



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

Institut für Chemische Technologie

**Tritiumgewinnung aus Zircaloyhüllrohren
abgebrannter LWR-Brennelemente**

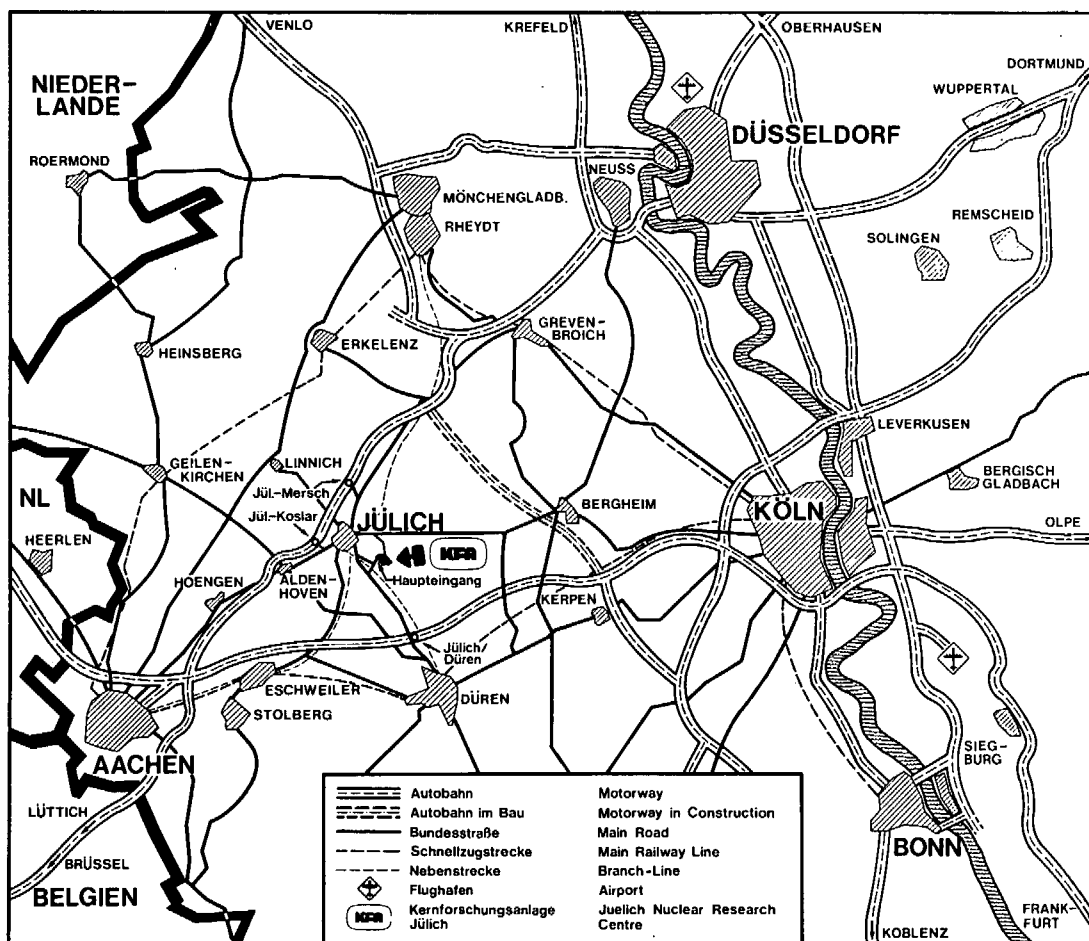
von

B. Müller, F. Kreutz, K. Kroth

JüI - 1715

Mai 1981

ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 1715

Institut für Chemische Technologie Jül - 1715

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 • D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: (02461) 61-0 • Telex: 833556 kfa d

Tritiumgewinnung aus Zircaloyhüllrohren abgebrannter LWR-Brennelemente

von

B. Müller, F. Kreutz, K. Kroth

TRITIUM RECOVERY FROM ZIRCALOY CLADDING HULLS
OF LWR SPENT FUEL ELEMENTS
of

B. Müller, F. Kreutz, K. Kroth

ABSTRACT

Tritium can be desorbed up to 98 % by a simple method from LWR spent fuel cladding hulls. To accomplish this, cladding hulls are induction heated at temperatures up to 1100°C . The desorption is possible using hydrogen or with vacuum.

Zircaloy-IV cladding samples which received a burn up of 30.000 MWd/t at a power density of 180 W/cm yielded 1140 μCi tritium per gramme of zircaloy.

The results of the desorption experiments are confirmed by a dissolution method and control tests with standardized tritium samples.

TRITIUMGEWINNUNG AUS ZIRCALOYHÜLLROHREN
ABGEBRANNTER LWR-BRENNELEMENTE
von

B. Müller, F. Kreutz, K. Kroth

KURZFASSUNG

Tritium kann auf einfache Weise durch induktives Erhitzen auf 1100°C zu über 98 % aus Zircaloyhüllrohren abgebrannter LWR-Brennstäbe desorbiert werden. Die Desorption ist sowohl im Vakuum als auch unter Wasserstoffatmosphäre möglich.

Bei Zircaloy-IV-Hüllrohrproben mit einem Abbrand von 30.000 MWd/t und einer Stabileistung von 180 W/cm wurden 1140 μCi Tritium pro Gramm Zircaloy bezogen auf 1 Jahr nach Reaktorentladung gemessen.

Die Meßergebnisse wurden durch Auflöse- und Kontrollversuche mit standardisierten Tritiumproben bestätigt.

Inhaltsverzeichnis

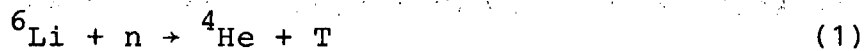
Seite

I.	Einleitung	1
II.	Ausgangsdaten und Vorbehandlung des untersuchten Hüllrohrmaterials	3
III.	Versuchsbeschreibungen	7
	1. Desorptionsapparatur	8
	2. Auflöseapparatur	12
	3. Tritiumbestimmung mittels Flüssig- keitsszintillationstechnik	14
IV.	Versuchsdurchführung und Ergebnisse	15
	1. Desorptionsversuche	15
	2. Auflöseversuche	25
V.	Diskussion der Ergebnisse	29
VI.	Zusammenfassung	33
VII.	Literaturverzeichnis	35

I. Einleitung

Für Experimente zur Weiterentwicklung der Energiegewinnung durch Fusion leichter Atomkerne werden innerhalb der nächsten Jahre größere Mengen Tritium bereitgestellt werden müssen.

Bekannt und technisch realisiert ist bisher die Tritiumproduktion durch Beschuß von Lithium mit thermischen Neutronen nach der Reaktionsgleichung:



Diese Kernreaktion, die mit $\sigma_n = 910$ barn einen sehr hohen Wirkungsquerschnitt aufweist, wird in Hochflußreaktoren an angereicherten ${}^6\text{Li}$ -Targets zur Produktion von Tritium ausgenutzt. Tritium wird nach diesem Verfahren mit hoher Reinheit gewonnen, so daß, wenn überhaupt, nur geringe Anreicherungsarbeit erforderlich ist, um die notwendige Isotopenkonzentration von mehr als 98 % zu erreichen.

Eine beachtliche Menge Tritium entsteht in schwerwassermoderierten Natururanreaktoren nach der Reaktionsgleichung (2).



In der Literatur wird eine Produktionsrate von etwa 2400 Ci MW(e) · a angegeben /ON,78; So,78/.

Das Tritium liegt im Moderatorwasser als DTO (T_2O) vor. Es muß zur Tritiumgewinnung zu DT(T_2) reduziert und anschließend angereichert werden. Wegen der geringen Konzentration des Tritiums ist eine hohe Anreicherungsarbeit erforderlich.

Eine weitere nutzbare Tritium-Quelle stellen eventuell die bestrahlten Brennelemente von Leichtwasserreaktoren dar. Die Tritiumproduktion in den Brennelementen erfolgt in der Hauptsache durch ternäre Spaltung von U-235 und Pu-239 und durch Aktivierung von Lithium- und Borverunreinigungen im Brennstoff und Strukturmaterialien.

Die Ausbeute liegt bei etwa einem Tritiumatom pro 10^4 U-235 Spaltungen und bei ca. 2 Tritiumatomen pro 10^4 Pu-239 Spal-

tungen. Daneben liefern auch die Spaltungen von U-238 Kernen durch schnelle Neutronen einen Beitrag. Das im Brennstoff entstandene Tritiuminventar ist damit von der Anfangszusammensetzung des Brennstoffs und vom Abbrand abhängig. Für Uran-dioxidbrennelemente wird mit dem ORIGEN-Rechenprogramm bei einem Abbrand von 34 000 MWd/t Schwermetall, einer Anfangsanreicherung von 3,3 %, einer spezifischen Leistung von 29,5 MW/t und einem Neutronenfluß von $2,9 \cdot 10^{13}$ n/cm² sec, eine Tritiumaktivität von 727 Ci/t Schwermetall erzeugt /Ha, 74/.

Ein Teil dieses während des Reaktorbetriebes gebildeten Tritiums diffundiert in das Zircaloy-Hüllrohr und wird als Zirkoniumnitrid gebunden. Der Anteil des Tritiums im Hüllrohrmaterial ist abhängig von Brennstableistung und Bestrahlungsgeschichte. Ältere Literaturangaben über die Aufteilung des primär erzeugten Tritiums auf Hüllrohr und Brennstoff divergieren stark (Gro, 71; AG, 76/. Bei neueren Untersuchungen sind Tritiumwerte bis zu 72 % des primär erzeugten Tritiums /Wi, 80/ gemessen worden. Der Anteil des Tritiums im Spaltgasraum ist vernachlässigbar.

Die Hauptmenge des im Brennstoff verbliebenen Tritiums wird im Auflöser der Wiederaufarbeitungsanlage in Form von tritiiertem Wasser freigesetzt. Die Konzentration des Tritiums im Auflöser ist aber so gering, daß es nicht sinnvoll erscheint, dieses Potential zur Tritiumgewinnung heranzuziehen.

Bei siebenjähriger Kühlzeit und einer Wiederaufarbeitungskapazität von 1400 t Schwermetall pro Jahr beträgt die Tritiumeingangsmenge etwa 0,8 MCi/a. Geht man davon aus, daß 70 % des Tritiuminventars der Brennelemente in den Hüllrohren gebunden sind, so kann maximal eine Tritiummenge von 560 kCi/a aus den Zircaloyhüllen gewonnen werden. Dies entspricht einer Tritiummasse von etwa 56 g.

Diese Menge reicht nicht aus, um Fusions-Leistungsreaktoren in der Zukunft mit Tritium zu versorgen. Auf dem Weg zur Entwicklung von Leistungsreaktoren werden aber in der Zukunft große Fusionsexperimente durchgeführt werden müssen, deren Tritiumbedarf durch das hier angesprochene Potential gedeckt werden könnte. Wie massenspektrometrische Untersuchungen gezeigt haben, liegt das H/T-Verhältnis des in den Hüllrohrstücken

gelösten Wasserstoffs bei $H/T = 1/20$ und besitzt damit für die Tritiumgewinnung eine akzeptable Isotopenanreicherung /Gro, 71/. Voraussetzung aber ist, daß ein einfaches und technisch machbares Verfahren entwickelt werden kann, mit dessen Hilfe das in den Zircaloy-Hüllrohren gebundene Tritium in möglichst reiner Form gewonnen werden kann.

II. Ausgangsdaten und Vorbehandlung des untersuchten Hüllrohrmaterials

Als Probenmaterial standen Zircaloy-IV-Hüllrohrstücke von abgebrannten Brennelementen des Druckwasserreaktors Obrigheim zur Verfügung. Die Hüllrohrstücke hatten allerdings eine unterschiedliche Vorgeschichte.

WAK-Hüllrohrproben

Die Brennelemente wurden 1975 aus dem Reaktor entladen und 1977 in der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe (WAK) wiederaufgearbeitet. Zu diesem Zweck wurden die Brennstäbe in etwa 6 cm lange Stücke zerschnitten, aus denen dann der UO_2 -Brennstoff im Auflöser der WAK entfernt wurde.

KWU-Hüllrohrproben

Die Hüllrohrproben stammen aus dem Z-Brennstab 317/0512 des Kernkraftwerks Obrigheim. Das Brennelement zu dem dieser Brennstab gehörte, wurde 1977 aus dem Reaktor entladen und in den Heißen Zellen der Kraftwerksunion in Karlstein (KWU) zerlegt. 10 Brennstabproben von jeweils 66 mm Länge wurden an den Stellen 1070 - 1680 mm und 1907 - 1973 mm entnommen. Der UO_2 -Brennstoff wurde aus den Hüllrohrstücken mechanisch entfernt.

In Tabelle 1 sind die wichtigsten Ausgangs- und Bestrahlungsdaten der beiden Hüllrohrtypen zusammengefaßt.

Die Hüllrohrstücke (60 - 66 mm lang) wurden in den Heißen Zellen der KFA-Jülich zu Stücken von etwa 10 mm Länge zersägt, so daß aus jedem Hüllrohrstück 5 - 6 Proben für die Versuche hergestellt werden konnten. Da der Abbrand und die Leistungsdichte eines Brennstabs über die kurze Distanz von 66 mm sich nur geringfügig ändern, wurden die lokalen Abbranddaten für ein

solches Los als gleich vorausgesetzt. Die aus einem Hüllrohrstück entstandenen Proben wurden deshalb als zusammengehörig gekennzeichnet.

Um für beide Probentypen identische Ausgangsbedingungen zu schaffen, wurde der noch an den Zircaloyhüllrohrstücken anhaftende Brennstoff durch ein dreistündiges Kochen in 7 M HNO_3 aufgelöst. Nach dieser Behandlung waren die Hüllrohrstücke so weit vordekontaminiert, daß die Proben einzeln ohne aufwendige Strahlenschutzmaßnahmen in Isotopenlabors gehandhabt werden konnten.

Die Hüllrohrstücke weisen auf ihrer Innen- und Außenseite eine dünne Oxidschicht auf. Diese zeigte sich als äußerst resistent gegen jede Säurebehandlung, konnte aber in einer Pyrosulfatschmelze leicht abgetragen werden.

Mit Hilfe von γ - und α -spektrometrischen Messungen wurde das Radioaktivitätsinventar der abgelösten Oxidschichten einerseits und der verbliebenen Zircaloy-Hüllrohrstücke andererseits bestimmt. Als langlebige β - γ -aktive Aktivierungsprodukte aus Legierungsbestandteilen des Zircaloy's konnten die Isotope Co-60 und ein Teil der nachgewiesenen Sb-125-Aktivität identifiziert werden. Diese Neutronenaktivierungsprodukte sind wie zu erwarten relativ gleichmäßig über das Hüllrohrmaterial verteilt, während die anhaftenden Spaltprodukte nahezu vollständig in der oxidischen Oberfläche der Hüllrohrstücke enthalten sind.

Die Aktinidenkonzentration der Oxidoberflächen wurde α -spektrometrisch bestimmt. Dazu wurden die Oxidoberflächen der Hüllrohrstücke in einer Pyrosulfatschmelze aufgeschlossen. Die erstarrte Schmelze wurde in verdünnter H_2SO_4 gelöst. Aus dieser Lösung wurden Meßpräparate für die α -spektrometrischen Messungen hergestellt. Nach der Beseitigung der Oxidoberflächen wurden tiefer liegende Schichten des Zircaloymaterials mit verdünnter Flußsäure abgeätzt. Aus diesen Ätzlösungen wurden dann ebenfalls α -Meßpräparate hergestellt. Die Ergebnisse der Messungen zeigen, daß die Kontamination der Hüllrohrstücke durch Aktinidenisotope vollständig auf die Oxidschicht beschränkt ist. Tiefere Schichten des Zircaloymaterials sind praktisch frei von jeder Spaltprodukt- und Aktinidenkontamination und enthalten nur Neutronenakti-

Typ	KWU	WAK
Ausgangsanreicherung in U-235	3.1 %	3.02 %
Abbrand	1) 30 000 MWd/t	2) 28 200 MWd/t
mittlere Leistungsdichte des Brennstabs	180 W/cm	200 W/cm
Entnahme aus dem Reaktor	Mai - 77	Aug. - 75
Wiederaufarbeitung	-	1977
Hüllrohrmaterial	Zircaloy IV	Zircaloy IV
3) spezifische γ -Dosisleistung in 0.5 m Abstand	10 mr/h pro g Zirc.	2.3 mr/h pro g Zirc.
Hüllrohrdurchmesser	10.75 mm	10.7 mm

Tabelle 1: Daten des untersuchten Hüllrohrmaterials

vierungsprodukte aus Legierungsbestandteilen des Zircaloy's /Kro, 80/.

Die Ergebnisse der α -spektrometrischen Messungen zur Bestimmung des Aktinideninventars von Zircaloyhüllrohrstücken sind für drei WAK-Proben in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Die Ausgasversuche von Tritium wurden an Hüllrohrproben durchgeführt, bei denen auf eine Abtrennung der Oxidschicht verzichtet wurde. Durch die Vorbehandlung der Proben in siedender HNO_3 wurden Ausgangsbedingungen geschaffen, die denen einer Entnahme der Zircaloy-Hüllrohrstücke aus dem Auflöser einer Wiederaufarbeitungsanlage sehr ähnlich sind.

1) lokaler Abbrand

2) mittlerer Abbrand

3) Die Dosisleistungsmessungen wurden nach dem vorher beschriebenen Waschschrift vorgenommen und beinhalten somit keine Spaltproduktkontamination, die sich durch eine Säurebehandlung leicht entfernen lassen

Probe	spezifische Gesamt- α Radioaktivität in Ci/g Zircaloy	spezifische α -Nuklid- Radioaktivität in Ci/g Zircaloy			
		Pu-239/Pu-240	Am-243	Pu-238/Am-241	Cm-244
WAK-1	$7.2 \cdot 10^{-7}$	$1.3 \cdot 10^{-7}$	$\leq 2 \cdot 10^{-8}$	$9.1 \cdot 10^{-7}$	$1.6 \cdot 10^{-7}$
WAK-2	$1.1 \cdot 10^{-6}$	$2.2 \cdot 10^{-7}$	$\leq 1 \cdot 10^{-8}$	$6.1 \cdot 10^{-7}$	$2.0 \cdot 10^{-7}$
WAK-3	$3.2 \cdot 10^{-6}$	$6.0 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1.7 \cdot 10^6$	$0.8 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 2: Spezifische α -Radioaktivität der Zircaloy-Hüllrohrstücke /Kro, 80/

III. Versuchsbeschreibung

Für eine großtechnische Gewinnung von Tritium aus dem Zircaloy-Abfallstrom einer LWR-Wiederaufarbeitungsanlage werden an das anzuwendende Verfahrensprinzip eine Reihe von restriktiven Bedingungen gestellt, die sich hauptsächlich aus dem hohen Radioaktivitätsinventar des Hüllrohrmaterials ergeben:

- Anwendbarkeit des Verfahrens unter Heißzellenbedingungen,
- Umsetzbarkeit des Verfahrensprinzips in einen technisch-industriellen Maßstab,
- einfache Handhabbarkeit und geringe Zahl von Verfahrensschritten.

Des weiteren darf die Endlagerfähigkeit des Hüllrohrmaterials durch das Verfahren nicht negativ beeinflusst werden.

Vom Gewinnungsverfahren wird zusätzlich gefordert, daß das freigesetzte Tritium gasförmig als HT anfällt. Außerdem sollte die im Hüllrohrmaterial vorhandene Isotopenanreicherung T/H durch das Verfahren nicht verschlechtert werden. Hierdurch wird der Aufwand bei der erforderlichen Isotopenanreicherung des gasförmigen Tritiums möglichst gering gehalten.

Unter den genannten Randbedingungen wurde als Freisetzungsmethode die Desorption des im Zircaloy gelösten Tritiums ins Vakuum bei hohen Temperaturen gewählt.

Die Messung der Vollständigkeit dieses Freisetzungsverfahrens erfolgte durch Auflöseversuche, bei denen das Tritiuminventar des untersuchten Materials bestimmt wurde. Zusätzlich wurden an ausgegasten Hüllrohrproben Auflöseversuche durchgeführt, mit denen der nicht durch das Verfahren freigesetzte Bruchteil am Gesamtinventar bestimmt wurde.

III.1 Desorptionsapparatur

Zur Freisetzung von Tritium aus Zircaloy-Hüllrohrstücken wurde die in Abb. 1 in Form einer Prinzipskizze dargestellte Desorptionsapparatur verwendet.

Über die Schleuse können Hüllrohrabschnitte von etwa 10 mm Länge in das aus Quarzglas gefertigte Reaktionsgefäß eingebracht werden. Der am Boden des Gefäßes angebrachte Auffangkelch fixiert die Probe in der Ebene der Induktionsspule, die das Gefäß umgibt. Im Hochfrequenzfeld der Induktionsspule läßt sich die metallische Probe bis auf ca. 1150°C erhitzen. Die Temperatur der Probe kann über ein Pyrometer und ein Infrarotspektrometer kontrolliert werden.

Der Probenraum läßt sich mit den Ventilen V1-V3 (Abb. 1) gasdicht verschließen. Mit der Drehschieberpumpe kann der Probenraum bis auf ca. 10^{-3} mbar evakuiert werden. Der Gasdruck im Probenraum wird mit einem Feinmanometer und einer Vakuummeßröhre gemessen.

Über ein Dosierventil (V2) kann der Reaktionsraum nach vorhergehender Evakuierung gezielt mit Wasserstoff bzw. Sauerstoff befüllt werden.

Das Ventil V3 verbindet das Reaktionsgefäß mit dem CuO-Bett und dem Sammelgefäß für tritiiertes Wasser. Das CuO-Bett wird mit einer Widerstandsheizung auf 600°C erhitzt. Es dient zur Oxidation des im Reaktionsgefäß befindlichen Wasserstoffs zu H_2O . Unterhalb des CuO-Bettes befindet sich eine Auffangflasche, die in einer Kältefalle auf -56°C gekühlt wird. Das in dem CuO-Bett aus dem Wasserstoff gebildete Reaktionswasser wird in der Auffangflasche gesammelt und ausgefroren.

Das CuO-Bett und die Kältefalle wirken gemeinsam als Saugpumpe auf den mit Wasserstoff befüllten Probenraum. Bei geöffnetem Ventil V3 sinkt der Wasserstoffpartialdruck langsam auf etwa $5 \cdot 10^{-2}$ mbar. Nach Versuchsende kann die Sammelflasche abgeflanscht werden, um Meßaliquote für die Tritiumbestimmung zu entnehmen.

Die Verbindungsrohrstücke zwischen Probenraum, CuO-Bett und Auffangflasche sind mit einem Heizband umwickelt und auf etwa

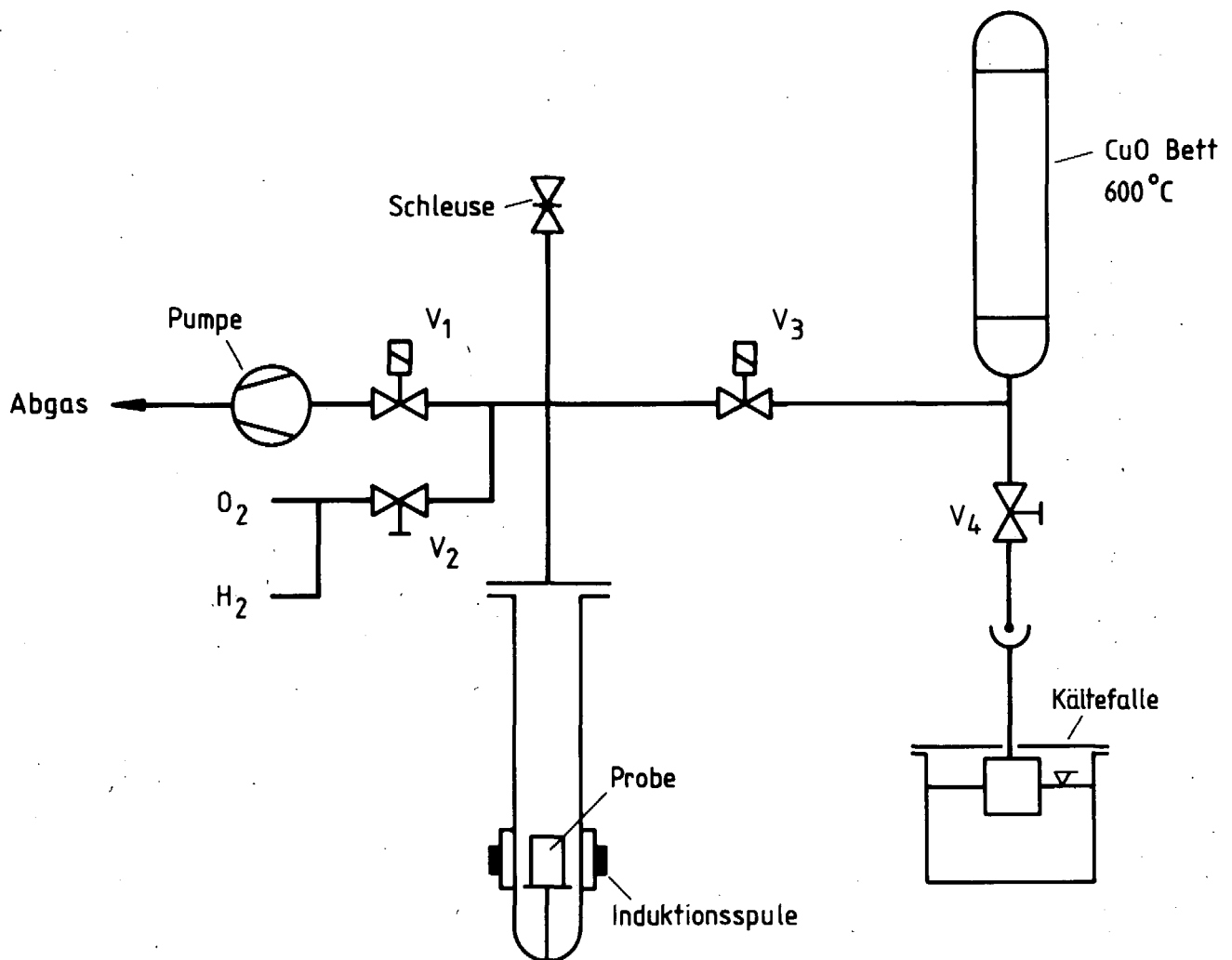


Abb. 1: Schematische Darstellung der Desorptionsapparatur

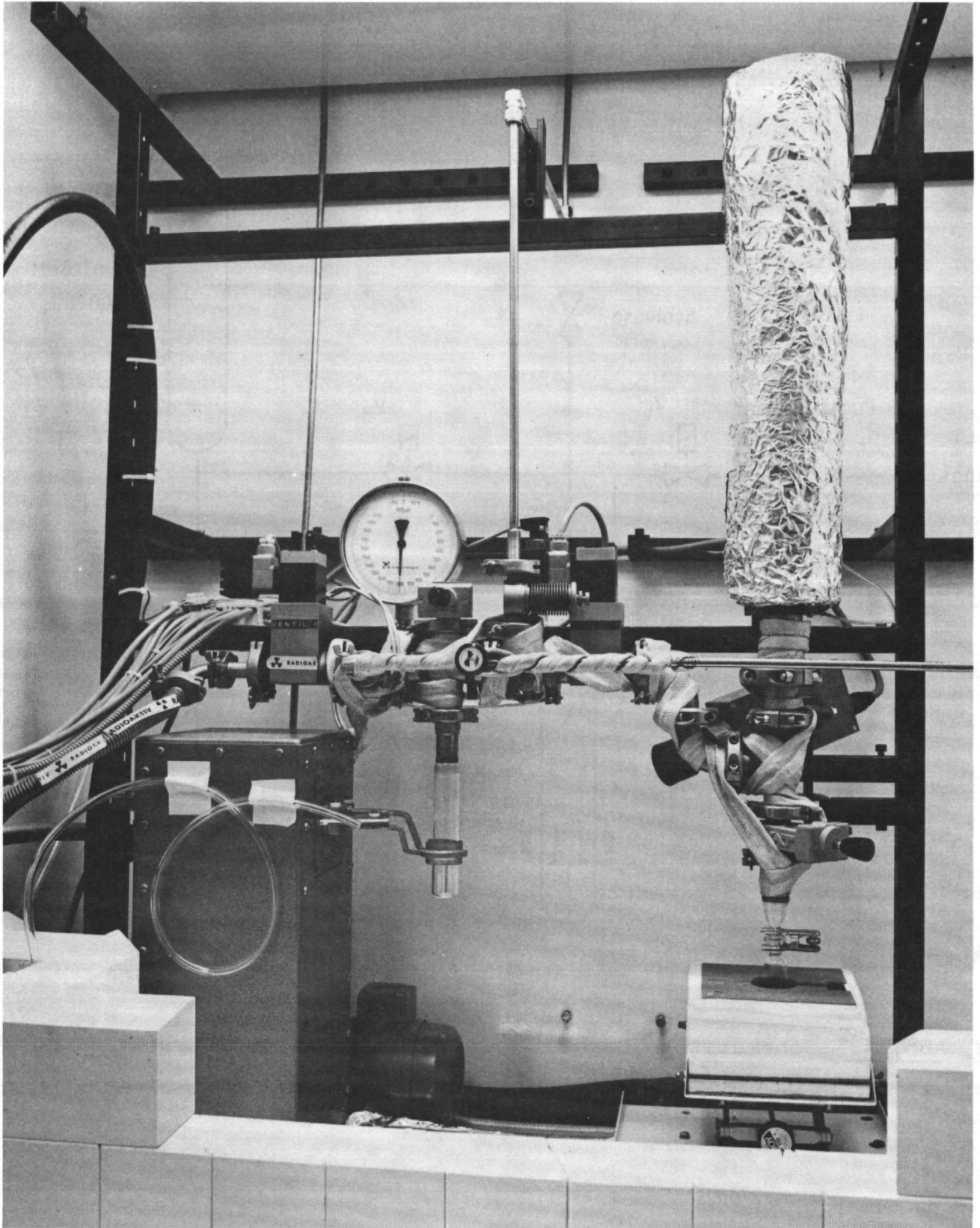


Abb. 2: Desorptionsapparatur

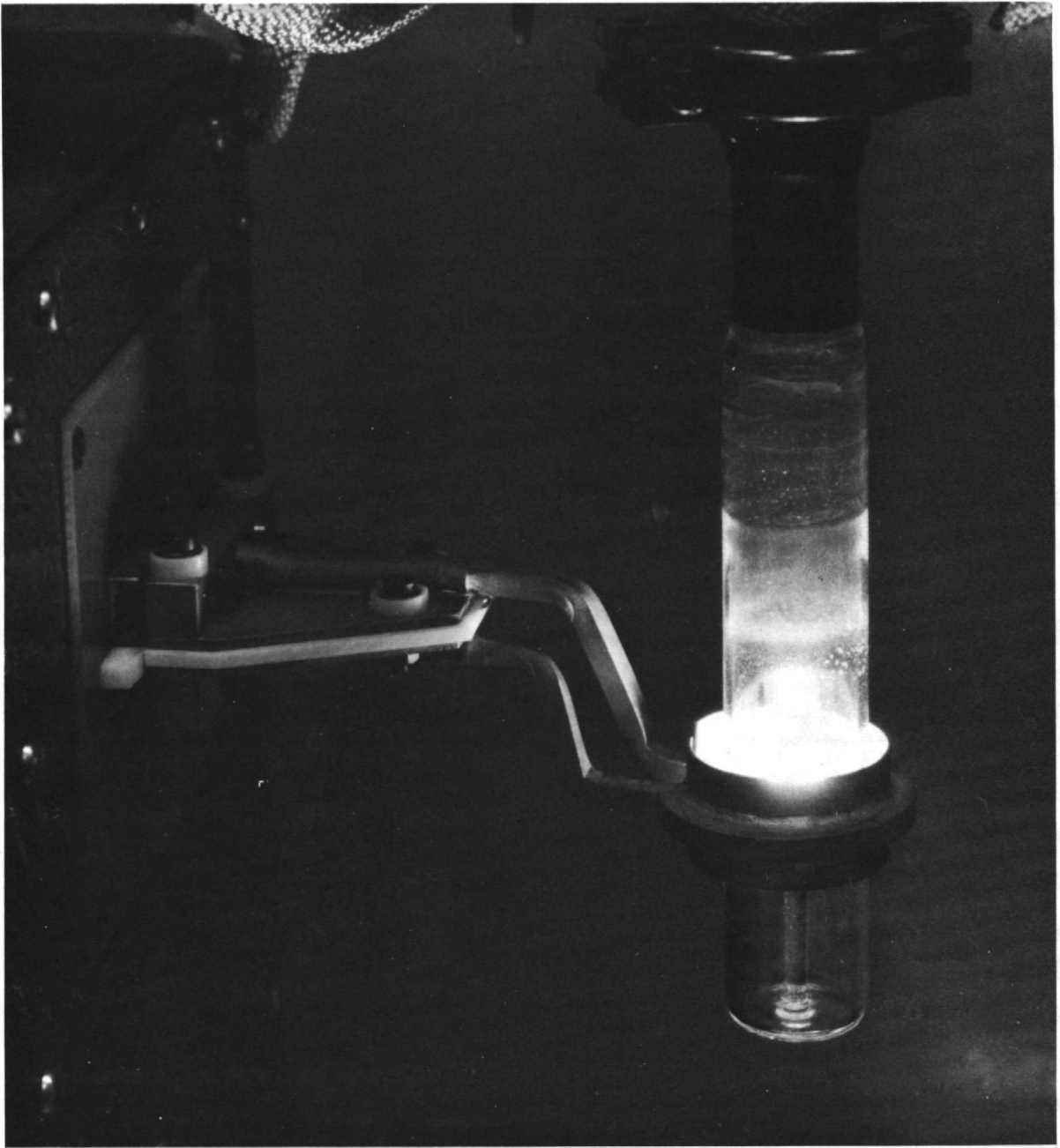


Abb. 3: Reaktionsgefäß mit beheizter Zircaloyprobe und Induktionsspule

50°C beheizt. Hierdurch soll verhindert werden, daß sich ein Teil des Reaktionswassers in den Rohrleitungen niederschlägt und somit dem Tritiumnachweis entzieht.

Die Desorptionsapparatur ist in Abb. 2 dargestellt. Das Bedienungspersonal ist durch eine Bleiziegelwand gegenüber der von der Probe ausgehenden β - γ -Strahlung zumindest teilweise abgeschirmt.

Abb. 3 zeigt den unteren Teil des Reaktionsgefäßes mit der Induktionsschleife. Die induktionsbeheizte Hüllrohrprobe leuchtet hell auf.

III.2 Auflöseapparatur

Zur Beurteilung der Wirksamkeit des Desorptionverfahrens zur Freisetzung von Tritium aus Zircaloy-Hüllrohrmaterial muß das Gesamtinventar an Tritium der untersuchten Proben durch ein unabhängiges Verfahren bestimmt werden. Als Referenzmethode wurde die Freisetzung des Tritiums durch Auflösen der Hüllrohrstücke in einem Schwefelsäure-Flußsäure-Gemisch gewählt. Die zu diesem Zweck aufgebaute Versuchsanordnung ist in Abb. 4 schematisch dargestellt. Wie frühere Untersuchungen gezeigt haben /Ne, 78/ wird das in den Zircaloyhüllrohren gebundene Tritium beim Auflösevorgang sowohl als HT als auch als HTO freigesetzt.

Die Auflöseapparatur wurde so gewählt, daß beide Fraktionen, die wässrige und die gasförmige getrennt analysiert werden konnten. Die Apparatur besteht aus einem Auflösegefäß, zwei mit Flüssigstickstoff gekühlten Auffanggefäßen und einem beheizten CuO-Bett.

Die aufzulösende Hüllrohrprobe wird am Ende einer beweglichen Welle befestigt, mit der die Probe in eine Säurevorlage von 50 ml H_2SO_4 getaucht werden kann. Durch das Innere der Welle kann der Vorlage Flußsäure zur Aufrechterhaltung des Auflösevorgangs zugeführt werden. Das Auflösegefäß wird mit einem Ofen beheizt und die Lösung auf Siedetemperatur gehalten.

Der beim Auflösen entstehende Wasserstoff wird zusammen mit dem Wasserdampf von dem Trägergasstrom, der in das Auflösegefäß

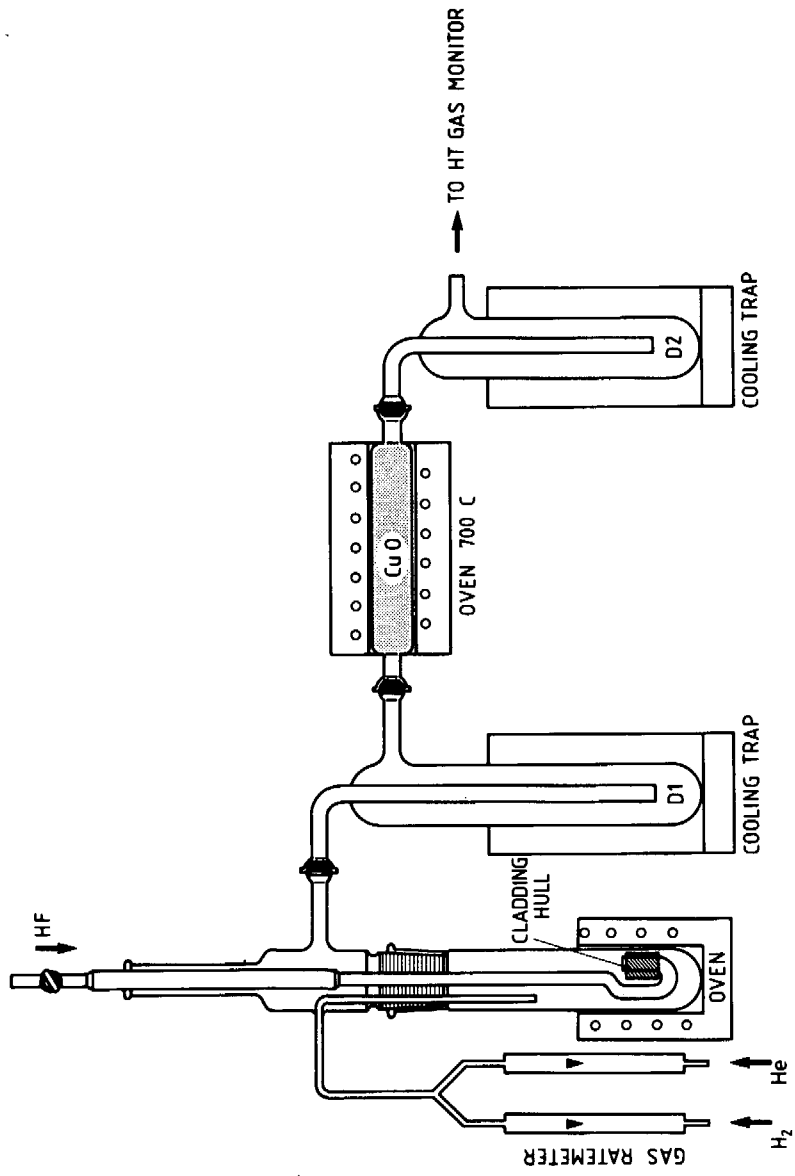


Abb. 4: Auflöseapparatur für zircaloy-Hüllrohrproben

eingeleitet wird, zu den beiden, mit Flüssigstickstoff gekühlten, Auffanggefäßen transportiert. Das Trägergas besteht zu gleichen Anteilen aus H_2 und He. Im ersten Sammelgefäß wird der Wasserdampf ausgefroren.

Der getrocknete Gasstrom wird in das auf $700^\circ C$ aufgeheizte CuO-Bett geleitet. Sein Wasserstoffanteil wird dort zu H_2O verbrannt. Der He-Strom treibt den entstehenden Wasserdampf in die zweite Kühlfalle D2, in der dieser ebenfalls ausgefroren wird. Das Abgas wird einem Tritium Gasmonitor zugeführt, mit dem eventuelle Tritiumverluste nachgewiesen werden.

III.3 Tritiumbestimmung mittels Flüssigkeitsszintillations-technik

Die bei den Desorptions- und Auflöseversuchen aus den Hüllrohrproben freigesetzten Tritiumaktivitäten werden mit Hilfe der Flüssigkeitsszintillationstechnik bestimmt. Das in den jeweiligen Auffangflaschen gesammelte tritiierte Wasser wird mit destilliertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Nach einer Homogenisierung werden dieser Lösung zwei Meßaliquote von 100 μl entnommen, die jeweils mit 10 ml des Flüssigszintillators INSTAGEL versetzt werden.

Der Tritiumgehalt dieser Meßproben wurde mit einem TRICARB-Gerät der Firma Packard bestimmt. Das Gerät wurde vorher mit standardisiertem tritiiertem Wasser nach der "channel's ratio" Methode geeicht. Ein optisches "quenching" des Szintillators durch die Aliquotzugabe wurde nicht beobachtet. So betrug das Ansprechvermögen des Spektrometers zwischen 40 - 42 % während der gesamten Meßserie.

Eine Verfälschung der Tritiumbestimmungen durch eine eventuelle Spaltproduktkontamination des Reaktionswassers konnte weitestgehend durch folgende Zusatzversuche ausgeschlossen werden:

- a) Jeweils 10 ml des auf 100 ml aufgefüllten Reaktionswassers wurden mit einem gut abgeschirmten Bohrloch-NaJ-Detektor auf β - γ -aktive Spaltprodukte untersucht. Dabei wurde keine signifikante Erhöhung der integralen

γ -Zählrate über den normalen Rauschuntergrund hinaus festgestellt. Eine Verfälschung der Meßresultate durch Kontamination der Proben mit β - γ -aktiven Spaltprodukten kann daher ausgeschlossen werden.

- b) Die mit dem TRICARB-Gerät ermittelten β -Impulshöhenspektren der Meßproben wurde mit dem in gleicher Weise aufgenommenen β -Spektrum einer "reinen" Tritiumprobe verglichen. Die Spektren erwiesen sich als identisch. Deshalb können Verfälschungen der Tritiumbestimmungen durch Kontaminationen der Proben mit β -aktiven Spaltprodukten, die nicht gleichzeitig γ -aktiv sind, ausgeschlossen werden.

IV. Experimentdurchführung und Ergebnisse

IV.1 Desorptionsversuche

Insgesamt wurden fünf Hüllrohrstücke mit jeweils mehreren Unterproben untersucht. Zwei der Hüllrohrstücke stammen aus der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe und werden mit WAK II + III bezeichnet. Die übrigen drei, bei denen der Brennstoff bei der Kraftwerksunion in Karlstein ausgestoßen worden ist, tragen die Bezeichnung KWU I, II und IV.

Die Probenstücke werden über die Schleuse in das Quarzglasgefäß eingebracht. Bei geöffnetem Ventil V3 (Abb. 1) wird die gesamte Apparatur evakuiert. Das Ventil V3 wird geschlossen, der Probenraum mit 0.02 Mol H_2 befüllt. Dies entspricht bei einem Volumen des Probenraums von 55.7 ml einem Druck von 0.9 bar bei einer angenommenen Gastemperatur von 30°C. Die Probe wird in der Wasserstoffatmosphäre auf etwa 700°C aufgeheizt. In diesem Temperaturbereich nimmt Zircaloy unter Bildung von Zirkonhydrid große Mengen Wasserstoff auf, was zu einem Druckabfall im Probenraum führen müßte /Ag, 76; Gm, 58/.

Bei den hier durchgeführten Versuchen wird eine solche Druckverminderung nicht sofort beobachtet. Erst eine intensive thermische Behandlung der Hüllrohrproben mit schnellen Temperaturwechseln

über einen Zeitraum von 3 - 5 Minuten erbringt einen Druckabfall auf typischerweise 650 - 400 mbar. Dies entspricht einer Wasserstoffaufnahme von etwa 5 - 10 mMol H_2 /g Zircaloy.

Unbestrahlte Zircaloy-Hüllrohrproben, die im Gegensatz zu den bestrahlten nur eine vergleichsweise dünne "Oxid- bzw. Passivierungsschicht" aufweisen, zeigen ein anderes Verhalten. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur erfolgt die Wasseraufnahme unmittelbar, ohne daß eine thermische Behandlung notwendig wird.

Die träge Wasserstoffaufnahme der bestrahlten Proben wird durch ihre dicke Oxidhaut erklärt, die zunächst nur ein Eindringen des Wasserstoffs durch die frischen Schnittflächen der Probenstücke zuläßt. Durch die thermische Behandlung der Proben platzt die Oxidschicht wegen der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von Oxid und Metall teilweise ab oder wird porös, so daß der Wasserstoff besser in das metallische Material eindringen kann.

Die abgeplatzte Oxidschicht enthielt wie sich später herausstellte etwa 90 % der Gesamtspltproduktaktivität der Hüllrohrproben. Durch γ -spektrometrische Messungen konnte gezeigt werden, daß fast ausschließlich Spltprodukte und kaum Aktivierungsprodukte von der Zircaloyhülse abgeplatzt waren.

Nach Beendigung des Beladevorgangs wird die Temperatur der Probe auf 1050 - 1100°C erhöht. Der im Zircaloy gebundene Wasserstoff und gleichzeitig das in der Probe gelöste Tritium wird in diesem Temperaturbereich zum großen Teil wieder ausgetrieben /Gm, 58; Ag, 76/. Ein Druckanstieg wird in der Apparatur beobachtet, der etwa 90 % der Masse des beim Beladen resorbierten Wasserstoffs entspricht.

Anschließend wird Ventil 3 geöffnet. Der tritiierte Wasserstoff strömt nun zum CuO-Bett. Nach etwa 15 Sekunden wird Ventil 3 wieder geschlossen. Im CuO-Bett wird nun der Wasserstoff und das darin enthaltene Tritium zu H_2O bzw. HTO oxidiert. Die induktive Beheizung der Probe wird beendet. Während des Abkühlens nimmt sie erneut Wasserstoff auf. Hierdurch sinkt der Gasdruck im Probenraum erneut geringfügig. Nach 15 Minuten ist der Druck im CuO-Bett merkbar unter dem Wert im Probenraum ab-

gesunken, da das entstandene Reaktionswasser bereits in der Kältefalle ausgefroren wurde. Die Probe wird nun wieder aufgeheizt auf 1100°C bis der Druck im Probenraum ein Maximum erreicht hat. Nun wird erneut Ventil 3 geöffnet und nach 15 Sekunden wieder geschlossen. Der gesamte Vorgang wird mehrmals wiederholt.

Nach Beendigung des Versuchs wird die Sammelflasche abgekoppelt und die Apparatur blindgeschlossen. Durch Rückwägen der Auffangflasche wird die Masse des gesammelten Wassers bestimmt. Zur Regenerierung des CuO-Bettes wird die gesamte Apparatur evakuiert und mit Sauerstoff befüllt. Der reduzierte Teil des CuO-Granulats wird dadurch erneut oxidiert.

Die ersten Versuche wurden mit den Proben des WAK-II-Hüllrohrstücks durchgeführt. Bei dieser Versuchsreihe wurde das Desorptionsverfahren bei einigen Versuchen wie unten beschrieben geringfügig variiert bzw. erweitert mit dem Ziel, für die nächsten Versuchsreihen eine möglichst gut reproduzierbare und somit vergleichbare Methode zu erhalten. Ein weiteres Ziel war, möglichst das gesamte Tritiuminventar der Hüllrohrproben freizusetzen und als tritiiertes Wasser in der Sammelflasche aufzufangen.

1. Probe WAK II,1

Die Probe wurde wie beschrieben mit Wasserstoff beladen, ausgegast und der freigesetzte Wasserstoff sukzessive oxidiert (Enddruck 0.1 mbar).

2. Proben WAK II,2 bis 4

Gleiche Verfahrensweise wie unter 1.; der Probenraum wurde danach nochmals mit Wasserstoff befüllt, der anschließend oxidiert wurde (Enddruck 5 - 30 mbar).

3. Probe WAK II,5

Gleiche Verfahrensweise wie unter 2.; der Probenraum wurde dann ein drittes Mal mit Wasserstoff gefüllt und die Probe erneut beladen. Der Wasserstoff wurde nochmals ausgegast und umgesetzt (Enddruck 4 mbar).

4. Proben WAK III,1 bis 3

Die Proben wurden zweimal mit Wasserstoff beladen, ausgegast und der Wasserstoff umgesetzt. Das Reaktionswasser beider Versuche wurde getrennt gesammelt, rückgewogen und ausgemessen (Enddruck etwa 0.1 mbar).

5. Probe WAK III,4

Die Probe wurde im Vakuum auf 1100°C erhitzt. Anschließend wurden bei dieser Temperatur dreimal hintereinander je 300 mbar Wasserstoff eingefüllt, die dann in eine Sammelflasche umgesetzt wurden. Anschließend wurde die Probe nochmals mit 900 mbar Wasserstoff beladen und der ausgegaste Wasserstoff in eine zweite Sammelflasche umgesetzt.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihen sind in Tabelle 3 und 4 dargestellt. In der dritten Spalte wird das Gewicht des in der Auffangflasche ausgefrorenen Reaktionswassers aufgeführt.

Das Volumen des Reaktionsgefäßes beträgt 557 ml. Bei einem Fülldruck von 900 mbar entspricht die Füllung 0.02 Mol H_2 oder 0,357 g Wasser. Bei den meisten Versuchen wird eine etwas kleinere Menge Reaktionswasser in der Sammelflasche aufgefangen. Dieser Verlust an Reaktionswasser wird durch an Verbindungsrohrstücken anhaftende Restfeuchte erklärt. Beim Einfüllen des Wasserstoffs ist durch Ableseungenauigkeiten und Gastemperaturschwankungen mit einem Fehler von 3 % zu rechnen, so daß die gesammelte Wassermenge ohnehin zwischen 0,373 und 0,340 g variieren kann.

Nimmt man an, daß die Tritiumkonzentration dieser Restfeuchte gleich groß ist wie die des ausgefrorenen Wassers, kann man aus der Differenz zwischen Soll- und Istwert einen Korrekturfaktor berechnen, der dem Reaktionswasserverlust bei der Ermittlung der tatsächlichen Tritiumkonzentrationen Rechnung trägt. In der Regel beläuft sich diese Korrektur auf Werte kleiner 5 % vom Meßwert. Um die Ergebnisse der Untersuchungen mit denen anderer Autoren vergleichbar zu machen, werden die gemessenen Aktivitätskonzentrationen auf den radioaktiven Zerfall des Tritiums korrigiert. Als Bezugszeitpunkt wird ein Jahr nach Entladung der

Brennelemente aus dem Reaktor gewählt.

Die in dieser Weise korrigierten und umgerechneten Meßergebnisse werden in der letzten Spalte der Tabellen 3 - 7 aufgeführt, während in der vorletzten Spalte die rohen Meßwerte wiedergegeben werden.

Die verschiedenen Verfahrensweisen, die zur Optimierung der Tritiumfreisetzung und Rückgewinnung angewendet wurden, liefern keine signifikant unterschiedlichen Ergebnisse, obwohl die Streuung der Einzelergebnisse erheblich ist. Alle weiteren Ausgasversuche an den KWU, I, II und IV Hüllrohrstücken werden deshalb völlig identisch nach dem zuerst beschriebenen Verfahrensprinzip durchgeführt.

Die Umsetzzeiten wurden jedoch bis zu 4 Stunden ausgedehnt. Dadurch konnte ein Enddruck von 1 bis $6 \cdot 10^{-2}$ mbar erreicht werden. Die Versuche wurden beendet, nachdem beim Aufheizen der Proben keine Verschlechterung des Vakuums mehr auftrat.

Die Ergebnisse der drei Versuchsreihen an den KWU-Hüllrohrstücken werden in den Tabellen 5 - 7 zusammengefaßt.

Um nachzuweisen, daß das als HT bzw. T_2 freigesetzte Tritium vollständig zu Wasser umgesetzt und das Reaktionswasser nahezu vollständig in der Sammelflasche aufgefangen wird, wird folgender Kontrollversuch durchgeführt:

An die Schleuse (siehe Abb. 1) wird eine Vorrichtung angeflanscht, die es erlaubt, eine Gasampulle im Vakuum zu öffnen und deren Inhalt in den Probenraum zu überführen. Die Ampulle enthält standardisiertes gasförmiges Tritium /LMRI, 80/. Die gesamte Apparatur wird bis hin zur Tritiumampulle evakuiert und ihr Brechsiegel dann zerstört. Anschließend werden 0.02 Mol H_2 eingefüllt, die zusammen mit dem HT oxidiert werden. Die Tritiumkonzentration des Reaktionswassers wird wie üblich bestimmt. Die Ergebnisse von zwei Kontrollversuchen werden in Tab. 8 dargestellt.

Die Übereinstimmung zwischen der Nominalradioaktivität des standardisierten Gases und der nachgewiesenen Tritiumradioaktivität ist sehr gut. Die Differenz beider Werte bewegt sich im Rahmen der Fehler der Standardisierung.

Probenbezeichnung	Probenmasse in Gramm	Masse des Reaktions- wassers in Gramm	spez. Tritium- aktivität in $\mu\text{Ci}^3\text{H/g}$ Zirc.	spez. Tritiumaktivi- tät (korrigiert) in $\mu\text{Ci}^3\text{H/g}$ Zirc.
WAK II, 1	1.525	0.351	418	533 ²⁾
WAK II, 2	1.312	0.646	325	406 ¹⁾
WAK II, 3	1.560	0.670	407	509 ¹⁾
WAK II, 4	1.527	0.785	434	543 ¹⁾
WAK II, 5, V1	1.498	0.769	468	628 ¹⁾
WAK II, 5, V2		0.370	34	

Tab. 3: Meßergebnisse für das Zircaloy-Hüllrohrstücks WAK II

- 1) die Angaben beziehen sich auf ein Jahr nach der Reaktorentladung
- 2) dieser Wert ist zusätzlich zu der Rückdatierung auf eine nicht vollständigen Rückgewinnung des Reaktionswassers korrigiert

Probenbezeichnung	Probenmasse in Gramm	Masse des Reaktionswassers in Gramm	spez. Tritiumaktivität in $\mu\text{Ci}^3\text{H/g Zirc.}$	spez. Tritium ¹⁾ aktivität (korrigiert) in $\mu\text{Ci}^3\text{H/g Zirc.}$
WAK III, 1-1	1.594	0.340	524	717
WAK III, 1-2		0.212	24	
WAK III, 2-1	1.520	0.342	486	672
WAK III, 2-2		0.300	27	
WAK III, 3-1	1.631	0.349	423	572
WAK III, 3-2		0.335	22	
WAK III, 4-1	1.486	0.368	552	699
WAK III, 4-2		0.323	7	

Tab. 4: Meßergebnisse für das Zircaloy-Hüllrohrstück WAK III

1) Die Ergebnisse sind auf nicht vollständige Rückgewinnung des Reaktionswassers korrigiert und beziehen sich auf ein Jahr nach der Reaktorentladung

Probenbezeichnung	Probenmasse in Gramm	Masse des Reaktionswassers in Gramm	spez. Tritiumaktivität in $\mu\text{Ci}^3\text{H/g Zirc.}$	spez. Tritium- ¹⁾ aktivität (korrigiert) in $\mu\text{Ci}^3\text{H/g Zirc.}$
KWU I, 2	1.450	0.323	680	853
KWU I, 3	1.509	0.316	716	914

Tab. 5: Meßergebnisse für das Zircaloy-Hüllrohrstück KWU I

Probenbezeichnung	Probenmasse in Gramm	Masse des Reaktionswassers in Gramm	spez. Tritiumaktivität in $\mu\text{Ci}^3\text{H/g Zirc.}$	spez. Tritium- ¹⁾ aktivität (korrigiert) in $\mu\text{Ci}^3\text{H/g Zirc.}$
KWU II, 4	1.465	0.345	1056	1241
KWU II, 5	1.455	0.343	930	1093
KWU II, 6	1.656	0.328	875	1078

Tab. 6: Meßergebnisse für das Zircaloy-Hüllrohrstück KWU II

1) Die Ergebnisse sind auf nicht vollständige Rückgewinnung des Reaktionswassers korrigiert und beziehen sich auf ein Jahr nach der Reaktorentladung

Probenbezeichnung	Probenmasse in Gramm	Masse des Reaktionswassers in Gramm	spez. Tritiumaktivität in $\mu\text{Ci } ^3\text{H/g Zirc.}$	spez. Tritiumaktivität in $\mu\text{Ci } ^3\text{H/g Zirc.}$ ¹⁾
KWU IV, 1	1.448	0.343	989	1162
KWU IV, 2	1.426	0.349	982	1143
KWU IV, 3	1.494	0.338	980	1174
KWU IV, 5	1.490	0.339	932	1106

Tab. 7: Meßergebnisse für das Zircaloy-Hüllrohrstück KWU IV

1) Die Ergebnisse sind auf nicht vollständige Rückgewinnung des Reaktionswassers korrigiert und beziehen sich auf ein Jahr nach der Reaktorentladung.

Standardbezeichnung	Normvolumen des Standards in cm ³	Aktivität des Standards laut Zertifikat /LMRI,80/ in µCi	Masse des Re- aktionswassers in Gramm	¹⁾ nachgewiesene Tritiumaktivi- tät in µCi
1953/25.11.80	3.716	4.480 (+134)	0.343	4.598
1954/24.11.80	3.566	4.299 (+129)	0.351	4.353

Tab. 8: Ergebnisse der Kontrollversuche

1) auf Reaktionswasserverlust korrigiert

Aus den Ergebnissen der Kontrollversuche wird der Schluß gezogen, daß das aus den Zircaloy-Proben als HT freigesetzte Tritium im CuO-Bett vollständig zu HTO oxidiert wird. Weiterhin wird dieses tritiierte Wasser fast quantitativ in der Sammelflasche ausgefroren. Die Übereinstimmung zwischen Soll- und Ist-Radioaktivität zeigt darüber hinaus, daß die Tritiumbestimmung mittels Flüssigkeitsszintillationstechnik nur mit einem vernachlässigbarem Fehler behaftet ist.

IV.2 Auflöseversuche

Die Referenzversuche zur Ermittlung des Tritiuminventars von Zircaloy-Proben, deren Parallelproben nach dem beschriebenen Verfahren ausgegast worden sind, wurden mit der in Kapitel III.2 beschriebenen Apparatur vorgenommen.

Es wurden insgesamt vier Hüllrohrproben aufgelöst:

Die beiden Auflöseversuche an den Proben WAK III, 5 und 6 dienten zur Bestimmung der Tritiumkonzentration der aus dem Hüllrohrabschnitt WAK III stammenden Unterproben. Die Ergebnisse dieser Auflöseversuche sind also direkt vergleichbar mit den Ergebnissen der Desorptionsversuche an den übrigen Unterproben WAK III, 1 bis 4 des gleichen Hüllrohrabschnitts.

Mit den Auflöseversuchen an den Proben WAK 3 und 5 sollte gezeigt werden, daß die Zircaloy-Proben nach der Desorptionsbehandlung nur noch zu vernachlässigende Mengen Tritium enthalten.

Zur Durchführung der Auflöseversuche werden die Proben am unteren Ende der beweglichen Welle befestigt. Die Apparatur wird gasdicht verschlossen, evakuiert und mit Helium geflutet. Die Säurevorlage - 50 ml H_2SO_4 - wird auf Siedetemperatur erhitzt, die Probe dann in die Vorlage eingetaucht. Der He- und H_2 -Durchsatz durch die Apparatur wird auf jeweils 5 l/h eingeregelt. Das CuO-Bett wird auf 700°C erhitzt und die beiden Kühlfallen mit Flüssigstickstoff befüllt.

Nach diesen vorbereitenden Maßnahmen wird zur Inangasetzung der Auflösereaktion durch das Innere der Welle 1 ml konzen-

trierte HF der Säurevorlage zugesetzt. Zur Aufrechterhaltung der Reaktion wird in Abständen von einigen Minuten weitere HF zugeführt bis das Hüllrohrstück vollständig aufgelöst ist. Der Auflösevorgang dauert etwa 30 Minuten. Als Löserückstand erhält man wenige mg eines schwarzen Pulvers, das offensichtlich aus der inneren und äußeren Passivierungsschicht der Zircaloyprobe stammt.

Das bei der Auflösung als HT freigesetzte Tritium wird von dem Transportgas bis zum CuO-Bett befördert. Dort wird das gasförmige Tritium zusammen mit dem Wasserstoffanteil des Transportgases zu tritiiertem Wasser oxidiert. Der entstehende Wasserdampf schlägt sich zum Teil in dem Verbindungsrohrstück zwischen dem CuO-Bett und der zweiten Kühlfalle D2 nieder. Zum größten Teil wird dieser Wasserdampf in der zweiten Kühlfalle ausgefroren.

Nach Beendigung des Auflöserversuchs wird das in den Verbindungsrohrstücken zwischen Auflösegefäß und D1 sowie zwischen CuO-Bett und D2 sich niedergeschlagene Kondensat in das jeweils zugehörige Auffanggefäß getrieben. Dazu werden die Verbindungsrohrstücke vorsichtig erhitzt und die dort kondensierte Feuchte mit dem Heliumstrom in die nächste Falle transportiert.

Zur Bestimmung der HTO-Komponente wird das in D1 ausgefrorene Destillat aufgetaut und mit der Säurevorlage wieder vereinigt. Die Vorlage wird mit destilliertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt, wovon anschließend wenige ml vorsichtig nach D1 überdestilliert werden. Von diesem Destillat werden zwei Meßaliquote von 100 μ l für die Tritiumbestimmung entnommen. Der Rest des Destillats wird (wie in Kapitel III.3 beschrieben) γ -spektrometrisch untersucht, um Verfälschungen der Resultate durch Spaltproduktkontaminationen auszuschließen.

Zur Bestimmung der Aktivität des als HT freigesetzten Tritiums wird das in D2 ausgefrorene Reaktionswasser aufgetaut und auf 100 ml aufgefüllt. Dieser Lösung werden wiederum zwei Aliquote von 100 μ l für die Flüssigszintillationsmessungen entnommen.

Die Tritiumverluste mit dem Abgas werden mit einem Tritium-Gas-Monitor kontrolliert. Die Verluste betragen jeweils weniger als 1 % des insgesamt freigesetzten Tritiums und werden deshalb bei der Auswertung vernachlässigt.

Die Ergebnisse der Auflöseversuche an zwei WAK-Hüllrohrstücken sind in Tab. 9 dargestellt. Die erste Spalte enthält die Tritiumradioaktivitätskonzentration, die als HT freigesetzt wird, während die zweite Spalte die Tritiumradioaktivität der HTO-Komponente darstellt. Die beiden letzten Zeilen der Tab. 9 enthalten die Ergebnisse von zwei Auflöseversuchen an WAK II-Proben, die zuvor ausgegast worden sind.

Probenbezeichnung	A _{HT} in μCi/g Zirc. 2)	A _{HTO} in μCi/g Zirc. 2)	A _{total} in μCi/g Zirc. 2)	A _{HT} /A _{total} in %
KWO-WAK, III, 5	576	19	595	97
KWO-WAK, III, 6	620	18	638	97
1) KWO-WAK, II, 3	8	2	10	-
1) KWO-WAK, II, 5	3	2	5	-

Tab. 9: Ergebnisse der Auflösungsversuche an zwei WAK III und an zwei ausgegasteten WAK II-Hüllrohrstücken

- 1) diese Proben sind vor der Auflösung einem Ausgasversuch unterzogen worden
- 2) die angegebenen Werte sind zurückgerechnet auf ein Jahr nach Entladung der Brennelemente aus dem Reaktor

V. Diskussion der Meßergebnisse

Die Mittelwerte der Meßergebnisse für die einzelnen Meßreihen werden zusammen mit der jeweiligen Streubreite in Tab. 10 zusammengefaßt. Zusätzlich werden die jeweils gewählte Freisetzungsmethode und die Anzahl der Unterproben pro Meßserie aufgeführt.

In der ersten Meßreihe (WAK II) wurden verschiedene Verfahrensvarianten bei der Wasserstoffbeladung bzw. -desorption getestet bezüglich einer möglichst vollständigen Freisetzung und Rückgewinnung des gebundenen Tritiums. Die Schwankungen der Einzelergebnisse von 15 % um den Mittelwert sind für diesen Hüllrohrabschnitt zwar besonders groß, jedoch konnte anhand der Einzelergebnisse keine eindeutige Entscheidung über die günstigste Verfahrensvariante getroffen werden. Bei dieser Versuchsserie mußte auf eine Korrektur der Meßergebnisse auf eine nicht vollständige Rückgewinnung des Reaktionswassers verzichtet werden, da die Gesamtmenge des bei den zwei Umsetzungen eingesetzten Wasserstoffs nicht bekannt war. Nach den bei den späteren Versuchsserien gemachten Erfahrungen beträgt aber diese Korrektur höchstens 5 % vom Meßwert, so daß der in Tabelle 10 angegebene Mittelwert um diesen Prozentsatz zu klein sein könnte.

Die Proben WAK II, 3 und 5 wurden nach der Desorptionsbehandlung aufgelöst, um den nicht ausgasbaren Anteil des Tritiums am Gesamtinventar zu bestimmen. Im Mittel über die beiden Auflöseversuche wurde eine Restkonzentration von 8 $\mu\text{Ci T/g Zirc.}$ ermittelt. Bezieht man die in den Desorptionsversuchen freigesetzte Tritiumradioaktivität auf die Gesamtradioaktivität, so erhält man:

$$\frac{\dot{A}_{\text{Desorption}}}{\dot{A}_{\text{Desorption}} + \dot{A}_{\text{Auflösung}}} = 98.5(6) \% \quad (3)$$

Dies bedeutet, daß mindestens 98 % des gesamten Tritiuminventars durch die Desorptionsbehandlung aus den Zircaloyhüllrohrstücken freigesetzt und zu tritiiertem Wasser umgesetzt worden ist.

Von den insgesamt sechs Proben der WAK III-Serie wurden zwei Proben aufgelöst und vier Proben ausgegast, wobei jeweils die

Probenbezeichnung	Art der Behandlung	Zahl der Proben	Mittelwert (Streuung) der Aktivität in $\mu\text{Ci/g}$ Zirc.
WAK II	Desorption	(5)	524 (80)
WAK II	Auflösung nach Desorption	(2)	8 (3)
WAK III	Auflösung	(2)	617 (2)
WAK III	Desorption	(4)	665 (65)
KWU I	Desorption	(2)	884 (43)
KWU II	Desorption	(3)	1137 (90)
KWU IV	Desorption	(4)	1146 (30)

Tab. 10: Zusammenstellung der Mittelwerte (Streuung) der Messergebnisse für die einzelnen Meßreihen

freigesetzten Tritiummengen zurückgewonnen und die Tritiumaktivitäten bestimmt wurden.

Die beiden Auflöseversuche liefern eine mittlere Tritiumkonzentration von 617 $\mu\text{Ci T/g}$ Zircaloy, wobei die Abweichung der Einzelwerte vom Mittelwert praktisch zu vernachlässigen ist. Demgegenüber ergeben die vier Desorptionsversuche an den übrigen Parallelproben eine mittlere Tritiumkonzentration von 665 $\mu\text{Ci T/g}$ Zircaloy mit einer beträchtlichen mittleren Abweichung von 10 % vom Mittelwert.

Unterstellt man, daß die ursprüngliche Tritiumkonzentration der sechs Parallelproben gleich groß gewesen ist, dann liefert der Vergleich der beiden Mittelwerte eine Aussage über die relative "Effektivität" beider Freisetzungsmethoden:

$$\frac{\dot{A}_{\text{Desorption}}}{\dot{A}_{\text{Auflösung}}} = 1.08 \quad (11)$$

Innerhalb des Fehlers, der sich im wesentlichen aus den großen Streubreiten der Desorptionsversuchen ergibt, liefern also beide Freisetzungsmethoden identische Tritiumkonzentrationen.

Die übereinstimmenden Ergebnisse beider Methoden deuten darauf hin, daß das in den Zircaloy-Proben gebundene Tritium vollständig erfaßt wurde und daß beide Methoden somit für eine quantitative Bestimmung des Tritiuminventars von Zircaloy-Hüllrohrproben geeignet sind. Diese Behauptung wird auch durch die Ergebnisse der Kontrollversuche (siehe Tab. 9) gestützt.

Erstaunlich ist die große Streubreite der Einzelergebnisse sämtlicher Desorptionsversuche. Demgegenüber liefern die beiden Auflöseversuche an den Proben WAK III, 3 und 5 nahezu identische Tritiumkonzentrationen. Die unterschiedlichen Streubreiten beider Methoden erlauben zwei Interpretationsmöglichkeiten:

1. Die Tritiumkonzentration benachbarter Hüllrohrproben ist nahezu identisch. Dann müßte die große Streuung der Ergebnisse der Desorptionsversuche auf eine schlechte Reproduzierbarkeit des Verfahrens zurückzuführen sein. Für diese Hypothese sprechen die Ergebnisse der beiden Auflösever-

suche (Tab. 9), die identische Tritiumkonzentrationen ergeben. Dagegen sprechen die Ergebnisse der Kontrollversuche nach Tab. 8.

2. Selbst benachbarte Hüllrohrproben, die wegen ihrer gemeinsamen Bestrahlungsgeschichte gleichen Abbrand und gleiche Leistungsdichte aufweisen, besitzen leicht unterschiedliche Tritiumkonzentrationen. In diesem Fall wäre die Streuung der Einzelergebnisse nicht auf eine schlechte Reproduzierbarkeit des Verfahrens zurückzuführen sondern auf den unterschiedlichen Gehalt der untersuchten Proben. In diesem Fall müßte die gute Übereinstimmung der beiden Auflöseversuche rein zufällig sein.

Aufgrund der hier durchgeführten Experimente läßt sich keine eindeutige Entscheidung für eine der beiden Interpretationsmöglichkeiten treffen.

Die Probe WAK III,4 wurde - wie bereits in Kap. IV.1 beschrieben - im Vakuum auf 1100°C aufgeheizt. Bei aufgeheizter Probe wurde 3 mal je $1/3$ der üblichen Menge Wasserstoff eingefüllt und jeweils möglichst vollständig oxidiert und ausgefroren. Das Versuchsergebnis stimmt gut mit den anderen Werten überein.

Dieser Versuch zeigt deutlich, daß zur Desorption des Tritiums nicht notwendigerweise eine Wasserstoffbeladung erforderlich ist. Das Tritium wird durch Erhitzen auf 1100°C in demselben Maße ausgetrieben wie durch das Beladen und anschließende Desorbieren von Wasserstoff. Dies bedeutet, daß bei einer technischen Anwendung des vorgeschlagenen Verfahrens, Tritium ohne weitere Verdünnung mit Wasserstoff in der bereits vorhandenen hohen Anreicherung gewonnen werden kann.

Wasserstoff mußte bei den hier durchgeführten Desorptionsversuchen nur deshalb als Trägergas zugesetzt werden, um einen quantitativen Nachweis des desorbierten Tritiums möglich zu machen.

Die bei den WAK-Proben gemessenen Tritiumwerte liegen um etwa den Faktor 2 niedriger als die Ergebnisse von neueren Untersuchungen an ähnlichen Proben /Ne, 80/. Um diese erhebliche Differenz besser interpretieren zu können, wurden im Anschluß

an die bisher diskutierten Messungen Proben untersucht, deren Vorgeschichte (lokaler Abbrand, Stabposition, Stableistung etc.) genau bekannt waren.

Die Meßergebnisse für die Proben KWU II und IV liegen mit 1137 (90) $\mu\text{Ci}^3\text{H/g}$ Zirc. und 1146 (30) $\mu\text{Ci}^3\text{H/g}$ Zirc. deutlich über den Werten bei den WAK-Hülsen. Die Streuung ist mit 7,9 % und 2,6 % geringer als bei den vorausgegangenen Versuchen.

Aufgrund dieser Ergebnisse und aufgrund der Kontrollversuche (Tab. 8) können die niedrigen Meßwerte bei den WAK-Proben nur durch ein geringeres Ausgangsinventar erklärt werden. Vermutlich ist der lokale Abbrand der untersuchten WAK-Hüllrohre geringer als der bekannte mittlere Abbrand dieser Brennelemente. Auf einen geringeren Abbrand deutet auch die um ein Mehrfaches geringere Dosisleistung hin, die nicht alleine durch eine längere Abklingzeit erklärt werden kann.

Die um 20 % geringere Tritiumausbeute bei den Proben KWU I gegenüber den KWU II und IV-Proben kann nicht erklärt werden. Fehler bei der Experimentdurchführung oder bei der Tritiumbestimmung sind sehr unwahrscheinlich.

VI. Zusammenfassung

Es wurde ein Verfahren zur Desorption von Tritium aus Zircaloy-Hüllrohren abgebrannter Brennstäbe aus Leichtwasserreaktoren im Labormaßstab getestet. Die Desorption des Tritiums wurde durch induktives Erhitzen von Zircaloy-Proben auf 1100°C unter Vakuum oder unter Wasserstoffatmosphäre erreicht.

In der vorhandenen Apparatur wurde das desorbierte Tritium zusammen mit Wasserstoff oxidiert und anschließend in einer Kältefalle ausgefroren. Durch die Temperaturbehandlung wurden mindestens 98 % des Tritiuminventars desorbiert. Die Entfernung des Tritiums aus dem Hüllrohrmaterial wird nicht begünstigt durch Beladen mit Wasserstoff vor der Desorption.

Die Hüllrohrstücke verändern ihre mechanischen Eigenschaften durch die Behandlung nur geringfügig. Das untersuchte Probenmaterial stammt von Brennelementen, die im Druckwasserreaktor

Obrigheim abgebrannt wurden.

Proben, die 1975 aus dem Reaktor entladen und 1977 im Auflöser der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe behandelt wurden, hatten ein Tritiuminventar bezogen auf ein Jahr nach Reaktorentladung von etwa $650 \mu\text{Ci}^3\text{H/g}$ Zirc.. Demgegenüber sind an Hüllrohrproben die 1977 aus dem Reaktor entladen und mechanisch vom Brennstoff getrennt wurden $1140 \mu\text{Ci}^3\text{H/g}$ Zirc. gemessen worden. Der erhebliche Unterschied der Meßwerte wird auf entsprechende Unterschiede im Tritiuminventar zurückgeführt.

Die Meßergebnisse bei den Desorptionsexperimenten wurden durch Auflöse- und Kontrollversuche mit standardisierten Tritiumproben bestätigt.

Aufgrund des geringen technischen Aufwandes und der wenigen Verfahrensschritte sind bei der Übertragung des Verfahrens in einem technischen Maßstab keine größeren Probleme zu erwarten.

VII. Literaturverzeichnis

- /Ag, 76/ A.T. Ageenkov, A.A. Buravtsov, E.M. Valuev,
L.I. Golubev, Z.V. Ershova, V.V. Kravtsev,
A.F. Shvoev
Opredelenie soderzhaniya tritiya i kritpona v
tvelakh VVER i izuchenie raspredeleniya ikh na
operatisiyakh podgotovki tvelov k regeneratsii
Atomnaya energiya 41 (1976) No. 1, S. 23 - 25
Übersetzt aus dem Russischen von Rosemarie Corssen
- /Gm, 58/ Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie,
Zirkonium, System Nr. 42, 8. Aufl. 1958
Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße
- /GO, 70/ Goode, J.H., V.C.A. Vaughen
ORNL Experiments on the Behaviour of Tritium
During Head-End Processing of Irradiated Reactor
Fuels, Oak Ridge National Lab., Tenn., Febr. 1970
ORNL-TM-2793, 22 S.
- /GOR, 78/ Gorman, D.J., K.Y. Wong
Environmental Aspects of Tritium form CANDU
Station Releases
Behaviour of Tritium in the Environment,
Proc. Symp., San Francisco, 16. - 20. Okt. 1978
- /Gro, 71/ Grossmann, L.Bn., J.O. Hegland
Tritium Distribution in High Power Zircaloy Fuel
Elements
Nuclear Engineering Laboratory, General Electric Company
Vallecitos Nuclear Center,
Pleasanton, California, 94566, 1971
- /Ha, 74/ Haug, H.V.
Calculations and Compilations of Composition,
Radioactivity, Thermal Power, Gamma and Neutron
Release Rates of Fission Products and Actinides
of Spent Power Reactor Fuels and Their Reprocessing
Waste
Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK-1945
April 1974

- /Kro, 80/ Kroth, K., u. a.
Classification at Cladding Hulls in Regard to
their Conditioning and Disposal
International Symposium on the Management of
Alpha-Contaminated Waste, Wien 2. - 6. Juni 1980
- /LMRI, 80/ Laboratoire de métrologie des rayonnements
ionisants,
Lieferant der gasförmigen Tritiumstandards
- /Ne, 80/ Persönliche Mitteilung
- /ON, 78/ Ontario Hydro Tritium Control Working Party Report,
Sept. 1978, File 907 - 01850 - p.
- /SO, 78/ Sovka, G.A.
Tritium Control in CANDU Nuclear Stations,
Waste Management and Fuel Cycles, Prac. Symp.,
Tucson, AZ, 6. - 8. März 1978
Conf-780316, S. 489 - 510
- /Wi, 80/ Wiese, H., u. a.
Der Weg des Tritiums bei der Wiederaufarbeitung
bestrahlter Kernbrennstoffe in der Wiederaufar-
beitungsanlage Karlsruhe,
Jahrestagung Kerntechnik 1980