

Microgolf geïnduceerde verbranding van grafiet

KANDIDAAT

Jeroen Hoffmann

MENTOR

dr. Karen Van Hecke

dr. Lesley Adriaensen

STAGEBEGELEIDER

dr. Dorine Wambeke

Opleiding

Bachelor in de industriële wetenschappen: chemie

2010-2011



Dankwoord

De bachelorproef is een uitdagende mijlpaal in de schoolgaande carrière naar een master in de industriële wetenschappen. De stage bij het SCK•CEN heeft een blijvende goede indruk bij mij achtergelaten. Niet enkel heb ik enorm veel kunnen bijleren over nucleaire toepassingen, het heeft ook een duidelijk beeld van het bedrijfsleven kunnen weergeven. Dat deze ervaring aangenaam is mogen verlopen is toch wel te danken aan enkele individuen die ik dan ook even in de bloemen wil zetten.

In eerste plaats wil ik mijn mentor Karen Van Hecke bedanken. Zij heeft het mogelijk gemaakt om deze proef aan te vatten en heeft me tijdens de hele stage bijgestaan. Indien ik vragen had, raad of ideeën zocht, kon ik keer op keer bij haar terecht. Door de goede samenwerking is de proef in goede banen kunnen lopen. Samen met Lesley Adriaensen heeft ze mijn scriptie op de voet gevolgd, gelezen en verbeterd waarvoor mijn dank.

Tevens wil ik Wendy Mentens bedanken voor de hulp en steun tijdens het praktisch gedeelte van deze proef. Ze stond steeds voor me klaar en wist altijd voor een positieve wending te zorgen.

Graag wil ik ook mijn docent en stagebegeleider Dorine Wambeke bedanken. Van haar heb ik een goede opvolging genoten als ook heeft zij mij geholpen bij het verbeteren van dit werk.

Ook wil ik de collega's van de expertisegroep radiochemische analyse bedanken voor de aangename tijd en goede sfeer waarvan ik tijdens de stage heb kunnen genieten.

Ten slotte gaat mijn dank uit naar mijn ouders die het mogelijk maken om verder te studeren en me de nodige steun hierbij geven.

SAMENVATTING

Met de komst van de allereerste reactor in België, BR1, was het tijdperk voor de studie rondom kernenergie aangebroken. Dit exemplaar is ongeveer 50 jaar geleden gebouwd en heeft zijn dienst bewezen. Hoewel het nog steeds dienst doet, houdt men in het achterhoofd dat het gebruik uiteindelijk zal verminderen tot het moment waarop men genoodzaakt is om het gebruik te stoppen en de reactor te ontmantelen. De BR1 is een grafiet gemodereerde reactor. Om de geschikte verwerkings en /of bergingsmethode van deze grafiet te kunnen bepalen is men op zoek naar een geschikte analytische methodes voor de exacte bepaling van de samenstelling.

Er is duidelijk behoefte om deze grafiet te analyseren op verschillende verontreinigingen. Met de meeste analysetechnieken kan men slechts vloeibare stalen analyseren. Daarom moeten de grafietmonsters eerst omgezet worden naar een vloeibare waterige toestand. Dit is mogelijk door gebruik te maken van een microgolf geïnduceerde verbranding met een reflux-stap.

Deze bachelorproef kadert in het onderzoek naar de ideale gesloten ontsluitingsmethode voor de verbrandingsstap geïnduceerd door microgolfstraling. Er werd proefondervindelijk verder gezocht naar de meest ideale omstandigheden waarin de grafiet optimaal verbrandt. De staal preparatie bestaat uit het verfijnen van het te verwerken grafiet, gevolgd door het fabriceren van pellets door gebruik te maken van suikerwater wat ingedikt wordt door verdamping. De verbranding gebeurde bij een ideaal vermogen van 600Watt geleverd door een microgolfoven. Voor de reflux werd er gebruik gemaakt van 0,1M salpeterzuur en energie geleverd door de microgolfoven. Door toevoeging van 50µL ammoniumnitraat op het staal werd de ontbranding sneller geïnitieerd. Suiker werd toegevoegd om het staal van de nodige warmte te voorzien zodat ook het grafiet volledig kon verbranden. Uiteindelijk is er gewerkt met verschillende methoden voor het inbrengen van het staal, waarbij het in pelletvorm de beste resultaten liet waarnemen.

INHOUDSOPGAVE

HOOFDSTUK 1: INLEIDING	1
1.1 SCK•CEN Studiecentrum voor Kernenergie	1
1.2 Situering	2
1.2.1 Reactor BR1	2
1.3 Doelstelling.....	2
HOOFDSTUK 2: THEORETISCHE ACHTERGROND	3
2.1 Radionucliden en radioactief verval	3
2.2 Kernsplijting.....	5
2.3 Fissie- en activeringsproducten	6
2.4 Grafiet	6
2.4.1 Kristalstructuur van grafiet.....	6
2.4.2 Nucleaire toepassingen.....	7
2.4.3 Belang van grafietanalyse	8
HOOFDSTUK 3: EXPERIMENTEEL GEDEELTE	9
3.1 Inleiding	9
3.2 Instrument	10
3.3 Veiligheid.....	11
3.4 Bereiding van de stalen en reagentia.....	11
3.5 Ontsluiting	14
3.6 Resultaten	15
3.6.1 Concentratie grafiet/suiker	16
3.6.2 Vermogen van de microgolfoven.....	16
3.6.3 Volume ammoniumnitraat	16
3.6.4 Verscheidene methoden voor staal inbreng	16
3.6.4.1 Poedervorm	17
3.6.4.2 Pelletvorm.....	17
HOOFDSTUK 4: BESLUIT	18

Symbolen- en afkortingenlijst

Barn	Oppervlakte maat voor werkzame doorsnede in deeltjes fysica (geen SI-eenheid)
BR1	Belgische reactor 1
eV	Elektronvolt (eenheid van energie gelijk aan $1,602 \times 10^{-19} \text{J}$)
MeV	Mega elektronvolt (10^6eV)
SCK•CEN	Studiecentrum voor kernenergie•Centre d'étude de l'Energie Nucléaire
Watt	Eenheid van vermogen in joule per seconde

FIGUREN- EN TABELLENLIJST

Figuur 2.1: Nucleus α -verval	3
Figuur 2.2: Nucleus β^- -verval	4
Figuur 2.3: Waarschijnlijkheidsverdeling van de bij fissie van ^{235}U ontstane splijtingproducten	6
Figuur 2.4: Kristalstructuur grafiet	7
Figuur 3.1: Overzicht grafiet analyse	9
Figuur 3.2: Multiwave 3000	10
Figuur 3.3 Rest na verbranding 129,5mg grafiet op drager	12
Figuur 3.4 Rest na verbranding grafiet in kwarts houder	12
Figuur 3.5: Grafiek invloed T op ΔG	13
Figuur 3.6: Vullen drager + toevoeging ammoniumnitraat	14
Figuur 3.7: Laden bom	14
Figuur 3.8: Afsluiting recipiënt	14
Figuur 3.9: Bom + kap	15
Figuur 3.10: Carrousel.....	15
Figuur 3.11 Grafiet pellets	17
Figuur 3.12: Rest verbranding pellet	17
Figuur 3.13: Rest verbranding pellet in zuur	17
Tabel 3-1: Instelling ontsluitingsprogramma	15

Hoofdstuk 1: Inleiding

Deze bachelorproef kadert in het onderzoek van het studiecentrum voor kernenergie naar een analysemethode voor grafiet. Het grafiet dat gebruikt wordt als moderator in de Belgische reactor 1, BR1, doet al meer dan 50jaar dienst. Ooit zal deze reactor moeten ontmanteld worden. Het is momenteel nog niet duidelijk wat er met deze grafietmoderator zal gebeuren (verbranding, recyclage voor nucleaire toepassingen, berging) na ontmanteling. De gekozen optie zal afhangen van de exacte samenstelling van het grafiet. Daarom wordt in de expertisegroep radiochemische analyse van het studiecentrum voor kernenergie, SCK•CEN, momenteel onderzoek verricht naar het ontwikkelen van analysemethododes voor bestraalde reactorgrafiet.

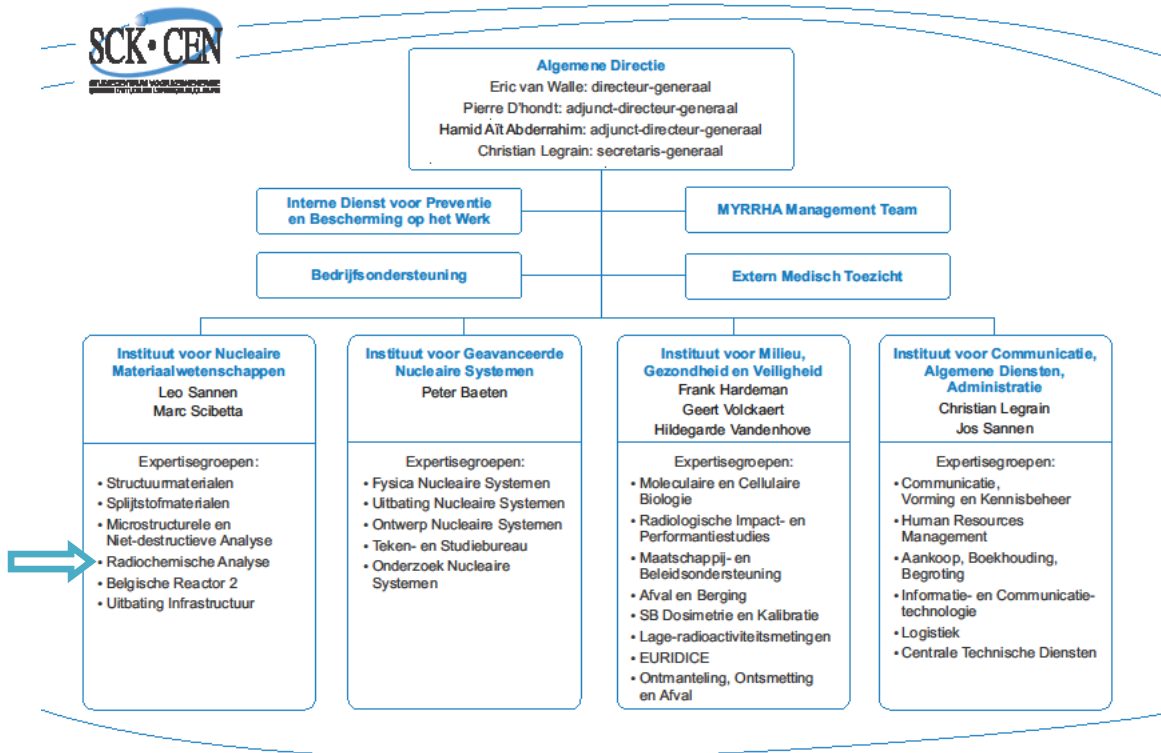
1.1 SCK•CEN Studiecentrum voor Kernenergie

Het studiecentrum voor kernenergie SCK•CEN werd opgericht in 1952. Deze stichting van openbaar nut met een privaatrechtelijke structuur onder de voogdij van de Belgische federale minister van Energie verschaft de academische en industriële wereld toegang tot de wereldwijde ontwikkeling van kernenergie. Het SCK•CEN is gelegen te Mol in Antwerpen en telt ongeveer 600 werknemers.

Sinds 1991 wordt er meer aandacht besteed aan onderzoek over vraagstukken met betrekking tot de samenleving:

- Veiligheid van kerninstallaties
- Stralingsbescherming
- Veiligheid behandeling en berging van radioactief afval
- Strijd tegen ongecontroleerde proliferatie van splijtbaar materiaal

De analyse van grafiet wordt onderzocht door de expertisegroep radiochemische analyse. Zoals te zien in het organigram hieronder bevindt deze groep zich in de bedrijfstak instituut voor nucleaire materiaal wetenschappen en verricht onderzoek naar de structurele en functionele materialen die deel uitmaken van huidige en toekomstige nucleaire systemen. De materiaalkeuze voor de diverse componenten vormt samen met het functioneel ontwerp dat de werkingsvoorwaarden bepaalt de hoeksteen voor de verwezenlijking van veilige en duurzame reactorsystemen⁽¹⁾



1.2 Situering

Hoewel men in de jaren 60, kernenergie als energie van de toekomst beschouwde blijkt die toekomst achteraf toch niet zo rooskleurig als gedacht. Met de eerste kritische toestand van de BR1 in Mol was het tijdperk van de kernenergie in België aangebroken.

1.2.1 Reactor BR1

De Belgische reactor 1 is een onderzoeksreactor van het type "natuurlijke uranium – grafiet – lucht" en werd voor het eerst kritisch in mei 1956. Het SCK·CEN gebruikt de reactor hoofdzakelijk als een bron van neutronen voor fysische experimenten, voor neutronen activeringsanalyse (NAA) en kalibratie van nucleaire detectoren en voor het bepalen van werkzame doorsneden van elementen.

De reactorkern bestaat uit een matrix van 14500 blokken grafiet. Deze fungeren als moderator, met een totaal volume van $(6,7 \times 6,8 \times 6,8) \text{ m}^3$. In dit volume bevinden zich 829 horizontale kanalen, waarvan er 569 geladen zijn met natuurlijk uranium (0,7% ^{235}U). De lading in de kern heeft een cilindrische straal van ongeveer 2,4m. Elk brandstof kanaal bevat 23 uranium eenheden. De geometrie van een eenheid bestaat uit een cilinder van natuurlijk metallisch uranium verpakt in een aluminium huls. De totale massa van de kern bedraagt ongeveer 25 ton. ⁽¹⁾

1.3 Doelstelling

het doel van deze bachelorproef was onderzoek en laboratoriumwerk te verrichten om de ontsluiting van grafiet door middel van verbranding te optimaliseren. Proefondervindelijk werden de reactieomstandigheden aangepast totdat een gehele verbranding verkregen werd.

Hoofdstuk 2: Theoretische achtergrond

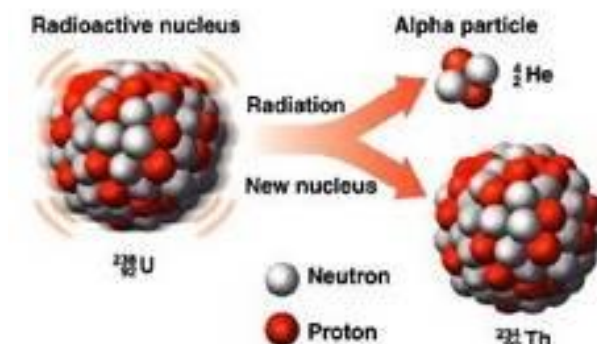
2.1 Radionucliden en radioactief verval

De elementaire bouwstenen van atoomkernen bestaan uit twee soorten deeltjes: positief geladen, de protonen en elektrisch neutrale, de neutronen. Het aantal protonen, weergegeven door het atoomnummer, bepaalt de chemische eigenschappen van de elementen. Het aantal neutronen in de kern kan voor een element variëren, zo is het mogelijk dat er voor één element meerdere atoomsoorten bestaan, isotopen genaamd. Het totaal aantal deeltjes (= nucleonen) in de kern wordt weergegeven door het massagetal

Er kunnen in theorie oneindig veel atoomsoorten of nucliden worden gevormd door wijziging van het aantal protonen en neutronen. Uit de praktijk blijkt dat het aantal combinaties gelimiteerd wordt door de balans die er moet bestaan tussen de afstotende Coulombkrachten die onderling bij de protonen optreden en de aantrekkingskrachten die tussen alle nucleonen heersen. Zo zijn er uiteindelijk een tweeduizendtal nucliden te onderscheiden, waarvan er 283 stabiel zijn. Bij alle instabiele nucliden is er sprake van een ongunstige neutronen/protonenverhouding wat de kern instabiel maakt. Om deze instabiliteit te verminderen zullen de nucliden deeltjes en/of elektromagnetische straling van hoge energie (=radio actieve straling) uitzenden, waardoor ze vervallen tot een nuclide van een ander element. Dit proces, radioactief verval genaamd, blijft plaatsvinden totdat de neutronen/protonenverhouding een gunstige waarde bereikt heeft en het oorspronkelijk nuclide vervallen is tot een nieuw, stabiel nuclide.

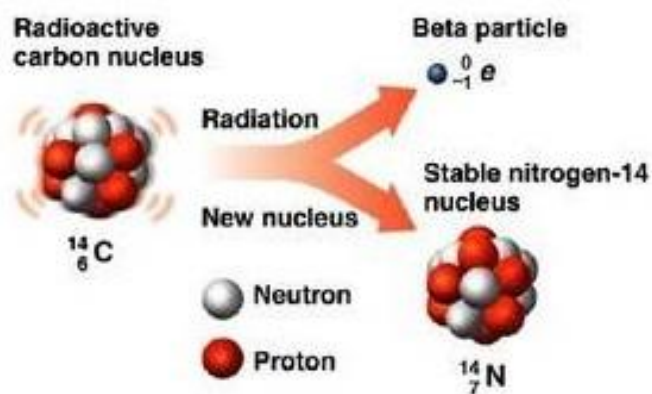
Er bestaan verschillende soorten radioactief verval:

- α -verval: de zware nucliden kunnen stabiliseren door het uitzenden van een α -deeltje, dit deeltje bestaat uit twee protonen en twee neutronen. Na het verval telt de moedernuclide twee protonen en twee neutronen minder.



Figuur 2.1: Nucleus α -verval

- β^- -verval: indien de nucliden een te grote neutronen/protonenverhouding hebben stabiliseren ze zich door de omvorming van een neutron tot een proton, met afgifte van een β^- -deeltje (een elektron); β^- -verval is de meest voorkomende soort van bètaverval. Vooral in de kernreactoren komt praktisch uitsluitend deze vorm van bètaverval voor. Indien er sprake is van een te kleine neutronen/protonen verhouding zal er stabilisatie optreden na overgang van een proton tot een neutron, met afgifte van een β^+ -deeltje (een positron). Bij de derde soort van β -verval, elektronenvangst vervalst het moedernuclide tot een nuclide die een proton minder en een extra neutron bezit door de opname van een elektron uit de binnenste elektronenschil van het atoom



Figuur 2.2: Nucleus β^- -verval

- γ -verval: na het α - of β^- -verval bevinden atoomkernen zich vaak in een geëxciteerde toestand. Ze stabiliseren verder tot hun grondtoestand door elektromagnetische straling uit te zenden, γ -stralen.
- Spontane splijting: zeer zware nucliden kunnen uiteenvallen in twee nucliden van vergelijkbare grootte met enkele neutronen, en dit gaat gepaard met emissie van een hoeveelheid energie

Alle voorgaande kernreacties kunnen zowel spontaan doorgaan als ook geïnduceerd worden. Het is mogelijk dat bij spontaan verval van een nuclide tot een dochternuclide een instabiele atoomkern wordt gecreëerd. Deze zal dan op haar beurt deeltjes en/of elektromagnetische straling uitzenden tot ze in de staat van een stabiele nuclide belandt. Een geïnduceerde kernreactie kan verkregen worden door lichte kernen, vrije nucleonen of fotonen die voldoende energie bezitten, op een atoomkern af te schieten. Het splijten van de kernen door beschieting met neutronen is de meest belangrijke toepassing van de geïnduceerde kernreacties. ⁽²⁾

2.2 Kernsplijting

Uraan zoals het in de natuur voorkomt bestaat uit ^{235}U (0,7%), vooral ^{238}U (99,3%) en sporen van ^{234}U . Hiervan is enkel het 235-isotoop splijtbaar met neutronen. Uraan-238 wat een natuurlijk voorkomen van 99.3% heeft, is te sterk gestabiliseerd door paarvorming en het bevat een even aantal protonen en neutronen in de kern en is dus niet bruikbaar. Deze extra stabiliteit uit zich in een kleinere effectieve doorsnede voor de splijtingsreactie. Vooraleer het uraan als brandstof kan worden gebruikt in de Belgische kerncentrales, die allen van het type drukwaterreactoren (DWR) zijn, dient het ^{235}U te worden verrijkt tot een 3-4% ^{235}U zodat de kettingreacties in de kernreactor kunnen aanhouden. De onderzoeksreactor BR1 gebruikt echter brandstof die niet verrijkt is (natuurlijk uraan).

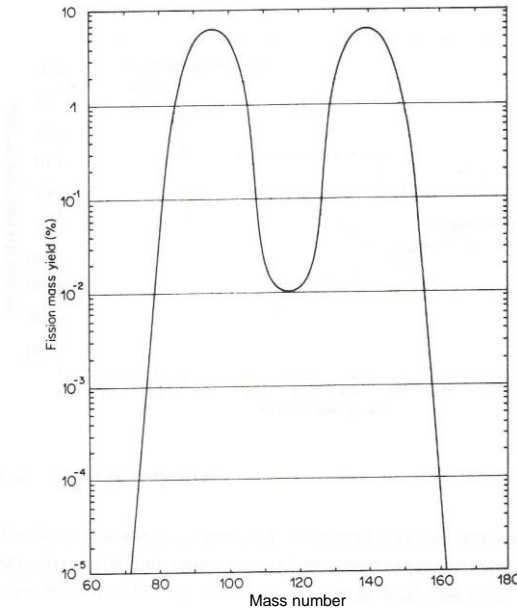
Bij de splijting van een U-235 kern worden 2 tot 3 neutronen en fissieproducten gevormd en dit gaat gepaard met het vrijkomen van een grote hoeveelheid energie (ongeveer 200MeV per kern). Deze energie komt echter niet meteen vrij na beschieting van de kern met een neutron, er wordt een tussenkern gevormd die zich in een aangeslagen toestand bevindt. De extra energie waarover deze tussenkern beschikt wordt aangewend voor de effectieve splijting.

Het hierboven beschreven proces vindt plaats in de kernbrandstof van een kernreactor. Om een goede werking van de reactor te kunnen garanderen moet één van de uitgezonden neutronen aangewend worden voor de splijting van een nieuwe uraankern. Bij verdere reactie spreekt men van een nucleaire kettingreactie. Hierbij is het aantal neutronen dat de splijting van kernen veroorzaakt constant en spreekt men van een kritische reactor. De neutronenvermenigvuldigingsfactor k heeft in de kritische toestand een waarde van 1. Voor het opstarten van de reactie in de reactor is het dan ook noodzakelijk dat $k > 1$, de reactor is dan superkritisch. De factor k kan geregeld worden m.b.v. regelstaven vervaardigd uit boor of cadmium die neutronen absorberen. Indien er zich teveel neutronen in de kern van de reactor bevinden, dan laat men de staven dieper dalen zodat de overmaat wordt opgenomen en de kettingreactie opnieuw kritisch kan verlopen.

De meeste fissiereactoren, evenals de BR1, maken gebruik van thermische neutronen voor de nucleaire kettingreacties. Doordat de kinetische energie van thermische neutronen (ongeveer 0,025eV) veel lager is dan die van snelle neutronen (circa 1MeV), worden ze gemakkelijker geabsorbeerd door de uraan-kernen en zullen ze bijgevolg een efficiëntere splitsing veroorzaken. De neutronen die vrijkomen na splitsing van de uraankernen zijn voor het grootste deel snelle neutronen. Om de snelle neutronen om te zetten in de efficiëntere thermische neutronen wordt er gebruik gemaakt van een neutronenmoderator. Deze moderator bestaat uit lichte kernen waarop de snelle neutronen in hun weg doorheen de reactor botsen. Door vele botsingen verliezen de neutronen een deel van hun kinetische energie en gaan ze geleidelijk over tot thermische neutronen. Verschillende voorbeelden van neutronenmoderatoren zijn deuterium (als zwaar water) en grafiet, waar men in de BR1 mee heeft te maken. Bij gebruik van licht water als moderator (zoals in een DWR) dient de brandstof verrijkt te worden. Indien men zwaar water of grafiet als moderator gebruikt is dit niet nodig. ⁽³⁾⁽⁴⁾

2.3 Fissie- en activeringsproducten

Bij de kernsplijting van een uraan- of plutoniumkern ontstaan twee middelzware kernen die doorgaans niet even zwaar zijn. Als fissieproducten kunnen er ongeveer 200 nucliden ontstaan met massagetallen die liggen tussen 70 en 160 en die betrekking hebben op een 35 tal elementen. In Figuur 2.3 is de waarschijnlijkheidsverdeling van de bij fissie van ^{235}U ontstane splijtingsproducten weergegeven.



Figuur 2.3: Waarschijnlijkheidsverdeling van de bij fissie van ^{235}U ontstane splijtingproducten

Er is een eerste maximum waar te nemen bij massagetal 95, met splijtingsproducten zoals ^{90}Sr , ^{90}Y , ^{88}Sr , ^{89}Y , ^{89}Kr , ^{93}Zr , ^{96}Zr , ^{99}Tc , en een tweede maximum rond 140, waar vooral de isotopen van de licht en middelzware lanthaniden en nucliden als ^{140}Ba , ^{137}Cs , ^{134}Cs , ^{129}I , ^{131}I vertegenwoordigd zijn. Een verhouding van 2:3 is merkbaar tussen de massagetallen. Doordat de fissieproducten een neutronenoverschot bezitten zijn ze meestal radioactief en zullen daardoor via β^- -verval desintegreren. De fissieproducten vertegenwoordigen 3-5% van de opgebrachte kernbrandstof. Ook ontstaan er nog producten van neutronenvangstreacties, het invangen van een neutron door een atoomkern ook wel neutronenabsorptie genaamd, zoals ^{236}U en de transuranium elementen aanwezig in de brandstof, wat vooral α -stralers zijn. ⁽⁵⁾

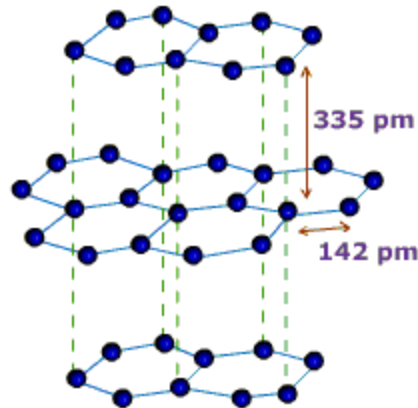
2.4 Grafiet

Het mineraal grafiet kent vele toepassingen. De meest bekende is waarschijnlijk het gebruik in potloden, maar het wordt ook gebruikt als smeermiddel en als moderator in kernreactoren. Het gebruik van grafiet als moderator van neutronen is belangrijk.

2.4.1 Kristalstructuur van grafiet

Grafiet bestaat uit verschillende lagen koolstofatomen waarbij elk koolstofatoom covalente bindingen vormt met drie andere koolstofatomen. De hoek tussen elke covalente binding is 120°. Deze gevormde bindingen liggen allemaal in hetzelfde vlak en vormen hexagonale ring structuren met een koolstofatoom op elke hoek aanwezig. De verschillende opeenvolgende lagen koolstofatomen zijn gebonden door zwakkere Van Der Waalskrachten. Door de

zwakke bindingen kunnen de lagen gemakkelijk langs elkaar heen schuiven. Een koolstofatoom heeft vier elektronen op de buitenste schil. Aangezien elk koolstofatoom slechts gebonden is aan drie andere koolstofatoom kan één van deze elektronen zich vrij verplaatsen. Dit verklaart meteen ook de goede elektrische geleidbaarheid.

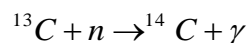


Figuur 2.4: Kristalstructuur grafiet

In Figuur 2.4 zijn de hexagonale vlakken duidelijk zichtbaar, de grotere afstand tussen de verschillende vlakken duidt op een kleinere aantrekkingskracht door de Van Der Waalskrachten in de structuur. ⁽⁶⁾

2.4.2 Nucleaire toepassingen

Doordat grafiet een kleine werkzame doorsnede heeft voor neutronenabsorptie en een relatief grote werkzame doorsnede voor neutronenstrooiing is het een goede moderator. De totale strooiingswerkzame doorsnede is 5,551 barn. De werkzame doorsnede voor absorptie van neutronen is 0,0035 barn. De waarschijnlijkheid dat een neutron vertraagd wordt is dus 1500 maal groter dan de kans dat er een neutron verloren gaat door neutronenabsorptie. Er zal ook een deel van het grafiet radioactief zijn na de bestraling met neutronen door onderstaande reactie



De allereerste kernreactor, de Chicago Pila 1 geconstrueerd door Fermi, werd grafiet gemodereerd. Het is mogelijk grafiet te gebruiken als moderator, reflector, thermische kolom of structurele component in kernreactoren. Zeer zuiver grafiet dat ook zijn eigenschappen behoudt bij hoge temperatuur, kan geproduceerd worden op grote schaal. Deze omstandigheden maken het gebruik van grafiet in kernreactoren zeer geschikt. De zuiverheid van grafiet is van groot belang, vervuiling met neutronen absorberende elementen zoals boor kunnen ervoor zorgen dat het grafiet niet bruikbaar is als moderator.

Meerdere modellen kernreactoren met grafiet als moderator zijn mogelijk. Er is de Magnox gasgekoelde reactor, hoofdzakelijk in Groot-Brittannië gebruikt en de opvolger, de Advanced Gas cooled graphite Reactor (AGR). Ook de Russische watergekoelde RBMK gebruikte grafiet als moderator. De hoge temperatuurreactor (HTR) heeft enkele testreactoren van het grafietgemodereerde type. Op Belgische bodem is enkel de onderzoeksreactor BR1 grafietgemodereerd. ⁽⁶⁾

2.4.3 Belang van grafietanalyse

De verwerkbaarheid, berging, of het mogelijke hergebruik van het reactor grafiet is afhankelijk van de stoffeigenschaften na jarenlang onderhevig te zijn geweest aan het gebruik in de reactor. Het is van belang om te weten welke radionucliden zich mogelijk in het grafiet bevinden voor de verdere verwerking of recuperatie.

De oorsprong van de verschillende radionucliden aanwezig in het bestraalde grafiet kan variëren. Het grafiet dat gebruikt werd om de BR1 reactor te bouwen, bestond niet voor 100% uit koolstofatomen. Onzuiverheden zoals bijvoorbeeld : Fe en Ni kunnen geactiveerd worden door neutronenabsorptie waardoor ze verschillen van hun oorspronkelijke toestand. Op deze manier worden bvb ^{60}Co en ^{63}Ni gevormd.

De koeling van BR1 gebeurt door toevoer van lucht. Activatie en depositie van nucliden afkomstig uit de lucht (bvb N), of deeltjes die uit de toevoerleidingen zijn meegesleurd door deze luchtkoeling (bvb; Fe als gevolg van corrosie), zijn een andere mogelijkheid.

Zoals in een vorige paragraaf reeds werd aangehaald, zal ook een deel van de koolstof van grafiet neutronenactivering ondergaan waardoor ^{14}C ontstaat.

Door veelvuldig en intensief gebruik van de reactor is slijtage niet onoverkomelijk. Hierdoor is er kans op een lek in een brandstofelement. Indien dit zich heeft voorgedaan, kunnen er splijttingsproducten, bvb ^{90}Sr en ^{137}Cs als ook hogere actiniden, zoals Pu, zijn vrijgekomen.

Door het gebruik van mathematische berekeningen proberen wetenschappers aan te tonen welke en hoeveel van ieder radionuclide er op iedere positie in de BR1 grafiet zal aanwezig zijn ten opzichte van de kern en de brandstofstaven. Bij de bouw van de reactor in de jaren '50 was er nog niet veel bekend over de onzuiverheden in grafiet. Daarom moeten monsters van niet bestraalde grafiet dat voor de bouw van de BR1 werd gebruikt, worden geanalyseerd op elementaire onzuiverheden.

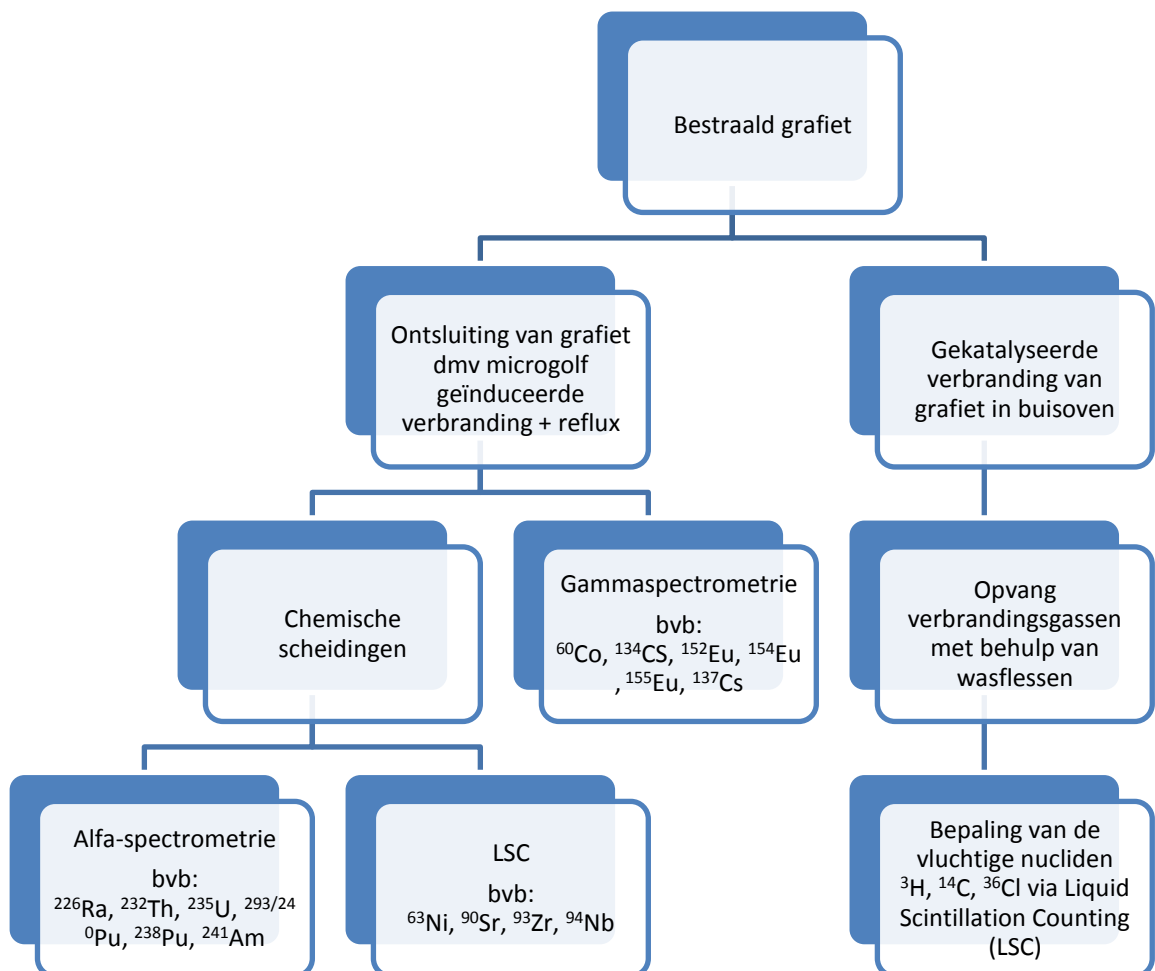
Bovendien zijn er ook enkele controlemetingen nodig op de grafietmonsters van de BR1 reactor om de theoretische voorspellingen van de radionuclide-inventaris te controleren. Hierin worden de belangrijkste radionucliden bepaald.

Hoofdstuk 3: Experimenteel gedeelte

3.1 Inleiding

Voor het opstellen van de analyse methode moet rekening gehouden worden met het feit dat het te verwerken staal grafiet van binnen in de reactor komt en dus radioactief is. Tijdens het experimenteel gedeelte van deze bachelorproef is dit nog niet van toepassing, er wordt echter wel gewerkt volgens vooropgestelde veiligheidsmaatregelen.

Het is mogelijk om verschillende elementen in het bestraald grafiet op te sporen door verscheidene analysemethodes toe te passen. In Figuur 3.1 wordt een schema van het verloop van het analyseproces van bestraald grafiet weergegeven. Het optimaliseren van de "ontsluiting van grafiet door middel van microgolf geïnduceerde verbranding met reflux" stap is van primair belang in deze bachelor proef.



Figuur 3.1: Overzicht grafiet analyse

De methode beschrijft de ontsluitingsprocedure met behulp van een microgolf-ovensysteem. Zij wordt in dit geval toegepast voor ontsluiting van grafiet. De gehalten in het destruaat kunnen in vele gevallen als totaalgehalten beschouwd worden. Toch dient voor ieder monstertype en voor ieder element het destructierendement in principe bepaald te worden door destructie van referentiematerialen. Voor bestraald grafiet bestaat er echter geen referentiemateriaal. Daarom worden resultaten verkregen via bovenstaand schema

vergeleken met resultaten die op andere manieren of door andere laboratoria zijn verkregen voor eenzelfde monster.

3.2 Instrument

De Multiwave 3000 van Anton Paar is een veelzijdig en modulair microgolfemissie staal preparatie systeem. Het maakt gebruik van een grote verscheidenheid aan rotors die een snelle en complete extractie van organische of anorganische stalen onder hoge druk en temperatuur kan automatiseren.

De voordelen van dit toestel zijn:

- gemakkelijk en handig te bedienen
- maximale veiligheid
- veelvuldige staalverwerking
- uitstekende reproduceerbaarheid in resultaten



Figuur 3.2: Multiwave 3000

De Multiwave 3000 werd ontwikkeld door Anton Paar GmbH en is het resultaat van ervaring en samenwerking met de University of Technology te Graz, Oostenrijk.⁽⁷⁾

Voor de metingen werd er gebruik gemaakt van een analytische balans (Sartorius) met 0,1mg nauwkeurigheid.

Er werd gebruik gemaakt van Eppendorf en Thermo Scientific micropipetten.

3.3 Veiligheid

Nucleaire veiligheid is essentieel om mens en milieu te beschermen tegen de gevaren van ioniserende stralingen.

Van het laagste tot het hoogste niveau wordt de nucleaire veiligheid gebaseerd op het concept van defense-in-depth. Dit concept garandeert dat van bij het ontwerp zowel organisatie, het menselijke gedrag als de voorzorgsmaatregelen elkaar overlappen. Een defect zal op die manier snel ontdekt worden en er kunnen gepaste maatregelen worden genomen om het te herstellen.

De drie voornaamste basisprincipes zijn:

- Preventie: het defect vermijden
- Toezicht: regelmatig controles om een defect te voorkomen
- Actiemiddelen: beperken van de gevolgen van het defect

Het defence-in-depth concept wordt toegepast gedurende de ontwikkelingsfase, de werkfase en de noodmaatregelen. De methode zorgt er voor dat men altijd met de grootste veiligheid werkt of de stalen al dan niet radioactief zijn. Verwarring wordt herleid tot een minimum. Besmetting of bestraling worden minimaal gehouden.⁽⁸⁾

3.4 Bereiding van de stalen en reagentia

Gedemineraliseerd water werd gebruikt voor alle behandelingen. Salpeterzuur (65% Prolab, VWR International) werd verdund tot 0,1M en gebruikt voor het oplossen van de as die na verbranding overblijft. Ammoniumnitraat (J.T. Baker Chemicals B.V) met een concentratie van 6molL^{-1} werd gebruikt om de oplossing te ontsteken. Staal werd aangebracht in gevouwen envelopjes gemaakt uit filter paper circles (S&S) ashless.

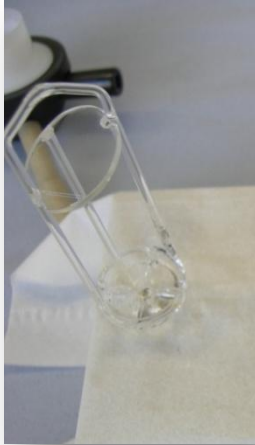
De hoeveelheid monster dat gedestruëerd wordt, wordt zodanig gekozen dat het representatief is voor het gehele monster en het in overeenstemming is met de specificaties van de destructie-eenheid Aangezien in een destructie run slechts kleine hoeveelheid monster behandeld kan worden, dienen de nodige voorzorgen genomen te worden om een representatief deelmonster te nemen van het geheel.

Uit het experiment blijkt dat het vermalen van het staal van groot belang is voor de uiteindelijke verbranding. Fijnkorrelige stalen hadden een veel beter resultaat tot gevolg. Grotere deeltjes grafiet konden slecht verbrand worden en bleven in hun geheel achter na de procedure.

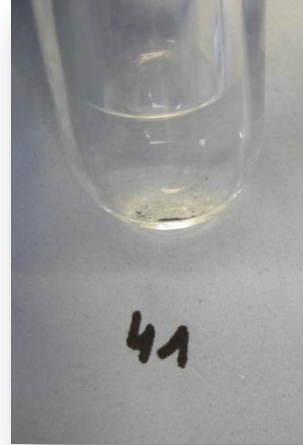
Om ervoor te zorgen dat de uiteindelijke bepaling van het bestraald BR1 grafiet zo accuraat mogelijke resultaten zal opleveren, wordt voor de optimalisatie van de ontsluitingsmethode gewerkt met grafiet gelijkaardig aan hetgeen er zich momenteel in de BR1 bevindt. Men beschikt over een beduidende hoeveelheid reserve grafiet. Deze grafiet werd gebruikt voor de proeven uitgevoerd in het kader van deze bachelorproef.

Het grafiet wordt met behulp van verschillende gereedschappen: vijl, mortier en stamper verder tot poedervorm verbrijzeld. Het is van belang om enkel het fijnste poeder te gebruiken voor de verbranding, te grote stukken worden slechts gedeeltelijk of niet verbrandt. Dit heeft een negatieve invloed op het uiteindelijke resultaat.

In Figuur 3.3 en Figuur 3.4 hieronder ziet men het resultaat van een verbranding van monster zuiver, zeer fijn, poedervormig grafiet. De verbranding is goed maar nog niet volledig door gegaan, er bevindt zich nog onverbrand grafiet op de bodem.

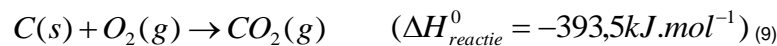


Figuur 3.3 Rest na verbranding 129,5mg grafiet op drager



Figuur 3.4 Rest na verbranding grafiet in kwarts houder

Grafiet bestaat uit zuiver koolstof en zal bij volledige verbranding worden omgezet in koolstofdioxide.



De enthalpieverandering voor deze reactie kan bepaald worden met behulp van de wet van Hess. De enthalpieverandering kan berekend worden uit het verschil in vormingsenthalpie van de producten en van de reagentia.

$$\Delta H_{reactie}^0 = \Delta H_{vorming}^0(CO_2, g) - \Delta H_{vorming}^0(O_2, g) - \Delta H_{vorming}^0(C, s)$$

De vormingsenthalpie van C (grafiet) en O_2 is nul. Dus:

$$\Delta H_{reactie}^0 = \Delta H_{vorming}^0(CO_2, g) = -393,5 kJ \cdot mol^{-1} \quad (9)$$

De $\Delta H_{reactie}^0$ is negatief, de reactie is dus exotherm.

Een chemisch systeem in verandering, meestal een reactie, ondergaat verandering in G: ΔG en deze verandering betekent ook verandering in H en verandering in S. De toestandsvergelijking die deze veranderingen weergeeft, wordt als volgt weergegeven.

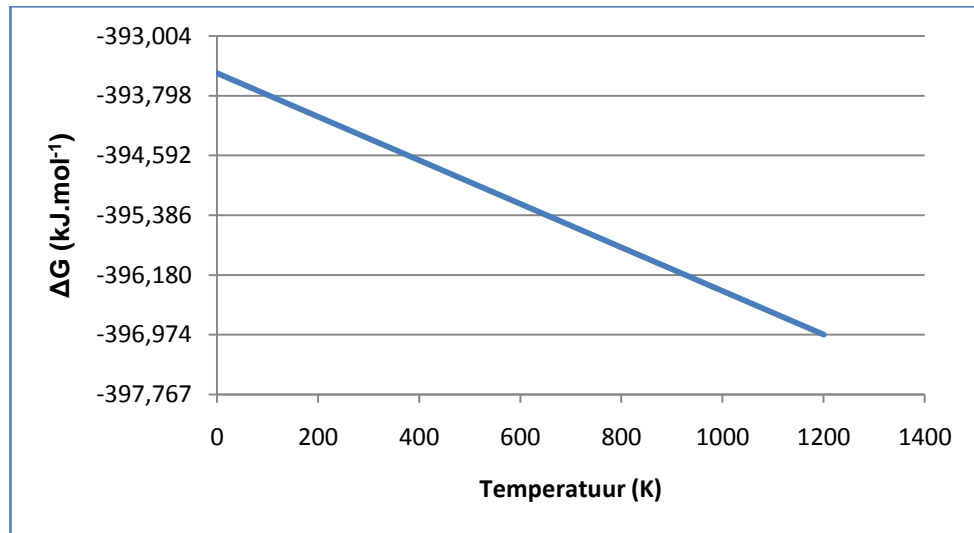
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Indien ΔG negatief is, kan de reactie spontaan naar rechts verlopen. Het teken van ΔS zal bepalen of de reactie meer of minder spontaan zal verlopen met stijging van de temperatuur.

De berekening van ΔS^0 gebeurt, als volgt:

$$\Delta S_{reactie}^0 = -S_C^0 - S_{O_2}^0 + S_{CO_2}^0 = (-5,740 - 205,148 + 213,783)J.(K.mol)^{-1} = 2,895J.(K.mol)^{-1} \quad (1)$$

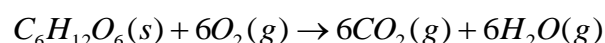
In onderstaande figuur wordt de invloed van de temperatuur op ΔG voor de verbranding van grafiet weergegeven.



Figuur 3.5: Grafiek invloed T op ΔG

De Gibbs vrije energie is steeds negatief en de verbranding van grafiet zou dus zonder enig probleem door moeten kunnen gaan. Dit wil echter nog niet zeggen dat de reactie werkelijk zal doorgaan. Naast thermodynamica speelt ook de kinetiek een rol. Door de structuur van grafiet moet men eerst de hoge activeringsenergie overwinnen vooraleer de reactie naar rechts verloopt. Deze activeringsenergie kan overwonnen worden met behulp van bvb warmte.

Er wordt gebruik gemaakt van suiker omdat het sneller zal verbranden. Hierdoor verhoogt de temperatuur en zal de grafietverbranding makkelijker doorgaan doordat er meer atomen grafiet voldoende energie zullen hebben om de activeringsenergie te overwinnen. Deze toegevoegde suiker is niet meer dan een vorm van glucose. Deze wordt in verschillende verhoudingen (3 eenheden grafiet en 5 eenheden suiker en een verhouding 1 eenheid grafiet en 3 eenheden suiker) met de grafiet gemengd om een zo optimaal mogelijke verbranding te verkrijgen. Bij de exotherme reactie van glucose komt er enkel CO_2 en H_2O vrij. Er is dus geen interferentie met de te bepalen nucliden.



¹ In principe zijn de waarde voor S^0 en ΔH^0 slechts geldig bij standaard temperatuur (298K) en druk (1atm) en niet voor de omstandigheden waaronder de reactie in werkelijkheid zal plaatsvinden. Deze waarden zijn echter gemakkelijk te vinden en laten toch toe om in de meeste gevallen te voorspellen wat de invloed van de temperatuur op het reactie evenwicht zal zijn

3.5 Ontsluiting

Er worden stalen tussen 0,2 en 0,5 g monster door het toestel in verwerking genomen. Deze grenzen worden ondersteund binnen de specificaties van de oven.



Figuur 3.6: Vullen drager + toevoeging ammoniumnitraat

Weeg 0,5g van het monster tot op 0,1mg nauwkeurig. Het staal gaat in een filterpapieren enveloppe, dat boven op de drager wordt geplaatst. Deze staalvoorbereiding is ook mogelijk in de vorm van pellets waarbij het filtreerpapier zich onder de pellet bevindt. Pipetteer daarna 10 ml 0,1mol/L HNO_3 in de kwartsbuis. Dit zorgt dat tijdens de reflux stap de assen nog zullen oplossen. Voeg 50 μl 6mol/L NH_4NO_3 toe, wat een snelle ontbranding zal garanderen, op het vrije filterpapier zodat het staal bevochtigd is. Sluit het recipiënt af met een teflon dop⁽¹⁰⁾.



Figuur 3.7: Laden bom



Figuur 3.8: Afsluiting recipiënt

De recipiënten worden met hun beschermingsmantels in de carrousel geplaatst, waarna deze onder een druk van 15-20bar met zuiver O_2 gas gevuld worden, om een zo optimaal mogelijke verbranding te verkrijgen⁽¹¹⁾. De carrousel wordt in de microgolfoven geplaatst en onderstaande ontsluitingsprogramma wordt gestart:



Figuur 3.9: Bom + kap

Figuur 3.10: Carrousel

Tabel 3-1: Instelling ontsluitingsprogramma

Vermogen	Tijd	Ventilator (koeling)
600Watt	1min.30sec.	Stand 1
600Watt	20min.	Stand 3
0Watt	20min.	Stand 3

Dit programma gaat er van uit dat er 4 plaatsen in de carrousel zijn. Voor andere aantallen moet het programma aangepast worden volgens specificaties van de fabrikant⁽¹⁰⁾.

De eerste stap in het bovenstaande programma is de eigenlijke verbrandingsstap. Hierna wordt gedurende 20 min. de salpeterzuuroplossing gerefluxt en vervolgens wordt gedurende 20 min. de ventilator op de hoogste stand gehouden om te koelen⁽¹⁰⁾.

Nadat het programma is doorlopen laat men de recipiënten afkoelen, opent men voorzichtig de recipiënten en laat eventueel gassen voorzichtig ontsnappen in een trekcast.

Het is de bedoeling dat het grafiet volledig verbrand is en er geen deeltjes meer overblijven. Deze zorgen voor inaccuraten metingen, het resultaat zal niet kwantitatief zijn.

3.6 Resultaten

Om een zo goed mogelijke verbranding te verkrijgen worden er verschillende factoren die invloed hebben op de reactie veranderd. Door telkens één factor per keer te veranderen krijgt men een duidelijker beeld van de optimale omstandigheden waaronder grafiet verbrandt.

3.6.1 Concentratie grafiet/suiker

Door een staal grafiet, gelijkaardig aan het grafiet in BR1, op zichzelf te laten ontbranden is de verbranding onvolledig (70-80% is verbrand). Er is dus geen volledige omzetting tot CO_2 , maar er blijft nog een onverbrande rest over. Er wordt gekozen voor suiker om de verbranding te verbeteren.

Er werd gewerkt met de verhouding 3/5 (grafiet/suiker) en 1/3. Uit verschillende testen bleek dat een verbranding met de verhouding 1/3, de beste en meest volledige verbranding oplevert.

3.6.2 Vermogen van de microgolfoven

Het vermogen dat geleverd wordt door de Multiwave 3000 zorgt voor de ontbranding van het mengsel. De oven heeft ook de functie de verbranding te laten doorgaan bij een maximale druk van 80bar. Indien deze wordt overschreven wordt het vermogen automatisch verminderd.

De testen gingen door bij een vermogen afgifte tussen de 450 - 1200 Watt. Indien er met een te laag vermogen wordt gewerkt zal de verbranding niet helemaal doorgaan. Bij een te hoog vermogen wordt er veel onverbrande rest grafiet waargenomen in het onderliggende zuur vermoedelijk door een te snelle verbranding van het asvrije papier met gevolg dat het staal in aanraking komt met de vloeistof voordat de verbranding volledig door is kunnen gaan. Een vermogensafgifte van 600 Watt lijkt de meest ideale resultaten te genereren.⁽¹²⁾

3.6.3 Volume ammoniumnitraat

Door de toevoeging van een hoeveelheid ammoniumnitraat aan het asvrije filterpapier op de monsterdrager zal de verbranding geïnitieerd worden. Het ammoniumnitraat zal ontbranden onder invloed van de toegevoegde microgolff energie. Vervolgens zal het asvrije papier en daarna ook het monster ontbranden. Dit volledige verbrandingsproces speelt zich af binnen enkele seconden.

Er wordt gewerkt met hoeveelheden van 50 en 70 μl waarbij de toevoeging van een grotere hoeveelheid NH_4NO_3 niet tot betere resultaten leidt. De toevoeging van 50 μl wordt als standaard verder toegepast. In de handleiding van Anton Paar werd slechts 20 μL aanbevolen. Toen bleek echter dat zelfs het asvrije papier niet ontbrand was. Door het lezen van publicaties en na contact met de firma werd besloten deze hoeveelheid te verhogen.⁽¹³⁾

3.6.4 Verscheidene methoden voor staal inbreng

Doordat er zoveel verschillende factoren in de verbranding een rol spelen is er ook onderzoek verricht naar de beste verbranding aan de hand van het laden van staal in de houder. Aanvankelijk werd het staal altijd in een enveloppe onder poedervorm aangebracht, er was geen mogelijkheid om de pellets mechanisch te fabriceren d.m.v. een pers.

3.6.4.1 Poedervorm

Bij deze methode wordt uit asvrij filter papier (S&S) een enveloppe gevouwen waar het staal in aangebracht en afgewogen wordt. Een aanpassing van de vierkante vorm van het enveloppe tot een opstaande rechthoekige vorm, om een schouw effect te verkrijgen met betere verbranding tot gevolg, gaf geen verbeterd resultaat.

3.6.4.2 Pelletvorm

Door de suiker eerst op te lossen in water krijgt men een zeer stroperige substantie, met de meest ideale massaverhouding van 3/2 (suiker/water). Eenmaal het grafiet toegevoegd is, kan men het grafiet bevattende suikerwater indikken door verdamping, om dan uiteindelijk in druppelvorm overnacht te laten staan in een droogstoof bij een temperatuur van 50°C. Tijdens het verdampen van overtollig water moet er rekening worden gehouden dat de temperatuur niet in de buurt van de kooktemperatuur van water komt, dit zorgt echter voor belvorming. Door de hoge viscositeit worden deze ingekapseld met als gevolg dat de pellets breken bij verdere verwerking.⁽¹⁴⁾

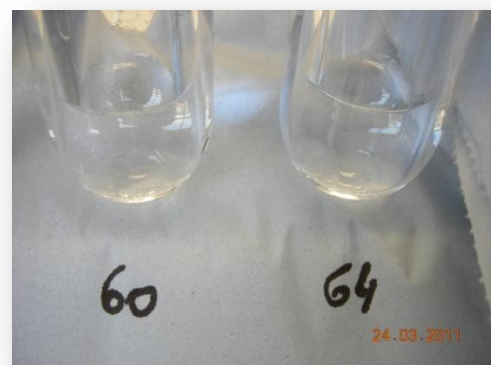


Figuur 3.11 Grafiet pellets

Door de compacte vorm van de pellet is er geen mogelijkheid dat grafiet voortijdig en onverbrand van de monsterdrager in het zuur zou vallen en zo dus ook niet meer aan de verbranding deel kan nemen. De gegenereerde warmte kan zich ook sneller naar omliggende grafiet atomen verplaatsen. Zoals te zien is in onderstaande figuur wordt er een zeer belovend optisch resultaat verkregen bij de verbranding van deze staal bereiding.



Figuur 3.12: Rest verbranding pellet



Figuur 3.13: Rest verbranding pellet in zuur

Hoofdstuk 4: Besluit

In het kader van ontmantelingstudies is er duidelijk behoefte om reactorgrafiet te analyseren op verschillende verontreinigingen. Met de meeste analysetechnieken kan men slechts vloeibare stalen analyseren. Daarom moeten de grafietmonsters eerst omgezet worden naar een vloeibare waterige toestand. Indien er gekozen wordt om te werken met een microgolf geïnduceerde zuurstof verbranding is er gebleken dat een geschikte hoeveelheid staal in poedervorm echter niet kan voldoen om een optisch volledige verbranding te voorzien. Ook blijkt de toevoeging van suiker aan het grafiet noodzakelijk te zijn. Een goede verhouding van deze reagentia is aangewezen. De invloed van het geleverd vermogen door de oven bleek minimaal te zijn. De poedervormige grafietstalen bleken niet volledig verbrand te worden. Bij de verbranding van poedervormig staal blijft er steeds een onberbrande rest in het onderliggende zuur aanwezig. Dit is misschien te verklaren door dat de gegenereerde warmtestroom van de verbranding het stof letterlijk doet opvliegen voordat de volledige verbranding is kunnen doorgaan. Bij het gebruik van pellets heeft dit geen invloed en is het gehele staal zo goed als volledig verbrandt. Proefondervindelijke kunnen we aantonen dat het gebruik van pellets een zeer goed tot uitstekend resultaat oplevert. Er wordt aanbevolen om verder met deze pellets te werken.

Voor een definitieve methode voor de verbranding van grafiet is deze studie echter veel te beknopt en was er te weinig tijd. Door meer onderzoek te verrichten en de stalen effectief te meten na verbranding kan men nauwkeurigere resultaten verkrijgen om zo tot een efficiëntere verbranding/ontsluiting te komen.

REFERENTIELIJST

- ¹ Liesbeth Verwimp en Anne Verledens, 1955-2002 SCK•CEN, Grafilux Printing bvba, Balen copyright © 2002 SCK•CEN, <http://www.sckcen.be/>.
- ² Berghmans S., De Scheiding van Lanthaniden met behulp van Kationuitwisselings-HPLC, Masterproef, Groep T, Leuven
- ³ Meskens, G.; Antoine, P.; Joppen, F. (2001) *Grondbeginselen van de kernfysica*.
- ⁴ NRG, Nuclear Research and consultancy Group – Public Information Service section. [Webpagina] NRG. <http://www.nucleartechnology.nl/public/>.
- ⁵ Van Hecke K., *Analysemethode voor Actiniden Lantaniden en andere Transitie-metalen*, Ongepubliceerd rapport, 2005, SCK•CEN
- ⁶ Vanhemelryck F., *Ontwikkeling van een onsluitingsprocedure en analysemethode voor grafiet*, masterproef: nucleaire technologie, Xius hogeschool Limburg.
- ⁷ Instruction Manual, Multiwave 3000, Microwave Reaction System, Anton Paar
- ⁸ Nucleaire veiligheid, SCK CEN, [Webpagina] 20 februari 2011, <<http://www.sckcen.be/nl/Wetenschap-Samenleving/Gezondheid-Veiligheid/Nucleaire-veiligheid>>, [Geraadpleegd 20 februari 2010]
- ⁹ David R. Linde, *CRC Handbook of Chemistry and Physics 78th edition*, 1997-1998, P 5- 63,64,82,89.
- ¹⁰ Gesloten en semi-open microgolfoven destructiemethode met salpeterzuur, zoutzuur en waterstoffluoride, SCG•CEN, Mol
- ¹¹ Klores A. M. M.; Barin J. S.; Paniz J. N. G.; Medeiros J. A.; Knapp G., *Microwave-Assisted Sample Combustion: A Technique for Sample Preparation in Trace Element Determination*, Departementeo de Quimica, Universidade Federal de Santa Maria, Brazil and Institute dor Analytical Chemisty, Micro- and Radiochemistry, Graz University of Technologie, Austria.
- ¹² Mello P. A.; Pereira J. S.F.; Moraes D. P.; Dressler V. L.; Flores E. M. M.; Knapp G., *Nickle, Valadiom and Sulfur determination by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry in Crude Oil Distillation Residues after Microwave-Induced Combustion*, Departementeo de Quimica, Universidade Federal de Santa Maria, Brazil and Institute dor Analytical Chemisty, Micro- and Radiochemistry, Graz University of Technologie, Austria.
- ¹³ Hoehne L.; Bartz F. R.; Bizzi C. A.; Paniz J. N. G.; Dressler V. L.; Flores E. M. M., *Determination of Cd Blood by Microwave-Induced Combustion Coupled to Flame Furnace Atomic Absorption Spectrometry*, Departementeo de Quimica, Universidade Federal de Santa Maria, Brazil.
- ¹⁴ Mello P. A.; Giesbrecht C. K.; Alencar M. S.; Moreira A. M.; Paniz J. N. G.; Dressler V. L.; Flores E. M. M., *Determination of sulfur in Petroleum Coke Combining Closed Vessel Microwave-Induced Combustion and Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry*, Departamento de Quimica, Universidade Federal de Santa Maria, Brazil and Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Americo Miguez de Mello, Rio de Janeiro, Brazil