



Forschungszentrum Karlsruhe
in der Helmholtz-Gemeinschaft

NACHRICHTEN



Jahrgang 36 • 2/2004

Nukleare Sicherheitsforschung

**Im Inhaltsverzeichnis verwendete
Abkürzungen:**

HS	Hauptabteilung Sicherheit
IAI	Institut für Angewandte Informatik
IHM	Institut für Hochleistungsimpuls- und Mikrowellentechnik
IKET	Institut für Kern- und Energietechnik
IMF	Institut für Materialforschung
INE	Institut für Nukleare Entsorgung
IRS	Institut für Reaktorsicherheit
NUKLEAR	Programm Nukleare Sicherheitsforschung

Herausgeber:

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640 · 76021 Karlsruhe
Telefon-Nr. 07247 82-0

Redaktion:

Dr. Joachim Hoffmann

Redaktionsbeirat:

Prof. Dr. J. Blümer, IK-IEKP
Dr. W. Breitung, IKET
Prof. Dr. E. Dinjus, ITC-CPV
Dr. K. Gompper, INE
Dr. J. Gspann, IMT
Dr. G. Metzsig, FTU
Dr. W. Pfleging, IMF-I
Prof. Dr. U. Schurath, IMK (Vorsitzender)
Dr. K.-F. Weibezahn, IMB

Grafik und Satz:

Stolz Grafisches Atelier · Karlsruhe

Layout:

Tassilo Schnitzer

Druck:

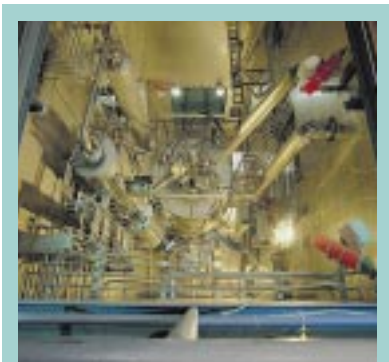
Baur GmbH · Kelters

Nachdruck mit Genehmigung des
Forschungszentrums Karlsruhe GmbH
unter Nennung der Gesellschaft und
des Autors gestattet. Beleg erbeten.

Die NACHRICHTEN
können kostenlos über die
Hauptabteilung Bibliothek und Medien
des Forschungszentrums bezogen
werden.

Printed in the Federal Republic of
Germany

Gedruckt auf chlorfrei gebleichtem
Papier



Titelbild:
Blick in die fernhantierbare Schmelz-
ofenzelle der inaktiven Prototypver-
glasungsanlage (PVA) des Instituts für
Nukleare Entsorgung (vgl. den Beitrag
von G. Roth et. al. auf Seite 91).

Inhalt / Contents

■ **Das Programm Nukleare Sicherheitsforschung des Forschungszentrums Karlsruhe** **59** **The Programme Nuclear Safety Research at Forschungszentrum Karlsruhe**

J. U. Knebel, NUKLEAR

The Programme Nuclear Safety Research (NUKLEAR) is realised as long-term, provident research, studying the scientific aspects of reactor safety and the safety of nuclear waste disposal. The results are applied in the public interest in order to contribute to the continuous improvement of the high safety standards of German nuclear installations and to provide the scientific and technical tools for the long-term safe nuclear waste disposal.

■ **Untersuchung der Phänomene schwererer Störfälle außerhalb des Druckbehälters** **61** **Investigation of Severe Accident Phenomena in the Ex-Vessel Phase**

H. Alsmeyer, J. J. Foit, L. Meyer, IKET; W. Schütz, IRS

To understand and mitigate the sequence of core melt accidents if a corium melt should penetrate the reactor pressure vessel, various experiments are performed supported by the development of computer programs. The DISCO experiments investigate melt release at failure of the pressure vessel and its dispersal into the different compartments of the plant. The erosive action of a pressure driven melt jet impinging on the concrete structure is studied in the KAJET experiments. The subsequent spreading of the melt on the available concrete basement is an important process which defines the conditions of concrete erosion and the possibility of melt cooling. Water addition to the melt either from the top or by injection from the bottom in the COMET cooling concept is studied with respect to arrest and cooling of the melt. International cooperation and application of the results shall aid/serve to improve and maintain the high nuclear safety standards.

■ **Untersuchung der Phänomene schwerer Störfälle innerhalb des Druckbehälters** **67** **Investigations on In-Vessel Severe Accident Phenomena**

M. Steinbrück, L. Sepold, IMF; H. Jacobs, A. Miassoedov IKET; W. Hering, R. Krieg, W. Schütz, IRS

The in-vessel evolution of a severe accident in nuclear reactors is characterised by core uncover and heat-up, core material oxidation and melting, molten material relocation, and debris behaviour in the lower plenum up to vessel failure. The report summarises recent results of FZK research on mitigation of severe accidents with emphasis on the reflood of an overheated reactor core for the purpose of early termination of the accident and fuel coolant interactions in the lower plenum of the pressure vessel and its consequences.

■ **Untersuchungen von Auslegungs- und schweren Störfällen in Leichtwasserreaktoren**
Investigations of Design Basis and Severe Accidents in Light Water Reactors

73

D. G. Cacuci, D. Struwe, W. Hering, Ch. Homann, M. Ionescu-Bujor, X. Jin, V. Sanchez-Espinoza, W. Sengpiel, IRS

Investigations on the course of design and beyond design basis accidents in light water reactors (LWR) are performed using sophisticated system codes. Their models are continuously validated based on a variety of integral experiments. Within the OECD International Standard Problem ISP-45 (QUENCH-06) the comparison of experimental results with results of various codes allow to assess user and code effects. The results of codes include uncertainties which magnitude can be determined applying the adjoint sensitivity analysis procedure (ASAP). The basis of this procedure is explained and some results are given and discussed.

■ **Untersuchungen zur Kontrolle von Radiolysegas-Detonationen in deutschen Siedewasserreaktoren**
Investigations for Control of Radiolytic Gas Detonations in German Boiling Water Reactors (BWRs)

80

W. Breitung, A. Kotchourko, M. Kuznetsov, R. Redlinger, IKET;
A. Friedrich, J. Grune, G. Stern, A. Veser, K. Sempert, ProScience GmbH

This article describes two projects aiming at improved radiolytic gas control in German BWRs. The first was a 3D simulation of the radiolytic gas detonation in the Bunsbüttel plant. The results showed that damages to safety relevant components from the pressure and thermal loads can be excluded outside of a few meters distance from the explosion origin. The data helped to regain the operating license for Bunsbüttel. The second investigation concerned the stability of DN-15 tubes under radiolytic gas detonations. A test tube from the NPP Gundremmingen withstood detonations with initial pressures up to the maximum possible value of 70 bar.

■ **Individuelle Kalibrierung von Ganz- und Teilkörperzählern mit Hilfe von Voxel-Phantomen**
Individual Calibration of Whole Body and Partial Body Counters Using Voxel Phantoms

86

H. Doerfel, B. Heide, M. Streckenbach, M. Urban, HS; H. Çakmak, IAI

Whole body and partial body counters are widely used for direct measurement of radioactive materials in the human body. The error of the measurement is governed mainly by the uncertainty of the calibration due to the individual body proportions of the subject as well as the individual distribution of the radioactive material within the body. For the time being, physical phantoms are mainly used for calibration. Those phantoms, however, represent only one standard geometry and it is very difficult to extrapolate the phantom calibration factors to other geometries. Recently mathematical voxel phantoms have been developed for numerical calibration of body counting devices, which provide a higher degree of flexibility with respect to the individual measuring condition. The paper gives an overview of the procedure of constructing the voxel phantoms, to adopt the phantoms to the individual body proportions, and to apply the phantoms to numerical calibration of whole body and partial counting devices.

■ **Schmelzofentechnologie des INE zur Verglasung hochradioaktiver Flüssigabfälle** 91
INE's Melter Technology for Vitrification of High-level Liquid Waste

W. Grünewald, G. Roth, W. Tobie, S. Weisenburger, INE

Safe management of high-level liquid waste solutions arising from reprocessing of spent nuclear fuel includes the conversion into a stable waste form for long-term storage. Immobilization in glass as the best practicable way has been established since 25 years. One of the vitrification technologies, developed at Forschungszentrum Karlsruhe, is based on a liquid-fed Joule-heated ceramic-lined melter, which converts the liquid waste into glass by a single stage process. The mature melter technology will be used for a second hot application in the near future.

■ **Reduzierung der Radiotoxizität abgebrannter Kernbrennstoffe durch Abtrennung und Transmutation von Actiniden: Partitioning** 97

Reduction of Spent Fuel Radiotoxicity by Separation and Transmutation of Actinides: Partitioning

A. Geist, K. Gompper, M. Weigl, T. Fanghänel, INE

Spent fuel long-term radiotoxicity is governed mainly by plutonium and the minor actinides. This could be alleviated by separating these radionuclides and by converting them into stable or short-lived products (partitioning and transmutation). Actinide partitioning strategies based on hydrometallurgical separation are introduced and FZK's R+D work in this field is highlighted.

■ **Partitioning und Transmutation: Eine neue Perspektive bei der Behandlung nuklearer Abfälle?** 103

Partitioning and Transmutation: A New Perspective for the Treatment of Nuclear Waste?

W. Maschek, X. Cheng, A. Rinejski, R. Stieglitz, IKET; J. Konys, IMF; G. Müller, IHM; C. Broeders, M. Schikorr, D. Struwe, IRS

Partitioning and Transmutation (P&T) provides a new perspective to transform long lived into short lived or stable radionuclides. Thus it becomes feasible to reduce the hazard potential of the final repository of nuclear waste to time periods which are technically controllable. This article deals mainly with transmutation technologies. Special attention is placed to accelerator driven systems (ADS) because these reactor systems allow reaching high incineration and transmutation rates as well as superior safety features. The article presents basic elements of an ADS, plant design features, issues of the neutron physics and thermal-hydraulics characterisation of the core and the spallation target, structure materials issues, corrosion aspects and features of fuels to be specially developed for an ADS.

■ **Geochemisches Verhalten der Radionuklide im Multibarrierensystem nuklearer Endlager** 110

Geochemical Behaviour of Radionuclides in the Multi-barrier System of a Nuclear Waste Repository

H. Geckeis, V. Metz, B. Kienzler, INE

The possible migration of radionuclides away from a nuclear waste repository via the groundwater pathway is significantly determined by geochemical reactions with near-field barriers and in the aquifer system (far-field). Release of actinides from the repository near-field can be minimized by introducing an appropriate geochemical buffer. A $\text{Mg}(\text{OH})_2$ based material is demonstrated to efficiently reduce actinide solubility in a repository situated in rock salt hostrock by buffering groundwater pH and reducing the carbonate concentration. Radionuclide mobility in the far-field of a repository is largely governed by sorption to rock and sediment surfaces and interaction with aquatic colloids. Examples are described for the actinide behaviour in fractured crystalline hostrock as found in the underground laboratories Äspö (Sweden) and Grimsel (Switzerland).

■ **Aquatische Chemie und Thermodynamik von Actiniden** 116

Aquatic Chemistry and Thermodynamics of Actinides

R. Klenze, Th. Rabung, V. Neck, Th. Fanghänel, INE

The geochemical approach for the safety assessment of nuclear waste disposal is focused on actinide elements, which will dominate the radiotoxicity of the nuclear waste over long time periods. Discussed are chemical reactions, which may mobilize or immobilize the actinides under the geochemical conditions in the near and far field of a repository. Examples are given for the formation of ternary hydroxo carbonate complexes of tetravalent actinides and for interface reactions of trivalent actinides with mineral surfaces. This work will provide thermodynamic data as well as process understanding of reactions relevant for the long-term prediction of actinide migration in the geosphere.

■ **Spektroskopische Speziation von Actiniden** 122

Spectroscopic Methods for Actinide Speciation

M. A. Denecke, P. J. Panak, M. Flörsheimer, INE

Spectroscopic methods for actinide speciation on a molecular-scale is prerequisite for understanding actinide mobilization-immobilization processes necessary for reliable model development describing geochemical behavior and transport phenomena of actinides released into the environment. Real or natural systems are complex and are both chemically and physically heterogeneous so that spectroscopic speciation of the actinides is a scientific challenge. Of central importance are speciation/spectroscopic methods applicable for trace analyte concentrations, redox speciation techniques, and speciation methods providing spatially resolved and surface specific structural information.

Das Programm Nukleare Sicherheitsforschung des Forschungszentrums Karlsruhe

J. U. Knebel, NUKLEAR

Unabhängig von der Entscheidung über die weitere Nutzung der Kernenergie in Deutschland werden weiterhin sehr hohe Ansprüche an die Sicherheit der in Deutschland betriebenen kerntechnischen Einrichtungen und an die Behandlung und Entsorgung der radioaktiven Abfälle gestellt.

Das Programm Nukleare Sicherheitsforschung (NUKLEAR) des Forschungszentrums Karlsruhe, das in den Forschungsbereich Energie der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft Deutscher Forschungszentren (HGF) eingebunden ist, untersucht wissenschaftliche Aspekte der Sicherheit von Kernreaktoren und der Sicherheit der Nuklearen Entsorgung. Die Ergebnisse dieser Arbeiten werden im öffentlichen Interesse umgesetzt, damit der hohe Sicherheitsstandard der in Deutschland betriebenen kerntechnischen Einrichtungen auch in Zukunft gewährleistet ist und

höchsten internationalen Ansprüchen und Standards genügt.

Im Programm Nukleare Sicherheitsforschung werden zwei Programmthemen bearbeitet.

- Sicherheitsforschung für Kernreaktoren:

Untersuchung und Beurteilung der zur Zeit in Betrieb befindlichen Kernreaktoren im Hinblick auf Auslegungsstörfälle, auslegungsüberschreitende Störfälle und mögliche radiologische Folgen auf der Basis weiterentwickelter Forschungs- und Entwicklungsarbeiten. Zielsetzung ist, den sicheren Betrieb der Kernreaktoren zu gewährleisten und eventuelle Risiken zu minimieren.

- Sicherheitsforschung zur Nuklearen Entsorgung:

Dieses Programmthema umfasst Forschungs- und Entwicklungsarbeiten zur Verringerung der Radiotoxizität

hochradioaktiver Abfälle, zur Langzeitsicherheitsforschung der Endlagerung und zur Immobilisierung hochradioaktiver Abfälle. Zielsetzung ist eine sichere und dauerhafte Entsorgung der radioaktiven Abfälle und somit der Schutz heutiger und zukünftiger Generationen.

Im Jahr 2003 wurde das Programm NUKLEAR im Rahmen der Programmorientierten Förderung der Helmholtz-Gemeinschaft von einer internationalen Gutachtergruppe bewertet. Die Gutachter stuften die am Forschungszentrum Karlsruhe durchgeführten Arbeiten als wissenschaftlich sehr gut bis hervorragend ein und betonten, dass das Forschungszentrum Karlsruhe eine einzigartige Wissenschaftsinfrastruktur betreibt.

Eine wichtige Aufgabe des Programms NUKLEAR ist die Kompetenzerhaltung und -weiterentwicklung auf dem Gebiet der Nu-

Programm Nukleare Sicherheitsforschung

Programmthema 1	Programmthema 2
Sicherheitsforschung für Kernreaktoren	Sicherheitsforschung zur Nuklearen Entsorgung
<ul style="list-style-type: none"> ● Untersuchung der Phänomene auslegungsüberschreitender Störfälle ● Beschreibung des Ablaufs von auslegungsüberschreitenden Störfällen ● Anwendung auf laufende Reaktoren ● Verbesserung des externen Notfallschutzes nach kerntechnischen Unfällen 	<ul style="list-style-type: none"> ● Immobilisierung von hochradioaktivem Abfall ● Reduzierung der Radiotoxizität (Partitioning und Transmutation) ● Sicherheitsforschung zur Endlagerung

klearen Sicherheit. Auch nach dem Ausstiegsbeschluss der Bundesregierung besteht über Jahrzehnte ein erheblicher Bedarf an Nachwuchskräften, um sowohl in der Industrie als auch bei Genehmigungsbehörden und Gutachtern höchstes wissen-

schaftliches und technisches Niveau auf dem Gebiet der Reaktorsicherheit und der Nuklearen Entsorgung zu gewährleisten. Die Kompetenz in der Nuklearen Sicherheitsforschung und ihre Anwendung auf nationale Fragestellungen kann aber nur durch wis-

senschaftliche und technische Mitarbeit in internationalen Forschungsprogrammen und relevanten Gremien gewährleistet werden.

Untersuchung der Phänomene schwererer Störfälle außerhalb des Druckbehälters

H. Alsmeyer, J.J. Foit, L. Meyer, IKET; W. Schütz, IRS

Einführung

Im Verlauf eines schweren Kernschmelzenunfalls kann bei langzeitigem, aber sehr unwahrscheinlichem Ausfall der Kühlung der geschmolzene Brennstoff den Reaktordruckbehälter (RDB) durchschmelzen und in die Reaktorgrube und auf das Betonfundament austreten. Untersuchungen zu den dabei auftretenden, wichtigen Vorgängen wurden im Forschungszentrum Karlsruhe bereits in den 80er Jahren in großen Versuchsanlagen begonnen. Diese Arbeiten verfolgten zunächst das Ziel, im Rahmen der in Deutschland und USA durchgeführten Sicherheitsstudien die Gefährdung aus schweren Reaktorunfällen zu quantifizieren [1]. Insbesondere der Reaktorunfall in Tschernobyl (1986) unterstrich, trotz vieler gravierender Defizite im Vergleich mit den Sicherheitskonzepten westlicher Reaktoren, die Notwendigkeit solcher Untersuchungen. Die Fragen, für die im Forschungszentrum bereits vor Tschernobyl Antworten erarbeitet wurden, betreffen u. a. den Angriff des Betonfundaments durch die Schmelze, insbesondere die Fundamentdurchdringung und den Anstieg des Drucks im Sicherheitsbehälter.

Obwohl die Eintrittswahrscheinlichkeit für so schwere Unfälle in deutschen Reaktoren sehr klein ist – sie liegt etwa bei 10^{-5} pro Reaktorjahr – wurden, vor dem Hintergrund einer wachsenden Sensibilität der Öffentlichkeit die Anforderungen an die Sicherheit im Falle schwerer Unfälle wesentlich erhöht. Für die in Deutschland

laufenden Reaktoren wurden daher zusätzliche Maßnahmen ergriffen, die einerseits die Eingriffsmöglichkeiten beim Unfall verbessern und andererseits die eventuelle Freisetzung von Radioaktivität nach außen stark verringern [2]. Dazu gehören zum Beispiel die gefilterte Druckentlastung und der frühzeitige Wasserstoffabbau im Sicherheitsbehälter. Diese Maßnahmen basieren auch auf einer vertieften Unfallanalyse in verschiedenen Versuchsanlagen des Zentrums, die auch weiterhin mit der Zielsetzung betrieben werden, den Unfallablauf besser zu verstehen und Eingriffsmöglichkeiten aufzuzeigen.

Bei der anschließenden Darstellung folgen wir der zeitlichen Entwicklung des Unfalls, beginnend mit dem Austritt der heißen Kernschmelze aus dem Reaktordruckbehälter bis zum langzeitigen Angriff des Fundaments und der eventuellen Kühlung der Schmelze im Fundamentbereich.

Dispersion der Schmelze

Der Austritt der Schmelze aus dem Druckbehälter kann im Zentrum der Bodenkalotte oder durch seitliches Versagen etwa in Höhe der Schmelzenoberfläche erfolgen. Dies hängt von den Details des Unfallablaufs, eventuell eingeleiteten Kühlmaßnahmen wie auch von Durchbrüchen im Boden des Druckbehälters ab.

Unterstellt man, dass die Druckentlastung des Primärkreises erfolgreich durchgeführt wurde, dass also der die Schmelze treibende Dampfdruck auf deutlich

unter 20 bar abgesenkt ist, so können die Reaktionskräfte bei RDB-Versagen von den Auflagern des RDB abgetragen werden. Die Schmelze kann jedoch, je nach der vorliegenden Geometrie, in wesentlichen Teilen aus der Reaktorgrube ausgetragen und in angrenzende Räume oder in den Sicherheitsbehälter verlagert werden. Sie wird dabei zum großen Teil fein fragmentiert und kann dadurch sehr effektiv thermisch und chemisch mit dem Dampf und der Atmosphäre im Sicherheitsbehälter reagieren. Diese Materialtransportprozesse sowie die thermischen und chemischen Wechselwirkungen werden mit dem Ziel untersucht, mögliche Gefährdungen für die Integrität des Reaktorsicherheitsbehälters und Gegenmaßnahmen dazu aufzuzeigen.

Aufbauend auf den DCH-Experimenten (Direct Containment Heating) in SANDIA/USA werden diese Vorgänge in den DISCO Experimenten (DISpersion von CO₂-rium) im IKET untersucht, mit Schwerpunkt auf den engen Kavernen typischer europäischer Reaktoren. In einer 1:18 skalierten Geometrie wird die Corium-Schmelze durch kalte Modellflüssigkeiten oder heiße Thermit-schmelzen ($T > 2000^\circ\text{C}$) (Abb. 1) simuliert. In den Versuchsreihen wurden systematisch die Berstdrücke, die Versagensquerschnitte und -orte, die Treibgase (Stickstoff oder Dampf) und die Atmosphäre im Sicherheitsbehälter (Luft oder Dampf-Luftgemisch) variiert.

Versagt der RDB am Boden, können bei Drücken nahe 20 bar bis zu 75 % der Schmelze aus der

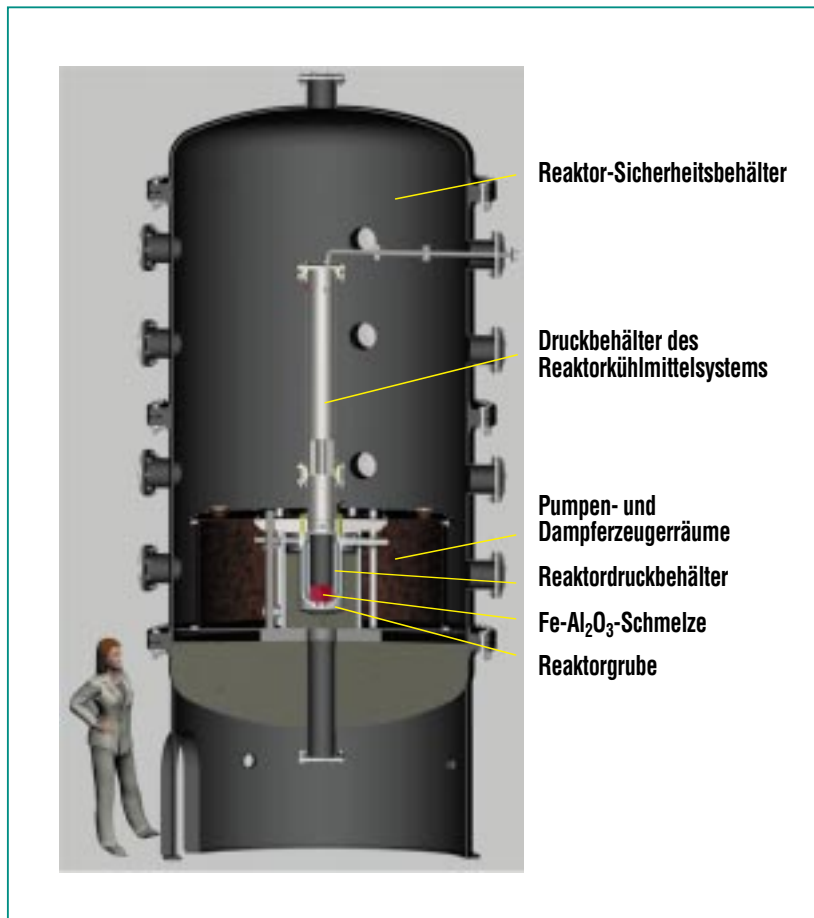


Abb. 1: Die Versuchsanlage DISCO-H modelliert die Hauptkomponenten und Volumina eines Druckwasserreaktors.

Reaktorkaverne ausgetragen werden. Bei Restdrücken unter 5 bar sinkt dieser Anteil unter 10 %. Bei seitlichem Versagen ist der Schmelzeausstrag wesentlich geringer.

Durch Wärmeübergang von den kleinen Schmelzetröpfchen an die Atmosphäre im Sicherheitsbehälter und durch die Verbrennung des Wasserstoffes, der durch die Reaktion des metallischen Teils der Schmelze mit dem Dampf erzeugt wird, kann sich der Druck im Sicherheitsbehälter kurzzeitig um 2 bis 4 bar erhöhen. Ist der direkte Weg aus

der Reaktorgrube in den Sicherheitsbehälter versperrt, und nur eine Verbindung in die relativ engen Pumpen- und Dampferzeugerräume vorhanden, so ist die Wasserstoffproduktion und -verbrennung geringer. Damit vermindern sich auch der Energieeintrag in die Atmosphäre und der Druckanstieg.

Für weitergehende Aussagen sind anlagenbezogene Experimente und eine sorgfältige Übertragung mit Rechenprogrammen notwendig. Mit einem leistungsfähigen Thermohydraulik-Code werden die Experimente analy-

siert und dabei die darin verwendeten Modelle verbessert. Das Ziel ist, eine Extrapolation von den Experimenten in kleinem Maßstab mit Modellfluiden auf den Reaktormaßstab und die prototypischen Uranoxid-Stahlschmelzen durchführen zu können.

Erosion durch Schmelzestrahle

Bei lokalem Versagen des Druckbehälters kann, getrieben durch den Druck des Dampfes im Primärkreis, der Schmelzeausstoß für wenige Sekunden als kompakter Strahl erfolgen, gefolgt von einem dispergierenden Strahl nach dem Gasdurchbruch. Die KAJET-Experimente untersuchten die erodierende Wirkung dieses Schmelzestrahls, wenn dieser, getrieben von Gasdrücken bis zu 2 MPa, auf den Beton in der Reaktorgrube trifft. Die Kernschmelze wurde dabei durch Thermitschmelze mit Temperaturen von etwa 2000°C simuliert.

Die Versuche untersuchten die Erosion der beiden Betonsorten „Konstruktions-Beton“ und „Borosilikatglas-Beton“. Es wurden insgesamt sieben Experimente (KJ02 bis KJ08) erfolgreich durchgeführt. Um die Wirkung der beiden Schmelzephase Metall und Oxid in einem Versuch unabhängig voneinander untersuchen zu können (die beiden Phasen trennen sich aufgrund ihres Dichteunterschiedes und werden nacheinander ausgestoßen), wurde eine um 90° drehbare Probetrommel mit zwei Betonprobekörpern eingesetzt.

Nach der Beaufschlagung der ersten Probe durch den Eisenstrahl wurde die zweite Probe in den Strahlbereich geschwenkt und vom Oxidstrahl beaufschlagt. Zur zeitabhängigen Erfassung der Erosionsfront waren die Probekörper mit Thermoelementen instrumentiert.

Typische Versuchsparameter und Ergebnisse am Beispiel KJ08 mit Konstruktionsbeton sind: Schmelzemasse 75 kg Eisen bzw. 84,5 kg Oxid; Schmelztemperatur 2050 °C; Treibdruck 0,8 MPa; Dauer der Wechselwirkung 5,8 s bzw. 2,9 s; Erosionstiefe 65 mm bzw. 29 mm; erodiertes Betonvolumen 180 ml bzw. 95 ml (Abb. 2).

Insgesamt steht nun eine Datenbasis aus zwei Versuchsreihen

mit 0,3 MPa bis 0,8 MPa Treibdruck zur Verfügung, nämlich KJ02-04 und KJ08 für Konstruktions-Beton und KJ05, 06, 07 für Borosilikatglas-Beton. Die maximalen Tiefenerosionsraten lagen bei 11 mm/s. Generell gilt, dass die Erosionsraten für Oxidstrahlen geringer sind als für Eisenstrahlen. Ebenso sind die Raten für Borosilikatglas-Beton geringer als für Konstruktionsbeton. Mit dem Treibdruck steigen auch die Erosionsraten an.

Die theoretische Interpretation der Experimente erfolgte in Zusammenarbeit mit der Ruhr-Universität Bochum. Das Aufschmelzen des Betons durch den Wärmeeintrag des auftreffenden Schmelzestrahls wurde dabei als der entscheidende Mechanismus identifiziert.

Ausbreitung von Schmelze

Wenn die Schmelze mit geringer Rate aus dem Druckbehälter austritt, z. B. nach vollständigem Abfall des Primärkreisdrucks, ist das Ausbreitverhalten der Schmelze auf dem Beton von großem Interesse, da dies den Angriff des Betons und die eventuelle Kühlbarkeit der Schmelze beeinflusst. Nach früheren Experimenten im Forschungszentrum und in europäischen Partnerländern ist das Ziel der EU geförderten Experimente ECOKATS, die Datenbasis durch Großexperimente zu vervollständigen und diese zur abschließenden Validierung von Rechenprogrammen zu verwenden.

Für diese Experimente wurde ein neuer Typ von Thermiterschmelze entwickelt, die einen Erstarrungsbereich zwischen 1822 K und 1373 K besitzt und bezüglich des Ausbreitverhaltens wesentliche Eigenschaften der Kernschmelze aufweist. Für die Ausbreitung von Schmelzen ist vor allem deren Viskosität wichtig, die allerdings wegen der hohen Temperaturen nicht direkt gemessen werden konnte. Sie wurde daher aus einem Experiment bestimmt, in dem 193 kg Schmelze mit einer Anfangstemperatur von 1893 K in einem langen Kanal ausgebreitet wurden, dessen Boden mit keramischem Material ausgekleidet war. Die Ausbreitung wurde 55 s lang mit einem annähernd konstanten Volumenstrom von 1 l/s gespeist. Aus den gemessenen Frontpositionen als Funktion der Zeit wurde unter Verwendung von hierfür entwickelten Näherungs-

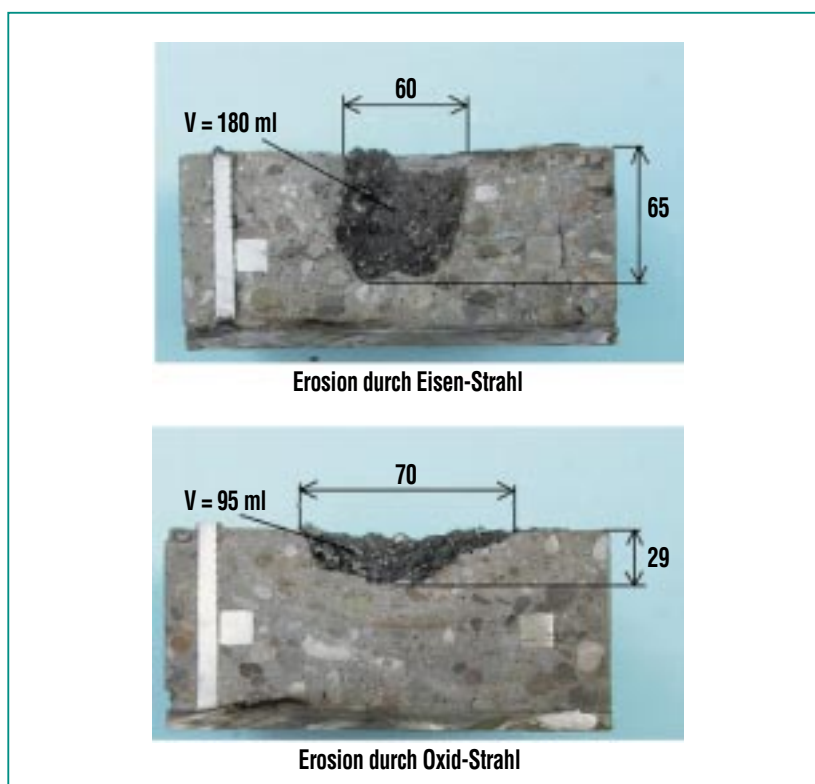


Abb. 2: Schnitt durch die Betonprobekörper (Maße in mm).



Abb. 3: ECOKATS-1, Ende der Ausbreitung.

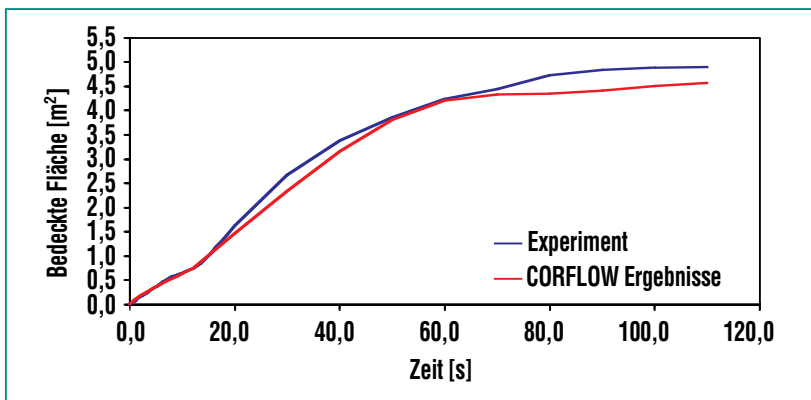


Abb. 4: Vergleich Experiment mit Nachrechnung.

lösungen die Viskosität abgeschätzt. Dies ist möglich, da Oxidschmelzen zunächst dünne thermische Grenzschichten ausbilden, die die Frontbewegung in der Anfangsphase der Ausbreitung kaum beeinflussen. Diese Phase dauerte 12 s an. Danach führte die in der Umgebung der Front sich herausbildende mit-schwimmende Kruste zu einer Verlangsamung des Ausbreitungsvorganges. Unmittelbar nach dem Stillstand dieser Kruste nach 28 s floss die heiße Schmelze darunter mit erhöhter Geschwindigkeit weiter. Dieser Vorgang wiederholte sich mit einer Verankerung einer zweiten Kruste nach 45 s. Das Ende der Frontbewegung war mit dem Stillstand

einer dritten Kruste nach 74 s erreicht, 16 s nachdem die Schmelzeinspeisung beendet war.

Der ECOKATS-1 Versuch untersucht die Ausbreitung auf einer großen, ebenen Betonfläche. Die Ausbreitungsgeometrie bestand aus einem 2.6 m langen und 0.29 m breiten Kanal, der in eine 3 m x 4 m große Fläche mündete (Abb. 3). Die große Oxidmasse von 547 kg, die bei einer Anfangstemperatur von 1873 K mit einem annähernd konstanten Volumenstrom von 2 l/s auf die Ausbreitungsfläche geleitet wurde, ermöglichte es, den Einfluss der Abkühlung der Schmelze auf die 3-dim Ausbreitung zu untersuchen, ohne dass die Schmelzeinspeisung vor der Ausbildung

starker Krusten beendet war. Die Ausbreitung von heißen Schmelzen auf Beton wird einerseits durch die freigesetzten Gase beeinflusst, indem die Viskosität durch die in der Schmelze enthaltenen Blasen verändert wird. Durch die Gasströmung steigt die Viskosität um das vierfache an, was die aus früheren Versuchen gewonnenen Erkenntnisse untermauert. Andererseits ist bei den hier vorherrschenden niedrigen Ausflussraten die Ausbildung von Krusten an der Ausbreitungsfront von großer Bedeutung, die wie ein Damm eine ungestörten Ausbreitung behindern und zu einer komplexen Schmelzfront führen.

Es ist nicht möglich, diese Vorgänge in einem Rechenprogramm (CORFLOW) im Detail zu modellieren. Daher wird zur Beurteilung der Güte der Rechenergebnisse die im Experiment bedeckte Fläche als Maßstab genommen. Die erzielte Übereinstimmung (Abb. 4) belegt die Leistungsfähigkeit des eingesetzten Rechenprogramms. Im Hinblick auf die Anwendung für die Reaktorsicherheit steht damit ein Werkzeug zur Verfügung, das auch unter sehr ungünstigen Bedingungen, nämlich bei kleinen Ausströmraten und geringer Überhitzung der Schmelze, zuverlässige Aussagen zum Ausbreitverhalten der Schmelze erlaubt.

Fundamenterosion und Kühlbarkeit

Die Kernschmelze hat bei Austritt aus dem Druckbehälter eine Anfangstemperatur von etwa 2000°C. Unter dieser extremen

Beanspruchung zersetzt sich der Beton der Reaktorkaverne, wodurch Gase in den Sicherheitsbehälter freigesetzt werden, während die Schmelze, beheizt durch die nukleare Nachwärme, in das Fundament vordringt.

Wie die Verwendung der BETA Experimente im Rechenprogramm WECHSL gezeigt hat, ist eine Durchdringung des Betonfundaments nicht auszuschließen, wenn nicht eine wirksame Kühlung der Schmelze einsetzt, die die Nachwärme langfristig aus der Schmelze entzieht. Hierzu werden aktuell, unter Beteiligung von Partnern im Rahmenprogramm der EU, zwei Konzepte verfolgt:

- a) Kühlung durch Wasseraufgabe auf die Schmelze,
- b) Kühlung durch Injektion von Wasser von unten in die Schmelze.

Experimente zur Kühlung von oben erfordern große Ausbreitflächen, damit nicht die Seitenwände die Bildung einer Oberflächenkruste in untypischer Weise beeinflussen, was sich auf die zu untersuchenden Kühlvorgänge auswirken würde. Um eine

Schmelze von mindestens 20 cm Höhe zu realisieren, wurden im Experiment ECOKATS-2 3200 kg simulierter Kernschmelze, bestehend aus Metall- und Oxidanteil, in eine Betonkaverne von 2 m x 2 m ausgegossen (Abb. 5 a). Innerhalb von 40 s war die Schmelze gleichmäßig ausgebreitet und verursachte, wie erwartet, eine starke Betonerosion. In dieser frühen Phase wurde die Flutung der Schmelze durch Aufgabe von 4 Litern Wasser/s von einer Seite her ausgelöst. Der Kontakt des Wassers mit der Schmelzenoberfläche verlief sehr ruhig, ohne dass es zu heftigen Reaktionen zwischen Schmelze und Wasser kam. Unter der zunächst dünnen Wasserschicht bildete die Schmelze eine anfangs noch hell glühende, dünne Oberflächenkruste aus. Diese Kruste besitzt Löcher, durch die die Gase aus der andauernden Betonerosion abströmen. Die Kruste kühlt sich schnell ab und wird dunkel, was auch den Übergang von Film- zu Blasensieden kennzeichnet. Diesen Übergang zeigt Abb. 5 b, mit dem von rechts nach links fortschreitendem Abkühlen der Oberfläche.

Die Kruste ist bis auf die gasdurchströmten Löcher geschlossen und fest mit der seitlichen Betonwand verankert. Dies verhindert das Eindringen des Wassers von oben und damit ein Aufbrechen der Schmelze, was die Voraussetzung für einen wirksamen Wärmeentzug aus dem inneren der Schmelze wäre. Infolge der Gasfreisetzung aus dem Beton wird jedoch durch den entstehenden Gasdruck die Kruste im inneren Bereich der Fläche um bis zu 20 cm angehoben und bildet eine teilweise poröse Struktur aus. Weiterhin transportieren die Gase aus den Löchern in der Kruste Lava-ähnliche Schmelze in die obere Wasserschicht, was zum Aufbau von etwa 15 Vulkankegeln mit bis zu 20 cm Höhe führt. Wie der nur langsame Temperaturabfall am Boden der Schmelze zeigt, tragen diese Vorgänge allerdings nur wenig zur Verbesserung der Kühlung bei, so dass die Kühlung im wesentlichen durch die Wärmeleitung in der Oberflächenkruste begrenzt wird. Daher erstarrt im Verlaufe des Experiments der Zentralbereich der Schmelze in Form einer kompakten Schicht, die ein Eindringen des Kühlwassers von oben nicht zulässt. Die Nachuntersuchungen zeigen, dass lediglich die oberen 4 cm der oxidischen Schmelzeschicht in eine gut kühlbare Konfiguration überführt wurden. Daher kann unter Reaktorbedingungen ein Stopp der Fundamenterosion allein durch Flutung von oben nicht erwartet werden. Diese Ergebnisse bestätigen Experimente des Argonne National Laboratory/USA, die mit nachbeheizten Schmelzen auf der Basis von UO_2 , aller-

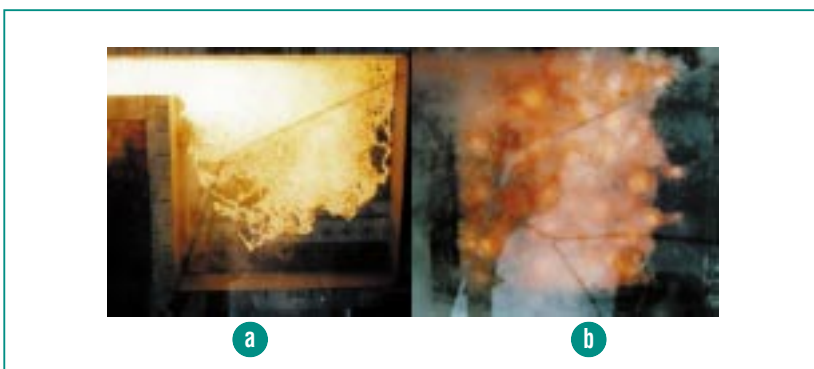


Abb 5: Simulierte Kernschmelze auf einer 2 x 2 m² Betonfläche; Ausbreitung (a) und Kühlung durch Wasseraufgabe von oben (b).



Abb. 6: COMET-Versuchsanlage.

dings in wesentlich kleinerer Geometrie, gewonnen wurden.

Eine wirksamere Kühlung der Schmelze gelingt, wenn Wasser von unten in die Schmelze eingegeben wird, was zu schneller Verdampfung und dem Aufbrechen der Schmelze führt. Dieses so genannte COMET-Konzept wird im Forschungszentrum entwickelt und optimiert. Dazu dient die COMET-Versuchsanlage, die nach wesentlicher Erweiterung der früher entwickelten Versuchs-

und Heiztechnik bei den BETA-Experimenten eingesetzt wird, und eine kontinuierliche Simulation der Nachwärme über den gesamten Versuchszeitraum ermöglicht (Abb. 6).

Nach Ausbreitung auf der ebenen COMET-Kühleinrichtung erodiert die Schmelze zunächst eine bis zu 10 cm hohe Opferschicht aus Beton und schmilzt dann Zutrittswege für das Flutwasser auf. Je nach Bauart erfolgt der Wasserzutritt aus einer Vielzahl von Kanälen, oder aus einer wasserführenden Betonschicht am Boden der Kühleinrichtung. Das Kühlwasser steht gegenüber der Schmelze unter einem geringen Überdruck, so dass die Kühlung rein passiv erfolgt.

Die Experimente zeigen, dass die Schmelze zuverlässig gestoppt und gekühlt werden kann (Abb. 7). Die Kühleinrichtung wird zur

Zeit bezüglich Bauhöhe und kühlbarer Schmelzenhöhe optimiert, um einen Einsatz in Reaktoren zu ermöglichen.

Ausblick

Die beschriebenen Experimente und die begleitende Entwicklung von Rechenprogrammen erhöhen wesentlich die Kenntnisse über den Ablauf schwerer Unfälle, aber auch über Eingriffsmöglichkeiten zur Unfallminderung. Damit leisten diese Arbeiten einen Beitrag zum weiteren, sicheren Betrieb der existierenden Reaktoren. Die internationale Einbindung und der intensive Austausch mit wichtigen Ländern innerhalb und außerhalb Europas mit Förderung durch die Europäische Union unterstützen damit die Absicherung eines international hohen Sicherheitsniveaus der Leichtwasserreaktoren.

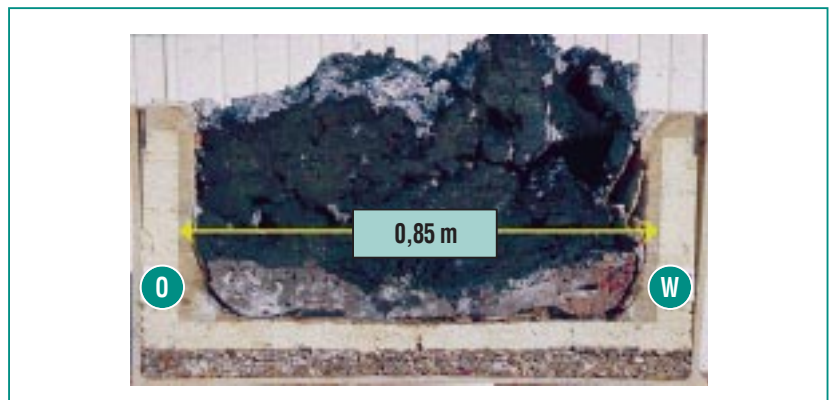


Abb. 7: Kühlbare, porös erstarrte Schmelze im Schnitt.

Literatur

[1] Deutsche Risikostudie Kernkraftwerke, Phase B, Verlag TÜV Rheinland, Bonn 1989

[2] Fortschritte bei der Beherrschung und Begrenzung der Folgen auslegungsüberschreitender Ereignisse, Fachtagung der KTG-

Fachgruppen Reaktorsicherheit und Thermo- und Fluidodynamik, Karlsruhe, 25. - 26. 9. 2003, FZKA 6935 (2004)

Untersuchung der Phänomene schwerer Störfälle innerhalb des Druckbehälters

M. Steinbrück, L. Sepold, IMF; H. Jacobs, A. Miassoedov IKET; W. Hering, R. Krieg, W. Schütz, IRS

Einleitung

Die meisten der heute weltweit – und alle in Deutschland – betriebenen Kernreaktoren sind Leichtwasserreaktoren (LWR), in denen Uranoxid oder Uran-Plutonium-Mischoxid (MOX) als Brennstoff in neutronendurchlässigen Hüllrohren aus Zirkonium-Legierungen eingesetzt wird. Als Kühlmittel und Moderator zum Abbremsen der bei der nuklearen Kettenreaktion freigesetzten schnellen Neutronen wird normales „leichtes“ Wasser (H_2O im Unterschied zum „schweren“ Wasser D_2O , daher der Name) verwendet. Weitere wichtige Komponenten sind die Steuerstäbe, die zur Reaktorleistungsregelung (Kontrolle der Kettenreaktion) und zur Schnellabschaltung eines Reaktors dienen. Dabei besteht der Neutronenabsorber in den meisten Druckwasserreaktoren (DWR) aus einer Silber-Indium-Cadmium-Legierung (AIC) und in den meisten Siedewasserreaktoren (SWR) aus Borkarbid (B_4C).

Schwere Störfälle sind für diese Reaktorentypen extrem unwahrscheinlich. Zur weiteren Erhöhung der Sicherheitsstandards von Kernkraftwerken wurden und werden aber weltweit viele Forschungsarbeiten durchgeführt. Das Ziel ist dabei, die auftretenden Phänomene unter den extremen Bedingungen eines solchen Störfalles zu verstehen, Obergrenzen für Belastungen der Sicherheitsbarrieren zu bestimmen und Maßnahmen zu finden, die das Fortschreiten des Unfalls vermindern, beenden oder gar verhindern. Zu diesem Zweck werden komplexe Computer-Rechenpro-

gramme verwendet, die mit Hilfe von Experimenten mit unterschiedlichen Skalierungen validiert werden.

Im vorliegenden Beitrag werden aktuelle Ergebnisse von Arbeiten aus dem Programm Nukleare Sicherheitsforschung im Forschungszentrum Karlsruhe vorgestellt, die sich mit den Phänomenen bis zum Versagen des Reaktordruckbehälters (RDB, „in-vessel“) befassen. Die In-vessel-Abläufe bestimmen den primären Quellterm für Spaltprodukte und Wasserstoff im Sicherheitsbehälter sowie die Ausgangsbedingungen, wie Temperatur und Zusammensetzung der Schmelze, für den weiteren Verlauf des Unfalls außerhalb des Druckbehälters („ex-vessel“), der Thema des vorausgehenden Beitrags (Alsmeyer u. a.) ist.

Frühe Kernzerstörung und Fluten des überhitzten Reaktorkerns

Die frühe Phase der Kernzerstörung ist durch erste Schmelzebildung metallischer Komponenten bei weitgehendem Erhalt der Brennelement-Geometrie charakterisiert. Sie ist sowohl phänomenologisch als auch hinsichtlich der Modellierung in den Rechenprogrammen zur Simulation schwerer Störfälle weitgehend gut verstanden und beschrieben. Durch den Unfall im Three-Mile-Island-Reaktor (TMI-2) in den USA im Jahre 1979 wurden national und international viele experimentelle Arbeiten initiiert, so auch das CORA-Programm (Karlsruhe, 1987-1993).

Ein wichtiges Ergebnis daraus ist, dass sich Schmelzen aufgrund eutektischer Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Materialien deutlich unterhalb der Schmelztemperaturen der einzelnen Komponenten bilden [1].

Im Hinblick auf die rechtzeitige Beendigung eines schweren Reaktorstörfalles ist das Fluten des überhitzten Reaktorkerns mit Wasser eine der wichtigsten Unfallschutzmaßnahmen. Bei diesem Vorgang kann es aufgrund der exothermen chemischen Reaktionen zwischen dem entstehenden Wasserdampf und den Zircaloy-Brennelementhüllrohren zu einer temporären Temperatur- eskalation unter gleichzeitiger Bildung von großen Mengen Wasserstoff kommen. Der entstehende Wasserstoff darf sicherheitsrelevante Werte nicht überschreiten. Er muss daher im Reaktorcontainment chemisch in Rekombinatoren abgebunden oder kontrolliert abgebrannt werden, um eine Knallgasreaktion mit großen Folgeschäden zu verhindern. Um den so genannten Wasserstoffquellterm (Gesamtmenge und Rate) zu ermitteln, werden in der QUENCH-Versuchsanlage (Abb. 1), die 1997 in Betrieb genommen wurde, unter verschiedenen Versuchsbedingungen für DWR-, SWR- und russische WWER-Brennelemente Out-of-pile-Experimente, d. h. Simulationsexperimente außerhalb eines Reaktors, durchgeführt.

Bei diesen Experimenten wird ein umfangreich instrumentiertes Simulationsbündel in oxidierender Atmosphäre auf Temperaturen von 1500 bis 2000 °C aufgeheizt, um verschiedene Phasen eines

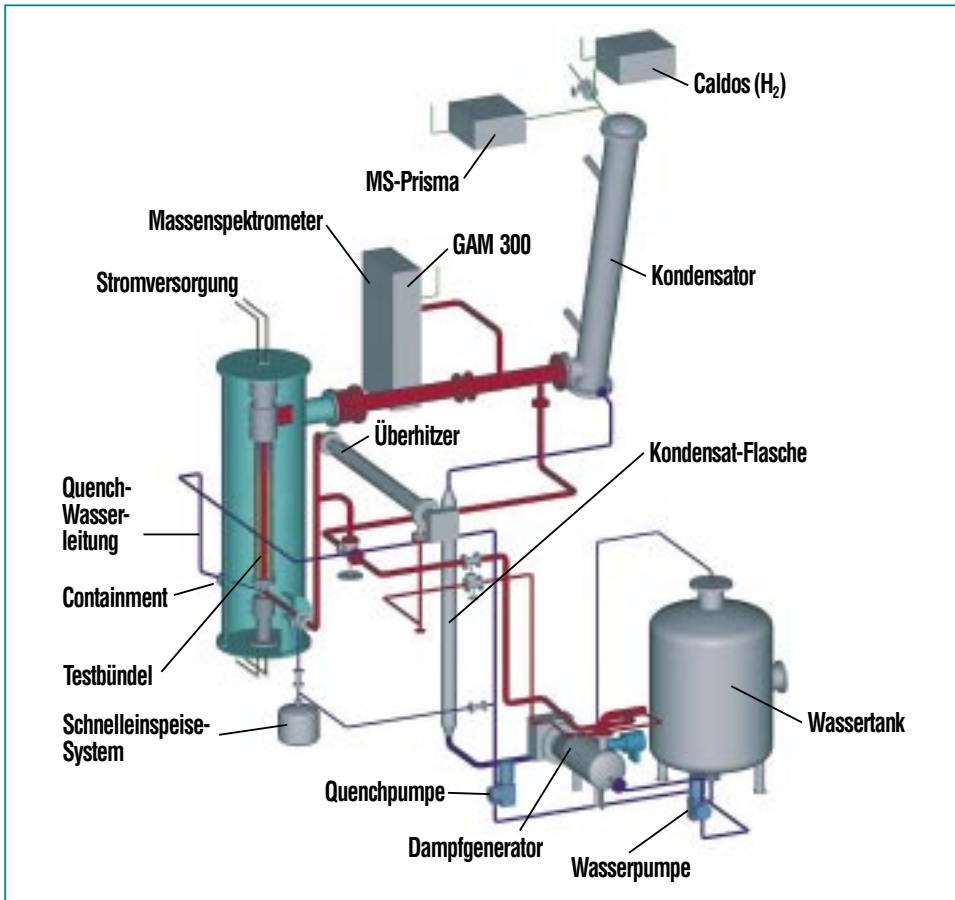


Abb. 1: QUENCH-Versuchsanlage zur Untersuchung von Wasserstoffquellterm und Materialwechselwirkungen beim Abschrecken eines überhitzten Reaktorkerns.

Störfalls zu simulieren. Wenn die vorgesehenen Parameter, wie Temperatur und Oxidationszustand erreicht sind, wird das Bündel mit Wasser oder Dampf abgeschreckt [2]. Bisher wurden neun solcher Integral-Experimente durchgeführt. Neben Temperatur und Grad der Voroxidation zum Zeitpunkt der Initiierung der Abschreckphase waren das Abschreckmedium (Wasser, Dampf) sowie die Untersuchung des Einflusses von B_4C -Absorbermaterial und Dampf-mangelbedingungen die wichtigsten Versuchsparameter. Dampf-mangel besteht

z. B. dann, wenn der angebotene Dampf schon im unteren Bündelbereich komplett durch die Oxidationsreaktion konsumiert wurde und im verbleibenden oberen Bereich aufgrund der Wasserstoffbildung reduzierende Bedingungen herrschen.

Bei einem Teil der Versuche war das Fluten mit Wasser bzw. das Abschrecken mit Dampf erfolgreich und führte zur sofortigen Temperaturabsenkung und somit nur zu einer geringen zusätzlichen Wasserstoffproduktion. Bei anderen Versuchen wurde dagegen mit Beginn der Abschreck-

phase eine Temperaturskalation verbunden mit der Freisetzung großer Mengen Wasserstoff beobachtet. Um dies zu verstehen, muss man sich vergegenwärtigen, dass das Wasser bzw. der Dampf zum einen wie gewünscht als Kühlmittel wirken und zum anderen aber auch als Oxidationsmittel. Die Energiebilanz zu Beginn des Abschreckprozesses ist ein entscheidendes Kriterium dafür, ob das Bündel erfolgreich abgekühlt wird oder ob das in dieser Phase erhöhte Dampfangebot zu einer Eskalation durch die exotherme chemische Reaktion führt. Die experimentellen Arbeiten haben gezeigt, dass eine Eskalation durch die Beeinträchtigung der Schutzwirkung der Oberflächen-Oxidschichten aufgrund von Rissbildung, Abplatzen oder Auflösen bei Dampf-mangelbedingungen und durch die Bildung metallischer Schmelzen, insbesondere durch eutektischen Wechselwirkungen schon weit unterhalb der Schmelztemperaturen der einzelnen Komponenten, begünstigt wird.

Da die bei den extremen Bedingungen eines hypothetischen schweren Störfalls auftretenden Phänomene sehr komplex sind, werden die Bündeltests durch kleinskalige Einzeleffektuntersuchungen und den Einsatz von entsprechenden Rechenprogrammen unterstützt. Verschiedene, z. T. auch im Forschungszentrum entwickelte Computerprogramme (SCDAP/RELAP5, CALUMO, SVECHA/Q) helfen einerseits, die Versuche vorzubereiten und zu analysieren und werden andererseits mit Hilfe der experimentellen Daten validiert

und verbessert. Anlässlich des QUENCH-06 Experiments wurden im Rahmen des Internationalen Standardproblems (ISP) Nr. 45 [3] der OECD verschiedene Codesysteme miteinander verglichen. Es zeigt sich, dass die Programme einige Probleme mit der korrekten Berechnung der Anfangsbedingungen im Bündel zu Beginn des Flutens hatten. Fehlende Erfahrung bei der Handhabung solcher komplexen Codesysteme durch die Nutzer sowie Schwierigkeiten bei der angemessenen Modellierung der QUENCH-Anlage waren die Hauptursache für größere Abweichungen. Letzteres ist ein Indiz für den beginnenden Knowhow-Verlust im Bereich der Reaktorsicherheit, dem durch weitere Codevergleiche unter Einbeziehung junger Wissenschaftler entgegen gewirkt werden kann.

Schmelzeverlagerung in den unteren Druckbehälter

Im Rahmen der LIVE-Experimente (Late In-Vessel Phase Experiments) sollen wichtige Phänomene während der späten Phase des Kernabschmelzens studiert werden. Die Hauptziele dieses im Aufbau befindlichen Vorhabens konzentrieren sich auf die

1. Beschreibung der späten Phase des Kernabschmelzens, der Kernverlagerung und der Ausbildung eines Schmelzensees innerhalb des RDB.
2. Untersuchungen zur Möglichkeit der Wiedergewinnung der Kühlung und Stabilisierung der Schmelze im RDB durch interne

Wasserbespeisung und/oder Außenflutung des RDB.

Das experimentelle Programm ist in verschiedene Phasen unterteilt, in denen die transiente Verlagerung der Kernschmelze bis ins untere Plenum und die Ausbildung und das Verhalten von Schmelzenseen untersucht werden. Ziel ist, die wesentlichen Phasen des Unfallablaufs zu erfassen und Eingriffsmöglichkeiten zur Beherrschung des Unfalls aufzuzeigen.

Die LIVE-Versuchsanlage besteht aus einem Versuchsbehälter, einem Schmelzofen zur Erzeugung der Schmelze und einem volumetrischen Heizsystem zur Simulation der nuklearen Nachwärme. Der Versuchsbehälter ist ein im Maßstab 1:5 verkleinerter RDB eines typischen deutschen Druckwasserreaktors. Er ist mit verschiedener Messtechnik wie Wärmestromsensoren und Thermoelementen ausgestattet (Abb. 2). Die interne Instrumentierung – Thermoelemente, Viskosimeter, Probennahme, Krustenmessung, etc. – wird von oben durch den Deckel in den RDB eingebracht.

Die Experimente werden mit verschiedenen Simulationsschmelzen durchgeführt. In der ersten Versuchsserie werden Nitratschmelzen (KNO_3 und NaNO_3) eingesetzt, die bis etwa $350\text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt werden. In dieser Versuchsserie werden vor allem die Krustenausbildung in der unteren Kalotte und die Wärmeströme in die Behälterwand untersucht, um die Beanspruchungen des Behälters und Möglichkeiten der Kühlung angeben zu können.

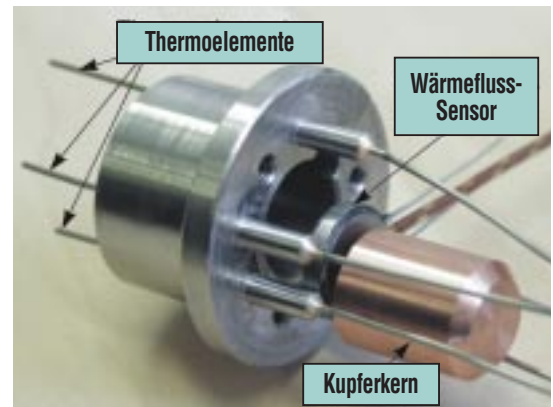


Abb. 2: Aufbau eines Instrumentierungsstopfens für die Temperatur- und Wärmefluss-Messungen in der LIVE-Anlage.

In einer späteren Versuchsserie werden Oxidschmelzen eingesetzt, die bis ca. $1000\text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt werden. Da die ausgewählten Salz- und Oxidschmelzen in ihren Phasendiagrammen und in wichtigen Materialeigenschaften den Kernschmelzen ähnlich sind, können wesentliche Ergebnisse auf die Unfallsituation übertragen werden. Längerfristig ist geplant, auch Metallschmelzen in Kombination mit den Oxidschmelzen einzusetzen.

Energetische Wechselwirkung von Kernschmelze und Wasser (Dampfexplosion)

Dampfexplosionen können unter ungünstigen Umständen entstehen, wenn eine heiße Schmelze so mit Wasser vermischt wird, dass die Wärmeübertragungsfläche sprunghaft um Größenordnungen ansteigt und zu einer schlagartigen Verdampfung von Wasser mit entsprechendem Druckaufbau führt. Unfälle durch Dampfexplosionen kommen in

praktisch allen Industriezweigen vor, die mit großen Mengen heißer Schmelzen umgehen. Im Zusammenhang mit schweren Störfällen in Kernreaktoren war befürchtet worden, dass eine Dampfexplosion im Druckbehälter zu einem frühen Containmentversagen mit katastrophalen Folgen führen könnte. Wahrscheinlichkeitsanalysen konnten diese Befürchtungen weitgehend ausräumen. Aufgrund unserer eigenen Untersuchungen in drei Disziplinen konnten wir auch deterministisch zeigen, dass eine konservativ nach oben abgeschätzte maximale Explosionsenergie vom Druckbehälter beherrscht wird [4]. Der Weg dazu war:

1. Ermittlung des Zustandes der Einbauten im RDB und der Wege für die Verlagerung der Schmelze aus dem Kernbereich in das untere Kühlmittelpodium,
2. Berechnung der vermischten Schmelzemasse und ihres Energieinhalts mit Hilfe unserer Rechenmodelle,
3. konservative Abschätzung der Explosionsenergie und des Anteils davon, der zur Belastung des Deckels führt, und
4. experimentelle Ermittlung der Lastabtragfähigkeit des Deckelsystems, d. h. des Deckels und der Schrauben, die ihn halten.

Es bleibt aber die Notwendigkeit, die Belastungen durch diese und andere Dampfexplosionen bei der Analyse von Unfallabläufen zu berücksichtigen. Dazu müssen sie möglichst realistisch abgeschätzt werden. Dies erfordert die Entwicklung entsprechender thermo-fluidodynamischer Re-

chenmodelle und dafür eine möglichst weitgehende Kenntnis der komplexen Prozesse, sowie aussagekräftige und zuverlässige experimentelle Daten, an denen die Programme getestet werden können. Daher wurden und werden großskalige Experimente durchgeführt: bis etwa 1999 die QUEOS- und PREMIX-Experimente zur Vorvermischung und seit 2000 die ECO (Energy Conversion) Experimente zur Energiefreisetzung in Explosionen.

Ein im Forschungszentrum entwickeltes Werkzeug zur Beschreibung von Schmelze-Kühlmittel-Wechselwirkungen ist das Rechenprogramm MATTINA – ein zeitabhängiges fluidodynamisches Mehrphasen-Mehrkomponenten-Modell, mit dem die Bewegungen von Schmelze, Wasser und Gas separat beschrieben werden können. Wärme- und Impulsaustausch erfolgen zwischen allen drei Feldern, Massenaustausch (Verdampfung und Kondensation) zwischen dem Wasser und dem Gas. Die physikalischen Wechselwirkungen zwischen den Fluiden werden mit Hilfe von zum Teil empirisch angepassten arithmetischen Modellen aus der Literatur beschrieben. Bis auf Fälle mit hohen Explosionsdrücken (über 10 MPa) ergaben die Nachrechnungen von verschiedenen Experimenten mit MATTINA gute Ergebnisse ohne individuelle Anpassung von Parametern. Daneben konnten mit MATTINA Erklärungen für einige Phänomene gefunden werden, die konsistent während der Vorvermischung in den ECO-Experimenten auftreten, zunächst aber schwer verständlich waren.

Der Zweck der ECO Versuche (Abb. 3) ist es, den Druck während einer Dampfexplosion und (zum ersten Mal für Explosionen in dieser Größenordnung) die freigesetzte mechanische Energie direkt zu messen [5]. Bisher wurden sieben Experimente durchgeführt. Bei dem Experi-

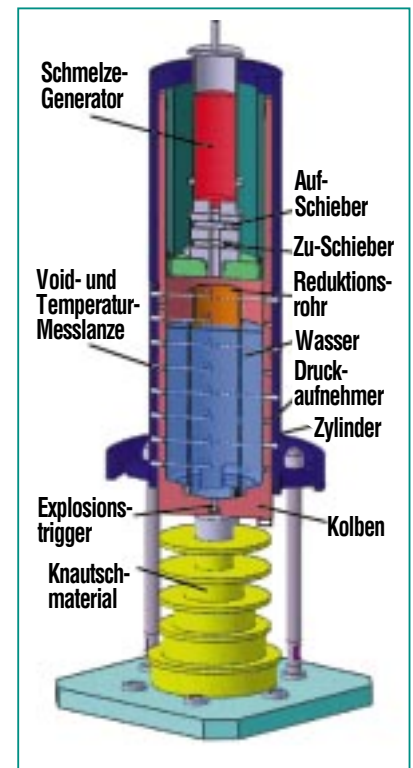


Abb. 3: Die ECO-Anlage besteht aus einem Zylinder, der mit der Bodenplatte fest verbunden ist, und einem Kolben, der sich nur gegen den Widerstand einer besonderen Art von Knautschmaterial zur Bestimmung der mechanischen Energie bewegen kann. Die Kernschmelze wird durch geschmolzenes Aluminiumoxid ersetzt, das mit Hilfe einer Thermitreaktion erzeugt wird. Maximal stehen knapp 20 kg Al_2O_3 mit einer Temperatur von etwa 2600 K zur Verfügung.

ment ECO-05 wurden 16.4 kg Schmelze in das Wasser eingebracht. Der Explosionsdruck überstieg an mehreren Messstellen den Messbereich von 45 MPa für fast eine Millisekunde. Die Explosionsenergie betrug etwa 2.35 % der gesamten in den 16.4 kg anfänglich verfügbaren thermischen Energie. Bei einer Wiederholung des Versuches (ECO-06) verlief die Vorvermischungsphase sehr ähnlich (z. B. wurden 15.2 kg vermischt). Trotzdem wurden zwar Drücke bis etwa 100 MPa gemessen, diese standen aber kürzer an und die Explosionsenergie betrug nur etwa ein Drittel des vorherigen Wertes. Die Versuche zeigten, dass Dampfexplosionen starken statistischen Schwankungen unterliegen.

Für Schäden am Containment ist es von entscheidender Bedeutung, ob das Deckelsystem (Deckel und Schrauben) des RDB dem Aufprall der nach oben geschleuderten Kernschmelze standhält. Deswegen wurde die maximale kinetische Energie der durch die Explosion nach oben geschleuderten Kernschmelze E_{slug} bestimmt, die vom Deckelsystem noch zuverlässig aufgenommen werden kann, sowie die dazu notwendige mechanische Energiefreisetzung (Explosionsenergie) unterhalb der Kerntrageplatte E_{plate} .

Hierbei spielt die mechanische Wechselwirkung mit den relativ filigranen Druckbehältereinbauten eine wesentliche Rolle. Die zuverlässige Beschreibung dieser Vorgänge in einem Rechenmodell ist jedoch nahezu unmöglich. Interessanterweise ergab sich aber,

dass diese Wechselwirkung und die resultierende Beanspruchung des Druckbehälterdeckels in Modellexperimenten recht genau simuliert werden kann. Stark nicht-lineare, große plastische Deformationen werden hierbei korrekt erfasst [6].

Die Untersuchungen wurden deswegen mit Hilfe der Modellex-

perimente BERDA im Maßstab 1:10 durchgeführt. Dazu wurde die Impakt-Versuchsanlage IVAN errichtet (Abb. 4). Die Kernschmelze wird hierbei mit einer niedrigschmelzenden Bleilegierung simuliert und mit Hilfe eines Druckgas-Antriebes nach oben geschleudert. Duktile Druckbehältereinbauten wurden als Stahlmodelle, versprödete Ein-

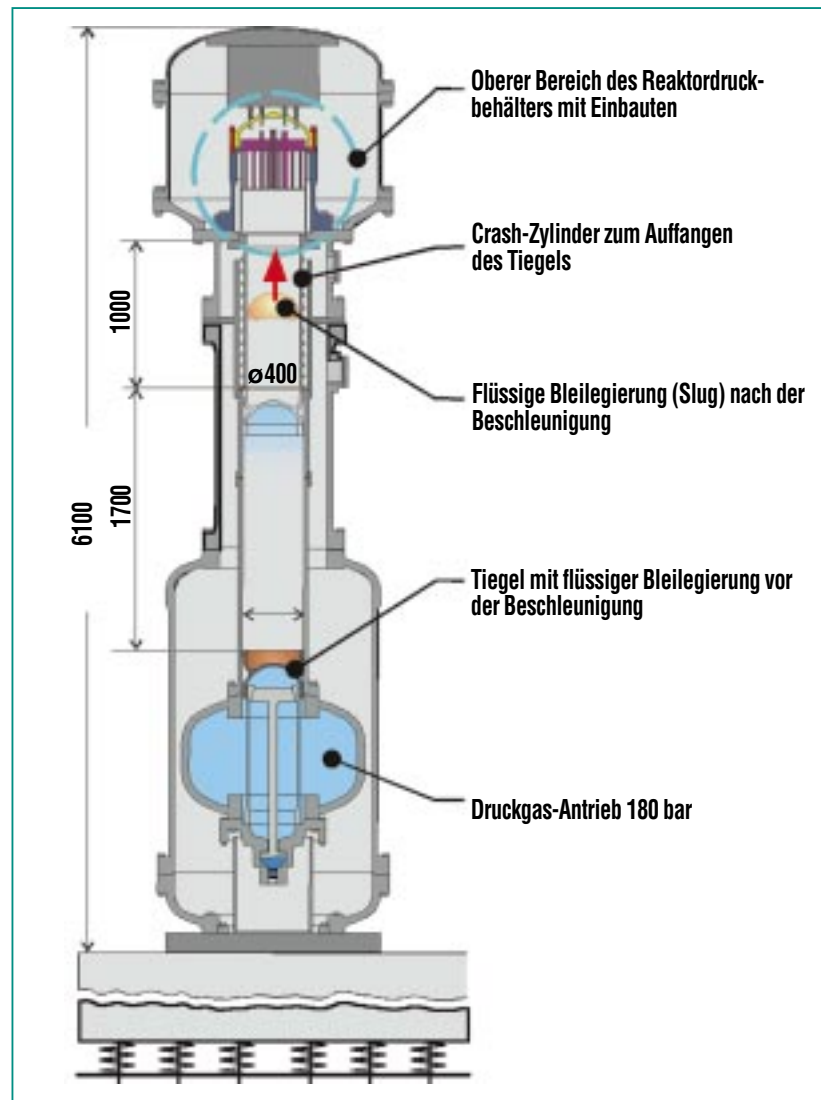


Abb. 4: Impaktversuchsanlage IVAN zur Untersuchung der Belastung des RDB-Deckels durch nach oben geschleuderte Kernschmelze nach einer energetischen Wechselwirkung zwischen Schmelze und Kühlmittel.

bauten als Rotgussmodelle sehr detailliert nachgebildet. Es wurden Experimente ohne diese Modelle (obere Einbauten geschmolzen), nur mit Modellen des oberen Rostes und mit den kompletten Modellen durchgeführt.

Wie zu erwarten, hat das Vorhandensein der Einbauten erhebliche Bedeutung. Sie erhöhen die zulässige Aufprallenergie E_{slug} um den Faktor 4 bis 8, die zulässige mechanische Energiefreisetzung E_{plate} um den Faktor 7 bis 14 (Abb. 5).

Somit kann aufgrund unserer Untersuchungen deterministisch ausgeschlossen werden, dass ei-

ne Dampfexplosion im Reaktor-druckbehälter zu einem frühen Containmentversagen führt. Die weiteren theoretischen und experimentellen Arbeiten dienen dem Ziel, zu realistischeren Abschätzungen von Drücken und Explosionsenergien zu kommen.

Ausblick

Im Forschungszentrum wurden in den vergangenen Jahren wichtige Beiträge zur Phänomenologie und Modellierung der Vorgänge im Reaktor-druckbehälter erbracht. Diese sind u. a. auch in die Sicherheitsauslegung des neuen Europäischen Druckwas-

serreaktors (EPR) eingegangen, der demnächst vom französisch-deutschen Unternehmen Framatome in Finnland gebaut wird.

Trotz der politisch motivierten Beschränkung unserer derzeitigen Arbeiten auf laufende Reaktoren gibt es noch eine Reihe von wichtigen neuen Problemstellungen. Neben den schon beschriebenen Arbeiten zur bisher kaum untersuchten späten in-vessel Phase in der LIVE-Versuchsanlage resultieren neue Problemstellungen aus der Verwendung weiterentwickelter und bisher nur für den Betrieb optimierter Materialien in Reaktoren. So ist zum Beispiel der Nachweis für neue, abbrand-optimierte Hüllrohrlegierungen zu erbringen, dass diese sich bei schweren Störfällen vergleichbar oder besser als das klassische Zircaloy-4 verhalten. Weiterhin ergibt sich aus der Erweiterung der EU die Verpflichtung, auch russische WWER-Reaktoren in die europäische Sicherheitsforschung einzubeziehen.

Ein Großteil der hier vorgestellten Arbeiten sind in internationalen Programmen im Rahmen der EU, der OECD und vieler weiterer bi- und multilateraler Kooperationen eingebunden und anerkannt.

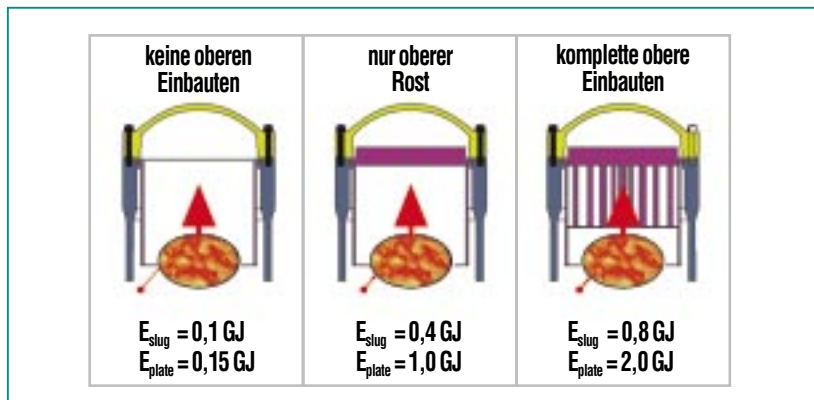


Abb. 5: Zulässige max. Aufprall-Energien E_{slug} und zugehörige Energiefreisetzungen E_{plate} . Bei diesen Energien hält der Reaktor-druckbehälterdeckel stand. Hierbei wurden einige recht ungünstige Annahmen zugrunde gelegt.

Literatur

- [1] P. Hofmann, J. Nucl. *Materials* 270 (1999), 194-211
- [2] L. Sepold, P. Hofmann, W. Leiling, A. Miassoedov, D. Piel, L. Schmidt, M. Steinbrück, *Nucl. Eng. Des.* 204 (2001), 205-20
- [3] W. Hering, Ch. Homann, J.-L. Lamy, A. Miassoedov, G. Schanz, L. Sepold, M. Steinbrück, *FZKA 6722, Juli 2002*
- [4] D. Struwe, H. Jacobs, U. Imke, R. Krieg, W. Hering, M. Böttcher, M. Lummer, T. Malmberg, G. Messemer, Ph. Schmuck, B. Göller, G. Vorberg, *FZKA 6316, Juli 1999*
- [5] W. Cherdron, U. Imke, H. Jacobs, A. Kaiser, W. Schütz, *NURETH-10: The 10th Internat. Topical Meeting on Nuclear Reactor Thermal Hydraulics, Seoul, Korea, October 5-11, 2003, Paper G00103*
- [6] R. Krieg, B. Dolensky, B. Göller, G. Hailfinger, O. Jonatzke, T. Malmberg, G. Messemer, E. Stratmanns, G. Vorberg, H. Benz, W. Ratajczak, *Nucl. Eng. Des.* 202 (2000), 179-196

Untersuchungen von Auslegungs- und schweren Störfällen in Leichtwasserreaktoren

D. G. Cacuci, D. Struwe, W. Hering, Ch. Homann, M. Ionescu-Bujor, X. Jin, V. Sanchez-Espinoza, W. Sengpiel, IRS

Einführung

Die Fortführung der Reaktorsicherheitsforschung dient dazu, die Bewertung von Risiken, die mit dem Betrieb von Leichtwasserreaktoren verbunden sind, zu verbessern und diese Risiken gegebenenfalls zu verringern. Hierzu werden sowohl deterministische Verfahren zur Analyse möglicher Unfallszenarien als auch probabilistische Methoden für Risiko- und Zuverlässigkeitsanalysen herangezogen. Heute versucht man in zunehmendem Maß, die probabilistischen Analysen mit einem deterministischen Ansatz zu koppeln, um genauere Aussagen zu erhalten.

Entsprechend dem fortgeschrittenen Stand von Wissenschaft und Technik werden inzwischen bei der Bewertung von Auslegungsmaßnahmen auch die Konsequenzen von schweren Störfällen einbezogen. In Deutschland wurde diese Erweiterung der Bewertungsbasis durch das Artikelgesetz von 1994 (Änderung des Atomgesetzes) für zukünftige Anlagen vorgeschrieben.

Bei den Unfallabläufen ist zunächst nur das Geschehen im Reaktordruckbehälter („in-vessel“) wichtig. Es bestimmt den primären Quellterm für Spaltprodukte und Wasserstoff im Sicherheitsbehälter sowie die Ausgangsbedingungen, wie Temperatur und Zusammensetzung der Schmelze, für den weiteren Verlauf des Unfalls außerhalb des Druckbehälters („ex-vessel“). Das ist jedoch Thema der vorhergehenden Beiträge in diesem Heft.

Für die Entwicklung von anlageninternen Notfallmaßnahmen im Falle eines Unfalls werden für den Bereich des Primärkreises eines Leistungsreaktors detaillierte thermohydraulische mechanistische Codes wie ATHLET-CD, ICARE/CATHARE, SCDAP/RELAP5, SCDAPSIM angewendet. Die gleichen Programme werden auch benutzt, um Maßnahmen zur Verbesserung der Wirtschaftlichkeit bestehender Anlagen in ihrer Auswirkung auf die Sicherheit der Anlagen zu untersuchen.

Das generelle Ziel aller Analyseprogramme, belastbare Analysen für Anlagentransienten und Störfälle durchzuführen, kann durch eine angemessene Modellierung der wichtigen Phänomene und Prozesse sowie ihrer Wechselwirkung miteinander im Reaktorkern und Primärkreis erreicht werden. Zur Validierung und stetigen Weiterentwicklung dieser Programme werden geeignete Experimente analysiert und die Extrapolationsfähigkeit auf Reaktorbedingungen anhand von internationalen Vergleichsstudien, sog. „Benchmarks“, überprüft. Im vorliegenden Beitrag wird der aktuelle Stand dieser Entwicklung und Validierung für den Auslegungs- und Auslegungsüberschreitenden Bereich vorgestellt.

Validierung von Störfallcodes

In den letzten Jahren wurden zahlreiche fortgeschrittene Programmsysteme zur Beschreibung der Thermohydraulik mit dreidimensionalen Neutronenkinetik-Modellen gekoppelt. Solche gekoppelten Systemcodes

werden zunehmend in der Forschung, der Industrie und den Genehmigungsbehörden angewandt, um komplexe Störfälle (z.B. Reaktivitäts-, Deborierungs- oder Unterkühlungs-Transienten) mit starken räumlichen Unterschieden der Leistungsverteilung im Kern zu untersuchen. Dadurch können sicherheitsrelevante lokale Parameter unter Berücksichtigung verschiedener Faktoren wie Anreicherung, Abbrand, etc. bestimmt und somit Sicherheitsreserven von Kernkonfigurationen genauer ermittelt werden.

Zur Weiterentwicklung und Validierung dieser gekoppelten Codesysteme werden neben Realdaten aus Leistungsreaktoren auch numerische Benchmarks eingesetzt. Hierzu gehören auch die internationalen Benchmarks der OECD/NEA und des Code Assessment and Maintenance Program (CAMP) der USNRC.

Das Programm NUKLEAR im Forschungszentrum hat in Kooperation mit Framatome/ANP-Erlangen erfolgreich mit dem Codesystem RELAP5/PANBOX am internationalen Benchmark zum Main Steam Line Break (Frischdampfleitungsbruch) teilgenommen [1]. Der erzielte Fortschritt wird sichtbar in der Gegenüberstellung der berechneten Reaktorleistung (Abb. 1) mit Punktkinetik und 3D-Kinetik. Wichtig ist der mit 3D-Kinetik ermittelte niedrigere Leistungsanstieg nach Reaktorschnellabschaltung gegenüber dem mit der Punktkinetik ermittelten Wert (bis zu 600 MW).

Darüber hinaus gewinnt man detailliertere Informationen über die zeitliche Änderung der axialen

und radialen Leistungsverteilung. Die in Abb. 2 sichtbare Leistungsverzerrung ist auf die unsymmetrische Kernkühlung und die angenommene Blockierung eines Absorberstabbündels zurückzuführen. Diese starken räumlichen Änderungen zeigen die Problematik des Punktkinetik-Ansatzes, bei dem von einer konstanten axialen Leistungsformfunktion ausgegangen wird.

Gegenwärtig wird der Systemcode RELAP5/PARCS in Rahmen des internationalen VVER-1000 Coolant Transient Benchmarks (V1000-CT) qualifiziert. Hierfür sind experimentelle Daten, die am KKW Kozloduy gemessen wurden, verfügbar.

Adjoint Sensitivity Analysis Procedure

Die Adjoint Sensitivity Analysis Procedure (ASAP) [2] ist ein Verfahren, um die Sensitivitäten der Ergebnisse von gekoppelten thermohydraulischen Modellen in Abhängigkeit von allen Systemparametern α auf ein Systemergebnis R vollständig zu erfassen. Die relativen Sensitivitäten

$$\left(\text{Definition: } \frac{\partial R}{\partial \alpha} \cdot \frac{\alpha}{R} \right)$$

geben die Möglichkeit, die Wichtigkeit des entsprechenden Parameters für das Systemergebnis zu bestimmen.

Die Implementierung dieser Methode in RELAP5/MOD3.2 wurde erfolgreich abgeschlossen und anhand des Experimentes QUENCH-04 [3] getestet. Abb. 3 zeigt als Beispiel das zeitabhängige Verhalten der acht größten relativen Sensitivitäten

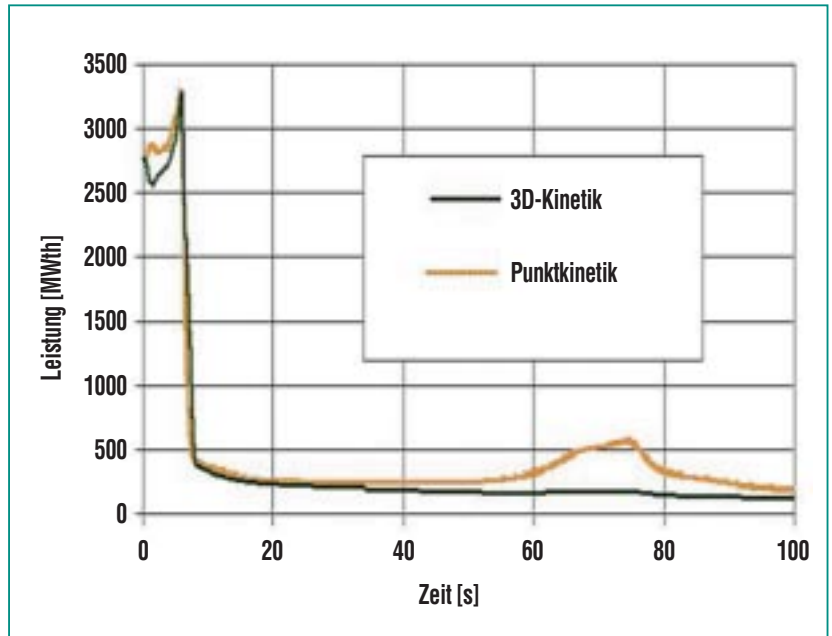


Abb. 1: Vergleich der berechneten Reaktorleistung mit Punktkinetik und 3D-Kinetik für den Reaktor TMI-1 für ein Dampfrohrbruch-Szenario.

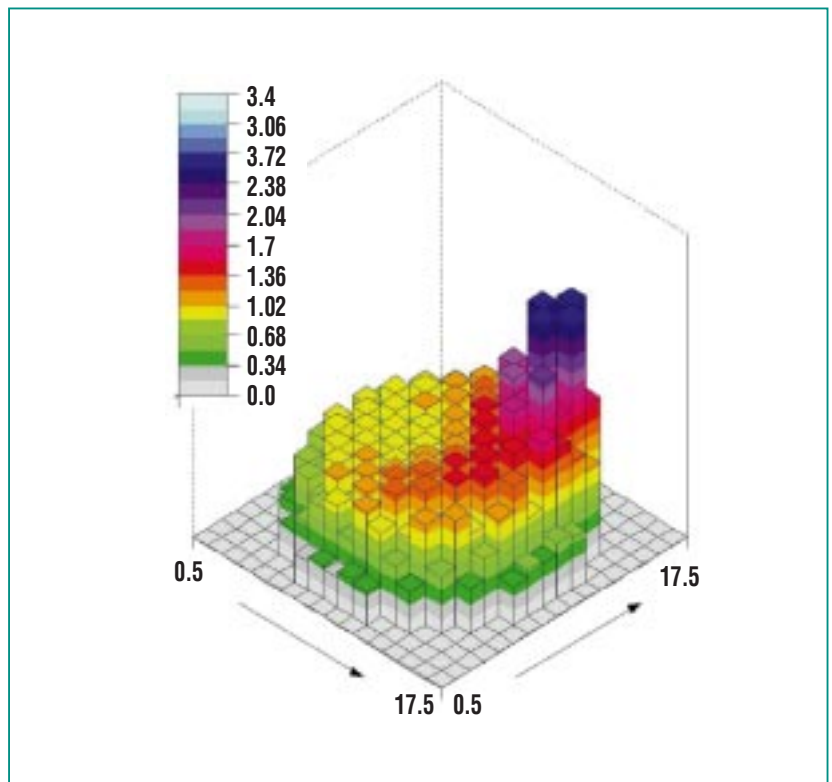


Abb. 2: Radiale Verteilung des Leistungsprofils berechnet mit dem 3D-Kinetikmodell.

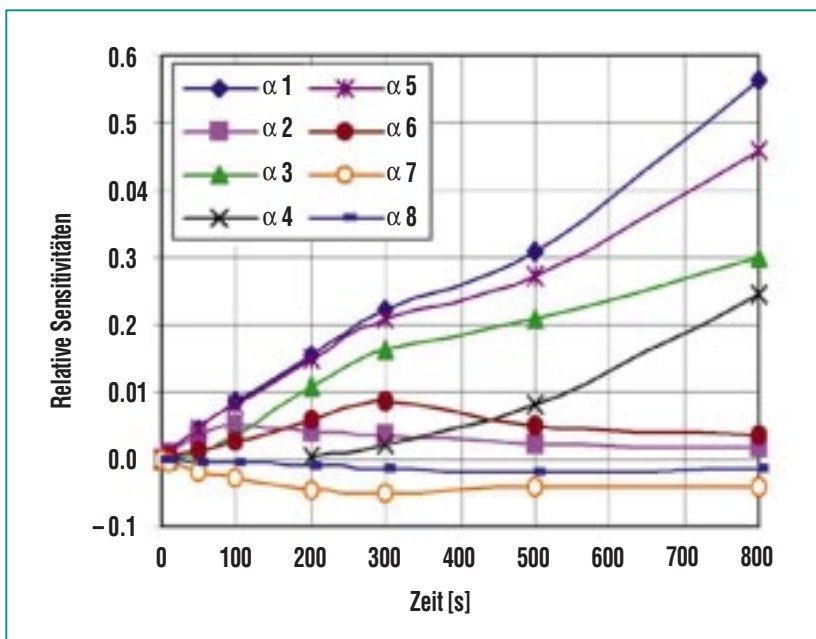


Abb. 3: Zeitabhängige relative Sensitivitäten der Außenwandtemperatur des beheizten Stabs in der Höhe von 1,3 m.

der Außenwandtemperatur des beheizten Stabs in der Höhe von 1,3 m.

Die gezeigten Parameter haben folgende physikalische Bedeutung: nominaler Leistungsfaktor ($\alpha 1$), nominale Leistung bis 121s ($\alpha 2$), nominale Leistung bis 2088.6 s ($\alpha 3$), nominale Leistung bis 2103 s ($\alpha 4$), nominaler Multiplikationsfaktor der internen Quelle ($\alpha 5$), nominale Oberflächentemperatur in 1.3 m Höhe ($\alpha 6$), nominale volumetrische Wärmekapazität des ZrO_2 -Pellets ($\alpha 7$) und nominale volumetrische Wärmekapazität des Zirkalloys ($\alpha 8$).

Die Sensitivitäten der Parametern $\alpha 1$, $\alpha 4$, $\alpha 3$, und $\alpha 5$ sind positiv, d.h. die Werte nehmen mit der Zeit zu. Die Sensitivitäten der Parameter $\alpha 7$ und $\alpha 8$ sind negativ, d.h. die Werte nehmen mit der Zeit ab. Vor allem erreicht die relative Sensitivität der Außen-

wandtemperatur nach 800 s ca. 56 % in Bezug auf den nominalen Leistungsfaktor, d. h. eine Änderung im nominalen Leistungsfaktor von 10 % führt zu einer Änderung in der Außenwandtemperatur von 5,6 %. Die anderen relativen Sensitivitäten sind relativ klein.

Fluten eines überhitzten Reaktorkernes

Derzeit wird weltweit an der Verbesserung der Vorhersage der Reaktion eines überhitzten Reaktorkernes auf einen Flutvorgang gearbeitet. Ein Beitrag des Programms Nukleare Sicherheitsforschung im Forschungszentrum zu diesem Thema war der Versuch QUENCH-06 [3], der von der OECD/NEA als Internationales Standard Problem (ISP) No. 45 ausgewählt und vom Forschungszentrum betreut wurde.

Es bezieht sich auf die Untersuchung des Kernverhaltens in Kernkraftwerken beim Aufheizen und verzögertem Fluten während eines angenommenen Unfalls mit Kühlmittelverlust.

Um den Stand von Kernschmelzcodes für die Simulation der Kernaufheizung und der Abschreckung mit Wasser (quench) bei Temperaturen oberhalb von 2000 K beurteilen zu können, wurden in der so genannten blinden Phase des ISP nur die notwendigen Anfangs- und Randbedingungen für die Nachrechnungen des Experiments vorgegeben, aber keine weiteren experimentellen Einzelheiten. An dieser Phase beteiligten sich 21 Organisationen aus 15 Staaten mit 8 verschiedenen Programm-Systemen (ATHLET-CD, ICARE/CATHARE, IMPACT/SAMPSON, GENFLO, MAAP, MELCOR, SCDAPSIM, SCDAP-3D) sowie das IRS mit der eigenen Version SCDAP/RELAP5 mod3.2.irs.

Bis einschließlich der zweiten Aufheizphase ($t = 7 \dots s$, Abb. 4) wichen die meisten Ergebnisse nicht wesentlich voneinander ab, außer als Folge von offensichtlichen Benutzer-Fehlern, so dass ein „Hauptfeld“ von Ergebnissen definiert werden konnte. Für die Abschreckphase ($t > 7 \dots s$) zeigte sich, dass die Modellierung der Thermohydraulik unzureichend ist: einige Teilnehmer konnten die experimentell beobachteten Abkühlraten nicht nachvollziehen, andere mussten ein sehr feines Gitter benutzen, um Unzulänglichkeiten in der Nodalisierung des Rechenprogramms auszugleichen.

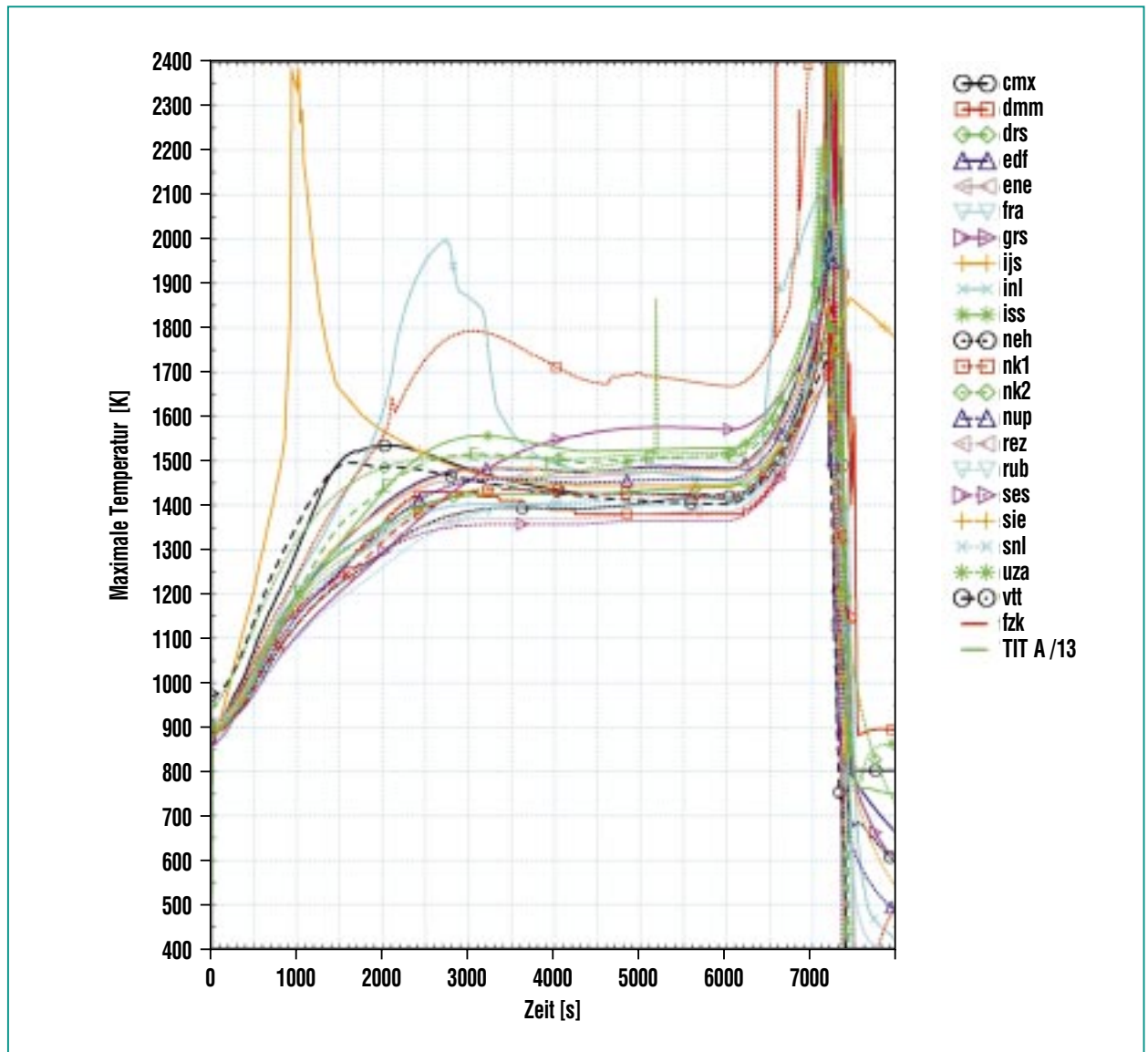


Abb. 4: In der blinden Phase berechnete und im Experiment gemessene Maximaltemperaturen am Hüllrohr.

Im Versuch verhinderte eine hinreichend dicke Oxidschicht ein Versagen der Hüllrohre unterhalb von ~2200 K und damit die Freisetzung von metallischer Schmelze. Dieses Verhalten konnte in den meisten Rechenprogrammen mit den normalen Oxidationsmodellen beschrieben werden, wenn nicht willkürlich ein Abplatzen der Oxidschicht ange-

nommen wird. Im Hauptfeld erhöhte sich die Streuung der berechneten freigesetzten H_2 -Masse von ca. $\pm 15\%$ vor dem Fluten auf ca. $\pm 40\%$ nach dem Fluten (Abb. 5).

Die Ausreißer bei den berechneten Temperaturen und freigesetzten Wasserstoffmengen sind auf der Annahme begründet, dass

die schützende Oxidschicht abplatzt. Im Hauptfeld der Ergebnisse wurde von den meisten Teilnehmern richtig berechnet, dass keine Zerstörung des Bündels eintritt. Eine detaillierte Untersuchung zeigte auch, dass die Codes noch Probleme mit der korrekten Berechnung der Anfangsbedingungen im Bündel zu Beginn des Flutens haben.

Eine weitere überraschende Erkenntnis ist, dass die Energiebilanz sorgfältig überprüft werden muss, bevor man an die Interpretation der Ergebnisse gehen kann. Fehlende Erfahrung der Codebenutzer sowie Schwierigkeiten bei der angemessenen Modellierung der QUENCH-Anlage waren die Hauptursache für größere Abweichungen.

Die Ergebnisse der offenen Phase zeigen, dass die Codes das Experiment durch Parameteranpassung zufriedenstellend analysieren können. Einige Teilnehmer haben Fehler korrigiert oder den Code modellmässig verbessert. Die Streuung der Ergebnisse, z.B. bei der berechneten H₂-Masse, wurde deutlich reduziert (Abb. 5).

Die im letzten Jahr begonnene Validierung von ASTEC V1 anhand von QUENCH-06 zeigte Defizite auf, die im 6. Rahmenprogramm der EU in SARNET behoben werden sollen.

Die Datenbasis zum Kernverhalten beim verzögerten Fluten wurde im QUENCH-Programm deutlich erweitert, Forschungsbedarf besteht allerdings noch bei niedrigen Flutraten und ausgedehnten Schadenszuständen, wie z.B. einem lokalen Schüttbett.

Endphase eines schweren Kernschmelzunfall

Zur prototypischen Untersuchung des Brennstabverhaltens bis in die späte Phase eines Kernschmelzunfalls wird in internationaler Zusammenarbeit das experimentelle Phebus-FP (Fission

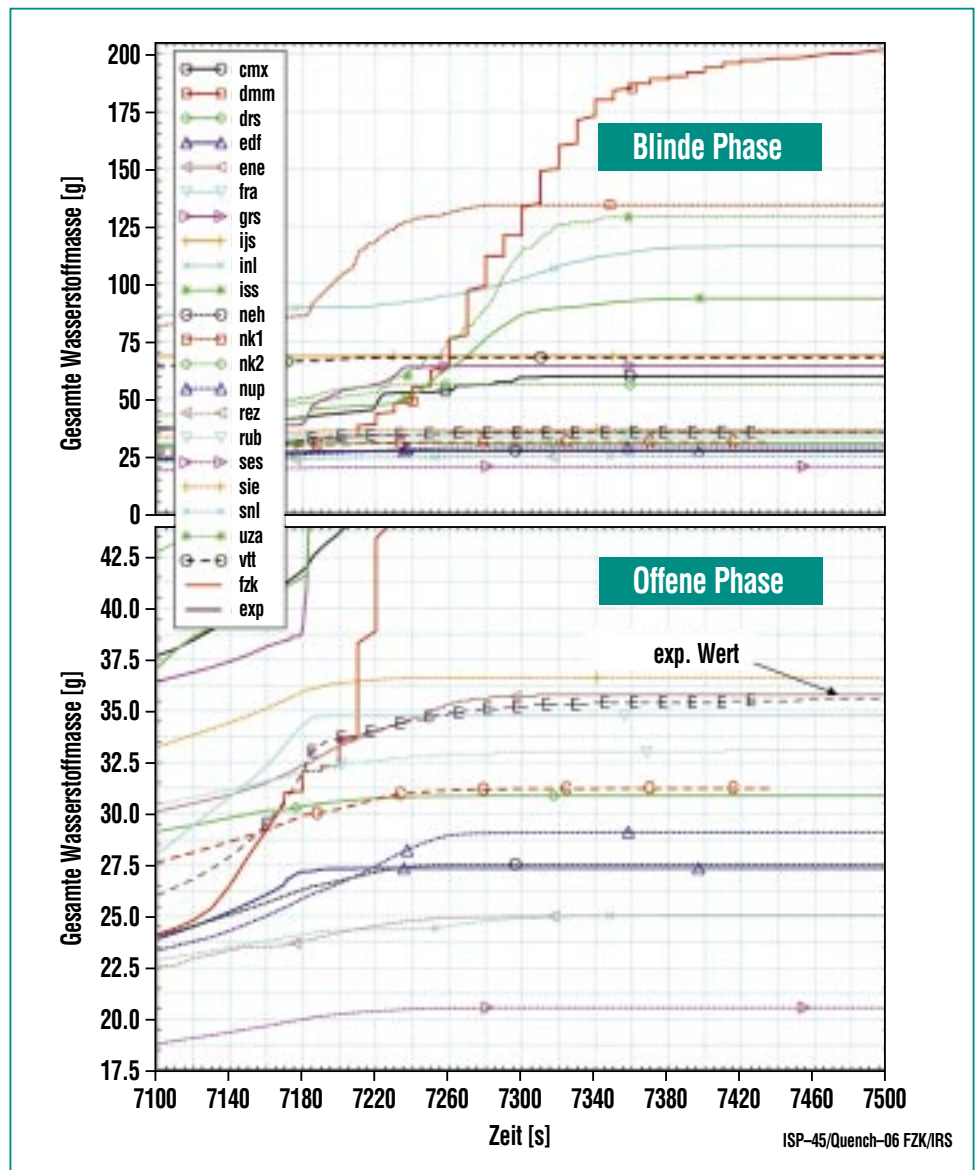


Abb. 5: Berechnete Wasserstoffmassen in der blinden und offenen Phase des ISP-45.

Produkt) Programm in Cadarache, Frankreich, durchgeführt.

Das Ziel der Phebus FP Versuchserie ist es, die thermo-mechanischen und physico-chemischen Phänomene bei einem LWR-Kernschmelzunfall zu untersuchen, insbesondere die Freisetzung von Spaltprodukten, und

diese Ergebnisse für die Codevalidierung bereitzustellen.

Die Versuchsreihe umfasst 6 Experimente, von denen vier bereits durchgeführt worden sind: Drei Experimente mit Brennelementen von jeweils 20 Brennstäben und einem zentralen Absorberstab, ein Experiment mit einem vordefi-

nierten Schüttbett aus Brennstoff- und oxidierten Hüllrohrbruchstücken [6].

Im Phebus-Versuch FPT1 bestand das Brennelement (ca. 1m lang) aus 18 bestrahlten (Abbrand ~23 GWd /tU) und zwei frischen Brennstäben sowie einem

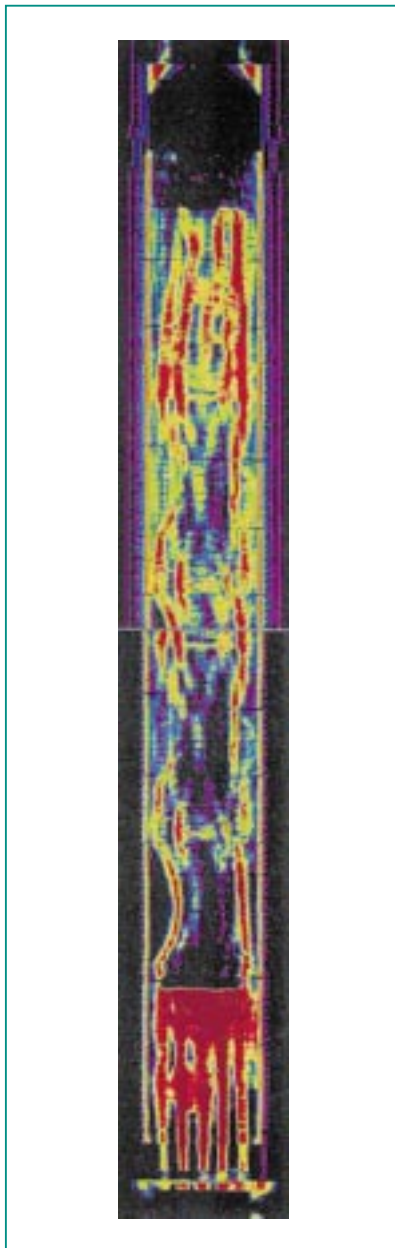


Abb. 6: Röntgen-Radiographie der FPT1-Teststrecke [6].

zentralen Steuerstab mit Silber-Indium-Cadmium Absorbermaterial, Edelstahl-Hüllrohr und Zirkaloy-Führungsrohr. Die Aufheizung des Brennstabündels wurde durch die ansteigende nukleare Leistung und den Dampfmassestrom (0.5 - 2 g/s), kontrolliert; für die Zirkaloy-Oxidation wurde ein Überangebot an Sauerstoff eingestellt.

Der Versuch wurde als ISP-46 der OECD ausführlich analysiert und interpretiert. Das IRS hat sich mit der Nachrechnung der ersten Phase des Versuchs – Brennstabversagen und -schmelzen, Schmelzeverlagerung und -poolbildung, Wasserstoffbildung durch Zirkonoxidation – daran beteiligt [7]. Dazu wurden die Rechenprogramme ICARE2 und SCDAP/RELAP5 eingesetzt.

Abb. 6 zeigt eine Röntgen-Radiographie des Endzustandes des

Bündels mit einem weitgehend brennstofffreien mittleren Bereich und einem Schmelzepool am unteren Ende. Abb. 7 zeigt, dass die berechneten Brennstabtemperaturen sowohl qualitativ als auch quantitativ gut mit den systembedingt niedrigeren Werten der Ultraschall-Thermoelementen übereinstimmen; ICARE2 berechnet im „best estimate“-Fall an der axialen Position 0.3 m eine Brennstoffüberhitzung auf ca. 3000 K, die auf eine lokale Blockade durch verlagerten Brennstoff zurückzuführen ist. Eine für die Unfallfolgenabschätzung sehr wichtige Größe ist die kumulierte freigesetzte Wasserstoffmasse infolge Zirkonoxidation. Die berechneten Wasserstoffmassen (Abb. 8) liegen in dem Unsicherheitsband der Messergebnisse von ~20 %.

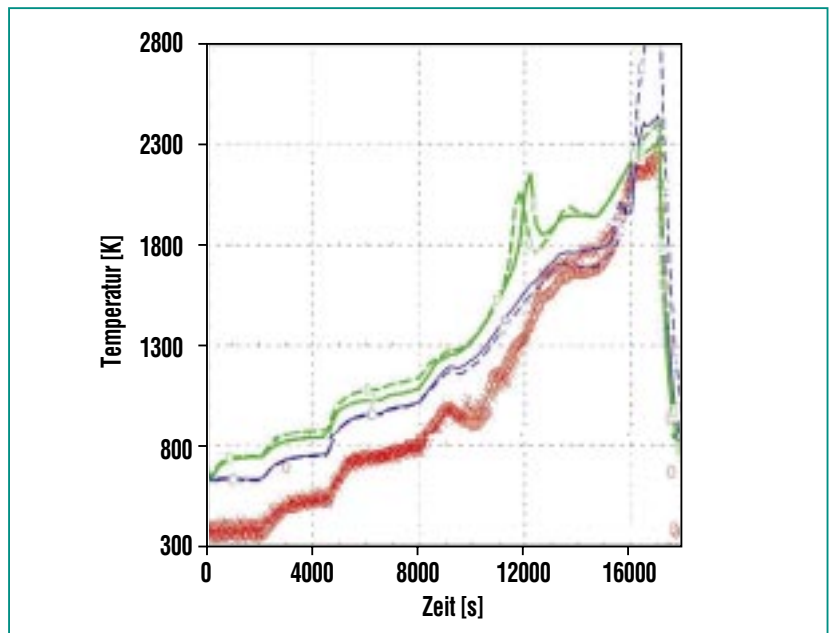


Abb. 7: Brennstabtemperaturen in 0.3 m Höhe: rot: Messwerte mit Ultraschallthermometern; blaue/ grüne Kurven: ICARE2 bzw. SCDAP-Ergebnisse.

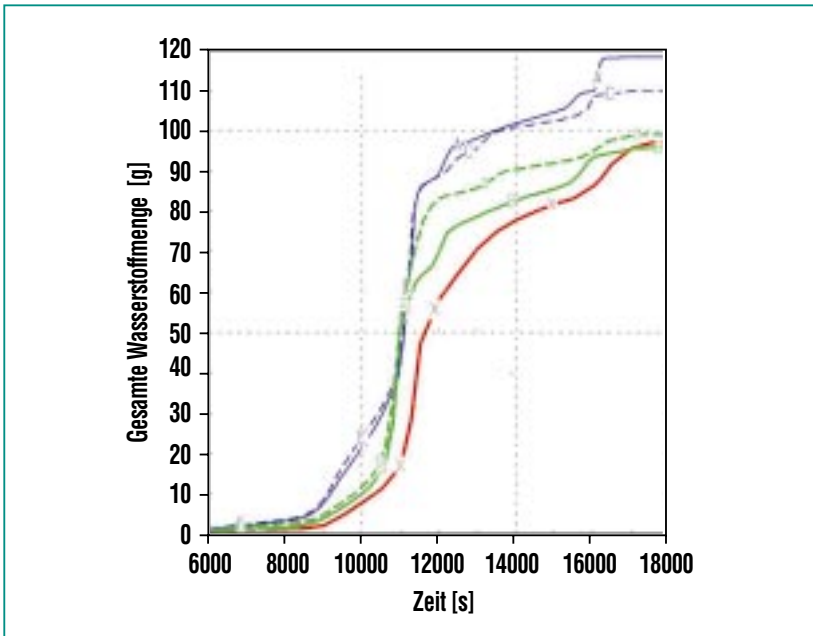


Abb. 8: Vergleich der Wasserstoffmassen: rot: Messwerte; blau/grün: ICARE2 bzw. SCDAP Ergebnisse für Referenz- und „best estimate“-Fall.

Diese und andere Analysen der Phebus-FP-Experimente demonstrieren, dass sowohl ICARE2 als auch SCDAP/RELAP5 die Schlüsselphänomene eines LWR-Kernschmelzunfalles bis hin zur Brennstoffverlagerung und Schmelzepoolbildung mit guter Genauigkeit beschreiben können. Die Experimente zeigen allerdings, dass eine massive Kerzerstörung bereits ca. 250 K unterhalb der Schmelztemperatur von (Zr,U)O₂ auftreten kann,

wobei der Abbrand und damit die Brennstoffstruktur einen starken Einfluss haben. Die Berücksichtigung dieser Abbrandeinflüsse auf Beginn und Verlauf der Brennstoffverlagerung erfolgt in beiden Rechenprogrammen nur stark vereinfacht, so dass quantitative Aussagen über die Entstehung und Ausbreitung des resultierenden Schmelzepools in der späten Unfallphase noch mit großen Unsicherheiten behaftet sind.

Ausblick

Zukünftige Arbeiten konzentrieren sich auf die Qualifizierung des Programmsystems TRACE/PARCS, dem Nachfolgesystem von RELAP5/PARCS hinsichtlich der Anwendung auf Leichtwasserreaktoren und ADS-Systeme.

Die neuen Versionen des integralen französisch-deutschen Störfallprogramms ASTEC werden auch weiterhin anhand der QUENCH-Versuche validiert.

Die Vorbereitung der beiden QUENCH-Versuche des EU-Programmes LACOMERA wird mit Vorausrechnungen und Analysen unterstützt und abgesichert. Ebenso wie für QUENCH wird die analytische Unterstützung für die Integralversuche wie z.B. Phebus STLOC (zur Untersuchung des Abbrandeinflusses) fortgeführt.

Die experimentellen Ergebnisse zum Kernfluten als Störfallmaßnahme werden hinsichtlich der Einflussgrößen wie Kernschadenzustand, Flutrate, Systemdruck, Einspeiseort, Abbrand etc. systematisiert und für probabilistische Anwendungen aufbereitet.

Literatur

- [1] V. Sanchez, W. Hering, A. Knoll, R. Böer, *Bericht FZKA-6518, Juli 2002*
- [2] D. G. Cacuci, M. Ionescu-Bujor, X. Jin, *IAEA Technical Meeting on Progress in Development and Use of Coupled Codes for Accident Analysis, Vienna, Austria, November 26-28, 2003.*
- [3] *QUENCH-Programm, siehe Beitrag in dieser Ausgabe*
- [4] L. Sepold et. al., *Nucl. Eng. Des. 204 (2001), 205-20*
- [5] W. Hering et. al., *Bericht FZKA-6722, Juli 2002*
- [6] *PHEBUS P.F. – FPT1 Final Report, IPSN/DRS Cadarache (France), Dezember 2000*
- [7] W. Hering, W. Sengpiel, *ISP-46 Progress Meeting Aix-en-Provence, Oktober 21-23, 2002.*

Untersuchungen zur Kontrolle von Radiolysegas-Detonationen in deutschen Siedewasserreaktoren

W. Breitung, A. Kotchourko, M. Kuznetsov, R. Redlinger, IKET;
A. Friedrich, J. Grune, G. Stern, A. Veser, K. Sempert, ProScience GmbH

Einleitung

Im Rahmen der Nuklearen Sicherheitsforschung laufen im IKET umfangreiche Untersuchungen zum Wasserstoffverhalten in Druck- und Siedewasserreaktoren. Im vergangenen Jahr wurde eine Reihe von drittmittelgeförderten Projekten durchgeführt (Tab. 1).

Dieser Artikel konzentriert sich auf Arbeiten, die einer verbesserten Radiolysegaskontrolle in laufenden deutschen Siedewasserreaktoren (SWR) dienen. Generelles Ziel ist die Schaffung einer

grundlegenden Datenbasis zum Verständnis der gas- und strukturdynamischen Auswirkungen von Radiolysegasreaktionen, um daraus effektive Gegenmaßnahmen für laufende SWR-Anlagen abzuleiten.

In Siedewasserreaktoren entstehen während des Betriebs durch strahlungsbedingte Spaltung von Wasser erhebliche Mengen an Radiolysegas ($2\text{H}_2 + \text{O}_2$), z.B. bei einer 900 MWe-Anlage etwa $180 \text{ Nm}^3/\text{h}$. Die Gaskonzentrationen im Frischdampf sind zwar sehr gering (22 vol ppm $\text{H}_2 + 11 \text{ vol ppm O}_2$), aber in nicht permanent

durchströmten Anschlussleitungen zum Primärkreis kann Dampf kondensieren und das dabei zurückbleibende nicht kondensierbare Radiolysegas kann sich über Wochen und Monate auf hohe Partialdrücke anreichern (bis zu 70 bar). Trotz sorgfältiger Überwachung potentiell gefährdeter Anlagenteile kam es Ende 2001 in dem deutschen Kernkraftwerk Brunsbüttel und in der japanischen Anlage Hamoaka-1 zu Radiolysegasdetonationen mit lokalem Rohrversagen und erheblichen Folgekosten. Die deutschen SWR-Betreiber haben daraufhin das IKET mit der Durch-

Auftraggeber	Anlage / Typ	Arbeitsthema
Deutsche SWR-Betreiber (VGB)	Deutsche SWR	Experimente zur Detonationsfestigkeit kleiner Anschlussleitungen am Primärkreis
EnBW	Philippsburg-1 SWR, 920 MWe	3D-Simulation von Radiolysegasdetonationen im Ringspalt von Abblaserohren
HEW, Vattenfall Europe	Brunsbüttel SWR, 800 MWe	Modellierung von Radiolysegasdetonationen in Sicherheits- und Entlastungsventilen
HEW, Vattenfall Europe	Brunsbüttel SWR, 800 MWe	Entstehung und Verbrennung von Radiolysegas (RG) in Füllstandsmesstöpfchen
Krümmel GmbH	Krümmel SWR, 1310 MWe	3D-Verteilungsrechnungen für neues Konzept zum RG-Abbau in Abblaseleitungen
KKW Leibstadt AG Schweiz	Leibstadt, General Electric SWR, 990 MWe	3D-Modellierung der RG-Kompression und Verbrennung in einem Abblaserohr nach Öffnen des S+E-Ventils
Österreichisches Umweltbundesamt Wien	KKW Temelin, Tschechien WWER-1000	Wasserstoffsituation im Falle eines SB-LOCA-Kernschmelz-Unfalls, Empfehlung von Gegenmaßnahmen
Framatome (FANP) Erlangen	EPR DWR, 1600 MWe	Entwicklung zusätzlicher Modelle für die bei FANP eingesetzten FZK-Programme GASFLOW (Verteilung) und COM3D (Verbrennung)
KAERI Südkorea	APR-1400 DWR, 1400 MWe	Analyse eines SB-LOCA's mit GASFLOW, Implementierung von GASFLOW bei verschiedenen koreanischen Organisationen

Tab. 1: Drittmittelgeförderte Projekte des IKET im Jahr 2003 zum Wasserstoffverhalten in Druck- und Siedewasserreaktoren (DWR bzw. SWR).

führung von verschiedenen experimentellen und theoretischen Untersuchungen beauftragt, von denen im Folgenden zwei beschrieben werden.

3D-Analyse von gasdynamischen Detonationslasten

Die Radiolysegasdetonation in der Deckelsprühleitung des Kernkraftwerks Brunsbüttel (KKB) wurde mit dem im IKET entwickelten 3D-Programm COM3D [1] simuliert, um lokale Druckverläufe, gasdynamische Impulse und Temperaturtransienten in der Umgebung der versagenden Leitung zu berechnen. Die Deckelsprühleitung wird während des Normalbetriebs nicht benutzt. Nur bei der Vorbereitung eines Brennelementwechsels wird über diese Leitung der Reaktordeckel mit Wasser von innen besprüht, um eine schnellere Temperaturabsenkung zu erreichen. Im KKB war es durch Leckage eines vorgelagerten Ventils zu langfristig erhöhter Dampfkondensation und Ansammlung von Radiolysegas gekommen. Die komplexen Vorgänge sind in [2] detailliert beschrieben.

Vor Wiederanfahren der Anlage musste der Betreiber nachweisen, dass Sekundärschäden an sicherheitsrelevanten Komponenten ausgeschlossen werden können. Das Nahfeld der beschädigten Deckelsprühleitung wurde dazu mit einem sehr detaillierten Modell abgebildet (5 Millionen kubische Rechenzellen, 4 cm Kantenlänge). Abb. 1 zeigt ein halbtransparentes „Glasmodell“

des interessierenden Containmentbereichs. Da die Anfangsbedingungen der Gasdetonation nicht genau bekannt sind, wurden verschiedene Rechnungen mit unterschiedlichen Ausgangszuständen des Gases in der Deckelsprühleitung durchgeführt. Der wahrscheinlichste Ablauf der Radiolysegasdetonation ist in Abb. 2 dargestellt [3].

Hierbei wurde eine voll entwickelte Detonation im gesamten Gasvolumen der Deckelsprühleitung simuliert. Der im Unfall zerstörte Rohrabschnitt wurde mit einem dynamischen Wandmodell beschrieben, bei dem die Rohrwand 10 cm hinter der führenden Detonationsfront versagt. Abb. 2 zeigt berechnete Schlierenaufnahmen,



Abb.1: „Glasmodell“ des oberen Teils des KKB-Sicherheitsbehälters in der Nähe der durch Radiolysegasdetonation beschädigten Deckelsprühleitung. Geometriemodell für die COM3D-Simulation mit 5 Millionen kubischen Rechenzellen von 4 cm Kantenlänge.

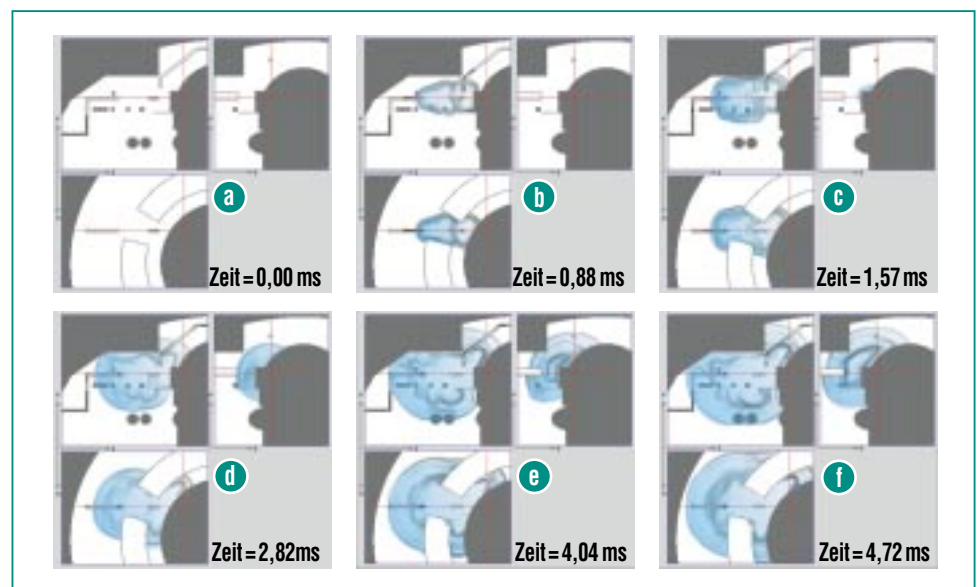


Abb. 2: Mit COM3D berechnete „Schlieren“-Aufnahmen zur Darstellung der Detonationsdruckwelle im Nahbereich der versagenden Deckelsprühleitung des KKW Brunsbüttel. Dargestellt ist der Gradient der Gasdichte. Für jeden festen Zeitpunkt sind drei orthogonale Schnitte durch die 3D-Geometrie gezeigt, oben = Vertikalschnitte, unten = Horizontalschnitt. Die äußerste dunkelblaue Zone kennzeichnet den führenden Druckstoß, der sich in der Containmentatmosphäre ausbreitet. Die dahinter folgende zweite dunkelblaue Zone entspricht dem Rand der expandierenden heißen Verbrennungsgase (= Dampf).

d.h. den Gradienten der Gasdichte, für drei orthogonale Schnittebenen durch die 3D-Geometrie zu verschiedenen Zeitpunkten. Die beiden oberen Abbildungen zu jedem festen Zeitpunkt repräsentieren vertikale und die dritte Abbildung einen horizontalen Schnitt. Die große Struktur jeweils rechts im Bild stellt den Reaktordruckbehälter dar. Darüber befindet sich die obere Containmentbegrenzung. In den Abbildungen stellt die erste dunkelblaue Zone den führenden Stoß dar, der sich in der Umgebungsatmosphäre ausbreitet. Die zweite dahinter auftretende dunkelblaue Zone (= großer Gradient der Gasdichte) kennzeichnet die Grenze der heißen expandierenden Verbrennungsgase. Insgesamt wurde eine Verbrennungsenergie von 14,5 MJ freigesetzt.

Abb. 3 zeigt Beispiele für berechnete Drucklasten in der Umgebung der versagenden Deckelsprühleitung. Die Daten lassen folgende Schlüsse zu:

- Die gasdynamischen Lasten fallen wegen des kleinen Verhältnisses von Radius der Deckelsprühleitung (0,05 m) zur charakteristischen Entfernung weiterer Einbauten (Meter) sehr rasch mit zunehmender Entfernung vom Explosionsort ab.
- Die strukturdynamischen Schäden beschränken sich auf dünne Einbauten (≤ 1 mm Wandstärke) nahe am Versagensort (≤ 1 m).
- Die Temperaturtransienten im Gas sind auf kurze Zeiten

(< 1 s) und einige Meter Entfernung von der Versagensstelle beschränkt.

- Das aufgetretene Schadensbild wird nicht von der expandierenden Detonationsdruckwelle, sondern von der Splitterwirkung beim Rohrversagen dominiert.

Aufgrund dieser Ergebnisse konnten unerkannte Sekundärschäden an sicherheitsrelevanten Kabeln, Messeinrichtungen und Rohrleitungen durch Druck- oder Temperatureinwirkung ausgeschlossen werden. Die geschilderten Berechnungen haben wichtige Daten für die erneute Betriebsgenehmigung von KKB geliefert.

Detonationsversuche mit Radiolysegas in DN-15-Rohren

In deutschen Siedewasserreaktoren sind viele Messleitungen am Primärkreis mit sog. DN-15 Rohren aus austenitischen Stahl ausgeführt, die einen Innendurchmesser von 15 mm und eine relativ große Wandstärke von 2,9 mm besitzen. Solche nicht permanent gespülten Messleitungen könnten im Extremfall mit 70 bar Radiolysegas gefüllt sein. Einfache Abschätzungen zeigten, dass DN-15 Leitungen wegen ihrer hohen Wandstärke eventuell auch einer Radiolysegasdetonation bei 70 bar Ausgangsdruck standhalten könnten. Unsicher

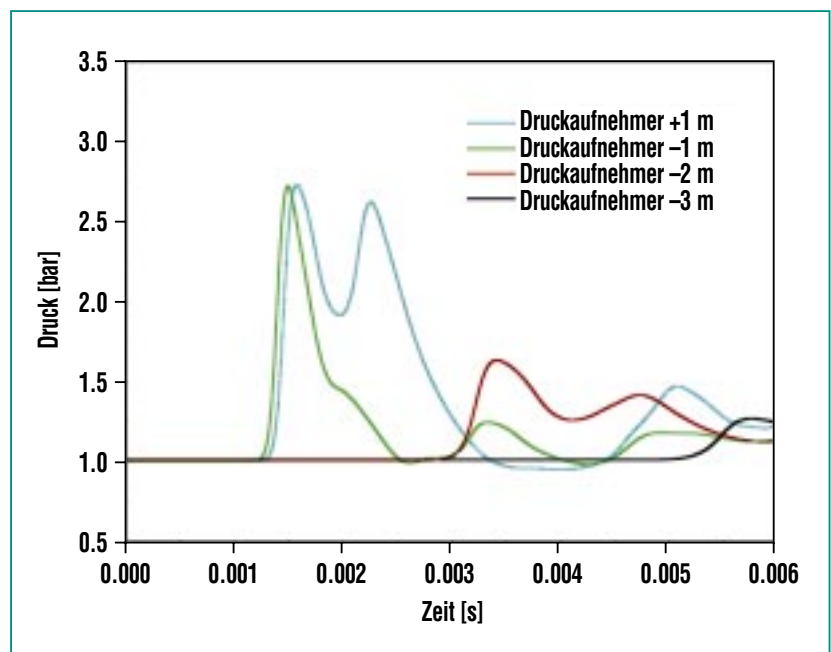


Abb. 3: Berechnete lokale Drucklasten in der Umgebung der versagenden Deckelsprühleitung. Die Überdrücke klingen rasch mit zunehmender Entfernung von der Leitung ab. Auf Grund dieser und weiterer Daten konnten unerkannte Sekundärschäden an sicherheitsrelevanten Einrichtungen ausgeschlossen werden. Die Rechnungen haben die Wiedezulassung des KKW's Brunsbüttel unterstützt.

war insbesondere das komplizierte strukturmechanische Verhalten von Rohrbiegungen die in der Anlage in großer Anzahl vorkommen. Im Auftrag der deutschen SWR-Betreiber wurden deshalb im IKET Detonationsversuche mit Radiolysegas in einem U-förmig gebogenen DN-15 Testrohr aus dem KKW Gundremmingen durchgeführt [4].

Abb. 4 zeigt ein Schema der Versuchsanlage. Alle Komponenten, die während der Versuchsdurchführung Radiolysegas enthalten, wurden in einem Sicherheits-

behälter untergebracht (Volumen 22 m³, Auslegungsdruck 40 bar). Der Behälter ist mit H₂- und O₂-Sensoren, Sicherheitslüftung und weiteren Schutzmaßnahmen ausgerüstet. Ventile werden pneumatisch und nicht elektrisch angesteuert, um potentielle Zündquellen zu minimieren. Das H₂/O₂-Verhältnis der eingefüllten Gasmischung wurde über zwei Massenstromregler eingestellt. Wichtigster Versuchsparameter war der Anfangsdruck des Radiolysegases im U-förmigen Testrohr. Die Anfangstemperatur ent-

sprach der Umgebungstemperatur von ca. 293 K. Das Rohr war mit fünf schnellen Druckaufnehmern, zwei Thermoelementen und 16 Dehnmessstreifen instrumentiert. Insgesamt wurden 31 Versuche mit Radiolysegas bei Ausgangsdrücken von 0.5 bis 70 bar durchgeführt. Trotz sorgfältiger Konditionierung der Anlage durch verschiedene chemische Reinigungsverfahren, vorheriges Ausbrennen bei niedrigen Radiolysegasdrücken, Vermeidung von Partikeleinschleppung und bewusst langsamen Füllprozeduren

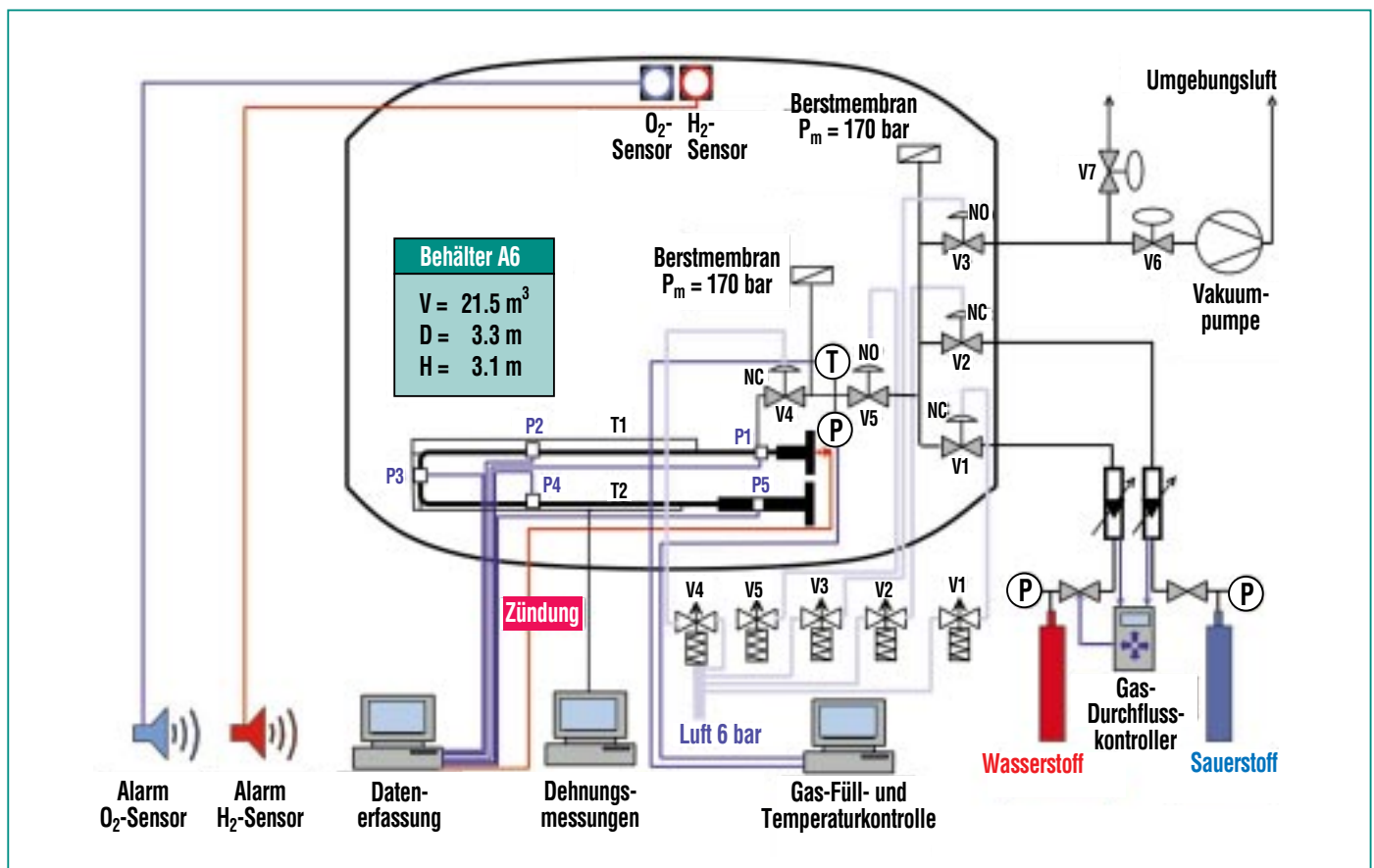


Abb. 4: Anlage zur Durchführung von Detonationsversuchen mit Radiolysegas in einem U-förmigen D-15-Testrohr aus dem KKW Gundremmingen. Alle Radiolysegas enthaltenden Komponenten befinden sich in einem Schutz- und Sicherheitsbehälter. Das Versuchsrohr war mit Druckaufnehmern, Dehnmessstreifen und Thermoelementen instrumentiert. Der Ausgangsdruck des Radiolysegases wurde von 0.5 bis 70 bar variiert, die Spitzendrücke im Rohr lagen zwischen 9 und 1540 bar.

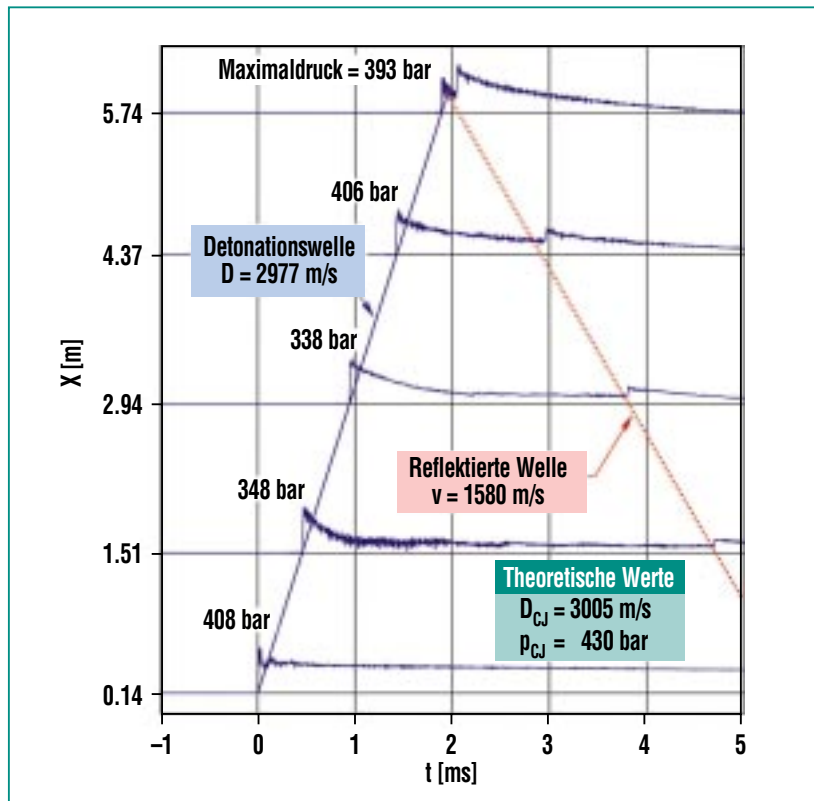


Abb. 5: Gemessene Druckdaten für das Experiment mit 20 bar Radiolysegas. In diesem sog. x-t-Diagramm ergibt sich die Geschwindigkeit der Detonationswelle aus der Steigung der Verbindungsgeraden (blau). Vom Rohrende läuft eine reflektierte Druckwelle in das verbrannte Gas zurück (rot).

kam es vereinzelt zu spontanen Zündungen während des Füllvorgangs und Schäden an der Versuchsanlage.

Abb. 5 zeigt ein Beispiel für gemessene Druckdaten in Form eines sog. x-t-Diagramms, bei dem die Drucksignale entlang der vertikalen x-Achse angeordnet sind. Die x-Koordinate entspricht dem Abstand des jeweiligen Druckaufnehmers vom Zündort ($x=0$). In dieser Darstellung ergibt sich die Geschwindigkeit der Detonationswelle aus der Steigung der blauen Verbindungsgeraden ($D = dx/dt$). Überraschenderweise hatten die beiden 90° -Bögen des U-förmigen Testrohrs keinen messbaren Einfluss auf die Detonationsgeschwindigkeit. Die Detonationswelle wird am Rohrende bei $x=5.9$ m reflektiert; dadurch entsteht eine Stoßwelle die nun im verbrannten Gas (= Dampf) zum Zündort bei $x=0$ zurückläuft (rote Linie in Abb. 5).

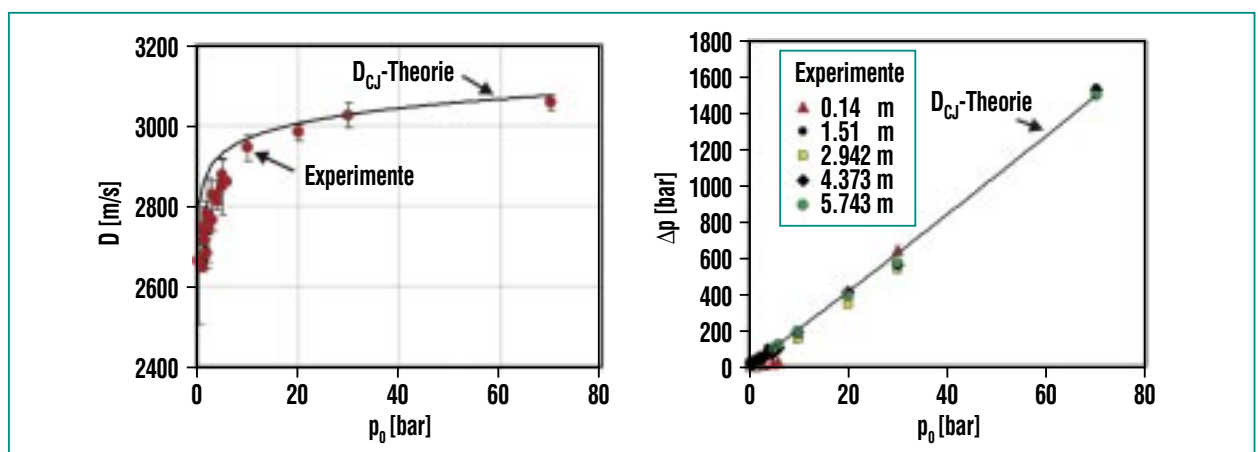


Abb. 6: Gemessene Detonationsgeschwindigkeiten und Spitzendrücke aller Versuche. Die Messdaten stimmen sehr gut mit dem null-dimensionalen Chapman-Jouguet-(CJ)-Modell überein. Selbst im Grenzfall mit 70 bar Radiolysegas trat kein Rohrversagen auf. DN-15-Rohre in SWR-Anlagen können deshalb unter bestimmten Nebenbedingungen als detonationsfest gelten, was erhebliche Kosteneinsparungen erlaubt.

Abb. 6 fasst alle gemessenen Detonationsgeschwindigkeiten und Detonationsspitzen drücke zusammen. Die Messdaten stimmen sehr gut mit null-dimensionalen Rechnungen für den sog. Chapman-Jouguet (CJ) Zustand [5] überein. In diesem vereinfachten Modell werden Massen-, Energie- und Impulserhaltung über die Detonationsfront betrachtet, ergänzt durch die Annahme, dass die verbrannten Gase hinter der Front mit der lokalen Schallgeschwindigkeit abströmen (sog. CJ-Bedingung). Bei 70 bar Ausgangsdruck beträgt der CJ-Druck 1504 bar, die CJ-Ge-

schwindigkeit 3064 m/s und die CJ-Temperatur 4570 K.

Als wesentliches Ergebnis der Versuche ist festzuhalten, dass das DN-15 Versuchsrohr unreflektierten Detonationslasten bei bis zu 70 bar Anfangsdruck standhielt. Damit ist der experimentelle Nachweis erbracht, dass dieser Rohrtyp selbst im Extremfall bei einer stabilen Detonation nicht versagen würde. DN-15 Leitungen können damit aus den Überwachungsprogrammen in deutschen SWR-Anlagen entlassen werden, wenn sie in ein offenes System münden (keine Re-

flektion) und Zündungen am Rohrende, dem wahrscheinlichsten Ort, unterstellt werden. Weiterhin ist es nicht mehr erforderlich, bei Anzeichen von Radioanalysegasansammlungen in solchen Leitungen vorsorglich den Leistungsbetrieb einzustellen, um Gegenmaßnahmen einzuleiten. Beide Änderungen in den Betriebsvorschriften können zu erheblichen Kosteneinsparungen führen, bei gleichbleibend hohem Sicherheitsniveau für den Anlagenbetrieb.

Literatur

- [1] A. Kotchourko, W. Breitung, *Nachrichten, Jahrgang 32, Heft 3/2000, S. 222*
- [2] W. Hartel, U. Kleen, *atw (2002) Heft 7, Juli 2002*
- [3] A. Kotchourko, W. Breitung, S. Dorofeev, A. Vesper, H. Ohlmeyer, *Jahrestagung Kerntechnik, 2003, 20.-22. Mai 2003, Berlin, S. 153*
- [4] M. Kuznetsov, R.K. Singh, S. Dorofeev, G. Stern, W. Breitung, *Jahrestagung Kerntechnik 2004, 25. - 27. Mai 2004, Düsseldorf*
- [5] B. Lewis, G. von Elbe, *Combustion, Flames and Explosions of Gases, Academic Press, Inc. ISBN 0-12-446751-2, 1987, p. 532*

Individuelle Kalibrierung von Ganz- und Teilkörperzählern mit Hilfe von Voxel-Phantomen

H. Doerfel, B. Heide, M. Streckenbach, M. Urban, HS; H. Çakmak, IAI

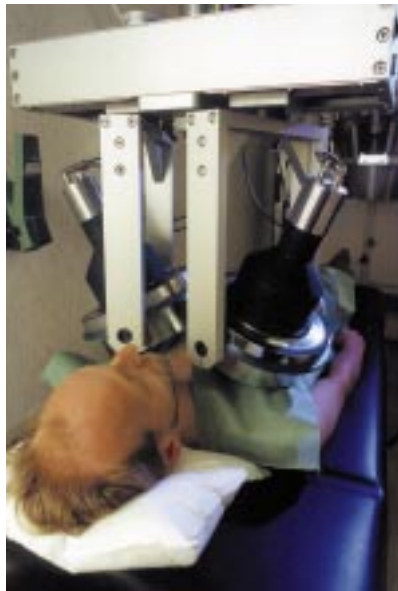


Abb. 1: Teilkörperzähler mit zwei NaI(Tl)/CsI(Tl)-Phoswich-Detektoren zur Messung von Photonenstrahlen im Energiebereich von 15 bis 200 keV in der Lunge.

Einleitung

Die Genauigkeit der Aktivitätsbestimmung mit Ganz- und Teilkörperzählern wird beim heutigen Stand der Meßtechnik nicht mehr von zählstatistischen Fehlern, sondern von den durch die Kalibrierung bedingten systematischen Fehlern bestimmt. Dies gilt ganz besonders für niederenergetische Photonenstrahler wie z.B. Pb-210, U-235, Th-234 (Folgeprodukt von U-238) und Am-241. Erschwerend kommt hinzu, daß diese Nuklide im allgemeinen sehr inhomogen im Körper verteilt sind (Knochenoberfläche, Lunge, Lymphknoten, Leber, Nieren). Diese Probleme können auch mit hochentwickelten physikalischen Phantomen nicht vollständig gelöst werden, da diese Phantome stets nur eine Standardverteilung repräsentieren.

Das Forschungszentrum verfügt über einen Ganzkörperzähler zur Messung von Photonenstrahlern im Energiebereich von 100 bis 3000 keV sowie über zwei Teilkörperzähler zur Messung von Photonenstrahlern im Energiebereich von 15 bis 200 keV. Der Ganzkörperzähler besteht aus 4 NaI(Tl)-Szintillationsdetektoren mit einem Kristalldurchmesser von 20 cm und einer Kristalldicke von 10 cm. Die Teilkörperzähler arbeiten dagegen mit großflächigen Phoswich-Detektoren bzw. mit kleineren HPGe-Detektoren. Die Phoswich-Detektoren bestehen jeweils aus einem dünnen NaI(Tl)-Szintillationskristall zum Nachweis der niederenergetischen Photonenstrahlung und einem vergleichsweise dicken CsI(Tl)-Szintillationskristall, der als Anti-

Compton-Schild zur Reduzierung des Nulleffekts des NaI(Tl)-Kristalls dient. Bei der Teilkörpermessung werden die Phoswich-Detektoren in direktem Körperkontakt möglichst nah an das zu untersuchende Organ herangebracht. Die Abb. 1 zeigt als Beispiel die Anordnung der Detektoren bei einer Lungenmessung. Bedingt durch Anti-Compton-Diskriminierung haben die Phoswich-Detektoren eine relativ hohe Empfindlichkeit speziell für niederenergetische Photonenstrahler. Sie haben allerdings ein relativ schlechtes Energieauflösungsvermögen, was in der Gegenwart von Störstrahlern wie z.B. Cs-137 zu erheblichen Problemen führen kann. Aus diesem Grund wurde im Forschungszentrum ein zweiter Teilkörperzähler mit speziellen HPGe-Sandwich-Detektoren entwickelt. Diese Detektoren stellen ein Halbleiter-Analogon der Phoswich-Detektoren dar, bei denen ein planarer HPGe-Kristall die Rolle des NaI(Tl)-Kristalls und ein koaxialer HPGe-Detektor die Rolle des CsI(Tl)-Kristalls übernimmt. Beim Karlsruher HPGe-Teilkörperzähler werden vier solcher Detektoren verwendet (Abb. 2).

Zur Kalibrierung der Teilkörperzähler stehen verschiedene physikalische Phantome zur Verfügung. Die Abb. 3 zeigt als Beispiel ein im Forschungszentrum verwendetes Rumpf-Phantom in zerlegter Form. Die Organnachbildungen dieses Phantoms verfügen jeweils über eine Lochmatrix, in die radioaktive Standardpräparate zur Simulation von nahezu beliebigen Nukliddepositionen eingebracht werden kön-



Abb. 2: Teilkörperzähler mit vier HPGe-Sandwich-Detektoren zur Messung von Photonenstrahlen im Energiebereich von 15 bis 200 keV in der Lunge.

nen. Beide Teilkörperzähler werden regelmäßig mit diesem Rumpf-Phantom sowie mit einem vergleichbaren Torso-Phantom kalibriert. Trotzdem ergeben sich in der Praxis häufig inkonsistente Messergebnisse, wenn (a) die Körperproportionen des Probanden nicht mit denen des Phantoms übereinstimmen und (b) die Nuklidverteilungen in den Organen des Probanden nicht denen im Phantom entsprechen.

Eine Lösung dieses Problems bieten die in jüngster Zeit in die interne Dosimetrie eingeführten Voxel-Phantome. Diese Voxel-Phantome gestatten die mathematische Simulation des Photonentransports von einem Quellorgan zu einem Zielorgan des Körpers und haben sich bei der Berechnung von Dosiskoeffizienten für die interne Dosimetrie bereits sehr gut bewährt. Die Voxel-Phantome gestatten auch die Simulation des Photonentransports von einem Quellorgan innerhalb des Körpers zu einem Detektor außerhalb des Körpers und ermöglichen so prinzipiell die Berechnung des Wirkungsgrads dieses Detektors für die von der Nukliddeposition emittierte Strahlung. Diese Methode der mathematischen Kalibrierung von Ganz- und Teilkörperzählern hat den entscheidenden Vorteil, dass die Voxel-Phantome – im Gegensatz zu den physikalischen Phantomen – ohne Schwierigkeiten an die individuellen Körperproportionen und die Aktivitätsverteilungen im Probanden angepasst werden können.

Mathematische Simulation des Probanden

Basisdatensatz

Für die Simulation des Probanden wird der „MEET-Man“ Datensatz vom Institut für Biomedizinische Technik der Universität Karlsruhe [1] verwendet. Dieser Datensatz wurde ursprünglich zur Simulation von physikalischen Vorgängen im Körper entwickelt. Im Vordergrund standen hierbei elektromagnetische, elastomechanische sowie thermische Prozesse.

Grundlage des MEET-Man ist der 1994 entstandene Visible Man Datensatz, der im Rahmen des Visible Human Projektes der National Library of Medicine (NLM), Bethesda, Maryland (USA) erstellt wurde [2, 3]. Der Visible Man Datensatz besteht aus Schichtaufnahmen eines männlichen Körpers, die mittels Computertomographie (CT), Kernspintomographie (NMR) sowie durch Dünnschicht-Farbphotographie erzeugt wurden. Der Mann war 180 cm groß und sein Gewicht betrug 92 kg. Die Schichtaufnahmen wurden vom Institut für Biomedizinische Technik aufbereitet. Hierbei wurden geometrische Fehler und Farbfehler korrigiert sowie fehlende bzw. unbrauchbare Schichten mit Hilfe eines speziellen Verfahrens (Image Warping) interpoliert. Danach wurden die Bilder segmentiert. Hierbei wurde jedem dreidimensionalen Bildelement genau eine von insgesamt 28 Gewebe- bzw. Organkennzahlen zugeordnet. Die Abb. 4 vermittelt ein Bild von den Strukturen des MEET-Man.



Abb. 3: Physikalisches Phantom zur Kalibrierung von Ganz- und Teilkörperzählern für Nukliddepositionen in den wichtigsten Organen und Gewebestrukturen des Körpers.



Abb. 4: MEET-Man-Frontansicht teilweise aufgeschnitten.



Abb. 5: Mit einem Laser-Scanner hergestelltes Oberflächenmodell eines Probanden

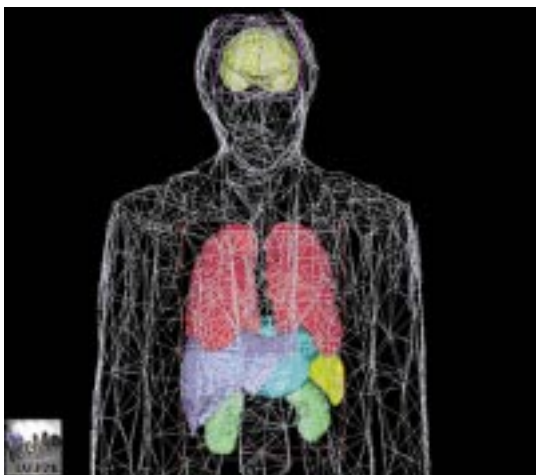


Abb. 6: Implementierung einiger Organe des Voxel-Phantoms MEET-Man in das Oberflächenmodell eines Probanden; es handelt hierbei sich um denselben Probanden wie in Abb. 7, allerdings ist die Oberfläche hier zur besseren Übersicht als „Wireframe“ dargestellt.

Individuelle Anpassung des Datensatzes

Die Anpassung des MEET-Man an die individuellen Körperproportionen eines Probanden kann durch lineare Streckung bzw. Stauchung der Voxel oder durch nichtlineares „Morphing“ erfolgen. Bei der linearen Streckung handelt es sich um eine kongruente Transformation, bei der die Strukturen des Phantoms in den drei Raumrichtungen x , y und z mit den festen Streckungsfaktoren f_x , f_y und f_z gestreckt bzw. gestaucht werden. Dadurch ändern sich die Dimensionen aller Strukturen des Phantoms in der gleichen Weise. Beim Morphing werden die Strukturen dagegen in unterschiedlicher Weise gestreckt bzw. gestaucht, so dass sich die Gestalt des Phantoms bzw. einzelner Strukturen des Phantoms verändert. Die Anpassung erfolgt anhand eines Oberflächenmodells des Probanden. Zur Erzeugung eines solchen Oberflächenmodells kann das an der TU München entwickelte Verfahren RAMSIS (Rechnerunterstütztes Anthropologisches Mathematisches System zur Insassen Simulation) [4, 5] angewandt werden. Es kann allerdings auch eine vergleichsweise einfache Oberflächenabtastung mit einem Laser-Scanner durchgeführt werden. Die Abb. 5 zeigt als Beispiel das mit einem Laser-Scanner der TU München hergestellte Oberflächenmodell eines Probanden [6].

Lineare Anpassung

Wenn sich die Körperproportionen des Probanden nur wenig von denen des Basisdatensatzes

unterscheiden, kann eine lineare Anpassung vorgenommen werden. Hierbei werden zunächst die Voxel-Darstellungen der MEET-Man-Organe in die Oberflächenhülle des Probanden transformiert. Diese Transformation erfolgt mit Hilfe des im Forschungszentrum entwickelten Programms KisMo [7]. Die Voxel-Organe werden dabei so positioniert, dass sich ihr Schwerpunkt an der anatomisch korrekten Position befindet. Danach werden die Voxel-Organe in den drei Raumrichtungen x , y und z gestreckt bzw. gestaucht, bis ihre Form den Vorgaben eines dreidimensionalen Anatomie-Atlas entspricht. Die Abb. 6 zeigt die auf diese Weise in das Oberflächenmodell eines Probanden implementierten Organe (Gehirn, Lunge, Magen, Leber, Milz, Nieren) des MEET-Man Datensatzes.

Nicht-lineare Anpassung

Bei der nicht-linearen Anpassung werden im ersten Schritt mit Hilfe des Programms KisMo Oberflächendarstellungen von den Organen des Phantoms angefertigt. Diese werden mittels Freiformflächen interaktiv mit Kontrollpunkten und Ableitungsvektoren konstruiert, wobei tomographische Schichtbilder des MEET-Man als Modellvorlage dienen. Dazu wird zunächst das zu modellierende Organ in den Schichtbildern identifiziert, eine Konstruktionsebene gewählt und die Umrisse des Objekts in den Schichtbildern durch interaktives Setzen und Löschen von Kontrollpunkten erstellt. Die Objektumrisse müssen nicht für alle Schichtbilder konstruiert werden, da eine

abschließende lineare Interpolation automatisch fehlende Umrisse generiert und die 3D-Objektoberfläche erstellt. Je vier Kontrollpunkte mit den dazugehörigen Ableitungsvektoren bilden ein so genanntes Patch mit den dazugehörigen Interpolationspunkten, die mittels einer Spline-Funktion berechnet werden. Die Abb. 7 zeigt als Beispiel die Oberflächendarstellung der linken Lunge des MEET-Man Datensatzes, wobei die Patches rot und die Kontrollpunkte gelb dargestellt sind.

Im zweiten Schritt werden nun die Oberflächen durch Anklicken und Verschieben der Kontrollpunkte derart modifiziert, dass die Organe die gewünschte Form und das gewünschte Volumen einnehmen. Als Orientierungshilfen können hierzu auch Ultraschall-Aufnahmen herangezogen werden. Die Verschiebung erfolgt in einer beliebigen Ebene im dreidimensionalen Raum und wird vom Programm simultan sowohl in der Perspektive als auch in der xy-, xz- und yz-Ebene angezeigt.

Im dritten und letztem Schritt werden aus den Oberflächendarstellungen wieder Voxel-Darstellungen generiert. Hierzu wird um die jeweilige Oberfläche ein umschreibenden Quader konstruiert, der mit Voxeln der gewünschten Größe gefüllt wird. Danach wird für jedes Voxel geprüft, ob es genommen wird oder nicht, d. h. ob es innerhalb oder außerhalb dieser Oberfläche liegt.

Es wird vorausgesetzt, dass die Oberflächen im mathematischen Sinne geschlossen, ein-

fach zusammenhängend und frei von Doppelpunkten sind. Dies ist bei den mit KisMo erzeugten Oberflächen generell gewährleistet.

Simulation des Photonentransports

Das an den Probanden angepasste MEET-Man Phantom dient als Basis zur Simulation des Photonentransports von einem bestimmten Organ oder Gewebe des Phantoms zu einem bestimmten Detektor des Ganz- bzw. Teilkörperzählers. Die Simulation erfolgt mit Hilfe des Visuellen Monte-Carlo-Code (VMC) [8]. Hierbei wird zunächst mit Hilfe eines Zufallszahlengenerators ein Voxel des betreffenden Organs oder Gewebes ausgewählt, von dem ein Photon mit der vorgegebenen Energie emittiert wird. Danach wird ein Zufallswert für den Emissionswinkel ermittelt und mit Hilfe der entsprechenden Wirkungsquerschnitte die nächste Wechselwirkung des Photons in der betreffenden Raumrichtung bestimmt. Wenn es sich bei dieser Wechselwirkung um einen Photoeffekt handelt, dann wird das Photon an diesem Ort voll absorbiert. Wenn es sich um einen Compton- oder Paarbildungseffekt handelt, dann werden mit Hilfe des Zufallszahlengenerators die Startparameter des gestreuten Photons bzw. der nach der Paarbildung entstehenden Anihilationsquanten ermittelt. Die Simulation wird so lange fortgesetzt, bis die bei den Wechselwirkungen entstehenden Photonen durch Photoeffekt absorbiert werden oder ein vorgegebenes Volumen verlassen. Nach Simu-

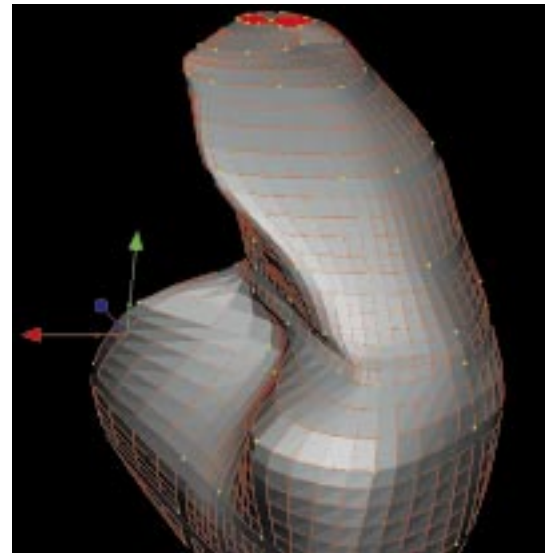


Abb. 7: Oberflächendarstellung der linken Lunge des Voxel-Phantoms MEET-Man; die roten Gitter stellen die Patches dar und die gelben Punkte die Kontrollpunkte.

lierung einer hinreichend großen Anzahl von Prozessen wird die Anzahl derjenigen Photonen ermittelt, die den Detektor ohne Streuung erreichen und dort durch Photoeffekt absorbiert werden. Bezieht man diese Anzahl auf die insgesamt emittierten Photonen, so erhält man den Wirkungsgrad des betreffenden Detektors für eine Nukliddeposition im betreffenden Organ oder Gewebe. Zur Veranschaulichung ist in Abb. 8 die Simulation des Photonentransports mit dem VMC-Code für eine Deposition von Am-241 im Skelett eines Voxel-Phantoms dargestellt. Die kurzen lila Linien geben die Emissionsrichtungen der Photonen an. Die grünen Kreise (hauptsächlich in der Mitte und im Fußbereich) stehen für Wechselwirkungen der Photonen mit Luftmolekülen, die gelben Kreise im Detektor symbolisieren die Absorptionereignisse durch Photo-Effekt.

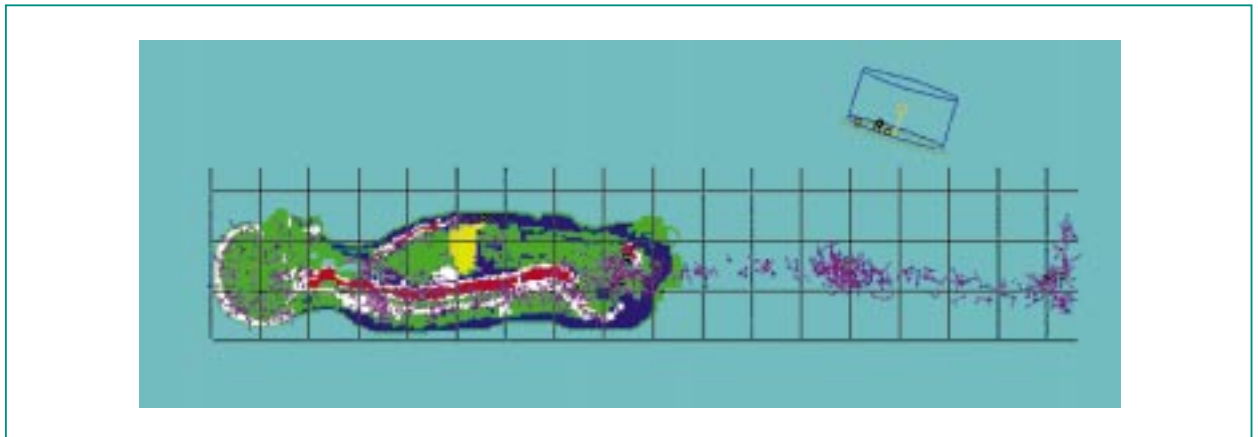


Abb. 8: Simulation des Photonentransports mit dem VMC-Code [8] für eine Deposition von Am-241 im Skelett eines Voxel-Phantoms; die kurzen lila Linien geben die Emissionsrichtungen der Photonen an. Die grünen Kreise (hauptsächlich in der Mitte und im Fußbereich) stehen für Wechselwirkungen der Photonen mit Luftmolekülen, die gelben Kreise im Detektor symbolisieren die Absorptionsereignisse durch Photo-Effekt.

Die bisherigen Erfahrungen haben gezeigt, dass mit diesem Verfahren eine hinreichend genaue Simulierung des Photonentransports von einer beliebigen Nukliddeposition im Körper zu einem beliebigen Detektor eines Ganz- oder Teilkörperzählers möglich ist. Allerdings können mit

diesem Verfahren nicht die nachfolgenden Prozesse im Detektor sowie in der nachgeschalteten Elektronik simuliert werden. Diese Prozesse können allerdings in einfacher Weise experimentell erfasst werden. Auf der Basis dieser Experimente können empirische Korrekturfaktoren zur Be-

rücksichtigung der elektronischen Effekte abgeleitet und in das Simulationsprogramm implementiert werden. Dies ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Literatur

- [1] F. B. Sachse, C. Werner, M. Müller, K. Meyer-Waarden, *MEET Man-Models for Simulation of Electromagnetic, Elastomechanic and Thermic Behavior of Man, Erstellung und technische Parameter, Institut für Biomedizinische Technik, Universität Karlsruhe, 1997*
- [2] M. J. Ackerman, *Viewpoint: The Visible Human Project, Journal Biocommunication, 18 no.2, p. 14, 1991*
- [3] V. Spitzer, M. J. Ackerman, A. L. Scherzinger, D. Whitlock, *The Visible Human Male: A Technical Report, Journal of the American Medical Informatics Association, 3 no. 2, pp. 118-130, 1996*
- [4] H. Bubb, *RAMSIS – a Measuring and CAD-Tool, Serving as a Standard for Ergonomic Assessments of Workplaces, Cars and Other Products, In: Proc. of the 13th Triennial Congress of the International Ergonomics Association, Tampere, Finland, June 29-July 4, 1997, Edited by P. Seppala, T. Luopajarvi, C.H. Nygard and M. Mattila, Finnish Institute of Occupational Health, Helsinki, Vol. 2*
- [5] T. Seitz, H. Bubb, *An Approach for a Low-Cost Alternative for Full-Body Posture and Movement Measurement and Analysis. In: Proceedings of the International Conference on Computer-Aided Ergonomics and Safety, Maui, Hawaii, July 29 - August 1, 2001*
- [6] T. Seitz, *Lehrstuhl für Ergonomie, Technische Universität München, private Mitteilung*
- [7] H. K. Çakmak, H. Maass, G. Strauss, C. Trantakis, E. Nowatius, U. Kühnapfel, *Modellierung chirurgischer Simulationsszenarien für das Virtuelle Endoskopie Trainingssystem (VEST), CURAC 2002, 1. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Computer- und Roboterassistierte Chirurgie e.V., Leipzig/Germany, elektronisch veröffentlicht bei Medicstream.de, ISSN 1619-2745*
- [8] J. G. Hunt, B. M. Dantas, E. Lucena, *Calibration of an In Vivo Measurement System Using a Voxel Phantom. Radiation Protection Dosimetry Vol. 79 (1998) pp. 425-427*

Schmelzofentechnologie des INE zur Verglasung hochradioaktiver Flüssigabfälle

W. Grünewald, G. Roth, W. Tobie, S. Weisenburger, INE

Einführung

Hochradioaktive Spaltproduktlösungen aus der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen erfordern eine sichere Langzeitverwahrung zum Schutz der Biosphäre gegen die extrem lang anhaltende Strahlenwirkung. Die weltweit verfolgten Konzepte zur Behandlung derartiger Abfälle sehen die Immobilisierung in einer Glasmatrix und die anschließende Endlagerung in einer dafür ausgewiesenen geologischen Formation vor. Borosilikatgläser erfüllen die Anforderungen in einem Endlager hinsichtlich chemischer und radiologischer Beständigkeit. Der Prozess der Immobilisierung in Glas wird als Verglasung bezeichnet.

Industrielle Verglasung hochradioaktiver Flüssigabfälle findet seit Ende der siebziger Jahre statt. Die am weitesten verbreitete Verglasungstechnologie basiert auf keramisch ausgekleideten Schmelzöfen mit elektrischer Direktbeheizung der Glasschmelze. Glasschmelzsysteme für hochradioaktive Abfälle müssen die hochspezifischen Anforderungen der Kerntechnik erfüllen. Sie werden zum Schutz des Bedienungspersonals gegen die hohe radioaktive Strahlung in abgeschirmten heißen Zellen ohne manuelle Zugänglichkeit untergebracht. Die Durchführung des Hochtemperaturprozesses in der Heißzellularumgebung erfordert eine robuste, funktionssichere Schmelzofentechnologie und eine aufwendige Fernbedienungstechnik.

Struktur und Funktionsprinzip des flüssig-gespeisten keramischen Schmelzofens

Die Attraktivität keramischer Schmelzöfen für den nuklearen Einsatz besteht in der Möglichkeit, Spaltproduktlösungen ohne Vorbehandlung in einem einstufigen, kontinuierlichen Prozess in Glas einzuschmelzen. Die schematische Darstellung in Abb. 1 zeigt Aufbau und Funktionsprinzip einer Variante, die am Institut für Nukleare Entsorgung (INE) des Forschungszentrums Karlsruhe entwickelt wurde. Hierbei werden Flüssigabfall und glasbildende Materialien in separaten Strömen dem Schmelzofen zugegeben. Durch die Flüssigeinspeisung des Abfalls bildet sich auf

der Oberfläche der heißen Glasschmelze eine kühle, stationäre Prozesszone aus, von der die flüssigen Abfallbestandteile verdampfen und die trockenen Rückstände nach thermischen Zersetzungen und Umwandlungen in Oxide mit der Glasfritte reagieren und verschmelzen. Die aus dem Prozess entstehenden Schmelzofenabgase müssen einer intensiven Reinigung unterzogen werden.

Aufbau der Keramikstruktur des Schmelzofens

Beim Aufbau des Schmelzsystems kommen eine Reihe unterschiedlicher, aufeinander abgestimmter keramischer Materialien zum Einsatz. Der im Glaskontakt stehende Bereich besteht aus einer schmelzgegossenen Hoch-

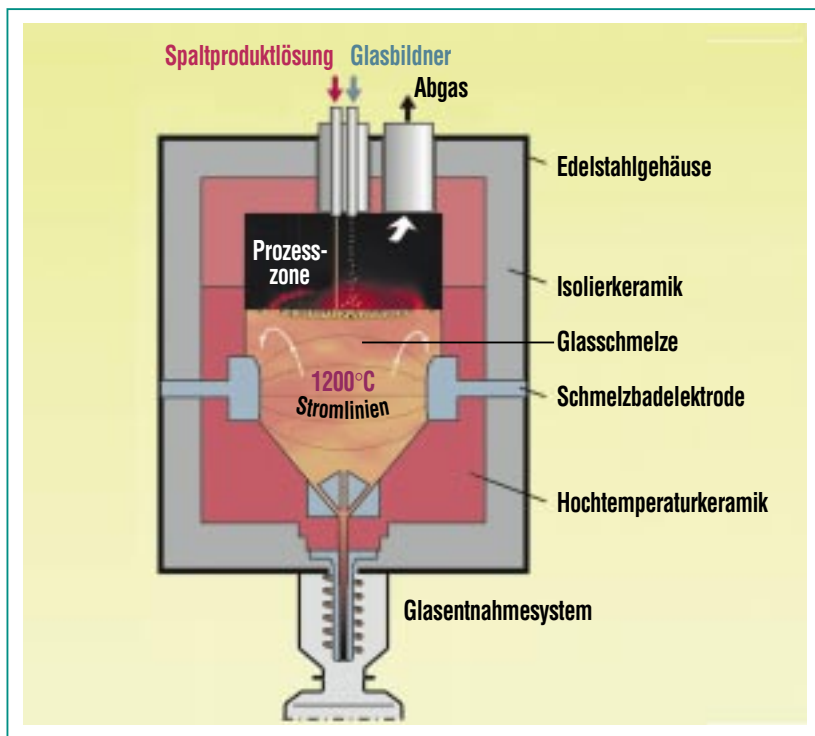


Abb. 1: Schematischer Aufbau und Funktionsprinzip eines flüssig-gespeisten keramischen Schmelzofens zur Verglasung hochradioaktiver Spaltproduktlösungen.

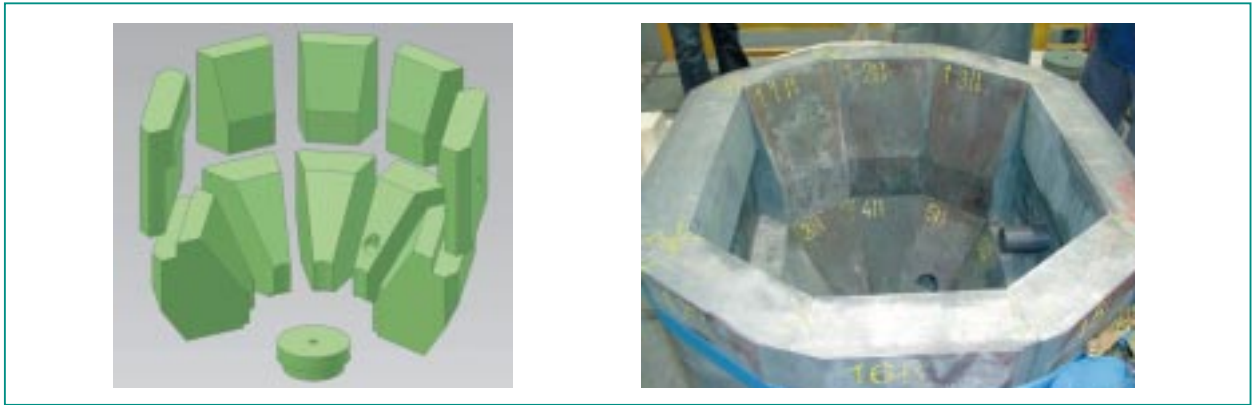


Abb. 2: Schmelzbadwände aus hochfeuerfester, schmelzgegossener Keramik. Schematische Darstellung (links) und aufgebaute Wanne (rechts).

temperaturkeramik mit der Bezeichnung ER 2161 (Hauptbestandteile je ca. 27 % Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Zr_2O_3 sowie ca. 15 % SiO_2). Die Schmelzbadwände sind aus einzelnen Blöcken aufgebaut, die zueinander passgenau geschliffen sind, um eine hohe Dichtigkeit der Wanne gegen Penetration der Schmelze in dahinter liegenden Schichten zu erzielen. Abb. 2 zeigt schematisch den Aufbau einer Schmelzwanne (links) sowie

ein Photo der für die Herstellerabnahme zusammengefügtten Wannensteine (rechts). Die weitere Struktur geht aus Abb. 3 hervor, die einen Einblick in die Ausmauerung eines Schmelzofens (Bild links) und den Schichtenaufbau der Wand gibt (Bild rechts). An die Blöcke der Schmelzbadkeramik schließt sich eine Sperrschicht aus einer fugenüberdeckend gemauerten feuerfesten Keramik an. Nach außen hin folgt

eine keramische Isolation, die aus mehreren Lagen unterschiedlicher Steinqualitäten besteht. Ihre Wärmeleitfähigkeit nimmt nach außen zum abschließenden Edelstahlgehäuse hin ab. Die Auswahl der Materialien wird so getroffen, dass eventuell aus Fugen der Wannenkeramik austretendes Glas auf seinem Weg nach außen noch im Bereich der glasresistenten Keramik erstarrt. Durch diese gezielt ausgelegte Wärmeisoli-

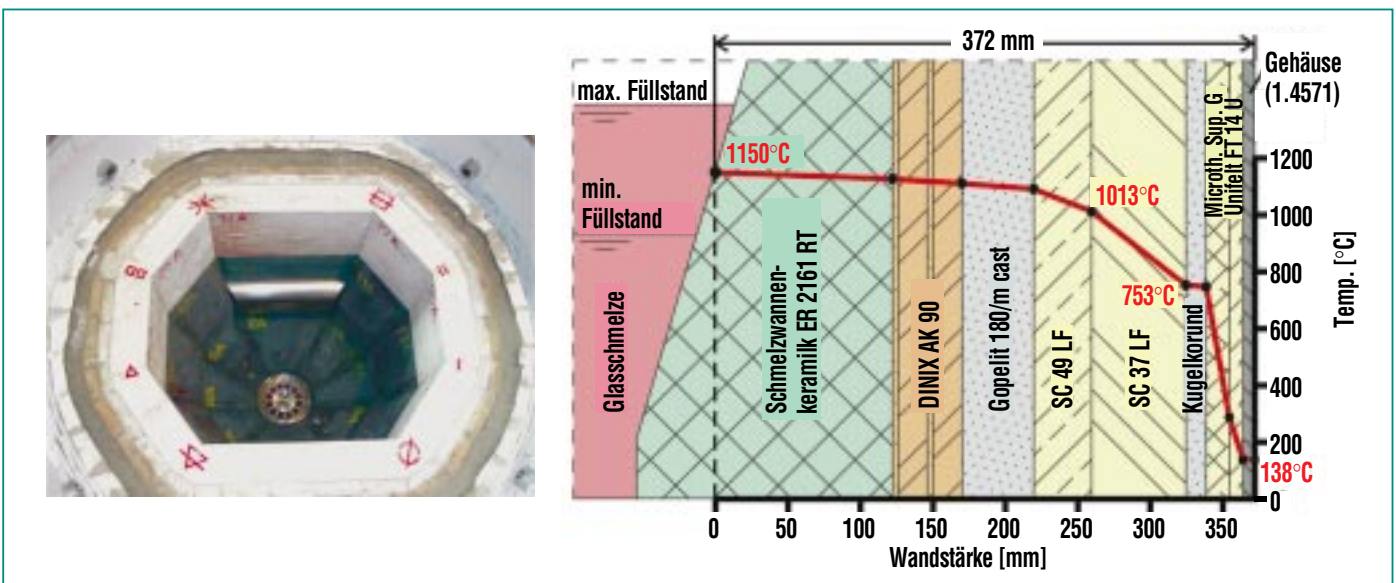


Abb. 3: Wandaufbau eines keramischen Glasschmelzofens. Photo von der Ausmauerung, Ansicht von oben (Bild links) und Schichtenaufbau der Wand mit rechnerischem Temperaturverlauf (rechts).

on erreicht der Schmelzofen an seiner Edelstahlaußenwand Temperaturen um 100°C. Damit wird eine Zwangskühlung der Edelstahlaußenwand überflüssig.

Beheizung

Die Beheizung der Glasschmelze auf maximal ca. 1200°C beruht auf dem Joule-Prinzip: Durch Anlegen einer Wechselfrequenz (50 Hz) zwischen zwei oder mehreren paarweise gegenüberliegenden, fest in die Wand eingelassenen metallischen Schmelzbadelektroden baut sich ein räumliches elektrisches Potentialfeld in der Glasschmelze und in den unmittelbar umgebenden Wannengebieten auf. Die lokale Energiefreisetzung wird durch die dort herrschende Stärke des elektrischen Feldes und den lokalen spezifischen elektrischen Widerstand des Materials bestimmt: Die Gesamtleistung folgt aus der Summe aller lokalen Leistungsbeiträge.

Der spezifische elektrische Widerstand der Keramikstruktur liegt um etwa zwei Größenordnungen über der der Glasschmelze. Somit bleibt die Energiefreisetzung außerhalb der Schmelze vernachlässigbar. Übliche Werte für den spezifischen elektrischen Widerstand der Schmelze liegen temperaturabhängig zwischen ca. 4 und 20 Ω·cm.

Das Elektrodenmaterial besteht aus einer hochtemperaturbeständigen Chrom-Nickel-Legierung (Ni > 58 %, Cr 27-31 %) mit dem Handelsnamen Inconel 690®. Die Schmelztemperatur dieser Legierung liegt bei 1365°C. Bei Temperaturen ab etwa 1100°C nimmt

der Materialabtrag allerdings deutlich zu. Für eine ausreichend lange Standzeit werden die Elektroden deshalb durch Luftkühlung auf einer Glaskontakttemperatur von ca. 1000°C gehalten.

Anzahl und Anordnung der Elektroden in der Schmelzwanne folgen aus Kriterien wie einer möglichst hohen Energiefreisetzung im Glasbad, einer ausgeprägten thermischen Konvektion zur homogenen Durchmischung der Schmelze sowie ausreichendem Energietransport zur Prozesszone auf der Schmelzbadoberfläche, die einen hohen Energiebedarf aufweist (Verdampfung, Einschmelzung).

Die Beheizung der Schmelze geschieht unter Konstanzhaltung des Stromes. Diese Art der elektrischen Einspeisung hilft, den Leistungseintrag in die Schmelze im Falle zu hoher Schmelzbadtemperatur wegen des mit der Temperatur abnehmenden spezifischen Widerstandes zu begrenzen und damit Temperaturexzesse zu vermeiden. Außerdem wird dadurch gewährleistet, dass die zulässige Stromdichtebelastung der Elektrodenoberflächen nicht überschritten wird.

Geometrie der Schmelzwanne

Größe und Form der Schmelzwanne werden bestimmt vom Durchsatz, der im Falle der Flüssigeinspeisung weitgehend von der Schmelzbadoberfläche abhängt, von der angestrebten mittleren Verweilzeit der Schmelze (Läuterung) sowie von Menge und Art der Glasentnahme. Auch spezielle Eigenschaften der

Schmelze können sich auf die Wannengeometrie auswirken. Die Einschmelzung von Abfällen mit hohem Gehalt an Platinmetallen (Ruthenium, Palladium, Rhodium), die aufgrund der fehlenden chemischen Affinität zur Glasnetzstruktur der üblicherweise verwendeten Borosilikatgläser zu sedimentierenden Partikelabscheidungen und Bildung viskoser, elektrisch äußerst leitfähiger Bodenschichten führt, erfordert besondere Gestaltungsmerkmale für die Glaswanne, um systemgefährdende Akkumulationen zu verhindern. Abfälle mit hohem Platinmetallgehalt stammen vor allem aus der Wiederaufarbeitung von hochabgebrannten Kernbrennstoffen zur kommerziellen Energieerzeugung.

Aufgrund der minimalen Löslichkeit der Platinmetalle in der Borosilikatglasschmelze scheiden glasschemische Ansätze zur Beseitigung des Platinmetallproblems aus. Technologische Lösungswege zielen entweder auf die Vermeidung der Sedimentation der Partikeln durch homogenisierende mechanische Maßnahmen oder darauf, die sich bildenden Ablagerungen möglichst umgehend aus dem System zu entfernen. Erfahrungen bei der Verglasung solcher Abfälle haben gezeigt, dass sich die Fließeigenschaften der Bodensedimente und damit die Austragswahrscheinlichkeit bei längerer Aufenthaltzeit im System deutlich verschlechtern. Die Homogenisierung der Schmelze durch mechanisches Rühren (z. B. durch Luftrührung mittels eingetauchter Luftlanzen) ist nur bedingt geeignet und lässt sich nur bei niedri-

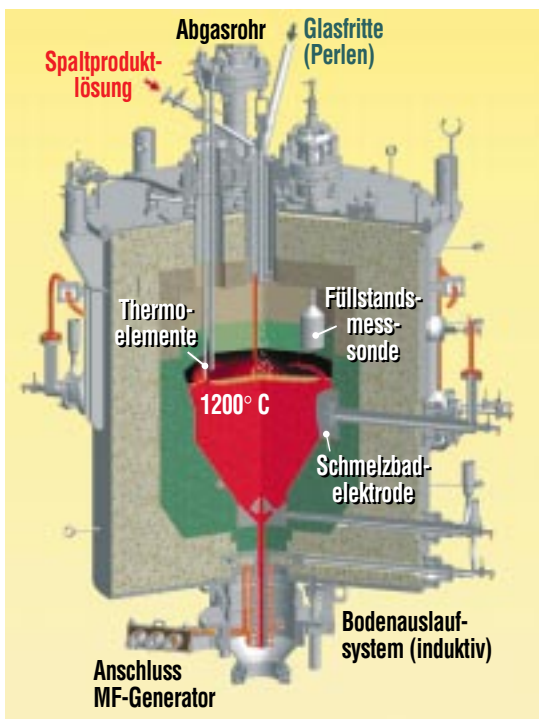


Abb. 4: 3D-Darstellung eines Glasschmelzofens mit stark geneigtem Wannensboden zur Verglasung stark platinmetallhaltiger Spaltproduktlösungen.



Abb. 5: Photo eines flüssig gespeisten keramischen Glasschmelzofens.

ger Platinmetallkonzentration in der Schmelze erfolgversprechend einsetzen. Das im INE entwickelte Konzept beruht auf der Minimierung der Aufenthaltszeit durch Erzwingen des Ausflusses der Sedimente mittels konstruktiver Maßnahmen. Hierzu werden die sedimentierenden Platinmetallpartikeln durch die Hangabtriebswirkung an schrägen Wänden im Bodenbereich der Wanne ($>50^\circ$) dem tieflegendsten Teil der Wanne zugeführt und dort in konzentrierter Form gesammelt. Sie fließen dann im Zuge der periodisch durchgeführten Glasabstiche durch den unmittelbar darunter angeordneten Glasentnahmekanal aus. Das Design eines platinmetalltauglichen Schmelzofens ist in Abb. 4 dargestellt. Abb.5 zeigt die Außenansicht des einbaufertigen Schmelzofens.

Glasantnahme

Die Entnahme des schmelzflüssigen Glases erfolgt diskontinuierlich über ein Bodenauslaufsystem, wobei jeweils nur ein Teil der Schmelze entnommen wird. Der Schmelzofen wird dabei nur soweit entleert, dass die Elektroden noch vollständig in die Schmelze eingetaucht bleiben. Das Glasentnahmesystem im zentralen unteren Teil der Glaswanne, dessen Aufbau in Abb. 6 gezeigt ist, arbeitet nach dem Prinzip eines thermischen Ventils (Gefrierverschluss). Der Glasentnahmekanal besteht aus einem oberen, keramischen Teil und einem unteren, metallischen Teil (dickwandiger Rohrkanal aus Inconel 690®). Zum Ablassen der Glasschmelze in Edelstahlbehälter (Kokillen) muss der Glasentnahmekanal

beheizt werden, bis das Glas schmelzflüssig wird. Die Beheizung des in die Bodenkeramik des Schmelzofens integrierten metallischen Kanals geschieht durch eine 10 kHz Mittelfrequenz(MF)-Induktionsheizung. Zur Unterstützung der MF-Heizung bis zum Glasfluss wird das Glas im oberen keramischen Kanal für eine begrenzte Zeit über direkten Stromeintrag beheizt. Die Kontrolle des Glasflusses (ca. 120 kg/h) in die Kokille erfolgt über den induktiven Leistungseintrag in das Inconel-690®-Rohr. Zur Beendigung des Glasflusses durch Erstarren wird die Heizleistung in mehreren Stufen gedrosselt und dann abgeschaltet. Der Schmelzfluss kommt zum Erliegen und das Glas im Auslaufkanal erstarrt.

Im Übergangsbereich zwischen Glasauslaufkanal und der Glaswanne befindet sich ein metallischer Einsatz, der den tieflegenden Kanal gegen Blockagen durch Fremdkörper wie z.B. Keramiksplitter schützt (siehe Abb. 6). Um einen ungehinderten Ausstrom der Edelmetallsedimente sicherzustellen, ist der Blockageschutz mit 12 seitlichen Öffnungen sowie einem zentralen Zulaufkanal versehen. Der Durchgang durch die Kanäle ist strömungstechnisch so optimiert dass ein ungehinderter Zulauf der Schmelze zum Glasauslaufkanal gewährleistet ist. Neben der Schutzfunktion übernimmt der Einsatz auch die Aufgabe einer Elektrode zur Joule-Beheizung des Glases im keramischen Kanalbereich. Der Flansch des metallischen Entnahmekanals bildet die Gegenelektrode.

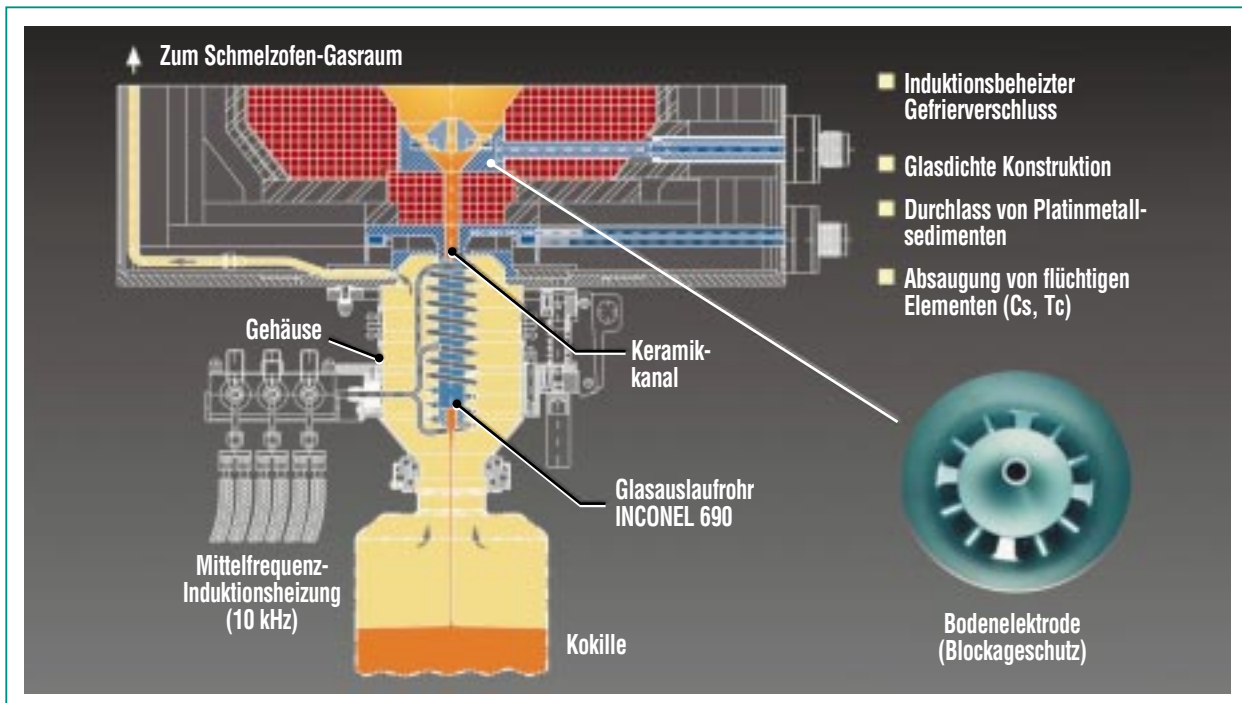


Abb. 6: Aufbau des Bodenauslaufsystems zur diskontinuierlichen Glasentnahme.

Zum Schutz der Zelle gegen Kontamination durch flüchtige Bestandteile aus dem heißen Glasstrahl (wie Cäsium als einem der Hauptaktivitätsträger) werden während des Abstichs Gase aus dem Gehäuse des Bodenauslaufs abgesaugt und in den Gasraum des Schmelzofens eingeleitet. Dabei strömt Luft aus der Zelle in das durch eine Labyrinthdichtung mit der Kokille verbundene Gehäuse.

Messtechnik

Zur Überwachung des Hochtemperaturprozesses ist der Schmelzofen mit Temperaturmesseinrichtungen (Thermoelementen) sowie einer Füllstandsmesssonde ausgerüstet. Mehrere Temperaturmessungen sorgen für die Einhaltung der Temperaturbedingungen in verschiedenen Bereichen der Keramikstruktur, in den

Elektroden sowie im Bereich des Glasentnahmesystems. Die vier in Abb. 4 gestaffelt im Oberofenraum angeordneten Thermoelemente dienen zur Prozesskontrolle. Sie liefern Informationen über die Ausdehnung der Prozesszone auf der Schmelzbadoberfläche, den Glasfüllstand und die Glasschmelztemperatur. Die Glasfüllstandsmesssonde zeigt an, wenn ein Glasabstich eingeleitet werden muss. Eine Druckmessung im Gasraum oberhalb der Schmelze dient dazu, den zur Absaugung der Schmelzofenabgase in den Abgasreinigungstrakt erzeugten Unterdruck im Schmelzofen zu überwachen. Durch die Unterdruckhaltung werden Emissionen in die Zellenumgebung verhindert. Die der Schmelze zugeführte elektrische Leistung wird über

Messungen von Spannung und Strom erfasst.

Auftempern

Vor der ersten Inbetriebnahme müssen keramische Glasschmelzöfen einer Temperaturbehandlung unterzogen werden. Bei diesem als Auftempern bezeichneten Vorgang wird der noch leere Schmelzofen über eine temperaturgeregelte, schonende Aufheizphase von etwa 3 Wochen bis auf eine Wannentemperatur von ca. 1000°C gebracht. Dieses Aufheizen hat u.a. zum Ziel, noch verbliebene Restfeuchte aus den Schmelzofenwänden sowie insbesondere Kristallwasser aus der schmelzgegossenen Keramik auszutreiben und betriebsnahe Temperaturverhältnisse in der Struktur zu erhalten. Die Auftemperrung wird durch mehrere externe SiC-Strahlungs-

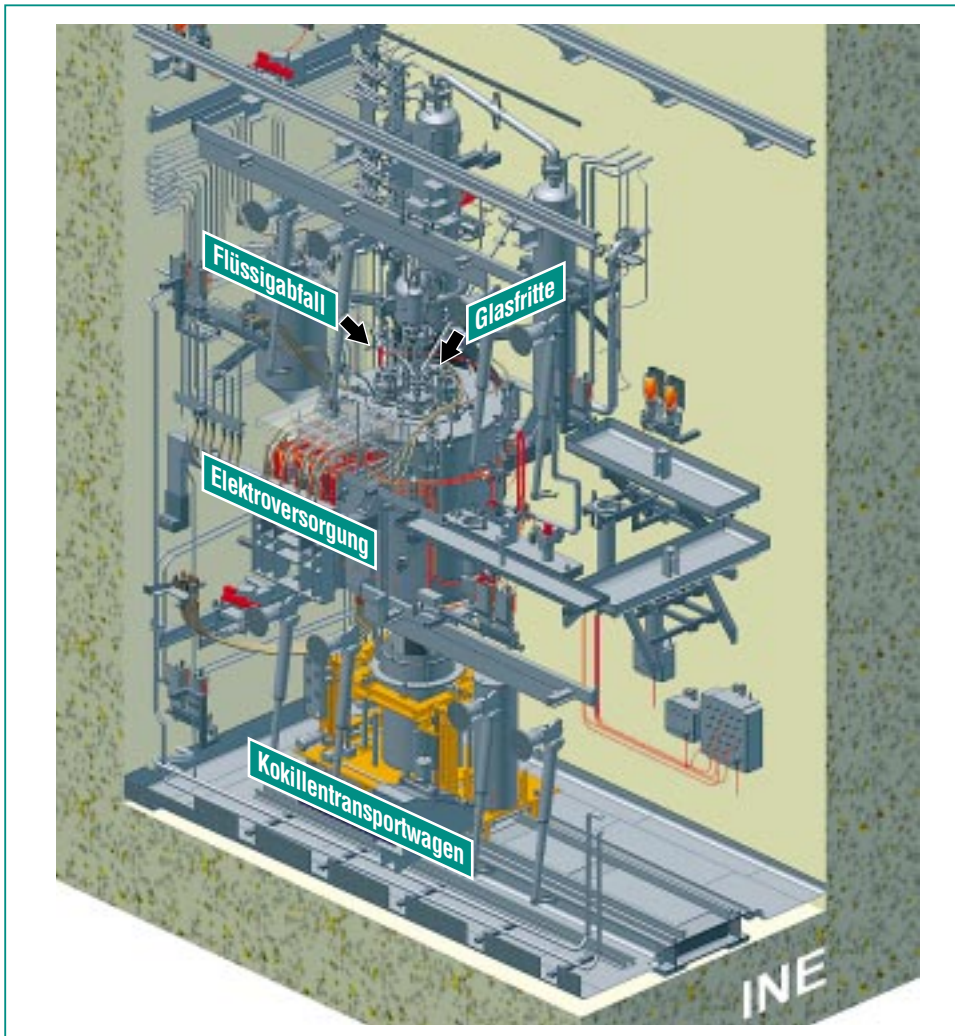


Abb. 7: 3D-Darstellung einer mit Fernhandlungstechnik ausgerüsteten Schmelzofenzelle.



Abb. 8: Blick in die fernhandlungsfähige Schmelzofenzelle der inaktiven Prototypverglasungsanlage (PVA) des INE.

heizelemente vorgenommen, die durch Öffnungen in der Schmelzofendecke in den Innenraum eingeführt werden. Nach Erreichen der Solltemperatur wird das im Zentrum positionierte Element entfernt und durch die Einspeisevorrichtung ersetzt. Danach erfolgt die schrittweise Zugabe von Glasfritte in kleinen Chargen in Zeitabständen, die das zwischenzeitliche Aufschmelzen der Fritte durch die restlichen Heizelemente ermöglichen. Erreicht der Füllstand der Schmelze das

Elektrodeniveau, kann auf die Elektrodenbeheizung umgeschaltet werden. Nach Ausbau der restlichen Heizelemente und Montage der übrigen Schmelzofenbauteile (Abgasrohr, Thermoelementstützen etc.) und Anschluss an die Prozessperipherie ist der Schmelzofen bereit für den Verglasungsbetrieb.

Fernhandlung

Aufgrund der hohen Strahlung muss die Verglasung hochradioaktiver Spaltproduktlösungen in einer Heißzellenumgebung stattfinden. Für das Schmelzofendesign ergibt sich daraus die Notwendigkeit, Wartungs- oder Reparaturarbeiten sowie den Austausch von Bauteilen oder der gesamten Komponente von außerhalb der Zelle durchführen zu können. Der Schmelzofen verfügt hierzu über spezielle Verbindungen, die durch entsprechende Manipulatorwerkzeuge fernhandlungsfähig lösbar und montierbar sind. Abb. 7 vermittelt die Einbausituation in der mit Fernhandlungstechnik ausgerüsteten Schmelzofenzelle anhand einer 3D-Darstellung. Abb. 8 gestattet einen Blick von oben in die vergleichbare fernhandlungsfähige Schmelzofenzelle der inaktiven Prototypverglasungsanlage (PVA) des INE.

Literatur

- G. Roth, *atw* 40. Jg. (1995) Heft 3
- G. Roth, S. Weisenburger *Nuclear Engineering and Design* 202 (2000), pp. 197-207
- S. Weisenburger *NUCEF'98, Ibaraki (Japan) Nov. 16-17, 1998; Proceedings pp. 241-251*

Reduzierung der Radiotoxizität abgebrannter Kernbrennstoffe durch Abtrennung und Transmutation von Actiniden: Partitioning

A. Geist, K. Gompper, M. Weigl, T. Fanghänel, INE

Einleitung

Aus Kernenergie werden weltweit etwa 16% des elektrischen Stromes produziert, wodurch, verglichen mit der Stromerzeugung aus fossilen Brennstoffen, die Emission von jährlich rund 2 Milliarden Tonnen Kohlendioxid vermieden wird. Aus den Kernkraftwerken werden pro Jahr 10.500 Tonnen abgebrannte Kernbrennstoffe entladen, die sicher entsorgt werden müssen [1]. Die sichere Entsorgung soll gewährleisten, dass heutige und zukünftige Generationen nachhaltig vor den schädlichen Einwirkungen radioaktiver Strahlen geschützt sind. Besonderes Augenmerk muss dabei auf den Radionukliden mit langer Halbwertszeit und hoher Radiotoxizität liegen. Das sind die Transurane, allen voran Plutonium, aber auch die so genannten Minoren Actiniden (MA) Neptunium, Americium und Curium sowie einige besonders langlebige Spaltprodukte, wie beispielsweise Technetium und Jod. Weltweit werden Projekte verfolgt, abgebrannte Brennelemente und hochradioaktive Abfälle in tiefen geologischen Formationen zu lagern, um sie so aus der Biosphäre zu entfernen. Zur Zeit ist allerdings noch kein Endlager für hochradioaktive Abfälle in Betrieb.

Vor dem Hintergrund der langen Lebensdauer einiger Radionuklide und der damit verbundenen Frage, ob über sehr lange Zeiträume sichergestellt werden kann, dass eine Freisetzung von radioaktiven Stoffen aus einem Endlager unterbleibt, werden internationale Alternativen zur End-

lagerung langlebiger Radionuklide untersucht. Eine Möglichkeit wäre, solche Radionuklide durch geeignete Prozesse aus dem abgebrannten Kernbrennstoff abzutrennen (Partitioning), um sie dann in speziellen Anlagen durch Neutronenreaktionen in stabile Spaltprodukte oder solche mit vergleichsweise kurzer Halbwertszeit zu überführen (Transmutation). Durch diese Partitioning- und Transmutations-Strategie (P+T) soll erreicht werden, dass nach einigen hundert Jahren die Radiotoxizität der endgelagerten Abfälle auf ein Niveau, wie z. B. von Natururan, abgeklungen ist und somit ihr Langzeitgefährdungspotential deutlich verringert wird.

Beitrag von Actiniden und Spaltprodukten zur Radiotoxizität

Abb. 1a zeigt die Radiotoxizität von einer Tonne abgebranntem Kernbrennstoff in Abhängigkeit von der Zeit nach seiner Entladung aus dem Reaktor. Außerdem ist der Radiotoxizitätsverlauf der in diesem Brennstoff enthaltenen Spaltprodukte, Minoren Actiniden und Plutonium aufgeführt [2]. Es ist klar zu sehen, dass in den ersten 100 Jahren die Spaltprodukte den größten Beitrag liefern, dann sind es bis etwa 1000 Jahre die Minoren Actiniden, hauptsächlich das Americium, und danach dominiert mehr als 100.000 Jahre lang das Plutoni-

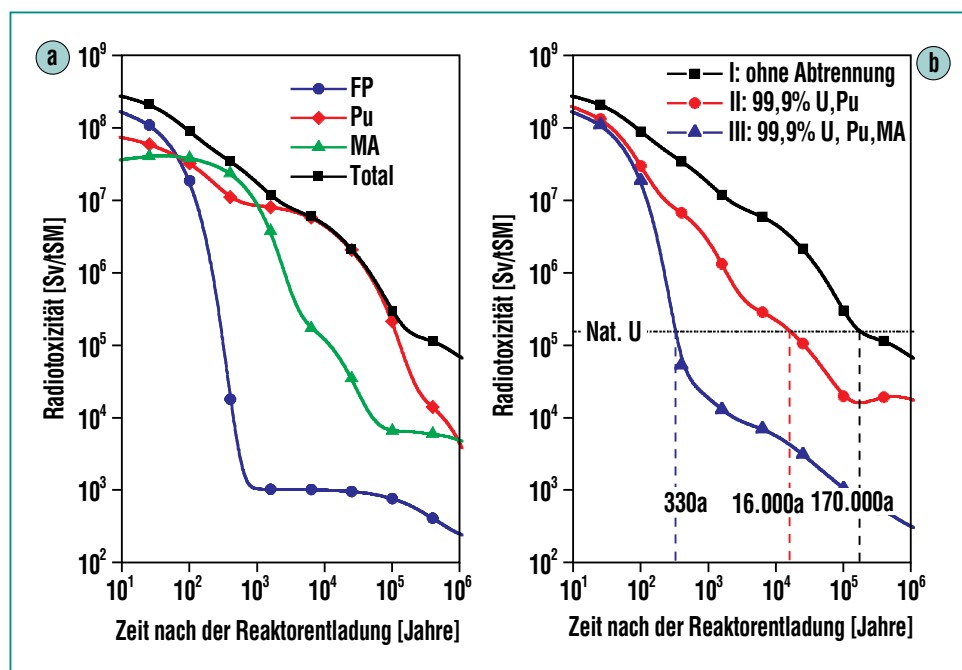


Abb. 1: Radiotoxizitätsinventar einer Tonne abgebrannten Kernbrennstoffs (tSM = Tonne Schwermetall) aus einem Druckwasserreaktor (Anreicherung 4,2 % ²³⁵U, Abbrand 50 Gwd/t, Radiotoxizität bezogen auf Ingestion [2]). a) Beitrag von Plutonium (Pu), von den Minoren Actiniden (MA) und von den Spaltprodukten (FP, fission products) zur Radiotoxizität. b) Einfluss der Abtrennung der Actiniden auf den Radiotoxizitätsverlauf. Vergleichswert ist die zur Herstellung von 1 t Brennstoff benötigte Menge Natururan.

um. Daraus ergibt sich, dass die Abtrennung und Transmutation von Plutonium und den MA zu einer deutlichen und langfristigen Verringerung der Radiotoxizität führen würde, während die langlebigen Spaltprodukte wegen ihres niedrigen Anteils (flacher Teil der Spaltproduktkurve ab ca. 1000 Jahre) eher von geringem Interesse sind. Es gibt aber Überlegungen, auch für die langlebigen Spaltprodukte eine P+T-Strategie zu entwickeln [3]. Der vorliegende Beitrag konzentriert sich jedoch auf die Abtrennung der Actiniden.

Wirksamkeit von P+T

Die Auswirkung der Abtrennung von Plutonium und den MA auf die Radiotoxizität zeigt Abb. 1b, in der drei Szenarien aufgeführt sind. Als Vergleich ist die Radiotoxizität von der Menge Natururan angegeben, die gebraucht wird, um eine Tonne frischen Kernbrennstoff herzustellen. Kurve I beschreibt den Radiotoxizitätsverlauf, wenn keine Abtrennung erfolgt. Dies ist bei der Direkten Endlagerung abgebrannter Kernbrennstoffe der Fall, die zukünftig in Deutschland als einziger Entsorgungsweg zugelassen ist [4]. Die Radiotoxizität von Natururan wird erst nach rund 170.000 Jahren erreicht. Kurve II zeigt den Radiotoxizitätsverlauf, wenn Plutonium und Uran zu 99,9% abgetrennt werden, wie es bereits heute in einer modernen Wiederaufarbeitungsanlage, wie z. B. in LaHague in Frankreich, möglich ist. In diesem Fall sinkt die Radiotoxizität nach rund 16.000 Jahren auf das Niveau

von Natururan. Wenn aber auch noch die MA zu 99,9% abgetrennt werden, dann fällt die Radiotoxizität (Kurve III) steil ab, und bereits nach etwas über 300 Jahren, also einem historisch überschaubaren Zeitraum, ist die Radiotoxizität von Natururan erreicht.

Die Abtrennung ist jedoch nur der erste Schritt. Die Effektivität der nachfolgenden Transmutation geht mit in die Bewertung der P+T-Wirksamkeit E_{PT} ein. Im folgenden Beispiel, das von Magill et al. in [5] ausführlich hergeleitet wird, beträgt die Effektivität der Actinidenabtrennung $E_p = 0,999$ (99,9% Abtrennung, Kurve III in Abb. 1b) und die Effektivität der Transmutation $E_T = 0,2$ (20% der Actiniden werden transmutiert). Das heißt, es muss mehrfach recycelt werden. In jedem Zyklus werden die nach der Transmutation verbliebenen Actiniden zu 99,9% abgetrennt. Die gesamte P+T-Wirksamkeit über alle Zyklen lässt sich nach [5] mit

$$E_{PT} = \frac{E_p E_T}{1 - (1 - E_T) E_p}$$

berechnen und ergibt $E_{PT} = 0,995$ oder 99,5%. Trotz der sehr effektiven Actinidenabtrennung von 99,9% beträgt die gesamte P+T-Wirksamkeit auf Grund der notwendigen Rezyklierungsschritte und den damit verbundenen – wenn auch kleinen – Verlusten bei der Abtrennung nur noch 99,5%. Dies bedeutet aber, dass die Radiotoxizität der nach der P+T-Behandlung verbleibenden Abfälle nicht so schnell abklingt, wie in Abb. 1b, Kurve III, bei der nur die

Abtrennung berücksichtigt wurde. Das Ziel ist also, möglichst hohe Abtrennraten sicherzustellen, um die Verluste bei den notwendigen Rezyklierungsschritten auszugleichen. Im Folgenden wird gezeigt, dass beim Partitioning eine fast vollständige Abtrennung der Actiniden erreicht werden kann. Zur Transmutation sei auf einen weiteren Beitrag in diesem Heft verwiesen.

Abtrennprozesse

Die Abtrennung der Radionuklide kann hydrometallurgisch, das heißt aus wässrigen Lösungen, oder pyrometallurgisch aus Salzschnmelzen erfolgen. Die pyrometallurgischen Verfahren haben bei weitem noch nicht das Entwicklungsstadium der hydrometallurgischen Verfahren erreicht, die zum Teil schon seit mehreren Jahrzehnten angewandt werden, z. B. beim PUREX-Prozess (Plutonium and Uranium Recovery by EXtraction). Man verspricht sich von der Pyrometallurgie aber Prozesse, die in sehr kompakten Anlagen durchgeführt werden können, und auch die Möglichkeit hoch abgebrannte Brennstoffe mit kurzer Kühlzeit aufzuarbeiten, da Probleme, wie die Radiolyse wässriger und organischer Lösungsmittel hier nicht auftreten. In zukünftigen P+T-Szenarien ist durchaus mit einer Kombination von hydro- und pyrometallurgischen Abtrennprozessen zu rechnen. In diesem Beitrag wird jedoch nur auf die Actinidenabtrennung aus wässrigen Systemen eingegangen.

Abtrennung der Actiniden

Abb. 2 zeigt ein vereinfachtes Prozessschema für ein fortgeschrittenes Konzept [6] zur Abtrennung von Plutonium und den anderen Actiniden. Uran und Plutonium sowie – nach Prozessmodifikationen – Neptunium (Np) werden im so genannten PUREX-Prozess abgetrennt. Im nächsten Schritt folgt die Abtrennung von Americium (Am) und Curium (Cm) aus dem hochradioaktiven PUREX-Raffinat. Aufgrund des nahezu gleichen chemischen Verhaltens ist dies jedoch nur gemeinsam mit den Lanthaniden (Spaltprodukte) möglich. Da die Lanthaniden im Überschuss vorliegen und zum Teil hohe Neutroneneinfangquerschnitte haben, die eine effektive Transmutation der MA erschweren würden, ist eine anschließende Lanthaniden/Actiniden-Trennung unumgänglich. Weiterhin ist es sinnvoll, Americium und Curium voneinander zu trennen, da die Neutronendosisleistung des Letzteren die Brennstoffherstellung erschwert. Das abgetrennte Curium kann gelagert und nach seinem Zerfall zu Plutonium der Transmutation zugeführt werden.

Schritt 1:

Abtrennung von Uran, Plutonium und Neptunium im PUREX-Prozess

Die Abtrennung von Uran und Plutonium aus abgebrannten Brennelementen mit dem PUREX-Prozess wird seit vielen Jahren bei der Wiederaufarbeitung abgebrannter Kernbrennstoffe angewandt und hat das Ziel, die

nicht verbrauchten Wertstoffe Uran und Plutonium zurück zu gewinnen. Die Wiederaufarbeitung wird in Europa in LaHague in Frankreich und in Sellafield in Großbritannien kommerziell betrieben. Der Brennstoff wird in Salpetersäure aufgelöst, aus der mit Tributylphosphat (TBP), gelöst in Kerosin, Uranylнитrat und Plutoniumnitrat extrahiert werden. Anschließend werden Uran und Plutonium getrennt und gereinigt. Die restlichen Actiniden und die Spaltprodukte verbleiben im PUREX-Raffinat. Np liegt in der Brennstofflösung fünf- und sechswertig vor. Während Np(V) mit TBP im PUREX-Prozess nicht extrahiert wird, kann es durch quantitative Oxidation zu Np(VI) in einem modifizierten PUREX-Prozess abgetrennt werden.

Schritt 2:

Abtrennung von Americium und Curium gemeinsam mit den Lanthaniden

Zur Abtrennung der MA zusammen mit den Lanthaniden von den restlichen Spaltprodukten im PUREX-Raffinat wurden weltweit eine Reihe von Prozessen entwickelt (siehe dazu [3]). Im Rahmen der europäischen Zusammenarbeit wird der DIAMEX-Pro-

zess (DIAMide EXtraction) [7] favorisiert, dessen Vorteil u. a. darin besteht, dass die verwendeten alkylierten Malonamide, wie z. B. DMDOHEMA, (s. Abb. 3) nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bestehen. Wenn sie verbraucht sind,

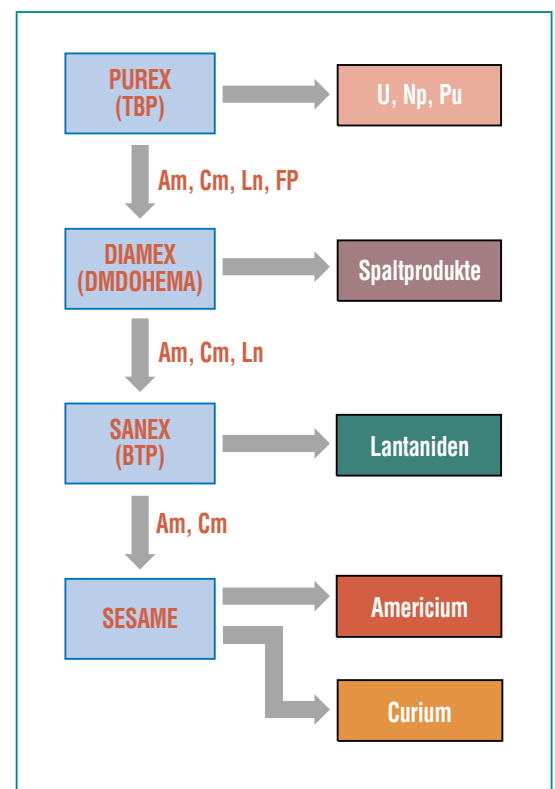


Abb. 2: Vereinfachtes Prozessschema zur Abtrennung von Plutonium und Minor Actiniden aus abgebranntem Kernbrennstoff.

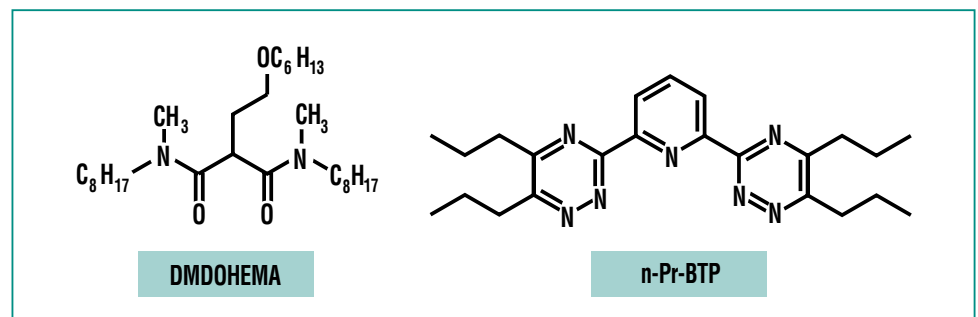


Abb. 3: Extraktionsreagenzien zur Abtrennung von Minor Actiniden: Links für den DIAMEX-, rechts für den SANEX-Prozess.

können sie zu gasförmigen Produkten verbrannt werden, was die Erzeugung von festen Sekundärabfällen minimiert. Der DIAMEX-Prozess wurde im Labormaßstab bereits erfolgreich mit echtem PUREX-Raffinat am Institut für Transurane, Karlsruhe [8], und in Frankreich [6] getestet.

Schritt 3: **Trennung von Americium und Curium von den Lanthaniden**

Diese Trennung stellt aufgrund der chemischen Ähnlichkeiten der dreiwertigen Actiniden und der Lanthaniden eine extreme Herausforderung dar. Mit gängigen Extraktionsmitteln, welche über Sauerstoffatome koordinieren, kann die geforderte Selektivität praktisch nicht erreicht werden. Erst der Einsatz von so genannten soft donor-Liganden, die über Stickstoff- oder Schwefelatome bevorzugt Actiniden(III) koordinieren, führt zum Erfolg.

Eine Vielzahl solcher N-Donor-Extraktionsmittel wurde synthetisiert und getestet, siehe z. B. [9,10]. Allerdings extrahieren diese nicht aus stärker salpetersauren Lösungen, wie sie bei Schritt 2 anfallen. Am Forschungszentrum Karlsruhe wurde mit dem 2,6-Di(5,6-dipropyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridin (n-Pr-BTP) ein viel versprechendes Extraktionsreagenz entwickelt, was international große Beachtung fand. Es ist in der Lage, Americium(III) und Curium(III) mit einem Trennfaktor von > 100 gegenüber Europium(III) aus 0,5-2 M Salpetersäure zu extrahieren [10,11].

Schritt 4: **Trennung von Americium und Curium**

Americium kann in salpetersaurer Lösung zu Am(IV) bzw. Am(VI) oxidiert werden, während dies für Curium praktisch nicht möglich ist. Die Trennung kann dann mit diversen Extraktionsmitteln erfolgen. Dieses Prinzip liegt dem in Frankreich entwickelten SESAME-Prozess [12] zugrunde. Die Schwierigkeit bei diesem Prozess ist, die höheren Oxidationsstufen von Americium zu stabilisieren. Wenn mehrstufige Trennprozesse in Kauf genommen werden, könnten auch die teilweise vorhandenen, aber nicht sehr hohen Trennfaktoren zwischen Am(III) und Cm(III) einiger Extraktionsmittel ausgenutzt werden [6].

Arbeiten im Forschungszentrum

Im Forschungszentrum wird am Institut für Nukleare Entsorgung (INE) im Rahmen europäischer Forschungsprogramme (PARTNEW, EUROPART) die Abtrennung von Am und Cm durch Flüssig-Flüssig-Extraktion untersucht. Die Arbeiten beziehen sich auf die gemeinsame Extraktion von Actiniden(III) und Lanthaniden im DIAMEX-Prozess sowie die Actiniden(III)-Lanthaniden-Trennung im SANEX-Prozess (Selective Actinide EXtraction). Schwerpunkte sind die Synthese selektiver Extraktionsmittel mit hoher Stabilität und die Untersuchung und Erprobung kontinuierlicher Extraktionsprozesse, auf die im Folgenden näher eingegangen wird.

Extraktionsprozesse in Hohlfasermodulen

Bei der Untersuchung und Erprobung kontinuierlicher Extraktionsprozesse werden im INE anstelle der üblichen Phasenkontakoren (z. B. Mixer-Settler, Zentrifugalextraktoren) so genannte Hohlfasermodule (HFM) eingesetzt. Diese bestehen im einfachsten Fall aus einem Bündel mikroporöser Hohlfasern, welche in einem Mantelrohr untergebracht sind. Eine Phase wird im Inneren der Hohlfasern, die andere durch den Mantelraum gepumpt. Die Phasengrenze ist in den Poren der Membran immobilisiert (s. Abb. 4a). Durch die dichte Packung der Hohlfasern (ca. 700 Fasern/cm²) ergibt sich eine große Austauschfläche. Der wesentliche Verfahrensvorteil ist, dass im Gegensatz zu klassischen Extraktionsapparaten der Durchsatz in weitesten Grenzen nicht von der Hydrodynamik bestimmt wird.

Es wurden einige sehr erfolgreiche Versuche mit kommerziell erhältlichen HFM durchgeführt [13], die allerdings wegen ihrer Auslegung für technische Anwendungen verhältnismäßig große Feedvolumina benötigen. Deshalb wurden Miniatur-HFM entwickelt, die aus rund 100 Hohlfasern bestehen (Abb. 4b). Mit diesen können Durchsätze im ml/h-Bereich gefahren werden, wobei die benötigten Feedvolumina bei einigen 10 ml liegen. Mit solchen Miniatur-HFM wurden effektive DIAMEX- und SANEX-Versuche [14,15] durchgeführt, wobei zunächst die Extraktion bzw. Rückextraktion getrennt erfolg-

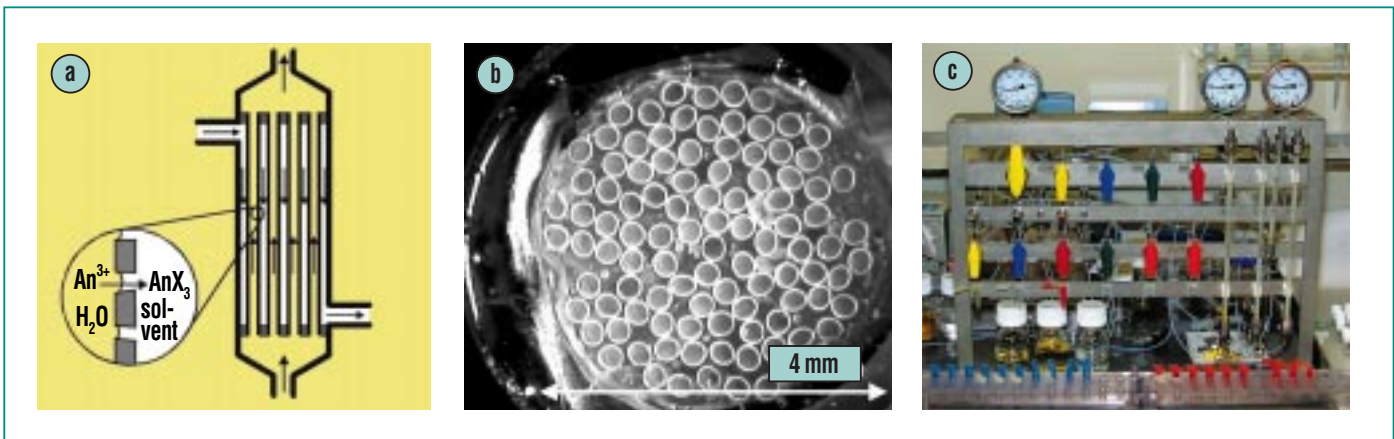


Abb. 4: a) Schematische Darstellung der Funktionsweise eines Hohlfasermoduls; b) Hohlfaserbündel (Bündeldurchmesser 4 mm) in einem Miniatur-HFM; c) Microplant zum Test der Extraktion in Heißen Zellen, rechts die Miniatur-HFM's für Extraktion, 2 Scrubbing-Schritte und Rückextraktion.

ten. Beispielhaft ist das Ergebnis eines SANEX-Tests mit n-Pr-BTP als Extraktionsmittel gezeigt (s. Abb. 5). Bei einem Volumenstrom der wässrigen Phase von 0,7 mL/h beträgt der Restgehalt an Americium im Raffinat weniger als 0,1 % (>99,9% Abtrennung), während lediglich ca. 1 % des Lanthanideninventars mit extrahiert wird.

Im Hinblick auf eine Erprobung der HFM in Heißen Zellen wurde eine „Microplant“ entwickelt, hergestellt und getestet. Es wurden vier Miniatur-HFM-Module gekoppelt (s. Abb. 4c), um die Schritte Extraktion, Lanthaniden- und Säure-Scrubbing sowie Rückextraktion durchführen zu können. Mit dieser Apparatur konnten aus Am-dotiertem, simuliertem PUREX-Raffinat mit dem DIAMEX-Prozess über 99,9% Am abgetrennt werden. Die erhaltene Produktlösung kann direkt als Feed-Lösung für den SANEX-Prozess zur Actiniden/Lanthaniden-Trennung eingesetzt werden. Eine für den

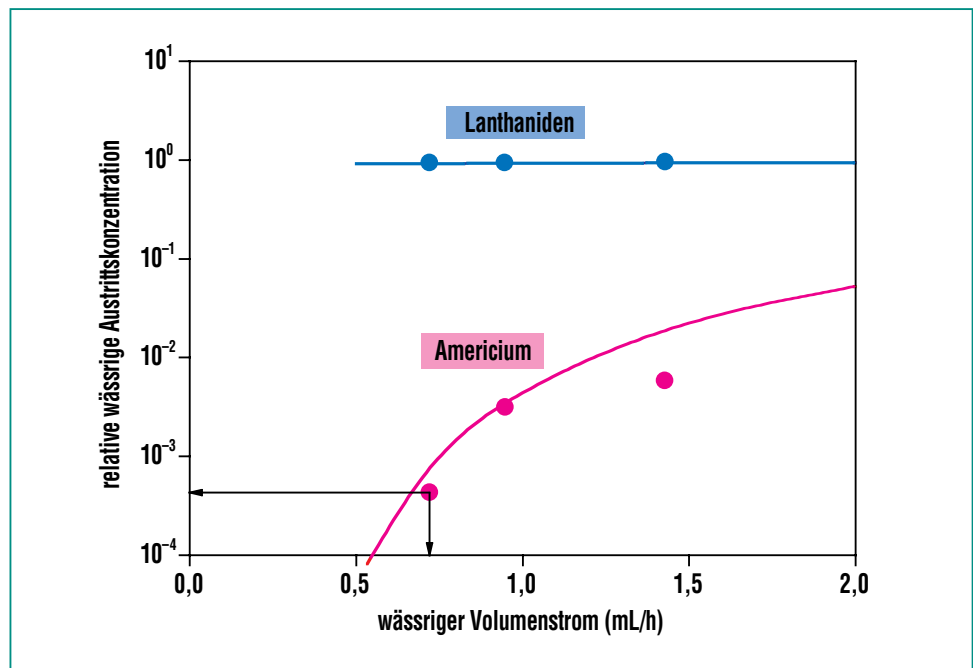


Abb. 5: Am(III)/Lanthaniden-Trennung mit n-Pr-BTP in einem Miniatur-HFM. Relative wässrige Austrittskonzentrationen in Abhängigkeit des wässrigen Volumenstroms. Symbole: Experiment; Linien: berechnet (Stoffaustauschberechnungen auf Basis Gleichgewichts- und kinetischer Daten unter Berücksichtigung der Hydrodynamik).

Einsatz in Heißen Zellen weiterentwickelte Version der HFM-Microplant wird derzeit aufgebaut. Damit werden Extraktionsversuche mit echtem hochradio-

aktivem PUREX-Raffinat in enger Zusammenarbeit mit dem Europäischen Institut für Transurane in den dortigen Heißen Zellen durchgeführt.

Zusammenfassung

Die Actiniden, insbesondere Plutonium, sind über sehr lange Zeiträume für die Radiotoxizität hochradioaktiver Abfälle verantwortlich. Die Transmutation der Actiniden in stabile oder zumindest kurzlebige Produkte ist eine

mögliche Alternative zu ihrer Endlagerung. Voraussetzung ist die selektive und nahezu vollständige Abtrennung von den anderen Radionukliden, was aus heutiger Sicht realisierbar erscheint. Partitioning und Transmutation können aber selbst bei sehr hoher Effektivität die geologische Endla-

gerung nicht vollständig ersetzen, diese wäre weiterhin für die verbleibenden hoch radioaktiven – wenn auch kürzerlebigen – Abfälle notwendig.

Literatur

- [1] K. Fukuda, W. Danker, J. S. Lee, A. Bonne, M.J. Crijas, *Proc. Int. Conf. Storage of Spent Fuel from Power Reactors, June 2-6, 2003, Vienna (IAEA)*
- [2] *International Commission for radiological protection, Annals of the ICRP, publication 68, Pergamon Press (1994)*
- [3] *Status and Assessment Report on Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation, OECD-NEA (1999)*
- [4] *Atomgesetznovelle vom 22. April 2002*
- [5] J. Magill, V. Berthou, D. Haas, J. Galy, R. Schenkel, H.-W. Wiese, G. Heusener, J. Thommasi, G. Youinou, *Nuclear Energy, 42 (5), 263 (2003)*
- [6] P. Baron, M. Lecomte, B. Boullis, N. Simon, D. Warin, *Proc. GLOBAL 2003, November 16-20, 2003, New Orleans, U.S.A., p. 508*
- [7] C. Musikas, *5th Symp. Sep. Sci. Technol. for Energy Applications, October 26-29, 1987, Knoxville, USA*
- [8] D. Serrano-Purroy, B. Christiansen, R. Malmbeck, J.-P. Glatz, P. Baron, *Proc. GLOBAL 2003, November 16-20, 2003, New Orleans, USA, p. 1920*
- [9] Z. Kolarik, R. Schuler, U. Müllich, *Partitioning of High-level Radioactive Wastes, EUR 16958 EN (1996)*
- [10] C. Madic, M.J. Hudson, J.O. Liljenzin, J.-P. Glatz, R. Nannicini, A. Facchini, Z. Kolarik, R. Odoj, *New Partitioning Techniques for Minor Actinides, EUR 19149 EN (2000)*
- [11] Z. Kolarik, U. Müllich, F. Gassner, *Solvent Extr. Ion Exch. 17 (5), 1155 (1999)*
- [12] J.M. Adnet, P. Brossard, J. Bourges, *Proc. GLOBAL '93, September 12-17, 1993, Seattle, USA*
- [13] A. Geist, M. Weigl, K. Gompper, *Sep. Sci. Technol. 37 (15), 3369 (2002)*
- [14] A. Geist, M. Weigl, K. Gompper, *Proc. Int. Workshop on P&T and ADS Development, SCK-CEN, Mol, Belgium, October 6-8 (2003)*
- [15] A. Geist, M. Weigl, K. Gompper, *In: Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation, 7th OECD/NEA Information Exchange Meeting, October 14-16, 2002, Jeju, Korea. EUR 20618 EN (2003), p. 421-430 (on CD)*

Partitioning und Transmutation: Eine neue Perspektive bei der Behandlung nuklearer Abfälle?

W. Maschek, X. Cheng, A. Rineijski, R. Stieglitz, IKET; J. Konys, IMF; G. Müller, IHM; C. Broeders, M. Schikorr, D. Struwe, IRS

Einleitung

Die „Transmutation“ zielt darauf ab, die von Reaktoren produzierten radioxischen Isotope, insbesondere Plutonium und die Minoeren Aktiniden (Neptunium, Americium und Curium) in kurzlebige oder stabile Kerne umzuwandeln. Damit eröffnet die Transmutation die Perspektive die Menge und Radiotoxizität des letztendlich verbleibenden Abfalls deutlich zu verringern. Unter dem Begriff der nuklearen Transmutation kann man sowohl die Umwandlung durch Neutroneneinfang, (n, xn) -Prozesse, den radioaktivem Zerfall, als auch die effizienteste Form der Umwandlung, die Spaltung subsumieren.

Als eine Möglichkeit eines für die Transmutation geeigneten Systems wurden Anfang der 90er Jahre Beschleuniger-getriebene unterkritische Systeme (ADS) vorgeschlagen [1, 2, 3]. Im April 2001 wurde dann von der „European Technical Working Group on ADS“, der auch Mitglieder des Forschungszentrums angehörten, die „European Roadmap for Developing Accelerator Driven Systems (ADS) for Nuclear Waste Incineration“ [4] publiziert. Diese „Roadmap“ bildete die Grundlage für die weiter unten diskutierten Arbeiten an verschiedenen Projekten des 5. Rahmenprogramms der EU.

Das Konzept Beschleuniger-getriebener Systeme

Ein ADS besteht im Wesentlichen aus drei Komponenten: einer neutronenphysikalisch unterkritischen Anordnung von Brennelementen, einem Beschleuniger und einem Target, das die externe Neutronenquelle darstellt [5]. Über einen Beschleuniger (Linearbeschleuniger oder Zyklotron) werden hochenergetische Protonen durch ein evakuiertes Strahlrohr auf ein Target, bestehend aus einem schweren Element (z.B. einer Blei-Wismut (Pb-Bi) Legierung) geschossen und über Spallationsreaktionen werden freie Neutronen erzeugt. Die dabei entstehenden so genannten Quellneutronen dienen der Auslösung und Aufrechterhaltung einer Kettenreaktion in der unterkritischen Anordnung. In der Abb.1 ist der prinzipielle Aufbau dieses Systems dargestellt. In diesem System wird als Spallationsmedium und Kühlflüssigkeit die Schwermetalllegierung Pb-Bi benutzt. In der Tat werden verschiedene Targetvarianten untersucht, vom Festkörper bis zum besagten Pb-Bi. Als Kühlmedium für ein ADS wird neben Pb-Bi, Blei und Helium auch Natrium diskutiert.

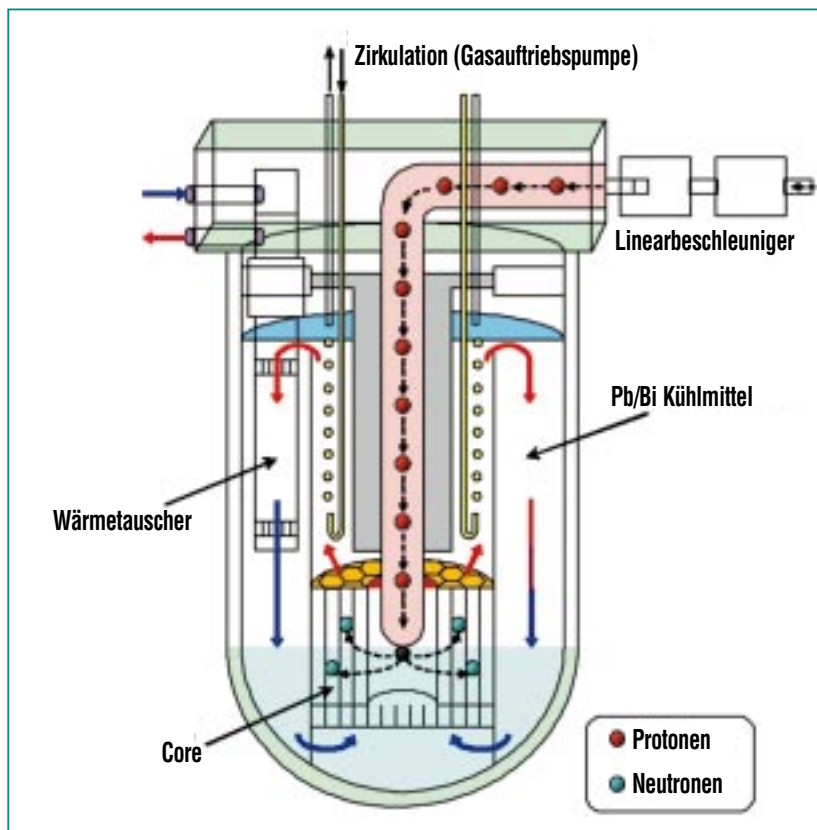


Abb.1: Schematische Darstellung eines Beschleuniger-getriebenen Systems.

Neutronenphysikalische Eigenschaften

In ADS Anlagen wird die Vernichtung der Abfälle im Wesentlichen durch Reaktionen mit Neutronen bewirkt. Eine effektive Vernichtung von Transuranen erfolgt hauptsächlich durch Spaltung, während andere Einfangsprozesse überwiegend zu einer Ver-

schiebung innerhalb der Zusammensetzung der Transurane führen. In der Abb. 2 ist der Anteil der Spaltungen bei einem Neutroneneinfang in ausgewählten Brennstoffisotopen als Funktion der Neutronenenergie dargestellt. Man sieht, dass die Spaltwahrscheinlichkeit

generell für höhere Neutronenenergien oberhalb von etwa 100 KeV zunimmt. Bei einer Reihe von höheren Transuranen, wie in der Abbildung für Np^{237} , Am^{242} und Cm^{244} dargestellt, ist die Spaltwahrscheinlichkeit unterhalb etwa 1 MeV sehr klein.

Weiterhin ist bei diesen Anlagen die Zahl der erzeugten Neutronen bei den Spaltreaktionen wichtig, da die überschüssigen Neutronen für zusätzliche Einfänge zur Abfallvernichtung zur Verfügung stehen. In der Abb. 3 sind die erzeugten Spaltneutronen pro Neutroneneinfang in Abhängigkeit von der Neutronenenergie dargestellt. Auch bei diesem Vergleich zeigt sich, dass die Ausbeute oberhalb etwa 1 MeV günstig ist und dass diese mit zunehmender Massenzahl steigt.

Für die neutronenphysikalische Berechnung von beschleunigergetriebenen unterkritischen Reaktorsystemen hat sich für die Bestimmung von statischen Referenzlösungen das Monte Carlo Programm MCNPX (Los Alamos) als Standard-Programm etabliert. MCNPX ermöglicht für sehr komplexe geometrische Brennelementanordnungen eine zuverlässige Bestimmung aller notwendigen Systemparameter, ausgehend von den Spezifikationen des Protonenstrahls. Da Monte-Carlo-Methoden sehr rechenzeitintensiv sind, werden für eine Reihe von Aufgaben auch deterministische Multi-Gruppen Rechenverfahren eingesetzt, z.B. für Abbrandrechnungen und für Sicherheitsuntersuchungen. Das im Forschungszentrum Karlsruhe über einen langen Zeitraum entwickelte Programmsystem KAPROS [6] bietet inzwischen eine Reihe von Spezialprozeduren, um Entwicklungsarbeiten für Beschleuniger-getriebene Systeme zu unterstützen.

Für eine Verbesserung der Datenbasis ist die Durchführung von geeigneten Experimenten zwin-

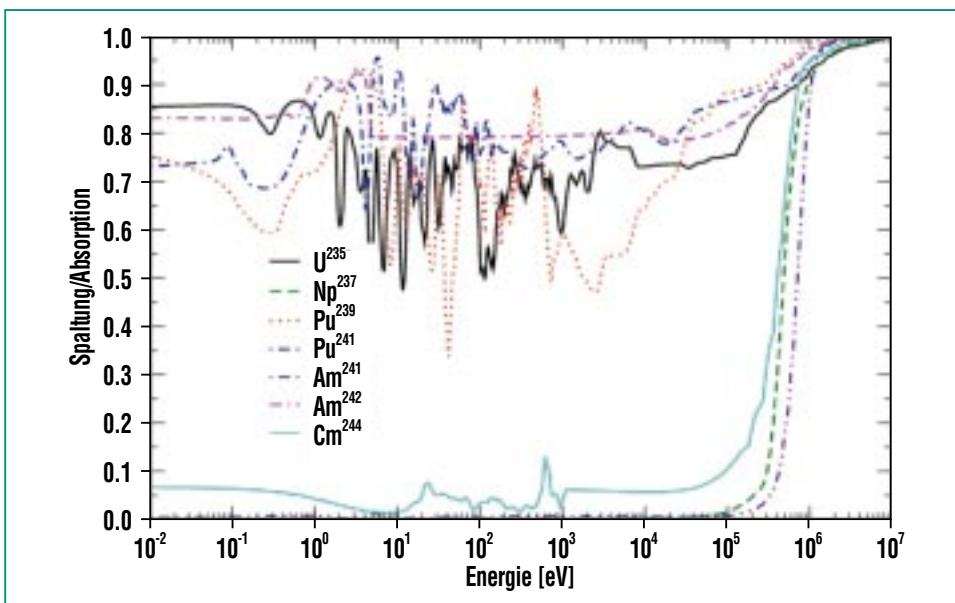


Abb. 2: Vergleich des Spaltanteils zum Gesamteinfang für ausgewählte Isotope.

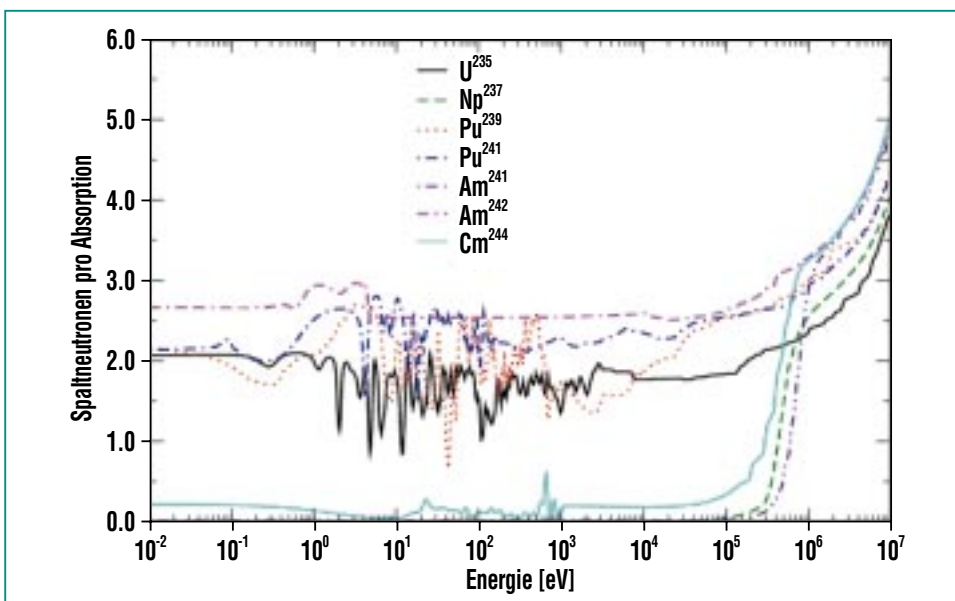


Abb. 3: Vergleich der Zahl der Spaltneutronen pro Einfang für ausgewählte Isotope.

gend erforderlich. Diese werden mit internationalen Partnern in Projekten der EU durchgeführt und erlauben es so die Kompetenz zu erhalten und einen schnellen Zugriff auf neue Ergebnisse zu erlangen. Beispiele hierfür sind die Beteiligung am MUSE Projekt oder auch die Mitarbeit als „Collaborator“ in ISTC Projekten. Das „International Scientific Technology Center“ ISTC in Moskau vermittelt finanzielle Unterstützung durch westliche Länder, wie USA und Japan, und Institutionen, wie die EU, für wissenschaftliche Projekte in Ost-Europa. Es handelt sich dabei sowohl um integrale Messungen an unterkritischen Anlagen mit starken Neutronenquellen als auch um differentielle Wirkungsquerschnittsmessungen.

In einem Beschleuniger-getriebenen unterkritischen System gehört der Targetbereich, wo der hochenergetische Protonenstrahl auftritt, zu den höchstbelasteten Komponenten. Neben den hohen Energiedichten und Energiedichtegradienten, die hier auftreten, werden auch Spallationsprodukte aus den Protonenreaktionen mit dem Targetmaterial erzeugt. Diese Spallationsprodukte können die chemischen und mechanischen Eigenschaften der Targetkomponenten stark beeinträchtigen. Da die Raten, mit denen die Spallationsprodukte erzeugt werden, noch nicht hinreichend genau experimentell abgesichert sind, wird zurzeit eine Reihe von Experimenten durchgeführt, um die Datenbasis für die Absicherung der Rechenprogramme zu verbessern.

Brennstoffe für einen ADS

Um möglichst hohe Transmutations- und Verbrennungsraten zu erzielen, müssen für einen ADS spezielle Brennstoffe entwickelt werden [7]. Diese Brennstoffe sollen kein U238 enthalten, da über U238 wieder neues Plutonium erbrütet werden würde. Die Brennstoffe müssen daher möglichst als reine Plutonium/MA-Brennstoffe (Americium und Curium), eingebettet in eine inerte Matrix, hergestellt werden. Der Anteil der Minoren Aktiniden soll dabei möglichst hoch sein. Gegenwärtig werden drei verschiedene Typen von Brennstoffen untersucht, die aus einer Vorausswahl als die geeignetsten hervorgehen:

- Mischkristall-Brennstoffe der Art: $(\text{Pu}, \text{Am}, \text{Cm}, \text{Zr})\text{O}_{2-x}$
- CERCER Brennstoffe der Art: $(\text{Pu}, \text{Am}, \text{Cm})\text{O}_{2-x} + \text{MgO}$
- CERMET Brennstoffe der Art: $(\text{Pu}, \text{Am}, \text{Cm})\text{O}_{2-x} + \text{Mo}^{92}$

Im Einzelnen wurden die folgenden Aspekte für die Auswahl eines für einen ADS geeigneten Brennstoffs näher untersucht [8]:

- Fabrikations-/Einsatzpotential:
- Abstand zum Brennstoffschmelzen bei nomineller Leistung
- Reaktivitätswert bei Kühlmittelverdrängung
- Abbrand und Reaktivitätsverlust während eines Beladezyklus
- Spaltungswahrscheinlichkeit

Der Aufbau höherer Minorer Aktiniden, insbesondere des Curiums, soll in einem harten Neutronspektrum minimiert werden. Für die untersuchten Transmuter liegt im ersten Reaktorzyklus die Americiumverbrennungsrate bei etwa 120 kg/TWhe, die Plutoniumreduktion bei 20 kg/TWhe bei gleichzeitigem Cm-Aufbau von 12 kg/TWhe.

Zur Zeit wird auf Grund der obigen Kriterien eine MgO-Matrix für die CERCER-Brennstoffe favorisiert. Für CERMET ist die Wahl auf Mo-92 gefallen. Insgesamt zeigt sich, dass die Brennstoffentwicklung einer der wesentlichen „Eckpfeiler“ für die ADS Entwicklung ist.

Thermohydraulikprobleme eines ADS

Schwere Flüssigmetalle werden weltweit als Kühlmedium für die Brennelementanordnung und das Spallationstarget favorisiert. Ihre Fähigkeit, als Kühlmedium und als Spallationsmaterial eingesetzt zu werden, erlaubt den Einsatz einfacher Target- oder Fenstergeometrien.

Durch die Spallationsreaktionen im Fluid werden große Wärmemengen, in der Größenordnung von 1000 W/cm^3 , freigesetzt. Die Fähigkeit der zu allen Betriebszeitpunkten sicheren Wärmeabfuhr aus der Spallationsregion des Targets stellt eine der größten technischen Herausforderungen bei der Auslegung eines Targets dar. Darüber hinaus erfordert die Auslegung eines vollständigen ADS mit allen ihm zugehörigen Komponenten eine detaillierte Kenntnis des thermohydraulischen Verhaltens.

lischen Verhaltens schwerer Flüssigmetalle bei allen nominellen und gestörten Betriebszuständen. Es ist daher für die thermohydraulische Auslegung der Anlagenkomponenten von fundamentaler Bedeutung, numerische Werkzeuge und experimentelle Plattformen zur Verfügung zu stellen, mit denen die Geschwindigkeits- und Temperaturverteilung der schweren Flüssigmetall-

strömung innerhalb der Komponenten verlässlich bestimmt werden kann.

Der Hauptgegenstand der thermohydraulischen Aktivitäten des Forschungszentrums besteht daher darin, eine experimentelle Datenbasis sowie verlässliche Analysewerkzeuge bereit zu stellen, mit Hilfe derer ADS-Komponenten ausgelegt werden können.

Die basisphysikalischen Experimente wie auch die Komponentenexperimente werden im Schwerflüssigmetalllabor KALLA des Forschungszentrums Karlsruhe durchgeführt. Das KALLA-Labor ist modular aufgebaut und besteht aus drei Flüssigmetallkreisläufen unterschiedlicher Größe und Aufgaben: THESYS, THEADES und CORRIDA (siehe auch <http://www.kalla.fzk.de>).

Eine semitechnische Skizze des THESYS Kreislaufs ist in der Abb. 4 dargestellt. Dieser dokumentiert seit 20.000 Betriebsstunden die zuverlässige und störungsfreie Realisierbarkeit eines Kreislaufs, der mit schwerem Flüssigmetall betrieben wird.

Im großen Flüssigmetallkreislauf THEADES (THErmal-hydraulics and ADS DESign) werden thermohydraulische Untersuchungen an vollständigen Einzelkomponenten eines ADS im geometrischen Maßstab 1:1 durchgeführt. Die dabei innerhalb einer bestimmten Geometrie gewonnenen Ergebnisse dienen einerseits der Verifizierung von numerischen Simulationen und andererseits der Unterstützung einzelner Subsegmente der Systemauslegung.

Die Forschungsaktivitäten der Technologieexperimente im THEADES-Kreislauf orientieren sich an folgenden Schwerpunkten:

1. Kühlbarkeit eines Targetfensters in unterschiedlichen geometrischen Konfigurationen.
2. ADS relevante Brennelemententwicklung.

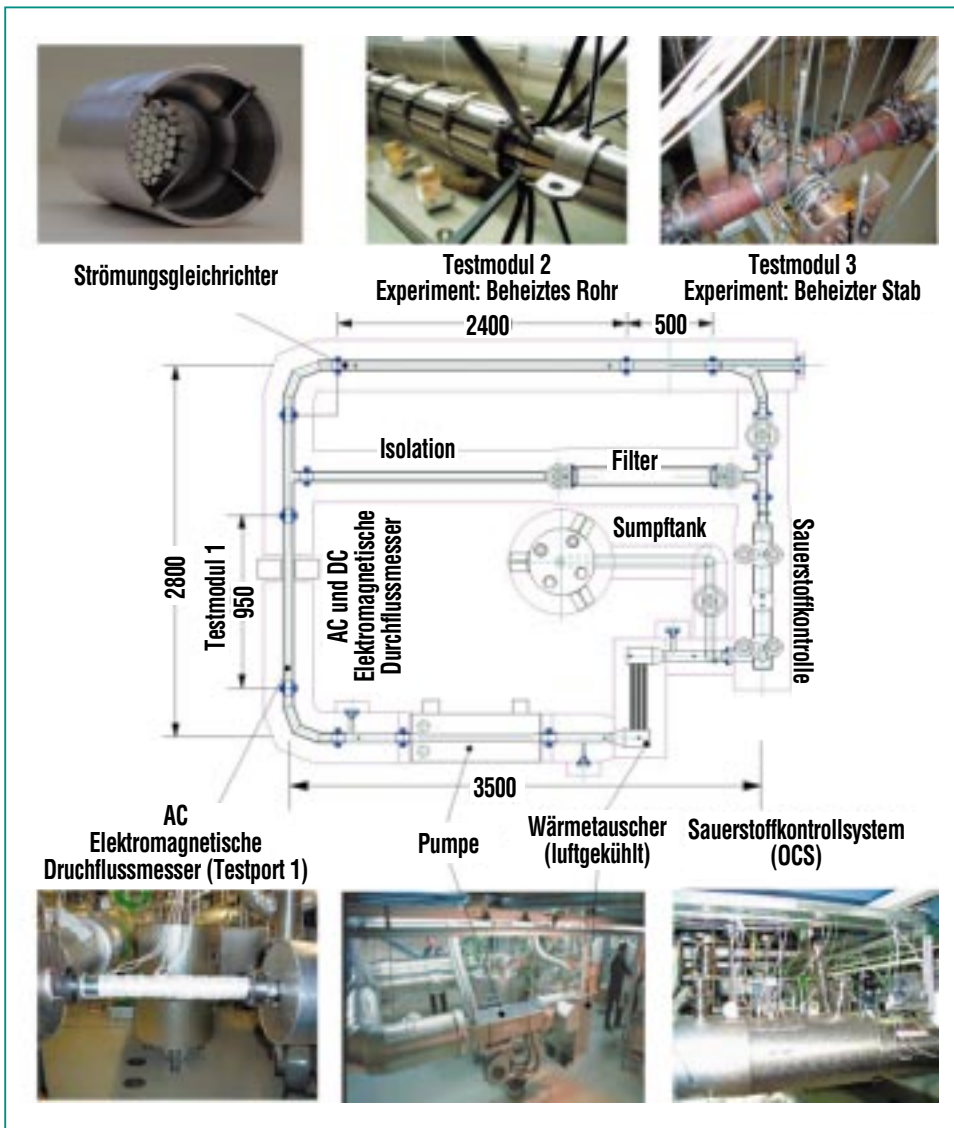


Abb. 4: Semitechnische Ansicht und Fotografien des THESYS-Flüssigmetallkreislaufs des KALLA-Labors am Forschungszentrum.

3. Bereitstellung einer thermohydraulischen Datenbank
4. Entwicklung physikalischer Modelle und Verifikation numerischer Rechenverfahren.

Der THEADES-Kreislauf, dessen Leistungscharakteristik und Schemaskizze in Abb. 5 dargestellt ist, wurde erstmals im November 2002 in Betrieb genommen und hat sich seither bei der Durchführung von zwei Großexperimenten zum MEGAPIE-Target bewährt.

Verhalten von Strukturmaterialien in Blei-Wismut Kreisläufen

Zum Design, Bau und zur geplanten Demonstrationsphase von ADS-Anlagen ist es notwendig, die Eignung von Strukturmaterialien im strömenden eutektischen Pb-Bi bei hohen Anlagentemperaturen von etwa 550°C eingehend zu untersuchen. Frühere Studien haben gezeigt, dass Pb-Bi sehr korrosiv gegenüber austenitischen und auch ferritisch-martensitischen Stählen sein kann [9]. Insbesondere muss wegen der hohen Löslichkeit von Eisen, Chrom und vor allem Nickel im Pb-Bi ein Lösungsangriff auf diese Stähle unbedingt vermieden werden. Dieser korrosive Angriff kann bis zum vollständigen Verlust der strukturellen Integrität und damit zum Komponentensversagen führen.

Oxidische Schutzschichten können den Lösungsangriff auf Stahl so weit verhindern, dass die Korrosion auf ein Maß zurückgeht, dass eine ausreichend lange Lebensdauer der Strukturen ge-

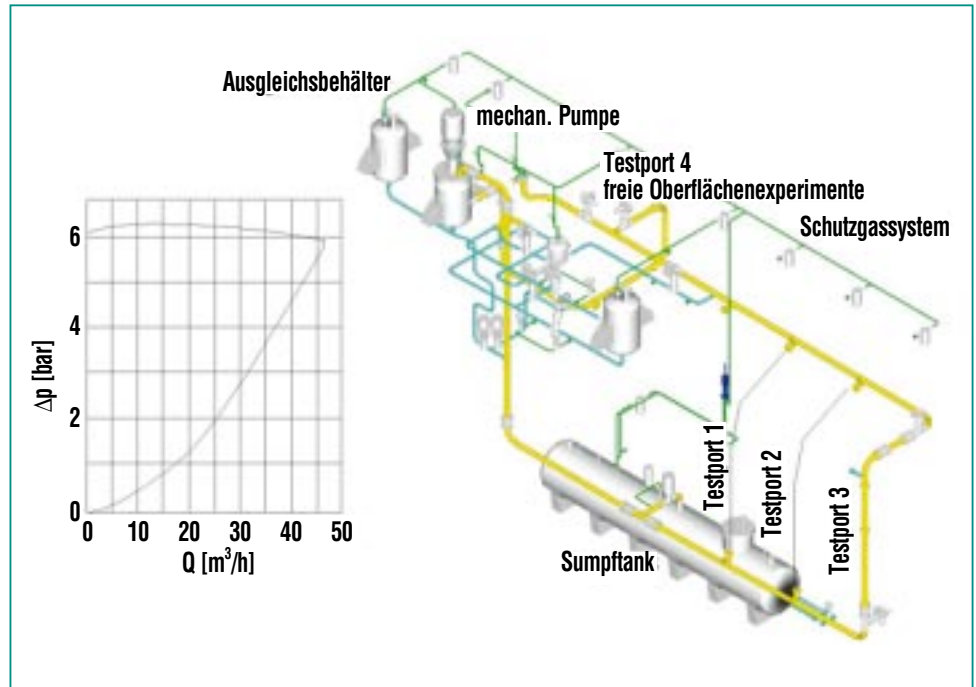


Abb. 5: Leistungscharakteristik des THEADES-Kreislaufs im KALLA-Labor (links) und schematische Darstellung des dazugehörigen Leitungsnetzes mit den parallel betriebenen Testports 1 - 4 (rechts).

währleistet [10,11]. Voraussetzung für die lang dauernde Schutzwirkung der Oxidschichten ist sowohl eine ausreichende Dichte und Hemmung gegen die Diffusion von Metallionen als auch ihre Stabilität und Haftfestigkeit auf dem Strukturwerkstoff. Diese Eigenschaften werden wesentlich von der Legierungszusammensetzung der aktiven Oberflächenschicht bestimmt. Eine Langzeitstabilität der Oxidschichten kann nur gewährleistet werden, wenn im flüssigen Pb-Bi das Sauerstoffpotential in einem Bereich liegt, in dem sich die Oxide auf der Stahloberfläche nicht zersetzen. Es darf jedoch nicht so hoch sein, dass Bleioxid ausfällt und sich im Kreislauf ablagert. Das erfordert die kontinuierliche

Kontrolle der Sauerstoffkonzentration im Pb-Bi [11,12].

Eine verstärkte Schutzschichtbildung wird erreicht, wenn in die Oberfläche stabile Oxidbildner wie Al einlegiert werden. Diese sorgen dafür, dass dichte langsam wachsende Oxidschichten aus Al₂O₃ entstehen, die auch bei Temperaturen über 550 °C stabil bleiben und deshalb einen Schutz für hoch belastete Komponenten darstellen. Das Einlegieren von Al in die Materialoberfläche wird vorzugsweise mit dem GESA-Verfahren durchgeführt [13]. Dabei wird das Al, welches vorher auf der Oberfläche abgeschieden wurde, durch Umschmelzen der Oberfläche mit gepulsten Elektronenstrahlen bis in eine Tiefe von 10 – 15 µm einlegiert.

Testeinrichtungen

Der Kreislauf CORRIDA zur Untersuchung des Strukturmaterialverhaltens enthält etwa 100 l flüssiges Pb-Bi, das mittels einer elektromagnetischen Pumpe mit 3 m³/h umgepumpt wird (siehe Abb. 6). Im über zwei Etagen reichenden Kreislauf wird das flüssige Pb-Bi auf einer gesamten Rohrlänge von etwa 36 m kontinuierlich bei Temperaturen zwischen 400 und 550°C mit 3,5 m³/h umgepumpt, wobei mehrere durch die einzelnen Kreislaufkomponenten vorgegebene Temperaturgradienten durchlaufen werden.

In Strömungsrichtung wird die Schmelze von 400°C im Gegenstromwärmetauscher zunächst auf 510°C aufgeheizt. In den beiden hintereinander geschalteten Überhitzern, die elektrisch beheizt werden, wird die Schmelze dann um jeweils 20 K bis auf die maximale Kreislauftemperatur von 550°C gebracht. Nach dem Durchlauf durch die beiden Teststrecken mit 2 m/s gelangt das Pb-Bi in die Sauerstoffkontrollbox. Dort wird bei 550°C mit durchfließendem Ar, das H₂ und H₂O im Verhältnis 0,4:1 enthält, ins Gleichgewicht gebracht. Zur Konditionierung des Gases wird eine im Forschungszentrum ent-

wickelte Apparatur eingesetzt [14]. Danach beträgt die Sauerstoffkonzentration im Pb-Bi 10⁻⁶ Gew%. Die Messung der Sauerstoffaktivität in der Schmelze wird mit Sonden, die YSZ (Yttria Stabilized Zirconia) als Elektrolyt verwenden, durchgeführt [6]. Bis heute liegen aus diesem Kreislauf Testproben mit einer Versuchsdauer von 2000 h vor, die sich nicht wesentlich von den bislang aus Experimenten mit stagnierendem Pb-Bi unterscheiden. Austenite können aufgrund ihres hohen Ni-Gehalts, selbst unter günstigsten Bedingungen bezüglich der Sauerstoffaktivität im Flüssigmetall und einer Ein-

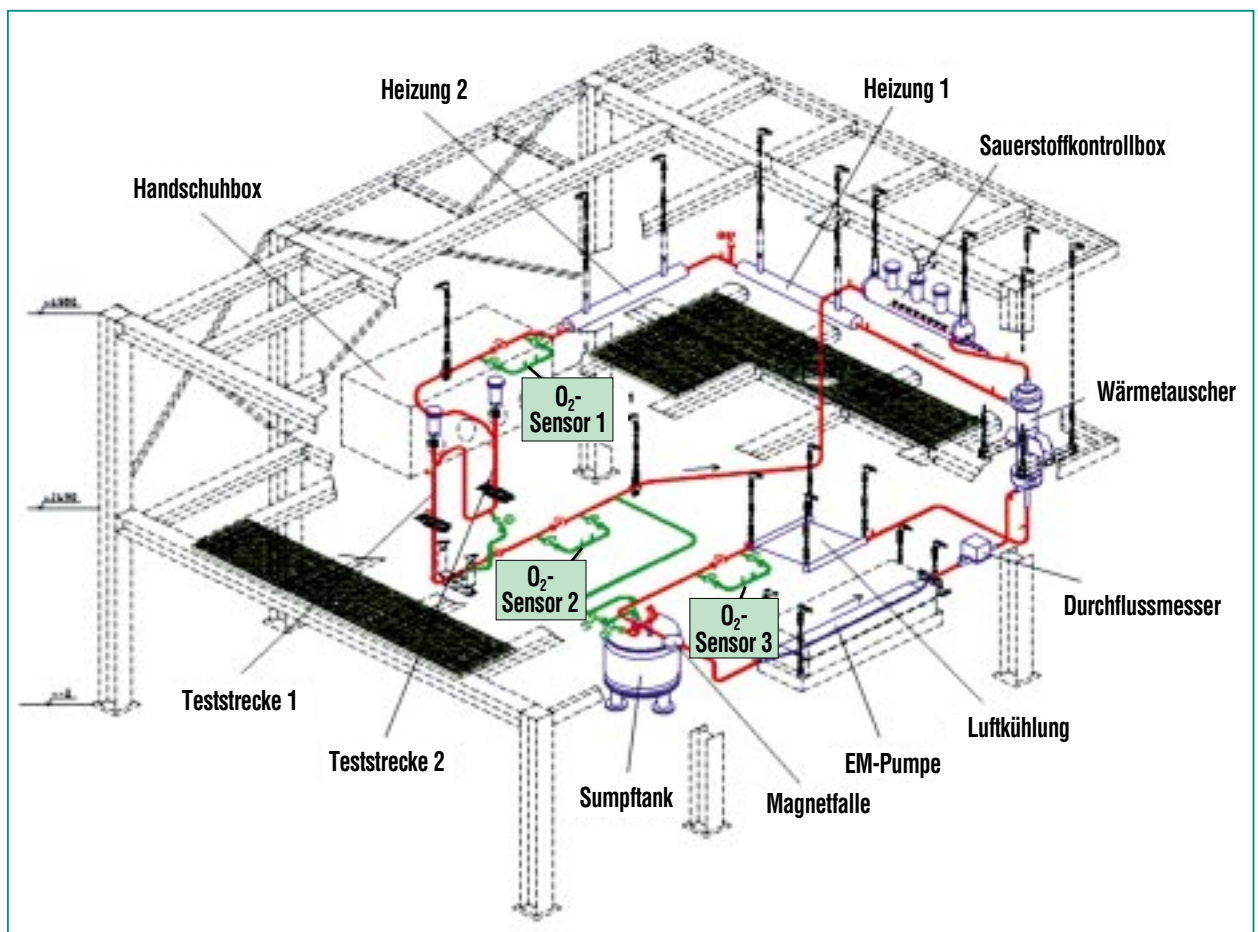


Abb. 6: Schematische Darstellung der Komponenten des CORRIDA-Kreislaufs.

satzdauer von > 10000 h, nur bis zu Temperaturen von unter 500°C eingesetzt werden. Martensitische Stähle verhalten sich etwas günstiger und sind bis zu etwas höheren Temperaturen von 550°C verwendbar. Alle Stähle, die mittels des am Forschungszentrum entwickelten GESA-Oberflächenumschmelzprozesses in der Oberfläche mit Al legiert wurden, zeigen über den gesamten Temperaturbereich ein hervorragendes Verhalten.

Zusammenfassung

Partitioning und Transmutation (P&T) eröffnet eine neue Perspektive langlebige Radionuklide in kurzlebige bzw. stabile Elemente

umzuwandeln und das mit ihnen zusammenhängende Langzeitgefährdungspotential auf einen technisch kontrollierbaren Zeitraum zu reduzieren. Nach heutigem Kenntnisstand sind mit Beschleunigern getriebenen Anlagen gute Verbrennungs- und Transmutationsraten zu erwarten.

Als die strategisch wichtigsten „Eckpfeiler“ einer Anlagenentwicklung sind die Brennstoffentwicklung, die Entwicklung zur Technologie von Flüssigmetallen als Kühlmittel und die Entwicklung geeigneter Strukturmaterialien zu sehen. Darüber hinaus gibt es eine Reihe offener Fragen im Bereich der stationären neutronenphysikalischen Auslegung und der sicherheitstechnischen

Bewertung der neuartigen Systementwürfe, zu deren Lösung die Forschungsarbeiten des Zentrums beitragen. Alle diese Arbeiten sind eingebunden in Aktivitäten, die im Rahmen des Forschungsprogramms der EU verfolgt und gefördert werden.

Literatur

- [1] C.D. Bowman et.al., *Nuclear Instruments and Methods*.(1992) p.336
- [2] G.J. van Tuyle, H. Takahashi, M. Todoscow, *BNL 52279* (1991)
- [3] F. Carminati, R. Klapisch, J.P. Revol, J. A. Rubio, C. Rubia, *CERN AT/93-47(ET)* (1993)
- [4] *The European Technical Working Group on ADS, A European Roadmap for Developing Accelerator Driven Systems (ADS) for Nuclear Waste Incineration, ENEA (April 2001)*
- [5] J.U. Knebel, G. Heusener, *Sonderheft Radioaktivität und Kernenergie, Forschungszentrum Karlsruhe* (2001)
- [6] C.H.M. Broeders, R. Dagan, V. Sanchez, A.Travleev, *Proc. Reaktortagung Düsseldorf* (2004)
- [7] R.J.M. Konings (ed), *EUR 19928 EN, Institute for Transuranium Elements* (2001)
- [8] S. Pillon, P. Smith, J. Wallenius, W. Maschek, *GLOBAL 2003, New Orleans, Nov. 16-20* (2003)
- [9] G.Y. Lai, ASM Int., Materials Park, OH 44073, (1990)
- [10] R.C. Asher, D. Davies, S.A. Beetham, *Corrosion Sci.*, 17 (1977) p. 545
- [11] B.F. Gromov et.al., *Liquid Metal Systems, Plenum, New York* (1995) p. 339
- [12] G. Müller, G. Schumacher, F. Zimmermann, *J. Nucl. Mater.* 278 (2000) p. 85
- [13] G. Müller, *FZKA 6422* (2000)
- [14] G. Müller, A. Heinzl, G. Schumacher, A. Weisenburger, *J. Nucl. Mater.* 321 (2003) p. 256

Geochemisches Verhalten der Radionuklide im Multibarrierensystem nuklearer Endlager

H. Geckeis, V. Metz, B. Kienzler, INE

Einleitung

Nach wie vor gibt es für die sichere Entsorgung hochradioaktiver Abfälle keine Alternative zur Endlagerung in tiefen geologischen Formationen [1]. Die Isolierung radioaktiver Abfälle von der Biosphäre in einer geologisch stabilen Umgebung über Zeiträume von mehreren hunderttausend Jahren bietet ein Höchstmaß an Sicherheit, wie es andere Konzepte – wie z.B. die Transmutation langlebiger Radionuklide in kurzlebige Spaltprodukte – derzeit nicht gewährleisten können. International wird die Entwicklung sogenannter Multibarrierensysteme verfolgt (Abb. 1): Ein aus mehreren unabhängigen Barrieren bestehendes System soll den Schadstoffaustrag aus dem Endlager wirkungsvoll verhindern. Es setzt sich zusammen aus:

- der technischen Barriere, die z.B. aus verglastem Abfall (HAW-Glas) bzw. abgebranntem Kernbrennstoff und ggf. aus einem dickwandigen Behälter besteht.
- der geotechnischen Barriere: sie besteht aus Materialien, die zur Erhöhung der mechanischen Stabilität die verbleibenden Hohlräume minimieren, das Eindringen von Lösungen verhindern und eventuell eingedrungene Lösungen chemisch beeinflussen sollen. Zusätzlich sollen diese Stoffe Radionuklide sorbieren und eine gute Wärmeabfuhr der hochradioaktiven Abfälle bewirken. Die Auswahl von geeigneten Stoffen hängt vom Wirtsgestein ab. Im Falle einer Endlagerung im Steinsalz wird hauptsächlich Salzgrus, im Falle anderer Wirtsgesteine

werden plastische Tone wie Bentonite diskutiert.

- der geologischen Barriere, die aus dem umgebenden Wirtsgestein und dem Deckgebirge besteht.

Um für das Endlager eine größtmögliche Sicherheit über lange Zeiträume erreichen zu können, müssen alle Barrieren aufeinander abgestimmt sein. Forschungsarbeiten zur Nuklearen Endlagersicherheit haben zum Ziel, die Radionuklidmobilität bzw. -rückhaltung in den verschiedenen Barrieren (1) als Funktion der geochemischen Gegebenheiten zu quantifizieren und wo möglich (2) durch geeignete Maßnahmen zu optimieren. Da in Deutschland eine Entscheidung für ein bestimmtes Wirtsgestein bzw. für einen Endlagerstandort noch aussteht, werden im Institut für Nukleare Entsorgung (INE) die Prozesse, die für die Endlagerung sowohl in Steinsalz als auch in Ton- und Kristallingestein relevant sind, untersucht.

In den folgenden Beispielen wird gezeigt, wie durch die geeignete Auswahl von geochemischen Puffermaterialien die Löslichkeit von Radionukliden in einem salinaren Endlager signifikant verringert werden kann, und wie die Radionuklidmigration im Kluftsystem eines kristallinen Wirtsgesteins (Granit) durch die Wechselwirkung der Radionuklide mit Mineraloberflächen und kolloidalen Grundwasserbestandteilen beeinflusst wird.

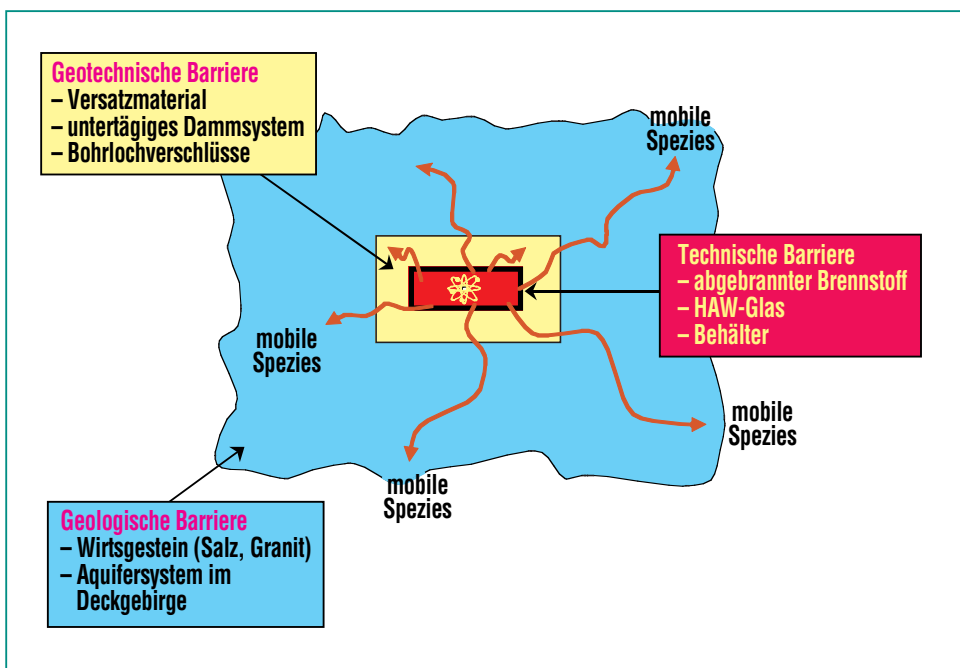


Abb. 1: Schematische Darstellung der verschiedenen Barrieren in einem Endlager für radioaktive Stoffe.

Auswahl eines geochemischen Puffermaterials am Beispiel des Forschungsbergwerks Asse

In dieses ehemalige Salzbergwerk wurden zwischen 1967 und 1978 ca. 125 000 Behälter mit schwachradioaktivem und ca. 1300 Behälter mit mittelradioaktivem Abfall eingelagert, die zum Teil aus dem Forschungszentrum bzw. der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe (WAK) stammen. Gegenwärtig beträgt das Aktivitätsinventar ca. 10^{15} Bq und umfasst etwa 120 t Uran, 80 t Thorium und 12 kg Plutonium. Seit 1992 werden die offenen Hohlräume außerhalb der Einlagerungskammern mit Salzgrus aufgefüllt. Für die Stilllegung des Bergwerks muss ein integrierter

Langzeitsicherheitsnachweis für die eingelagerten radioaktiven Stoffe erbracht werden, der Aussagen über die Radionuklidmobilisierung und -rückhaltung in den Einlagerungskammern beinhaltet (Abb. 2).

Das Szenario für den Langzeitsicherheitsnachweis unterstellt, dass die heutigen Lösungszutritte (11 -12 m³ pro Tag) nicht durch technische Maßnahmen verringert werden können und daher die verbliebenen Hohl- und Porenräume im Versatzstoff geflutet werden. Die derzeit zutretende Lösung ist mit NaCl gesättigt. Aufgrund des Vorhandenseins von leichtlöslichem $\text{KMgCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (Carnallit) in den tiefen Bereichen des Forschungsbergwerks treten Umlöseprozesse ein, die die mechanische Stabilität des Forschungsbergwerks Asse be-

einträchtigen könnten. Zur Vermeidung dieser Löseprozesse ist vorgesehen, die verbleibenden Hohlräume mit einer gesättigten MgCl_2 -Lösung als sog. Schutzfluid aufzufüllen [2]. Da diese Lösung mit den eingelagerten Abfallprodukten in Kontakt tritt, besteht ein großes Interesse daran, durch bestimmte Zusatzstoffe die Radionuklidrückhaltung zu erhöhen.

Die Auswahl eines geeigneten Materials basiert auf geochemischen Gleichgewichtsrechnungen: Die Kammern wurden als „quasi geschlossenes System“ behandelt, für welches mit Hilfe des geochemischen Gleichgewichtscodes EQ3/6 [3] das zu erwartende geochemische Milieu, d.h. die Zusammensetzung der Lösungen und der neuentstehenden festen Phasen, der pH-Wert, die Gasphasen und die resultierenden Radionuklidkonzentrationen berechnet wurden [4]. Der Code erlaubt die Modellierung von hochkonzentrierten Salzlösungen mit Hilfe des Pitzer Ionen-Wechselwirkungsmodells [5]. Eine Voraussetzung für belastbare Ergebnisse aus diesen Modellrechnungen ist eine abgesicherte Datenbasis.

Eingabedaten für die Modellrechnungen sind die normierten Inventare der Stoffe in den Einlagerungskammern bezogen auf das Volumen der zutretenden Lösungen. Insgesamt sind mehr als 30000 t Portland Zement, knapp 1000 t Nitratsalze und etwa 2800 t Kohlenstoff in organischen Verbindungen (als Bestandteil radioaktiver Abfälle) eingelagert. Das organische Material kann durch Mikroben unter Verbrauch von

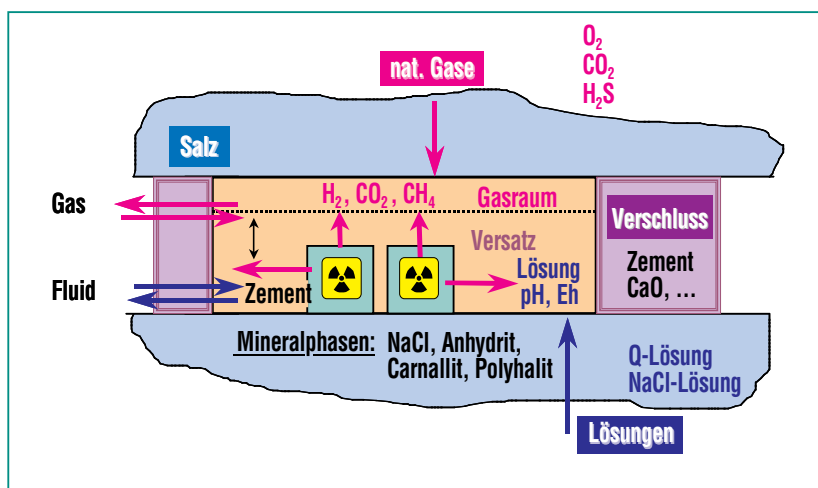


Abb. 2: Im Langzeitsicherheitsnachweis für das Salzbergwerk Asse sind die Wechselwirkungen zwischen den zementierten radioaktiven Abfallprodukten, potenziell zutretenden Lösungen und Gasen, anstehenden Mineralphasen, Versatz- und Verschlussmaterialien zu berücksichtigen. Die chemischen und mikrobiellen Reaktionen führen zur Bildung von sekundären Mineralphasen und Gasen sowie zur Änderung der Lösungszusammensetzung, wodurch das Radionuklidverhalten entscheidend beeinflusst wird.

Nitrat als Energielieferant zu CO_2 -Gas degradiert werden, welches mit den Lösungen entsprechend dem Systemdruck im Grubengebäude im Gleichgewicht steht. Dadurch sinkt der pH-Wert der Lösung, wenn kein geeignetes Puffermaterial eingebracht wird. Zwar führt die Anwesenheit des Zements und des Magnesiums (Mg^{2+}) in den Lösungen zur Pufferung bzw. Ausfällung von festen Carbonatphasen, jedoch reichen diese Mengen in einigen Kammern nicht aus, um zu verhindern, dass der pH-Wert in den sauren Bereich ($\text{pH} < 4$) sinkt. Als Folge davon steigt die Löslichkeit der Radionuklide Uran, Plutonium und Thorium um mehrere Größenordnungen an. Zur Vermeidung der Versauerung wurde von INE vorgeschlagen, ein Puffermaterial auf der Basis von Brucit/Sorel-Zement ($\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{MgCl}_2$ -Lösung) in die Kammern einzubringen. Dieses Material bindet ab, wird also nicht durch Strömungsvorgänge aus den Kammern transportiert und gewährleistet langfristig einen pH-Wert im Bereich von 8. In diesem pH-Bereich sind die Löslichkeiten der Actiniden gering. Zusätzlich bindet das in diesem Puffermaterial enthaltene Magnesium das Carbonat und verhindert so die Bildung von löslichen Carbonatkomplexen der Actiniden bzw. die Bildung von Kohlensäure.

Zur Absicherung dieser Modellrechnungen wurde ein umfangreiches experimentelles Programm durchgeführt. Die Experimente umfassten

- die Entwicklung des geochemischen Milieus und des pH-

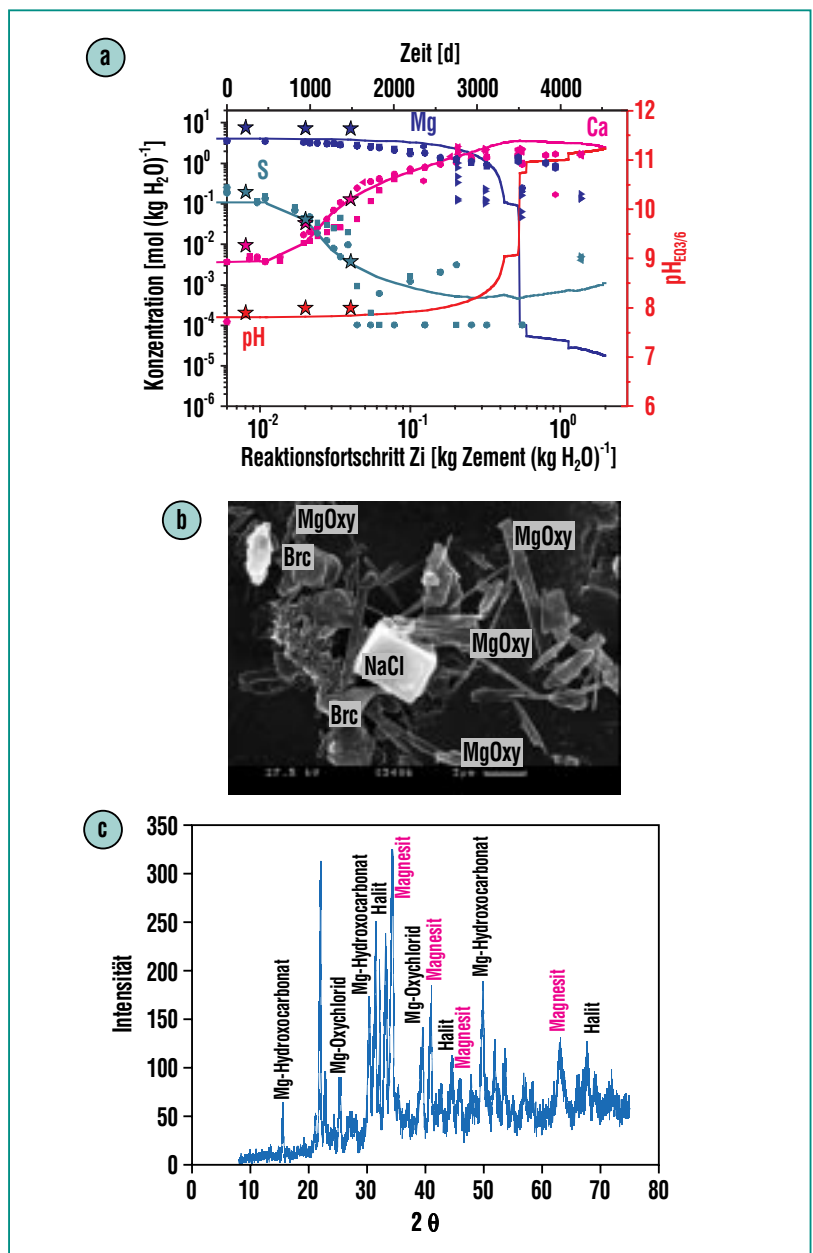


Abb. 3: Die berechnete Entwicklung der Lösungszusammensetzung (Konzentrationen von Lösungsspezies und pH) für die Reaktion von zementierten Abfallsimulaten in MgCl_2 -gesättigter Lösung (Linien in Abb. a) stimmt gut mit der experimentell bestimmten Entwicklung (Symbole in Abb. a) überein. Die Röntgenelektrodenmikroskop-Aufnahme (Abb. b) zeigt die wesentlichen Komponenten des Puffermaterials, Brucit (Brc), Mg-Oxychlorid (MgOxy) und Halit (NaCl). Die Ausfällung von Carbonatfestphasen, wie Magnesit und Mg-Hydroxocarbonat, infolge der Reaktion des Puffermaterials mit CO_2 -Gas und MgCl_2 -gesättigter Lösung wird u.a. im Röntgendiffraktogramm (Abb. c) nachgewiesen.

Wertes in Anwesenheit des Mg-Puffermaterials

- den Nachweis der Ausfällung von Carbonatphasen
- den Einfluss des Mg-Puffermaterials auf die Löslichkeit und Sorption von zahlreichen Radionukliden.

Die erzielte Übereinstimmung zwischen Rechnungen und Experimenten war sehr hoch [2, 6] und ein entsprechendes Mg-Puffermaterial soll im Rahmen der endgültigen Stilllegung in die Lagerkammern des FB Asse eingebracht werden.

Migration von Radionukliden in geklüftetem Granit

Gegenstand von Kooperationen mit verschiedenen Partnerorganisationen ist die Untersuchung der Radionuklidmigration in wasserführenden Klüften in Granitgestein. Dazu wurden Labor- und In-situ-Experimente in Untertagelabors in Schweden (Äspö HRL, SKB) und der Schweiz (Grimsel GTS, NAGRA) durchgeführt.

Geochemische Reaktionen können sowohl zur Mobilisierung als auch zur Rückhaltung von Radionukliden führen. Sorptionsreaktionen wie Ionenaustausch oder Oberflächenkomplexierung an der Mineral-Grundwassergrenzfläche sorgen für eine Verlangsamung des Radionuklidtransports im Vergleich zur Grundwasserströmung bis hin zur Immobilisierung der Radionuklide durch Einbau in neugebildete Mineralphasen. Actinidionen in oxidiert Form wie z.B. Np(V)O_2^+ , die in natürlichen Wässern gut löslich

und damit auch mobil sind, können im Kontakt mit Fe(II)-haltigen Mineralien zu Np(IV) reduziert werden. Damit verringert sich die Löslichkeit und die Mobilität des Np deutlich. Abb. 4 zeigt Ergebnisse einer Photoelektronenspektroskopie-(XPS)-Untersuchung zur Np(V)O_2^+ -Sorption an natürlichem granitischem Gestein (Äspö, Schweden) [7]. Die Aufnahmen und dazugehörigen Spektren zeigen, dass Np fast ausschließlich an den Stellen sorbiert, an denen auch Fe(II) zu finden ist, und dass es sorbiert bzw. als reduzierte Np(IV) -Festphase vorliegt.

Sorption an Grundwasserkolloide kann dagegen zur Radionuklid-

mobilisierung führen. Grundwasserkolloide bestehen aus organischen Abbauprodukten (Humin-/Fulvinsäuren) oder mineralischen Partikeln im Größenbereich 1-1000 nm. Bestimmte geochemische Bedingungen wie niedrige Ionenstärke und hoher pH-Wert begünstigen das Entstehen kolloidaler Lösungen. Einbau in bzw. Sorption an Kolloide mit großer spezifischer Oberfläche mobilisiert insbesondere solche Radionuklide wie z.B. die Actiniden Pu und Am, die eigentlich wegen ihrer starken Sorptionseigenschaften bzw. ihrer geringen Löslichkeit als wenig mobil gelten. Abb. 5 zeigt Durchbruchkurven für verschiedene Radionuklidionen, wie sie in einem in-

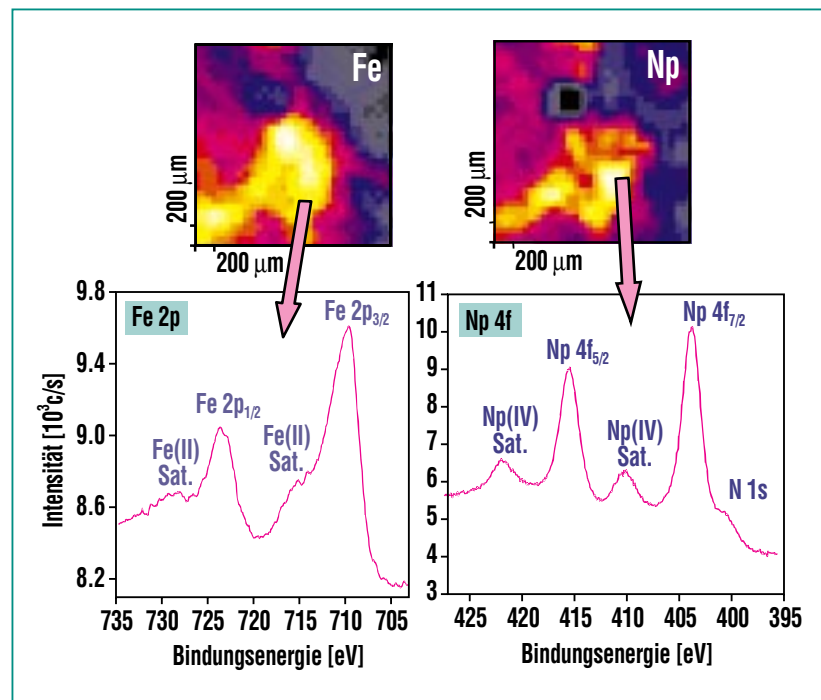


Abb. 4: Untersuchung der Sorption von Np(V) an einer Granitprobe (Äspö, Schweden); Die mittels Photoelektronenspektroskopie (XPS) gemessene Elementverteilung zeigt, dass Np hauptsächlich an Fe(II)-haltigen Mineralphasen sorbiert wird; die XPS Spektren erlauben eine Bestimmung der Oxidationsstufe des Fe (zweiwertig) sowie des sorbierten Np (vierwertig).

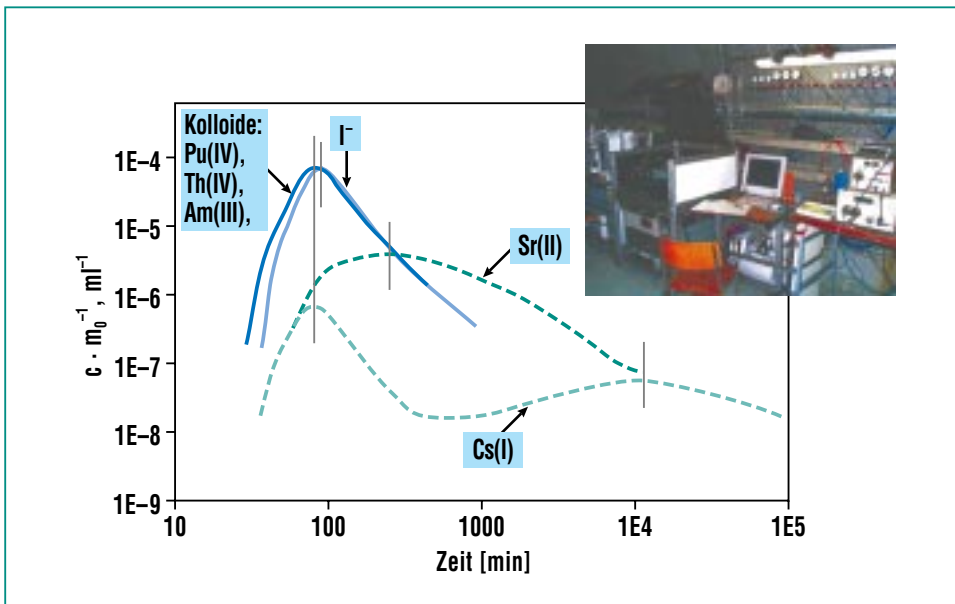


Abb. 5: Migrationsverhalten von Kolloiden, Am(III), Pu/Th(IV), I⁻, Sr(II) und Cs(I) in einer granitischen Kluft (Grimsel, Schweiz); Kolloid- und Radionuklidkonzentrationen c wurden auf die injizierte Gesamtmenge m_0 normiert und sind damit direkt vergleichbar; das oben rechts eingefügt Foto zeigt die experimentelle Anordnung zur Tracerdetektion im Felslabor; im Mittelpunkt ist die mobile LIBD-Anlage zur Kolloidmessung zu sehen [9, 10].

situ Experiment im Felslabor Grimsel, Schweiz, erhalten wurden [8]. Radionuklide wurden zusammen mit Tonkolloiden in eine natürliche Scherzone injiziert und ihr Migrationsverhalten durch Analyse des Grundwassers am Auslass der granitischen Kluft untersucht. Während Sr(II) und ein großer Teil des Cs(I) durch Sorption an den Gesteinsoberflächen retardiert und daher mit Verzögerung aus der Kluft eluiert wurden, zeigten die drei- und vierwertigen Actiniden Am(III), Pu(IV), Th(IV) und ein geringer Teil des Cs(I) ein anderes Verhalten. Sie lagen an Tonkolloide gebunden vor und wurden von diesen nahezu vollständig ohne Verzögerung durch die Migrationszone transportiert. Kolloidgebundene Radionuklide wanderten bedingt durch Aus-

schluss der Kolloide aus Gesteinsporen sogar etwas schneller als nicht-sorbierende Tracer wie I⁻. Um die teilweise im µg/L Konzentrationsbereich vorliegenden Kolloide messen zu können, wurde eine im INE entwickelte mobile Anlage zur Kolloidbestimmung mit Hilfe der laser-induzierten Breakdown Detektion (LIBD) eingesetzt. Die LIBD erlaubt die Messung von sehr kleinen Kolloiden (Durchmesser ~ 10 nm) bis zu Konzentrationen unter 1 ng/L [9, 10].

Ein wichtiges Kriterium zur Bewertung des Deckgebirges als Barriere gegen die Radionuklidmigration ist daher der Gesamteinfluss des vorherrschenden geochemischen Milieus auf die Radionuklidmigration. Im Gegensatz zum Endlagernahfeld kann

hier eine Optimierung nur durch sorgfältige Auswahl des Endlagerstandorts erzielt werden. So führen z.B. höhere Salzgehalte und pH Werte ~ 7 im Grundwasser zu einer Verringerung der durch ihre Oberflächenladung bedingten Stabilität vieler Grundwasserkolloide [11]. Die Relevanz eines kolloidalen Radionuklidtransports wird dadurch geringer. Geringe Wasserdurchlässigkeit des Deckgebirges verbunden mit langsamen Grundwasserfließgeschwindigkeiten führt zu einer verstärkten Radionuklidsorption, die durch Diffusion der gelösten Radionuklidspezies in Gesteinsporen noch verstärkt wird.

Ein grundlegendes Verständnis der im Nah- und Fernfeld eines Endlagers ablaufenden geochemischen Einzelprozesse erlaubt die Entwicklung mathematischer Modelle, die eine Prognose über das Langzeitverhalten gelöster Radionuklide ermöglichen. Darüber hinaus können Probleme identifiziert werden, die z.B. durch gezielte Beeinflussung des geochemischen Milieus des Endlagernahfelds gelöst werden können.

Literatur

- [1] *Auswahlverfahren für Endlagerstandorte, Empfehlungen des AKEnd-Arbeitskreis Auswahlverfahren Endlagerstandorte, Dezember 2002 (www.akend.de)*
- [2] V. Metz, W. Schüßler, P. Vejmelka, A. Bauer, J. Lützenkirchen, B. Kienzler, *Conference Proceedings of the 9th International Conference on Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere, Migration '03, Gyeongju, Korea, September 19-26, 2003*
- [3] T. J. Wolery, „EQ3NR, A computer program for geochemical aqueous speciation-solubility calculations: Theoretical Manual, User's guide and related documentation (Version 7.0)“ (UCRL-MA-110662 PT III, 1992)
- [4] B. Kienzler, V. Metz, *Conference Proceedings of the International High-Level Radioactive Waste Management Conference, IHLRWMC 2001, Las Vegas 2001*
- [5] K. S. Pitzer, in *Activity coefficients in electrolyte solutions* R. M. Pytkowicz, Ed. (CRC Press, INC. Boca Raton FL, 1979), vol. 7, pp. 157-208
- [6] V. Metz, W. Schüßler, P. Vejmelka, J. Lützenkirchen, B. Kienzler, *Conference Proceedings of the 9th International Conference on Radio-active Waste Management and Environmental Remediation, Oxford, UK, September 21 - 25, 2003*
- [7] B. Kienzler, P. Vejmelka, J. Römer, D. Schild, F. Enzmann, E. Soballa, M. Fuss, F.W. Geyer, T. Kisely, A. Görtzen, *2003. Actinide migration experiment in the ÄSPÖ HRL in Sweden: results from Core # 5 (Part III). FZKA-6925 (Dezember 2003)*
- [8] A. Möri, W.R. Alexander, H. Geckeis, W. Hauser, Th. Schäfer, J. Eikenberg, Th. Fierz, C. Degueudre, T. Missana, *Colloids & Surfaces, 217 (2003) 33-47*
- [9] W. Hauser, H. Geckeis, J.I. Kim, Th. Fierz, *Colloids & Surfaces, 203 (2002) 37-45*
- [10] C. Walther, W. Hauser, H. Geckeis, Th. Fanghänel, *Nachrichten, 35 (2003), 179-184*
- [11] W. Hauser, R. Götz, H. Geckeis, B. Kienzler, *In-situ colloid detection in granite groundwater along the Äspö hard rock laboratory access tunnel. In: M. Laaksoharju, (ed.) Äspö Hard Rock Laboratory: Status report of the colloid investigation conducted at the Äspö HRL during the years 2000-2003, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co. (SKB), International Progress Report, IPR-03-38, 2003*

Aquatische Chemie und Thermodynamik von Actiniden

R. Klenze, Th. Rabung, V. Neck, Th. Fanghänel, INE

Einleitung

Die am INE durchgeführten Arbeiten zu einem geochemisch fundierten Ansatz der Langzeitsicherheitsanalyse der Endlagerung (s. Beitrag Multibarrieren) fokussieren sich auf die Kernbrennstoffe bzw. die durch Neutroneneinfang im Reaktor gebildeten Transuranelemente. Chemisch gehören diese Elemente zu den Actiniden, d.h. den auf Actinium folgenden Elementen Thorium, Protactinium, Uran, Neptunium, Plutonium, Americium, Curium sowie sieben weiteren Elemente. Worin begründet sich das Interesse an den Actiniden für die Langzeitsicherheitsanalysen? Während das Radiotoxizitätspotential der hochradioaktiven Abfälle aus der Kernspaltung für etwa 300 Jahre durch die Spaltprodukte (β - und γ -Strahler) dominiert ist, werden Pu und die minderen Actiniden (Np, Am und Cm) sowie deren Zerfallsprodukte das Potential über einen Zeitraum von hunderttausenden von Jahren bestimmen. Dies ist bedingt durch die langlebigen Nuklide der Transuranelemente (z.B. Pu-239: 24000 Jahre) und den um den 20-fach höheren Dosisfaktor der α -Strahler gegenüber den β - und γ -Emittieren. Da die Transuranelemente nicht nennenswert in der Natur vorkommen, gibt es ferner keine direkten Kenntnisse über das geochemische Verhalten über geologische Zeiträume hinweg, wie dies für die stabilen Elemente der Fall ist. Ein weiterer Grund die Forschung am INE auf Actiniden zu fokussieren liegt darin, dass weltweit nur noch an wenigen Institutionen der Um-

gang mit Transuranelementen überhaupt möglich ist.

Bei den Actiniden wird in Analogie zur 4f-Schale der Lanthaniden die 5f-Schale mit Elektronen aufgefüllt. Während die Lanthaniden überwiegend dreiwertig vorliegen, weisen die leichteren Actiniden Oxidationsstufen zwischen III und VII auf und zeigen entsprechend ein komplexes chemisches Verhalten. In Abb. 1 sind die bekannten, sowie die im wässrigen Milieu stabilen Oxidationsstufen der leichten Actiniden dargestellt. Charakteristisch für die Actinidenchemie sind die in den Oxidationsstufen V-VI vorliegenden Dioxo-Kationen mit linearer Struktur $O=An=O$ (An: Actinid) sowie die hochgeladenen drei- und vierwertigen Kationen, die vorzugsweise mit „harten“ Basen

wie F^- , OH^- und CO_3^{2-} über elektrostatische Wechselwirkung koordinieren.

Um die Freisetzung von Actiniden aus dem Endlager im Falle eines Wasserzutritts und deren Migration entlang eines wässrigen Ausbreitungspfad bis in die Biosphäre zu quantifizieren, müssen die mobilisierenden und immobilisierenden Reaktionen betrachtet werden. Zu den ersteren gehören Auflösung, Komplexierung und Kolloidbildung, letztere umfassen Ausfällung von reinen und von sekundären Mischphasen sowie Sorption an Mineraloberflächen. Im folgenden werden die mobilisierenden Reaktionen der vierwertigen Actiniden am Beispiel der ternären Hydroxo-carbonat-Komplexe diskutiert. Für die immobilisierenden Reaktionen wer-

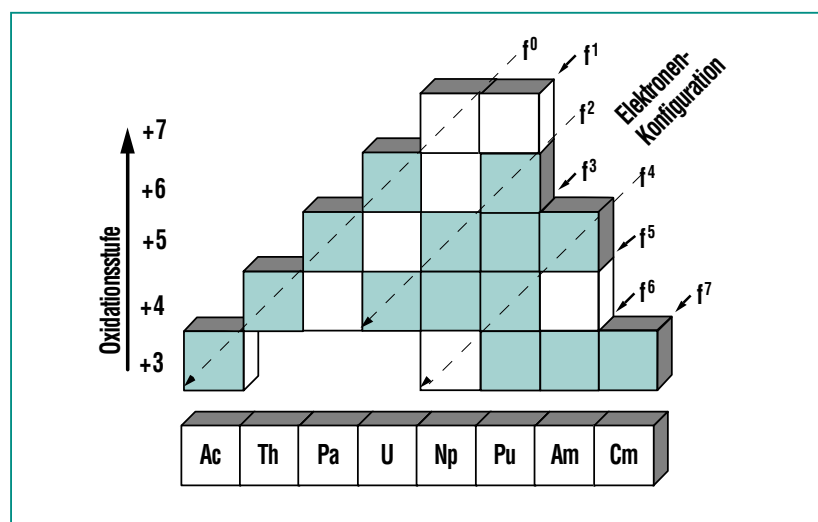


Abb. 1: Bekannte Oxidationsstufen (+3 bis +7) der leichten Actiniden und ihre jeweilige Elektronenkonfiguration (d.h. Anzahl der 5f-Elektronen). Die in wässriger Lösung stabilen Oxidationsstufen sind farblich hervorgehoben. Das chemische Verhalten der Actiniden in der Geosphäre hängt in erster Linie von der unter den gegebenen geochemischen Bedingungen vorliegenden Oxidationsstufe ab. Die Komplexität der aquatischen Actinidenchemie wird durch die Vielzahl der teilweise nebeneinander vorliegenden Oxidationsstufen deutlich.

den wir näher auf Sorptionsreaktionen eingehen und als Beispiel die laserspektroskopische Untersuchung der Grenzphasenreaktionen von Cm(III) an Saphir-Einkristallflächen erläutern.

Löslichkeitsbestimmende Reaktionen der Actiniden im aquatischen System

Die geochemische Modellierung von Actiniden in endlagerrelevanten Systemen erfordert das Verständnis der aquatischen Chemie sowie die Erstellung einer umfassenden thermodynamischen Datenbasis. Gleichgewichtskonstanten für drei-, fünf- und sechswertige Actiniden wurden für einen weiten Bereich von Randbedingungen natürlicher aquatischer Systeme bereits vor einiger Zeit erarbeitet, insbesondere auch in konzentrierten Salzlösungen, wie sie in einem Endlager in Salzformationen auftreten können.

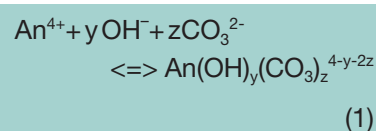
Als gravierende Lücke in der thermodynamischen Datenbasis verblieben die vierwertigen Actiniden, für die nur spärliche und widersprüchliche Daten selbst zu elementaren Reaktionen wie der Hydrolyse vorlagen. Dies führt dazu, dass etwa das chemische Verhalten von Plutonium, das im aquatischen System in den Oxidationsstufen III, IV, V und VI nebeneinander vorliegen kann, sich in der Umwelt bislang nicht zuverlässig beschreiben lässt. Die Ursache für den mangelnden Kenntnisstand liegt in der Instabilität der hochgeladenen Ionen im nicht stark sauren oder komplexierenden Milieu begründet. Dies

führt zur Bildung von polynuklearen bzw. kolloidalen Lösungsspezies sowie von schwerlöslichen amorphen Festphasen; ferner erschwert es die Untersuchungen durch die starke Sorption der Ionen an die Behälterwände. Weiterhin sind empfindliche spektroskopische Speziationsverfahren, wie sie etwa bei Cm(III) sehr erfolgreich eingesetzt werden können (s. Beitrag über spektroskopische Speziation von Actiniden), für die vierwertigen Actiniden nur eingeschränkt verfügbar.

In den vergangenen Jahren wurden am INE umfangreiche Untersuchungen zur Löslichkeit und Hydrolyse der vierwertigen Actiniden (Th, U, Np und Pu) sowie zur Bildung und Stabilität von Eigenkolloiden durchgeführt. Dies führte zu einer konsistenten Beschreibung der ablaufenden Reaktionen [1-3]; die thermodynamischen Daten fanden Eingang in internationale Datenbasen [4]. In neutraler und alkalischer Lösung wird die Löslichkeit stets von amorphen Oxyhydroxiden, $\text{An}(\text{OH})_4(\text{am})$ bestimmt, gegenüber den kristallinen Dioxiden, $\text{AnO}_2(\text{cr})$, weisen sie eine um sechs Größenordnungen erhöhte Löslichkeit auf. Es zeigte sich ferner, dass die Bildung von Eigenkolloiden, d.h. von dispergierten $\text{An}(\text{OH})_4(\text{am})$ Partikeln im Nanometerbereich, die Löslichkeit um mehrere Größenordnungen erhöht. Diese Kolloide stehen im Gleichgewicht mit ionischen Spezies und erwiesen sich im neutralen bis alkalischen pH-Bereich auch bei höheren Ionenstärken als überraschend stabil.

Weitere löslichkeitserhöhende Reaktionen der Actiniden erge-

ben sich durch die Komplexbildung mit Wasserinhaltsstoffen wie Chlorid, Sulfat, Carbonat, Phosphat sowie natürlichen organischen Verbindungen (Huminstoffen) etc. Dabei nimmt Carbonat aufgrund seiner starken Komplexbildung mit Actiniden und seiner Omnipräsenz in allen Wässern eine besondere Rolle ein. Die drei- und fünfwertigen Actiniden bilden unter relevanten Bedingungen ausschließlich binäre Komplexe $\text{An}(\text{CO}_3)_n$ [4]. Für die vierwertigen Actiniden hingegen ist aufgrund der wesentlich stärkeren Hydrolyseneigung auch die Bildung zahlreicher ternärer Komplexe mit Hydroxid und Carbonat anzunehmen:



Da unter den verschiedenen Randbedingungen stets zwei oder mehr Komplexe nebeneinander vorliegen können, sind die in der Literatur vorgeschlagenen Komplexstöchiometrien und -bildungskonstanten $\log \beta_{1yz}$ zumeist unsicher [4]. Eine abgesicherte Beschreibung der Komplexbildung im ternären System $\text{An}(\text{IV})\text{-OH-CO}_3$ erfordert Experimente, bei denen die Konzentrationen der Liganden OH^- und CO_3^{2-} über einen möglichst weiten Bereich variiert werden. Im folgenden werden die Untersuchungen mit redox-stabilem Th(IV) diskutiert.

Zum einen wurden Löslichkeitsexperimente von $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{am})$ in 0,5 M $\text{NaHCO}_3\text{-NaCl}$ -Lösungen im pH-Bereich 4,5-7,5 im Gleichgewicht mit einer CO_2 -Gasphase

(offenes System) durchgeführt. Zum anderen wurde im pH-Bereich 8,5-13,5 die Löslichkeit im geschlossenen System bei konstanten Gesamtcarbonatkonzentrationen untersucht. Abb. 2 zeigt die Löslichkeitserhöhung in Carbonatlösungen gegenüber carbonatfreien Lösungen im offenen und geschlossenen System für die angegebenen Randbedingungen.

Die durchgeführten Untersuchungen liefern keinen Hinweis auf die Bildung eines carbonathaltigen Bodenkörpers, so dass von $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{am})$ als löslichkeitsbestimmender Phase ausgegangen werden kann. Das Löslichkeitsprodukt sowie die Hydrolysekonstanten von Th(IV) sind aus den vorangegangenen Untersuchungen gut bekannt [1-3]. Der schraffierte Bereich in Abb.1b illustriert

die Streuung experimenteller Daten, verursacht durch Beiträge von nicht vollständig abgetrennten Th(IV)-Kolloiden.

Die simultane Anpassung der Komplexbildungskonstanten $\log \beta_{1yz}$ gemäß Gl. 1, an die in Abb. 2 gezeigten experimentellen Serien, sowie an vergleichbare Literaturdaten [5] ergab, dass die Löslichkeitsdaten mit relativ wenigen Komplexen eindeutig beschrieben werden können (durchgezogenen Linien in Abb. 2). Der Komplex $\text{Th}(\text{OH})(\text{CO}_3)_4^{5-}$ ($\log \beta_{114}^\circ = 35,8 \pm 0,3$) dominiert die Löslichkeit bei pH 8-11 (Abb. 2b). Unter $p\text{CO}_2 = 1$ und 0,1 bar wird außer diesem auch der Komplex $\text{Th}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ ($\log \beta_{122}^\circ = 37,0 \pm 0,4$) dominant. Darüber hinaus liefern nur $\text{Th}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)^\circ$, $\text{Th}(\text{OH})_3(\text{CO}_3)^-$ und $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{CO}_3)^{2-}$ signifikante, aber

untergeordnete Beiträge zur Löslichkeit. Andere ternäre Komplexe, sowie reine Carbonatkomplexe $\text{Th}(\text{CO}_3)_z^{4-2z}$, spielen unter diesen Bedingungen keine Rolle. Die Systematik der Komplexbildung im ternären System Th(IV)-OH- CO_3 ist veranschaulicht in Abb. 3. Die beiden wichtigsten ternären Komplexe, $\text{Th}(\text{OH})(\text{CO}_3)_4^{5-}$ und $\text{Th}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$, liegen auf einer Diagonalen zwischen den binären Spezies $\text{Th}(\text{OH})_4^\circ$ (dominant bei geringer Carbonatkonzentration oberhalb pH 5) und $\text{Th}(\text{CO}_3)_5^{6-}$ (dominant bei hohen Carbonatkonzentrationen [6]).

Analoge Experimente zur Ableitung entsprechender Komplexe von Np(IV) und Pu(IV) sind geplant. Die Bedeutung von ternären Hydroxo-Komplexen gegenüber rein binären Kom-

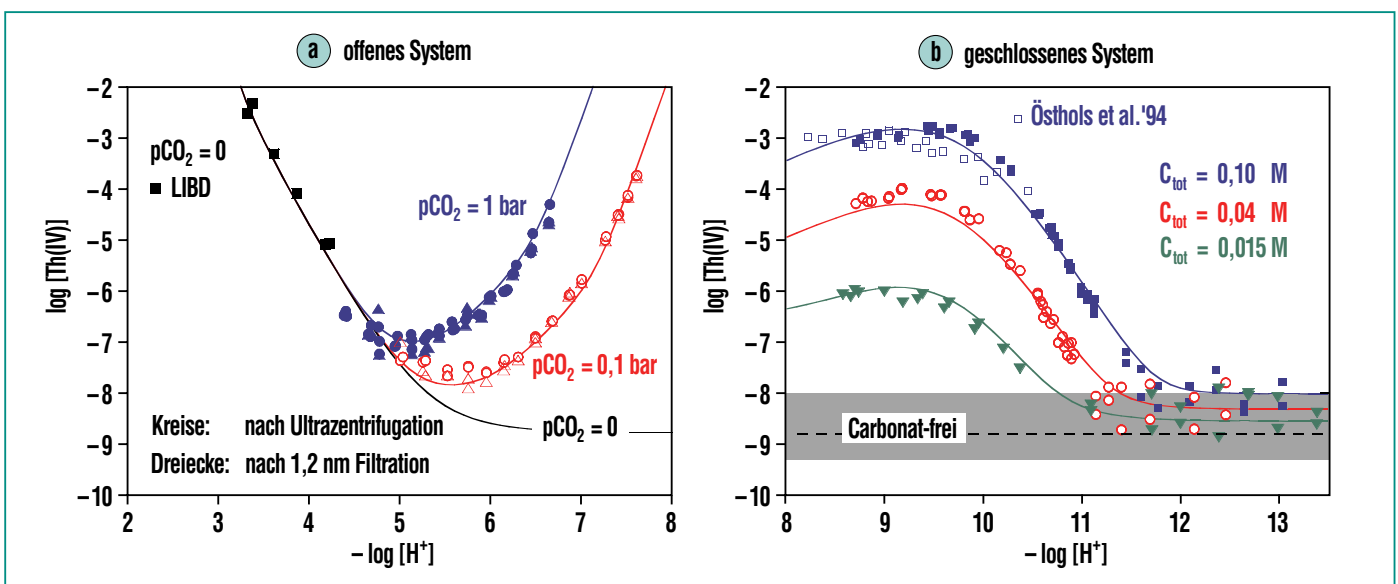


Abb. 2: Löslichkeit von $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{am})$ in Carbonat-Lösung ($I = 0,5 \text{ M}$, $22 \text{ }^\circ\text{C}$); a) im Bereich pH 3-8 unter einem CO_2 -Partialdruck $p\text{CO}_2 = 1,0$ (blau), 0,1 bar (rot) und im Vergleich carbonatfrei (schwarz); b) im Bereich pH 8-13,5 bei Gesamtcarbonatkonzentrationen ($C_{\text{tot}} = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$) von 0,1 (blau), 0,04 (rot) und 0,015 M (grün). Schwarze Quadrate in Abb 2a: Löslichkeitsmessungen mittels laser-induzierter Breakdown Detektion (LIBD) unter Carbonatausschluß [1]; offene Quadrate in Abb. 2b: Östholts et al. [5]. Die durchgezogenen Linien wurden durch simultane Anpassung der experimentellen Daten unter Einbeziehung der im Text genannten Komplexe erhalten.

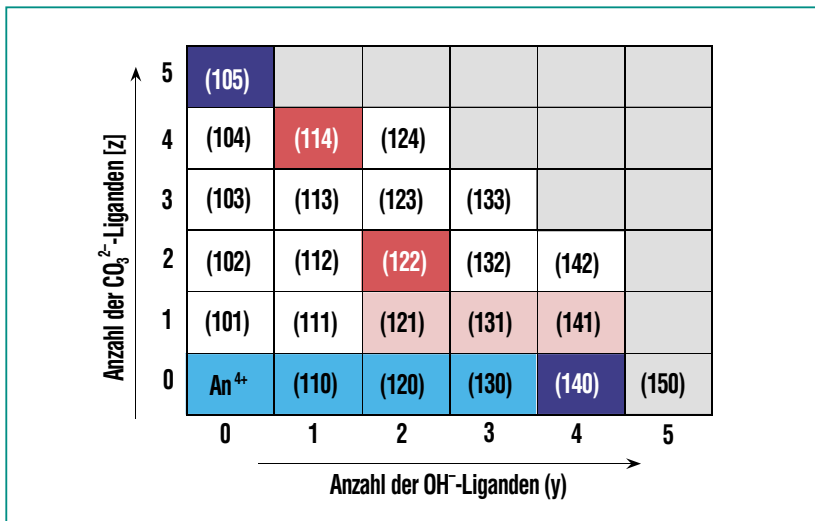


Abb. 3: Mögliche mononukleare Komplexe (1yz) = An(OH)_y(CO₃)_z^{4-y-2z}. Dunkel unterlegt: dominante Komplexe in neutraler und alkalischer Lösung (binäre Komplexe in blau; ternäre Komplexe in rot), hell unterlegt: weniger wichtige Komplexe, schraffiert: aus sterischen bzw. Ladungsgründen unwahrscheinliche Komplexe.

plexspezies ist auch für andere Komplexliganden, wie z.B. Huminstoffe relevant und erfordert gegenüber anderen Actinid-Oxidationsstufen einen wesentlich höheren Aufwand bei der Bestimmung der thermodynamischen Daten. Das wichtige Ergebnis dieser Untersuchung, dass von den vielen möglichen nur wenige gemischte Komplexe relevant sind, eröffnet die Perspektive mit theoretischen Ansätzen die relativen Stabilitäten der Komplexe zu berechnen bzw. abzuschätzen.

Wechselwirkungen von Actiniden mit Mineralphasen

Während die bislang diskutierten Reaktionen die Löslichkeit und damit die Mobilität der Actiniden im gegebenen chemischen Milieu bestimmen, führt die Wechselwirkung der Actiniden mit Mineralphasen im Nah- und Fernfeld ei-

nes Endlagers im allgemeinen zu einer Rückhaltung bzw. zu einer verzögerten Ausbreitung. Diese Wechselwirkungen werden bislang meist phänomenologisch durch einen Verteilungskoeffizienten K_D zwischen wässriger und fester Phase beschrieben und in Ausbreitungsrechnungen berücksichtigt. Allerdings gilt dieser Sorptionskoeffizient nur für das gegebene System und ist nur sehr begrenzt auf andere chemische Randbedingungen übertragbar. Unter dem K_D -Wert werden zudem unterschiedliche Sorptionsmechanismen, wie Ionenaustausch, spezifische Adsorption an funktionellen Gruppen der Mineraloberfläche sowie Oberflächenausfällung und Einbau in Sekundärphasen subsumiert, die völlig unterschiedliche Sorptions- und Desorptionskinetik aufweisen können. Eine quantitative Beschreibung der Sorption ohne Kenntnis der ablaufen-

den Prozesse erscheint daher als wenig belastbar. In den letzten Jahren wurden zunehmend thermodynamisch fundierte Sorptionsmodelle, wie das Oberflächenkomplexierungsmodell (SCM) verwendet, die einen weiten pH- und Konzentrationsbereich abdecken. Die modellmäßige Anpassung von hypothetischen Oberflächenkomplexen erfolgt dabei an Verteilungskoeffizienten, die in Abhängigkeit von pH, Metall- und Sorbenskonzentration bestimmt werden.

Um die Zuverlässigkeit des SCM in seinen verschiedenen Varianten für die höherwertigen Actinidionen zu testen, wurde die Sorption von Cm(III) an Modellmineralphasen (amorphes SiO₂, γ -Al₂O₃, Tonminerale etc.) mit Hilfe der Zeitaufgelösten Laser-Fluoreszenzspektroskopie (TRLFS) verfolgt [7, 8]. Es zeigte sich, dass damit eine direkte Differenzierung zwischen den Sorptionsmechanismen möglich ist, z.B. dem Ionenaustausch in Tonzwischenschichten, der spezifischen Adsorption an Aluminol-Gruppen von γ -Al₂O₃ und Tonen, sowie dem Einbau von nicht hydratisierten Cm-Ionen in Alumosilikate (s. Beitrag Speziation). Ferner kann aus der pH-Abhängigkeit nicht nur die übliche „pH-edge“ bestimmt, sondern es kann auch zwischen verschiedenen ternären Oberflächenkomplexen differenziert werden.

Aussagen zum Einfluss der Heterogenität der Bindungsplätze bzw. des Grenzflächenpotentials lassen sich allerdings aus Sorptionsmessungen an kolloidalen Festphasen nicht ableiten. Daher wurden die Untersuchungen auf

Einkristalle mit klar definierten Kristallflächen ausgedehnt. Saphir-Einkristalle ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) wurden wegen ihrer günstigen spektroskopischen Eigenschaften und ihres Modellcharakters für die spektroskopisch nicht zugänglichen Eisenoxide als geeignetes Substrat gewählt. Saphir-Wafer mit unterschiedlicher Orientierung ((018), (104), (012), (110), (001)) wurden aufwendig gereinigt und mit verschiedenen Methoden (XPS, AFM, LEED) charakterisiert. Die Orientierung von UO_2^{2+} auf der Oberfläche wurde mittels polarisierter Röntgenabsorptionsspektroskopie unter streifendem Einfall (GI-XAFS) bestimmt [9], zur Charakterisierung der funktionellen Aluminolgruppen wurde die Summenfrequenz-IR-Spektroskopie eingesetzt (s. Beitrag Speziation). Im folgenden werden erste Er-

gebnisse zu den Grenzflächenreaktionen von Cm(III) diskutiert.

Die Sorption einer $6,5 \times 10^{-7}$ mol/L Cm-Lösung bei pH 5,1 an den 1 cm^2 großen Kristallflächen ergab autoradiographisch nach 2 Tagen Kontaktzeit eine gleichmäßige Belegung zwischen $0,02 - 0,4$ Atomen/ nm^2 für die unterschiedlichen Orientierungen. Wie Abb. 4 zeigt, lassen sich bei einer Belegung der Oberfläche zwischen $0,2 - 2,0$ % der maximalen Bindungskapazität noch ausgezeichnete Emissionsspektren erhalten. Es finden sich signifikante Unterschiede für Cm(III) auf der (001) Oberfläche bezüglich Peaklage und Fluoreszenzlebensdauer im Vergleich zu den vier übrigen Kristalloberflächen, die praktisch identische Spektren und Lebensdauern aufweisen. Analoge Beobachtungen werden

auch mit Hilfe der XPS erzielt. Die Menge an sorbiertem Cm(III) hängt stark von den Einkristalloberflächen ab. Die höchste Sorption wird für die (001) Oberfläche, die niedrigste für die (018) Orientierung gefunden. Aufgrund der sehr ähnlichen Spektren für Cm(III) auf der (001) Oberfläche und an kolloidalen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Partikeln [4] ist von sehr ähnlichen Oberflächenspezies auszugehen. Dabei handelt es sich wahrscheinlich um $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$, das sich beim Kontakt mit Wasser oberflächlich bildet [10]. Dieser Effekt ist für die anderen Saphir-Einkristalloberflächen viel schwächer ausgebildet. Diese ersten Ergebnisse zeigen ein großes Potential, mit empfindlichen komplementären spektroskopischen Methoden grundlegende Einblicke in die Grenzflächenreaktionen zu erhalten.

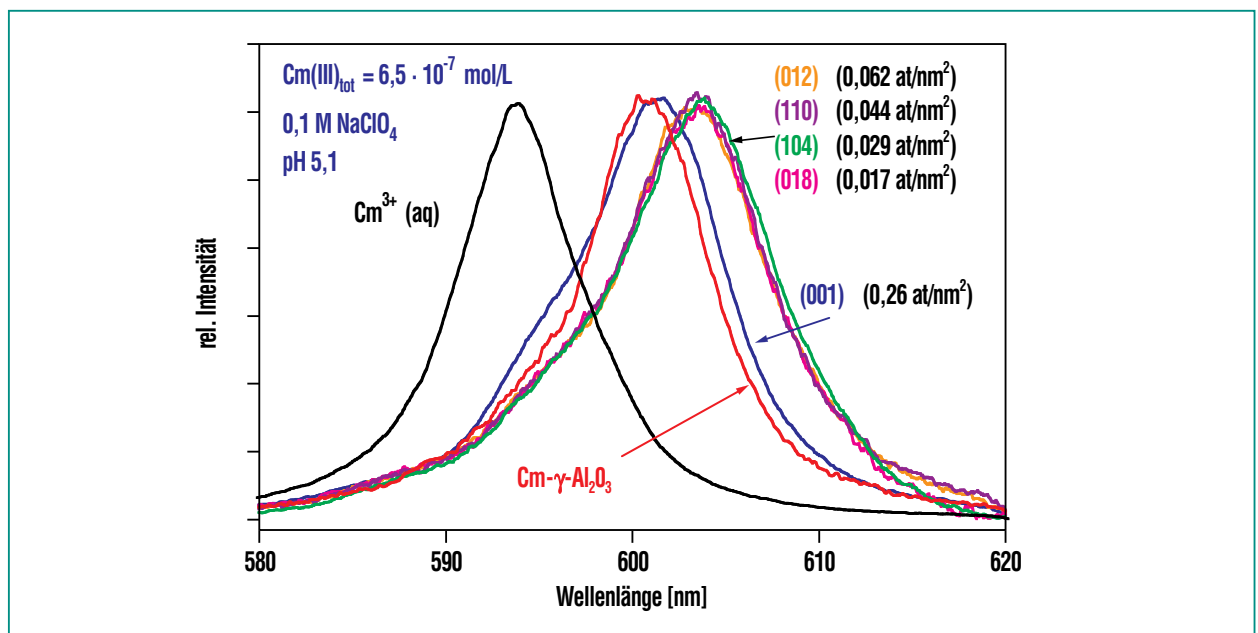


Abb. 4: Fluoreszenzemissions-Spektren für Cm(III) sorbiert bei pH 5,1 an verschiedene Saphir-Einkristalloberflächen (001), (110), (018), (012) und (104). Die Spektren sind auf gleiche Peakhöhen normalisiert. Zum Vergleich sind die Spektren für das freie $\text{Cm}^{3+}(\text{aq})$ und die erste Cm(III)-Sorptionsspezies an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Kolloide dargestellt [8].

Ausblick

Auf dem Gebiet der Speziation und Thermodynamik von aquatischen Actiniden nimmt das INE eine international führende Rolle ein. Die Ergebnisse finden Eingang in thermodynamische Datenbanken und sind Grundlage für geochemische und reaktive Transportmodellierungen für Si-

cherheitsanalysen. Die Bedeutung dieser Forschungsrichtung wird unterstrichen durch das Europäische Netzwerk „Network of Excellence for Actinide Sciences“ (ACTINET), das derzeit im Aufbau ist und das Ziel hat, die Actinidenwissenschaften durch Öffnung der Forschungseinrichtungen für Universtitäten wieder zu beleben und wissenschaftlich

hoch qualifizierten Nachwuchsheranzubilden. Das INE ist zusammen mit ITU¹⁾, SCK-CEN²⁾ und dem Koordinator CEA³⁾ maßgeblich an diesem Netzwerk beteiligt.

¹⁾ ITU: Institut für Transuranelemente

²⁾ SCK-CEN: Studiecetrum voor Kernenergie / Centre d'Étude Nucléaire

³⁾ CEA: Commissariat à l'Énergie Atomique

Literatur

- [1] V. Neck, J.I. Kim, *Radiochim. Acta*, 89 (2001) 1
- [2] V. Neck, M. Altmaier, R. Müller, A. Bauer, Th. Fanghänel, J.I. Kim, *Radiochim. Acta* 91 (2003) 253
- [3] V. Neck, R. Müller, M. Bouby, M. Altmaier, J. Rothe, M.A. Denecke, J.I. Kim, *Radiochim. Acta* 90 (2002) 485
- [4] R. Guillaumont, Th. Fanghänel, J. Fuger, I. Grenthe, V. Neck, D.A. Palmer, M.H. Rand, (OECD, NEA-TDB), *Chemical Thermodynamics Vol. 5. Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium*. Elsevier, North-Holland, Amsterdam (2003)
- [5] E. Östhols, J. Bruno, I., Grenthe, *Geochim. Cosmochim. Acta* 58 (1994) 613
- [6] A.R. Felmy, D. Rai, S.M. Sterner, M.J. Mason, N.J. Hess, S.D. Conradson, *J. Solution Chem.* 26 (1997) 399
- [7] H. Geckeis, R. Klenze, J.I. Kim, *Radiochim. Acta* 87 (1999) 13
- [8] T. Stumpf, T. Rabung, R. Klenze, H. Geckeis, J.I. Kim, *J. Colloid Interface Sci.* 238 (2001) 219
- [9] M.A. Denecke, J. Rothe, K. Dardenne, P. Lindqvist-Reis, *Phys Chem Chem Phys* 5 (2003) 939
- [10] P.J. Eng, T.P. Trainor, G.E. Brown, G.A. Waychunas, M. Newville, S.R. Sutton, M.L. Rivers, *Science* 288 (2000) 1029

Spektroskopische Speziation von Actiniden

M. A. Denecke, P. J. Panak, M. Flörsheimer, INE

Einleitung

Für die Beurteilung der Langzeitsicherheit eines Endlagers mit radioaktiven Abfällen ist von entscheidender Bedeutung, inwieweit aus den Abfällen (z. B. durch Wasser-Zutritt und -Einwirkung) freigesetzte Radionuklide aus dem Endlagerbereich bis in die Biosphäre wandern (migrieren) können und zu unzulässigen Belastungen führen. Im Institut für Nukleare Entsorgung (INE) des Forschungszentrums Karlsruhe werden hochsensitive und selektive spektroskopische Methoden zur Quantifizierung der Radionuklidmigration und zur Aufklärung der dabei ablaufenden Reaktionen und Mechanismen eingesetzt. Der Schwerpunkt liegt auf dem Migrationsverhalten der Actiniden, weil diese Radionuklidgruppe über sehr lange Zeiträume den größten Beitrag zur Radiotoxizität der Abfälle liefert. Die spektroskopischen Methoden im INE stellen modernste Techniken dar, die für die komplexen Problemstellungen der Actinidenspeziation kontinuierlich weiterentwickelt und angepasst werden.

In den folgenden Abschnitten werden ausgewählte spektroskopische Methoden vorgestellt und ihre Anwendung auf Fragestellungen der Actinidenspeziation anhand von aktuellen Beispielen erläutert. Hierbei soll verdeutlicht werden, wie ein besseres Verständnis der Reaktionsmechanismen durch die Kombination verschiedener Methoden zu erzielen ist.

Zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie (Time resolved laser fluorescence spectroscopy, TRLFS)

Grundlagen: Die zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie stellt eine Speziationsmethode dar, die ohne Störung des chemischen Gleichgewichts eine Charakterisierung und Quantifizierung von Actiniden ermöglicht. Als Vertreter für dreiwertige Actinidionen kann trivalentes Curium (Cm(III)), das sich durch sehr gute fluoreszenzspektroskopische Eigenschaften auszeichnet, für Speziationsuntersuchungen bis in den Nanomol-Bereich eingesetzt werden. Die Methode kann sowohl zur Charakterisierung von Lösungsspezies als auch zur Speziation in Suspensionen und Festkörpern eingesetzt werden.

Durch die TRLFS werden neben einer reinen Quantifizierung auch Informationen über die Struktur der vorliegenden Actinidkomplexe erhalten. Anhand der Fluoreszenzemissionsspektren lassen sich Informationen über die Anzahl und Koordination der Actinidenspezies ermitteln, während

Fluoreszenzlebensdauermessungen die Bestimmung der in der inneren Koordinationssphäre am Actinid gebundenen Wassermoleküle ermöglicht. Im Falle von Cm(III) führt der Austausch von gebundenen Wassermolekülen gegen komplexierende Liganden zu einer Rotverschiebung der Emissionsbande, und die Fluoreszenzlebensdauer erhöht sich. Dabei besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der reziproken Fluoreszenzlebensdauer und der Anzahl der Wassermoleküle in der Koordinationssphäre des Cm(III).

TRLFS Anwendungsbeispiel: Die Bildung von Hydroxyalumosilikat-(HAS)-Kolloiden aus gelösten Mono- bzw. Polykieselsäuren und Aluminiumionen und der Einbau von dreiwertigen Actiniden, wie Cm(III) und Americium (Am(III)), in die Struktur der Kolloide können zu einer erhöhten Mobilität von Radionukliden in natürlichen Grundwässern führen. Die In-situ-Charakterisierung der Cm-Spezies während des Cm-Einbaus in HAS-Kolloide erfolgte mit TRLFS als Funktion des pH_c -Werts im Bereich von 1,5 bis 9,0. Die Analyse der Spektren zeigt, dass neben dem Cm³⁺-Aquoion in der Lösung drei Cm-HAS Spezies, Cm-HAS(1), Cm-HAS(2) und Cm-HAS(3), gebildet werden (Abb. 2a). Die Speziesverteilung als Funktion des pH_c -Werts ist in Abb. 3 gezeigt. Bei niedrigen pH_c -Werten dominiert das Cm³⁺-Aquoion. Cm-HAS(1) wird ab pH_c 4 gebildet und erreicht einen maximalen Anteil bei pH_c 5,8. Ab pH_c 5 erfolgt die Bildung der zweiten Spezies Cm-HAS(2). Für pH_c -Werte > 6,3 stellt Cm-HAS(3) die

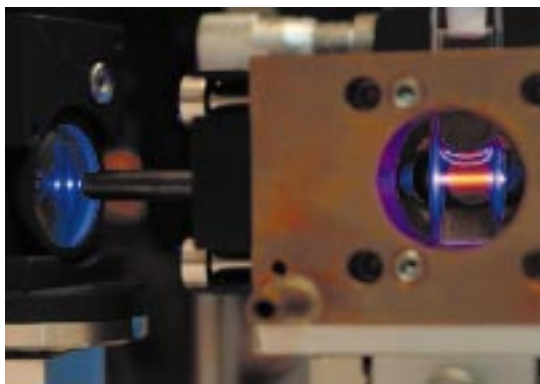


Abb. 1: Fluoreszenzemission von Eu(III).

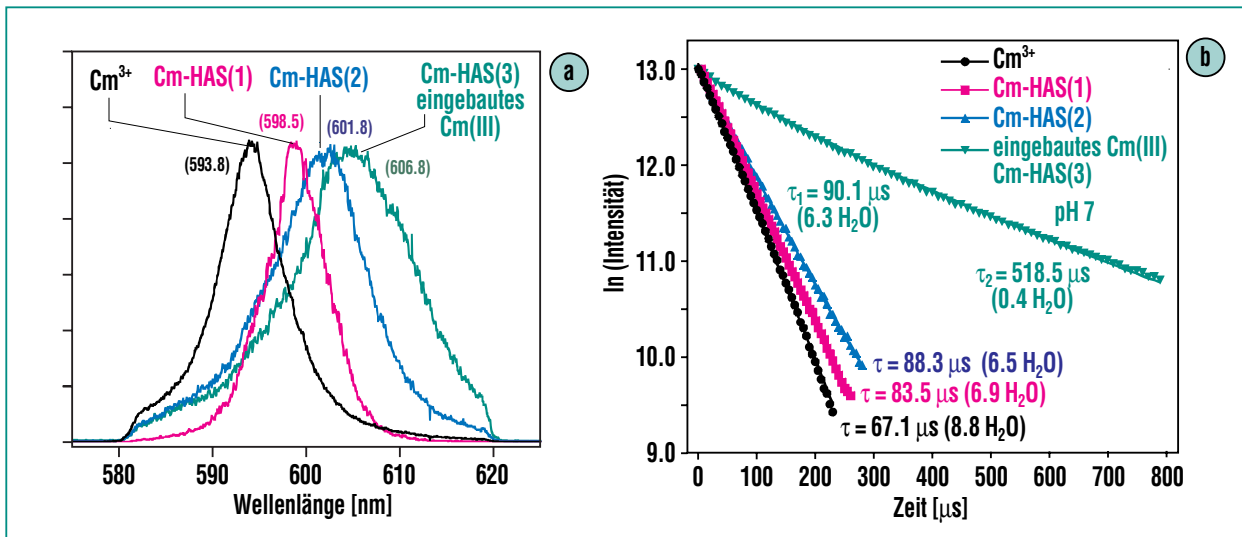


Abb. 2a (links) und 2b (rechts): Emissionsspektren und Fluoreszenzlebensdauern der Cm(III)-HAS-Komplexe.

dominierende Spezies dar. Anhand der gemessenen Fluoreszenzlebensdauern, τ , wird deutlich (Abb. 2b), dass sich die Zahl der Wassermoleküle von 9 für das Cm^{3+} -Aquoion auf $6,9 \pm 1$ für Cm-HAS(1) und $6,5 \pm 1$ für Cm-HAS(2) verringert, was die Bildung von Cm-HAS Komplexen unter Austausch von Wassermolekülen bestätigt. Die Spezies Cm-HAS(3) weist eine sehr lange Fluoreszenzlebensdauer auf, entsprechend einer Zahl von 0,4 Wassermolekülen in der inneren Koordinationssphäre. Diese nahezu vollständige Verdrängung der Wassermoleküle beweist, dass das Cm^{3+} -Kation in die molekulare Struktur der HAS eingebaut wird. Da Langzeituntersuchungen die Stabilität der actinidhaltigen HAS-Kolloide auch über lange Zeiträume belegen, kann es zu einer signifikanten Erhöhung der Mobilität dreiwertiger Actiniden im endlagerrelevanten pH_c -Bereich kommen.

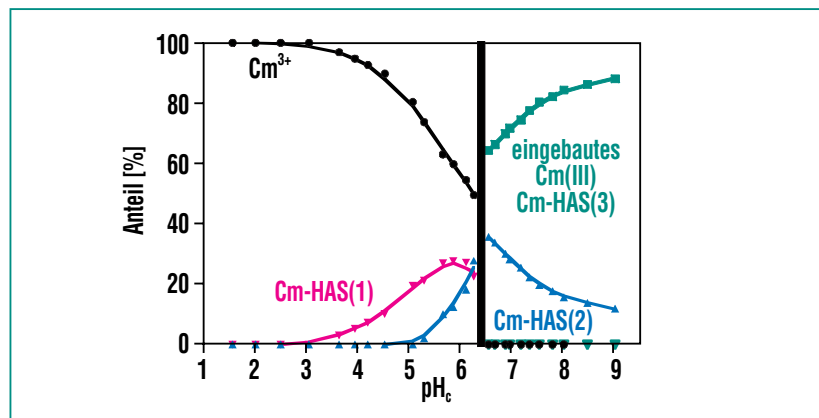


Abb. 3: Speziesverteilung der Cm(III)-HAS-Komplexe als Funktion des pH_c -Werts.

Röntgenabsorptionsspektroskopie (X-ray absorption fine structure, XAFS)

Grundlagen: Die Röntgenabsorptionsspektroskopie ist eine elementspezifische Methode zur Bestimmung der strukturellen Nahordnung, der Oxidationsstufen sowie der elektronischen Struktur von Atomen. In einem XAFS-Experiment wird die Ände-

rung des Absorptionskoeffizienten bei variierender Energie der Röntgenstrahlung registriert. Zur Anregung der Probe dient die hochintensive monochromatisierte Synchrotronstrahlung eines Elektronen- oder Positronenspeicherrings, wie z.B. ANKA im Forschungszentrum Karlsruhe. XAFS-Spektren werden in zwei Energiebereiche unterteilt (Abb. 4), XANES (oder „X-ray absorption near edge structure“) und EXAFS („extended X-ray ab-

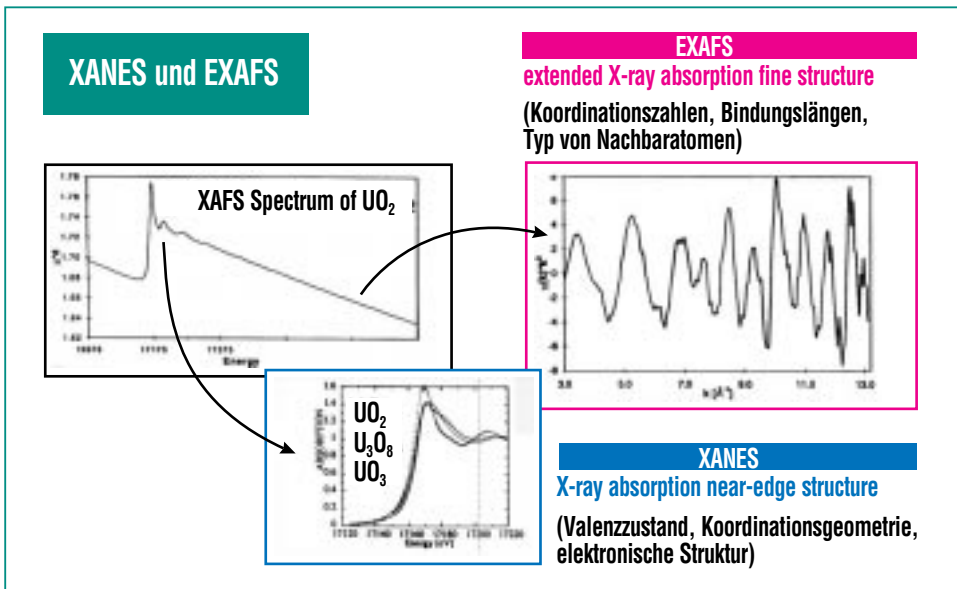


Abb. 4: Einteilung der Röntgenabsorptionsspektrum im XANES- und EXAFS-Bereich sowie dessen Informationsgehalt anhand des Beispiels von U L3-Spektren von Uranoxide.

sorption fine structure“). Aus der Frequenz und der Amplitude der EXAFS-Oszillationen kann man interatomare Abstände (R) sowie Anzahl (N) und Art von benachbarten Atomen bestimmen. Der XANES-Bereich liegt bei Photonenenergien nahe dem Ionisationspotential des zu untersuchen-

den Elementes und beinhaltet u. a. Informationen zum Valenzzustand und der Koordinationsgeometrie.

XANES Anwendungsbeispiel: Der Einfluss von Kolloiden auf das Transportverhalten von Actinidionen ist ein zentrales For-

schungsthema auf dem Gebiet der aquatischen Chemie der Actiniden in natürlichen Grundwässern. Huminstoff-(HS)-Kolloide beispielsweise können einerseits mit Actinidionen Komplexe bilden, die in Grundwässern mobil sind. Andererseits können Actinid-HS-Komplexe aber auch durch Koagulation und Ausfällung immobilisiert werden. In dieser Untersuchung haben wir hochauflösende XANES-Spektroskopie mit STXM („scanning transmission X-ray microscopy“) kombiniert, um die chemischen Eigenschaften eines HS-Aggregats bei gleichzeitiger Visualisierung seiner Morphologie vor und nach Zugabe von dreiwertigem Europium (Eu(III)) – als Homolog für trivalente Actiniden – aufzuklären [1]. Die STXM-Aufnahme des HS bei pH_c 4,3 zeigt unterschiedliche Strukturen, wobei Partikel und blättrige Morphologien in eine faserförmige Kohlenstoff-Matrix eingebettet sind (Abb. 5a). Nach Zugabe von Eu(III) ändern sich diese Strukturen drastisch: in einer Art Phasen-

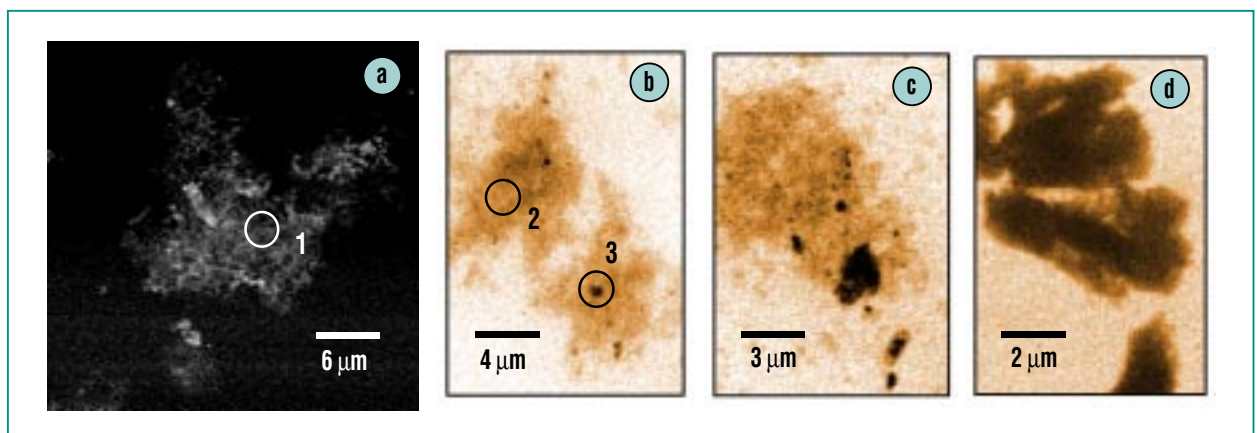


Abb. 5: (a) Negative STXM-Aufnahme eines HS-Agglomerats bei pH 4,3.; HS-Agglomerate nach unterschiedlicher Reaktionszeit nach der Eu(III)-Zugabe (b) 1 h, (c) 4 Wochen, (d) 7 Monate. Kreise markieren Bereiche, aus denen die XANES-Spektren in Abb. 6 gewonnen wurden. Alle Aufnahmen entstanden bei einer Photonenenergie von 290 eV.

separation wird beobachtet, wie sich dunkle Stellen in hellerem, d.h. optisch weniger dichtem Material ausbilden. Die Dichte der Eu(III)-HS-Agglomerate nimmt mit der Zeit zu (Abb. 5c und d) [2].

Der HS vor der Eu(III)-Zugabe zeigt zwei intensive Peaks in seinem Kohlenstoff (C 1s) XANES-Spektrum (Abb. 6), die aromatischen Kohlenstoffen und Carboxylat- bzw. Carbonyl-Gruppen zugeordnet werden. Die Änderung der Morphologie der Aggregate nach der Eu(III)-Zugabe zeigt sich auch in einer Änderung der XANES-Spektren. Im Allgemeinen nimmt die Intensität des Carboxylat-Peaks nach der Komplexbildung stark ab, was auf eine Beteiligung der Carboxylat-Gruppen an der Komplexbildung von Eu(III) hinweist und die Interpretation von XAFS-Ergebnissen im harten Röntgen-Bereich bestätigt [3]. Die beobachtete Phasenseparation in dunkle, dichte und in hellere, weniger dichte Bereiche der HS-Eu(III)-Agglomerate führen in den XANES-Spektren zu Unterschieden im Bereich von Peaks, die üblicherweise phenolischen und aliphatischen Kohlenstoffatomen zugeordnet werden. Dies kann durch eine Trennung von HS-Bestandteilen mit unterschiedlichem phenolischem bzw. aliphatischem Gehalt und/oder mit unterschiedlichem Komplexierungsvermögen verschiedener HS-Bestandteile erklärt werden. Dadurch kann die Löslichkeit der HS-Eu(III)-Agglomerate sowie die Fähigkeit des HS, weitere Actinidionen zu binden, beeinflusst werden.

EXAFS Anwendungsbeispiel: Die Löslichkeit von vierwertigem Plutonium (Pu(IV)) im wässrigen Me-

dium ist aufgrund der Bildung schwerlöslicher Hydroxide bzw. Oxide sehr gering (etwa 10^{-10} mol/L). Diese Hydroxide bzw. Oxide zeigen eine hohe Tendenz zur Bildung von kolloidalen Partikeln im nm-Bereich, die die Pu-Konzentration in der mobilen wässrigen Phase um mehrere Größenordnungen erhöhen können. Die Bestimmung der Bildung, Menge und Stabilität solcher aquatischen Pu(IV)-Kolloide sind damit der entscheidende Faktor bei der Voraussage des Migrationsverhaltens von Pu(IV). Wir konnten die Struktur der Pu(IV)-Kolloide, die sich durch die Hydrolyse-Reaktion des Pu^{4+} -Kations bei verschiedenen pH_c -Werten von 0 bis 1,75 bilden, aus ihren Pu EXAFS-Spektren bestimmen [4].

Pu L3-EXAFS (Abb. 7) zeigt von Probe A zu Probe F mit steigendem pH_c -Wert folgende Trends: die Pu-O-Koordinationsschale (O: Sauerstoff) wird asymmetrisch, während die Amplitude der Pu-Pu-Wechselwirkung kontinuierlich steigt. Die Asymmetrie der Pu-O-Schale deutet auf die Bindung von unterschiedlichen Liganden ($-\text{O}^-$, $-\text{OH}$, OH_2) am Pu(IV) hin. Die in allen Spektren vorhandene Pu-Pu-Wechselwirkung deutet auf das Vorhandensein eines eher starren $-\text{Pu}-\text{O}-\text{Pu}$ -Gerüsts in der Struktur der Kolloide hin. Die Simulation der Daten zeigt deutlich, dass das $-\text{Pu}-\text{O}-\text{Pu}$ -Gerüst der Kolloide sich von der Struktur des PuO_2 (CaF_2 -Gitter: kubisch flächenzentriert) ableitet und aus defektreichen, kubischen Pu-Untergittern besteht.

Durch die Kombination der aus EXAFS gewonnenen Strukturin-

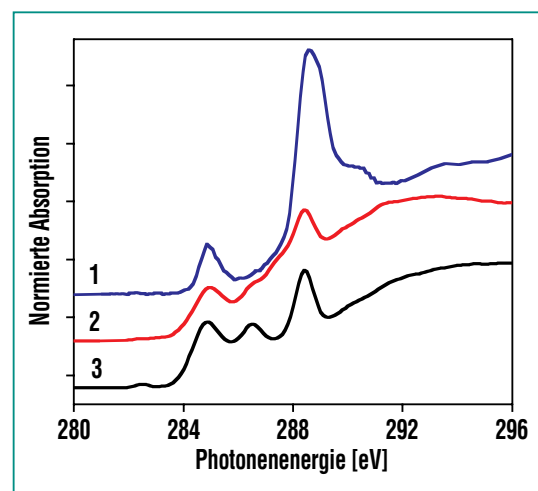


Abb. 6: C 1s-XANES von HS vor (1) und nach Eu(III)-Zugabe (2, 3).

formationen mit LIBD („laser induced breakdown detection“) -Ergebnissen ist es möglich, einen Mechanismus der Pu-Kolloid-Bildung zu postulieren. Aus LIBD-Untersuchungen [5] ist bekannt, dass die hydrolytische Bildung der Kolloide mit einer Abgabe von zwei Protonen verbunden ist. Wir schlagen einen Mechanismus vor, in dem sich die Pu-Kolloide durch Agglomeration kleiner Pu-Oxyhydroxid-Oligomere ($\text{Pu}_n\text{O}_{2n-x}(\text{OH})_{2x}(\text{H}_2\text{O})_z$) formieren (Abb. 8). Die Oligomere werden aus der sukzessiven Kondensation von monomeren Einheiten ($\text{Pu}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$), die über ihre Quader-Kanten verknüpft sind, unter Abgabe von zwei Protonen je Pu^{4+} -Ion gebildet. Die Asymmetrie der Pu-O-Schale folgt direkt aus diesem Mechanismus. Kondensationsreaktionen solcher kubischen Einheiten und Agglomeration der entstehenden Oligomeren führen automatisch zu einer dreidimensionalen Struktur mit einem kubischen Pu-Untergitter.

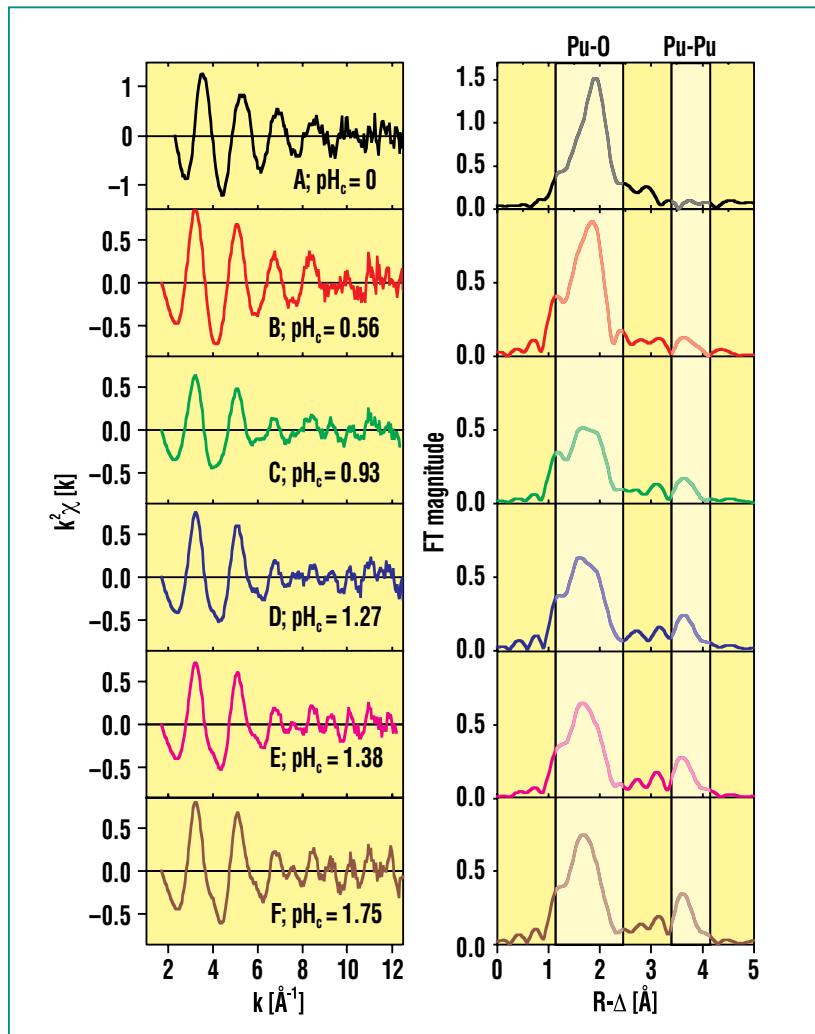


Abb. 7: Pu L3-EXAFS wässriger Pu(IV) Lösungen (1mM) bei variierendem pH_c.

Summenfrequenz- (sum frequency, SF)- Spektroskopie

Grundlagen: Bei der nichtlinearen optischen Methode der Summenfrequenz-(SF)-Spektroskopie [6] wird eine Probe mit intensivem Licht zweier Laser der Frequenzen ω_1 und ω_2 bestrahlt. Auf Grund der hohen Intensitäten können Photonen beider Strahlen gleichzeitig an die Probe ankopeln und Photonen der Frequenz $\omega_{SF} = \omega_1 + \omega_2$ erzeugen. Ein SF-Signal kann immer an einer Oberfläche oder Grenzfläche erzeugt werden und liefert daher grenzflächen-selektive Information.

Im INE wird erstmals die SF-Spektroskopie systematisch auf die Speziation der funktionellen Gruppen von Mineral/Elektrolyt-Grenzflächen angewendet, die in natürlichen Grundwässern eine wesentliche Rolle bei der Migration bzw. der Rückhaltung von Radionukliden spielen können. Die Technik ermöglicht die Identifikation und Quantifizierung solcher funktionellen Gruppen einer Oberfläche, die für die Reaktivität und die Adsorptions-/Desorptions-Eigenschaften der Grenzflächen verantwortlich sind.

SF-Spektroskopie Anwendungsbeispiel: Das SF-Spektrum einer bestimmten Oberfläche eines Saphirs (Aluminiumoxid-Mineral) unter einer wässrigen Elektrolytlösung bei pH_c 12,0 zeigt Abb. 9. Der Infrarot-(IR)-Laser wurde über den Spektralbereich abgestimmt, in dem die OH-Streckschwingungen zu erwarten sind. In Abb. 9 ist die Wurzel der SF-Intensität als Funktion der IR-Wellen-

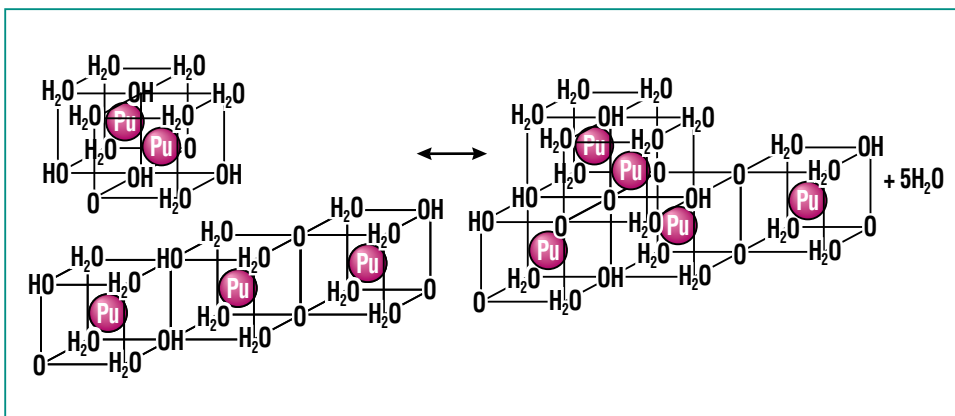


Abb. 8: Schematische Darstellung der Agglomeration eines Pu₂O₂(OH)₄(H₂O)₈-Dimers mit einem Pu₃O₄(OH)₄(H₂O)₁₂-Trimer.

lenzahl aufgetragen. Die Entfaltung des Spektrums liefert sieben Banden. Die beiden gestrichelt dargestellten Banden beruhen dabei auf denjenigen Wassermolekülen in unmittelbarer Nähe der Grenzfläche, denen eine polare Vorzugsorientierung aufgeprägt wird. Die fünf anderen Banden stammen von einer überraschend hohen Zahl von bis zu fünf Aluminol-Spezies (Aluminium in Kombination mit OH-Gruppen) bzw. von Wassermolekülen, die in spezifischer Weise gebunden sind. Das dominante Maximum bei 3693 cm^{-1} unter diesen fünf Banden interpretieren wir als OH-Gruppe, deren Sauerstoff als Brücke zwischen zwei [7] Al-Atomen fungiert. Bei der Deutung des Spektrums ist zu beachten, dass sich die Intensitäten der einzelnen Banden – im Unterschied zu den Intensitäten in einem Fluoreszenz-Experiment – nicht einfach addieren.

Aus den SF-Signalen kann man auf die absolute Orientierung der molekularen Dipole schließen. Wir können annehmen, dass der OH-Dipol der in dem kleinen Bild in Abb. 9 gezeigten Aluminol-Spezies in Richtung auf die Elektrolytlösung zeigt. Die polar geordneten Wassermoleküle in unmittelbarer Nähe der Grenzfläche (gestrichelt dargestellte Banden) weisen eine umgekehrte Orientierung auf (oben rechts in der Abb. 9), welches unserer Erwartung bei hohem pH_c entspricht. Die quantitative Messung der Dipolorientierung und Oberflächenkonzentration der verschiedenen Spezies als Funktion des pH_c -Wertes ist im Gange. Anschließend ist geplant, die Wechselwir-

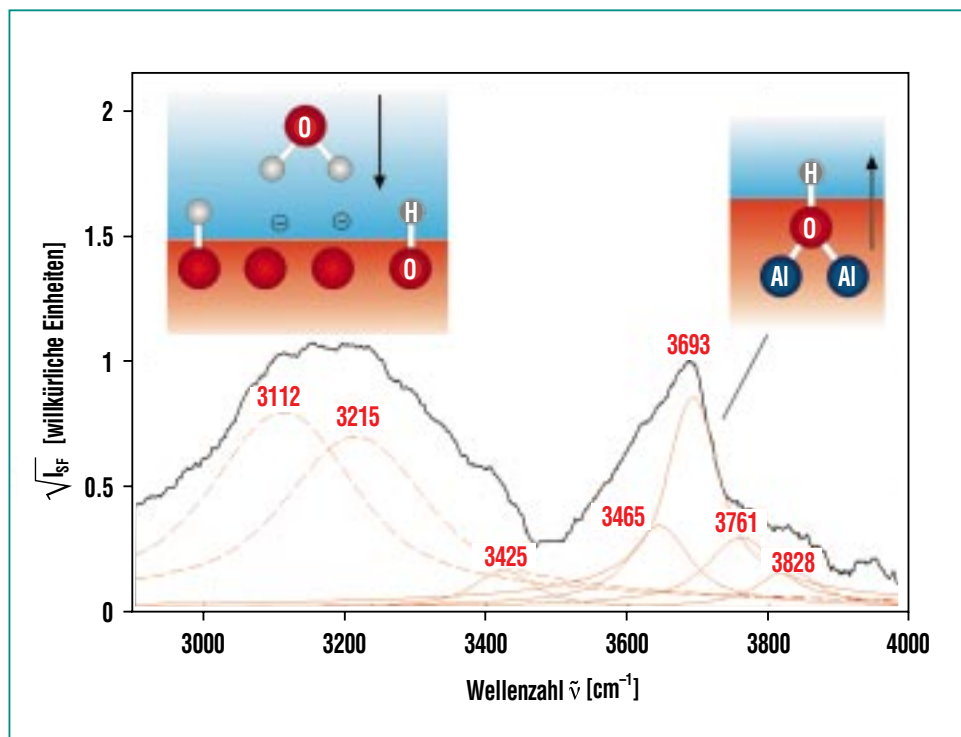


Abb. 9: Summenfrequenz-Spektrum einer Saphir-Oberfläche unter Wasser bei pH_c 12 zusammen mit dem Resultat der Entfaltung und der Interpretation. Die Pfeile symbolisieren die Dipole des polar geordneten Wasserfilms sowie die Dipole der Aluminol-OH-Gruppen, die als Brücke zwischen zwei Al-Atomen fungieren.

kung der chemischen Spezies an der Mineraloberfläche mit Actinidionen durch SF-Spektroskopie zu untersuchen. Es ist zu erwarten, dass wir durch diese Studien sowie durch die Kombination anderer Speziationsmethoden ein detailliertes, quantitatives Modell der Wechselwirkung von Actinidionen mit den Mineraloberflächen entwickeln können.

Zusammenfassung

Speziation von Actiniden mit spektroskopischen Methoden bzw. durch die Kombination verschiedener spektroskopischer Methoden ist für die Beurteilung der Langzeitsicherheit eines End-

lagers mit radioaktiven Abfällen unabdingbar. Nur durch konkretes Verständnis des Migrationsverhaltens der Actiniden kann der Nachweis der Langzeitsicherheit erbracht werden. Das Verständnis des Migrationsverhaltens von Actiniden kann wiederum nur durch Aufklärung der Reaktionsmechanismen, die zur Mobilisierung bzw. Immobilisierung von Actiniden in der Geo- und Hydrosphäre führen, erlangt werden. Die Aufklärung der Reaktionsmechanismen erfolgt mittels spektroskopischer Speziationsmethoden.

Literatur

- [1] M. Plaschke, J. Rothe, M.A. Denecke, Th. Fanghänel, *J. Electron Spec. Relat. Phenom.* 135, 55-64 (2004)
- [2] J. Rothe, M. Plaschke, M.A. Denecke, *J. Phys. IV France* 104, 421-424 (2003)
- [3] M.A. Denecke, D. Bublitz, J.I. Kim, H. Moll, I. Farkes, *J. Synchrotron Rad.* 6, 394-96 (1999)
- [4] J. Rothe, C. Walther, M.A. Denecke, Th. Fanghänel, *Inorg. Chem (im Druck)*
- [5] C. Walther, W. Hauser, H. Geckeis, Th. Fanghänel, *Nachrichten* 4, 179-184 (2003)
- [6] Y.R. Shen, *Nature* 357, 519 (1989); G.L. Richmond, *Chem. Rev.* 102, 2693 (2002)
- [7] K.C. Hass, W.F. Schneider, A. Curioni, W. Andreoni, *J. Phys. Chem. B* 104, 5527 (2000); V. Barrón, J. Torrent, *J. Colloid Interface Sci.* 177, 407 (1996)