980
(Atome $^{243}\text{Am}$ ) <sub>t</sub> : (Atome $^{242}\text{Pu}$ ) <sub>t</sub>		0,0219	0,0485
Eingesetzte Wirkungsquerschnitte (10,11)			
$^{59}\text{Co}$	$\sigma_0$ barn		37
	I barn		75
$^{242}\text{Pu}$	$\sigma_0$ barn		20
	I barn		1180
daraus berechnete Neutronenflußdaten			
	$\phi_{\text{th}}$	$2,68 \cdot 10^{14}$	$1,62 \cdot 10^{14}$
	R	0,053	0,237
Neutronenflußangaben Mol			
	$\phi_{\text{th}}$	$2,44 \cdot 10^{14}$	$3,41 \cdot 10^{14}$
	R	0,087	0,121

\*) Index o: vor der Bestrahlung; Index t: am Bestrahlungsende

Für die Reflektorposition wird durch diese Messung der frühere Befund bestätigt, daß die bisher angenommenen R-Werte zu hoch sind (10). Im Gegensatz dazu ist im Brennelement offenbar der R-Faktor wesentlich höher als bisher angenommen wurde.

Literaturverzeichnis

- (1) Projekt Actiniden, Zweiter Halbjahresbericht 1971, KFK-1544 (1972)
- (2) H. Bumm, H. Liepelt; Proc. des 2. Europäischen Symposiums über Pulvermetallurgie (1968)
- (3) AGARD-Programm
- (4) S. Nazaré, G. Ondracek; Proc. of the European Conference on Thermophysical Properties (1970), BMBW-FBK-70-01, 631
- (5) R. Gasteiger, KFK-1343, in Vorbereitung
- (6) W. Jung, W. Robel, Legierungsherstellung KFK-1544 (1972), S. 54 ff.
- (7) S.H. Eberle, IRCH-Wirkungsquerschnittssatz, KFK-1544 (1972), S. 63
- (8) S.H. Eberle et al., Bestrahlungen im FR2, KFK-1456 (1971) 57
- (9) S.H. Eberle et al., Bestrahlungseinsätze, KFK-1456 (1971), 47 ff.
- (10) S.H. Eberle et al., Die Nuklidausbeute bei einer Langzeitbestrahlung von Plutonium im BR2, KFK-1453 (1972)
- (11) T.E. Young, S.D. Reeder, Total neutron cross section of  $^{242}\text{Pu}$ , Nucl. Sci. Eng. 40 (1970), 389



## 3300 CHEMISCHE AUFARBEITUNG BESTRAHLTER TRANSURANELEMENTE

### 3310 AUFARBEITUNG BESTRAHLTER $^{237}\text{NEPTUNIUM}$ -TARGETS

W. Ochsenfeld, G. Höffle, E. Hamburger, J. Schön,  
P. Schwab, W. Riffel

D. Ertel, W. Theis, W. Wettstein, G. Knittel

$^{238}\text{Pu}$ -Lösungen die durch drei aufeinander folgenden Extraktionszyklen vorgereinigt waren (1), wurden durch dreimaligen Anionenaustausch in der Laboranlage MILLI weiter gereinigt. Ferner wurde fehlgelaufenes Plutonium aus zersetztem TBP und aus verschiedenen Abfällen isoliert und in drei Chargen auf Anionenaustauschern einer Endreinigung unterzogen. Für die Herstellung von  $\text{NpO}_2$ -Targets wurden zwei Chargen Neptuniumoxalat mit je 5 g Np gefällt. Aufgrund der inzwischen erhaltenen Analysen konnte die Bilanz der ersten Gewinnung und Reinigung von  $^{238}\text{Pu}$  erstellt werden.

#### 1. Die $^{238}\text{Pu}$ -Menge im bestrahlten Np-Target

##### 1.1 Die Analyse eines bestrahlten Np-Pellets durch die analytische Gruppe des IRCH ergab für den Pu-Gehalt und die Isotopenzusammensetzung

Pu-Gesamt	0,2045 w/o	$\pm$ 0,06 %
Isotopenanalyse	$^{238}\text{Pu}$	95,05 %
	$^{239}\text{Pu}$	4,453 %
	$^{240}\text{Pu}$	0,432 %
	$^{241}\text{Pu}$	0,066 %
	$^{242}\text{Pu}$	0,014 %

Der  $^{238}\text{Pu}$ -Gehalt von  $0,2045 \times 0,9505 = 0,1940$  w/o lag bedeutend unter dem von CEN vor der Bestrahlung errechneten Wert von ca. 0,8 w/o. Offensichtlich war diese Vorausberechnung mit dem maximalen Fluß ohne Berücksichtigung von Flußdepressionen und axialem Flußprofil geschehen (vgl. PACT 3210).

1.2 Aus dieser Analyse wurde eine Gesamtmenge von 3,83 g  $^{238}\text{Pu}$  in den 1965 g Pellets errechnet. Nach Auflösen der bestrahlten Pellets wurden 4,4 g  $^{238}\text{Pu}$  in der Lösung gefunden. Wenn man berücksichtigt, daß der Pu-Gehalt verschiedener Pellets (je nach Bestrahlungsposition) streut, stimmen diese Werte gut überein.

1.3 Die Isotopenanalyse der Lösung von 1965 g Pellets von der analytischen Gruppe des IRCH ergab

$^{238}\text{Pu}$	94,84 %
$^{239}\text{Pu}$	4,89 %
$^{240}\text{Pu}$	0,241 %
$^{241}\text{Pu}$	0,024 %
$^{242}\text{Pu}$	0,004 %
$^{236}\text{Pu}$	6,2 ppm

1.4 Die Isotopenanalyse des Pu der Lösung zeigte mit 94,84 %  $^{238}\text{Pu}$  einen Wert, der sehr nahe an dem  $^{238}\text{Pu}$ -Gehalt des Einzelpellets von 95,03 % lag. Demnach sind auch die im Pellet bestimmten 0,2045 w/o Pu für die Gesamtmenge repräsentativ.

1.5 Mit einem vorhandenen Rechenprogramm für die Errechnung von Ausbeute und Isotopenzusammensetzung des Plutoniums in Abhängigkeit vom Abbrand konnte die Pu-Ausbeute berechnet wer-

den. Dieser Wert von 5,9 g Pu stimmt mit der in der Lösung gefundenen Menge gut überein (vgl. PACT 3210).

## 2. Ausbeuten

### 2.1 Pu-Ausbeuten

Von den ursprünglichen 4,4 g  $^{238}\text{Pu}$  wurden rund 2,5 g  $^{238}\text{Pu}$  abgetrennt und gereinigt.

Die Verluste an Pu entstanden bei der selektiven Eisenauflösung und Filtration (0,4 g), bei den mehrfach wiederholten Anionenaustausch-Operationen (0,5 g), infolge der radiolytischen Zusetzung des TBP, durch unvermeidbare Verluste der einzelnen Prozeßstufen (z.B. im Raffinat und Extraktionsmittel) und durch Analysenproben.

### 2.2 Np-Ausbeuten

Im Target waren von der Bestrahlung 177 g Np. Davon wurde entgegen den ursprünglich beabsichtigten ca. 21 g Np nur ca. 7 g abgebrannt. Nach der Auflösung der Pellets wurde in der Lösung 130 g Np nachgewiesen. Nach der Trennung und Reinigung wurden rund 100 g Np erhalten. Die Neptunium-Verluste entstanden hauptsächlich bei der selektiven Eisenauflösung und Filtration sowie im Rückstand nach der  $\text{NpO}_2/\text{PuO}_2$ -Auflösung und Filtration (~ 40 g). Weitere Np-Verluste waren im 1. Extraktionszyklus (~ 14 g), im 2. Zyklus (~ 8 g), in zersetztem Extraktionsmittel und in Analysenproben (~ 8 g).

### 3. Reinigung von $^{238}\text{Pu}$ auf Anionenaustausch

In vier verschiedene Chargen wurde zuerst das Pu mit Fe(II)-Sulfamat von Np und dann das Pu von Fe auf Anionenaustauscherharz getrennt. Die erste Charge (JA 1) stammte von der im 2. Halbjahresbericht 1971 (1) beschriebenen Trennung des Pu/Np mit 0,93 g Pu. Die zweite Charge (JA 2) hatte als Ausgangslösung das Produkt des 3. Kodekontaminationszyklus und enthielt 0,66 g Pu. In der dritten Charge (JA 3) mit ca. 0,8 g Pu wurden die Lösungen der Rückextraktion mit U(IV) aus radiolytisch zersetztem Extraktionsmittel und wässrigen Abfalllösungen gereinigt. In der vierten Charge (JA 4) mit ca. 0,4 g Pu wurden Pu-Vor- und Nachläufe der vorhergehenden Anionenaustauscherchargen und Spüllösungen gereinigt. An dem Beispiel der 1. und 2. Charge sind anhand der Tabelle 3310.1 die Reinigung dieser zwei Fraktionen erörtert. Zuerst wurden die Np/Pu-Trennungen getrennt (JA 1, JA 2) durchgeführt. Die Pu-Produkte beider Chargen wurden vereinigt und das Pu nochmals von dem Np (JA 3) und dann von dem Eisen (JA 4) gereinigt.

---

Für die Reinigung wurde eine Glassäule von 50 mm Durchmesser und 360 - 380 mm Füllhöhe des Harzes mit 700 - 750 ml DOWEX 1X2, 50 - 100 mesh, verwendet. Die Fließgeschwindigkeit der Lösungen auf der Säule war allgemein  $0,85 - 1,25 \text{ ml mm}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ . Für jede Pu/Np-Trennung wurde frisches Harz verwendet.

#### Versuch JA 1

Die Speiselösung dieser Charge war das Raffinat der extraktiven Pu/Np-Trennung im 3. Zyklus (KFK-1544, Tab. 3310.3). Die Trennung auf dem Anionenaustauscher wurde im 2. Halbjahresbericht 1971 (KFK 1544, S. 90-91) beschrieben.

Der Np-Gehalt des Pu-Produktes lag unter der Nachweisgrenze und war  $< 1 \%$ . Nach den Spezifikationen wird im  $^{238}\text{Pu}$   $< 0,4 \%$

Tab. 3310.1: <sup>238</sup>Pu-Reinigung durch Anionenaustausch

Versuch	JA 1	JA 2	JA 3	JA 4
Trennung	1. Pu/Np	1. Pu/Np	2. Pu/Np	Pu/Fe
Herkunft der Lösung	Extraktive Pu/Np-Trennung	3. Pu/Np-Koextraktion	Pu-Produkt JA 1+2	Pu-Produkt JA 3
<u>Feed</u>				
mg Pu	960	660	1460	1440
mg Np	1945	6350	22 - 32	< 10
Sp.Pr.mCi $\gamma$	33	0,278	0,125	0,06
<u>Pu-Produkte</u>				
mg Pu	930	648	1442	1380
mg Np a)	<10	<20	<10	<10
mg Fe	-	-	40 000	80
Sp.Pr.mCi $\gamma$	0,066	0,059	0,06	0,023
DF Np	>190	>300	> 3,2	~ 1
DF $\gamma$	477	4,7	2,1	2,6
DF Fe	-	-	-	500
<u>Np-Produkte</u>				
mg Np	2000	6340	22	-
mg Pu	1,5	2,6	1,9	-
Sp.Pr.mCi $\gamma$	0,031	-	-	-
DF Pu	640	250	-	-
DF $\gamma$	1000	-	-	-

a) die Np-Werte lagen unter den hier angegebenen Nachweisgrenzen. Demzufolge sind die DF<sub>Np</sub> größer als die aus a) errechneten Minimalwerte

Np gefordert, weshalb eine nochmalige Trennung von Np im Versuch JA 3 erfolgte. Das Neptunium-Produkt des Anionenaustauschers enthielt 0,075 % Pu. Die geforderte Konzentration liegt bei <0,3 % Pu im Neptunium. Der Dekontaminationsfaktor (DF  $\gamma$ ) von den Spaltprodukten war im Pu-Produkt ca. 480, im Np-Produkt  $10^3$ .

#### Versuch JA 2

Ausgangslösung für diese Pu/Np-Trennung war die Lösung einer Kodekontamination im 3. Extraktionszyklus. Bei der Extraktion war zur Oxidation des Np zu Np(VI) Chromat verwendet worden. Das in das Np-Pu-Produkt gelangte Chromat wurde von dem Anionenaustauscher mit  $H_2O_2$  reduziert. Die Gegenwart von Chromat war vor einigen Jahren wahrscheinlich die Ursache einer explosionsartigen Zersetzung eines mit Pu beladenen Harzbettes in Hanford, weshalb das Chromat zerstört wurde.

Wie bei JA 1 war nach der Trennung mit Fe(II)-Sulfamat der Np-Gehalt des Pu-Produktes unter der Nachweisgrenze, d.h.

< 3 % bei einem  $DF_{Np} > 300$ . Es wurde ein  $DF = 47$  der Spaltprodukte erreicht. Durch den 3. Koextraktionszyklus war die Aktivität der Speiselösung von JA 2 rund 100 mal geringer als die von JA 1. Die  $\gamma$ -Aktivität der Spaltprodukte in den Pu-Produkten der zwei Reinigungen auf dem Anionenaustauscher lag in derselben Größenordnung, bei 70 - 90  $\mu Ci/g$ .

Das Np-Produkt enthielt nur 0,04 % Pu bei einem  $DF_{Pu} = 250$ .

#### Versuch JA 3

Da der Np-Gehalt des Pu-Produktes von JA 1 und JA 2 nicht eindeutig unter dem zulässigen Wert lag, wurden beide Pu-Produkte vereinigt und nochmals mit Fe(II)-Sulfamat auf dem Anionenaustauscher von Np getrennt. Nach der Trennung lag der Np-Gehalt

unter der Nachweisgrenze. Bei einem  $DF_{Np} > 3,2$  verblieben  $< 0,7$  % Np im Pu-Produkt. Bei einem Restgehalt von  $41 \mu\text{Ci}$   $\gamma$ -Strahler pro Gramm Plutonium war ein  $DF_{\gamma} = 2,1$  erreicht worden.

#### Versuch JA 4

Das etwa 40 g Eisen enthaltende Pu-Produkt von JA 3 wurde auf dem Anionenaustauscher von Eisen gereinigt. Die JA 3-Pu-Produktlösung enthielt  $0,1 \text{ M Fe(II)-Sulfamat}$ ,  $ca. 0,2 \text{ M H}_2\text{H}_5\text{NO}_3$  und  $5,5 \text{ M HNO}_3$ . Die Lösung wurde auf  $7,5 \text{ M HNO}_3$  eingestellt und zur Oxidation des Pu(III) zu Pu(IV) kurzzeitig auf  $55^\circ \text{C}$  erhitzt. Nach Abkühlen wurde die Austauschersäule, wie üblich, bei  $0,85 - 1,25 \text{ ml min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ , beladen, mit  $7,5 \text{ M HNO}_3$  gewaschen und mit  $0,3 \text{ M HNO}_3$  eluiert. Wegen einer Ventilundichtigkeit wurde die Wäsche schon nach acht Säulenvolumina Waschflüssigkeit beendet. Infolgedessen war der Eisengehalt des Pu-Produktes mit  $5,8$  % zu hoch. Die  $\gamma$ -Aktivität der Spaltprodukte war  $16 \mu\text{Ci/g}$  bei einem  $DF_{\gamma} = 2,6$ . Der Np-Gehalt war unter der Nachweisgrenze. Es waren  $< 0,7$  % Np im Pu-Produkt.

Das Pu-Produkt von JA 4 mußte wegen des hohen Fe-Gehaltes nochmals gereinigt werden. Zuerst wurde in einem nächsten Schritt die dritte Trennung von Pu/Np mit Fe(II) durchgeführt. Danach wurde das Pu-Produkt von Fe, wie in JA 4 beschrieben, gereinigt. Nach der Wäsche mit 10 Säulenvolumina  $7,5 \text{ M HNO}_3$  verblieben im Pu-Produkt noch  $1,4$  % Fe. Der Neptunium-Gehalt im Pu lag unter der Nachweisgrenze.

Die gewünschten Spezifikationen bezüglich der Verunreinigungen der Pu-Produkte können bei den verwendeten geringen Pu-Mengen bzw. Konzentrationen sehr viel schwerer als mit größeren erreicht werden. Die letzte Feinreinigung muß auf kleineren Säulen mit geringen Harzmengen geschehen. Die verwendeten Säulen

len waren auf die ursprünglich erwarteten Mengen von ca. 16 g Pu ausgelegt. Gasbildung während der Beladung und Wäsche führte manchmal zu erhöhten Pu-Verlusten. Gasbildung während der Elution mit Fe(II)-Sulfamat hatte eine flachere Elutionskurve zur Folge. Erwähnt sei, daß bei einigen Chargen in einem Austauscher-Zyklus etwa 100 mg Pu-Verluste auftraten, deren Ursache bisher nicht geklärt ist.

Das Anionenaustauscherverfahren hat sich ansonsten als sehr günstig und wenig störanfällig erwiesen.

#### 4. Neptuniumoxalatfällung

Zur Herstellung von  $\text{NpO}_2$ -Targets für Bestrahlungsversuche wurden zweimal je 5 g Np als Oxalat gefällt.

Die Zusammensetzung der Ausgangslösungen war

4,97		M $\text{HNO}_3$
47,1	g	$^{237}\text{Np}/\text{l}$
2,97	mg	$^{238}\text{Pu}/\text{l}$
0,6	mCi	Sp.Prod./l

Die Fällungsbedingungen wurden nach der Veröffentlichung von Porter (2) gewählt. In Tab. 3310.2 sind die Daten der beiden Fällungen zusammengefaßt:

- Der Filterfaktor ist das Verhältnis der Filtrationszeit des Niederschlags und der gleichen Menge Wasser. Zur Filtration wurde eine G-4-Fritte mit  $7 \text{ cm}^2$  Filterfläche verwendet.
- Unter der Nachweisgrenze der spektralphotometrischen Bestimmung. Genauere Analyse steht noch aus.



Tab. 3310.2: Neptuniumoxalatfällung

Charge	1	2
<b>Np-Reduktion</b>		
M HNO <sub>3</sub>	4	3,5
M Ascorbinsäure	0,19	0,25
Np g/l	20,8	16,8
Vol. ml	260	340
Temp. °C	22 - 25	50
<b>Fällung</b>		
ml 1 M H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	200	200
Temp. °C	22 - 25	50
Absetzzeit h	18	14
Filterfaktor a)	6,4	1,7
<b>Filtrat</b>		
M HNO <sub>3</sub>	2,35	2,1
M H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,32	0,28
Np mg/l	29	100 b)
Verlust % Np	0,2	1

Die Reduktionszeit betrug jeweils zwei Stunden. Die Fällung dauerte 0,5 - 1 Stunde. Bei beiden Fällungen wurde abweichend von Porter kein Hydrazin zur Stabilisierung der Ascorbinsäure verwendet. Damit können die hier gefundenen etwas höheren Np-Verluste im Filtrat erklärt werden. Ascorbinsäure wird durch die Salpetersäure insbesondere bei erhöhten Temperaturen oxidiert. Nach der Fällung bei 23° C fand Porter im Filtrat von Ausgangslösungen mit 4 M HNO<sub>3</sub> <6 mg Np/l, mit 3,1 M HNO<sub>3</sub> <38,1 mg Np/l, wir fanden in Charge 1 29 mg Np/l. Bei 50° C und 1,6 - 2,5 M HNO<sub>3</sub> der Ausgangslösung fand Porter im Filtrat <6 mg Np/l.

Das bei Raumtemperatur gefällte Np-Oxalat der 1. Charge war sehr feinkörnig was zu Verarbeitungsschwierigkeiten bei der Targetierung führte. Der Niederschlag der 2. Charge war grobkörnig was auch aus der Absetzzeit und dem Filterfaktor abzulesen ist. Der Filterfaktor von 1,7 der 2. Charge war geringer als der von Porter gefundenen 2 - 2,5 der Fällungen bei 50° C und 1,6 - 2,5 M HNO<sub>3</sub>.

### 3320 AMERICIUMTARGETAUFARBEITUNG

Zur Fortführung der Untersuchungen am Fließschema zur Americiumtargetaufarbeitung (1,3) wurde mit der Installation von abgeschirmten Boxen begonnen, die zur Erprobung des Trennschemas unter realen Bedingungen (Radiolyse) dienen. Daneben wurden die Versuche am Hochdruckionenaustauschsystem und zur Instrumentierung der Trennanlage fortgeführt.

#### 1. Untersuchungen am Hochdruck-Ionenaustauschsystem

W. Weinländer, H. Goldacker, L. Roeder, W. Bumiller, G. Gumb

##### 1.1 Aufbau und mechanische Tests

Aufbauend auf durchgeführten Vorversuchen (1,3) wurde eine Hochdruckionenaustauschanlage konzipiert und aufgebaut. Die Anlage (Abb. 3320.1) umfaßt zwei Säulen, wobei eine (S 2) als Trennsäule (Länge 700 mm) und die zweite (S 1) als Adsorptionsbett (Länge = 80 mm) verwendet wird (4). Zur Einschlämmung des Ionenaustauscherharzes in die Säulenkörper (Aufbau ist in Abb. 3320.2 dargestellt) ist die Anlage mit zwei Vorlagebehältern (V 1 und V 2) ausgerüstet, wobei das Harz zuerst in den Behälter V 1 (Glasgefäß mit Schliffanschlüssen) eingebracht und von diesem durch Verdrängung mit Wasser in die

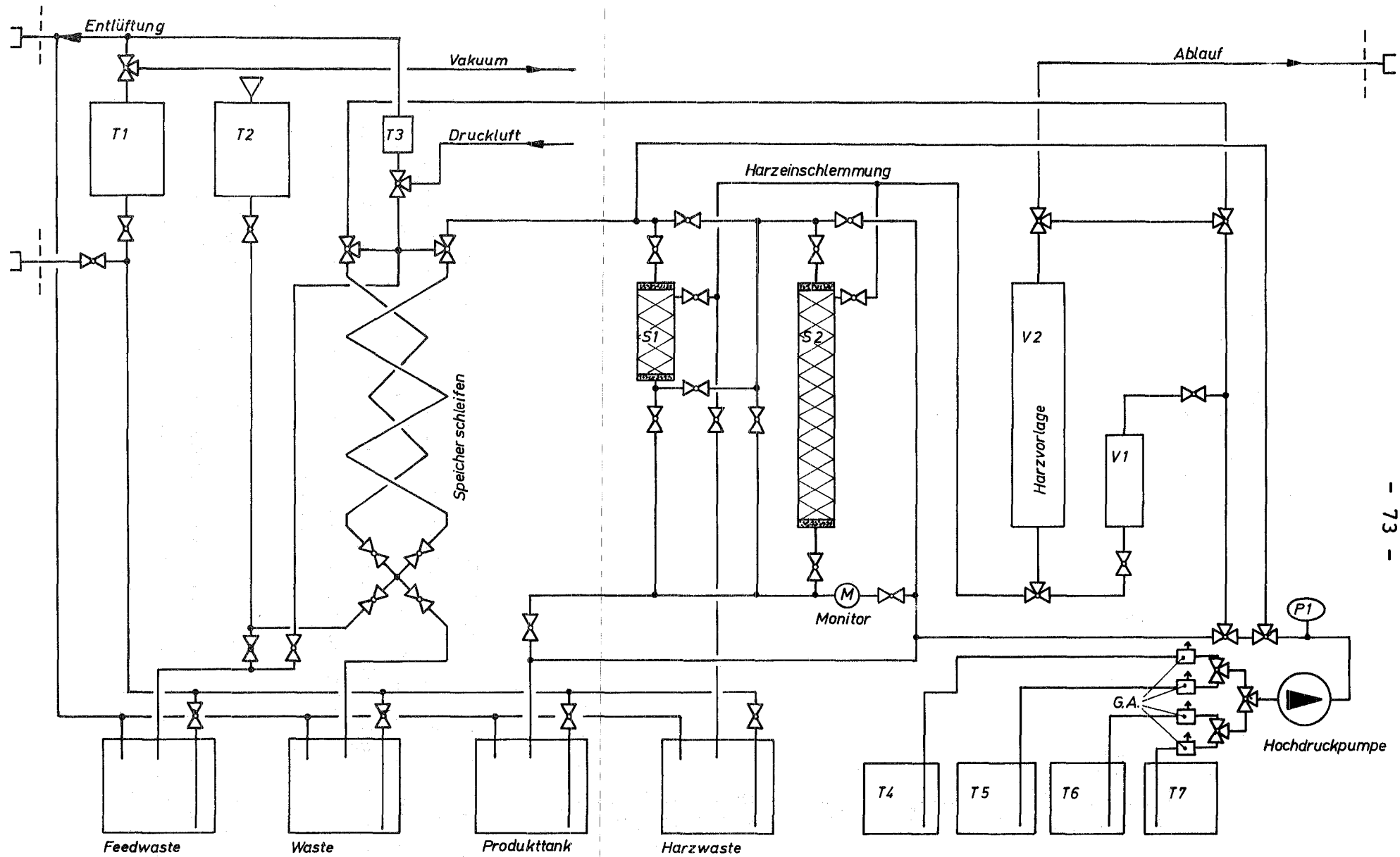
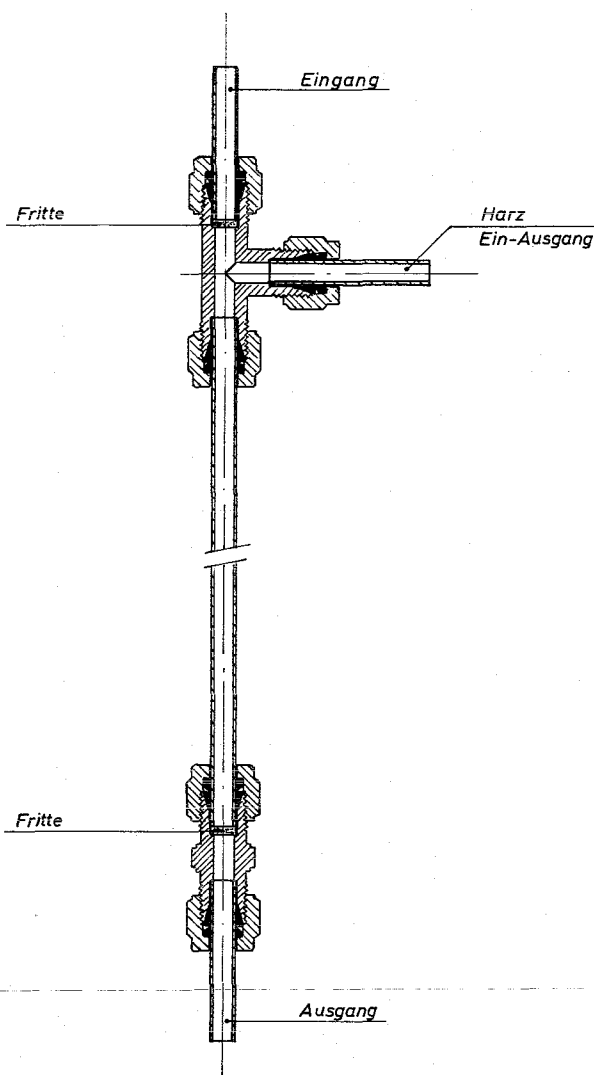


Abb. 3320.1: Schematische Darstellung der Hochdruckionenaustauscheranlage  
(GA = Gasabscheidegefäße)

Abb. 3320.2:

Aufbau einer Hochdrucksäule unter Verwendung von Swagelock-Verschraubungen



Hochdruckverlage V 2 gefördert wird. Von dort wird as suspendierte Harz mit Hilfe der Hochdruckpumpe in die jeweils zu beschickende Säule gefördert, wobei sich im Verlaufe des Einschlämmvorganges Drücke bis 300 at aufbauen. Die Aufgabe der zu trennenden, aktiven Substanzen erfolgt über zwei Speicherschleifen (vgl. (1) und PACT 3410).

In die Zulaufleitungen zur Hochdruckpumpe wurden Gasabscheidegefäße (GA) eingesetzt, um das Festsetzen von Gasblasen in den Ventilen der HD-Pumpe, wodurch die Förderkonstanz beeinträchtigt wird, zu vermeiden.

Als HD-Pumpe wird eine Kolbenpumpe (Fa. Lewa bzw. Bran & Lübbe) verwendet, da diese, wie Testversuche ergaben, bessere Förderkonstanz und geringere Pulsation (Abb. 3320.3) als Magnetpumpen aufweisen.

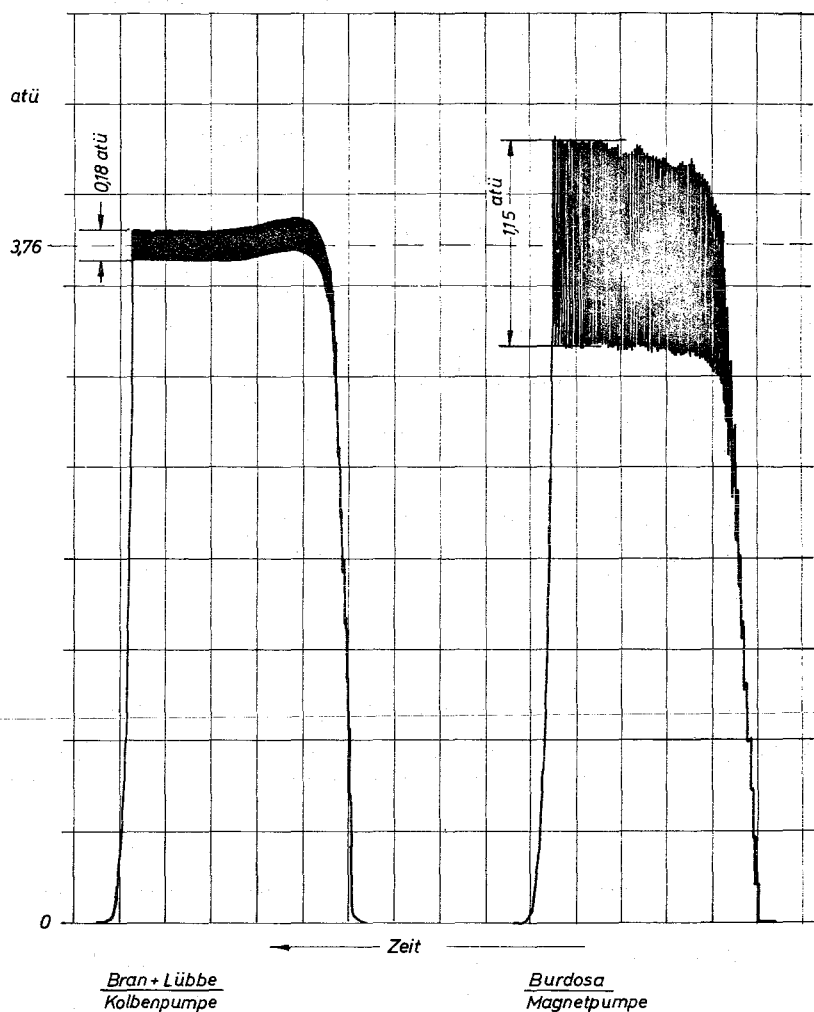


Abb. 3320.3:  
Vergleich der Pulsation von magnetisch angetriebener Membranpumpe und motorgetriebener Hochdruckkolbenpumpe

Die Anlage ist zusätzlich mit Meßwertaufnehmern für Druck und Flüssigkeitsdurchsatz sowie mit Strahlungsdetektoren zur Überwachung der chromatographischen Trennungen ausgerüstet.

## 1.2 Erprobung der Anlage

Nach Abschluß der mechanischen Tests wurde mit Versuchen zur Harzeinschlämmung begonnen, wobei anhand von Elutions- und Trennversuchen die Reproduzierbarkeit der Trenneigenschaften der sich ergebenden Säulenpackungen untersucht wurde.

Dazu wurden jeweils Elutionen von Eu bzw. Eu-Sm-Trennungen an Korngrößenklassierten (40 - 50  $\mu$ ) AGXW8 Austauscherharzen mit  $\alpha$ -Hydroxi-iso-Buttersäure durchgeführt. Obwohl die Längen der Harzpackungen (durch  $\gamma$ -Scanning der Eu-beladenen Säule gemessen) mit sehr geringen Schwankungen (< 3 %) reproduzierbar sind, schwanken die ermittelten theoretischen Bodenzahlen der Harzpackungen sehr stark (Tab. 3320.1).

Tab. 3320.1: Vergleich der theoretischen Bodenzahlen nach verschiedenen Einschlammversuchen (Länge der Packung 600  $\pm$  20 mm)

Strömungsge- schwindigkeit	Korngröße	Verteilungs- koeffizient	Bodenzahl		Betriebs- druck
$\text{ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$	$\mu\text{m}$	$\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$	gemessen	berechnet <sup>x)</sup>	$\text{kp cm}^{-2}$
32,8	40 - 56	14,5	49	68	170
30,6	40 - 56	19,0	79	83	180
30,0	40 - 56	17,0	72	85	170
33,4	40 - 56	16,5	63	76	180

x) auf  $K_d = 20$  bezogen, wobei in guter Näherung für  $K_d < 50$  gilt:

$$N(K_d = 20) = N(K_d \text{ gem}) \cdot \frac{20}{K_d \text{ gem}} \quad (1,5)$$

Die Analyse der Elutionsbanden ergab, daß diese, sofern nur Säule S 2 zur Elution verwendet wurde, recht gut dem theore-

tisch zu erwartenden Verlauf einer logarithmischen Normalverteilung (5,6,7) entspricht. Bei Versuchen jedoch, bei denen die zu eluierenden Substanzen zunächst auf dem Adsorptionsbett (S 1) fixiert wurden, trat ein beachtliches "Tailing" der Banden auf (Abb. 3320.4). Diese Verschlechterung der Trennung ist offensichtlich auf Lösungsmittelvermischung in den im System befindlichen T-Stücken und auf die relativ großen Leitungsquerschnitte zurückzuführen.

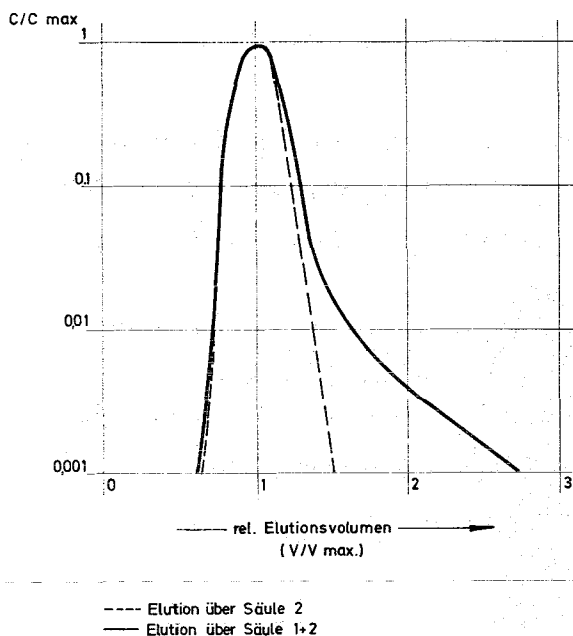


Abb. 3320.4:  
Vergleich der Elutionskurven mit und ohne Verwendung des Adsorptionsbettes

## 2. Aufbau der Fließschematestanlage

W. Weinländer, W. Bumiller, A. Knobloch, K.H. Grözinger

Die besonderen Probleme bei der Aufarbeitung von bestrahltem  $^{241}\text{Am}$  liegen in der extrem hohen Strahlenbelastung der Prozeßmedien durch den Zerfall des  $^{242}\text{Cm}$ . Dadurch werden sowohl chemische Prozeßschritte wie z.B. die Oxidationsstufeneinstellung erschwert, als auch Trennergebnisse von Systemen, z.B. die Ionenaustauschtrennungen verschlechtert.

Aus diesem Grund ist es sinnvoll, die Testversuche in Anwesenheit von  $^{242}\text{Cm}$  durchzuführen. Da dieses in dem für Laborversuche notwendigen Umfang nicht käuflich ist, ist es zweckmäßig, die Untersuchungen direkt in einer Modelltrennanlage für die Isolierung von  $^{242}\text{Cm}$  durchzuführen und als Untersuchungsgut die im Rahmen der laufenden Bestrahlungsprogramme (s. PACT 3210) anfallenden  $^{241}\text{Am}$ -Pellets zu verwenden.

## 2.1 Versuchsanlage

Für die Aufnahme der Prozeßapparaturen wurden in einer 10 cm-Bleiabschirmung zwei, mit Stoßgreifer ausgerüstete Edelstahlboxen (Rauminhalt je  $1\text{ m}^3$ ) installiert (Abb. 3320.5). Die Bo-

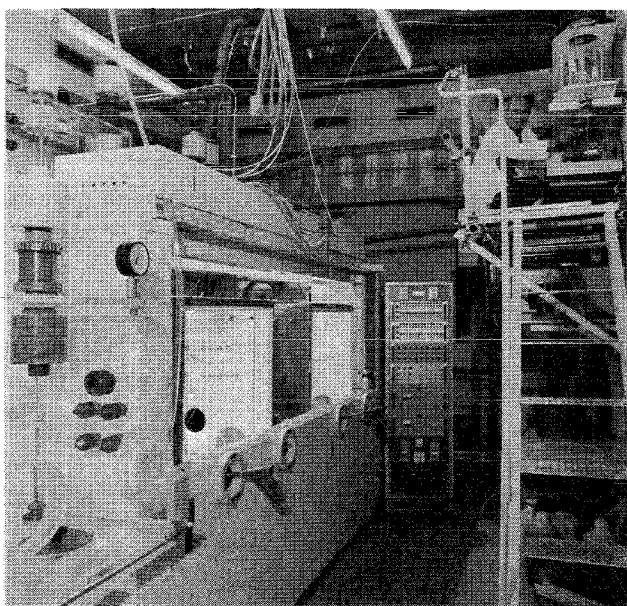


Abb. 3320.5:

Bleiboxenanlage für Fließschematestversuche

AN 2954-2309

zen sind mit einer Wastesammelstation mit 60 l Lagerkapazität verbunden. In einer separaten Pb-Abschirmung befindet sich ein beweglich eingebauter Ge(Li)-Detektor, an dem zur Überwachung der Trennschritte die Prozeßlösungen vorbeigeleitet werden. Weiterhin verfügt die Anlage über außerhalb der Abschirmung befindliche Probenahmevorrichtungen für Lösungen und Gase, Abfüllvorrichtungen für die Produkte und den üblichen Hilfseinrichtungen (Medienversorgung, Vakuumanlage, Kühl- und Heizkreisläufe, Abgasreinigung und Energieversorgung).



## 2.2 Die Prozeßeinrichtungen

Die Ausrüstung der beiden Boxen und ihre Funktion entspricht im Prinzip dem in (2) beschriebenen Apparateschema, wobei in der ersten Box die Auflösung der Targets und die Denitrierung durchgeführt werden (Abb. 3320.7).

Für die Durchführung der erforderlichen Filterschritte sind spezielle Filtervorrichtungen eingebaut, die ein Austauschen der Filtereinsätze zum Zweck der Analyse der Rückstände erlauben (Abb. 3320.6). Als Filter werden kegelförmige Sinter-

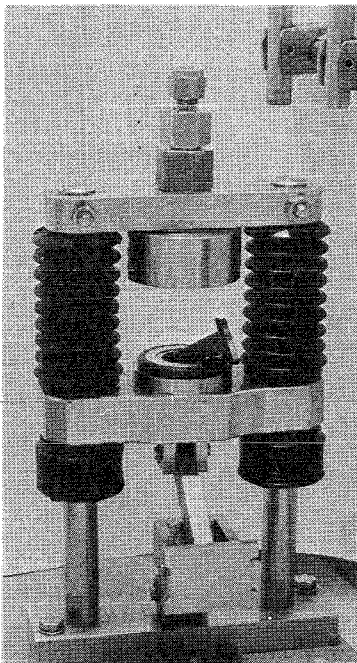


Abb. 3320.6: Greiferbedienbare Filterhalterung mit auswechselbarem Filtereinsatz

metallfritten (Material AISI 3162, Porenweite  $< 8 \mu$ ), die mittels O-Ringen in der Halterung abgedichtet sind, verwendet. Die Filterfläche beträgt etwa  $5 \text{ cm}^2$  bei einer Filterschichtdicke von  $0,2 \text{ cm}$ . Der Durchsatz für Wasser ( $\eta < 10^{-4} \mu \cdot \text{Poise}$ ) liegt dabei bei  $0,1 \text{ at}$  Druckdifferenz etwa bei  $1 \text{ ml/sec}$ . Die Prozeßbehälter sind, sofern erforderlich, mit den in (1) beschriebenen Probenahmeverrichtungen ausgestaltet.

Als Absperrorgane für aktive Flüssigkeiten werden die in PACT 3410 beschriebenen 2/2-Wege-Magnetventile mit Rubinkugeldichtungen verwendet, deren Leckraten etwa bei  $10^{-5}$  bis  $10^{-4} \text{ torr} \cdot \text{l/sec}$  liegen, während für das Abluft-Vakuumsystem 3/2-Wege-Ventile der Firma Skinner mit PE-Dichtungen verwendet werden. Beide Ventiltypen wurden im Dauerbetrieb erfolgreich getestet.



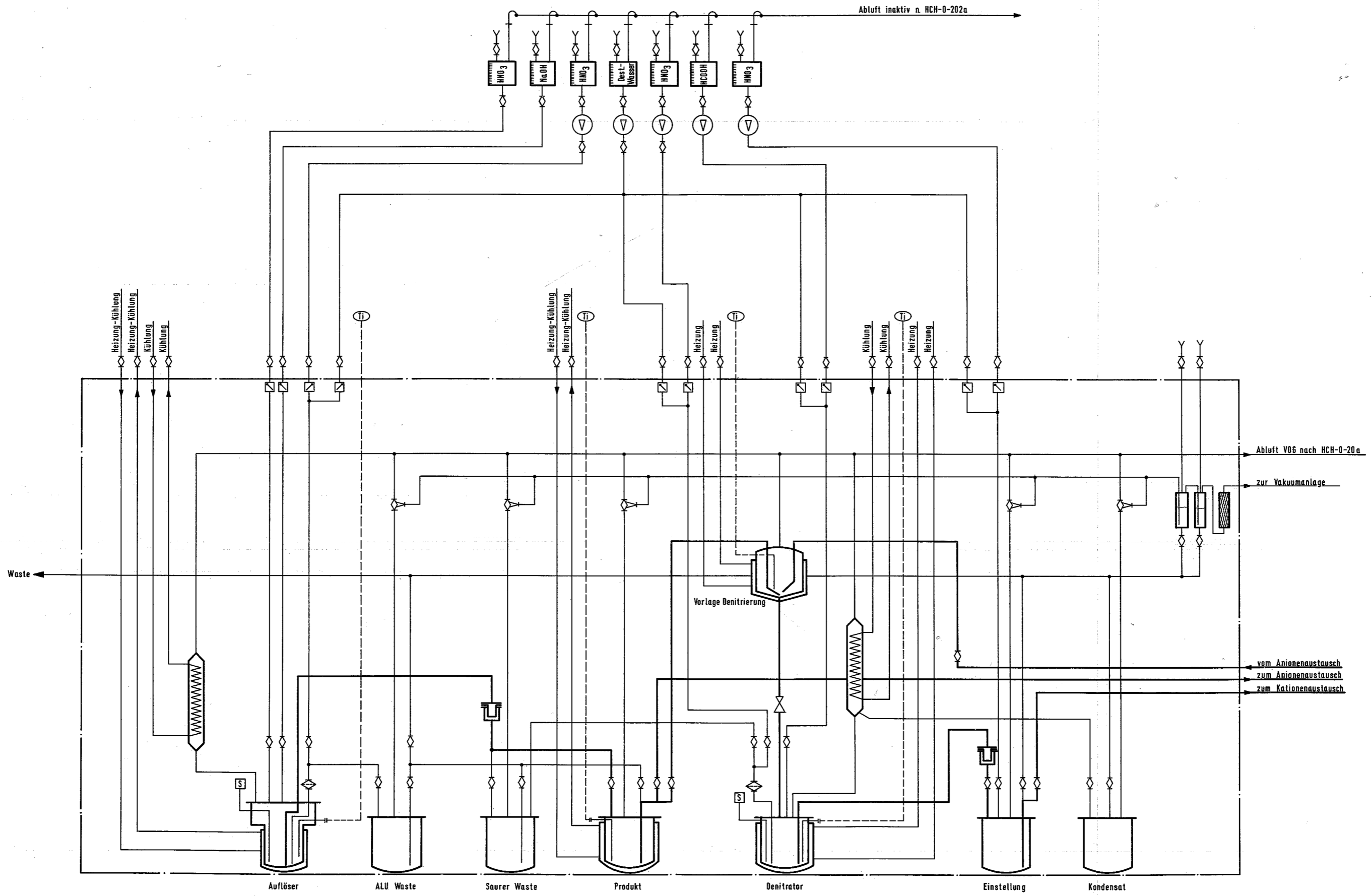


Abb. 3320.7: Apparateschema für Targetauflösung und Denitrierung

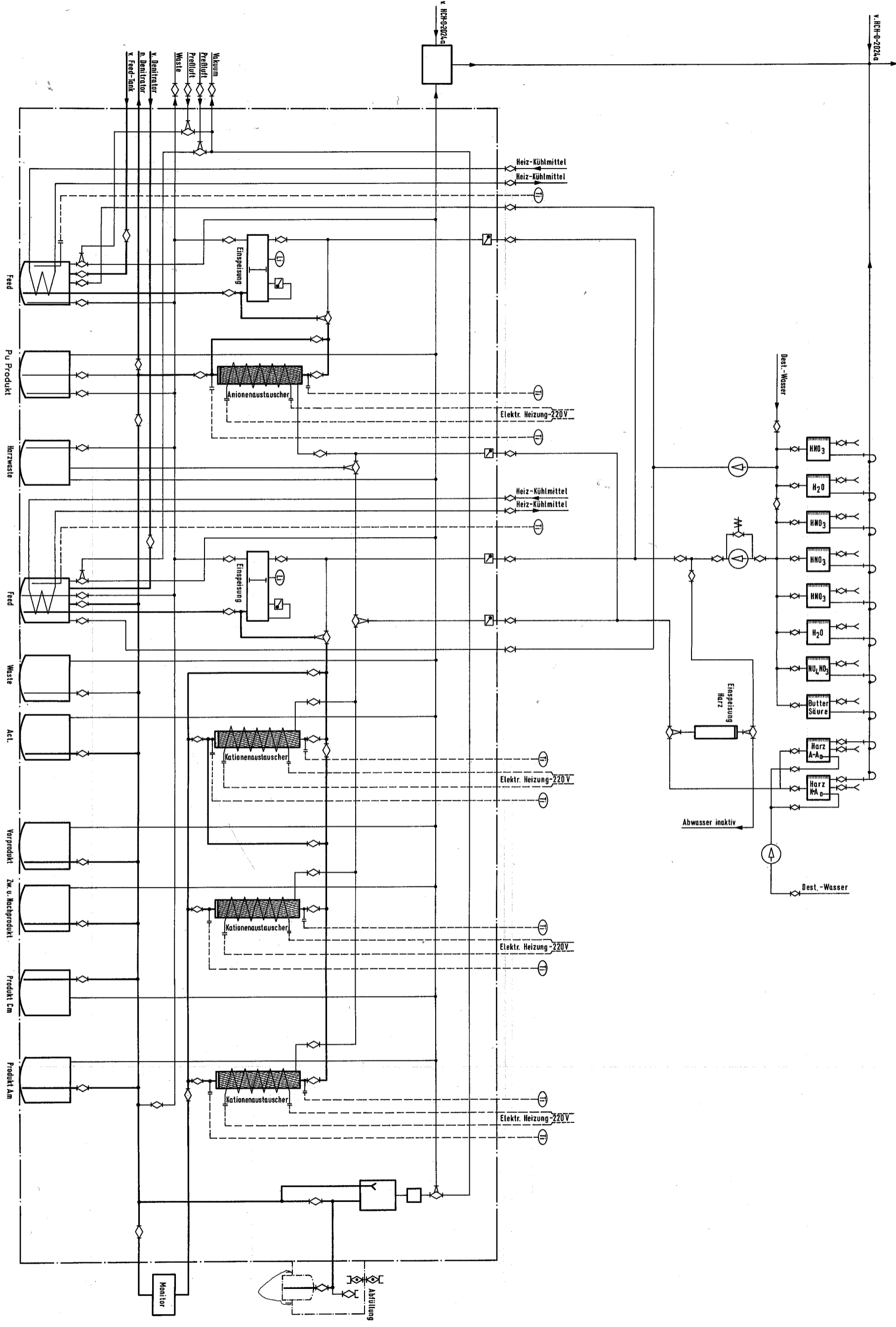


Abb. 3320.8: Apparateschema der Hoch-  
druckionenaustauscheran-  
lage

Die zweite Box ist mit einer Hochdruckkionenaustauschanlage ausgerüstet, die zwei separate Säulensysteme (Einspeisung + Säule(n)) für die Anionen- und Kationenaustauschertrennungen enthält (Abb. 3320.8). Diese Anlage ist mit der in PACT 3410 beschriebenen Hochdruckeinspeisung anstelle der früher vorgesehenen Einspeisschleife ausgerüstet. Die Rohrleitungen sowie Hähne und Verschraubungen werden in 1/8"-Ausführung verwendet.

Zur Probeentnahme während der Elutionen wurde in den Auslauf der Säulen ein pneumatisches 6/4-Wege-Ventil (Fa. Ratfisch) eingebaut, das über eine Speicherschleife die Entnahme von etwa 0,2 ml Lösung erlaubt. Die Probe wird nach Umschalten des Ventils mit Preßluft in ein Probefläschchen gedrückt und die Leitungen vor dem Ziehen einer weiteren Probe mit Wasser gespült und trocken geblasen.

Der Auslauf des Säulensystems wird durch eine Doppelschlauchleitung aus der Box herausgeschleift und in der Meßburg am Detektor vorbeigeleitet.

### 3. Versuche zur In-line-Strahlenmeßtechnik

W. Weinländer, V. Souba

Die Überwachung der chemischen Trennprozesse, speziell der Hochdruckkionenaustauschtrennungen bei Am-Targetaufarbeitung soll mittels Strahlungsmessung erfolgen.

Da normalerweise der Strahlungspegel im Innern der Anlage zu hoch ist, müssen bei Verwendung üblicher Strahlungsdetektoren (Ge(Li), NaI(Tl)) diese außerhalb der Zelle separat abgeschirmt aufgebaut werden. Das erfordert, daß man entweder Schlauchleitungen nach außen führt, was sicherheitstechnisch nicht voll be-



friedigend ist, oder daß man mittels Kollimatoren bestimmte Raumbereiche der Zelle nach außen ausblendet.

### 3.1 Testversuche mit Miniatur-Strahlungsdetektoren

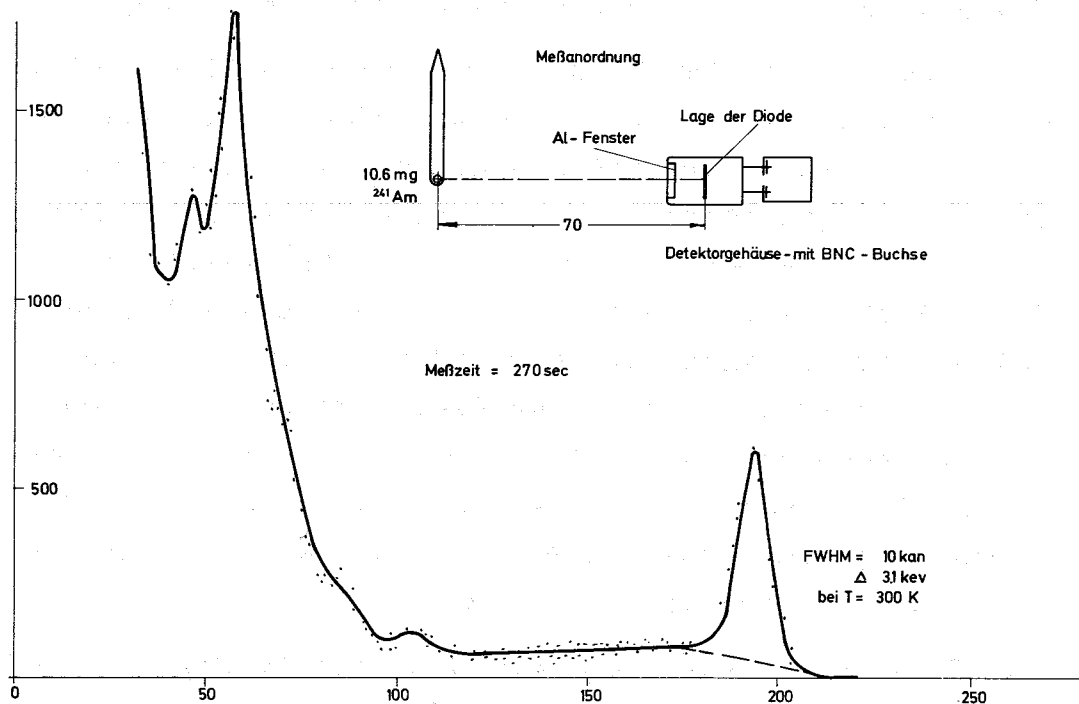
Strahlungsmessungen im Innern der Zelle lassen sich nur dann durchführen, wenn die verwendeten Detektoren extrem kleines Volumen und damit extrem niedrige Ansprechempfindlichkeit aufweisen. Zwei solche Detektoren mit einem aktiven Volumen von  $1 \text{ mm}^3$ , hergestellt vom Institut für technische Elektronik der TU München (8,9), standen für Testzwecke zur Verfügung:

- Eine legierte Avalanche-Diode mit einem aktiven Volumen  $\ll 1 \text{ mm}^3$ , die für  $\gamma$ -Strahlung mit etwa 1 - 10 cps pro Rad/h anspricht. Diese Diode muß zur Konstanthaltung der Untergrundzählrate, die durch thermische Effekte in der Diode verursacht wird, thermostatisiert werden. Sie erlaubt, ebenso wie die Geiger-Müller-Zählrohre keine Energiediskriminierung und kann somit nur zur cross- $\gamma$ -Messung verwendet werden. Aufgrund ihrer geringen Abmessung kann sie extrem nah an Prozeßleitungen montiert werden wo hohe Dosisleistungen (bis  $10^4$  rad/h) auftreten, die hinreichend über der Untergrundintensität in der Zelle liegen.

Die Sonde wurde bei niedrigen Dosisleistungen (10 rad/h) im Dauerbetrieb getestet. Die Zählratenkonstanz war bei guter Thermostatisierung befriedigend. Sie soll in der Fließschematestanlage unter realen Bedingungen erprobt werden.

- Eine miniaturisierte planare Si-Diode mit einem Durchmesser von etwa 2,5 mm und einer Drift-Tiefe von etwa 80  $\mu\text{m}$  (etwa  $0,4 \text{ mm}^3$  aktives Volumen). Bei Zimmertemperatur liegen die Sperrströme dieser Diode im Bereich von Nanoampère und sie besitzt eine Auflösung

von etwa 3 keV für die 60 keV-Strahlung von  $^{241}\text{Am}$  (Abb. 3320.9). Die Ansprechempfindlichkeit (Photopeak) beträgt dabei etwa  $5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-2}$ . Der Detektor eignet sich besonders zur Messung von  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{242}\text{Cm}$  und  $^{241}\text{Am}$  unter Ausnützung der 44 keV bzw. 60 keV- $\gamma$ -Strahlung. Zur Verringerung der Gesamtzählrate und gleichzeitig zur Erhöhung des Verhältnisses von verwertbaren Impulsen (Photopeak) zur Gesamtzählrate empfiehlt sich ein Ausfiltern der Röntgenlinien mit Hilfe von Metallabschirmungen.



**Abb. 3320.9:** Gammaspektrum von  $^{241}\text{Am}$  gemessen mit Planardiode bei Zimmertemperatur

### Elektronische Verarbeitung von Meßsignalen

Wegen der komplexen Zusammensetzung der  $\gamma$ -Spektren und der sich häufig rasch verändernden Zusammensetzung der Spektren und des Strahlungsuntergrundes ist es unmöglich die Gesamt-



strahlungsintensität oder auch die Intensität einzelner Energiebereiche des Gesamtspektrums als ein der Konzentration bestimmter Nuklide proportionales Signal zu verwenden.

Gleichzeitig ist die Auswertung von Vielkanal- $\gamma$ -Spektren, sofern dies nicht mit Rechnern geschieht, zu zeitaufwendig, als daß die Vielkanalspektroskopie für eine In-line-Messung verwendet werden kann.

Andererseits läßt sich die normalerweise für die Intensitätsbestimmung von Photopeaks verwendete Methode (Zählratenintegral-Untergrundtrapez) auch mit Nim-Bausätzen aufbauen.

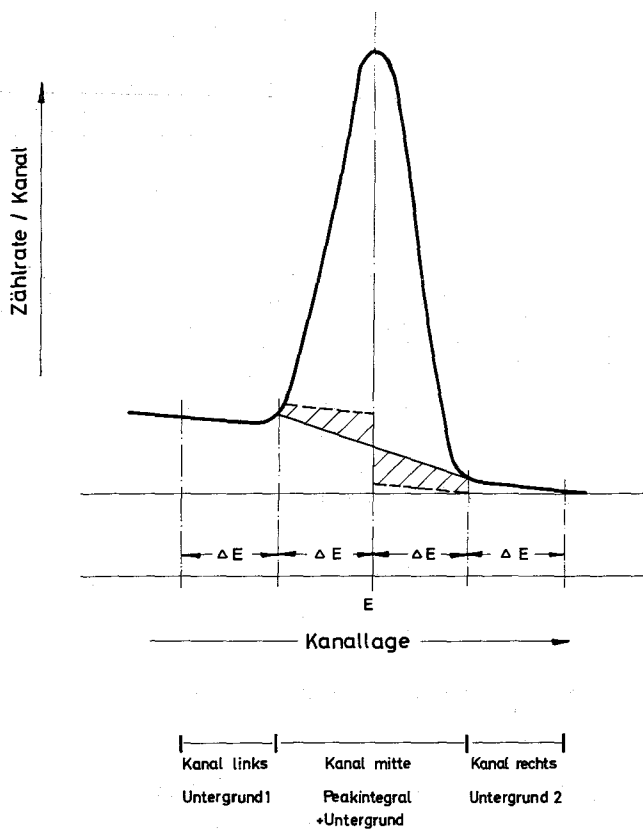


Abb. 3320.10:

Schematische Darstellung eines Photopeaks und Anordnung der drei Zählkanäle zur Ermittlung der Peakzählrate

Betrachtet man eine Photolinie eines Halbleiter- $\gamma$ -Spektrums, so sitzt diese meist auf einem Untergrund der beiderseits in guter Näherung durch Geraden darstellbar ist (Abb. 3320.10). Legt man nun über den auszuwertenden Bereich drei Fenster, wobei das mittlere den Bereich des Peaks, die

beiden anderen, mit halber Fensterbreite, den Untergrund beiderseits erfassen, so ist die zu ermittelnde Peakfläche ( $Z_{\text{Peak}}$ ) gegeben durch

$$z_{\text{Peak}} = \sum_{K_i=K_1}^{K_2} z(K_i) - \frac{K_2 - K_1}{2} (z(K_1) + z(K_2))$$

$$= z_M - (z_L + z_R)$$

$z_{M,L,R}$  = Zählraten in den durch die Fenster festgelegten Spektralbereichen

Die zur Messung verwendete Anordnung ist in Abb. 3320.11 dargestellt. Die Anordnung verwendet handelsübliche Nim-Einschübe,

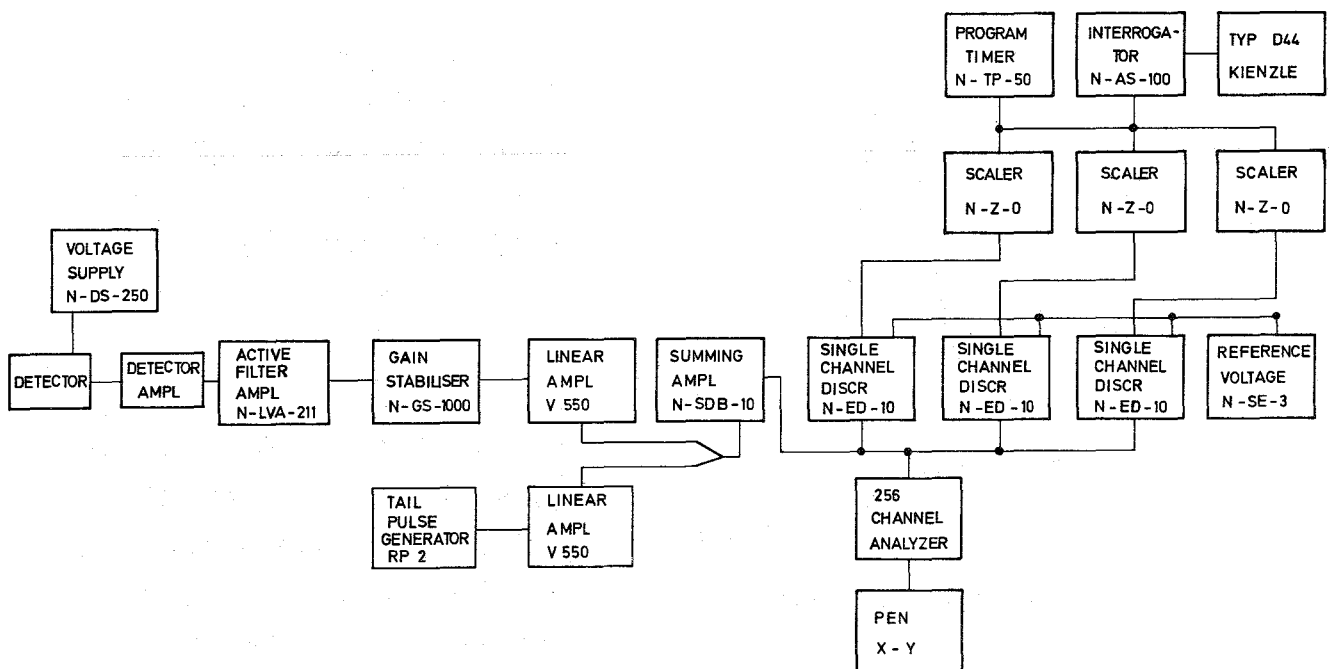


Abb. 3320.11: Blockschaltbild der 3-Kanal-Meßanordnung

mit Ausnahme eines Schwellwertgenerators, der von Firma Wenzel-Elektronik, München, entwickelt wurde. Dieser Einschub erzeugt die drei für die Einstellung der Einkanaldiskriminatoren notwendigen Schwellwerte, wobei mittels zweier Potentiometer einmal die Lage der Linie ( $E_m$ ) und zum anderen die Halbseitenbreite der Linie ( $\Delta E$ ) eingestellt wird. Daraus werden durch

entsprechende Additionsschaltungen die jeweiligen oberen und unteren Schwellwerte der drei Fenster erzeugt.

Abb. 3320.12 zeigt das Ergebnis eines Dauertests, wobei für eine Strahlenquelle konstanter Quellstärke die relativen Ab-

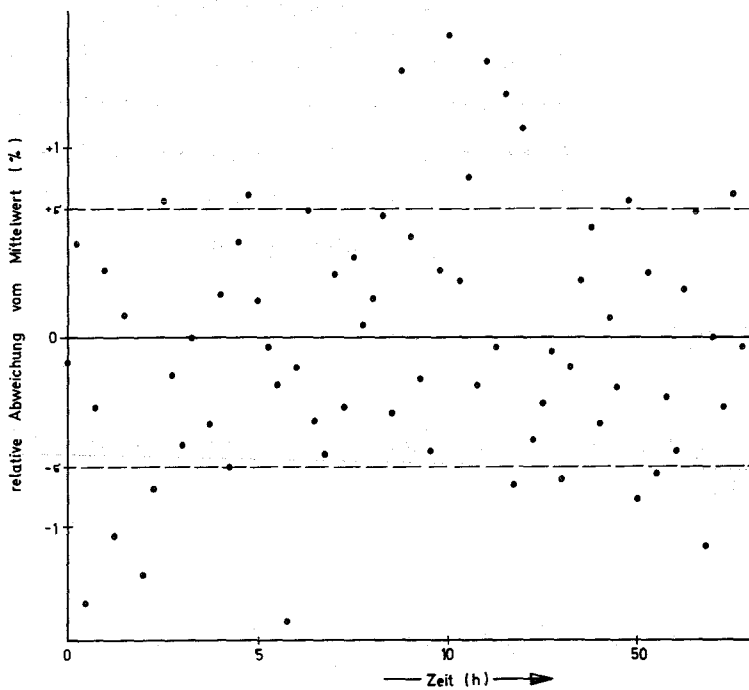


Abb. 3320.12:  
Relative Abweichung  
der Einzelmeßwerte  
für das Peakintegral  
vom Mittelwert

weichungen der, über eine Beobachtungszeit von mehreren Stunden gemessen, Einzelmeßwerte der Peakfläche vom Mittelwert in Abhängigkeit von der Beobachtungszeit aufgetragen sind. Die Einzelmeßwerte liegen befriedigend innerhalb der aus den Zählwerten (Peakflächenzählrate und Untergrund) ermittelten Schwankungsbreite  $\sigma$  die 0,68 % beträgt.

Zusätzlich läßt sich der Satz von Einzelwerten sehr gut durch eine Gaußverteilung mit  $\sigma = 0,62$  % darstellen (Abb. 3320.13), wie es für statistische, nicht durch systematische Schwankungen beeinflusste Meßwerte zu erwarten ist.

Daraus kann man folgern, daß die verwendete Anordnung weitgehend driftfrei ist und somit geeignet ist, auch über lange

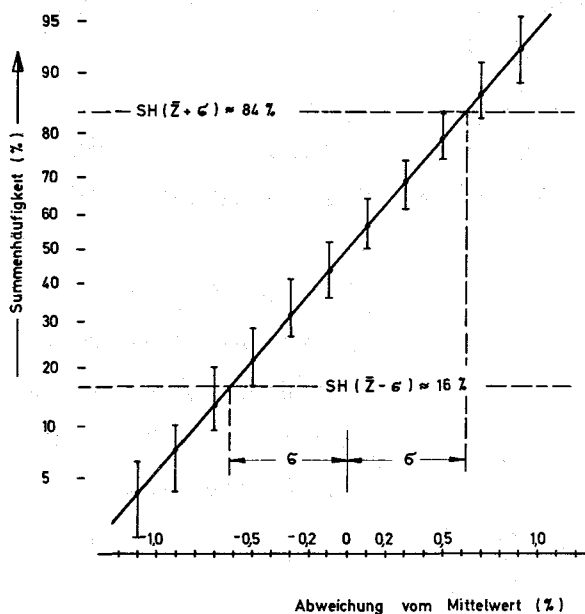


Abb. 3320.13:

Gaußplot für 72 Einzelmesswerte der Peakfläche gemessen über einen Zeitraum von etwa 20 h. Aus den mittleren Zählraten für Peakfläche und Untergrund ergibt sich eine Standardabweichung von  $0,68\% \left( \sqrt{\frac{1+3x}{Z}} \right)$ , die sehr gut mit dem aus dem Gaußplot ermittelten Wert von  $0,62\%$  übereinstimmt ( $\alpha$  = Zählratenverhältnis Untergrund zu Peakfläche)

Zeit ein der Konzentration eines bestimmten Elements proportionales Signal zu liefern.

### 3330 AUFARBEITUNG BESTRAHLTER PU-TARGETS

Sameh A. Ali, K. Sauermann

Für die Anfang September 1972 vorgesehene Aufarbeitung der FR2/53-Targets, bei dem 13,5 kg einer 6 w/o Pu/Al-Legierung bis zur Spaltung von ca. 85 % der ursprünglich vorhandenen Pu-Menge bestrahlt wurden, wurde die Apparatur für den alkalischen Aufschluß, sowie für die Filtration und das Lösen des Aufschlußrückstandes entwickelt und nahezu fertiggestellt. In Abb. 3330.1 ist ein Prinzipschema der Apparatur dargestellt. Um die Montage und den Ersatz beschädigter Teile, sowie die nach Prozeßende erforderliche Demontage und Verschrottung möglichst schnell und ohne einen größeren Aufwand ausführen zu können, wurde die Apparatur nach dem Baukastensystem aufgebaut. Die Einrichtung für jeden Teilschritt des Prozesses be-

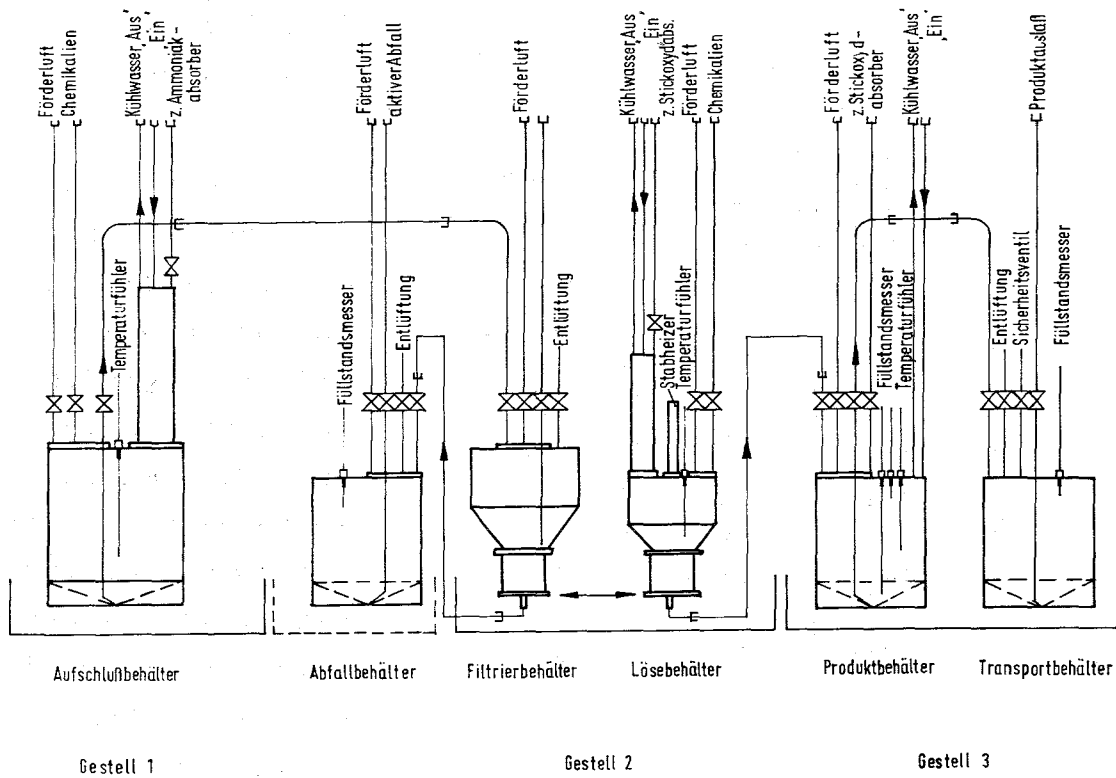


Abb. 3330.1: Apparateschema für Auflöseracks

findet sich in einem gesonderten Gestell. Die Gestelle sind so dimensioniert, daß sie nach dem Entkuppeln von den anderen Gestellen ohne weiteres Zerlegen in Abfallfässer der Innenabmessung 550 mm  $\phi$  und 760 mm Höhe passen.

Das Aufschlußgestell 3330.2 besteht aus einem ca. 27 Liter umfassenden Aufschlußbehälter aus Edelstahl, der mit einem Rückflußkühler versehen ist. Auf dem Deckel des Behälters befinden sich außer Öffnungen für Flüssigkeitsleitungen und Überwachungsorganen wie Temperaturfühler, Überdruckventil und Grenzstandsanzeiger, eine größere Beschickungsöffnung für die aufzuschließenden Legierungsstäbe. Der Behälter ist so dimensioniert, daß nach dem Beschicken mit ca. 500 g Legierung und ca. 5 Litern Löselauge ein ausreichend großes Volumen für die Aufnahme des entstehenden Schaumes bleibt. Mit Hilfe eines darunter angebrachten Kegelheizers wird der Behälter angeheizt bis die Reaktion einsetzt, erkennbar am sprunghaften Anstieg der Temperatur von ca. 80° C auf ca. 140° C. Von diesem Zeitpunkt

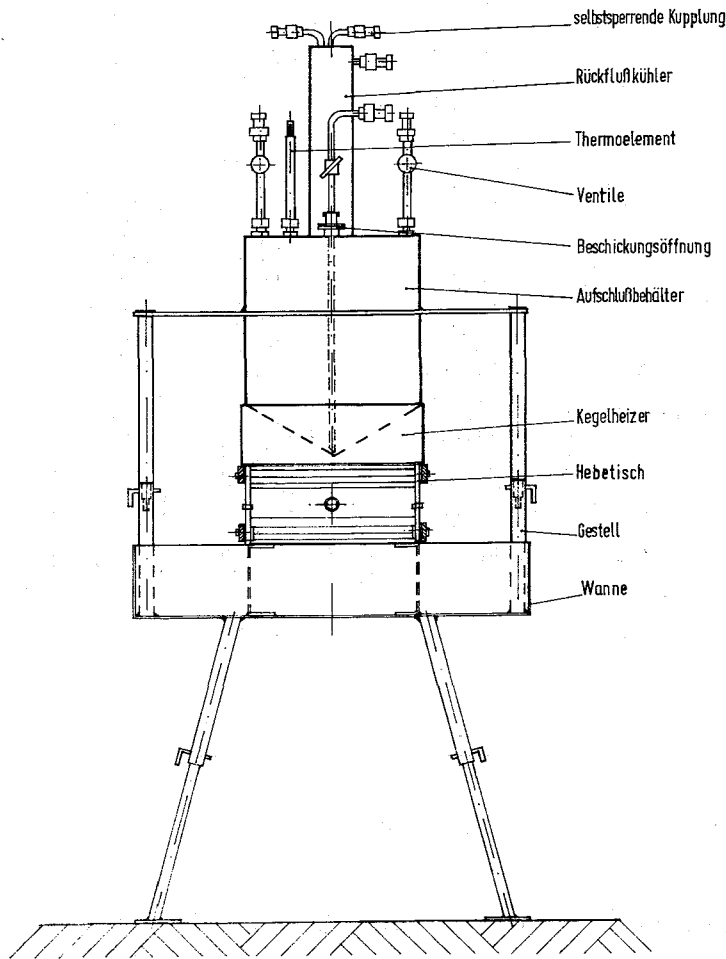
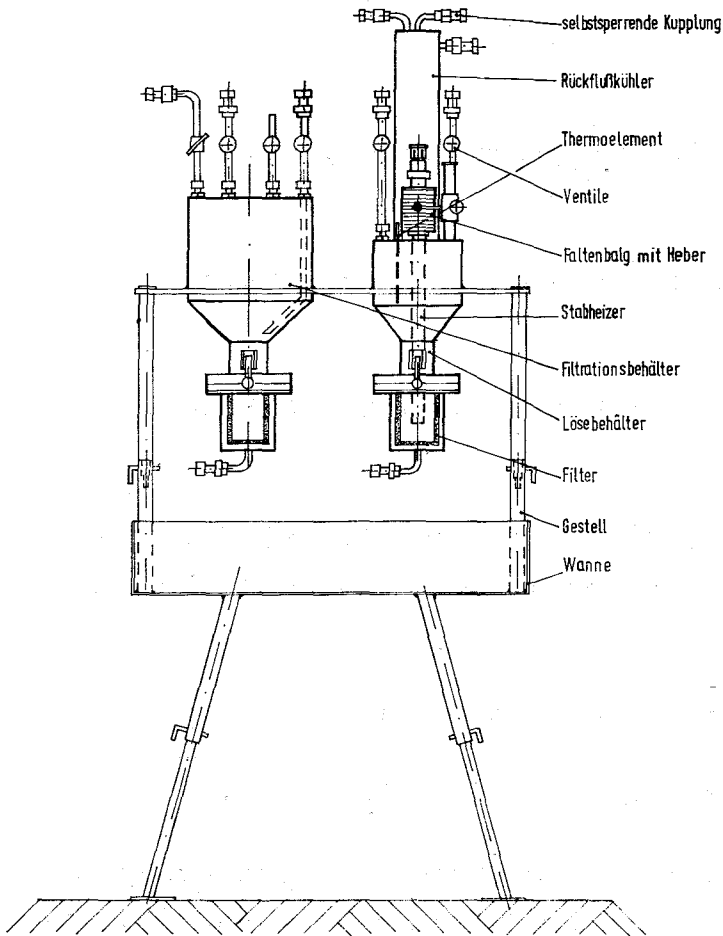


Abb. 3330.2:  
Auflösegestell

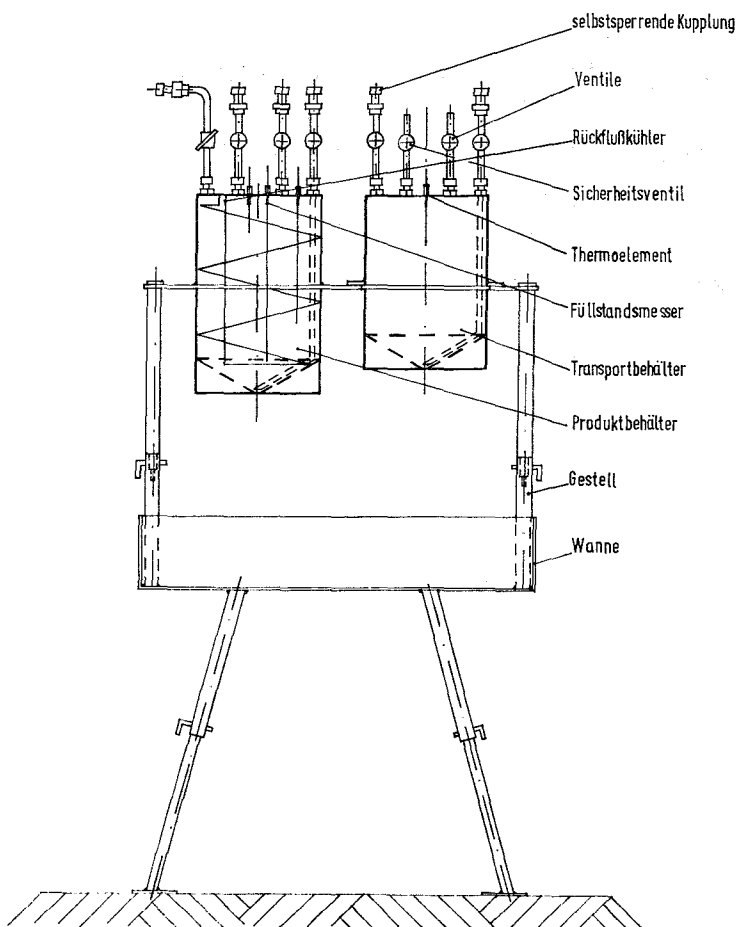
an braucht nicht mehr geheizt zu werden, da die stark exotherme Auflösung des Aluminiums einen großen Wärmeüberschuß liefert. Nach dem Abflauen der stürmischen Reaktion (erkennbar am Temperaturrückgang) wird zwecks quantitativem Lösen des Aluminiums nochmals für einige Stunden am Rückfluß gekocht. Die erkaltete Lösung wird samt dem ungelösten Rückstand mit Preßluft zum Filtrationsbehälter befördert. Der Fil-

trationsbehälter befindet sich mit dem Lösebehälter in einem Gestell (Abb. 3330.3). Beide Behälter besitzen am unteren Ende den gleichen Flansch passend zu einem Filtertopf (10,1). Dieser wird zuerst am Filtrationsbehälter angeflanscht und nach Beendigung der Filtration wird der Filtertopf abgekoppelt und am Lösebehälter angeflanscht. Damit wird der Oxidrückstand vom Filtrations- zum Lösebehälter transportiert. Nach Zugabe von konzentrierter Salpetersäure wird ein Edelstahlheizstab vom oberen Teil des Lösebehälters durch den Flansch in den Filtertopf hineingeführt und der Niederschlag unter Kochen am Rückfluß in Lösung gebracht. Das Hineinführen und Herausheben des Heizers geschieht über ein in eine Zahnstange eingreifendes Ritzel, an dem der Heizer befestigt ist. Um die Bewegungen des Heizers gasdicht ausführen zu können, sind Heizer und Lösebehälter durch einen Edelstahlfaltenbalg miteinander ver-



**Abb. 3330.3:**  
**Filtriergestell**

bunden. Nach Beendigung des Lösevorganges wird die salpetersaure Lösung durch den Filtertopf in den kühlbaren Produktbehälter hineingedrückt. Die Pu-haltigen Produktlösungen werden mittels eines speziell entwickelten Transportbehälters (Abb. 3330.4) zu den chemischen Aufarbeitungszellen gebracht. Dieser ist so konstruiert, daß er in einem gebräuchlichen Doppeldeckelbehälter der Innenabmessung 250 mm  $\phi$  und 350 mm Höhe transportiert werden kann.



**Abb. 3330.4:**  
**Gestell mit Transportbehälter**

Literaturverzeichnis

- (1) Projekt Actiniden, Zweiter Halbjahresbericht 1971, KFK-1544 (1972)
- (2) J.A. Porter, Ind. Eng. Chem. Process Design Develop. 5 (1964), 289
- (3) Projekt Actiniden, Erster Halbjahresbericht, KFK-1456 (1971)
- (4) H.J. Born, G. Höhlelein, S. Specht, B. Schütz, W. Weinländer Vortrag GdCH-Tagung 1969, Hamburg, und S. Specht, Dissertation TU München (1971)
- (5) W. Weinländer, Dissertation TU München (1970)
- (6) K.E. Seyb, Zeitschrift f. Analyt. Chem. 226 (1967), 159
- (7) W. Weinländer, G. Höhlelein; Eine Methode zur Bestimmung der Ausbeute bei chromatographischen Trennungen, Chromatographia, in Druck
- (8) G. Keil, E. Lindner, Nucl. Instr. a. Meth. 101 (1972) 43
- (9) H. Bernt, G. Keil, J. Ruge, IAEA-Wien, SM-78/42 (1967)
- (10) Sameh A. Ali, W. Jung  
Gebrauchsmuster G71 43 037.0



### 3400 VERFAHRENS- UND ZELLENTÉCHNIK

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

### 3411 LABORANLAGE IM CAISSON I DES TPL

Nach Einbau einer verstärkten Bodenplatte im Caisson wurde die Stahlkonstruktion der Zellen aufgebaut. Die Chemikalienversorgung, Instrumentenanordnung und die Lagerung von niedrig-aktivem flüssigem Waste und Spülwässern sind geplant und teilweise in Auftrag gegeben. Der Hochdruckionenaustauscher wurde erfolgreich mit <sup>153</sup>Sm und <sup>152</sup>Eu getestet. Bei der Ausstattung der Prozeßzellen wurden Fortschritte durch Lösung einiger verfahrenstechnischer und konstruktiver Probleme erreicht.

#### 1. Beschaffung und Aufbau der Zellen

C.H. Leichsenring, A. Suppan, H. Wohnlich, E. Jünger

Nach der Übernahme der Räumlichkeiten von der ALKEM wurden zunächst die notwendigen Ergänzungsarbeiten am Fundament des Caisson durchgeführt. Mitte Mai begann die GHH (Gute Hoffnungshütte Oberhausen) mit dem Aufbau des Stahlgerüsts. Zur Erleichterung einer späteren Demontage ist das Anlagenfundament derart gegliedert, daß es sich in einzelne Blöcke, vorgefertigte Fundamentsegmente, die mit Schwerbeton der Dichte 4,3 ausgegossen sind, zerlegen läßt. Eine schwierige Phase des Aufbaus war die Errichtung der Stahlträgerkonstruktion bei gleichzeitiger Montage der 7 t-Deckenplatten bei den sehr beengten Raumverhältnissen im Deckenbereich. Der Aufbau ist inzwischen soweit fortgeschritten, daß mit den Folgearbeiten, wie Errichtung der vorderen Abschirmwand aus Bleisteinen, begonnen werden konnte.

## 2. Prozeßeinrichtung zur Am-Targetaufarbeitung

### 2.1 Prozeßplanung

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

Nach Fertigstellung der vorläufigen Apparateschemata (1) wurde mit der Planung der peripheren Anlageteile begonnen.

#### 2.1.1 Chemikalienversorgung

Wie die Erfahrungen beim Betrieb der MILLI gezeigt haben, führt die Chemikalienversorgung an der Bedienungswand Heißer Zellen, auch wenn sie als geschlossenes und entlüftetes System konzipiert wurde, zu störender Korrosion an den Instrumenten und Manipulatoren im Bedienungsraum. Für die Chemikalienversorgung dieser Anlage wurde deshalb ein doppeltes Containment vorgesehen. Die Chemikalien werden in einem gesonderten Raum vorbereitet und in Schlauchleitungen, die in einem dichten PVC-Rohr geführt werden, in die Meß- und Vorlagegefäße an der Bedienungswand gepumpt. Es sind Standardbehälter aus Polyäthylen, die sich ihrerseits in einer dichten und entlüfteten Boxenreihe aus PVC und Plexiglas befinden. Durch diese Konzeption werden nicht nur wichtige Meßinstrumente und teure Geräte, sondern auch das Bedienungspersonal sicher vor Säureschäden geschützt.

#### 2.1.2 Sammelbehälter für niedrig aktiven flüssigen Waste und Spülwasser

Die Bereitstellung eines ausreichend großen Auffangbehälters für Spülwasser und niedrig aktiven Waste ist eine Notwendigkeit, die sich ebenfalls durch Erfahrungen aus dem Be-

trieb der MILLI ergaben. Als Aufstellungsort für einen derartigen Sammel-tank bietet sich das nahegelegene Abwasser-Auffanglager des Institutes im Bau 726 an. Die Bestellung eines 3 m<sup>3</sup> fassenden Behälters aus austenitischem Edelstahl - der mit einer Doppelrohrleitung mit dem TPL verbunden ist - ist in Vorbereitung.

### 3. Verfahrenstechnische Untersuchungen

Die durchgeführten Arbeiten stehen in engstem Zusammenhang mit PACT 3320 und sind dort beschrieben.

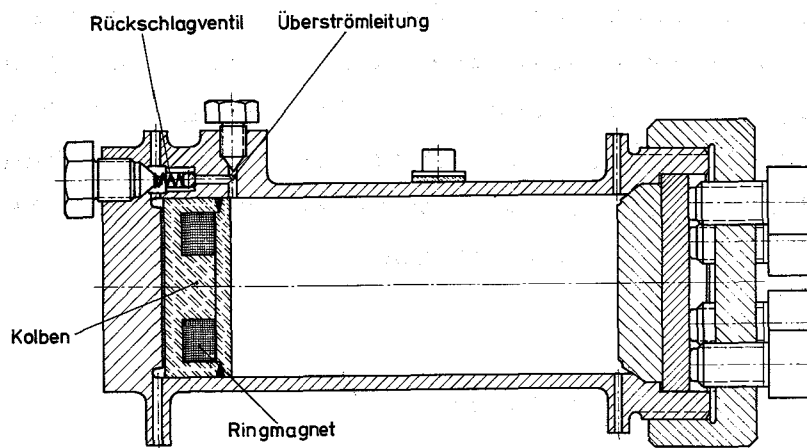
### 4. Komponentenentwicklung

#### 4.1 Hochdruckionenaustauscher - Einspeisung

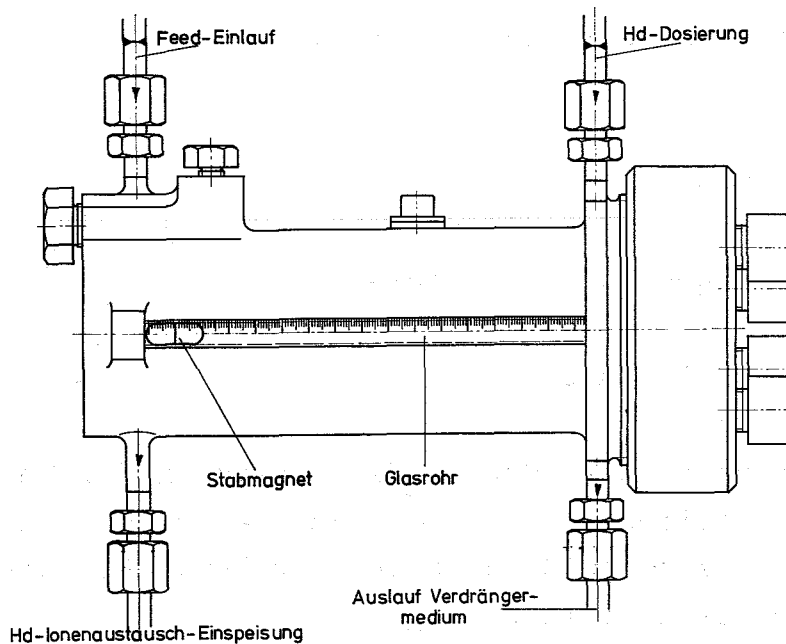
C.H. Leichsenring, G. Gumb

Das Prinzip dieser Einspeisung wurde bereits in (1) beschrieben. Sie wurde inzwischen als Patent angemeldet und in Zusammenarbeit mit der Abteilung RBT/M (W. Apenberg, W. Höhn, W. Mendel) durchkonstruiert (Abb. 3411.1).

Im Hochdruckzylinder befindet sich frei beweglich der Kolben aus Polyäthylen, in den ein permanent-magnetischer Ringmagnet eingebettet ist. Somit kann die Stellung des Kolbens über einen Stabmagneten, der auf der Vorderseite des Zylinders in einem Glasrohr geführt ist, von außen abgelesen werden. Wie erste Versuche gezeigt haben, liegt die Genauigkeit dieser Stellungsanzeige etwa in der Größenordnung der Ablesegenauigkeit ( $\pm 0,5$  mm). Ein Prototyp dieser Einspeisung ist in der Fertigung.



**Abb. 3411.1:**  
Einspeisvorrichtung für Hochdruckionenaustauscher



#### 4.2 Ionenaustauscher-Ventilblock

C.H. Leichsenring, G. Gumb

Aus den Apparateschemata (Abb. 3411.2/3 in (1)) ist ersichtlich, daß zur Bedienung einer Austauschersäule vier Ventile am Säulenkopf und drei Ventile am Ende der Säule erforderlich sind. Die Zusammenfassung dieser Armaturen in einem Ventilblock mit vier bzw. drei Ventilfunktionen brachte folgende Vorteile:

- kompakte Bauweise, geringer Platzbedarf

- weniger Verschraubungen oder Schweißstellen und dadurch vermindertes Leckrisiko
- bessere Bedienbarkeit der Ventile, leichter Ausbau im Falle einer Reparatur

Abb. 3411.2 zeigt den oberen Ventilblock mit vier Ventilfunktionen. Als Einsätze wurden handelsübliche Hochdrucknadelventile mit beweglicher Ventilspitze verwendet.

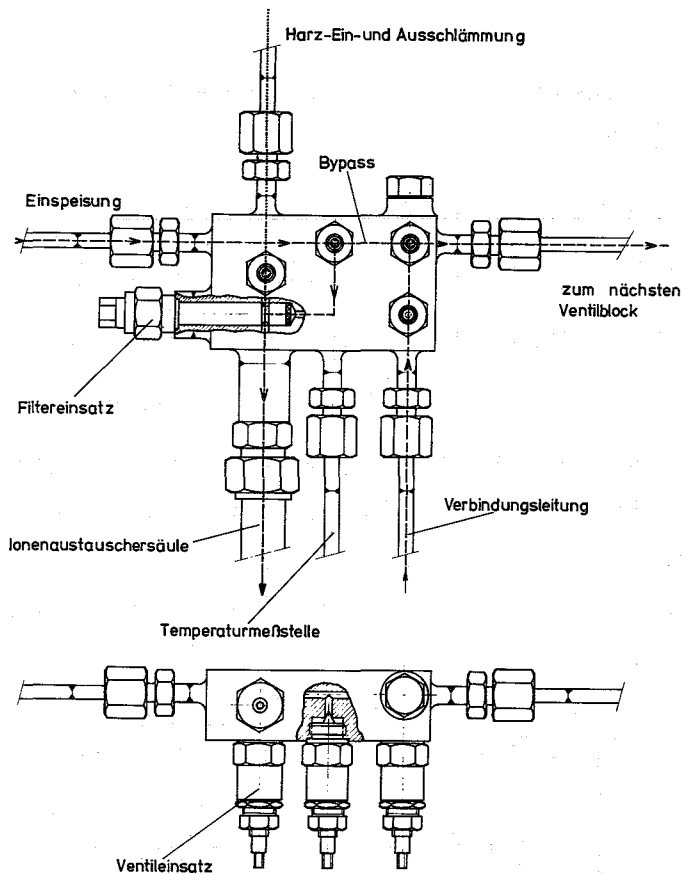


Abb. 3411.2:  
Oberer Ventilblock  
am Hochdruckionen-  
tauscher

### 4.3 Magnetventil

C.H. Leichsenring, H. Antoni

Für die Am-Targetaufarbeitung, wie auch für andere Prozesse mit radioaktiven Substanzen in wässriger Lösung werden eine große Anzahl von Absperrungen innerhalb der Abschirmung benötigt. Diese Hähne oder Ventile müssen folgende Anforderungen erfüllen

- Korrosionsfestigkeit gegenüber den verwendeten Säuren
- Strahlenbeständigkeit, d.h. keine organischen Dichtungswerkstoffe
- Dichter und verschleißfester Ventilsitz
- Hohe Dichtigkeit nach Außen (Stopfbuchsenlos)
- Fernbedienbarkeit möglichst ohne Manipulatoren
- Kleine Baugröße einschließlich des Antriebes

Das stopfbuchsenlose Magnetventil, wie es von verschiedenen Firmen angeboten wird, erfüllt die letzten drei Bedingungen besonders gut und wurde deshalb zum Ausgangspunkt für eine eigene Entwicklung (Abb. 3411.3), die inzwischen zum Patent

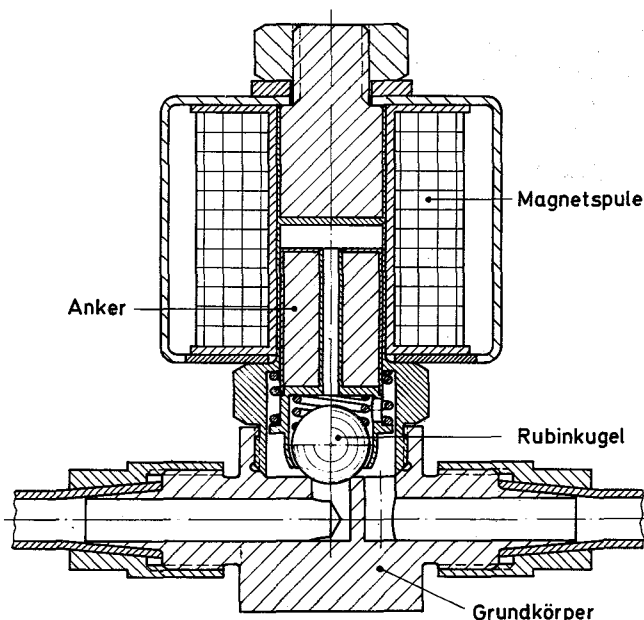


Abb. 3411.3:  
Stopfbuchsenloses Magnetventil für aggressive Medien

angemeldet wurde. Da der Anker eines Magnetventiles aus magnetisierbarem Werkstoff bestehen muß, sind herkömmliche Magnetventile mit ferritischem Anker aus Cr-Stahl oder mit galvanischen Überzügen nicht korrosionsbeständig genug. Die vollständige Kapselung des ferritischen Ankers mit einem dünnen zylindrischen Mantel aus austenitischem Edelstahl, aus dem auch Ventilgrundkörper und Ankerführungsteil gefertigt sind, brachte die geforderte Korrosionsfestigkeit, aller flüssigkeitsberührter Teile des Ventils. Die zentrale Bohrung im Anker dient zum Flüssigkeitsaustausch beim Öffnen und Schließen. Als Dichtelement wurde eine Rubinkugel anstelle der sonst üblichen Dichtplatte aus organischem Material gewählt.

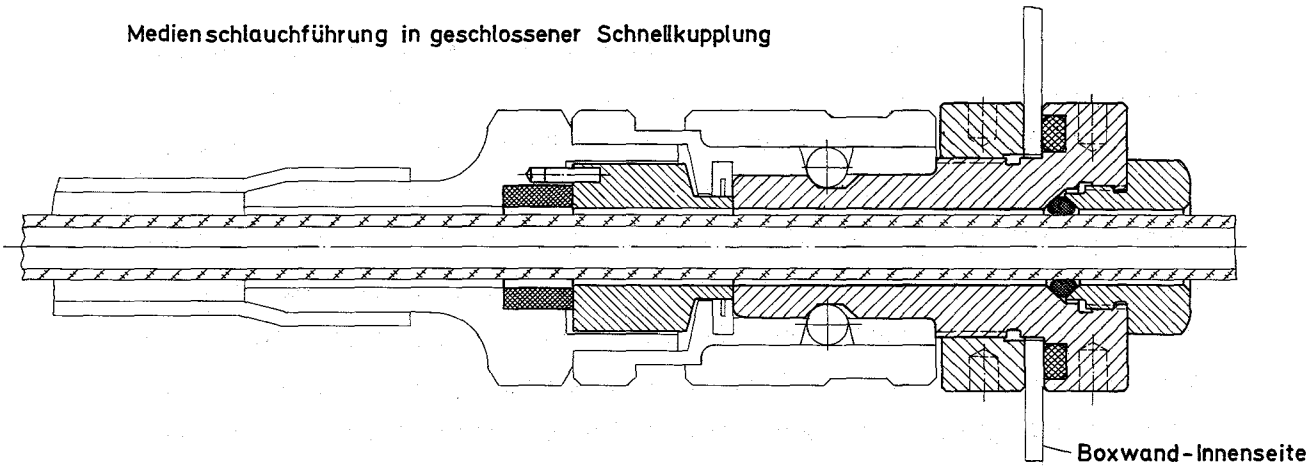
#### 4.4 Doppelschlauchsystem und Kupplungsverschlußstopfen

C.H. Leichsenring, G. Kunz

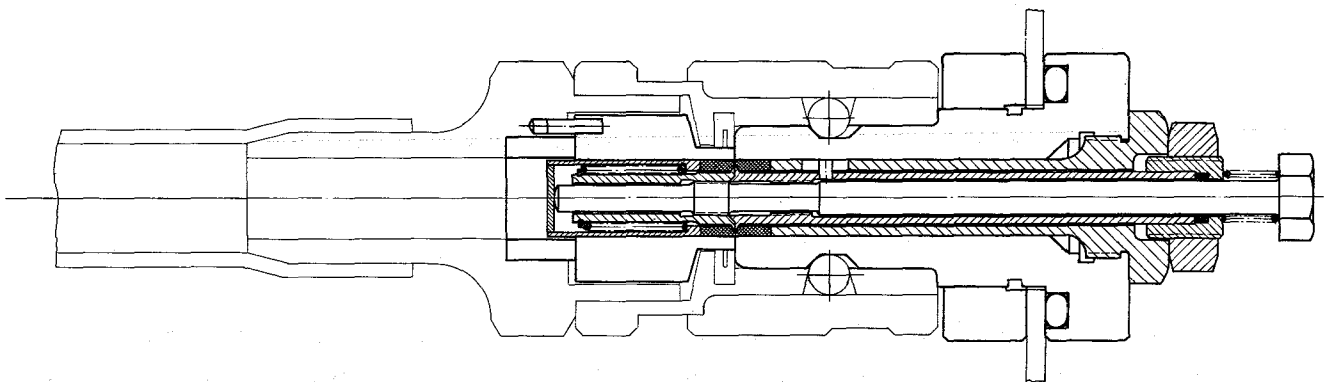
Als Transportleitungen flüssiger, radioaktiver Substanzen zwischen den  $\alpha$ -Boxen und zur Behälterbox im Fundament der Zellen wurde eine Doppelschlauchführung vorgesehen. Sie besteht aus einem äußeren Schutzschlauch aus PVC und einem inneren Medienschlauch aus PE (Abb. 3411.4). Der Schutzschlauch ist an der Außenseite der Box mit einer Schnellkupplung angeschlossen. Der Medienschlauch wird durch den Schutzschlauch geschoben und ist direkt an einen Behälter oder Apparat gekuppelt. Der Luftspalt zwischen Medienschlauch und Kupplung wird mit einem gequetschten O-Ring abgedichtet (Abb. 3411.4 oben). Zur Lösung der Verbindung wird

- Der Medienschlauch am Apparat oder Behälter abgekuppelt

Medienschlauchführung in geschlossener Schnellkupplung



Verschlussstopfen in geschlossener Kupplung



Getrennte Kupplung mit Verschlussteilen

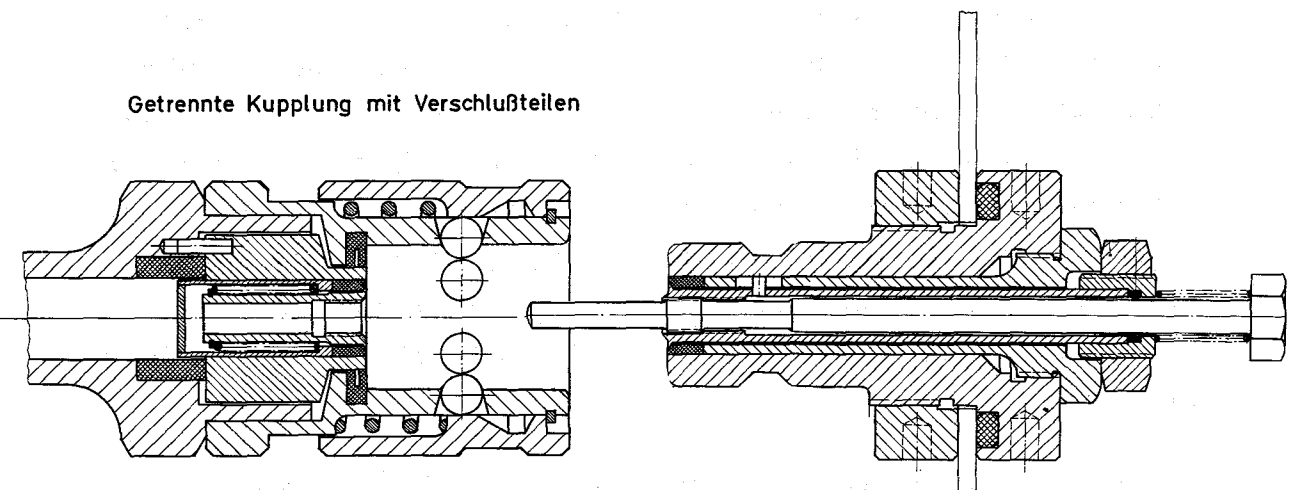


Abb. 3411.4: Doppelschlauchsystem und Kupplungsverschlussstopfen



- O-Ring-Abdichtung entfernt
- Der Medienschlauch in die  $\alpha$ -Box gezogen
- Der Verschlußstopfen in die Kupplung eingeschraubt (Abb. 3411.4, Mitte)
- Das vordere Verschlußteil abgedichtet
- Die Verbindung der beiden Verschlußteile gelöst und dabei das hintere Verschlußteil abdichtend festgeklemmt
- Die Schnellkupplung getrennt (Abb. 3411.4, unten)

Die nun offenliegenden Teile der Kupplung sind kontaminationsfrei. Ein Prototyp des Verschlußstopfens ist kurz vor der Fertigstellung.

## 3460 ACTINIDENANALYSE

A. von Baeckmann

Im ersten Halbjahr 1972 wurden von der Analytischen Gruppe des Institutes für Radiochemie im Zusammenhang mit der Kontrolle der hergestellten Bestrahlungstargets bzw. der chemisch-analytischen Charakterisierung transuranelementhaltiger Substanzen zahlreiche Serviceanalysen ausgeführt. Dabei konnte teilweise auf die Erfahrungen zurückgegriffen werden, die in der Gruppe auf dem Gebiet der Kernbrennstoffanalyse vorliegen, teilweise mußten aber die Verfahren modifiziert werden bzw. neue Verfahren entwickelt werden.

### 1. Bestimmung von Spurenverunreinigungen in $\text{AmO}_2$

E. Mainka, H.G. Müller

Zur Kontrolle der Trennschritte bei der Reinigung von Americium sowie für die Garantie der Reinheit der Endprodukte, müssen empfindliche Analysenmethoden eingesetzt werden. Die Emissionsspektroskopie bietet sich als rationelle Arbeitstechnik an. Sie weist nicht nur eine hohe Nachweisempfindlichkeit auf, sondern gestattet außerdem die simultane Bestimmung zahlreicher Spurenverunreinigungen in einem Arbeitsgang. Die Emissionsspektren der Actiniden sind sehr linienreich. Überlagerungen der Matrixlinien mit Nachweislinien der zu bestimmenden Spurenelemente treten in Folge dessen häufig auf, weshalb Spurenbestimmungen in Actiniden in den meisten Fällen nach Abtrennen der Matrix durch physikalische oder chemische Trennschritte ausgeführt werden. Anionenaustauschertrennungen sind vor allem für Np(IV) und Pu(IV) beschrieben (2,3). Diese Methoden sind für dreiwertige Transplutoniumelemente nicht anwendbar. Aber hier

kann mit einer Kationenaustauschtrennung eine Trennung Matrix-Spurenelemente weitgehend durchgeführt werden (4).

Bevorzugt läßt sich hier auch die fraktionierte Destillation einsetzen (5,6). Ein solcher Trennschritt kann direkt in den emissionsspektroskopischen Analysengang eingebaut werden. Die benötigte Analysensubstanzmenge liegt zwischen 0,5 - 1 mg. Durch Zugabe eines thermochemischen Reagenzes werden die Spurenverunreinigungen aus dem schwerflüchtigen Actinidoxid verdampft und im Bogen direkt zur Anregung gebracht. Wie grundlegende Untersuchungen gezeigt haben, wird der Verdampfungs- und Anregungsmechanismus pulverförmiger Proben im Bogen wesentlich durch die in der Hohlelektrode stattfindenden thermochemischen Reaktionen der Analysenpartner beeinflusst. Die entstehenden Reaktionsgase verstärken den Materialtransport in die Anregungszone und haben so eine Erhöhung der Linienintensität zur Folge. Die Bildung leicht flüchtiger Reaktionsprodukte wird durch Zugabe geeigneter halogenisierender bzw. reduzierender Substanzen begünstigt. Wir benutzen LiF als thermochemisches Reagens, oder wie man in der Emissionsspektroskopie meist sagt, als "Carrier".

Gemäß seines relativ hohen Siedepunktes ( $1681^{\circ}\text{C}$ ) bildet LiF sehr reaktionsfähige Schmelzen. Die leichter verdampfbaaren Spurenelemente werden zuerst in die Entladungszone transportiert und angezeigt. Sobald die schwerflüchtigen Actiniden zur Anregung gelangen, wird die Belichtung abgebrochen. Der richtige Zeitpunkt wurde daher mit Hilfe von Fahr-spektrogrammen ermittelt. Er liegt bei den derzeitigen Arbeitsbedingungen bei 30 sec. Der Analysengang ist in Tab. 3460.1 aufgeführt.

Tab. 3460.1: Analysengang (schematisch)

1. 5 mg LiF Suprapur der Firma Merck werden in die Elektrode eingefüllt
2. 1 mg  $\text{AmO}_2$  wird auf das LiF gegeben und mit einem Kohlestopfen angedrückt

3. Die so präparierte Elektrode wird als Anode in das Funkenstativ eingespannt. Als Gegenelektrode wird eine spitze Elektrode der Firma Ringsdorff RW 0067 benutzt. Der Elektrodenabstand beträgt 4 mm
4. Die Anregung erfolgt mit 10 Amp. Gleichstrombogen. Die Belichtungszeit beträgt 30 sec.
5. Als Analysator dient ein 3,5 m Gitterspektrograph mit einem Gitter von 1200 Strich/mm
6. Kodak SA1-Platten benötigen wir als Empfänger. Der Spektralbereich von 2500 Å - 3630 Å wird mit einer Aufnahme erfaßt.
7. Die Auswertung erfolgt photometrisch

In Tab. 3460.2 sind die Analysendaten wie auch die absoluten Erfassungsgrenzen aufgeführt, die sich aus den Versuchsbedingungen ergaben. Zum Vergleich sind die absoluten Erfassungsgrenzen nach Arbeiten von Zilberstejn und Gerbatsch (7) mit aufgeführt. In diesen Arbeiten wird NaCl aus "Carrier" zugesetzt. Interessant ist, daß die Erfassungsgrenze beider Arbeitstechniken für die meisten Elemente in der gleichen Größenordnung liegt.

Zur Aufstellung der nötigen Eichgeraden wurden die  $U_3O_8$ -NBL-Standards benutzt, wobei relative Standardabweichungen von  $\pm 25\%$  erzielt wurden.

Das Verfahren wurde zur Spurenbestimmung in zahlreichen  $AmO_2$ - und Am/Al-Proben eingesetzt. Daneben wurden Spurenelemente in verschiedenen Al-Legierungen durch Emissionspektroskopie sowie Fluor-, Chlor- und Bor-Spuren in  $^{238}PuO_2$  mittels ionenspezifischer Elektroden (8) bestimmt.

Tab. 3460.2: Analysendaten

Analyse- element	benutzte Analyse- linie	erzielte Nach- weisempfind- lichkeit	absolute Er- fassungsgrenze	absolute Er- fassungsgrenze nach (7)
	Å	ppm	µg	µg
Ag	3280	10	0,01	0,04
Al	3082	50	0,05	0,2
B	2497	50	0,05	-
Ca	3179	50	0,05	-
Cd	3403,6	50	0,05	-
Cr	2835	20	0,02	-
Cu	3273	50	0,05	0,3
Fe	2599,5 3020	100	0,1	0,8
Mg	2795	50	0,05 x)	0,07
Mn	2794	20	0,02	0,1
Ni	3002	20	0,02	10
Pb	2833	50	0,05	0,6
Si	2516	100	0,1 x)	-
Sn	2839	50	0,05	-
V	3185	100	0,1	-
Zn	3285	100	0,1	200
Na	3302,3	100	0,1	-
U	2889,6	5000	50	-
Pu	3000,4	5000	50	-

x) Die Nachweisempfindlichkeit wird durch den Blindwert bestimmt

## 2. Analysen von bestrahlten und unbestrahlten Actinidenproben

### H. Wertenbach

Bei den im ersten Halbjahr 1972 ausgeführten Analysen an bestrahlten und unbestrahlten Actinidenproben handelt es sich um ein Neptuniumoxid-Eisen-Pellet aus der Bestrahlung Mol 6-E, um eine bestrahlte Plutonium-Aluminium-Legierung aus FR2-53 und um 33 Americium-Aluminiumproben aus der Legierungsentwicklung des Projekts. Zu bestimmen waren neben der Konzentration der Actiniden, die Konzentrationen des  $^{148}\text{Nd}$ , die Isotopenzusammensetzungen von Neptunium und Plutonium (Massenspektrometrie bzw.  $\alpha$ -Spektrometrie) sowie die Aktivität des  $^{236}\text{Pu}$  im  $^{238}\text{Pu}$ .

Die Bestimmung der Konzentrationen der Actiniden in bestrahlten und unbestrahlten Proben wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) durchgeführt (9). Die Genauigkeit der Messung hängt von der Konzentration des Actinidenelementes - Fehler  $\leq 1\%$  ( $1\sigma$ ) für die Konzentration  $\geq 0,5$  mg/ml - ab. Der Lösung wurde Thorium als innerer Standard zugesetzt, um Fehler durch unterschiedliche Dichte der Lösung und Schwankungen der Wandstärke des Meßgefäßes auszuschließen. Statt der früher verwendeten Spezialbecher aus Polyäthylen wird nun ein handelsübliches 10 ml-Polyäthylenfläschchen zur Herstellung, Messung und Lagerung der Meßlösungen verwendet. Analog hergestellte Standardlösungen wurden jedesmal mitgemessen.

Die Konzentration des  $^{148}\text{Nd}$  wurde durch massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse mit  $^{150}\text{Nd}$  als Spike bestimmt. Die Abtrennung des Neodyms erfolgte an HDEHP<sup>+</sup>-Chromosorpsäulen (10).

---

x) HDEHP = Bis(2-äthylhexyl)-phosphorsäure

Tab. 3460.3: Konzentration des Neptuniums, Plutoniums und  $^{148}\text{Nd}$

Probe	Neptunium mg/g	Plutonium $\mu\text{g/g}$	$^{148}\text{Nd}$ Atome/g
Neptunium Mol 6-E	7,26	156	-
Plutonium FR2-53	-	108	$2,09 \times 10^{16}$

Zur Messung der Isotopenzusammensetzung der Actiniden (11) mußten sie voneinander und von den Verunreinigungen getrennt werden. Die Trennung erfolgte an DOWEX-1 Anionen-Austauschersäulen aus salpetersaurer Lösung (12). Die Ergebnisse sind in Tab. 3460.4 zusammengefaßt.

Tab. 3460.4: Isotopenzusammensetzung von Neptunium und Plutonium nach der Bestrahlung

Masse	Neptunium Mol 6-E w/o	Plutonium Mol 6-E w/o	Plutonium FR2-53 Atom%
236	$\leq 0,01$	-	-
237	99,99	-	-
238	-	95,035	1,106
239	-	4,453	1,820
240	-	0,432	47,68
241	-	0,066	14,29
242	-	0,014	35,10
244	-	-	0,005

Von den Americium-Aluminium-Prüflingen wurden unbestrahlte Proben untersucht. Das Americium bestand zu über 99,9 % aus  $^{241}\text{Am}$ . In den Lösungen solcher Proben kann man das Americium außer durch RFA auch durch Messung der  $\gamma$ -Aktivität des  $^{241}\text{Am}$  ermitteln (11). Aus den Meßlösungen für die RFA tropften wir etwa 0,2 ml Lösung auf einem Präparateträger befindliches Filterpapier aus einer Tropfpipette auf. Die genaue Menge wurde durch Wägung der Pipette vor und nach dem Auftropfen der Lösung ermittelt. Die Eichung erfolgte durch einen  $^{241}\text{Am}$ -Standard der IAEA, Wien. In der Tab. 3460.5 sind die Ergebnisse der Konzentrationsmessungen durch RFA, durch Messung der  $\gamma$ -Aktivität mit einem Methandurchflußzähler (Al-Absorber:  $500 \text{ ml/cm}^2$ ) und mit einem Ge(Li)-Halbleiterdetektor (Graphitabsorber: 5 mm) zusammengestellt.

Tab. 3460.5: Bestimmung der Americiumkonzentrationen durch RFA und Aktivitätsmessung

Probe	Konzentration des Am in $\mu\text{g/g}$		
	RFA	Methanzähler	Ge(Li)
1	473	463	470
2	476	470	473
3	394	391	394
4	395	382	384
5	256	256	258
6	255	256	258
7	272	281	276
8	280	273	277
9	342	354	339
10	345	354	344



### 3. Herstellung von Präparaten für die $\alpha$ -Spektroskopie

H. Ruf

Zur  $\alpha$ -Spektrometrischen Untersuchung wurden zahlreiche Präparate von Nukliden wie  $^{236}\text{Pu}$ ,  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{242}\text{Cm}$ ,  $^{252}\text{Cf}$ ,  $^{253}\text{Es}$  und  $^{254}\text{Fm}$  hergestellt. Bei der Vorbereitung der Meßproben ist zur Vermeidung einer Nivellierung der charakteristischen Alpha-Energien darauf zu achten, daß die zu messenden Aktivitäten in möglichst dünnen Schichten vorliegen. Bereits 10  $\mu\text{g}$  Substanz können entsprechende Störungen verursachen. Es ist einleuchtend, daß man durch simples Eindampfen von Lösungen Präparate, die diesen Anforderungen genügen, nicht gewinnen kann. Am besten werden solche dünnen Schichten durch Elektrodeposition gewonnen. Bei der Elektrodeposition werden mit Metallionen zusammenhängende Aktivitäten zu meist aus wäßrigen Lösungen kathodisch abgeschieden. Dabei wandern positiv geladene Metallhydroxid-Aggregate unter dem Einfluß des in der Lösung herrschenden elektrischen Feldes an die Kathode, wo sie durch Aufnahme von Elektronen ihre Ladungen verlieren und als nicht definierte Oxidhydrate von der Elektrodenoberfläche festgehalten werden. Ein einfaches, auf diesem Prinzip beruhendes Verfahren ist von Proksch et al. (13) beschrieben worden. Bei der Durchführung dieser auch von uns angewandten Methode geht man zunächst so vor, daß die die Aktivität enthaltende, 1  $\underline{\text{M}}$ -HCl-saure Lösung (2 ml) mit 7 ml 4  $\underline{\text{M}}$ - $\text{NH}_4\text{Cl}$  gepuffert und darin mit 2  $\underline{\text{M}}$ - $\text{NH}_4\text{OH}$  ein pH von 1,5 eingestellt wird. Aus dieser Lösung kann die Aktivität auf einem als Kathode geschaltetem Platinblech von 0,05 mm Stärke bei einer Stromstärke von 500  $\mu\text{A}$  und 6 - 8 V Spannung binnen 20 min mit guter Ausbeute (50 - 80 %) abgeschieden werden. Die Anode besteht aus einem in Kathodennähe zu einem Ring gebogenen, 0,5 mm starken, mit ca. 60  $\text{min}^{-1}$  rotierenden, senkrecht eingespannten Platindraht. Der Abstand zwischen Anode und Kathode beträgt 2 mm. Der Durchmesser des runden Platin-

blechs beträgt 15 mm, der der Abscheidungsfläche 8 mm. Das von Wolf und Reinhardt (14) beschriebene Elektrodepositionsgefäß besteht aus einem Sockel, in welchem sich das als Kathode dienende Platinblech sowie die erforderlichen elektrischen Kontaktteile befinden, und dem mit dem Sockel dicht verschraubbaren Zylinder. Durch die Verschraubung der beiden Teile wird das Platinblech mittels eines Teflon-Dichtungsringes über einer, für den Elektrolyten nicht zugänglichen Kupferplatte an den Sockel gepreßt. Gefäßmaterial ist das leicht dekontaminierbare Plexiglas. Um ein Versprühen des Elektrolyten während des Betriebes möglichst hintanzuhalten, wird das Gefäß mit einem Deckel verschlossen, welcher zur Durchführung der Rühranode mit einer Öffnung versehen ist. Vor dem Abschalten des elektrischen Stromes wird die Arbeitslösung ammoniakalisch gemacht, da sonst mit einer raschen Wiederauflösung des abgeschiedenen Oxidhydrats zu rechnen ist. Nach dem Abschalten des Stromes löst man die Verschraubung der beiden Gefäßteile, nimmt das Platinblech heraus und spült es mit bidestilliertem Wasser ab. Danach trocknet man das Blech vorsichtig über dem Spiegelbrenner und bringt es über der Bunsenflamme ca. eine Minute lang zum Glühen. Damit ist das Präparat für die alpha-spektrometrische Untersuchung fertiggestellt.

Plutonium trennen wir vor seiner alpha-spektrometrischen Analyse von der Tochteraktivität  $^{241}\text{Am}$  chemisch ab. Dazu benutzen wir das in der Literatur (15) beschriebene Extraktionsverfahren mit Thenoyltrifluoraceton (TTA). Dieses besteht darin, daß Plutonium mit Hydroxylamin in 1  $\underline{\text{M}}$ - $\text{HNO}_3$  zunächst bis zum Pu(III) reduziert und dann mit salpetriger Säure zum Pu(IV) oxidiert wird. Bei der diesem Prozeß folgenden Extraktion mit TTA (0,5  $\underline{\text{M}}$  in Xylol) geht Plutonium in die organische Phase, während das im wasserhaltigen Milieu nicht oxidierbare Americium als Am(III) in der wäßrigen Phase verbleibt. Plutonium kann mit 8  $\underline{\text{M}}$ - $\text{HNO}_3$  aus der TTA-Phase reextrahiert werden. Alle

bei den Extraktionen eingesetzten Volumina betragen 3,0 ml. Vom Reextrakt werden 5/6 zur Elektrodeposition gebracht. 1/6 (= 0,5 ml) wird auf einem Alpha-Meßschälchen zur Trockne eingedampft und daran die Alpha-Aktivität an einem Methan-durchflußzähler gemessen. Da die Plutonium-Trennungen praktisch mit 100 % Ausbeute verlaufen, lassen sich aus den Meßdaten die bei den Elektrodepositionen erzielten Ausbeuten - sofern ihre Kenntnis erforderlich ist - ermitteln.

#### 4. Massenspektrometrie und Kernstrahlenspektroskopie

E. Gantner

##### 4.1 Massenspektrometrische Bestimmungen

An bestrahlten Pu/Al-Proben wurde die Isotopenzusammensetzung des Plutoniums bestimmt und der Abbrand über  $^{148}\text{Nd}$  durch massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse ermittelt. Insgesamt wurden zwei Pu-Doppelbestimmungen und sieben Nd-Doppelbestimmungen durchgeführt.

##### 4.2 Kernstrahlenmessung und -Spektroskopie

Zur Bestimmung der Bildungsquerschnitte von  $^{253}\text{Es}$  sowie der beiden  $^{254}\text{Es}$ -Isotope bei der Bestrahlung von  $^{252}\text{Cf}$  wurden mit einem hochauflösenden Oberflächensperrschichtzähler (18 KeV bei 5,5 MeV  $\alpha$ ) insgesamt 33  $\alpha$ -Spektren aufgenommen. Im Rahmen von Kleinmengenbestrahlungen von Actiniden zu Umsatzmessungen wurden die  $^{60}\text{Co}$ -Aktivität von 22 Kobalt-Flußmonitoren  $\gamma$ -spektrometrisch bestimmt sowie zur Bestimmung der Homogenität von Am/Al-Bestrahlungsproben die Aktivität von  $^{241}\text{Am}$  an 17 Teilproben  $\gamma$ -spektrometrisch ermittelt.

Spurenverunreinigungen an leichten Elementen, die Ursache erhöhter Neutronendosisleistung von  $^{238}\text{Pu}$ -Proben sind, lassen sich zum großen Teil über ihre bei  $\alpha, n$ -Reaktionen prompt emittierte  $\gamma$ -Strahlung nachweisen (16). Es wurde deshalb damit begonnen, einige  $^{238}\text{PuO}_2$ -Proben aus der 1. und 2. USAEC-Charge  $\gamma$ -spektrometrisch mit einem Ge(Li)-Detektor zu untersuchen. Neben den  $\gamma$ -Linien von  $^{238}\text{Pu}$  wurden in den erhaltenen Spektren die  $\gamma$ -Linien bei 350 KeV, 870 KeV, 1398 KeV, 1640 KeV, 1982 KeV und 2437 KeV auf, die den  $\alpha, n$ -Reaktionen der Sauerstoffisotope  $\text{O}^{17}$  und  $\text{O}^{18}$  zugeschrieben werden (17). Eine intensive  $\gamma$ -Linie bei 2170 KeV konnte bisher nicht identifiziert werden.  $\gamma$ -Linien, die auf die Anwesenheit anderer leichter Elemente hindeuten, wurden nicht beobachtet. Allerdings sind genügend genaue Energiewerte bisher nicht bekannt (16). Außerdem war in den gemessenen Proben der Streuuntergrund durch die 2614 KeV-Linie des  $^{208}\text{Tl}$  (Thoriumreihe) beträchtlich und somit die Nachweisempfindlichkeit für eventuell vorhandene weitere schwach intensive  $\gamma$ -Linien zu gering. Es ist vorgesehen, durch Herstellung künstlicher Mischungen von  $\text{PuO}_2$  mit den infrage kommenden leichten Elementen den Beitrag von  $\alpha, n$ -Reaktionen dieser Elemente zum  $\gamma$ -Spektrum von  $^{238}\text{Pu}$  systematisch zu untersuchen.

Literaturverzeichnis

- (1) Projekt Actiniden, Zweiter Halbjahresbericht 1971, KFK-1544 (1972)
- (2) E. Mainka, H.G. Müller, KFK-1261 (1970)
- (3) J.A. Wheat, Applied Spectroscopy 16, 108 (1962)
- (4) A.J.F. Blair, H. Michael, Vortrag Hauptversammlung der GdCH Hamburg (16.9.69)
- (5) A.J. Johnson, E. Veyvoda, RFP 194 (1960)
- (6) E. Mainka, Vortragstagung im Deutschen Kreis für Spektroskopie, Sept. 1968, Wiesbaden
- (7) Zilberstejn und Gerbatsch, Zu Reinstoffprobleme Herausg. E. Rexer, Bd. II, Reinstoffanalytik, S. 187, Berlin, Akademie-Verlag (1966)
- (8) E. Mainka, W. Coerdts, KFK-1360 (1971)
- (9) A. von Baeckmann, Determination of Actinide Elements by X-Ray Analysis, Siemens Review XXXVIII, 22 (1971)
- (10) S.F. Marsh, BAW 3809/7 (1968)
- (11) A. von Baeckmann, E. Gantner, E. Mainka, H. Ruf KFK-1429, 107 - 112 (1971)
- (12) W. Theis, R. Pfründner, P. Dressler, KFK-1544, 70 - 72 (1972)
- (13) E. Proksch, N. Getoff, H. Bildstein, Allgem. prakt. Chemie, 17, 376 (1966)
- (14) P. Wolf, J. Reinhardt, KFK-339, 6 (1965)

- (15) TID-7015 (Section 2), Nov. 1957, 2 31621- 1-9
- (16) J.M. McKibben, Reaction Gammas for Analysis of Impurities in  $\alpha$ -Emitters, Nucl. Appl. 4, 260 (April 1968)
- (17) L.J. Mullins et al., <sup>238</sup>Pu Materials as Radioisotopic Heat Sources for Human Use, Paper for presentation at the special session "Radioisotopic Power Sources for Use on or in Humans", ANS Meeting, June 1969, Seattle, Washington

## 3500 ANWENDUNGSORIENTIERTE ENTWICKLUNG

### 3520 HERSTELLUNG VON NEUTRONENQUELLEN

Im Berichtszeitraum wurden die Arbeiten zur Herstellung von Neutronenquellen für die interstitielle und intracavitäre Strahlentherapie weitergeführt. Mit der Herstellung größerer  $^{252}\text{Cf}$ -Quellen wurde begonnen und mit den Europäischen Gemeinschaften eine Übereinkunft bezüglich einer Zusammenarbeit auf diesem Gebiet erzielt.

#### 1. Einrichtung von Zellen mit starker Neutronenabschirmung

H.-J. Bleyl, H. Metzger

Am 2.5.72 kam eine Übereinkunft zwischen der GfK und dem Europäischen Institut für Transurane (TU) der gemeinsamen Forschungsstelle der Europäischen Gemeinschaften darüber zustande, gemeinsam Anlagen und Einrichtungen zur Entwicklung von  $^{252}\text{Cf}$ -Neutronenquellen bis in den Milligrammbereich aufzubauen und zu nutzen.

Im Einzelnen ist vorgesehen, zwei im Gebäude des TU vorhandene Heiße Zellen umzurüsten und eine dritte Zelle in Form eines von Wasserwänden umgebenen Raumes neu zu errichten. Die Abschirmung der Anlagen wird so ausgelegt, daß 5 mg  $^{252}\text{Cf}$  gleichzeitig gehandhabt werden können ( $1,2 \cdot 10^{10}$  Neutronen pro Sekunde). In den drei Zellen sollen folgende Arbeiten ausgeführt werden:

Zelle 1 (trockene Zelle)

Öffnen von Californium enthaltenden Kapseln, Pelletherstellung, Schweißen, Dichtigkeitsprüfung, Oberflächenbearbeitung.

Zelle 2 (nasse Zelle)

Lösen von angeliefertem Californium, Abtrennen von störenden Verunreinigungen bzw. von gesuchten Produkten, Aliquotieren, Überführen in ein festes Produkt, Dekontaminieren umschlossener Präparate, Probenahme für analytische Untersuchungen.

Zelle 3 (letzte Zelle)

(i) in einem  $\alpha$ -dichten Kasten: Schweißen, Dichtigkeits- und Maßprüfung, Feindekontamination; (ii) in einem begehbaren Teil: Umladen von bzw. in Transportbehälter, Lagern, Zugang zu Quellenmeßeinrichtungen und zu Experimentiereinrichtungen.

## 2. Neutronenquellen für interstitielle Therapie

H.-J. Bleyl, H. Metzger

Zur Herstellung der Quellen sowie für chemische Arbeiten mit neutronenstrahlenden Substanzen wurden Aufbau und Ausrüstung einer Handschuhkastenstraße ausgearbeitet. Unter Verwendung von im Institut vorhandenen Boxen werden vier Arbeitsplätze mit zusammen  $2,6 \text{ m}^2$  Arbeitsfläche aufgestellt und mit 20 cm Borparaffin, Plexiglas und Wasser umgeben.

Zum Schutz der Hände vor übermäßiger Bestrahlung sollen möglichst alle Arbeiten mit Greifern ausgeführt werden. Nachfolgend sind die zunächst vorgesehenen Tätigkeiten und Arbeitsmittel zusammengestellt.

Box 1 - Chemische Arbeiten mit neutronenstrahlenden Substanzen; 50 Liter-Lager unterhalb der Arbeitsfläche

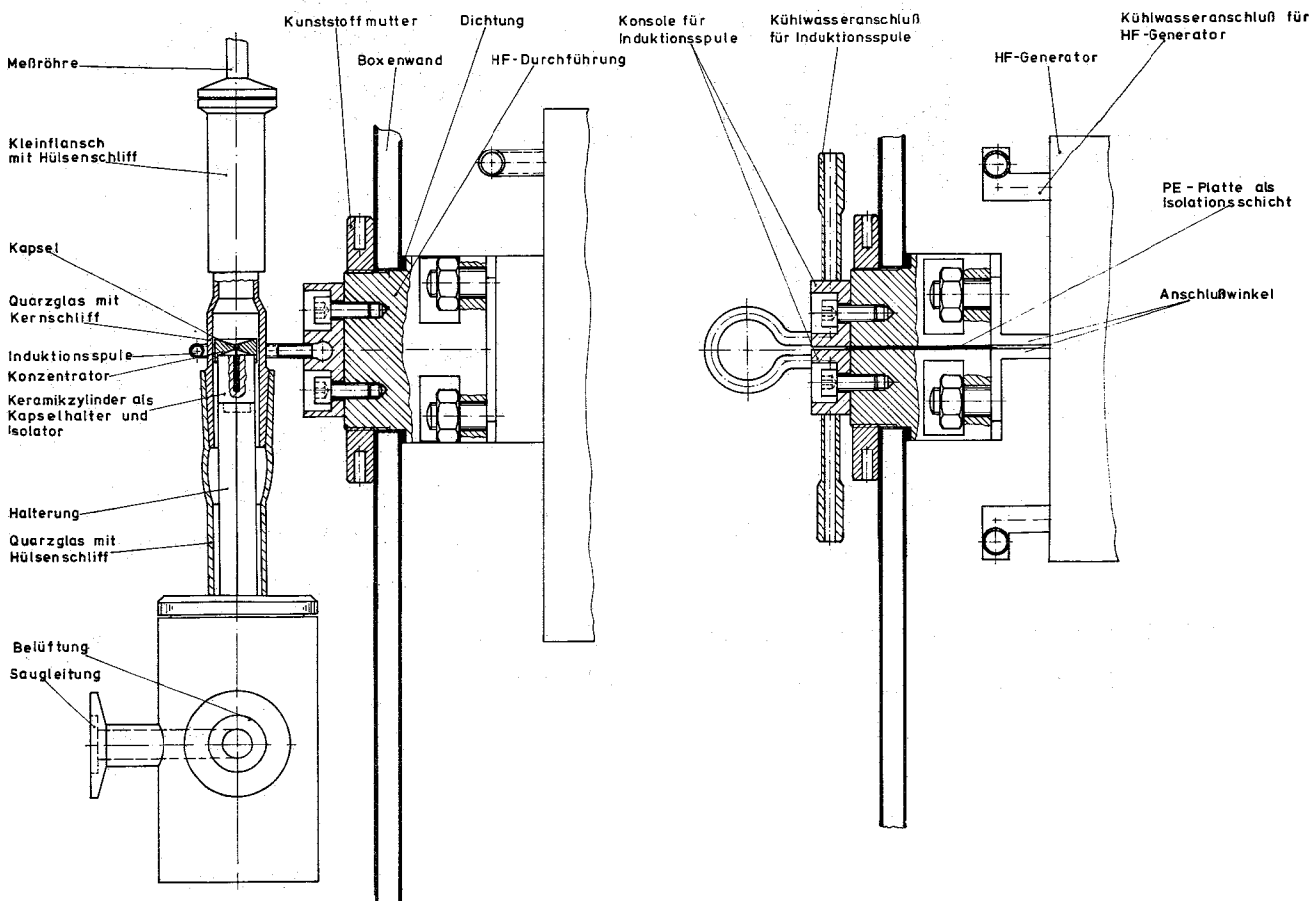
Box 2 - Aliquotieren durch Pipettieren; Fixieren des Californiums auf porösem Material oder auf Metallen durch Elektrodeposition; Überführen in das Oxid durch Glühen; Messen der Quellstärke durch Neutronenzählung, Meßgerät extern; Füllen der ersten Kapsel



Box 3 - Verschließen der ersten Kapsel durch HF-Induktionsstromschweißen; Dichtigkeitsprüfung mittels Lecktest; Öffnen undichter Kapseln mit Hilfe einer Trennscheibe; Dekontamination dichter Kapseln durch mechanische Bearbeitung bzw. Lösungsmiteleinwirkung im Ultraschallbad

Box 4 - Füllen und Verschließen der zweiten Kapsel; Endkontrollen; Feindekontamination

Die Anfertigung bzw. Beschaffung der Arbeitsmittel ist weitgehend erfolgt, vor allem wurde die Entwicklung einer Anordnung zum HF-Induktionsstromschweißen in Handschuhboxen abgeschlossen. Abb. 3520.1 zeigt eine Zusammenstellungszeichnung der Anordnung, die auch als Gebrauchsmuster angemeldet wurde (H. Metzger). Die kalte Erprobung der Handschuhkastenstraße beginnt im August 1972.



**Abb. 3520.1:** Anordnung zum HF-Induktionsschweißen von Neutronenquellen in Boxen

### 3. Kapselung von ca. 1 mg $^{252}\text{Cf}$

H.-J. Bleyl, P. Brunner, H. Enderlein, U. Fanger, G. Har-  
dock, H. Menzel, H. Metzger, E. Moessner, J. Rattke,  
B. Roth, B. Schweigel, A. Wacker

Für den Einsatz von Cf-Neutronenquellen bei der Bestimmung von Nickel in Manganknollen ist eine nickelfreie Umhüllung erforderlich. Die Wahl fiel auf Tantal, da dessen Spektrum Messungen am geringsten stört. Die Aufgabe 1 mg  $^{252}\text{Cf}$  derart umzukapseln konnte mit den bei der GfK vorhandenen Einrichtungen unter Verwendung einer für Bestrahlungsexperimente entwickelten und erprobten Schraubkapsel gelöst werden (Abb. 3520.2).

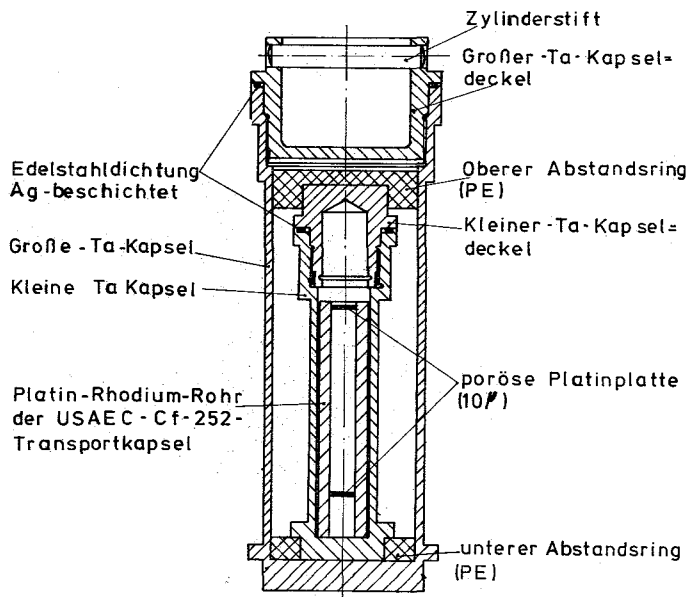


Abb. 3520.2:  
Ta-umhüllte  $^{252}\text{Cf}$ -Neutronenquelle

Die Demontage von zwei der drei Hüllen der Originalverpackung des Californiums und der Zusammenbau der Quelle wurde in den Heißen Zellen ausgeführt. Dabei konnten die Außenflächen der zweiten Schraubkapsel kontaminationsfrei gehalten werden, obwohl eine von radioaktivem Material freie Zelle nicht zur Verfügung stand.

minationsfrei gehalten werden, obwohl eine von radioaktivem Material freie Zelle nicht zur Verfügung stand.

4. Herstellung von schwachen  $^{252}\text{Cf}$ -Neutronenquellen

L. Binder, H.-J. Bleyl, S.H. Eberle, G. Kohout, J. Reinhardt,  
B. Rieser

Aufgrund dringender Anfragen wurden an einem provisorisch eingerichteten Arbeitsplatz drei Stück  $^{252}\text{Cf}$ -Neutronenquellen mit einer Quellstärke von etwa  $1 \cdot 10^7$  Neutronen pro Sekunde hergestellt und der Gesellschaft für Kernenergieverwertung in Schiffahrt und Schiffbau (GKSS, Geesthacht) bzw. der Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung (GSF, Neuherberg) übergeben. Die Präparierung des Californiums erfolgte nach einer Infiltrationstechnik, d.h. in Lösung befindliches Californium wurde mit einem porösen Material in Kontakt gebracht und nach dem Aufsaugen der Lösung wurde das Lösungsmittel verdampft. In den vorliegenden Fällen diente ein  $\phi$  4 x 3 mm großer Zylinder aus Aluminiumoxid als Matrix. Durch Glühen der Matrix wurde das Californium letztlich als Californiumoxid fixiert. Die Kapselung der Keramik erfolgte durch Einschmelzen in Quarzrohr, dieses wiederum wurde in eine Zirkaloy-Hülle eingeschweißt.

5. Herstellung einer  $^{241}\text{Am}^{16}\text{O}_2/\text{Li}$ -Neutronenquelle

U. Berndt, S.H. Eberle, C. Keller, G. Kohout, J. Reinhardt

Für das Projekt Spaltstoffflußkontrolle wurde eine  $^{241}\text{Am}/\text{Li}$ -Neutronenquelle mit  $^{18}\text{O}$ -freiem Am-Oxid ( $\text{Am}_2\text{O}_3$ ) hergestellt. Die Entfernung des  $^{18}\text{O}$  dient zur Verminderung des Anteils der Neutronen über 1 MeV Energie.

## 5.1 Auslegung

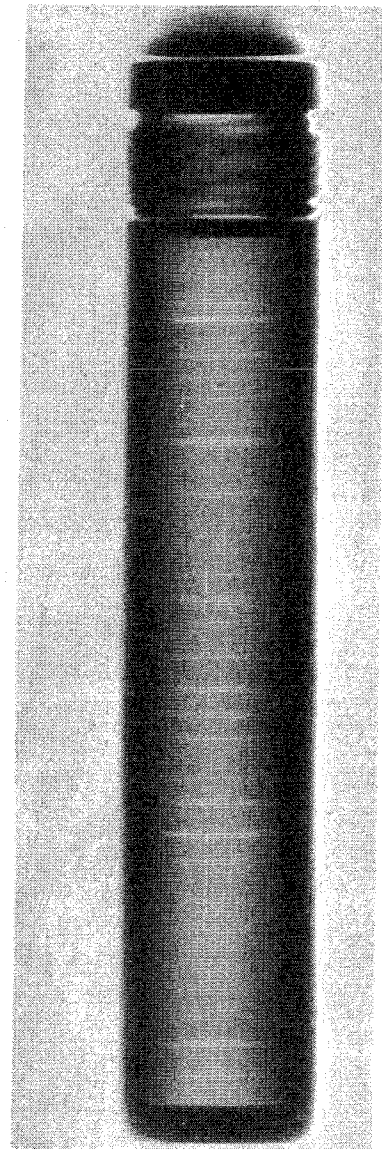
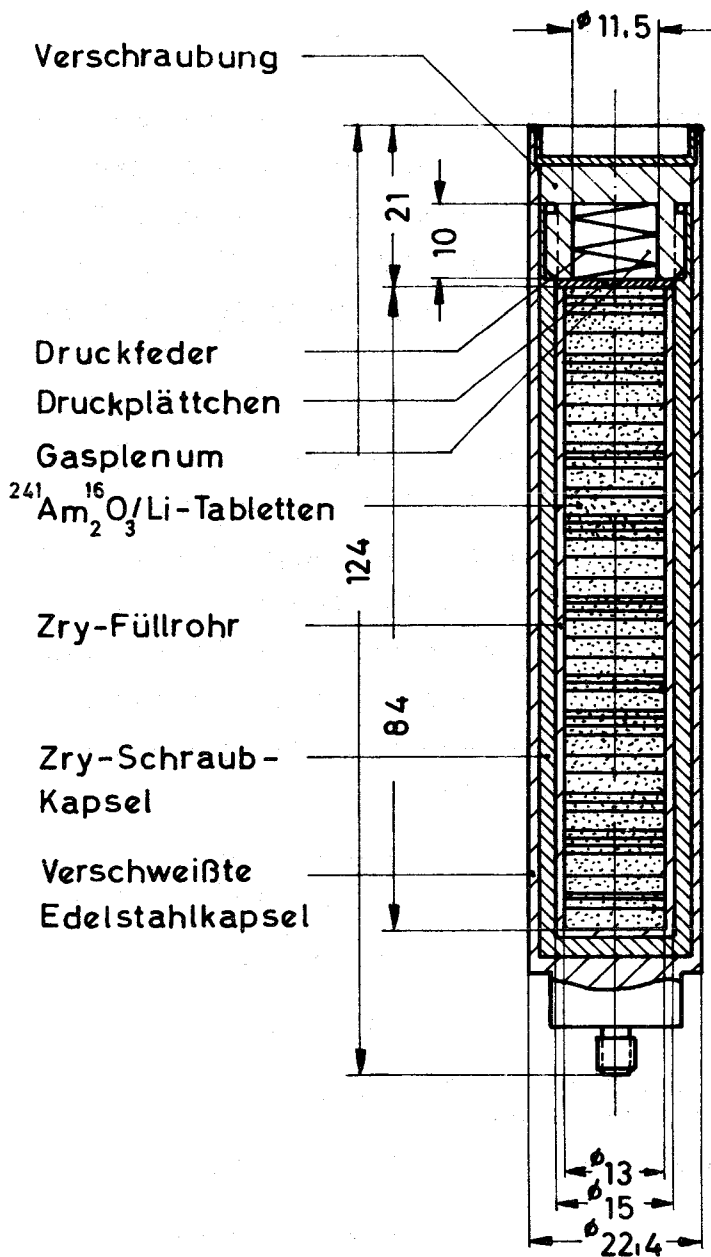
Die Quelle sollte 1 g  $^{241}\text{Am}$  vermischt mit dem zehnfachen Gewicht Li-Hydrid enthalten und aus Sicherheitsgründen doppelt umhüllt sein. Als Außendurchmesser war 30 mm oder weniger erwünscht. Aus den Dichten von  $\text{Am}_2\text{O}_3$  und LiH berechnet sich das Mindestvolumen zu  $12,3 \text{ cm}^3$ . Um der geringeren Dichte eines Preßlings Rechnung zu tragen, wurde  $15 \text{ cm}^3$  als Innenvolumen gewählt. Für die Aufnahme des aus 1 g  $^{241}\text{Am}$  entstehenden He ( $0,6 \text{ cm}^3$  je Jahr) steht das Zwischenkornvolumen von  $2,7 \text{ cm}^3$  zur Verfügung, ferner wurde ein Gasplenum von  $1,1 \text{ cm}^3$  vorgesehen. Damit beträgt der Anstieg des Innendruckes durch den  $\alpha$ -Zerfall  $0,16 \text{ atü}$  je Jahr.

Aufgrund dieser Betrachtungen und Anforderungen wurde die in Abb. 3520.3 a dargestellte Quelle entworfen. Sie besteht aus einem inneren verschraubten Rohr und einer äußeren verschweißten Kapsel. Die Verschlußschraube wird vor dem Eindrehen mit Metallkleber bestrichen. Nach dem Erhärten des Klebers ist die Verschraubung gasdicht und das Rohr kann in einer ungeschützten Schweißanlage in die Außenkapsel eingeschweißt werden.

Nachdem die Kapsel angefertigt war, stellte sich heraus, daß innerhalb kurzer Zeit nur ein Preßwerkzeug für 13 mm Tablettendurchmesser beschafft werden konnte. Zur Anpassung an diese Tabletten wurde in die Kapsel eine entsprechende Hülse eingeführt; das Füllvolumen verringerte sich dadurch auf  $11,4 \text{ cm}^3$ .

## 5.2 Herstellung des $^{241}\text{Am}_2^{16}\text{O}_3$

$\text{AmO}_2$  wurde in  $\text{CCl}_4$ /Argon-Strom 2 x 15 h bei  $\approx 500^\circ \text{C}$  im Quarzrohr zu  $\text{AmCl}_3$  umgesetzt. Das Chlorid wurde unter Einleiten von HCl-Gas in  $^{18}\text{O}$ -freiem Wasser gelöst und dann



a)

b)

Abb. 3520.3:  $^{241}\text{Am}^{16}\text{O}_2/\text{Li}$ -Neutronenquelle

a) Schnittzeichnung

b) Röntgenaufnahme der fertigen Quelle

durch Einleiten von  $\text{NH}_3$ -Gas  $\text{Am}(\text{}^{16}\text{OH})_3$  ausgefällt. Das abfiltrierte  $\text{Am}(\text{}^{16}\text{OH})_3$  wurde im Reinstwasserstoffstrom bei  $1200^\circ\text{C}$  zu  $\text{Am}_2^{16}\text{O}_3$  umgesetzt.

Eingesetzt

1,180 g  $^{241}\text{AmO}_2$

Produkt

1,024 g  $^{241}\text{Am}_2^{16}\text{O}_3$

Ausbeute bezogen auf Am

89 %

### 5.3 Herstellung der Quelle

Das  $^{18}\text{O}$ -freie  $\text{Am}_2\text{O}_3$  wurde pulverisiert und mit dem zehnfachen Gewicht LiH vermischt. Jeweils 100 bis 200 mg der Mischung wurden in einer 13 mm  $\phi$ -Form bei 10 to Preßkraft tablettiert. Dabei wurde eine mittlere Tablettendichte von  $0,85 \text{ g/cm}^3$  erreicht, die Dicke lag je nach Größe der Preßcharge zwischen 1,0 und 2,5 mm.

Die Tabletten wurden in der Preßbox in das innere Rohr der Quelle (Hülse mit 13 mm ID) gefüllt, dieses dann herausgeholt und in das Schraubrohr gebracht, die Anpreßfeder eingelegt und der Gewindestopfen nach Bestreichen mit LOCTITE-Kleber eingeschraubt. Das Schraubrohr erwies sich als außen nicht kontaminiert. Nach Freigabe durch den Strahlenschutz erfolgte das Einschweißen in das äußere Hüllrohr in der Abteilung RB nach dem Argonarc-Verfahren.

Eingefüllt	8,6 g Gemisch
	10 w/o $^{241}\text{Am}_2^{16}\text{O}_3$
	90 w/o LiH
Kapselgewicht	227,4 g
Dosisleistung an der Kapseloberfläche infolge Neutronen	1,5 mrem/h
infolge $\beta$ , $\gamma$	10 mrem/h
Neutronenemission	$1,8 \cdot 10^6 \text{ n/min}$

## 3530 ANWENDUNG VON ENERGIEQUELLEN

### 3531 HERZSCHRITTMACHER

Im Rahmen der Arbeiten zur Entwicklung von Herzschrittmacherkapseln wurde eine erste Charge von fünf  $^{238}\text{Pu}$ -Kapseln hergestellt, die der Firma Siemens für Konverterversuche zur Verfügung gestellt wurden. Daneben wurden die Untersuchungen zur Reduktion der Neutronenemis-

sionsrate des  $^{238}\text{PuO}_2$  fortgeführt, ein Konzept für die Durchführung der Sicherheitsanalyse erarbeitet und erste Sicherheitstests an Kapseln ausgeführt.

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

### 1.1 Versuche zur Reinigung des $^{238}\text{PuO}_2$

W. Weinländer, B. Kanellakopulos, W. Lins <sup>x)</sup>, E. Dornberger

Die begonnenen Versuche zur Feinreinigung des  $^{238}\text{PuO}$  durch selektive Sublimation als  $\text{PuCl}_4$  (1) wurden an einer zweiten Charge  $^{238}\text{PuO}_2$  fortgeführt.

Durch Verlängern der Sublimationsdauer konnte erreicht werden, daß im Unterschied zum ersten Versuch kein Rückstand im Eingabegefäß verblieb. Von dem umsublimierten Produkt wurden 90 % bezogen auf die Eingabe zurückgewonnen.

Die nach dem Sublimationsschritt durchgeführte Neutronenmessung ergab, daß bezüglich der Neutronenemission die Reinigung wirkungslos war.

Untersuchungen des Cl-Gehaltes im  $\text{PuO}_2$  ergaben für das  $\text{PuO}_2$  der ersten Charge  $\approx 800$  ppm für das der zweiten Charge etwa 1900 ppm, wobei zur Oxidation das  $\text{PuCl}_3$  jeweils bei etwa  $700^\circ\text{C}$  für 8 - 10 h geglüht wurde. Zur Verringerung des Cl-Gehaltes muß die Oxidation in Zukunft bei höheren Temperaturen und über längere Zeit erfolgen.

Der Gehalt an  $\text{F}^-$  in der zweiten Charge betrug nach der Sublimationsreinigung 6 ppm, der B-Gehalt  $\leq 1$  ppm.

---

x) W. Lins, Firma Alkem, Wolfgang bei Hanau

Mit der in Abb. 3531.1 schematisch dargestellten Apparatur wurde bei der Firma Alkem der Sauerstoffisotopenaustausch nach den in (2) beschriebenen Verfahren durchgeführt, indem  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  mehrmals über das  $\text{PuO}_2$ -Pulver geleitet wurde. Die Messung der Neutronenemission ergab etwa  $8000 \text{ g}^{-1}\text{sec}^{-1}$  gegenüber ursprünglich  $22\,000 \text{ s}^{-1}\text{g}^{-1}$ . Die Differenz an der Neutronenemission von  $14\,000 \text{ s}^{-1}\text{g}^{-1}$  läßt sich nicht durch das Austreiben des  $^{17,18}\text{O}$  allein erklären, da diese Isotope nur etwa  $11\,000 \text{ s}^{-1}\text{g}^{-1}$  zur Neutronenrate beitragen (3). Es ist deshalb anzunehmen, daß eine zusätzliche Reinigung (evtl. von Chlor, obwohl dieses nach Literaturangaben keinen Beitrag zur Neutronenemission bringt) während des Isotopenaustausches erfolgte.

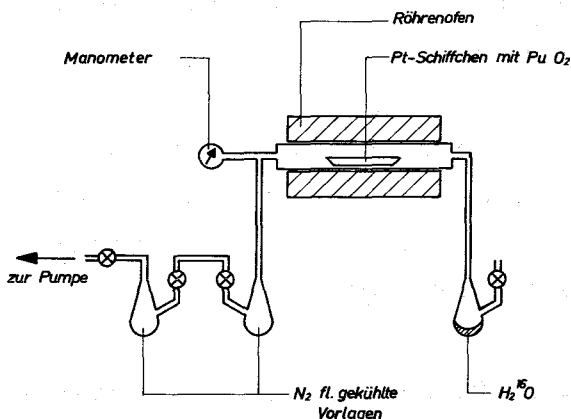


Abb. 3531.1:

Schematische Darstellung  
der für den Sauerstoff-  
Isotopenaustausch verwendeten  
Anlage

## 1.2 Untersuchungen zur $\gamma$ -spektrometrischen Bestimmung von Spurenverunreinigungen leichter Elemente in $\text{Pu}^{238}\text{O}_2$ für Herzschrittmacher

E. Gantner, A. v. Baeckmann

Isotope leichter Elemente, die aufgrund von  $\alpha, n$ -Reaktionen zur Erhöhung der Neutronendosis von  $^{238}\text{Pu}$  enthaltenden Proben beitragen, können  $\gamma$ -spektroskopisch nachgewiesen werden (4). Entsprechende Untersuchungen an  $^{238}\text{Pu}$ -Oxidproben mit



natürlicher Isotopenzusammensetzung des Sauerstoffs wurden begonnen. Im folgenden wird über die Ergebnisse berichtet, die bei der Messung einer ca. 350 mg  $^{238}\text{PuO}_2$  enthaltenden Probe (2. USAEC-Charge (1)) gefunden wurden.

#### 1.2.1 Meßanordnung und Meßbedingungen

Für die Messungen wurde ein Ge(Li)-Detektor (Ansprechwahrscheinlichkeit 3,5 %, Auflösung ca. 4 KeV für  $^{60}\text{Co}$ ) verwendet. Die Impulshöhenanalyse wurde mit einem 512-Kanal-Analysator (Nuclear Data) bzw. mit einem 4096-Kanal-Analysator (Wenzel) durchgeführt. Gemessen wurde in 20 cm und 10 cm Abstand vom Detektor unter Verwendung eines 5 mm Bleiabsorbers, um die stark intensiven  $\gamma$ -Linien des Plutoniums unterhalb 200 KeV auf einen für Detektor und Analysator zulässigen Wert zu reduzieren. Die Meßzeiten betragen 400 bzw. 800 Minuten. Im einzelnen wurden am Material der zweiten Charge folgende Messungen durchgeführt

- Anlieferungszustand
- nach Reinigung durch Chlorierung
- nach Abtrennung von F, Cl und B durch Pyrohydrolyse (5)

#### 1.2.2 Ergebnisse und Diskussion

Für diese Untersuchungen war nur der Energiebereich oberhalb 300 KeV von Interesse, da darunter keine prompte  $\gamma$ -Strahlung aus  $\alpha$ -induzierten Kernreaktionen an leichten Elementen bekannt ist (4). Die  $\gamma$ -Spektren aus allen drei Messungen weisen oberhalb 300 KeV die  $\gamma$ -Linien des  $^{238}\text{Pu}$  sowie der Folgeprodukte des  $^{236}\text{Pu}$  (Th-Reihe) auf. Daneben treten Linien auf, die der prompten  $\gamma$ -Strahlung aus Kernreaktionen an  $^{17}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$  und eventuell  $^{14}\text{N}$  (870 KeV)

zugeschrieben werden (6). Nicht zugeordnet werden konnte eine schwachintensive Linie bei ca. 2790 KeV. Eine zweite schwachintensive Linie bei 2166 KeV, die nur bei der Messung nach der Pyrohydrolyse beobachtet wurde, ist möglicherweise auf Chlor zurückzuführen (Literaturwert (4) 2180 KeV), da Chlor mit ca. 2000 ppm die hauptsächlichste Verunreinigung darstellt. Dieses Element ist nach der Pyrohydrolyse nicht mehr vorhanden, während sein Nachweis vor der Reinigung durch Chlorierung möglicherweise durch den relativ größeren Anteil der 2614 KeV- $\gamma$ -Linie des  $^{208}\text{Tl}$  ( $^{236}\text{Pu}$ -Folgeprodukt) in diesem Spektrum maskiert wird.

$\gamma$ -Linien, die auf die Gegenwart weiterer leichter Elemente (Li bis K) schließen lassen, wurden nicht beobachtet. Die meisten der für diese Elemente zu erwartenden  $\gamma$ -Linien haben Energien oberhalb 800 KeV (4), deren Nachweisempfindlichkeit unter den vorliegenden Meßbedingungen möglicherweise zu gering ist (Anwesenheit von  $^{208}\text{Tl}$ ). In Tab. 3531.1 sind die in den gemessenen Spektren auftretenden  $\gamma$ -Linien zusammengestellt.

Tab. 3531.1: Zusammenstellung der gefundenen  $\gamma$ -Linien oberhalb 300 KeV

Energie (KeV)	Herkunft	Energie (KeV)	Herkunft
312	$^{238}\text{Pu}$	903	$^{238}\text{Pu}$
350	$^{18}\text{O}$	926	$^{238}\text{Pu}$
375	$^{238}\text{Pu}$	941	$^{238}\text{Pu}$
413	$^{238}\text{Pu}$	1000	$^{238}\text{Pu}$
585	$^{208}\text{Tl}$	1040	$^{238}\text{Pu}$
707	$^{238}\text{Pu}$	1084	$^{238}\text{Pu}$
742	$^{238}\text{Pu}$	1394	$^{18}\text{O}$
766	$^{238}\text{Pu}$	1631	$^{17}\text{O}$
785	$^{238}\text{Pu}$	1979	$^{18}\text{O}$
807	$^{238}\text{Pu}$	2166	evtl. $^{35}\text{Cl}$
850	$^{238}\text{Pu}$	2433	$^{18}\text{O}$
870	$^{17}\text{O}, ^{14}\text{N}$	2610	$^{208}\text{Tl}$
882	$^{238}\text{Pu}$	2783	?

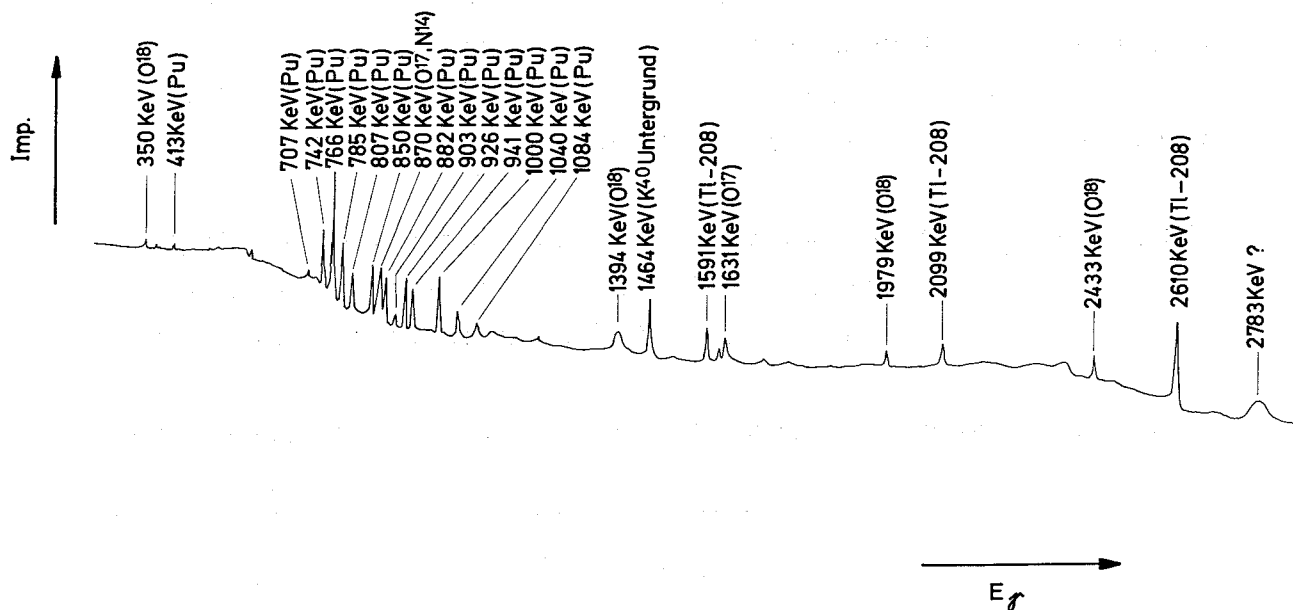


Abb. 3531.2: Spektrum einer PuO<sub>2</sub>-Probe nach Pyro-Hydro-Analyse, Meßzeit 800 min, 5 mm Pb, Detektorabstand 10 cm

Das Spektrum der PuO<sub>2</sub>-Probe nach Pyrohydrolyse ist in Abb. 3531.2 wiedergegeben.

Von den vier auf Reaktionen an <sup>18</sup>O zurückzuführenden γ-Linien eignet sich die 350 KeV-Linie zum Nachweis dieses Isotops am besten, wie aus Tab. 3531.2 hervorgeht. Diese Tabelle enthält eine Zusammenstellung der Peakflächen, deren Standardabweichungen σ und deren Nachweisgrenzen (Nachweisgrenze = 3 √2 · σ des Untergrunds) für die in den Spektren auftretenden prompten γ-Linien. Diesen Werten liegt die Messung nach Pyrohydrolyse des PuO<sub>2</sub> zugrunde. Danach läßt sich <sup>18</sup>O unter den gewählten Meßbedingungen über die 350 KeV-Linie bei einer Abreicherung um den Faktor 10 noch nachweisen, während für die übrigen Linien die Verhältnisse ungünstiger liegen. Durch Verringerung des Probe-Detektor-Abstands läßt sich bei gleicher Meßzeit die Intensität noch etwa um den Faktor 10 erhöhen, wobei

die Intensität der niederenergetischen  $\gamma$ -Strahlung durch einen dickeren Bleiabsorber entsprechend reduziert werden muß. Eine Abschätzung für diese Bedingungen ergibt als Nachweisgrenze für die 350 KeV-Linie eine Anreicherung des  $^{18}\text{O}$ -Gehalts um etwa den Faktor 40.

Tab. 3531.2: Peakflächen mit Standardabweichung  $\sigma$  und Nachweisgrenzen der gefundenen prompten  $\gamma$ -Linien aus  $\alpha$ -induzierten Kernreaktionen

Energie (KeV)	Herkunft	Peakfläche (Imp)	$\sigma$ (%)	Nachweisgrenze (Imp)
350	$^{18}\text{O}$	13 670	$\pm 3$	1120
870	$^{17}\text{O}, ^{14}\text{N}$	13 650	$\pm 1,5$	410
1394	$^{18}\text{O}$	1 840	$\pm 6$	300
1631	$^{17}\text{O}$	1 060	$\pm 7$	180
1979	$^{18}\text{O}$	220	$\pm 19$	110
2433	$^{18}\text{O}$	160	$\pm 23$	90

### 1.2.3 Schlußfolgerung

Nach den bisherigen Ergebnissen läßt sich  $\gamma$ -spektrometrisch nur  $^{18}\text{O}$  bestimmen, wobei jedoch zur Steigerung der Nachweispmpfindlichkeit der 350 KeV-Linie die Intensität durch Verbesserung der Meßgeometrie erhöht werden sollte. Die Empfindlichkeit des Nachweises anderer leichter Elemente wird im wesentlichen durch die 2614 KeV-Strahlung des  $^{208}\text{Tl}$  begrenzt. Entsprechende Messungen sollten daher möglichst schnell nach Reinigung durchgeführt werden. Um jedoch eine brauchbare Aussage über die Nachweismöglichkeit und die Nachweisgrenzen der übrigen leichten Elemente zu erhalten, sind systematische Untersuchungen an künstlichen Mischungen dieser Elemente mit  $^{238}\text{PuO}_2$  erforderlich. Messungen von derartigen Proben sollen in Kürze begonnen werden.

## 2. Kapselfertigung

W. Lins <sup>x)</sup>, W. Weinländer

Im Berichtszeitraum wurden fünf Prototypkapseln mit  $^{238}\text{PuO}_2$  nach dem in (1) beschriebenen Verfahren hergestellt, wobei folgendes beobachtet wurde

- das Gewicht der Tabletten läßt sich mit den gegenwärtigen Wäge-, Preß- und Sinterverfahren mit ca. 5 % Genauigkeit auf den Sollwert einstellen
- die erarbeitete Hantierungsfolge beim Füllen und Verschließen der Kapsel ist vollbefriedigend
- das angewandte Schweißverfahren bei der sehr nahe am Kapselbund gelegenen Schweißnaht ist kritisch

Die Endkontrolle ergab: spezifikationsgerechte Abmessungen, Leckrate  $\leq 10^{-9}$  Torr $\cdot$ l $\cdot$ s $^{-1}$  (Nachweisgrenze) und eine feste  $\alpha$ -Kontamination von etwa 10 cpm. Eine Röntgenprüfung der Schweißnaht war nicht möglich.

Zur Verbesserung der Schweißung der Außenkapsel wird in Zukunft die Schweißnaht vom Bund weiter weggelegt und Argon-Wasserstoff anstelle von Helium als Schutzgas erprobt. Dadurch läßt sich (Abb. 3531.3) eine schmalere Schweißnaht erzielen. Die Materialkörnung bleibt jedoch unverändert.

Die Kapseln wurden nach Fertigstellung hinsichtlich ihrer Wärmeleistung und Neutronenemission vermessen, wobei geringfügige Diskrepanzen zwischen den einzelnen Meßwerten auftreten (Tab. 3531.3).

---

x) W. Lins, Firma Alkem

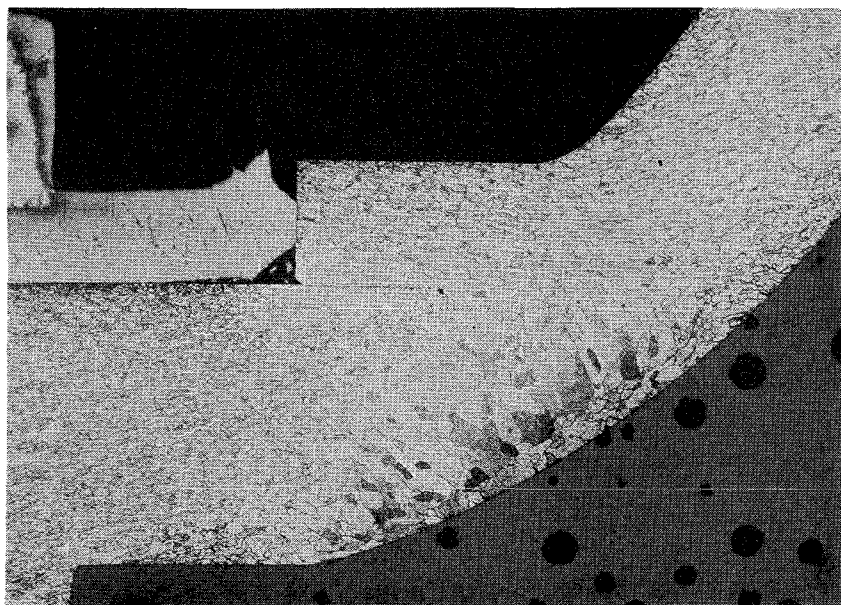


Abb. 3531.3:  
Schliffbild einer  
Kapselschweißnaht  
unter Verwendung  
von Ar/H<sub>2</sub> als  
Schweißgas

Tab. 3531.3: Daten der hergestellten <sup>238</sup>PuO<sub>2</sub>-Kapseln

Kapsel Nr.	Gew. <sup>238</sup> Pu (mg)	daraus ergeb. Wärmeleistung (mW)	gemessene Wärmeleistung (mW) <sup>3)</sup>	Neutronen- emission s <sup>-1</sup>
III	155,68	87,1	95,3 ± 3,4	3,11 · 10 <sup>3</sup> 1)
9	182,19	102,0	111,3 ± 7,2	3,70 · 10 <sup>3</sup> 1)
12	184,68	103,2	109,4 ± 6,4	3,74 · 10 <sup>3</sup> 1)
15	200,43	112,2	124,5 ± 5,8	4,12 · 10 <sup>3</sup> 1)
10	213,0	119,3	119,4 ± 1,2	2,17 · 10 <sup>4</sup> 2)

1) Die Neutronenemission des PuO<sub>2</sub> betrug  $1,91 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} \text{ g}^{-1}$  (<sup>238</sup>Pu)

2) Ungereinigtes <sup>238</sup>PuO<sub>2</sub> mit  $1,02 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} \text{ g}^{-1}$  Neutronenemission

3) Werte stellen Mittelwert aus zwei Messungen dar

Die Kapseln III, 9, 12 und 15 wurden der Firma Siemens zu Testzwecken übergeben. Die Kapseln wurden zusammen mit je zwei

Thermoelementwickeln zu je 356 Zinkantimonid-Wismut-Thermoelementen (parallel geschaltet) in ein instrumentiertes Meßgehäuse (3 mW Wärmeverlust durch Instrumentierung) eingebaut. In Tab. 3531.4 sind die beobachteten Betriebswerte der Batterien zusammengestellt.

Tab. 3531.4: Meßergebnisse der von der Firma Siemens durchgeführten Batterietestversuche an den Kapseln Nr. III, 9, 15 (7)

Kapsel	therm. Leist. (mW)	$U_0$ (V)	$J_{Last}$ (µA)	$R_i$ (kΩ)	$P_{max}$ (µW)	$\Delta T$ (grad)	Wirkungsgrad %
III	87,1	4,16	52,0	40	108,2	50	1,24
9	102,0	4,93	60,8	40	149,6	59	1,50
15	112,2	5,36	70,0	38	187,6	65	1,67

$U_0$  = Leerlaufspannung

$J_L$  = Laststrom bei  $R_A = R_i$

$P_{max}$  = maximale Leistung bei  $R_A = R_i$

### 3. Kapselsicherheit

#### 3.1 Sicherheitsanalyse

E. Karb, L. Sepold

Eine sinnvolle Anwendung von biomedizinischen Stütz- und Ersatzsystemen enthält die Forderung nach uneingeschränkter Bewegungsfreiheit der Patienten. Beim Einsatz nuklearer Energiequellen in solchen Geräten bedeutet diese Forderung, daß sich bestimmte Mengen an radioaktiven Substanzen praktisch ohne Möglichkeit einer Kontrolle im Sinne von Strahlenschutzverordnungen in der Umwelt bewegen. Dieser Zustand stellt oh-

ne Zweifel eine potentielle Gefahr dar, vor allem im Hinblick auf die mögliche Freisetzung von Radionukliden bei Beschädigung der Geräte als Folge eines - ursächlich konventionellen - Unfalls, den der Träger erleidet. Zur breiten Anwendung "Nuklearer Medizinischer Systeme, NMS" bedarf es daher einer eingehenden Sicherheitsanalyse.

Im Berichtszeitraum wurde ein Modell für eine Sicherheitsanalyse erarbeitet (7); außerdem wurde der Entwurf zu einem Fragenkatalog erstellt, der die systematische Klärung der Einzelprobleme zur Sicherheitsanalyse erleichtern soll. Das Modell für die Sicherheitsanalyse sieht das sogenannte Risikokonzept vor, bei dem für jedes Unfallereignis die Eintrittswahrscheinlichkeit  $W_i$  und die Schadensgröße  $S_i$  zu bestimmen ist. Das Produkt beider Größen wird als Risiko  $R_i$  des Unfallereignisses definiert

$$R_i = W_i \cdot S_i$$

Das Gesamtrisiko  $R$  ergibt sich aus der Summe der Einzelrisiken

$$R = \sum_i W_i \cdot S_i$$

Diese Betrachtungsweise unterscheidet sich wesentlich von dem bei Reaktoren üblichen GAU-Konzept, bei dem nur ein Unfall - der größte anzunehmende - definiert und behandelt wird. Dieses Konzept ist auf das hier vorliegende System - eine große Zahl von NMS-Trägern, die allen Gefahren ihrer Umwelt ausgesetzt sind - nicht anwendbar.

Es wird vorgeschlagen, die Sicherheitsanalyse in drei Teilen durchzuführen, die zunächst relativ unabhängig voneinander, zeitlich parallel durchgeführt werden können

- Unfallanalyse
- Stabilitätsanalyse
- Schadensanalyse



Zur Unfallanalyse wurde ein generalisierter Unfallbaum (Abb. 3531.4) erstellt. Die Bearbeitung dieses Unfallbaumes, der für jede Unfallart (z.B. Auto-, Flugzeug-, Arbeitsunfälle usw.) quantifiziert werden muß, liefert zunächst die möglichen Belastungen des NMS bei Unfällen. Zusammen mit der Stabilitätsanalyse, die die Belastbarkeit des NMS ergibt, liefert die Unfallanalyse schließlich die Wahrscheinlichkeiten der einzelnen Unfallereignisse. Diese können nach den Arten der primären Kontamination durch die freigesetzten Radionuklide geordnet und zusammengefaßt werden. Zur Bestimmung des Schadens (Inkorporation durch Menschen) bedarf es dann einer Analyse nach Abb. 3531.5, die die verschiedenen Verbreitungsmechanismen berücksichtigt. Die Durchführbarkeit der Sicherheitsanalyse nach dem oben beschriebenen Konzept hängt vor allem von der Verfügbarkeit des erforderlichen Zahlenmaterials ab. Für die Ermittlung der Wahrscheinlichkeiten innerhalb der Unfallanalyse kann ein Teil der Verzweigungen mit sicheren Daten versehen werden. Ein weiterer Teil kann eventuell aus Analogiebetrachtungen (wie z.B. Untersuchungen über die Sicherheit bei Autos) gewonnen werden. Für den verbleibenden Rest sind Schätzungen erforderlich.

Die größte Schwierigkeit für die Durchführung der Schadensanalyse liegt im Fehlen von geeigneten Verbreitungsmodellen für die Ausbreitung fester Nuklide (für den Herzschrittmarker z.B.  $\text{PuO}_2$ ). Hierfür wird der Zeit- und Arbeitsaufwand voraussichtlich am größten sein.

Dagegen ist die Stabilitätsanalyse gut durchführbar. Die einzige Schwierigkeit dürfte in der Beurteilung der Langzeiteffekte (wie z.B. der Korrosion) liegen.

Fig. 4 Accident Analysis (schematic) for Nuclear Medical System

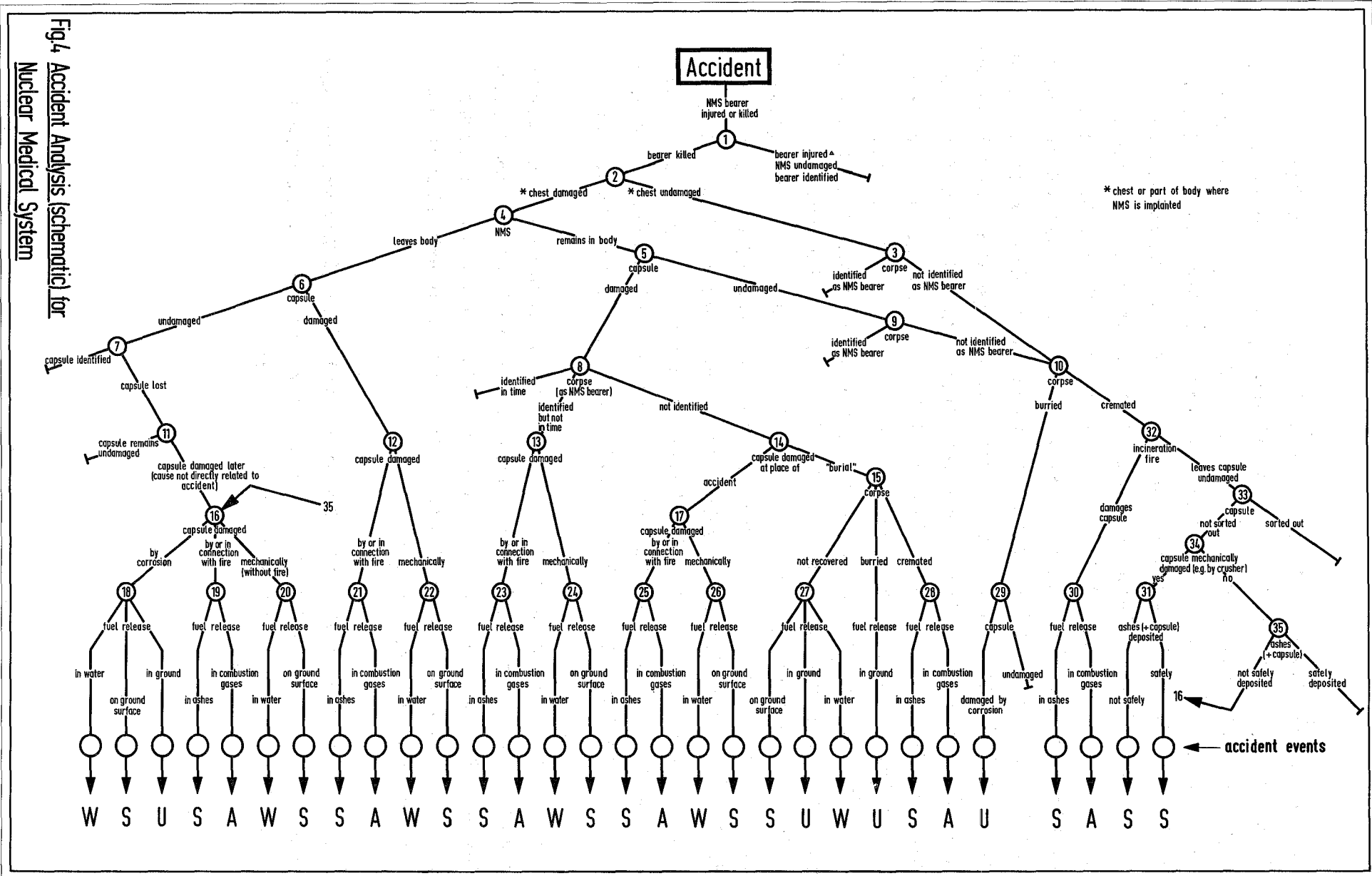


Abb. 3531.4: Schematische Darstellung einer Unfallanalyse für NMS

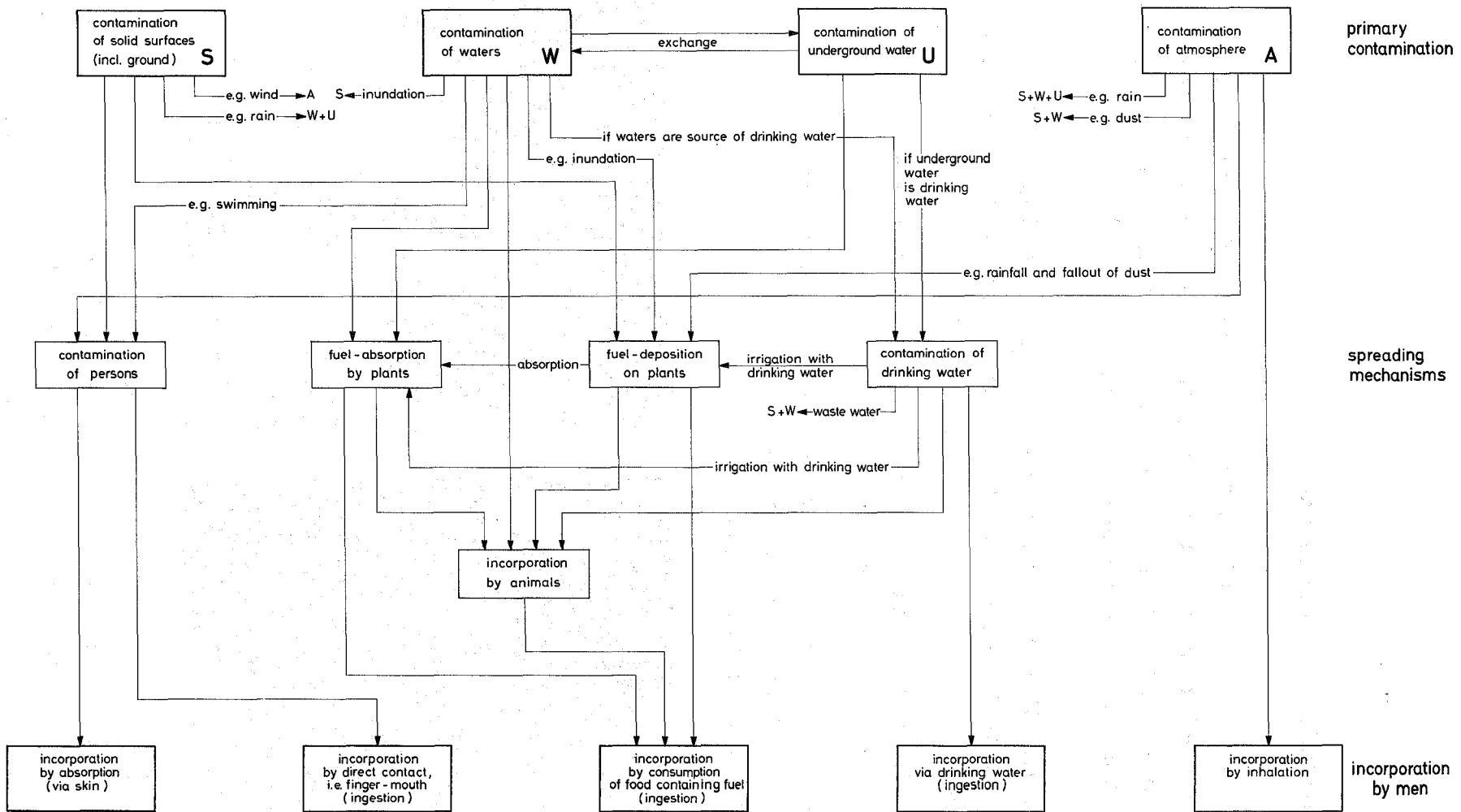


Fig. 4a Damage Analysis (schematic) for Nuclear Medical System (NMS)

Abb. 3531.5: Schematische Darstellung einer Schadensanalyse für NMS

### 3.2 Sicherheitstests

W. Weinländer, M. Mangelmann

Die im Rahmen der ENEA ausgearbeiteten Sicherheitsanforderungen an Herzschrittmacherkapseln fordern eine Belastbarkeit von 1 t bzw. Aufprall mit  $50 \text{ ms}^{-1}$  wobei Leckraten von  $\leq 10^{-8} \text{ torr l s}^{-1}$  erhalten bleiben müssen.

An drei mit Eisenscheiben statt  $\text{PuO}_2$ -Tabletten gefüllten Kapseln wurden erste orientierende Versuche durchgeführt. Es wurden

- zwei Kapseln einer Druckbelastung (Crush-Test) von 2,5 bzw. 4 t ausgesetzt (Abb. 3531.6)
- eine Kapsel einem Aufprall auf eine harte Unterlage (Impact-Test) mit einer Geschwindigkeit von 93 m/sec ausgesetzt (Abb. 3531.7)

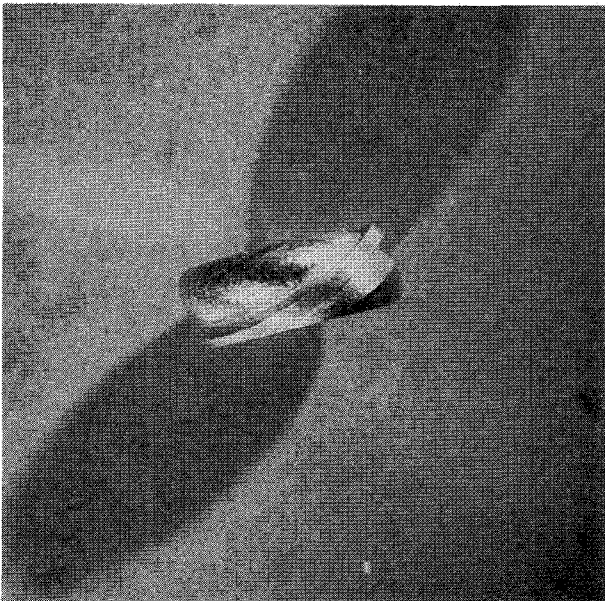


Abb. 3531.6: AN 2974-2308  
Herzschrittmacherkapsel  
nach einer Druckbean-  
spruchung von 4 t

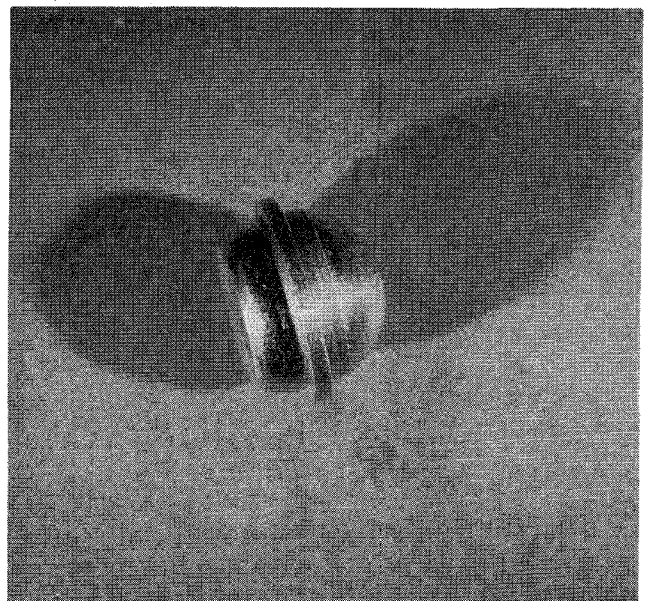


Abb. 3531.7: AN 2974-2411  
Herzschrittmacherkapsel nach  
einem Aufprall mit  $v = 93 \text{ ms}^{-1}$   
auf eine harte Unterlage

Die Kapseln wurden vor und nach den Belastungen mittels He-Lecktest geprüft wobei bei keinem Belastungsfall eine Veränderung der Leckrate ( $\sim 2 \cdot 10^{-9}$  torr  $l \cdot s^{-1}$ ) beobachtet wurde.

### 3.3 Anlage zur Durchführung der Crush- und Impact-Tests an Pu-gefüllten Kapseln

W. Weinländer, J. Krisch, W. Reep

#### 3.3.1 Glovebox für Impact-Test und Nachuntersuchungen an getesteten Kapseln

Mit dem Entwurf von Anlagen zur Durchführung von mechanischen Festigkeitstests an kompletten  $^{238}\text{Pu}$ -Kapseln wurde begonnen. Abb. 3531.8 zeigt schematisch die Anordnung für die Durchführung des Aufpralltests (Impact-Test).

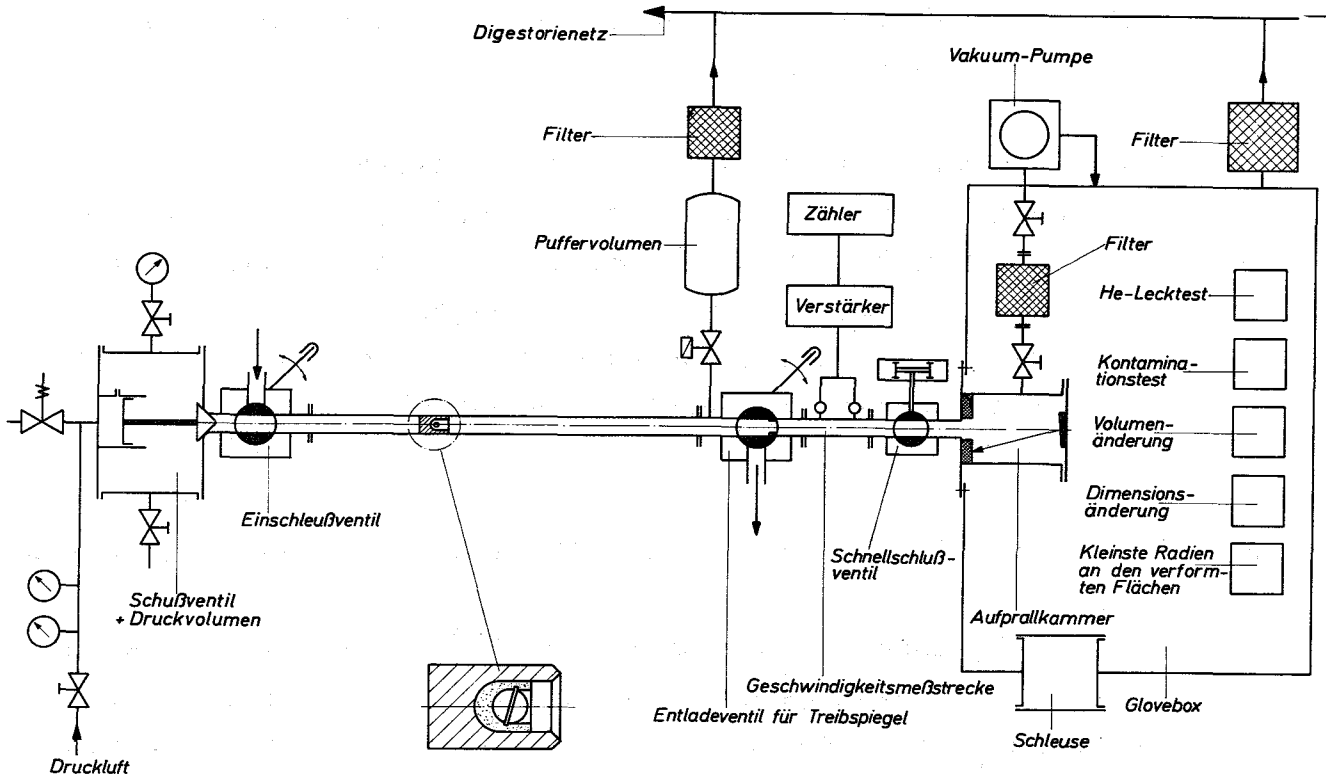


Abb. 3531.8: Schematische Darstellung der Schießapparatur für Impact-Tests und der Glovebox für die Nachuntersuchungen

Die Anlage ist für Fluggeschwindigkeiten bis 250 m/sec ausgelegt und entspricht weitgehend der in (8) beschriebenen Anlage. Sie besteht aus einem Preßluftzylinder mit schnellöffnendem Verschlußventil aus dem das Treibgas ( $N_2$ ) auf den über das Einspeisventil eingebrachten und die zu untersuchende Kapsel enthaltenden Treibspiegel einwirkt und diesen beschleunigt. Kapsel und Treibspiegel können vorher in einem Wärmer auf Testtemperatur aufgeheizt werden. In dem Flugrohr wird die Kapsel mit dem Treibspiegel auf die gewünschte Geschwindigkeit gebracht. Der Treibspiegel wird im Entladeventil zurückgehalten, während die eingelegte Kapsel allein in die Aufprallkammer fliegt, die sich in einer Glovebox befindet. Eine eingebaute Meßstrecke mit zwei Lichtschranken erlaubt die Messung der Fluggeschwindigkeit. Der im Entladeventil zurückgehaltene Treibspiegel und ein Schnellschließventil vor dem Eintritt der Flugstrecke in die Box verhindern ein Einströmen des Treibgases und damit einen unerlaubten Druckaufbau in der Glovebox, um bei Zerstörung der Kapsel eine eventuelle Verbreitung von Pu im Innern der Anlage so gering wie möglich zu halten.

Die Glovebox wird darüber hinaus mit allen für Nachuntersuchungen an belasteten Kapseln erforderlichen Einrichtungen (Kontaminationstest, Lecktest, Volumenbestimmung, Ermittlung des Deformationsgrades) ausgerüstet und wird gleichzeitig für die Nachuntersuchungen an Kapseln die anderen Tests unterzogen wurden eingesetzt.

### 3.3.2 Gasdichte Einspannvorrichtung für statische Belastungstests

Um die Möglichkeit zu schaffen an  $^{238}\text{Pu}$ -gefüllten Kapseln statische Belastungstests durchführen zu können ohne auf in Boxen oder Heißen Zellen befindliche Pressen angewiesen

zu sein, wurde ein in Abb. 3531.9 dargestellte, gasdichte Aufnahmevorrichtung entworfen.

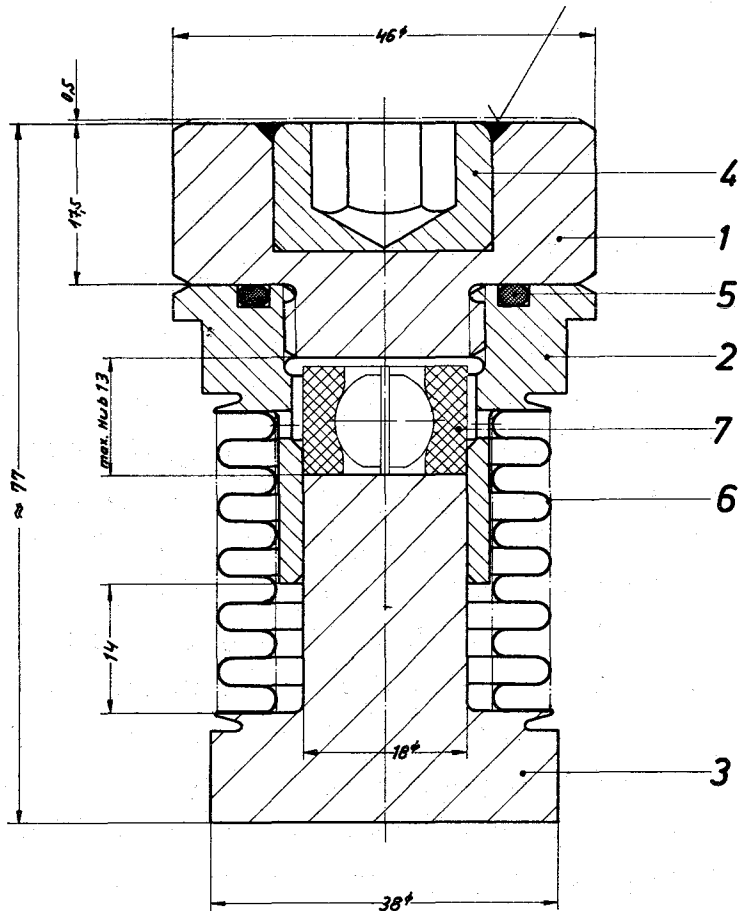


Abb. 3531.9:  
Aufnahmevorrichtung für statische Belastungstests (Crush-Test)

Die zu belastende Kapsel befindet sich dabei, durch einen Stützring (7) aus elastischem Material in der gewünschten Lage gehalten, zwischen zwei, konzentrisch geführten, gegeneinander beweglichen Backen, 1 und 3, die mit einem Faltenbalg 6 miteinander verbunden sind. Zum Einbringen der Kapsel können die Teile 1 und 2 voneinander getrennt werden.

Zur Nachuntersuchung der belasteten Kapsel wird die Aufnahmevorrichtung in die Untersuchungsbox eingeschleust und in ihr geöffnet.

3540 ANWENDUNG VON NEUTRONENQUELLEN

3541 AKTIVIERUNGSANALYSE

H. Braun

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

Der Bestrahlungstank mit der Cf-Quelle wurde in (1) beschrieben. Seit April ist er in einem Neutronenbunker des LIT installiert. Die bestehende Rohrpostanlage wurde erweitert, so daß jetzt wahlweise Aktivierungen mit dem Neutronengenerator oder mit 1 mg  $^{252}\text{Cf}$  durchgeführt werden können. Die Transportzeit der Proben in der Rohrpost erwies sich mit 5 sec als zu lang. Nach Vergrößern der Rohre im Bestrahlungstank für die Luftzuführung konnte sie auf 1,5 sec verkürzt werden. Dieser Umbau wurde im Juni abgeschlossen. Die Anlage ist jetzt für Kurz- und Langzeitaktivierungen bestens geeignet. Kleine Proben werden in ein Rabbit eingespannt, große Proben können direkt in 50 ml-Polyäthylenflaschen geschossen werden.

Die  $^{252}\text{Cf}$ -Bestrahlungseinrichtung soll demnächst eine Steuerung erhalten, um zu genauen Bestrahlungs- und Wartezeiten zu kommen. Außerdem soll die Anlage um ein Loop erweitert werden, um Flüssigkeiten oder Schlämme kontinuierlich aktivieren zu können.

2. Metallseifen-Analysensystem (Titan-Bestimmung in Bohrkernen)

Im Rahmen der Entwicklung eines Metallseifen-Analysensystems für die Bordanalytik wurde ein Ilmenit- und Rutil-haltiger Sandkörper aus einer Bohrung der PREUSSAG vermessen.



Für die kontinuierliche Analyse eines solchen Sedimentkerns gibt es zwei Möglichkeiten

- kurzes Bestrahlen eines Abschnittes und unmittelbar danach Messen der kurzlebigen Aktivierungsprodukte
- schrittweises Bestrahlen des ganzen Bohrkerns und späteres Messen der längerlebigen Aktivierungsprodukte.

Für solche Bestrahlungen ist ein entsprechender Versuchsaufbau notwendig, wobei der Sedimentkern möglichst direkt an der Neutronenquelle vorbeizuführen ist. Eine Bestrahlung mit  $^{252}\text{Cf}$  kommt z.Zt. nicht in Betracht, da die Cf-Quelle des LIT aus der Abschirmung nicht ausfahrbar ist und Proben nur mittels Rohrpost in Bestrahlungsposition gebracht werden können. Um die Möglichkeit der Analyse zu demonstrieren, wurde deshalb eine abgeschmolzene Neutronenröhre verwendet und die Aktivierung mit 14 MeV-Neutronen durchgeführt. Wegen der einfacheren Durchführbarkeit wurde hierbei nach der zweiten Methode vorgegangen und abschnittsweise 10 min bestrahlt und am nächsten Tag 10 min mit einem NaJ-Detektor gemessen. Zur Kontrolle nach Abklingen der Störaktivitäten wurde die Messung am siebten Tag wiederholt.

Am besten geeignet ist hierzu die Reaktion  $^{48}\text{Ti}(n,p)^{48}\text{Sc}$ ; das entstehende Sc-Isotop hat eine Halbwertszeit von 44,1 Stunden. Als Störung tritt die alles überragende Aktivität des  $^{24}\text{Na}$  aus  $^{24}\text{Mg}(n,p)$  und  $^{27}\text{Al}(n,\alpha)$  mit einer Halbwertszeit von 15 Stunden auf. Der Compton-Untergrund des Na-Peaks liegt unter dem Sc-Peak und kann rechnerisch korrigiert werden. Wegen der unterschiedlichen Halbwertszeiten ist es auch möglich, die Störaktivität abklingen zu lassen und erst danach den Sedimentkern zu vermessen.

Beide Möglichkeiten wurden untersucht und in beiden Fällen war ein deutliches Ti-Profil zu erkennen. Die gefundenen Aktivitäten müssen noch auf die unterschiedliche Dichte des Bohrkerns korrigiert werden. Vereinfacht wurde angenommen, daß die Konzentration der Hauptbestandteile des Sediments neben  $\text{SiO}_2$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{MgO}$ ) konstant ist, so daß die  $^{24}\text{Na}$ -Aktivitäten in den Abschnitten normiert und die Sc-Aktivitäten darauf bezogen werden können. Eine Dichtekontrolle über eine Durchdringungsmessung mit  $\gamma$ -Strahlen wird vorbereitet.

Um das Analysensystem möglichst einfach und kostensparend zu gestalten, wurde zunächst auf die Verwendung eines Ge(Li)-Detektors verzichtet. Bei seiner Benutzung wäre die Störung durch  $^{24}\text{Na}$  ausgeschaltet. Eine genaue Vermessung des Ti-Profiles wird im nächsten Berichtszeitraum erfolgen.

### 3. Prozeßanalyse (Wolfram-Bestimmung in Gesteinen)

Im Rahmen der Arbeiten zur in-situ-Analyse von Gesteinen wurde die Wolfram-Bestimmung in Scheelit durch Aktivierungsanalyse untersucht. Gegenüber der an anderer Stelle beschriebenen Messung der prompten  $\gamma$ -Strahlung bietet die Messung der charakteristischen verzögerten  $\gamma$ -Strahlen Vorteile, da der apparative Aufwand erheblich geringer ist. So kann auf einen Ge(Li)-Detektor und sein Kühlsystem verzichtet werden, was, abgesehen von finanziellen Erwägungen, gerade "vor Ort" von Bedeutung sein kann.

Zur Bestimmung des Wolframs wird gewöhnlich die  $^{187}\text{W}$ -Aktivität benutzt, die Halbwertszeit von 23,8 Stunden verlangt jedoch längere Bestrahlungszeiten. Okada (9) hat die Bestimmung über das 5,3 sec- $^{183\text{m}}\text{W}$  beschrieben, die auch von Leushkina (10) und von Zinner (11) angewendet wird. Nach Noakes (12)

soll die Bestimmung über das  $1,6 \text{ min-}^{185\text{m}}\text{W}$  noch empfindlicher sein. Da unsere Cf-Bestrahlungsanlage gerade die Messung kurzlebiger Aktivierungsprodukte zulässt, wurde die Bestimmung über das  $5,3 \text{ sec-Nuklid}$  durchgeführt.

Es wurden jeweils  $1,7 \text{ g}$  Erz mit W-Gehalten zwischen  $1$  und  $10 \%$   $15 \text{ sec}$  mit  $1 \text{ mg }^{252}\text{Cf}$  bestrahlt und nach Wartezeiten von  $5 \text{ sec}$   $10 \text{ sec}$  mit einem NaJ-Detektor gemessen (Abb. 3541.1). Die Untersuchungen werden in Hinblick auf eine in-situ-Analyse fortgeführt und sollen die Möglichkeit einer Prozeßüberwachung bei der Erzaufbereitung zeigen.

## 3542 LAGERSTÄTTENPROSPEKTION

U. Fanger, R. Pepelnik

### 1. Wolframprospektion

Im Hinblick auf die dargebotene Möglichkeit, eine in der GfK zu entwickelnde Bohrlochsonde auf der Basis von Kernstrahlungsmessungen an Versuchsbohrungen der Metallgesellschaft in der Scheelitlagerstätte bei Mittersill (Österreich) zu erproben, konzentrierten sich die Überlegungen auf die Wolframanalyse. Die Frage, für welche Lagerstätten eine nukleare Bohrlochsonde auch noch geeignet oder möglicherweise sogar geeigneter ist, wird erst nach dem in-situ-Experiment in Mittersill in Angriff genommen. Zu diesem Zeitpunkt dürften dann auch die gemeinsam mit der BfB Hannover erarbeiteten allgemeinen Rentabilitätsbetrachtungen vorliegen.

Die Analyse natürlicher Scheelitproben mit Hilfe thermischer Reaktorneutronen (13) am FR2 und die theoretische Studie (1)

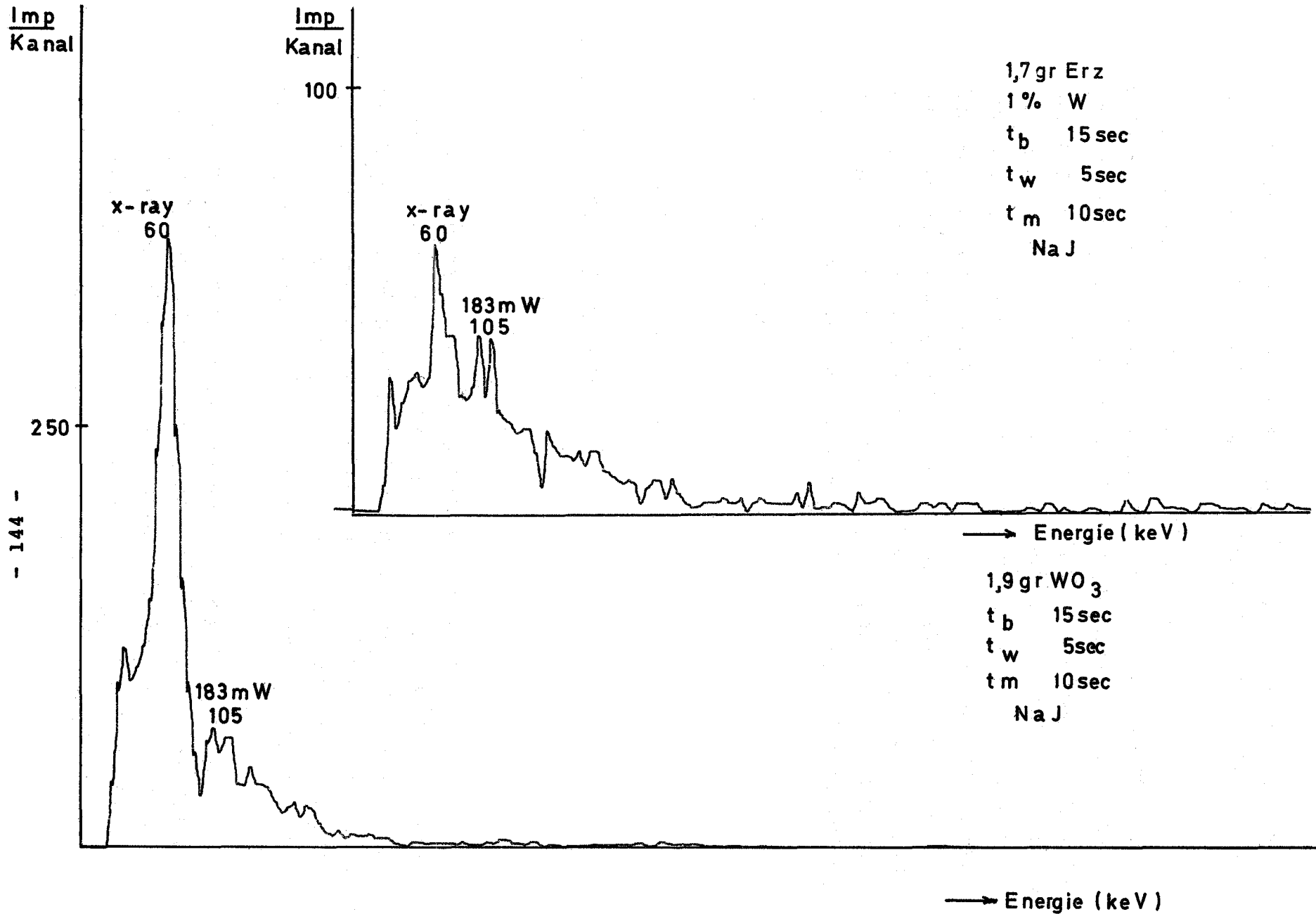


Abb. 3541.1: Gammasktrum des 5,3 sec-Nuklides  $^{183m}W$

(Barleon, Kühle, Fanger) über die Intensitätsverhältnisse bei der Verwendung einer 1 mg  $^{252}\text{Cf}$ -Neutronenquelle ließen die Methode der neutroneninduzierten Gammaskopie aussichtsreich erscheinen. Zu einer noch besseren Beurteilung des Verfahrens wurde Anfang 1972 an einem Simulations-Bohrlochversuchsaufbau mit ca. 4 t zerkleinertem Gestein bei einem Wolframgehalt von 0,9 % mehrere Experimente durchgeführt.

Abb. 3542.1 zeigt schematisch die Versuchsanordnung. In einem mit Mittersillgestein gefüllten Eternitbehälter von 1,50 m Höhe und 1,30 m Durchmesser mit Holzboden verläuft ko-

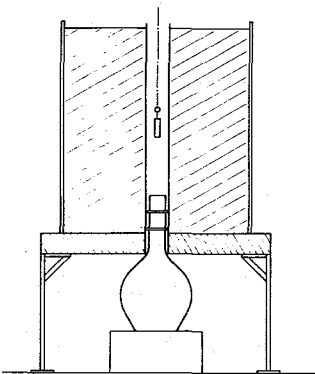


Abb. 3542.1:  
Schema der Versuchsanordnung zur Erprobung der (n,γ)-Methoden in Mittersill-Gestein

axial ein Plexiglasrohr mit einer lichten Weite von 11 cm. Mit einer kleinen Hebebühne ließ sich von unten ein dipstick-Ge(Li)-Detektor-System etwa 15 cm tief in das simulierte Bohrloch einfahren. Für die prompten (n,γ)-Messungen wurde von oben eine Detektor-Abschirmung aus mehreren Bi- und PE (= Polyäthylen)-Scheibchen zu je 2,5 cm Dicke eingehängt. Die Neutronenquelle ließ sich an einer Nylonfadenaufhängung in das Bohrloch einbringen.

Im Vergleich zu einem realistischen Bohrloch waren im Simulationsexperiment die Gesteinsdichte zu klein, der Bohrlochdurchmesser zu groß und die Detektoreintauchtiefe zu gering. Das bedeutet, daß die Meßergebnisse im Simulationsexperiment eher zur ungünstigen Seite verschoben sind.

Aus einer Serie von Messungen, bei denen Geometrie, Abschirmung und elektronische Parameter variiert wurden, sind in Abb. 3542.2 und 3542.3 repräsentative Spektren festgehalten. Das prompte  $(n,\gamma)$ -Spektrum in Abb. 3542.2 oben entstand bei Bestrahlung mit 1 mg  $^{252}\text{Cf}$  ( $Q_n = 2,3 \cdot 10^9/\text{sec}$ ) im Abstand von 92 cm zum Detektor bei einer Bi-Dicke von 22,5 cm und einer PE-Dicke von 20 cm und einer Meßzeit von 45 min. Vergleichsweise wurde (Abb. 3542.2 unten) mit einer Am-Be-Quelle <sup>x)</sup> von  $Q_n = 10^7 \text{ sec}^{-1}$  im Detektorabstand von 20 cm bei einer Bi-Dicke von 5 cm und PE-Dicke von 7,5 cm in 30 min ein Einfang-Gamma-Spektrum aufgenommen. Die Energieauflösung im Spektrum der Abb. 3542.2 unten ist deutlich besser; aufgrund der höheren Neutronenenergie der Am-Be-Quelle (Maxima (14) bei 4 und 8 MeV) tritt die bekannte  $^{16}\text{O}$ -Linie bei 6130 KeV auf.

Bei einer weiteren Messung mit 1 mg Cf-Quelle in 40 cm Abstand vom Detektor, wie er bei der theoretischen Intensitätsstudie zugrundegelegt worden war, zeigte das Spektrum keine Peakstrukturen. Das in der Studie verwendete Rechenprogramm mag daher zwar den 6,2 MeV- $\gamma$ -Quantenfluß aus der  $^{182}\text{W}$   $(n,\gamma)$ -Reaktion für Abstände bis zu 50 cm richtig vorausgesagt haben. Aber der totale Gammafluß, der wegen der Komplexität theoretisch sehr viel schwerer bestimmbar ist, überfordert bei kurzen Abständen offensichtlich mit den resultierenden hohen Zählraten das elektronische Meßsystem. Trotz pile-up-Diskriminierung und Gleichstrom-Kopplung wäre die Analogelektronik nach neuesten Arbeiten (15,16) noch entwicklungsfähig. Eine Reduktion der Zählrate über Vergrößerung des Detektor-Quelle-Abstandes oder besser durch Verwendung schwächerer

---

x) Um mit einer Am-Be-Quelle ein Quellstärkenäquivalent zu 1 mg Cf-252-(0,5 Ci) zu erhalten, bräuchte man 320 g Am-241 (1150 Ci) und 9,2 kg Be (ohne Berücksichtigung der Selbstabsorption)

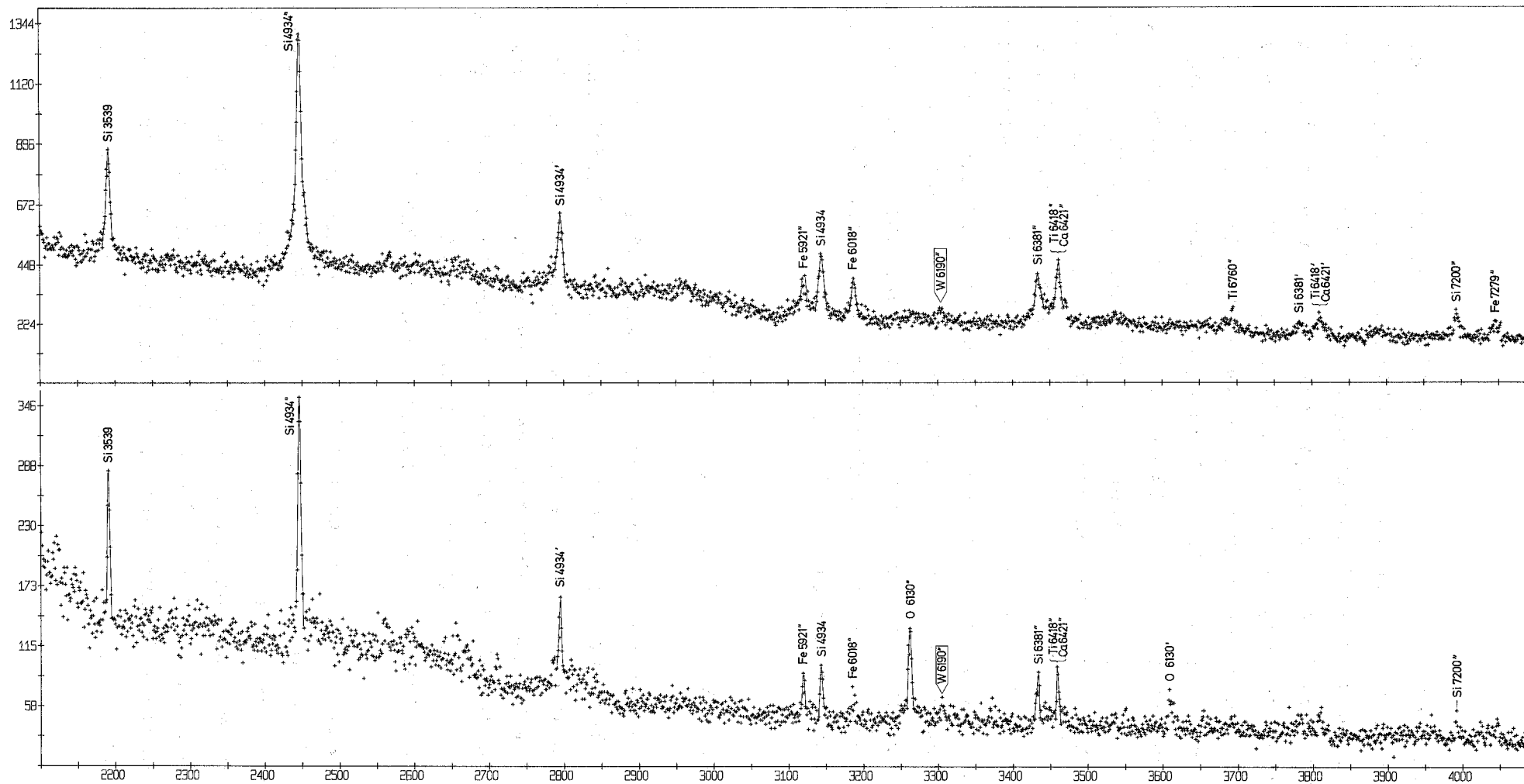


Abb. 3542.2: Promptes  $(n, \gamma)$ -Spektrum von Mittersillgestein

oben : mit 1 mg  $^{252}\text{Cf}$ -Quelle ( $2,3 \cdot 10^9$  Neutronen je s)

unten: mit Am-Be-Quelle ( $10^7$  Neutronen je s)

Neutronenquellen führt - wie die Beispiele der Abb. 3542.2 zeigen - zwar zu akzeptablen Spektren, aber für den Wolframnachweis auch zu längeren Meßzeiten. In Abb. 3542.3 sind mit derselben Anordnung aufgenommene Spektren der verzögerten Gammastrahlung an dem scheelithaltigen Gestein wiedergegeben. Die Bestrahlungszeiten waren jeweils 10 min, die Meßzeiten 8 min und die Abklingzeiten in der Reihenfolge von oben nach unten: 10 min, 140 min, 1010 min. Die längste Abklingzeit bringt offensichtlich durch das Verschwinden der induzierten 2,5 h-Mangan-Aktivität ( $^{56}\text{Fe}(n,p)^{56}\text{Mn} \rightarrow ^{56}\text{Fe}$  und  $^{55}\text{Mn}(n,\gamma)^{56}\text{Mn} \rightarrow ^{56}\text{Fe}$ ) das günstigste Linien-Untergrund-Verhältnis für die  $\gamma$ -Strahlung aus dem Wolfram. Die erreichte statistische Genauigkeit von 7 % erscheint völlig ausreichend. Inwieweit dies die dominierende Komponente bei der Wolframkonzentrationsbestimmung unter verschiedenen Gesteinsdichte- und Wassergehaltsbedingungen ist, wird das in-situ-Experiment bei Mittersill lehren.

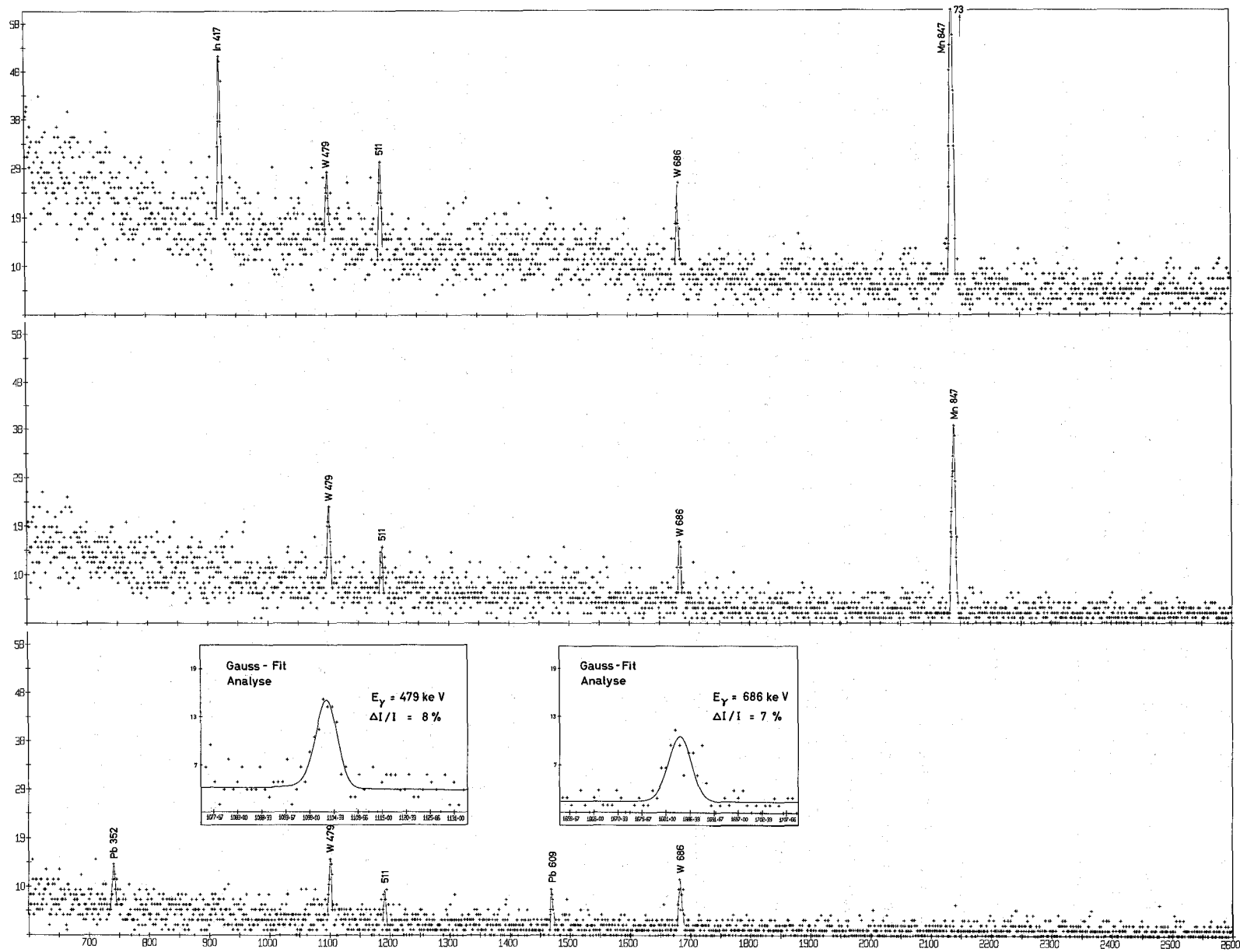
## 2. Exploration von marinen Lagerstätten

Bei der Gewinnung von mineralischen Rohstoffen aus dem Meer stehen neben den Mineralseifen (bis zu 300 m Tiefe) und Erzschlamm (ca. 2000 m Tiefe) die Mangankonkretionen (3500 - 6500 m Tiefe) im Vordergrund des Interesses. Das Vorkommen an Manganknollen wird auf > 10 Mrd. t geschätzt. Felder ab ca. 100 Mio. t, entsprechend einer belegten Fläche von ca. 10 000 km<sup>2</sup> (bei 10 kg/m<sup>2</sup>) erscheinen abbauwürdig (17).

1 t Manganknollen repräsentiert derzeit einen Materialwert von ca. 400,- DM (18). Unter den in den Knollen vorkommenden Elementen verdienen vor allem die NE-Metalle Ni und Cu (und evtl. Co) mit Konzentrationen um 1 % größtes Interesse. Nach den Vorstellungen der auf dem Manganknollensektor federführenden Erzgesellschaft wird ein Verfahren angestrebt, das die "fortlaufende (zunächst bei 1,5 - 2,5 kn Geschwindigkeit) Be-



Abb. 3542.3: Promptes (n,γ)-Spektrum von Mittersillgestein



stimmung des Gehaltes an Ni und Cu während der TV-Beobachtung in kürzeren Abständen als bisher (4 - 5 Stunden) und unter Vermeidung der langen, wassertiefebedingten Proben-transportzeiten (in-situ-Analyse)" gestattet. Die erforderliche Meßgenauigkeit soll besser als 0,1 % Metallgehalt sein.

Als in-situ-Analysenmethoden kommen nur spektroskopische Verfahren in Frage. Wegen der besonderen Bedingungen einer Analyse im Wasser bei Drücken von einigen 100 bar mit entsprechenden Panzerungen der Apparaturen muß für induzierende und induzierte Strahlung eine hohe Transparenz gewährleistet sein. Ein Vergleich der Transmission von  $\gamma$ -Strahlung in 10 cm Wasser für 20 KeV, 1 MeV, 10 MeV mit den Werten  $10^{-4}$ , 50 % und 80 % in gleicher Reihenfolge zeigt, daß die Röntgenfluoreszenzanalyse auszuschließen ist. Es verbleiben vorzugsweise die prompte (n, $\gamma$ )-Analyse mit hochenergetischen Primärübergangslinien über 4 MeV und eventuell die Neutronenaktivierungsanalyse mit charakteristischer Energie um 1 MeV.

Die thermische Neutronen-Aktivierungsanalyse von Cu, Ni, Co bereitet im Beisein von größeren Mengen Mangan Schwierigkeiten, da der durch Mn-Linien erzeugte Compton-Untergrund die sehr schwachen Linien von Cu, Ni, Co überdeckt. Das einzige für die Einfangaktivierung brauchbare Ni-Isotop  $^{64}\text{Ni}$  ist im Element nur zu 1 % vertreten, und der Produktkern hat mit 2,5 h die gleiche Halbwertszeit wie  $^{56}\text{Mn}$ . Bei Kupfer liegen die Verhältnisse mit 31 % Vorkommen des Isotops  $^{65}\text{Cu}$  und 5,1 min Halbwertszeit des Folgekerns  $^{66}\text{Cu}$  günstiger. Eine Kurzzeitaktivierung von Kobalt ist nur über die Bildung des 10,5 min-Isomers  $^{60\text{m}}\text{Co}$  sinnvoll, das aber lediglich mit 0,25 % Wahrscheinlichkeit über die nachweisbare Kaskade zu  $^{60}\text{Ni}$  zerfällt.

Bei zahlreichen Manganknollen-Einfangaktivierungsexperimenten mit kurzen Bestrahlungszeiten am FR2 (z.T. zusammen mit LIT) und im Wassertank mit einer 1 mg-Cf-Quelle waren in den

Spektren neben starken Mangan- und Aluminiumpeaks lediglich unbrauchbare Andeutungen von Kobalt und Kupfer, von Nickel aber keine Spur zu erkennen.

Bei der prompten (n,γ)-Analyse von Manganknollen brachte eine Messung im thermischen Reaktorneutronenstrahl mit  $\phi = 2 \cdot 10^7$  n/cm<sup>2</sup> in 22,5 h in einem Spektrum mit sehr guter Statistik und Energieauflösung (s. Abb. 3542.4) grundlegende Informationen.

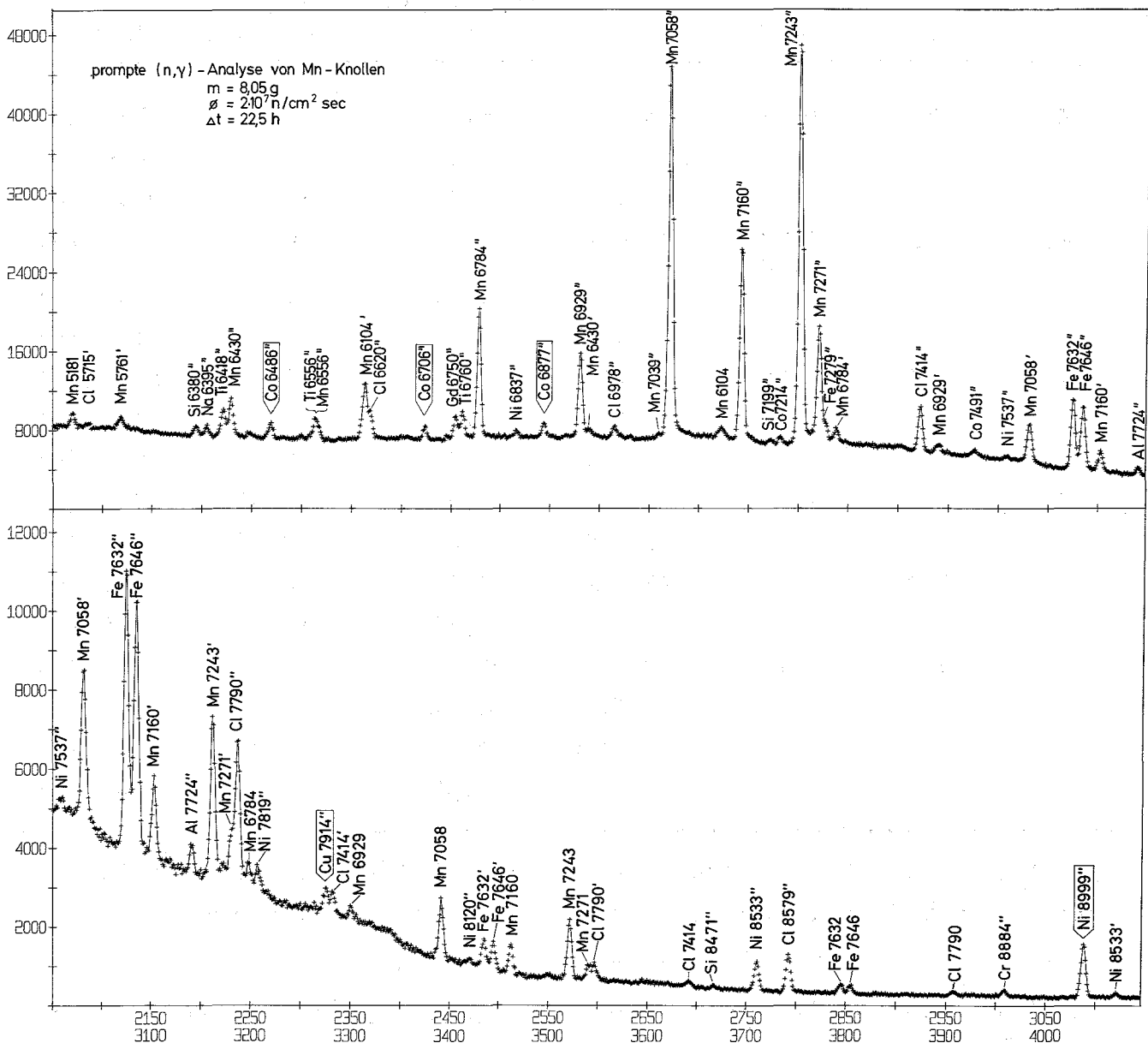


Abb. 3542.4: Promptes (n,γ)-Spektrum von Manganknollen

Die Auswertung der Linienintensitäten läßt die in der Tab. 3542.1 aufgeführten Meßzeiten bei 10 % statistischer

Tab. 3542.1: Auswertung und Extrapolation einer prompten (n,γ)-Analyse von Mn-Knollen (8 g) am FR2 (∅ = 2·10<sup>7</sup> n/cm<sup>2</sup>sec) bei einer Meßzeit von 22 h

Proben- Element	Konz. (%)	Linien- Energie (KeV)	Peak Inhalt P	Peak Untergrund- Verhältnis α	relative Genauig- keit δc/c (%)	Meßzeit (min)
Mn	20	7058	198 000	5,3	0,28	1320 (a)
			198 000	5,3	0,28	430 (b)
			154	5,3	10	0,33 (b)
Fe	9	7632, 7646	77 000	1,75	0,6	1320 (a)
			77 000	1,75	0,6	430 (b)
			277	1,75	10	1,5 (b)
Ni	1,0	9000	7 200	7,0	1,4	1320 (a)
			7 200	7,0	1,4	430 (b)
			141	7,0	10	8,5 (b)
Co	0,3	5976	8 000	0,2	4,45	1320 (a)
			8 000	0,2	4,45	430 (b)
			26 600	0,67	1,5	430 (c)
Cu	0,6	7915	590	0,67	10	9,5 (c)
			2 800	0,22	7,2	1320 (a)
			2 800	0,22	7,2	430 (b)
			4 700	0,37	4,4	430 (c)
			900	0,37	10	85 (c)

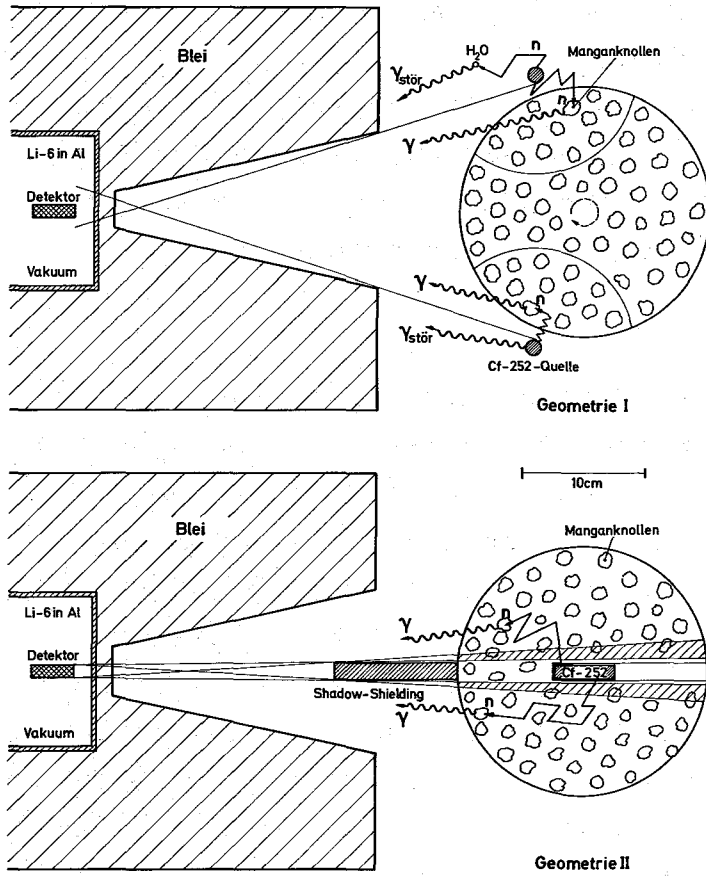
(a) Meßwerte; (b) auf dreifach größere Zählrate extrapolierte Werte; (c) auf dreifach größere Zählrate und auf die Konzentration 1 % extrapolierte Werte.

Zwischen Genauigkeit und α wurde die Beziehung  $\delta c/c = (1/\sqrt{P}) \sqrt{1 + 3/\alpha}$  zugrundegelegt.

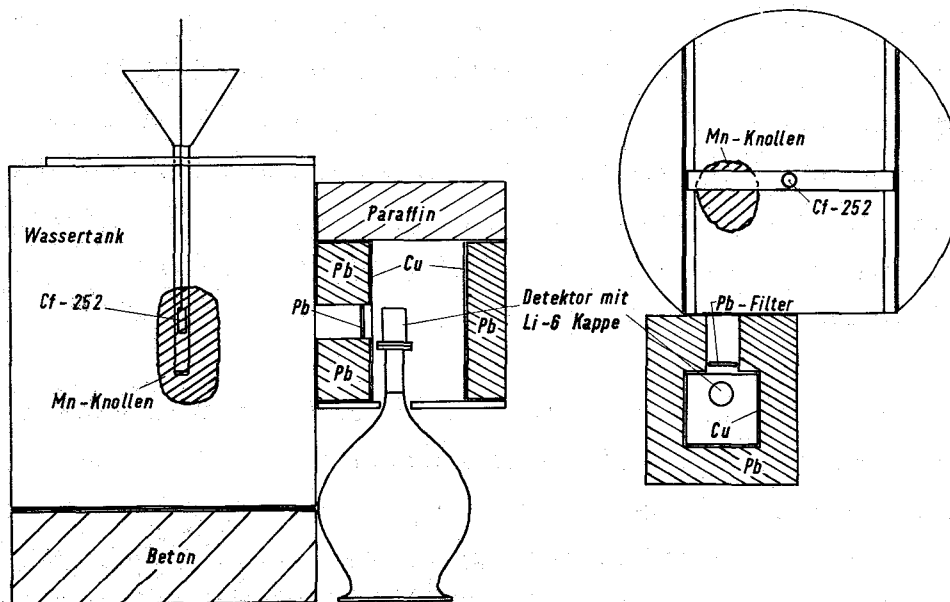
Genauigkeit in der Konzentrationsbestimmung erwarten, wenn man davon ausgeht, daß sich die beim Reaktorexperiment verarbeitete Zählrate bei gleicher Qualität des Spektrums noch verdreifachen läßt. Eine Erhöhung der Quellstärke des Manganknollenpräparats war im Reaktorexperiment bei vorgegebenem Neutronenfluß und der engen Strahlrohrgeometrie nicht ohne weiteres möglich.

Für die Anwendung der  $(n,\gamma)$ -Methode als in-situ-Analyse-Verfahren auf dem Meeresboden kann man andere Neutronenquellen als  $^{252}\text{Cf}$  praktisch ausschließen. 1 mg  $^{252}\text{Cf}$  emittiert an durchdringender Strahlung sekundlich  $2,3 \cdot 10^9$  Neutronen mit einer Energieverteilung, die bei 2 MeV ein breites Maximum besitzt, und  $1,3 \cdot 10^{10}$   $\gamma$ -Quanten, wovon 9 % Energiewerte oberhalb 1,5 MeV haben (19). Die Notwendigkeit der Thermalisierung der Neutronen für den Einfang im Probenmaterial und der Abschirmung des Detektors vor schnellen Neutronen und der Gammastrahlung aus Quelle und Moderatormaterial erfordert einige Überlegungen zur Geometrie. Vom INR durchgeführte DTK-Rechnungen zeigen, daß im Moderator Wasser bis zu Abständen von 9 cm von der 1 mg-Cf-Quelle der thermische Neutronenfluß über  $10^7$  n/cm<sup>2</sup>·sec beträgt. Der schnelle Neutronenfluß oberhalb 100 KeV ist nach 40 cm Wasser auf etwa  $10^3$  n/cm<sup>2</sup>·sec abgefallen. Abb. 3542.5 zeigt zwei mögliche Bestrahlungsgeometrien, von denen die erste zur homogenen Ausleuchtung einen rotierenden Probenbehälter, die zweite eine kompliziertere Formgebung von Behälter und Abschirmung erfordert. Die bei den Versuchen verwendete, einfachere Anordnung gibt Abb. 3542.6 wieder.

Bei den ersten Analysen stellte sich heraus, daß die Edelstahlkapsel der für die Wolframprospektion von der USAEC gekauften Cf-Quelle mit einer Ni-Komponente von 9 % für den Nickelnachweis in Manganknollen ungeeignet war. Daher wurde die Quelle vom IRCH mit einer neuen Kapsel aus Tantal versehen (vgl. PACT 3520), die sich bei den weiteren Experimen-



**Abb. 3542.5:**  
Mögliche Geometrien  
für eine prompte  
(n,  $\gamma$ )-Analyse von  
Manganknollen



**Abb. 3542.6:** Versuchsanordnung zur Manganknollen-Analyse

ten sehr gut bewährt hat. Diese Experimente wurden mit personeller Unterstützung durch das Institut für Radiochemie der Technischen Universität München durchgeführt. In Abb. 3542.7 wird ein  $(n,\gamma)$ -Spektrum gezeigt, das in der Anordnung nach Abb. 3542.6 in 114 min mit einer Knollenmenge von 10 kg aufgenommen wurde. Es steht in guter qualitativer Übereinstimmung mit dem am FR2 gewonnenen Spektrum. Meßzeit und Probenmenge sind noch nicht optimalisiert. Die in Tab. 3542.2 zusammengestellten Daten der Auswertung sind als vor-

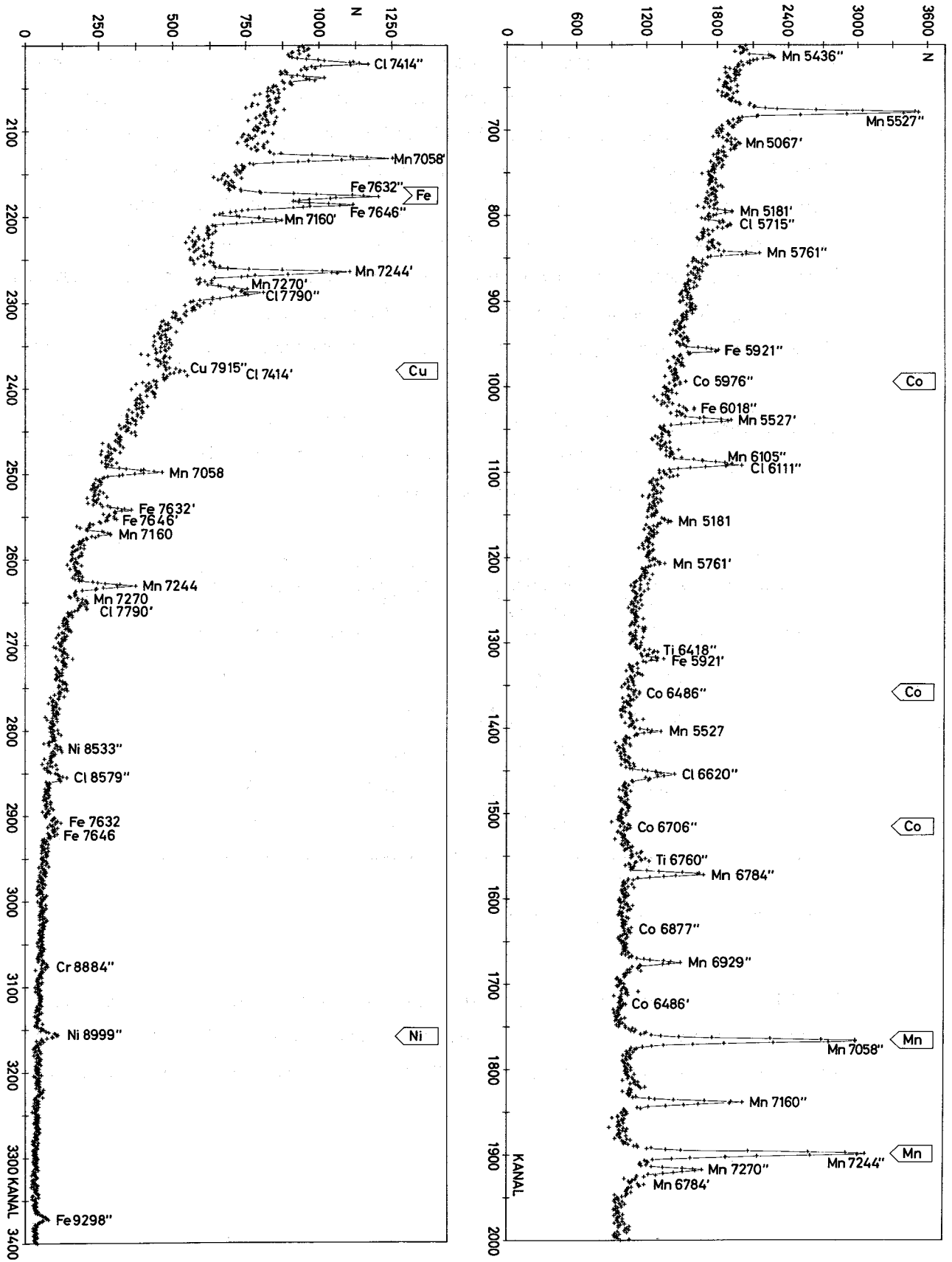
Tab. 3542.2: Auswertung einer prompten  $(n,\gamma)$ -Analyse von Mn-Knollen (10 kg) mit Cf-Quelle bei einer Meßzeit von 114 min

Proben Element	Konz. (%)	Linien- Energie (KeV)	Zählrate im Peak (s <sup>-1</sup> )	relative Genauigkeit (%)
Mn	23,1	7058	2,1	1,4
Fe	11,4	7632/46	1,1	3,0
Ni	0,9	9000	0,09	4,6
Co	0,2 <sup>a)</sup>	5976	0,08	30
Cu	0,6	7915	0,1	15

a) Wert war nicht bekannt

läufig zu betrachten. Es erscheint nicht aussichtslos, die Nickelanalyse bei einer Konzentration von 1 % mit einer statistischen Genauigkeit von 10 % in 10 min durchzuführen.

Abb. 3542.7: Prompτες (n,γ)-Spektrum von Mangan-Knohlen





### 3542.3 VERGLEICH AKTIVIERUNGSMETHODEN MIT RÖNTGENFLUORESZENZ-ANALYSE

A. Lubecki

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. Einleitung

Die Untersuchungen zur Bestimmung von Wolfram in Wolfram-erzen wurden durch weiteres Studium der nichtdispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse (1) fortgesetzt. Als zusätzliche radiometrische Meßmöglichkeiten zur Wolframanalyse wurden im Berichtszeitraum als Labormethode und für Bohrlochbedingungen geprüft: die Absorption und Streuung von  $\gamma$ -Strahlung bzw. Röntgenstrahlung.

#### 2. Einfache radiometrische Methoden

Zur Anregung von Röntgenfluoreszenz für Absorptionmessungen und zur Messung von Streustrahlung wurden Strahlenquellen folgender Radionuklide verwendet:

- a)  $^{57}\text{Co}$ , 122 KeV, 136 KeV- $\gamma$ -Strahlung, 1 und 10 mCi
- b)  $^{109}\text{Cd}$ , 88 KeV- $\gamma$ -Strahlung, 1 mCi
- c)  $K_{\alpha}\text{Pb}$ , 75 KeV-Röntgenstrahlung (angeregt durch 10 mCi  $^{57}\text{Co}$ )

d)  $^{241}\text{Am}$ , 60 KeV- $\gamma$ -Strahlung, 100 mCi

Als Detektor wurde jeweils ein Ge(Li)-Halbleiterdetektor verwendet.

## 2.1 Röntgenfluoreszenzanalyse

Hierfür wurde  $^{57}\text{Co}$  als Anregungsquelle verwendet. Zwischen theoretischen und experimentellen Eichkurven wurde eine gute Übereinstimmung gefunden. Der relative Fehler der Wolfram-Bestimmung, abhängig vor allem vom Matrixeffekt, beträgt ungefähr 10 %, wenn als Eichkurve eine durchschnittliche Matrixzusammensetzung angesetzt wird. Ein Vergleich zwischen  $^{109}\text{Cd}$  und  $^{57}\text{Co}$  als Anregungsquelle zeigt, daß  $^{57}\text{Co}$  vorzuziehen ist.

## 2.2 Absorptionsanalyse

Als Anregungsquellen wurden  $^{57}\text{Co}$ ,  $^{241}\text{Am}$  und  $\text{K}\alpha\text{Pb}$  (angeregt durch  $^{57}\text{Co}$ ) untersucht. Die optimalen Massenbelegungen für die verschiedenen Strahlungsenergien obiger Quellen wurden ermittelt. Der kleinste relative Fehler der Wolfram-Bestimmung wurde dazu als Kriterium herangezogen.  $^{57}\text{Co}$  brachte die besten Resultate (Strahlungsenergie 122 KeV).

## 2.3 Analyse durch Messung von $\gamma$ -Streustrahlung

Die Streuung von  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{109}\text{Cd}$  und  $^{57}\text{Co}$  wurde ebenfalls gemessen. Auch hierfür zeigte  $^{57}\text{Co}$  die günstigsten Resultate, jedoch ist die Methode weniger spezifisch als die Methoden nach 2.1 und 2.2. Durch Kombination der  $\gamma$ -Streustrahlung mit der Röntgenfluoreszenzanregung oder mit Absorptionssmessungen bestehen aber Aussichten, den Matrixeinfluß eliminieren zu können.

### 3. Kombination verschiedener Analysenmethoden

Die Intensitäten der angeregten Fluoreszenzstrahlung, der absorbierten oder der gestreuten Strahlung hängen sowohl von der Konzentration an Wolfram als auch von der Matrixzusammensetzung ab. Durch Kombination verschiedener Meßmethoden sollte geprüft werden, welche Anordnung eine befriedigende Genauigkeit der Wolfram-Bestimmung, unabhängig von der Matrixzusammensetzung, erbringt.

#### 3.1 Kombination Röntgenfluoreszenzanregung mit Streumessungen

$^{109}\text{Cd}$  und  $^{57}\text{Co}$  wurden zur Anregung der  $K_{\alpha}$ -Linie von Wolfram verwendet. Zusätzlich gemessen wurde die Streustrahlung dieser Quellen. Entsprechend der  $\chi^2$ -Methode zeigte sich, daß der Matrixabsorptionseffekt am besten durch Verwendung von  $^{57}\text{Co}$  eliminiert werden kann.

#### 3.2 Doppelabsorptionsmethode

Für diese Methode sind zwei Absorptionsmessungen verschiedener Gamma-Strahlungsenergien notwendig. Eine Energie sollte unterhalb, eine andere oberhalb der Absorptionskante des Wolframs liegen. Diese beträgt für Wolfram 69,5 KeV. Als niederenergetische Gamma-Strahlung wurde die 60 KeV-Linie von  $^{241}\text{Am}$ , als höherenergetische Gamma-Strahlung die 75 KeV Röntgenstrahlung von Blei ( $K_{\alpha}\text{Pb}$ ) und die 122 KeV-Strahlung von  $^{57}\text{Co}$  ausgewählt. Es zeigte sich, daß bei Verwendung der 75 KeV-Strahlung von  $K_{\alpha}\text{Pb}$  eine bessere Empfindlichkeit erhalten werden kann als bei Verwendung von 122 KeV  $^{57}\text{Co}$ -Strahlung; die Eliminierung des Matrixeffektes gelingt jedoch ( $\chi^2$ -Test) mit der 122 KeV-Strahlung der  $^{57}\text{Co}$ -Quelle wiederum besser.

### 3.3 Fluoreszenzanregung/Absorptionsmessungen

Neben der mit  $^{57}\text{Co}$  angeregten  $K_{\alpha}$ -Wolfram-Strahlung wurde noch die Absorption von 60 KeV  $^{241}\text{Am}$ , 75 KeV  $K_{\alpha}\text{Pb}$  und 122 KeV  $^{57}\text{Co}$ -Strahlung gemessen. Als beste Kombination ergab sich neben der Messung der Intensität der  $K_{\alpha}$ -Wolfram-Strahlung eine Absorptionsmessung bei 60 KeV (identisch mit  $K_{\alpha}$ -Wolfram-Strahlung) und eine Absorptionsmessung bei 122 KeV ( $> ^{57}\text{Co}$ -Anregungsstrahlung). Nachteilig ist, daß drei Messungen benötigt werden und für die Absorptionstransmissionsmessung eine Gewichtsbestimmung der Proben durchgeführt werden muß.

### 4. Schlußfolgerungen

Die bisher untersuchten Meßkombinationen zeigen, daß, optimale Bedingungen für jede dieser Methoden vorausgesetzt, alle ungefähr gleich gut geeignet sind, den Matrixeinfluß auszugleichen. Für Bohrlochbedingungen, den eigentlichen praktischen Anwendungsfall, bietet sich an, die Kombination Fluoreszenzstrahlenanregung - Streumessungen weiter zu verfolgen. Erste Experimente ergaben, daß diese Methode auch mit einem Szintillationsdetektor angewandt werden kann; die Subtraktion des Untergrunds bei der Auswertung der einzelnen Gamma- bzw. Röntgenpeaks bringt dabei freilich größere Schwierigkeiten mit sich. Eine ausführliche Darstellung der hier diskutierten Resultate wird in einem gesonderten Report gegeben werden.

#### 3542.4 MESS-SYSTEMKÜHLUNG

K. Hain

Für den Betrieb des in der Schleppsonde (s. PACT 3542.5) eingebauten Ge(Li)-Detektors ist eine über 1000 h wartungsfreie betriebsfähige Kühleinrichtung erforderlich, die den Detektor und die erste Stufe des Verstärkers während des Meßvorganges auf ein Temperaturniveau von 77 K hält. Eine nähere Betrachtung der infrage kommenden Kühlprinzipien im Hinblick auf die von dem Schleppsondenbetrieb gestellten Anforderungen ergab die ausschließliche Verwendung einer Miniaturkältemaschine mit geschlossenem He-Gaskreislauf. Die Kältemaschine besteht im wesentlichen aus dem Kryogenerator, dem die Kälteleistung erzeugenden Maschinenteil und dem hermetisch gekapselten Kompressor (Abb. 3542.8).

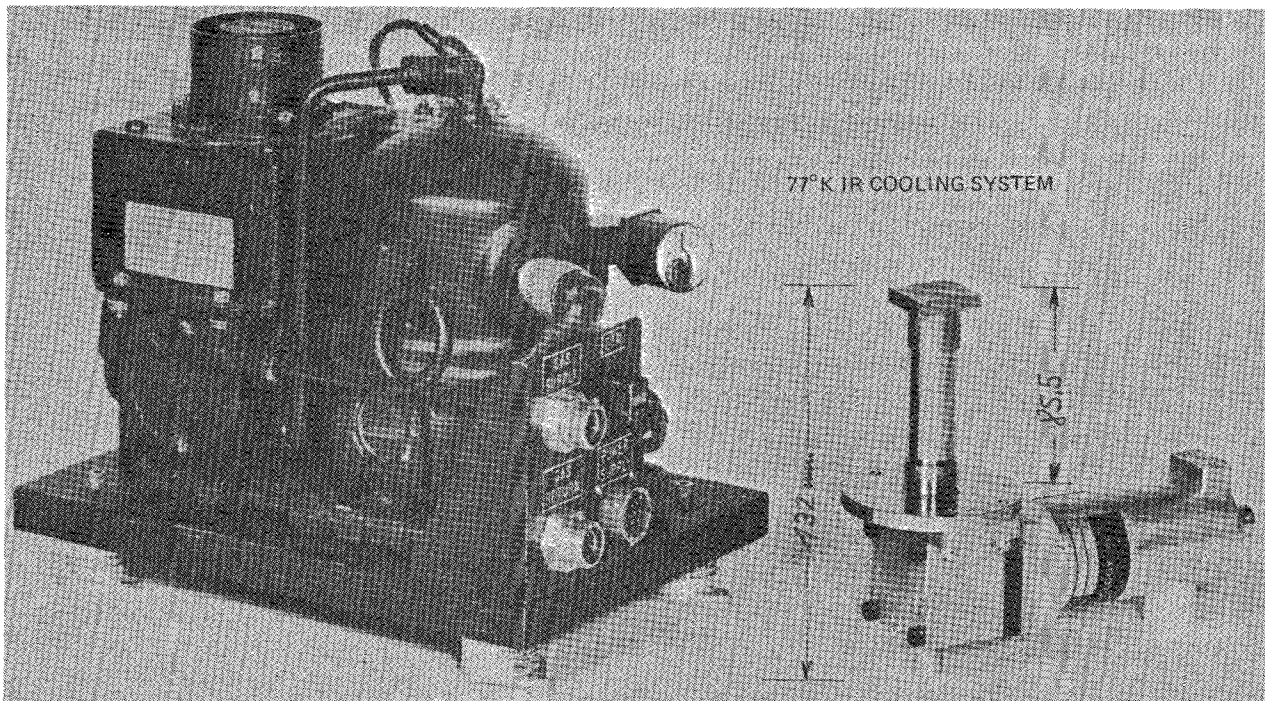


Abb. 3542.8: Miniaturkältemaschine mit geschlossenem He-Gas-kreislauf

Bei einer Kälteleistung von etwa 5 W bei 77 K werden von diesem Kältesystem wartungsfreie Betriebszeiten von über 2000 h erreicht.

Nachdem ein erster Demonstrationsversuch mit einem solchen Miniaturkältesystem erfolgversprechend verlaufen ist, wurde der prinzipielle Aufbau des vakuumisolierten Detektorkryostaten entworfen und die Detailkonstruktion eines Versuchskryostaten in Auftrag gegeben.

### 3542.5 SCHLEPPSONDEN

G. Böhme, B. Glaser, V. Prech

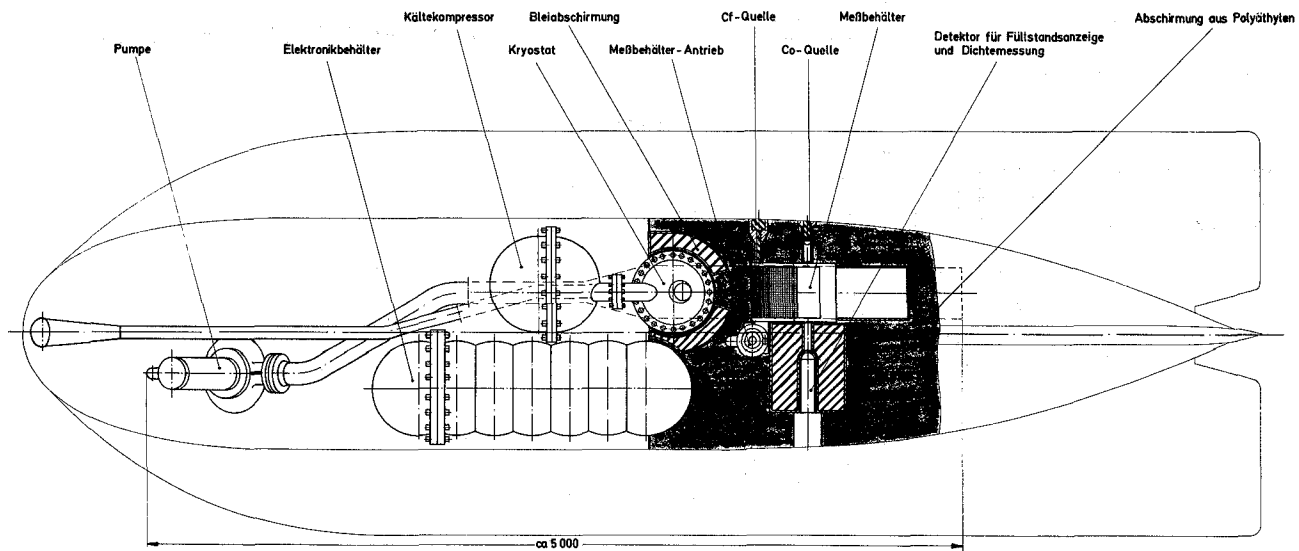
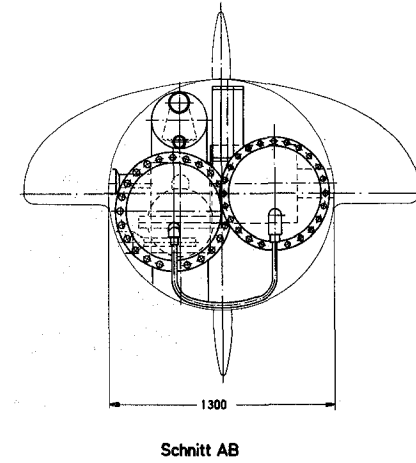
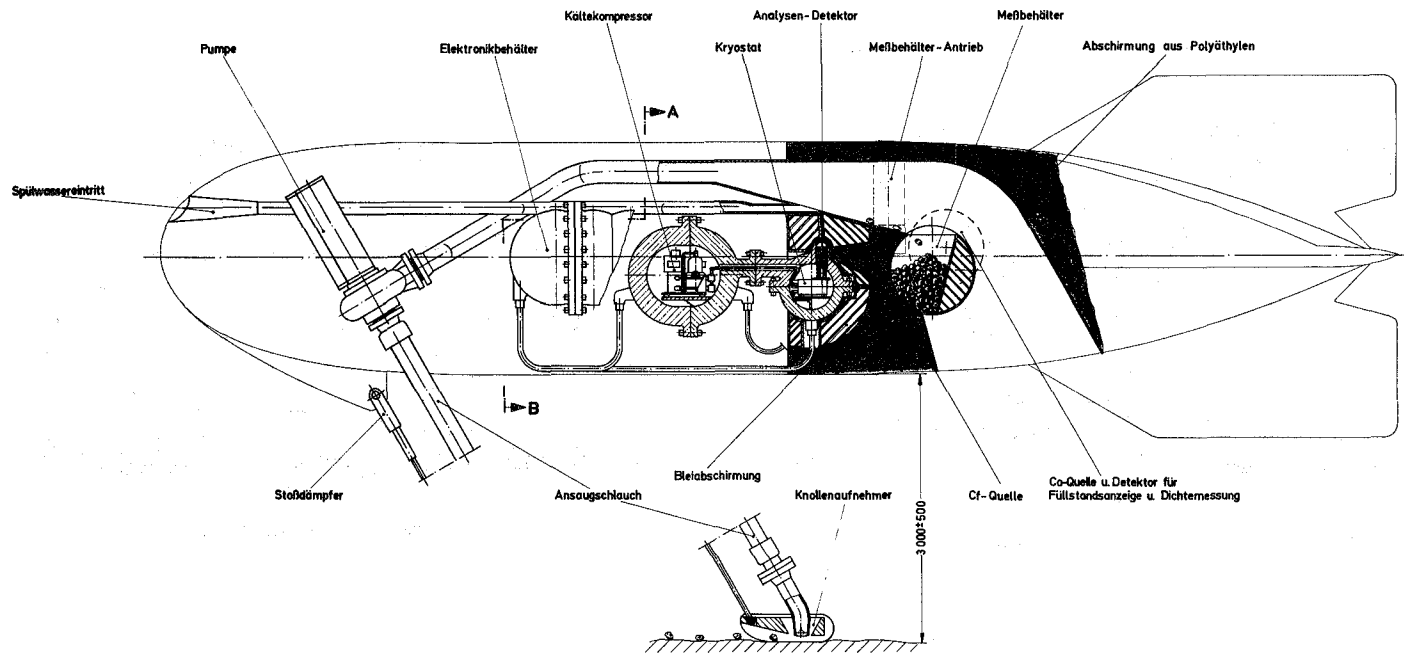
#### 1. Entwurf des Gesamtsystems für in-situ-Analysen von Mn-Knollen

Zu Beginn des Berichtszeitraumes wurde gemeinsam mit BfB, GKSS, PRAKLA, Erzgesellschaft <sup>1)</sup> und Preussag ein Konzept für Aufgabenstellung und Einsatzmöglichkeiten eines in-situ-Analysengerätes für die Exploration von Mn-Knollen-Lagerstätten auf dem Meeresboden erarbeitet. Nach der Diskussion einer Reihe von Konstruktionsstudien wurden Entwürfe zu einer in zwei bis vier Meter Abstand über den Meeresboden gleitenden und einer auf dem Meeresboden rollenden Explorationssonde ausgearbeitet.

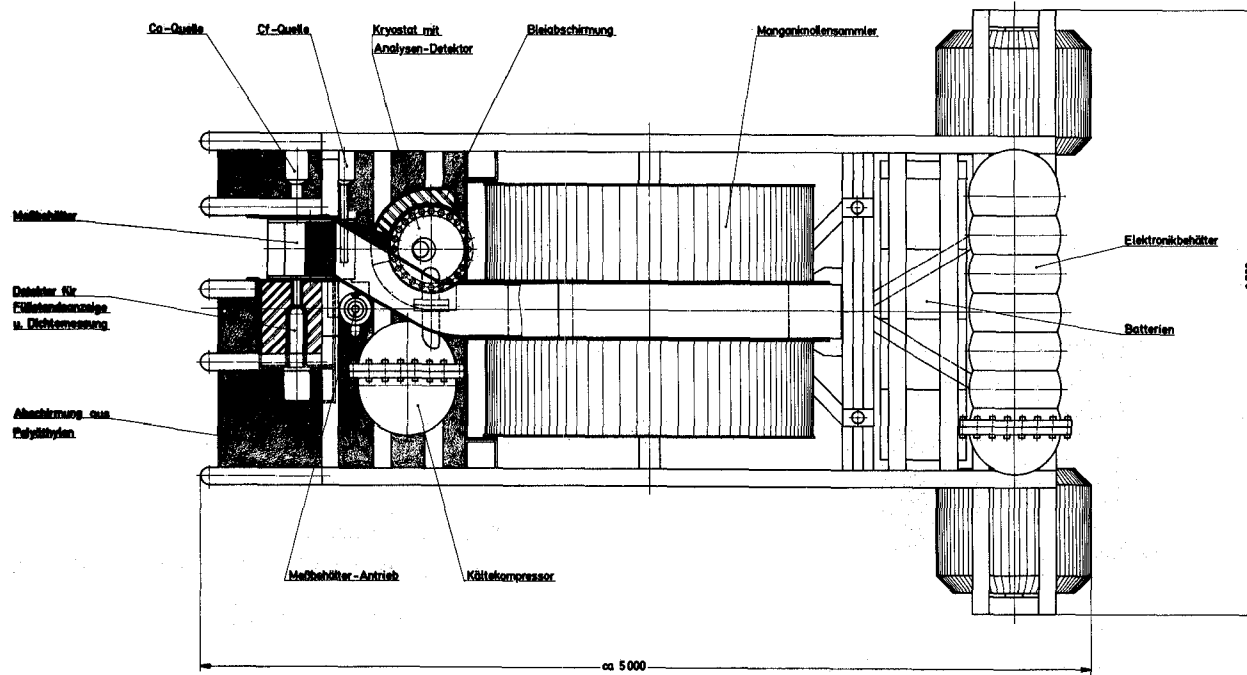
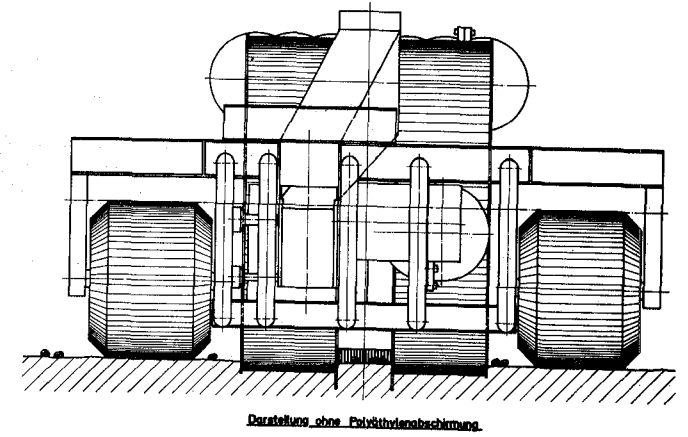
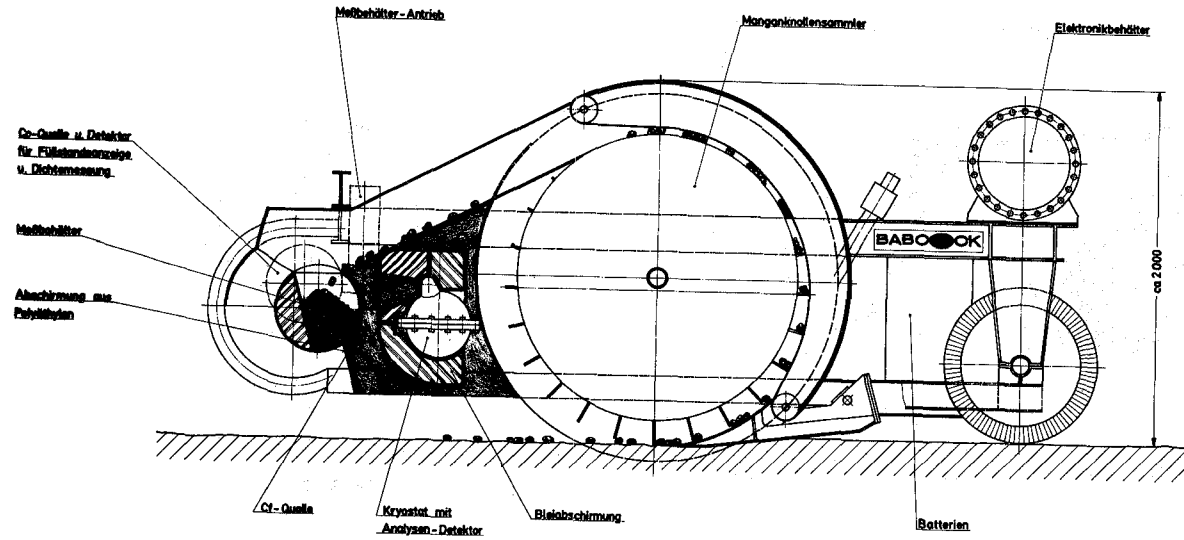
Die Mn-Knollen werden bei dem Entwurf nach Abb. 3542.9 durch ein elastisches, über den Meeresboden geschlepptes Saugrohr aufgesaugt. Die Ansaugdüse ist so ausgebildet, daß Knollen bis ca. 8 cm Durchmesser vom Saugstrom erfaßt und mitgerissen werden. Gleichzeitig werden auch erhebliche Mengen Tiefseeton, auf dem die Knollen in einer monogranularen Schicht aufliegen, gefördert. Das Gemisch von Meerwasser, Mn-Knollen und Tiefseeton wird durch eine Pumpe hindurch zum Separator

---

1) Tochter der Metallgesellschaft



**Abb. 3542.9:**  
**Manganknollenanalysensystem**  
**in Schleppsonde**



**Abb. 3542.10:**  
**Manganrollenanalysensystem**  
**im BABCOCK-Probennehmer**



gedrückt. Er besteht aus einem Diffusor, in dem die Strömung so verlangsamt wird, daß die Knollen aufgrund ihrer größeren Sinkgeschwindigkeit ausfallen und über eine schiefe Ebene in den Meßbehälter rutschen. Zur besseren Trennung wird eine Lage sauberen Wassers im Diffusor unterschichtet, so daß sich im Idealfall nur saubere Knollen mit einer Mindestgröße von z.B. 0,5 cm im Meßbehälter ansammeln.

Der Füllstand im 20 bis 40 l fassenden Meßbehälter wird mittels einer aus  $^{60}\text{Co}$ -Quelle und gegenüberliegendem Na-J-Detektor bestehenden  $\gamma$ -Druckstrahlungsanordnung angezeigt. Da die  $\gamma$ -Quellfläche und Detektorfläche größer sind als der mittlere Knollenquerschnitt, kann gleichzeitig auch die Schüttdichte der Knollen ermittelt werden.

Zur Analyse der Knollen insbesondere in Hinblick auf ihren Gehalt an Ni, Cu und Co wird die Meßbehälterfüllung mittels einer  $^{252}\text{Cf}$ -Neutronenquelle bestrahlt und das Spektrum der resultierenden Einfang- $\gamma$ -Strahlung ausgemessen.

Durch eine halbe Umdrehung um seine horizontale Achse wird der Meßbehälter anschließend entleert.

Da die Mn-Knollen-Lagerstätten im Pazifik und im westlichen Atlantik in Wassertiefen zwischen 3500 und 6500 m anzutreffen sind, müssen die Komponenten der Sonde für Außendrucke bis zu 650 bar ausgelegt werden. Diejenigen Bauteile, die nur unter Normaldruck oder in einer Gasatmosphäre betrieben werden müssen, wie Kryogenerator, Analysendetektor und Einrichtungen zur elektrischen Versorgung und elektronischen Meßdatenaufbereitung, sind deswegen in dickwandigen Druckbehältern untergebracht. Zur Kompensation des dadurch entstehenden Gerätegewichtes müssen große Teile des Sondengehäuses mit druckfesten Auftriebskörpern ausgefüllt werden.

Die Sonde wird von einem Schiff über Kabel mit 1 bis 2 m/s Geschwindigkeit geschleppt. Der Abstand zum Meeresboden kann mittels eines echometrisch gesteuerten Tiefenruders oder mittels eines Schleppankers gehalten werden.

Beim in Abb. 3542.10 dargestellten zweiten Sondentyp werden die Mn-Knollen mechanisch gefördert. Hier wurde weitgehend die von der Firma BABCOCK entwickelte Bodenprobenahmetechnik angewendet. Dabei rollt das Gerät auf tonnenförmigen Rädern mit großer Aufstandsfläche. Der Meeresboden wird dabei in einer einstellbaren Tiefe von einigen cm (bei einigen dm Breite) abgeschält, über ein Förderrad von ca. 2 m Durchmesser mit Hilfe eines mitlaufenden Haltebandes aufgenommen und gelangt über eine Rutsche in den Meßbehälter.

Die Meß- und Analysentechnik gleicht der des ersten Typs.

Nach eingehender Diskussion mit Fachleuten der Meerestechnik wurde beschlossen, aus Gründen der vielseitigeren Verwendbarkeit und der größeren Unabhängigkeit von der Topographie des Meeresbodens nur den ersten Sondentyp mit hydraulischer Probenförderung bis zur Bestellreife weiterzuentwickeln.

Neben den an anderer Stelle beschriebenen Arbeiten zur Analysen- und Kryotechnik wurden im Berichtszeitraum insbesondere Detailstudien zur hydraulischen Fördertechnik und zur Schüttdichtemessung durchgeführt.

## 2. Hydraulische Fördereinrichtung

In Abb. 3542.11 ist das Fördersystem schematisch dargestellt. Die Ansaugdüse hat ovale Form und gestattet nur den Durchtritt von Mn-Knollen bis zum gewählten Maximaldurchmesser. Gleitkufen seitlich neben der Düse sorgen für einen zum Aufsaugen der Knollen günstigen Bodenabstand. Die Pumpe muß so ausgebil-

det sein, daß ihre freie Durchtrittsöffnung mindestens gleich der des Saugrohres ist. Sie sollte nur wenige Lauf-  
radschaufeln und kein Leitrad haben, damit möglichst wenige der druck- und stoßempfindlichen Mn-Knollen beim Durch-  
tritt zerstört werden. Ein guter Pumpenwirkungsgrad ist  
nötig, damit die über das Schleppkabel der Sonde zuzufüh-  
rende elektrische Leistung klein bleibt.

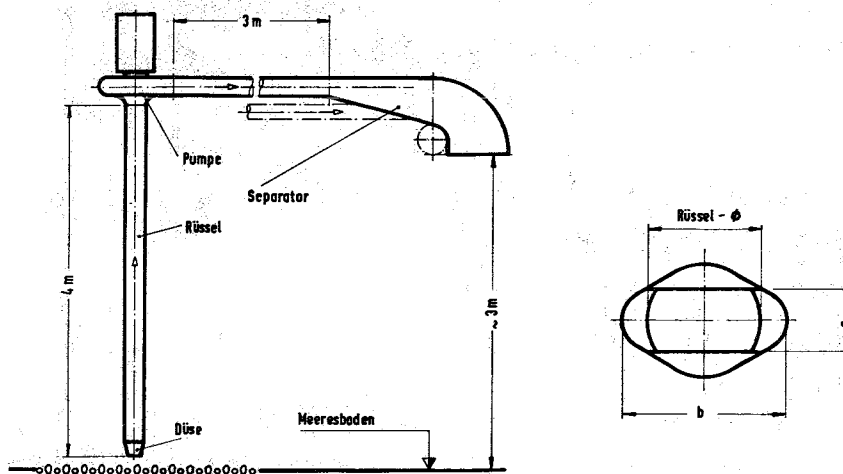


Abb. 3542.11:  
Schema des För-  
dersystems

Die Dichte und die Viskosität des Meerwassers ändern sich mit zunehmender Tiefe, da der Druck ansteigt und die Tempe-  
ratur sinkt. Die Änderungen sind jedoch für eine Dimensio-  
nierung in erster Näherung vernachlässigbar. Die wichtig-  
sten berechneten Daten sind in den folgenden Tabellen für  
eine maximale Größe der geförderten Knollen von 40 mm (Tab.  
3542.3) und 80 mm (Tab. 3542.4) zusammengestellt.

### 3. Schüttdichtemessung

Aus der Analyse des Spektrums der prompten Gammastrahlung  
ergibt sich das Verhältnis der Konzentrationen von Nickel,  
Kupfer, Kobalt zum Mangan. Da die Konzentration keiner die-  
ser Stoffe in den Knollen konstant ist, muß zur Bestimmung  
der Absolutgehalte eine Eichmessung durchgeführt werden.  
Diese Eichung ist aber volumenbezogen. Zur Umrechnung der  
Konzentrationsangaben von Vol.% in Gew.% ist die Kenntnis  
der Schüttdichte der Manganknollen erforderlich.

strahlen durch Materie, die zwischen eine Strahlenquelle und einen Detektor gebracht wird.

Als Strahlenquelle ist aus Gründen, die im Folgenden noch beschrieben werden, ein  $^{60}\text{Co}$ -Präparat mit einer Quellstärke in der Größenordnung  $5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$  vorgesehen. Die Quelle muß flächenförmig ausgeführt werden, wobei der Durchmesser der eventuell runden Fläche 1,4 mal den maximalen Knollendurchmesser beträgt. Der Detektor enthält einen Na-J-Kristall gleicher Größe.

Aus der mit dem Detektor gemessenen Impulsrate ergibt sich die Dichte der Manganknollen zu

$$\rho_k = K_1 - K_2 \ln I$$

Hierin ist

- $\rho_k$  = Dichte der Mn-Knollen in  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
- $I$  = Impulsrate am Detektor (formal durch Division durch  $I_0 = 1 \text{ min}^{-1}$  dimensionslos gemacht)
- $K_1, K_2$  = Konstanten, die durch Eichung bestimmt werden

Zur Bestimmung der Konstanten  $K_1$  und  $K_2$  wird das Meßgefäß einmal nur mit Wasser, zum anderen mit Mn-Knollen bekannter Dichte gefüllt. Die Messung mit Wasser kann in beliebigen Abständen auch während des Einsatzes der Sonde wiederholt werden und bietet dadurch die Möglichkeit, das Meßsystem zu überprüfen und nachzujustieren.

Bei der Eichung mit den Mn-Knollen werden einige zusätzliche Parameter eingeführt, die bei den folgenden Messungen konstant gehalten werden müssen, um Meßfehler zu vermeiden. Die wichtigsten dieser Parameter sind die chemische Zusammensetzung der Knollen, die Schüttdichte und die Verschmutzung der Probe mit Fremdstoffen. Um eine Vorstellung von der Größe des zu erwar-

Tab. 3542.3: Rechnerische Kennwerte für Förderung von Mn-Knollen nach Abb. 3542.11 (40 mm Knollendurchmesser)

Förderrohrdurchmesser	(mm)	80	100	125	150
Sinkgeschwindigkeit einer 40 mm $\phi$ Mn-Knolle	(m/s)	0,82	0,92	0,97	0,99
Sauggeschwindigkeit	(m/s)		6,25		
Fördergeschwindigkeit	(m/s)		4		
Durchflußvolumen	(m <sup>3</sup> /s)	0,02	0,0314	0,0492	0,0708
Saugdüsenbreite "b"	(m)	0,098	0,134	0,205	0,291
Effektive Spurbreite	(m)	0,17	0,215	0,285	0,37
Druckverlust	(bar)	0,60	0,54	0,49	0,48
Bruttoleistung	(kW)	3	4,25	6	8,25

Tab. 3542.4: Rechnerische Kennwerte für Förderung von Mn-Knollen nach Abb. 3542.11 (80 mm Knollendurchmesser)

Förderrohrdurchmesser	(mm)	100	125	150
Sinkgeschwindigkeit einer 80 mm $\phi$ Mn-Knolle	(m/s)	0,382	0,85	1,1
Sauggeschwindigkeit	(m/s)		6,25	
Fördergeschwindigkeit	(m/s)		4	
Durchflußvolumen	(m <sup>3</sup> /s)	0,0314	0,0492	0,0708
Saugdüsenbreite "b"	(m)	0,08	0,116	0,159
Effektive Spurbreite	(m)	0,16	0,196	0,239
Druckverlust	(bar)	0,50	0,45	0,42
Bruttoleistung	(kW)	4	5,5	7,5

Definitionsgemäß wird die Dichte durch die Messung von Masse und Volumen bestimmt. Beide Messungen sind unter den gegebenen Bedingungen nicht durchführbar. Es ist daher vorgesehen, für die Bestimmung der Dichte ebenfalls eine nukleare Methode einzusetzen. Diese Methode beruht auf der Schwächung von Gamma-

tenden Fehlers zu erhalten, wurden folgende Abschätzungen ausgeführt

- a) Die chemische Zusammensetzung der Mn-Knollen ist die zu messende Größe und kann daher nicht konstant gehalten werden. Der Einfluß der Zusammensetzung auf die Messung ist von der Energie der Gammaquanten abhängig und in dem Energiebereich von 0,5 bis 3 MeV am geringsten. Berücksichtigt man die größte bekannte Variation der Knollenzusammensetzung, so ergeben sich für verschiedene Energien folgende Fehler bei der Dichtemessung

Energie (MeV)	Fehler (%)
0,6	0,9
1,0	0,8
1,25	0,5
3,0	0,6

Als Quelle ist daher ein  $^{60}\text{Co}$ -Präparat mit Gammaquanten der Energien von 1,17 MeV und 1,33 MeV besonders geeignet.

- b) Die Verbindungslinie von der Strahlenquelle zum Detektor ist nur teilweise mit Mn-Knollen, der Rest mit Wasser belegt. Eine Änderung dieser Belegung beeinflusst die Dichtemessung. Zur Abschätzung des zu erwartenden Fehlers wurde einmal die dichteste Kugelpackung und zum anderen eine kubische Anordnung der Knollen angenommen. Da bei der kubischen Anordnung direkte Kanäle zwischen Quelle und Detektor entstehen können, wurden beide flächenförmig ausgebildet. Unter diesen Voraussetzungen bleibt der Fehler der Dichtemessung unter 2 %.
- Zur Vermeidung von Randeffekten muß das Meßgefäß wesentlich größer als die größte zugelassene Mangan-  
knolle sein.

- c) Verunreinigungen der Proben mit Tiefseeton usw. führen ebenfalls zu Meßfehlern. Eine Beimengung von 10 % Ton ergibt einen Fehler von etwa 5 %. Hieraus ergibt sich die Bedeutung der Reinigung der Knollen für die Messung.

### 3542.6 BOHRLOCHSONDEN

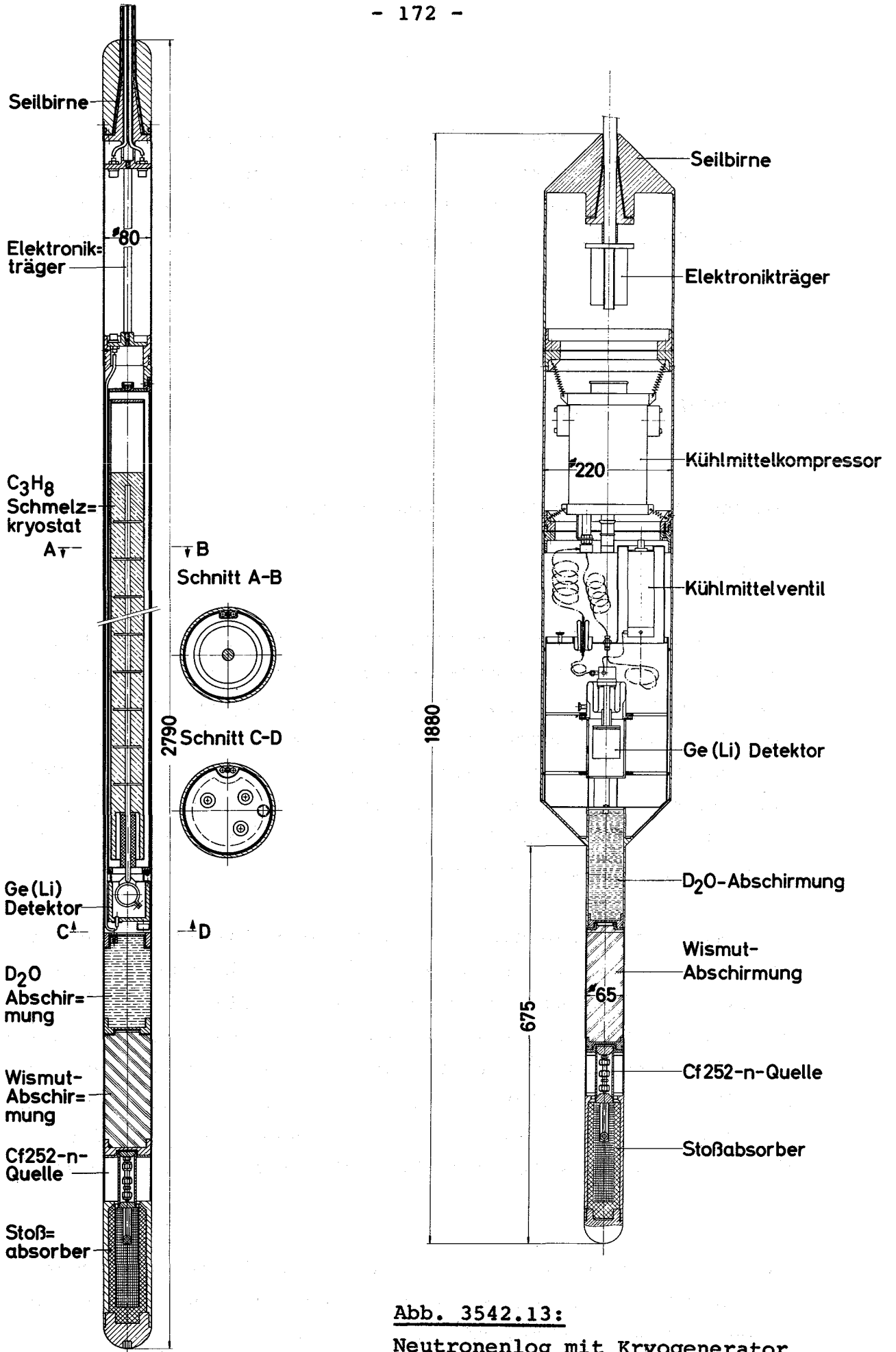
#### 1. Sonden für die Exploration von Mineralseifen-Lagerstätten

G. Böhme, A. Suppan

Neben den Explorations-Sonden für Mn-Knollen-Lagerstätten sind solche für die Mineralseifen im Schelfgebiet-Meereshoden von großem Interesse. Die diesbezüglichen Arbeiten im Berichtszeitraum konzentrierten sich auf die Betrachtung der verschiedenen denkbaren Sondentypen und die Möglichkeiten des Einbringens von Sonden in den Meereshoden. Nach einer Wertung soll dann über die Richtung der technischen Entwicklung entschieden werden.

Da zumindest in den nächsten Jahren eine hinreichend genaue und schnelle Analyse eines  $\gamma$ -Spektrums nicht ohne Ge(Li)-Detektoren, die bei tiefen Temperaturen betrieben werden müssen, denkbar ist, sind der von der Art der Kühlung abhängige Sondentyp und die Einbringtechnik eng miteinander verknüpft. Je nach Ausführungsart des Kühlsystems ergeben sich die prinzipiellen Lösungen gemäß der Abb. 3542.12, 13 und 14, deren Vor- und Nachteile in Tab. 3542.5 gegenüber gestellt sind.

Nach Literaturstudien und Gesprächen mit Fachfirmen haben sich die in Tab. 3542.6 aufgelisteten Einbringtechniken für die Sonden als möglich herauskristallisiert.



**Abb. 3542.13:**  
Neutronenlog mit Kryogenerator

**Abb. 3542.12:** Neutronenlog mit Schmelzkryostat



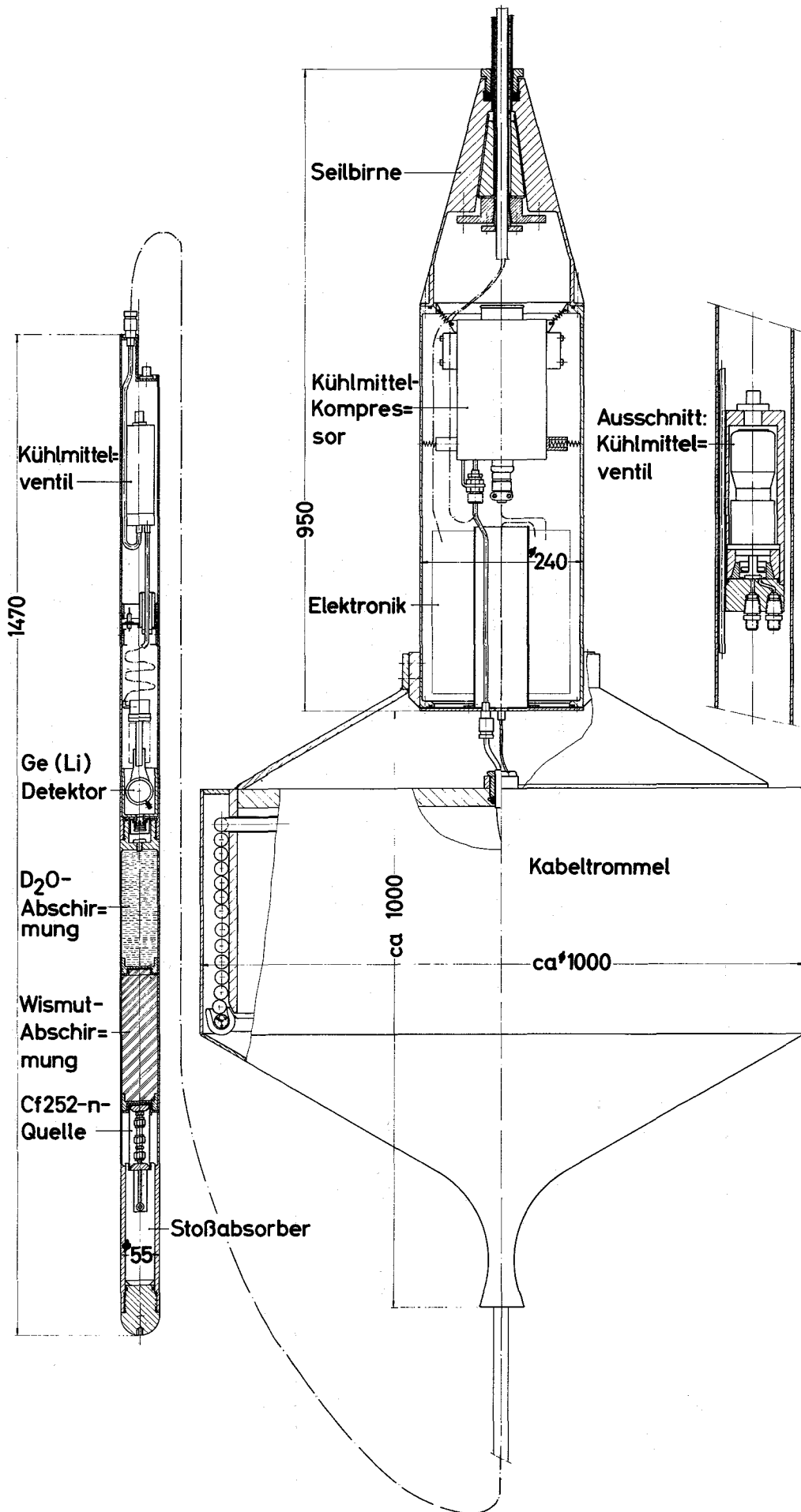


Abb. 3542.14: Neutronenlog mit getrennt angeordnetem Kühlmittelkompressor

	Durchmesser (mm)	Länge (mm)	Ausführung	Bemerkungen
Sonde "a"	80	2790	<u>Aufbau:</u> Stoßabsorber, Cf 252-n-Quelle, Wismut-Abschirmung, D <sub>2</sub> O-Abschirmung, C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> -Schmelz-Kryostat, Detektorkammer, Elektronikträger, Seilbirne	<u>Vorteile:</u> Kleiner Durchmesser, dadurch bessere Einbringmöglichkeit der Sonde, <u>Nachteile:</u> Länge der Sonde, gerader Verlauf des Bohrlochs erforderlich, zeitlich begrenzte Meßdauer
Sonde "b"	220	1880	<u>Aufbau:</u> Wie Sonde "a", jedoch statt Schmelzkryostat eigenes Kühlaggregat in der Sonde	<u>Vorteile:</u> Unbegrenzte Meßdauer <u>Nachteile:</u> Großer Durchmesser, dadurch schlechtere Herstellbarkeit des Bohrloches
Sonde "c"	55	1470	<u>Aufbau:</u> Wie Sonde "b", jedoch Kühlaggregat außerhalb der Sonde	<u>Vorteile:</u> Kleiner Durchmesser, dadurch bessere Einbringmöglichkeit der Sonde <u>Nachteile:</u> Zusätzliche flexible Leitungen für die Kühlanlage

Tab. 3542.5: Sondenausführungen

Nr. Verfahren	Eignung für Sonde			Eignung für Meerestiefen in Abhängigkeit von der Arbeitsplattform					max. Eindringtiefe	Vorteile	Nachteile
	"a"	"b"	"c"	Schiff bis 200 m	Bohrturm bis 100 m	Hubinsel bis 100 m	Bohrinsel bis 100 m	Unterwasserstation bis 150 m			
1. Rammen m. Futterrohr	+	o	+	-	+	+	+	+	5 - 10 m	einfacher Antrieb	geringe Eindringtiefe, geschlossenes Futterrohr erforderlich
2. Vibration ohne Futterrohr	o	+	o	+	o	o	o	o	ca. 6 m	einfache Ausführung	schlechte Tiefenmessung, geringe Eindringtiefe, Erschütterungen der Sonde
3. Vibration m. Futterrohr	+	+	o	+	o	o	o	o	10 - 20 m	einfache Ausführung, Sonde erschütterungsfrei	schlechte Tiefenmessung, geschlossenes Futterrohr erforderlich
4. Vibration u. Rammen	+	o	o	-	+	+	+	+	10 - 20 m	geeignet für dichtere Schichtung	aufwendiges Verfahren, geschlossenes Futterrohr erforderlich
5. Einspülen (zentrales Saugrohr, mehrere Druckrohre)	+	+	+	o	+	+	+	+	bis 50 m	große Eindringtiefe	eventuell Veränderung der Schichtungen
6. Einspülen (zentrales Druckrohr, außenliegendes Saugrohr)	+	+	+	o	+	+	+	+	bis 50 m	große Eindringtiefe	eventuell Veränderung der Schichtungen, ungünstige Saugrohrbildung
7. Bohren (mit Absaugung)	+	o	+	o	+	+	+	+	bis 50 m	große Bohrtiefe	aufwendiges Verfahren

Tab. 3542.6: Einbringtechniken für Neutronenlogs

Parallel zu diesen Studien wurde gegen Ende des Berichtszeitraumes mit Überlegungen zu einem Analysiersystem für Mineralseifen begonnen, bei dem die Sonde nicht in die zu analysierende Umgebung eingebracht wird, sondern das zu untersuchende Material ähnlich wie bei der Mn-Knollen-Schleppsonde hydraulisch zum auf der Meeresoberfläche schwimmenden oder auf dem Meeresboden abgesetzten Analysiergerät gefördert wird.

Erst nach einer unter Umständen ergänzten Durchführbarkeitsstudie für beide Systeme kann über die Fortführung der Arbeiten zur Mineralseifenexploration entschieden werden.

## 2. Prospektionsvorhaben Mittersill

L. Bösch, R. Wolf, U. Fanger

Die geplante Bohrlochsonde (Ausführung für die prompte  $\gamma$ -Analyse) wurde in (1) dargestellt. Aus meß- und fertigungstechnischen Gründen ist diese Konzeption leicht geändert und ergänzt worden.

Zu Beginn des Berichtszeitraumes wurden alle Komponenten der Bohrlochsonde in Auftrag gegeben und die erforderlichen Geräte zur Versuchsdurchführung beschafft. Die Lieferzeiten konnten aufgrund intensiver Vorbereitungen sehr kurz gehalten werden. Nahezu alle Lieferungen waren bis Ende des Berichtszeitraumes abgeschlossen. Statt der in (1) erwähnten DM 400 000,- für die Sonde waren für Sonde mit Zubehör und Fördertechnik ca. DM 105 000,- aufzuwenden.

## 2.1 Versuchsort und Versuchseinrichtungen

2.1.1 Das Prospektionsgebiet liegt im Felbertag (Österreich) in 1200 m Höhe. Die umgebenden Berge steigen bis über 2000 m an (Abb. 3542.15). Von Mittersill ist es über die

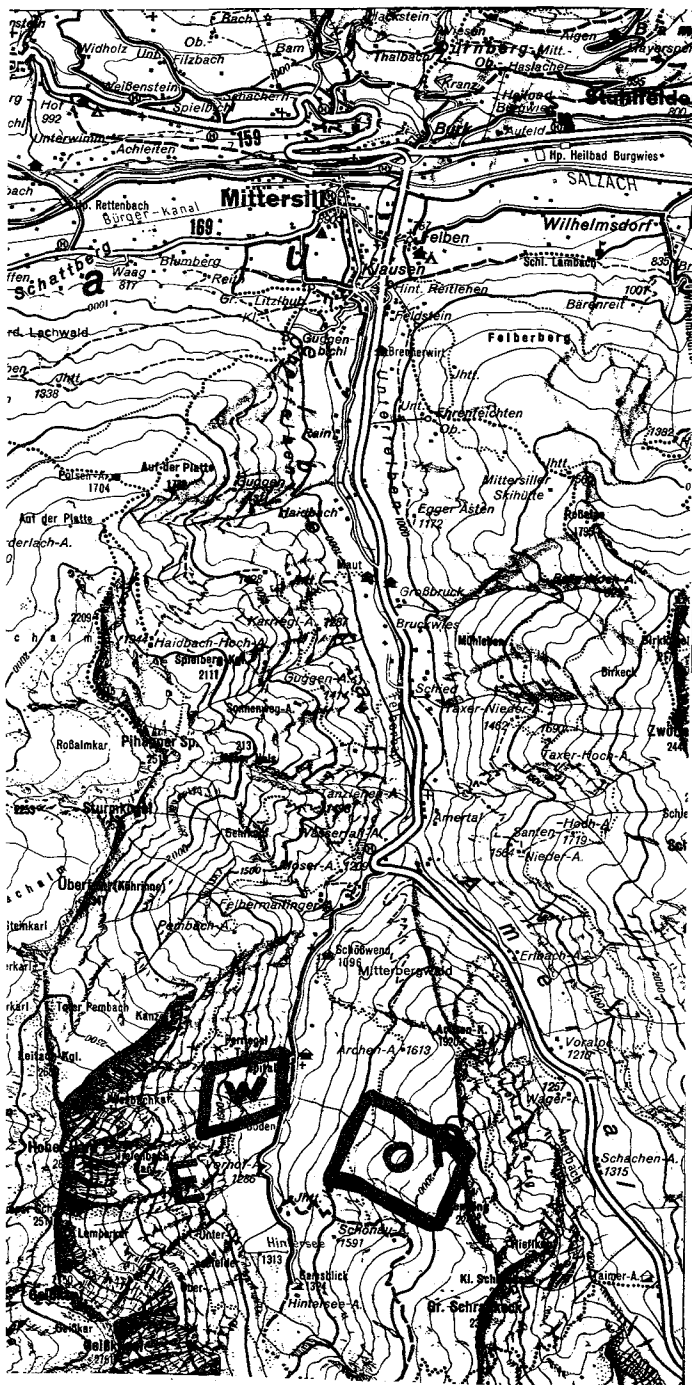


Abb. 3542.15:

Lageplan der Scheelitlagerstätte

Felberntauernstraße, einem schmalen befestigten Weg bis zum Tauernspital und einem unbefestigten, nur bei trockener Witterung gut befahrbaren Weg über den Felberbach zu erreichen. Die für die Versuchsdurchführung interessanten und verfügbaren Bohrungen liegen in einem roh ausgehauenen Stollen ca. 350 m bzw. 450 m innerhalb des Berges. Höhenlage, Zufahrtswege und Verengungen sowie starke Bodenunebenheiten im Stollen erschweren den Transport der Versuchsgeräte und des Quellentransportbehälters beträchtlich und erfordern eine besondere fahrzeugtechnische Ausrüstung.

2.1.2 Für die Durchführung der vorgesehenen Experimente zur Röntgenfluoreszenzanalyse- (RFA), Neutronenaktivierungsanalyse- (NAA) und prompter (n, $\gamma$ )-Analyse (n $\gamma$ A), die zweckmäßigerweise in der genannten Reihenfolge in einem Bohrloch durchzuführen sind, werden benötigt

- Eine Bohrlochsonde (Abb. 3542.16), die im Baukastenprinzip erstellt ist und die Anwendung der drei genannten Meßmethoden ermöglicht. Ge(Li)-Detektor, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-Kryostat, sondenseitige Elektronik, Seilbirne und Schneidkopf kommen bei allen Verfahren zum Einsatz (Grundbauteile). Für die RFA wird zusätzlich eine <sup>57</sup>Co-Quelle mit Quellenhalter verwendet, bei der n $\gamma$ A eine <sup>252</sup>Cf-Quelle mit Quellenhalter, Stoßabsorber und diversen Abschirmstücken. Für die NAA sind bei der Aktivierung die Seilbirne, statt der Sondenelektronik eine Meßkammer zur Messung des thermischen Neutronenflusses, die <sup>252</sup>Cf-Quelle mit Quellenhalter und Stoßabsorber anstelle des Kryo- und Detektorteils sowie diverse Abschirmstücke erforderlich, für die Messung selbst die Grundbauteile der Sonde.
- Ein Fördergerät mit Kabeltrommel ( $\phi$  1000 mm), Ausleger und zwei Umlenkrollen mit einem Umdrehungszähler zur Tiefenbestimmung sowie 500 m speziell gefertigtem, tragendem Kabel zur Energieversorgung und zum Meßdatentransfer, das trommelseitig an Steckverbindungen geführt und mit der Seilbirne fest verbunden ist.
- Meßfahrzeug für die übertägige Elektronik, wie Versorgung des Ge(Li)-Systems und 4000-Kanalanalysator mit Lochstreifen- und Schreibmaschinenausgabe. Die Geräte finden in dem lüft- und heizbaren Kofferaufbau eines KTH-Fahrzeuges Platz,

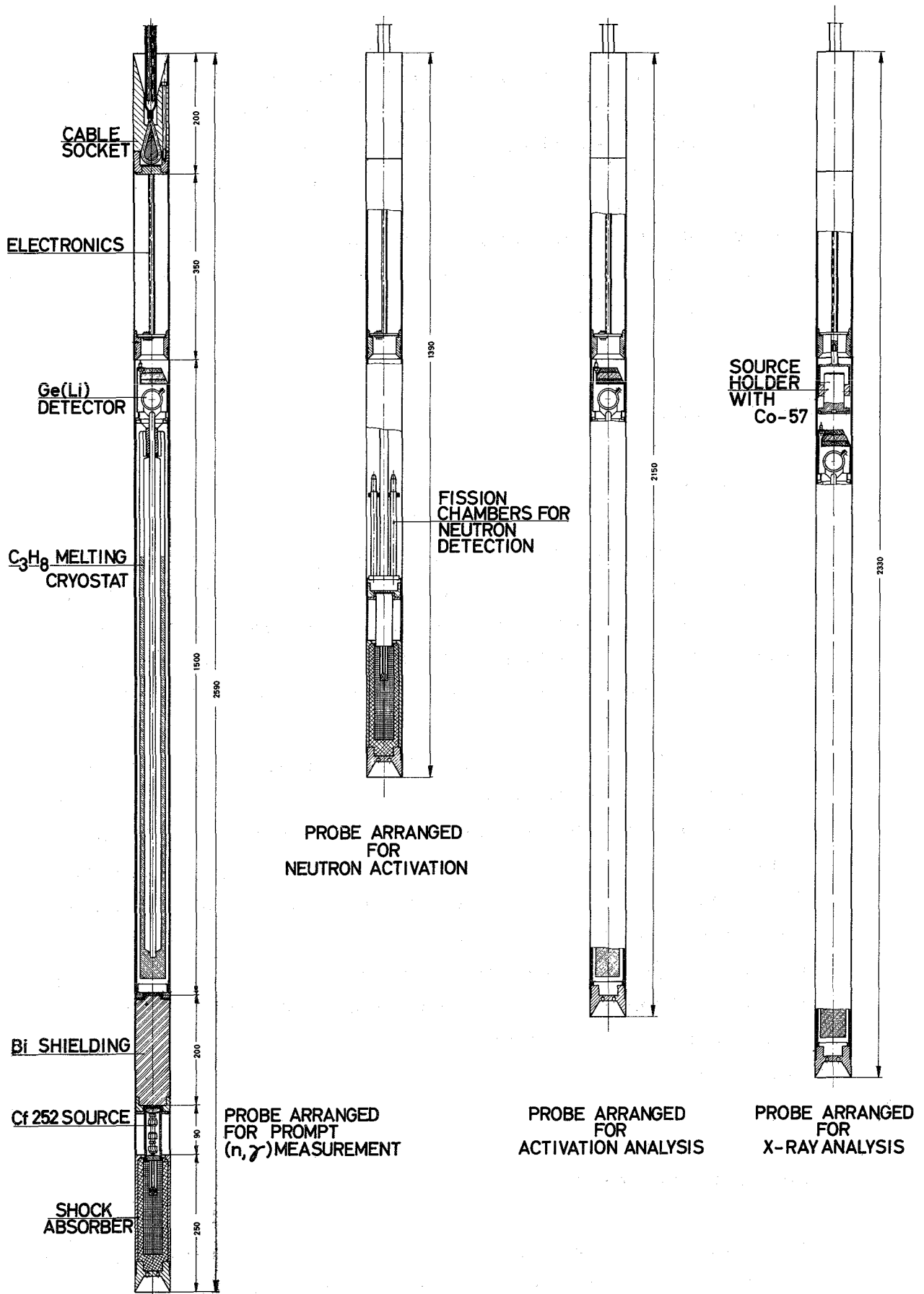


Abb. 3542.16: Bohrlochsonde

der zu diesem Zweck mit 19"-Racks ausgestattet wird. Koaxiale Daten- und Hochspannungskabel sowie Meßleitungen zwischen Fahrzeug und Fördertrommel vervollständigen den meßtechnischen Aufbau.

Da das gesamte Versuchsgebiet untertage liegt, sind eine Reihe bergtechnischer Auflagen (Bewetterung, Wasserführung etc.) zu erfüllen.

## 2.2 Komponentenentwicklung

### 2.2.1 Kryotechnik

In Versuchen war die Eignung von  $C_3H_8$  als Füllung des Schmelzkryostaten grundsätzlich nachgewiesen worden (1). Schwierigkeiten ergaben sich bei der Beschaffung ausreichend reinen Propans (99,5 %  $C_3H_8$ ) und bei der Rückkühlung. Nach entsprechenden technischen Änderungen konnte eine Standzeit des Kryostaten von neun Stunden und eine Rückkühlzeit von Raum- bis Schmelztemperatur von sechs Stunden sowie von weiteren 1,5 h bis zum völligen Erstarren erreicht werden. Die Isolierung besteht nunmehr aus einem Vakuumraum mit mehreren Lagen Superisolerfolie. Die Rückkühlung erfolgt über eine im Propanraum eingelegte Kühlschlange, durch die mittels Druckgas flüssiger  $N_2$  gepumpt wird und die zur Verhinderung von Eisbildung nach dem Rückkühlen evakuiert wird. Der Temperaturanstieg während der Standzeit betrug im Versuch  $2^\circ K$ .

### 2.2.2 Mechanische Teile

Aufgrund der neutronenphysikalischen Eigenschaften wurde als Strukturmaterial der Sonde weitgehend Zirkaloy 2 ver-



wendet. Wegen der schwierigen Beschaffung geeigneter Halbzeuge mußten technische Änderungen vorgenommen werden.

Nach Zugversuchen mit der Seilbefestigung wurde eine Umgestaltung der Seilbirne erforderlich. Schließlich konnten 750 kp Zugkraft ohne unzulässige Quetschung der Koaxial- und Meßleitungen erreicht werden.

### 2.2.3 Meßtechnik und Übertragungsglieder

- 2.2.3.1 Ge(Li)-Detektor besitzt ein empfindliches Volumen von  $40 \text{ cm}^3$  und eine Auflösung von 2,5 KeV bei  $2 \cdot 10^4$  cps. Zur elektrischen Isolierung ist er mit einer Bornitrid-Scheibe direkt an den Kühlfinger montiert, der zugehörige FET wird über eine Kühlfahne auf ca.  $140^\circ \text{ K}$  gehalten. Der Deckel der Detektorhaube trägt eine Sn-Pb-Abschirmung - erforderlich bei der RFA - sowie die Durchführungen für Hochspannung, Impulsübertragungen und Temperaturmessung. Der Platzmangel erschwerte die Arbeiten an dieser Stelle ganz besonders.

Auf einem ringförmigen Träger im Elektronikteil der Sonde sind die Hochspannungsüberwachung und die Impedanzwandler für Temperatur- und Impulsmessungen untergebracht, die Steckverbindungen zur Seilbirne und zum Kryoteil ermöglichen eine völlige Trennung des Elektronikteils von der Sonde.

### 2.2.3.2 Förderkabel

Die vom Impulsverstärker gelieferten Impulse werden über das 500 m lange Spezial-Kamerakabel zu den Steckdosen der Fördertrummel geführt. Messungen haben gezeigt, daß

die Auflösung durch die Kabellänge nur unwesentlich beeinträchtigt wird, während die Impulshöhen um etwa 15 % absinken. In Tab. 3542.7 sind die Daten des Kabels zusammengestellt.

Tab. 3542.7: Datenblatt - Spezial-Kamera-Bohrlochkabel

Aufbau:

1. Koaxiale Leitungen (2x)

Innenleiter	Cu-Litze, blank 7 x 0,25	∅ 0,75 mm
Isolierung	PE	∅ 4,6 mm
Außenleiter	Cu-Drahtgeflecht	∅ 5,1 mm
Isolierung	3 Folien, überlappend	∅ 5,7 mm

2. Netzadern (7er)

Leiter	Cu-Litze, blank, 0,75 mm <sup>2</sup> 26 x 0,19 mm	∅ 1,17 mm
Isolierung	PE, farbig	∅ 2,0 mm
Verseilung	Bündel 1 + 6	∅ 6,0 mm
Bündelwicklung	Hart-PVC	∅ 6,1 mm

3. Verseilung zum Bündel (3er)

Kern	PE-Faden 2 Leitungen nach Pos. 1 1 Leitung nach Pos. 2	
In den Zwickeln je eine	Netzader nach Pos. 2	∅ 12,5 mm
Bündelwicklung	paraffiniertes Nesselband	∅ 12,9 mm
Schirm	verzinnertes Cu-Geflecht	∅ 13,6 mm
Schutzschicht	1 Luvitherm-Folie	∅ 13,7 mm
Mantel	PVC - 40° C	∅ 15,7 mm
Armierung	1 Lage verzinkte Stahl- drähte, 50 x 1,0 mm ∅ Runddrähte 40 kp/mm <sup>2</sup> Festigkeit Schlaglänge 176 mm	∅ 18,0 mm
Schutzschicht	1 Lage Nesselband	∅ 18,4 mm
Außenmantel	PVC - 40° C	∅ 22,4 mm

Biegeradius	für mehrmaliges Biegen	ca. 400 mm
Gewicht des Kabels		ca. 870 kg/km
Gewicht des Kabels im Wasser		ca. 480 kg/km

### Elektrische Eigenschaften

#### Koaxiale Leitung:

Wellenwiderstand	$75 \Omega \pm 5$
Kapazität bei 800 Hz	$68 \text{ pF/m} \pm 5 \%$
Gleichstromwiderstand des Innenleiters	$56 \Omega/\text{km}$
Isolationswiderstand Innenleiter/Außenleiter	$10^4 \text{ M}\Omega$
Zulässige Betriebsspannung bei 1 MHz (effektiv)	1,77 kV

#### Netzadern:

Gleichstromwiderstand des Innenleiters	$24 \Omega/\text{km}$
Isolationswiderstand	$100 \text{ M}\Omega \cdot \text{km}$
Zulässige Betriebsspannung	220 V/50 Hz

#### 2.2.3.3 n-Meßkammer

Für die NAA wurde zusätzlich eine Messung des thermischen n-Flusses erforderlich, da sein Einfluß auf die  $\gamma$ -Intensität größer ist als ursprünglich angenommen. Sie ist mechanisch ähnlich dem Elektronikteil ausgebildet und wird an seiner Stelle in die Sonde eingefügt.

Die Meßkammer besteht aus zwei Spaltkammern, wovon eine mit Kadiumblech umwickelt ist, so daß sowohl der Gesamtfluß als auch der schnelle Fluß gemessen werden können.

Die zugehörige Elektronik bildet die Differenz der beiden Meßgrößen und gibt sie digitalisiert auf den Übertragungsweg.

#### 2.2.4 Sonstige Geräte

Das Fördergerät wurde vom Hersteller ausgeliefert. Nach geringfügigen Änderungen konnte das Kabel aufgelegt und angeschlossen werden. Die Montagebank und -ferngreifer wurden mit befriedigendem Ergebnis erprobt und ein vom IEKP übernommener Vakuumpumpstand wurde repariert und dem Bedarfsfall angepaßt.

Aus dem Gerätepark des KTH wurden ein 5 t-Lkw zum Transport der Versuchseinrichtungen, ein Unimog-Lkw mit Meßkofferaufbau, ein geländegängiger Landrover-Pkw sowie Hilfsgeräte wie Notstrom-Dieselaggregat, Schmutzwasserpumpe, Lampen, Pionierwerkzeuge u.v.a. für den Einsatz in Mittersill ausgewählt und vorbereitet.

#### 2.3 Organisatorische Versuchsvorbereitungen

Der im ersten Quartal 1972 ausgearbeitete Sicherheitsbericht bildete die Grundlage des Genehmigungsverfahrens der österreichischen Behörden. Besonderer Wert wurde dabei auf die Analyse der möglichen Störfälle gelegt.

Zusammen mit den örtlichen Behörden wurde die Fahrtroute mit Datum und Uhrzeit für An- und Abtransport der Geräte ausgearbeitet.

### 3543 NEUTRONENRADIOGRAPHIE

W. Kathol

Die technischen Möglichkeiten der Neutronenradiographie wurden anhand einer umfassenden Literaturstudie (20) untersucht. Die Bedingungen, unter denen der Einsatz von  $^{252}\text{Cf}$  als Neutronenquelle dafür möglich ist, wurden zusammengestellt. Es zeigte sich, daß das Verfahren gute Aussichten hat, die herkömmlichen Röntgen- und  $\gamma$ -Radiographieverfahren sinnvoll zu ergänzen und in einigen Fällen auch zu ersetzen, daß jedoch noch Entwicklungsarbeit, insbesondere im Hinblick auf die Empfindlichkeit der Bildwandler-systeme und die Herabsetzung des Einflusses der Streustrahlung geleistet werden muß, bevor die Neutronenradiographie optimal einsetzbar ist.

### 3544 IN-VIVO-AKTIVIERUNGEN IN DER MEDIZIN

G. Seiler

Die Anwendung der Aktivierungsanalyse für medizinische Fragestellungen nimmt immer mehr zu. Seit einigen Jahren wird dieses Verfahren für die Bestimmung einiger Elemente im menschlichen Körper eingesetzt, d.h. in vivo, also ohne Entnahme von Gewebsproben.

Literaturrecherchen (21 bis 30), die im Rahmen der kürzlich begonnenen Arbeit auf diesem Gebiet durchgeführt wurden, ergaben folgenden Stand der derzeitigen Forschung.

Nach der ersten Aktivierungsanalyse in vivo von Anderson und Mitarbeitern (1964) haben einige Forschungsgruppen in Großbritannien, den USA und Frankreich den Gedanken aufgegriffen und ähnliche Studien durchgeführt. Als Ziel der Arbeiten sollen Aussagen über

die Konzentration bestimmter Elemente im ganzen menschlichen Körper oder in einzelnen Körperteilen gemacht werden. Außerdem wird untersucht, welche Zusammenhänge zwischen abnormen Konzentrationen und gewissen Krankheiten bestehen.

Bei Ganzkörperbestrahlungen wurde vor allem der Gesamtgehalt an Ca gemessen. Hier liegen auch bereits eindeutige Ergebnisse vor. Bei Patienten, die an gewissen Erkrankungen des Knochengerüsts leiden, treten deutliche Abweichungen vom Normalwert an Ca auf. Patienten mit Nierenversagen, die sich regelmäßig einer Dialyse unterziehen müssen, zeigen über längere Zeit Änderungen im Ca-Haushalt. Außer Ca wurden noch Werte für Na, Cl, P und N gemessen. Bei Teilkörperbestrahlungen steht die Bestimmung des Jodgehaltes in der Schilddrüse an erster Stelle. Daneben wird versucht, Ca in bestimmten Körperteilen zu messen (Rumpf, Schienbein, Hand).

Die Aktivierung wurde bisher ausschließlich mit Neutronen durchgeführt. Als Quellen wurden verwendet

- Reaktor
- Generatoren, mit Neutronenenergien von 2,5 MeV bis 14 MeV
- Zyklotron, mit Neutronenenergien von 3 MeV und 7 MeV
- ( $\alpha$ ,n)-Quellen, im wesentlichen  $^{238}\text{Pu}$ -Be

Na, Cl und Ca werden mit thermischen Neutronen über (n, $\gamma$ )-Reaktionen aktiviert; N und P erfordern schnelle Neutronen mit Energien oberhalb 6 MeV. Damit ist eine Trennung der Elemente durch geeignete Wahl der Neutronenquelle möglich.

Beim Bestrahlen des ganzen Körpers ist neben Sicherheitserwägungen folgendes Hauptproblem zu lösen: Es muß ein gleichförmiger Fluß an thermischen oder schnellen Neutronen über den gesamten Querschnitt des Körpers erreicht werden, um damit die Vorausset-

zung für eine gleichförmige Aktivierung in allen Körperteilen zu schaffen. Da der Körper in seiner Zusammensetzung sehr stark variiert und die Moderierung und Absorption der einfallenden Neutronen über den Körperquerschnitt stark schwanken, ist diese Forderung nicht leicht zu erfüllen.

Bei Teilkörperbestrahlungen spielt das Problem der Abschirmung der nicht zu bestrahlenden Teile eine große Rolle. Die induzierte  $\gamma$ -Strahlung wird mit Ganzkörperzählern gemessen. Es ist wichtig, daß die Ansprechwahrscheinlichkeit des Detektors für die Strahlung aus dem gesamten Körperbereich gleich gut ist. Bisher wurden wegen der hohen Empfindlichkeit ausschließlich NaJ-Kristalle verwendet.

Für Bestimmungen der Absolutwerte muß das Verfahren sorgfältig geeicht werden. Tierversuche sind dazu nur in begrenztem Umfang geeignet. Es wurden vorwiegend Phantome verwendet (Nachbildungen des menschlichen Körpers, die im wesentlichen aus Polyäthylenbehältern bestehen, die mit Wasser und Lösungen von Salzen bekannter Konzentrationen gefüllt werden können). Außerdem wurden Leichen bestrahlt und zur Kontrolle chemisch analysiert.

Zur Zeit befindet sich das Verfahren noch hauptsächlich im Laborstudium. Es ist aber abzusehen, daß die klinische Anwendung und Erprobung zunehmend an Bedeutung gewinnt; Bemühungen in diesem Sinne sind im Gang. Damit wird die Zahl der medizinischen Fragen, die mit Hilfe der Aktivierungsanalyse in vivo gelöst werden sollen, steigen.

Die Eignung von  $^{252}\text{Cf}$  als Neutronenquelle für in-vivo-Aktivierungsanalysen wird derzeit geprüft. Gespräche mit Medizinern sind im Gange, um das genaue Ziel der Arbeit abzugrenzen.

Literaturverzeichnis

- (1) Projekt Actiniden, Zweiter Halbjahresbericht 1971, KFK-1544 (1972)
- (2) J.A. Porter, M.C. Thompson, Nucl. Chem. Letters 5 (1969) 129
- (3) C.M. Matlack, C.F. Metz, LA 3696 (1967)
- (4) I.M. McKibben, Nucl. Appl. 4 (1968), April, S. 260
- (5) E. Mainka, E. Coerdts, KFK-1360 (1971)
- (6) L.I. Mullins et al., "Radioisotopic Power Sources for Use on or in Humans", ANS-Meeting Seattle, Washington, 15.-19. Juni 1969
- (7) E. Karb, L. Sepold, W. Weinländer "What happens to a Nuclear Medical Device and how to perform a Safety Analysis"; 2nd International Symposium on Power from Radioisotopes; Madrid, Juni 1972
- (8) Inst. f. Mechanische Verfahrenstechnik der Universität Karlsruhe, 1. Zwischenbericht AZ.110.915 (1969)
- (9) M. Okada, Nature 196, 1088 (1962)
- (10) G.V. Leushkina, E.M. Lobanov, A.G. Dutov, N.P. Matveeva, Atom-Energia (USSR) 26, 381 (1969)
- (11) H. Zinner, R. Henkelmann, H. Staerk  
Radiochem. Radioanalyt. Letters 10,4, 191 (1972)
- (12) J.E. Noakes, G.A. Smithwick, J.L. Harding, A. Kirst, CONF-710402, Vol. 3, III-7 (1971)
- (13) Projekt Actiniden, Erster Halbjahresbericht 1971, KFK-1456 (1971)



- (14) KFK-Externer Bericht INR-4/70-25 (Febr. 1970)
- (15) V. Radeka, Nucl. Instr. Meth. 99 (1972) 525
- (16) R. Kurz, IEEE-Transactions NS-19 (1972) Nr. 3, 418
- (17) N. Hering, mt 4 + 5 (1971)
- (18) N. Hering, Stahl und Eisen 91 (1971) 452
- (19) USAEC Jan. 1971, SRO-153
- (20) W. Kathol, Neutronenradiographie mit  $^{252}\text{Cf}$ , KFK-1542  
(in Vorbereitung)
- (21) C.B. Batty et al., Nucl. Instr. Meth. 92 (1971) 601
- (22) K. Boddy et al., Symp. Nucl. Activation Techn. in the  
Life Sciences, IAEA, April 1972
- (23) D. Comar et al. in Radioaktive Isotope in Klinik und  
Forschung, 9. Symp. Bad Gastein, 1970, 431
- (24) M.J. Chamberlain et al., Int. J. Appl. Rad. Isot. 21  
(1970) 725
- (25) W.B. Nelp et al., Symp. Nucl. Activation Techn. in the  
Life Sciences, IAEA, April 1972
- (26) S.H. Cohn et al., Symp. Nucl. Activation Techn. in the  
Life Sciences, IAEA, April 1972
- (27) K.G. McNeill et al. in Neutron Sources and Applications,  
CONF-710402, Vol. 1, p. V-7
- (28) A. Guey et al. in Radioaktive Isotope in Klinik und For-  
schung, 9. Symp. Bad Gastein (1970), S. 36
- (29) D.A. Weber et al. J. Nucl. Med. 13 (1972) 293
- (30) D.B. Appleby et al., Symp. Nucl. Activation Techn. in the  
Life Sciences, IAEA, April 1972

