



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH
GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG
Institut für Chemische Technologie

**Die Bestimmung des ^{235}U -Abbrandes
bei der Wiederaufarbeitung
thoriumhaltiger Kernbrennstoffe**

von

B.-G. Brodda

Jül - 715 - CT
Dezember 1970

Als Manuskript gedruckt



Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 715
Institut für Chemische Technologie – Jül 715 – CT

Dok.: Uranium Isotopes U-235 - Burnup
Burnup - Determination
Reactor Fuel Reprocessing - Burnup

Im Tausch zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH,
Jülich, Bundesrepublik Deutschland

**Die Bestimmung des ^{235}U -Abbrandes
bei der Wiederaufarbeitung
thoriumhaltiger Kernbrennstoffe**

von

B.-G. Brodda

Die Kenntnis von Abbranddaten ist für den Betrieb eines jeden Kernreaktors von erheblicher Bedeutung, da u.a. die Dauer eines Brennstoffzyklus und damit das Notwendigwerden des Austausches abgebrannter gegen frische Brennelemente stark vom Verbrauch des jeweils verwendeten spaltbaren Materials und damit dem Anwachsen der Spaltproduktaktivitäten abhängig ist.

Theoretische Werte für den Abbrand lassen sich im Prinzip leicht nach Gleichung (1) errechnen:

$$A = \frac{\sigma_f}{\sigma_a} (1 - e^{-\sigma_a \cdot \emptyset \cdot t}) \quad (1)$$

A = Abbrand

σ_f = Spaltquerschnitt f. therm. Neutronen

σ_a = Absorptionsquerschnitt f. therm. Neutronen

\emptyset = Neutronenfluß ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)

t = Bestrahlungszeit (s)

Nach Gleichung (1) ist A demnach eine Funktion von \emptyset und t, wenn σ_f und σ_a als konstant betrachtet werden, was als näherungsweise zulässig angesehen werden soll.

Sind \emptyset und t für ein betrachtetes Brennelement bekannt, ist damit A direkt bestimmbar.

Die Angabe der Bestrahlungszeit ist relativ unproblematisch, wenn man die Abschaltphasen eines Reaktors berücksichtigt.

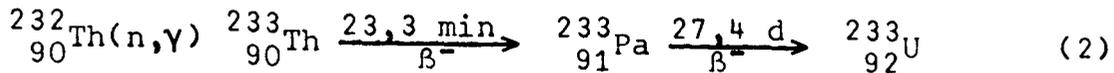
Es ist jedoch praktisch sehr schwierig, für einen makroskopischen Bereich eines Brennelementes den zugehörigen Fluß anzugeben, da dieser innerhalb eines Reaktors einen starken räumlichen Gradienten aufweist, welcher zudem nur unter besonders günstigen Bedingungen als konstant angesehen werden kann. Dies trifft unter Umständen zu für stabförmige Brennelemente in fester Position innerhalb des Cores, jedoch nicht mehr für die hier besonders betrachteten kugelförmigen Brennelemente des THTR-Typs, welche in einem Kugelhaufen den Core des Reaktors auf Zufallsbahnen frei durchlaufen. Dabei sind für jede Brennelementkugel prinzipiell Abbrände zwischen Null und dem maximalen Wert nach Gleichung (1) möglich.

Für bestimmte integrale Fragestellungen, etwa nach der Leistung des Reaktors, genügt die Angabe eines mittleren Flusses. Bei Versuchsläufen der chemischen Wiederaufarbeitung verbrauchter Brennelemente werden jedoch jeweils nur relativ sehr kleine Anteile (ca. 0,05 %) der gesamten Brennelementmenge verarbeitet, was zur Folge hat, daß das Produkt $\bar{\phi} \cdot t$ und damit der Abbrand nicht mehr unbedingt den gleichen mittleren Wert wie das Gesamtsystem haben.

Der im AVR-Reaktor verwendete Brennstoff besteht aus Uran-Thorium-Carbid oder -Oxid, wobei das Anfangsverhältnis $\text{Th} : \text{U} = 4,65 : 1$ beträgt und das Uran zu 93 % mit ^{235}U angereichert ist.

Der Abbrand ist für dieses Material definiert als die Anzahl der Spaltungen pro anfänglich vorhandener Anzahl Atome spaltbaren Materials (fissions per initial fissionable atoms = fifa) und wird in Prozent angegeben.

Dabei ist zu berücksichtigen, daß als spaltbares Material nicht nur das ursprünglich im Brennelement vorhandene ^{235}U , sondern auch das während der Bestrahlung aus dem ^{232}Th gemäß Gleichung (2) erbrütete ^{233}U verstanden werden muß:



Die Fragestellung bezieht sich hier jedoch nach der vorstehenden Definition des Begriffes "fifa" lediglich auf den Abbrand des Nuklides ${}^{235}\text{U}$.

Die Ermittlung des Abbrandes kann u.a. erfolgen

- a) durch Bestimmung der vorhandenen Menge eines genügend langlebigen und unter den Bedingungen der Reaktorbestrahlung nichtflüchtigen radioaktiven Spaltproduktes, z.B. ${}^{144}\text{Ce}$;
- b) durch nachträgliche Neutronenaktivierungsanalyse eines nichtflüchtigen inaktiven Spaltproduktes, z.B. ${}^{142}\text{Ce}$;
- c) durch Neutronenaktivierungsanalyse des restlichen ${}^{235}\text{U}$ bzw. des gebrüteten ${}^{233}\text{U}$, wobei kurzlebige Spaltprodukte gebildet werden, die entweder direkt über ihre hochenergetische Gammastrahlung oder über die verzögerte Neutronen-Emission gemessen werden;
- d) durch Bestimmung des restlichen ${}^{235}\text{U}$.

Die Methode nach a) setzt voraus, dass das gemessene Nuklid auch nicht annähernd im radiochemischen Gleichgewicht vorhanden ist (${}^{144}\text{Ce}$, $t_{1/2} = 284 \text{ d}$), da mit zunehmender Annäherung hieran die gefundene Nuklidmenge und damit der Abbrand zunehmend zu niedrig ausfällt. Dieses Verfahren ist also nur für relativ kurze Bestrahlungszeiten bzw. geringe Abbrände brauchbar.

Die Methoden nach b) und c) sind generell anwendbar, jedoch relativ zeitintensiv und meßtechnisch aufwendig.

Die Methode nach d) verlangt eine möglichst genaue Bestimmung des restlichen Gesamturans in einem beliebigen Zweig des Wiederaufarbeitungsprozesses sowie eine möglichst genaue Kontrolle der Menge der in dem Prozeß verarbeiteten Gesamt-Thorium-Menge. Diese Bedingungen sind mit wenig

Aufwand erfüllbar; sie bilden die Grundlage für das nachfolgend näher beschriebene Verfahren.

Der unbestrahlte Brennstoff U_0 besteht lediglich aus den Nukliden ^{235}U und ^{238}U , wenn man den sehr geringen, aus dem Natururan stammenden Anteil an ^{234}U außer Betracht läßt:

$$U_0 = {}^{235}\text{U} + {}^{238}\text{U}. \quad (3)$$

Nach einer beliebigen Bestrahlungszeit t_i und einer Abkühlzeit von mindestens 60 Tagen (zum Zerfall des gebildeten ^{237}U , $t_{1/2} = 6,63 \text{ d}$) ist die Zusammensetzung des Resturans:

$$U_i = {}^{233}\text{U}_i + {}^{234}\text{U}_i + {}^{235}\text{U}_i + {}^{236}\text{U}_i + {}^{238}\text{U}_i, \quad (4)$$

worin das ^{233}U aus dem ^{232}Th nach Gleichung (2) erbrütet worden ist.

Daraus ergibt sich:

$${}^{235}\text{U}_i = U_i - {}^{233}\text{U}_i - {}^{234}\text{U}_i - {}^{236}\text{U}_i - {}^{238}\text{U}_i. \quad (5)$$

Führt man mit ${}^m n_i$ den Molenbruch des betrachteten Nuklids ein und ordnet dem Index m die letzte Ziffer der Massenzahl des betreffenden Nuklids zu, resultiert

$${}^5 n_i U_i = U_i - {}^3 n_i U_i - {}^4 n_i U_i - {}^6 n_i U_i - {}^8 n_i U_i \quad (6)$$

$$= U_i - U_i ({}^3 n_i + {}^4 n_i + {}^6 n_i + {}^8 n_i), \quad (7)$$

wobei gilt:

$$\sum_3^8 n_i = 1. \quad (8)$$

In Gleichung (7) stellt U_i die Funktion eines Meßwertes, nämlich das Gesamt-Resturan pro Brennelementkugel, und ${}^5 n_i U_i$ den gesuchten Wert für den jeweiligen Anteil des ^{235}U am Gesamt-Resturan pro Kugel dar. Die Werte ${}^3 n_i$, ${}^4 n_i$, ${}^6 n_i$, ${}^8 n_i$ sind zunächst unbekannt und werden weiter unten diskutiert.

Zur Bestimmung von U_i muß die Anzahl der in einem Versuch verarbeiteten Brennelementkugeln bekannt sein.

Sie kann nicht aus dem Verhältnis der in einem beliebigen Lösungsmittel (z.B. Thorex-Reagenz) aufgelösten Menge Brennelementtasche zu der im unbestrahlten Brennelement vorhandenen Menge Schwermetall bestimmt werden, da während des Verbrennens der Graphithülle des Brennelements ein Teil der gasförmigen bzw. verdampfbaren Spaltprodukte aus den Partikeln entweicht.

Sie kann jedoch aufgrund folgender Überlegung mit ausreichender Genauigkeit aus dem Rest-Thoriumgehalt ermittelt werden:

Die ursprüngliche Thoriummenge pro Kugel (Th_0) wird während der Reaktorbestrahlung gemäß Gleichung (2) um die erbrütete Menge ^{233}U ($^3n_i U_i$) geringer. Wären 3n_i als Funktion des Abbrandes sowie U_i (pro Kugel) bekannt, könnte die analytisch bestimmte Th-Menge bei bekanntem Abbrand exakt korrigiert werden, was allerdings eine relativ aufwendige Iterationsrechnung voraussetzen würde. Aufgrund der nachstehenden Daten kann jedoch geschlossen werden, daß ein angenäherter Faktor für die Korrektur des Thoriumwertes völlig ausreicht:

In Tabelle 1 sind als Funktion des Abbrandes angegeben die jeweilige Menge Restschwermetall pro Kugel in Gramm (SM/Kugel [g]), der prozentuale Thoriumanteil am Schwermetall (Th/Kugel [%]), die resultierende Menge Rest-Thorium pro Kugel in Gramm (Th/Kugel [g]) und der sich daraus ergebende Korrekturfaktor f_i für die Thoriumbestimmung, welcher gleichzeitig ein Maß für den Thorium-"Abbrand" bzw. die Thoriumkonversion darstellt.

Tabelle 1. Korrektur des Th-Wertes in Abhängigkeit vom ^{235}U -Abbrand bei konstantem $\emptyset \cdot t$

A [% fifa]	SM/Kugel [g]	Th/Kugel [%]	Th/Kugel [g]	f_i
0	6,000	82,301	4,938	1,0000
5	5,951	82,892	4,933	1,0010
10	5,901	83,488	4,927	1,0023
15	5,851	84,095	4,920	1,0036
20	5,803	84,690	4,915	1,0048
25	5,753	85,298	4,907	1,0063
30	5,704	85,905	4,900	1,0078
35	5,654	86,512	4,891	1,0095
40	5,605	87,119	4,883	1,0113
45	5,556	87,720	4,874	1,0132
50	5,506	88,321	4,863	1,0154

In Abbildung 1 ist f_i gegen A aufgetragen, wobei die Funktion für $A > 50$ extrapoliert ist. Aus der Abbildung ist ersichtlich, daß sich der Th-Gehalt eines Brennelementes mit dem Abbrand an ^{235}U nur sehr langsam ändert, so daß näherungsweise mit einem mittleren f_i gearbeitet werden kann. Wird mit dem für $A = 50$ geltenden Wert von $f_i = 1,0154$ gerechnet, liegen die so korrigierten Th-Analysen für verschiedene Abbrandbereiche innerhalb der in Tabelle 2 angegebenen Fehlergrenzen.

Tabelle 2. Fehlerbeitrag des Th-Wertes bei mittlerem f_i (1,0154)

A-Bereich [% fifa]	Fehler [± %]
37 - 60	0,5
21 - 69	1,0
2 - 77	1,5
0 - 84	2,0

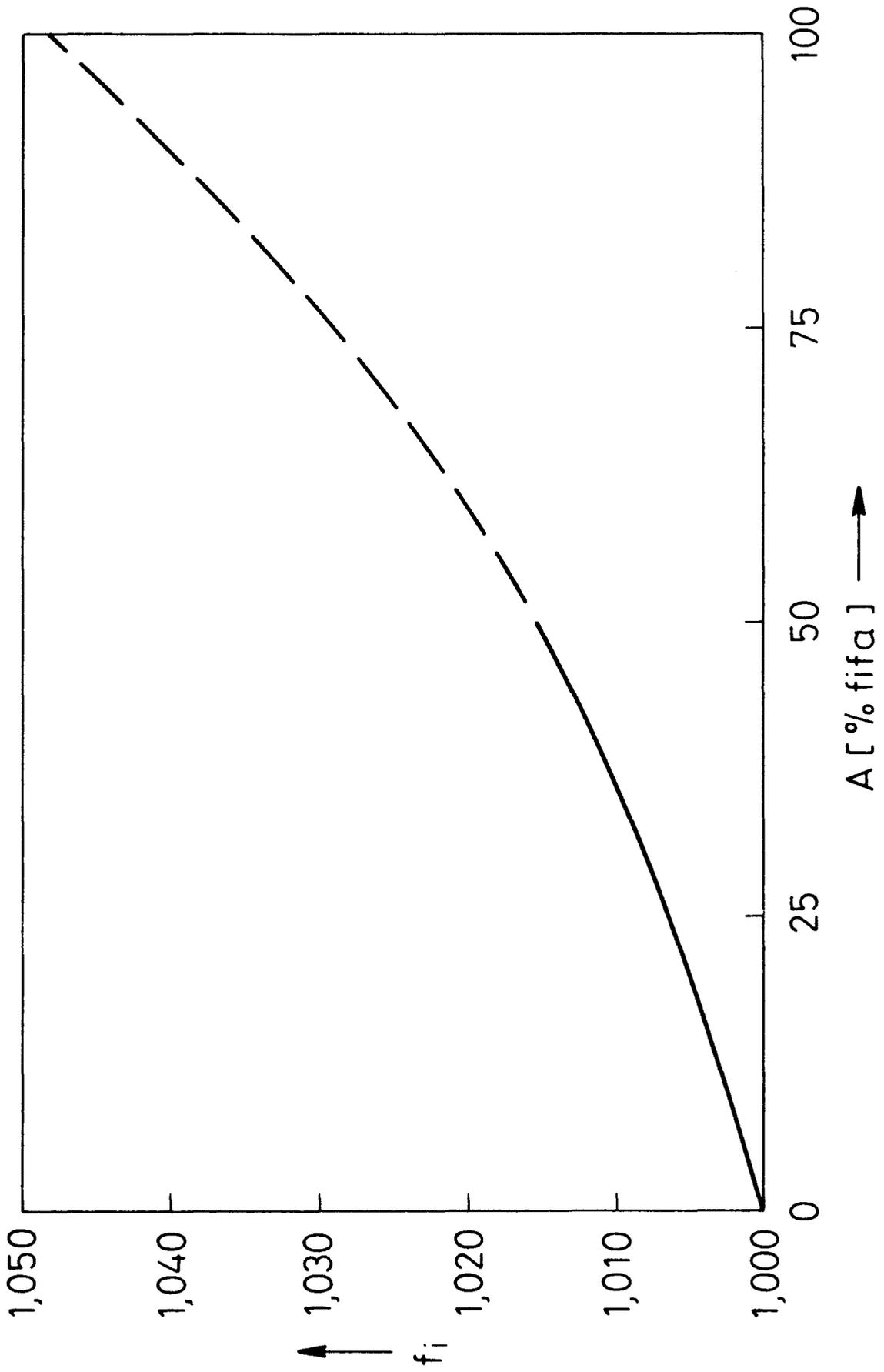


Abb.1

Der hierdurch in die Rechnung eingebrachte Fehler ist tolerierbar; eine an sich mögliche Verkleinerung dieses Fehlers durch eine Iterationsrechnung bringt keine echte Verbesserung.

Daraus resultiert für die Anzahl der in einem Versuch verarbeiteten Brennelementkugeln:

$$N = \frac{1,0154 \cdot c_{\text{Th}}^i \cdot \text{FVP}_{\text{Th}}}{\text{Th}_0}, \quad (9)$$

mit

1,0154 = Korrekturfaktor für die Th-Bestimmung,
 c_{Th}^i = Th-Konzentration im betrachteten Prozeßstrom,
 FVP_{Th} = Verdünnungsfaktor des Prozeßstroms gegenüber der originären Brennstofflösung,
 Th_0 = 4,93806 g (Th/Kugel).

Die in Gleichung (7) enthaltenen Werte 3n_i , 4n_i , 6n_i , 8n_i werden folgendermaßen behandelt:

4n_i und 6n_i stellen entsprechend dem Spaltschema des ${}^{235}\text{U}$ eine direkte Funktion des Abbrandes und damit für einen bestimmten Abbrand und nach Gleichung (1) für $\emptyset \cdot t = \text{konst.}$ eine Konstante dar.

Die zur Verfügung stehenden Daten für 4n_i , 6n_i und 8n_i sind unter Berücksichtigung der Einfangquerschnitte von ${}^{234}\text{U}$, ${}^{236}\text{U}$ und ${}^{238}\text{U}$ berechnet worden.

Das gebrütete ${}^{233}\text{U}$ ist bei dem gegebenen großen Th-Überschuß im Brennelement als unabhängig von der Th-Menge und abhängig nur von $\emptyset \cdot t$ anzusehen. Auch die Daten für 3n_i wurden unter Berücksichtigung des Einfang- und Spaltquerschnitts des ${}^{233}\text{U}$ abgeleitet.

Damit wird

$${}^m n_i = f(a) = F(\emptyset \cdot t); \quad m = 3, 4, 6, 8. \quad (10)$$

Ebenfalls ist (für $\emptyset \cdot t = \text{konst.}$)

$${}^3 n_i + {}^4 n_i + {}^6 n_i + {}^8 n_i = \text{konst.} = \sigma n_i \quad (11)$$

${}^m n_i$ und somit σn_i können unter Berücksichtigung der zugehörigen Wirkungsquerschnitte für jedes $\emptyset \cdot t$ berechnet werden und ergeben die Werte der Tabelle 3. Hierin sind ebenfalls die Quotienten $U_i/U_0 (= \bar{U})$ für die entsprechenden $\emptyset \cdot t$ angegeben.

In Abbildung 2 ist σn_i gegen \bar{U} aufgetragen. Daraus ergibt sich für jedes \bar{U} und damit für jedes $U_i (U_0 = \text{konstant})$ das zugehörige σn_i , welches nach Gleichung (7) den Wert für ${}^5 n_i U_i$ bzw. den Abbrand in Prozent fifa liefert gemäß

$$A = \left(1 - \frac{U_i - U_i \cdot \sigma_i}{235 U_0}\right) \cdot 100. \quad (12)$$

Für die Auswertung dieser Beziehung wurde ein Programm für den OLIVETTI-Kleincomputer P 203 geschrieben. Die Eingabewerte sind lediglich die Uran- und Thoriumkonzentrationen (g/l) in den betrachteten Prozeßströmen sowie die auf ein Volumen von 1 Liter bezogenen Verdünnungsfaktoren (FVP), die sich während des Prozesses ergeben und für jeden Prozeß eine Konstante darstellen.

Der Rechner bestimmt daraus N , U_i und \bar{U} , findet für \bar{U} aus einer Schar von 6 Geraden, durch die die Funktion der Abbildung 2 angenähert ist, die richtige Gerade und errechnet mit deren Konstanten, welche gespeichert sind, das dem Meßwert entsprechende σn_i .

Tabelle 3

A [% fifa]	3_n	4_n	6_n	8_n	σ_n	\bar{U}
0	-	-	-	0,069439	0,069439	1,000000
5	0,005319	-	0,009762	0,072898	0,087979	0,966495
10	0,011208	0,000121	0,020295	0,075972	0,107596	0,932595
15	0,017741	0,000188	0,031833	0,079396	0,129158	0,898073
20	0,024710	0,000392	0,044060	0,082957	0,152119	0,864286
25	0,032416	0,000681	0,057613	0,086965	0,177675	0,829651
30	0,040861	0,001065	0,072271	0,091245	0,205442	0,795073
35	0,050078	0,001560	0,088268	0,095920	0,235826	0,760438
40	0,060188	0,002180	0,105738	0,101066	0,269172	0,725634
45	0,071288	0,003024	0,124754	0,106605	0,305671	0,691112
50	0,083548	0,004130	0,145758	0,112803	0,346239	0,656647

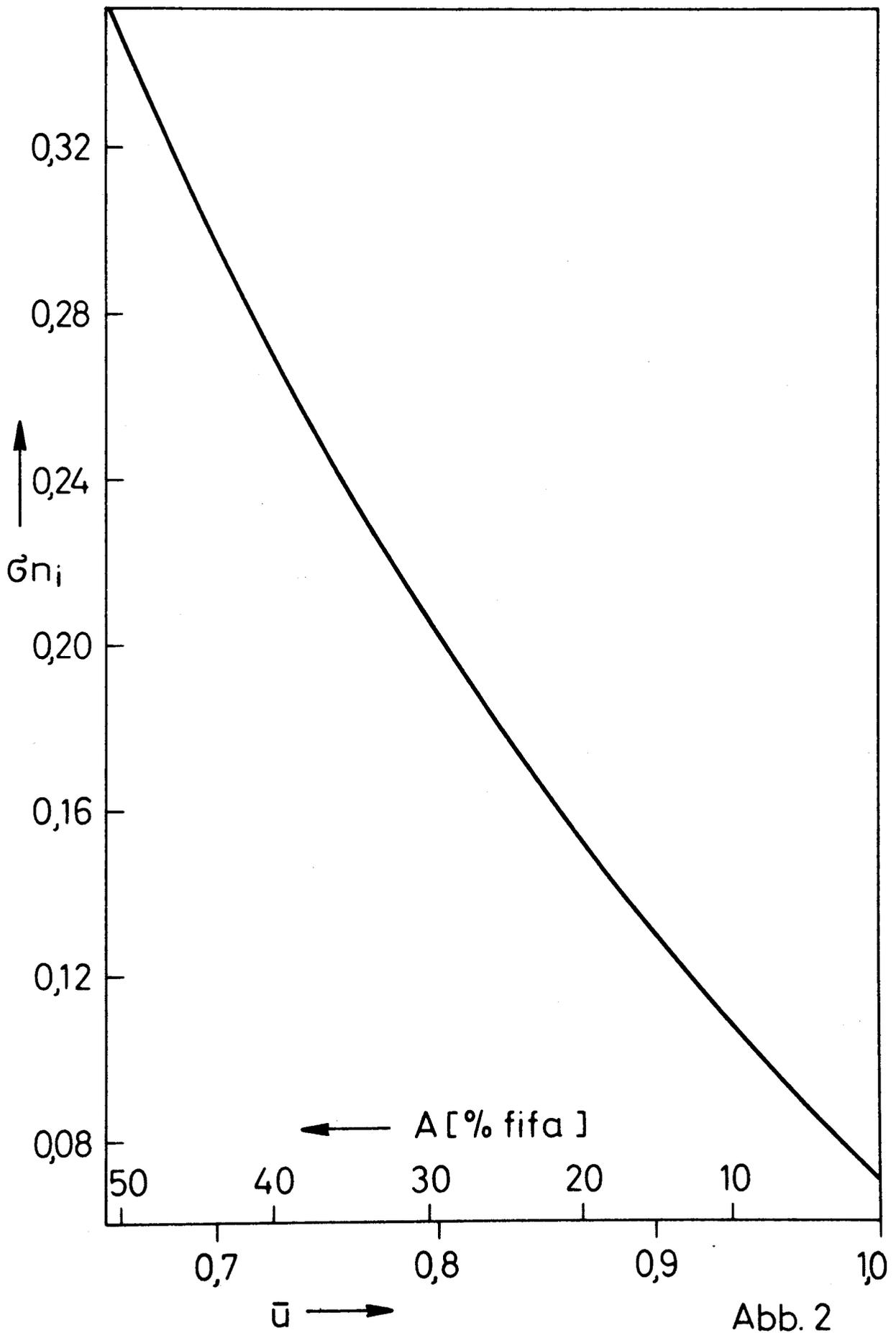


Abb. 2

Dieses wird nach Gleichung (12) weiterverarbeitet und liefert den ^{235}U -Abbrand.

Die auf diese Weise bei verschiedenen Experimenten bisher bestimmten ^{235}U -Abbrände von bestrahlten AVR-Brennelementen liegen zwischen 8 und 44 % fima, wobei je Experiment zwischen 29 und 35 Brennelementkugeln verarbeitet worden sind. Die unterschiedlichen Abbrände der einzelnen Chargen sind durch die zu erwartende schlechte Statistik bei der Entnahme einer solch kleinen Anzahl von Brennelementen aus dem Reaktor bedingt.

Der Fehler des gesamten Verfahrens setzt sich zusammen aus

1. dem Fehler der von BBK berechneten Daten für die relativen Anteile der Uran- und Thoriumnuklide der Brennelemente in Abhängigkeit von $\emptyset \cdot t$; er beträgt maximal $\pm 10 \%$,
2. dem Fehler der Uran- und Thoriumbestimmung, der bei jeweils $\pm 2 \%$ liegt,
3. dem Fehler der Verdünnungsfaktoren, der von der Genauigkeit abhängt, mit der in Heißen Zellen Volumenmessungen in der Größenordnung von 1 Liter durchgeführt werden können: diese liegt bei etwa $\pm 1 \%$.

Der Gesamtfehler beträgt damit maximal $\pm 15 \%$. Dieser Fehler soll durch Verwendung neuerer Daten für die Konzentrationen der Schwermetallnuklide weiter verkleinert werden.

Der Zeitaufwand für die Abbrandbestimmung entspricht lediglich der für die Uran- und Thoriumbestimmungen notwendigen Zeit von ca. 2 Stunden; das Computerprogramm ist auf Magnetkarten gespeichert, die Rechenzeit beträgt einige Sekunden.

Herrn Dr. Jauer, Brown-Boveri-Krupp-Reaktorbau GmbH,
bin ich zu großem Dank verpflichtet für die Überlassung
von Daten über die Zusammensetzung an Schwermetall und
Spaltprodukten von AVR-Brennelementen unterschiedlichen
Abbrandes und unterschiedlicher Abkühldauer.

Ebenso danke ich den Herren Dr. Merz, Dr. Riedel und
Dr. Wenzel für wertvolle Anregungen und Diskussionen.