



KfK 3010
November 1980

UO₂- und Spaltproduktfreisetzung aus Natriumlachen

W. Schütz
Laboratorium für Aerosolphysik und Filtertechnik

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Laboratorium für Aerosolphysik und Filtertechnik

KfK 3010

UO₂- und Spaltproduktfreisetzung aus Natriumlachen

W. Schütz

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

ZUSAMMENFASSUNG : UO_2 - und Spaltproduktfreisetzung aus Natriumlachen

Im KfK-Versuchsprogramm NALA wird die Freisetzung von Uran, Caesium, Jod und Strontium aus heißem Natrium in eine Inertgasatmosphäre untersucht. Die Versuche finden ihre Anwendung beim Core Catcher-Problem des SNR 300. Ein wichtiges Nebenprodukt sind Werte zur Natrium-Freisetzungsrates. In dem vorliegenden Bericht (Abschlußbericht der Phase NALA I) werden Versuche im Labormaßstab mit ca. 100 g Natrium beschrieben. Das Hauptziel der Versuche war, das Rückhaltevermögen des heißen Natriums für Brennstoff- und Spaltprodukte als Funktion verschiedener Parameter (Lachentemperatur, Strömungsverhältnisse des Inertgases an der Lachenoberfläche, Brennstoff- bzw. Spaltproduktkonzentration, Partikelgröße) größenordnungsmäßig festzulegen und die Freisetzungsmechanismen zu verstehen.

Als Ausgangssubstanzen wurden UO_2 -Pulver, metallisches Cs, NaJ-Pulver und SrO-Pulver verwendet. Typische Rückhaltefaktoren für Uran bzw. Jod sind 10^3 bzw. 3, weitgehend unabhängig von Temperatur und Konzentration.

Für Strontium ergab sich ein unterer Grenzwert von 10. Bei Caesium wurde eine starke Anreicherung im freigesetzten Natrium nachgewiesen. Bei Cs und J sind Verdampfungsprozesse, bei U und Sr mechanische Prozesse für die Freisetzung verantwortlich. Die Natriumfreisetzung ist proportional zum Dampfdruck.

ABSTRACT : UO_2 and Fission Product Release from Sodium Pools

In the KfK-NALA-program, the release of uranium, cesium, iodine and strontium from hot sodium into an inert gas atmosphere is investigated. The experiments are related to the SNR 300 core catcher problem. Values for the sodium release rate are important byproducts. In the present report (final report of the part NALA I), laboratory scale experiments with sodium amounts of the order of 100 g are described. The main objective of the experiments was to determine the retention capability of sodium for fuel and fission products as a function of various parameters (pool temperature, gas convection at the pool surface, fuel and fission product concentration, particle size) by orders of magnitude and to understand the release mechanisms.

Commencing substances in the sodium pool were UO_2 powder, Cs metallic, NaJ powder and SrO powder. Typical retention factors for uranium and iodine are 10^3 and 3, resp., not significantly depending on temperature and concentration. For strontium, a retention factor of 10 is considered as a lower limit. For cesium, a strong enrichment in the released sodium was found. The Cs and J release is governed by evaporation, the U and Sr release by mechanical processes. The sodium evaporation is proportional to the vapor pressure.

<u>INHALT</u>	<u>SEITE</u>
1. Einleitung	4
2. Zur Einteilung des NALA-Programms	5
3. Die Auswahl der Substanzen und der Versuchsparameter	
3.1 Zur Auswahl der Substanzen	6
3.2 Allgemeine Vorbemerkungen zur Freisetzung	6
3.3 Die Temperatur des Natriumpools	7
3.4 Brennstoff- und Spaltproduktkonzentration	7
3.5 Konvektion an der Lachenoberfläche	8
3.6 Physikalisch-chemischer Zustand des Brennstoffs und der Spaltprodukte	9
4. Die Experimente	
4.1 Versuche mit Transportgas	10
4.2 Versuche mit offenem Versuchsgefäß in der Glovebox	11
4.3 Entsorgung und Auswertung	12
4.4 Der Rückhaltefaktor	13
5. Uranfreisetzung: Versuchsparameter, Ergebnisse und Diskussion	
5.1 Überblick	14
5.2 Beschreibung der einzelnen Versuche	15
5.3 Fluorometrie und Aktivierungsanalyse	17
5.4 Untersuchungen zum Freisetzungsmechanismus	
5.4.1 Uranate	19
5.4.2 Anreicherung an der Lachenoberfläche	21
5.4.3 Filtrationsmessungen	23
5.4.4 Analogieversuche mit Wasser-Sand-Mischungen	25
6. Caesiumfreisetzung: Versuchsparameter, Ergebnisse und Diskussion	26
7. Jodfreisetzung: Versuchsparameter, Ergebnisse und Diskussion	
7.1 Beschreibung der einzelnen Versuche	29
7.2 Ein Modell zur Beschreibung der Freisetzungsraten	31
8. Strontiumfreisetzung: Versuchsparameter, Ergebnisse und Diskussion	33

	<u>SEITE</u>
9. Untersuchungen zur Natriumfreisetzung	
9.1 Vorbemerkungen	35
9.2 Natrium-Freisetzungsraten bei Versuchen mit Transportgas und Gefäßen der Typen A und B	36
9.3 Natrium-Freisetzungsraten bei Versuchen mit Transportgas und Gefäß Typ C	38
9.4 Natrium-Freisetzungsraten bei Versuchen mit offenem Gefäß in der Glovebox	39
9.5 Natrium-Freisetzungsraten bei siedendem Natrium	40
9.6 Messungen zur Partikelgröße von Natriumaerosolen kurz nach ihrer Entstehung	41
10. Fehlerbetrachtung	42
11. Zusammenfassung und Diskussion	43
Danksagung	47
Literatur	48
Verzeichnis der Tabellen	51
Verzeichnis der Abbildungen	64

1. EINLEITUNG

Bei schweren SNR-Störfällen mit Natriumaustritt aus dem Primärsystem, insbesondere bei einem Bethe-Tait-Störfall, können Brennstoff und Spaltprodukte aus dem heißen Natrium unter Bildung von Aerosolen an die Containmentatmosphäre abgegeben werden. Nach einem Störfall mit Tankversagen wirkt im Falle des SNR-300 insbesondere der Core Catcher als Aerosol-Langzeitquelle, da er den Hauptteil des Brennstoffs, der Spaltprodukte und des Natriums aufnimmt. Zur Abschätzung des Quellterms und der Containmentbelastung nach dem Störfall ist es notwendig, das Rückhaltevermögen des Natriums für Brennstoff und Spaltprodukte, die Freisetzungsraten und die Freisetzungsmechanismen experimentell und modelltheoretisch zu untersuchen. In diesem Zusammenhang interessiert auch die Frage nach der Natriumverdampfungsrate.

Im Rahmen des KfK-NALA-Programms wird dieser Themenkomplex untersucht. Der vorliegende Bericht behandelt Experimente und deren Interpretation aus der Phase NALA I. Hierbei geht es um Laborversuche mit Natriummengen der Größenordnung 100 g und UO_2 - bzw. Spaltproduktbeimischungen der Größenordnung 1 g. Aus der Vielzahl der möglichen Spaltprodukte wurden die Elemente Cs, J und Sr ausgewählt.

Beim Störfall erfolgt die Freisetzung aus dem Core Catcher in die Inertgasatmosphäre des inneren Containments. Daher wurde auch bei den Versuchen in allen Fällen mit Inertgas gearbeitet, d.h. es wurden keine Natriumbrände untersucht.

Hauptanliegen der Versuche war, das Rückhaltevermögen des Natriums als Funktion verschiedener Parameter, vor allem der Temperatur, größenordnungsmäßig festzulegen und durch sogenannte Rückhaltefaktoren quantitativ auszudrücken. Ferner wurde versucht, die Freisetzungsmechanismen zu verstehen und nach Möglichkeit mit einfachen Modellen zu beschreiben. Als Nebenprodukt lieferten die Versuche Aussagen zur Natrium-Verdampfungsrate.

2. ZUR EINTEILUNG DES NALA-PROGRAMMS

Das Programm kann in drei größere Bereiche aufgeteilt werden:

- die Phase NALA I mit Versuchen im Labormaßstab, Natriummengen der Größenordnung 100 g und Brennstoff- bzw. Spaltproduktbeimischungen der Größenordnung 1 g
- die Phase NALA II mit Versuchen im technischen Maßstab, Natriummengen der Größenordnung 1 kg, Beimischungen der Größenordnung 10 g (UO_2) bzw. 1 g (Spaltprodukte) und einem beheizbaren 2,2 m³-Kessel als Containment zur Untersuchung des Aerosolverhaltens in Natriumdampfatosphäre
- ergänzende Versuche im 4 m³-Kessel NABRAUS mit 2 kg Natrium und Beimischungen von ca. 20 g (UO_2) bzw. der Größenordnung 1 g (Spaltprodukte).

Bei dem vorliegenden Bericht handelt es sich um den Abschlußbericht der Phase NALA I. Erste Überlegungen und Tests zu den Versuchen stammen von Böhm. Von Jordan und Ozawa [1] wurde eine Versuchsreihe zur Uranfreisetzung durchgeführt, deren Resultate hier mit aufgeführt werden. Die Phase NALA I wurde 1979 abgeschlossen.

Inzwischen hat die Phase NALA II begonnen [2]. Hier sollen noch offene Fragen zur Freisetzung und weiterführende Problemstellungen wie das Aerosolverhalten in der Natriumdampfatosphäre des Containments behandelt werden. Die Versuche im NABRAUS-Kessel sind abgeschlossen und dokumentiert [3]. Auf die Resultate wird in Kap. 11 noch näher eingegangen.

Der aerosolphysikalische Teil des Programmes wird im wesentlichen in der Phase NALA II behandelt. Im hier beschriebenen Programmteil werden lediglich Messungen zur Partikelgröße der Natriumaerosole und des freigesetzten UO_2 beschrieben.

3. DIE AUSWAHL DER SUBSTANZEN UND DER VERSUCHSPARAMETER

3.1 Zur Auswahl der Substanzen

Der Kernbrennstoff besteht aus einem U/Pu-Mischoxid. Da sich beide Verbindungen in den hier interessierenden physikalischen und chemischen Eigenschaften ähnlich verhalten, konnte bei den Experimenten auf den Einsatz von Plutonium verzichtet werden. Infolge der geringen UO_2 -Mengen, die bei den Experimenten verwendet wurden (maximal 10 g), war die Einrichtung eines Kontrollbereiches nicht erforderlich. Bei den Spaltprodukten haben die Elemente Krypton, Caesium, Strontium und Jod Isotope mit Halbwertszeiten über einem Jahr, nämlich ^{85}Kr (10,7 a), ^{90}Sr (28 a), ^{137}Cs (30 a) und ^{129}J ($1,6 \cdot 10^7$ a). Krypton wird als Edelgas nicht im heißen Natrium zurückgehalten und bedarf somit im Gegensatz zu den anderen Elementen keiner Untersuchung. Jod ist unter den wichtigen Spaltprodukten auch mit dem relativ kurzlebigen Isotop ^{131}J (8,05 d) vertreten und nimmt wegen seiner Flüchtigkeit und seiner biologischen Wirkung eine gewisse Sonderstellung ein. Unter diesen Aspekten wurden die Spaltprodukte Cs, J und Sr für die Versuche ausgewählt, und zwar (s. Kap. 3.6) in Form von metallischem Cs und den Verbindungen NaJ und SrO. Außer im Falle des UO_2 wurde ausschließlich mit inaktivem Material gearbeitet, d.h. mit dem natürlichen Isotopengemisch der jeweiligen Substanzen, um außerhalb eines Kontrollbereiches arbeiten zu können.

3.2 Allgemeine Vorbemerkungen zur Freisetzung

Die Freisetzung einer Substanz X aus heißem Natrium in eine Inertgasatmosphäre kann von einer größeren Zahl von Parametern und Randbedingungen abhängen, wie z.B.

- Temperatur der Natriumlache
- Konzentration von X im Natrium
- Strömungsverhältnisse des Inertgases an der Lachenoberfläche
- Physikalisch-chemischer Zustand von X
- Geometrie der Lache
- Höhe des Natriumspiegels

- Wand- und Bodenmaterial
- Anwesenheit weiterer Substanzen in der Lache
- Restsauerstoff im Natrium und in der Atmosphäre

Es ist zunächst sinnvoll, sich bei der Festlegung der Randbedingungen an den SNR-Gegebenheiten zu orientieren. Andererseits ist aber auch eine gewisse Parametervariation notwendig, um deren Sensitivität zu erkennen und ein Hochrechnen von den Laborversuchen auf SNR-Bedingungen zu ermöglichen. Alle Abhängigkeiten in Form eines Parameterfeldes zu studieren war im Rahmen des hier beschriebenen Versuchsprogrammes nicht möglich. Die Untersuchungen konzentrieren sich auf die ersten vier der oben aufgeführten Punkte.

3.3 Die Temperatur des Natriumpools

Das in den Core Catcher einströmende Natrium hat eine Temperatur von ca. 500°C. Infolge der Nachwärme kommt es zu einer Aufheizung, und bei fehlender Wärmeabfuhr würde der Siedepunkt erreicht. Da der Core Catcher mit einer leistungsfähigen Kühleinrichtung versehen ist, wird die Natriumerwärmung beträchtlich reduziert. Selbst bei Zugrundelegung eines sehr konservativen Datensatzes errechnet man eine Maximaltemperatur von 750°C [4], die nach 12 Stunden erreicht wird. Danach folgt die Phase der allmählichen Abkühlung, und ab ca. 60 Stunden nach dem Störfallbeginn sinken die Temperaturen unter den Ausgangswert. Mit einer gewissen Toleranz kann man demnach den zu untersuchenden Temperaturbereich auf $400^{\circ}\text{C} \leq T \leq 800^{\circ}\text{C}$ festlegen. Experimente mit siedendem Natrium sind nicht erforderlich, und die Bereiche mit $T < 400^{\circ}\text{C}$ fallen wegen der geringen Freisetzungsraten nicht mehr ins Gewicht.

3.4 Brennstoff- und Spaltproduktkonzentration

Der Core Catcher nimmt nach dem Störfall einen großen Teil des Natriums und des Corematerials auf. Nach [4,5] wird mit folgenden Mengen der hier interessierenden Substanzen gerechnet: Die Mindestleckmenge Natrium beträgt 207 t, der wahrscheinlichste Wert 365 t. Mit dem Natrium gelangen 6,85 t UO_2 und 1,65 t PuO_2 in die Bodenkühleinrichtung. Für den Gesamtkern ergeben sich für die Zeit von $5 \cdot 10^3$ sec bis $2 \cdot 10^5$ sec nach Abschaltung

35,3 kg Caesium, 4,68 kg Strontium und 3,29 kg Jod. Hieraus folgen die Massenverhältnisse Brennstoff/Natrium = 1:42,9 und analog $1:1,03 \cdot 10^4$ (Caesium), $1:7,80 \cdot 10^4$ (Strontium) und $1:1,11 \cdot 10^5$ (Jod), wobei jeweils die wahrscheinlichste Natriummenge zugrundegelegt wurde. Übertragen auf die Laborversuche mit 100 g Natrium folgen hieraus die beizumischenden Mengen von 2,33 g Brennstoff, 0,0097 g Cs, 0,0013 g Sr und 0,0009 g J. Diese Mischungsverhältnisse konnten nur im Falle des Brennstoffs (UO_2) exakt und im Falle des Cs größenordnungsmäßig eingehalten werden. Bei Jod und Strontium waren zum Nachweis von Spuren im freigesetzten Natrium teilweise erheblich größere Mengen notwendig.

3.5 Konvektion an der Lachenoberfläche

Über dem heißen Natriumpool bilden sich Konvektionsströmungen aus, verursacht durch den Temperaturunterschied zwischen Pool und Containmentatmosphäre, deren mittlere Temperatur nach dem Störfall auf ca. $150^\circ C$ abgeschätzt wird [5]. Die Strömungsverhältnisse an der Pooloberfläche können die Freisetzungsraten beeinflussen. Möglich ist auch ein mechanisches Mitreißen von Partikeln, die sich an der Oberfläche angelagert haben.

Man spricht von "natürlicher Konvektion", wenn das Pool-Containmentsystem sich selbst überlassen wird, d.h. wenn keine weiteren Gasströmungen aufgeprägt werden. Diese Randbedingung war bei den NALA I-Versuchen nicht erfüllt; die Versuche waren aufgebaut nach dem Prinzip, die aus dem Pool freigesetzten Mengen in Kühlfallen und Filtern zum Zweck der späteren Analyse aufzufangen. Hierzu war es notwendig, entweder ein Transportgas direkt durch das Versuchsgefäß zu leiten oder die aus dem Gefäß freigesetzten Mengen abzusaugen. In der letzteren Methode kann ein gewisser Übergang von der erzwungenen zur natürlichen Konvektion gesehen werden, da hier der Bereich der Lachenoberfläche nicht direkt von der aufgeprägten Strömung erfaßt wird. Die genaue Untersuchung der Freisetzung bei natürlicher Konvektion wird jedoch in der Versuchsphase NALA II [2] durchgeführt, bei der ein Containment-Pool-System zur Verfügung steht mit Temperaturen, die weitgehend den Störfallbedingungen entsprechen.

3.6 Physikalisch-chemischer Zustand des Brennstoffs und der Spaltprodukte

Die hier untersuchten Substanzen weichen in ihrem physikalischen und chemischen Verhalten beträchtlich voneinander ab. Uran liegt bereits als Brennstoff in der Oxidphase vor (UO_2). Mit Natrium und zusätzlichem Sauerstoff ist bei hohen Temperaturen eine Reaktion zu Natriumuranat möglich (z.B. Na_3UO_4) [6]. Im hier untersuchten Temperaturbereich sind UO_2 und alle eventuell auftretenden Verbindungen in fester Form.

Metallisches Caesium ist bei Normaldruck von $28,5^\circ C$ bis $690^\circ C$ flüssig und bei höheren Temperaturen gasförmig. Es hat also in dem interessierenden Temperaturbereich einen hohen Dampfdruck. Mit dem Restsauerstoff im Natrium besteht die Möglichkeit einer Oxidation. Thermodynamische Berechnungen zeigen jedoch, daß die metallische Phase wahrscheinlicher ist als die Oxidphase [7]. Bei Gegenwart des Spaltproduktes Jod kann eine Reaktion zu Caesiumiodid erfolgen. Es konnte jedoch experimentell nachgewiesen werden [8], daß CsJ mit Na zu NaJ und elementarem Cs reagiert. Jod ist wegen seines niedrigen Schmelz- bzw. Siedepunktes ($114^\circ C$ bzw. $184^\circ C$) eine stark flüchtige Substanz. In Gegenwart von Natrium kommt es aber zu einer Jodidreaktion. Nach [9] kann angenommen werden, daß Jod im Natrium mit großer Wahrscheinlichkeit zu NaJ gebunden wird. Der Schmelzpunkt des NaJ liegt bei $651^\circ C$. Somit kann im hier untersuchten Temperaturbereich das Freisetzungsverhalten beim Übergang von der festen in die flüssige Phase untersucht werden. Strontium reagiert mit dem Restsauerstoff im Natrium zu SrO [10]. Hierbei handelt es sich um eine schwer flüchtige Substanz mit einem Schmelzpunkt bei $2430^\circ C$.

Die Laborversuche wurden aus den geschilderten Gründen mit UO_2 , metallischem Cs , NaJ und SrO durchgeführt. Zur besseren Übersicht sind Dichte, Schmelz- und Siedepunkt dieser Substanzen in Tab. 1 aufgeführt.

Bei UO_2 ergibt sich die Frage nach der zu verwendenden Partikelgröße. Beim Auftreffen von flüssigem UO_2 auf Natrium entstehen Partikeln der Größenordnung $100 \mu m$ [11]. Mit Rekondensationsaerosolen von $0,01$ bis $1 \mu m$ [12] ist ebenfalls zu rechnen, da beim Störfall ein Teil des Brennstoffs verdampft. Ferner müssen auch größere Bruchstücke bis hin zu noch unzerstörten Pellets in Betracht gezogen werden. Daher erscheint es notwendig, bei UO_2 die Abhängigkeit der Freisetzungsrates von der Partikelgröße gesondert zu untersuchen.

4. DIE EXPERIMENTE

4.1 Versuche mit Transportgas

Beim weitaus größten Teil der Versuche wurde mit einem Transportgas gearbeitet zur Beförderung der freigesetzten Mengen in Kühlfallen und Filter. Es handelte sich dabei also um Versuche mit erzwungener Konvektion. Sie liefen typischerweise nach dem folgenden Schema ab:

In einer Glovebox wurde eine bestimmte Natriummenge abgewogen und zusammen mit der zu untersuchenden Substanz in ein Versuchsgefäß eingefüllt. Danach wurde das Gefäß in die Versuchsanordnung eingebaut und in einem Ofen auf die gewünschte Temperatur hochgeheizt. Nach Erreichen der Solltemperatur wurden die verdampfenden oder durch andere Mechanismen freigesetzten Mengen mit Hilfe eines regelbaren Inertgasstromes in Kühlfallen geleitet und dort niedergeschlagen. Das Transportgas strömte vor Erreichen des Natriums durch einen Vorheizbogen und erreichte so die gleiche Temperatur wie der Pool. Es bestand direkter Kontakt zwischen dem Gas und der Pooloberfläche. Die Netto-Versuchsdauer war so bemessen, daß ca. 10 % - 20 % des Natriuminventars freigesetzt wurde. Durch Regelung des Ofens von Hand konnte die Solltemperatur auf ca. + 3 % konstant gehalten werden.

Es waren drei verschiedene Versuchsgefäßtypen eingesetzt (vgl. Abb. 1):

- A) Zylindrischer Edelstahltopf, 7 cm \emptyset , 10 cm Höhe, Rohr zur Aufnahme des Thermoelementes am Deckel befestigt, Ein- und Ausströmrohre mit gleichem Durchmesser, vertikale Anordnung. Mit Gefäßen dieses Typs wurden die meisten Versuche durchgeführt.
- B) Ähnlich A), jedoch mit Thermoelementrohr im Boden und vergrößertem Ausströmrohr. Dieses Gefäß wurde benutzt, um zusätzlich die Brennstoff- bzw. Spaltproduktkonzentration in Abhängigkeit von der Höhe im Pool bestimmen zu können.
- C) Edelstahlrohr, 6 cm \emptyset , 20 cm Länge. Thermoelemente zur Bestimmung der Lachen- und Gastemperatur, horizontale Anordnung. Bei diesem Gefäßtyp sind die Strömungsverhältnisse des Inertgases besser definiert als bei A) oder B). Die Umlenkung des Gasstromes an der Oberfläche entfällt. Die Gastemperatur kann mitgemessen werden.

In Abb. 2 ist der Versuchsaufbau schematisch dargestellt. Das Inertgas strömte durch einen Vorheizbogen zum Versuchsgefäß und transportierte die dort freigesetzten Mengen durch beheizte Rohrleitungen in zwei Kühlfallen (Kühlung mit N_2 flüssig) und einen abschließenden Filter (Porengröße $0,2 \mu m$). Hinter dem Filter befand sich eine Förderpumpe mit Regulierventilen. Um Untergrundeffekte zu vermeiden, wurde der Inertgasstrom bei der Hochheiz- und Abkühlphase durch eine Bypass-Leitung geführt, die ebenfalls mit Kühlfalle und Filter ausgestattet war. Mit Durchflußmessern und Gasuhren wurden der Gasvolumenstrom (bei Raumtemperatur) und die Gasmenge vor dem Versuchsgefäß und nach dem Filter gemessen. Der größte Teil des Versuchsstandes war unter einer Abzugsanlage aufgebaut.

Im Ofen konnten Temperaturen bis zu $1100^\circ C$ erreicht werden. Die Versuche wurden im Temperaturbereich zwischen $400^\circ C$ und $900^\circ C$ durchgeführt. Versuchsgefäß, Natrium und Trägergas bildeten ein nahezu isothermes System. Um einige Gramm Natrium abzuschneiden, war bei $500^\circ C$ eine Versuchsdauer von etwa 2 Stunden erforderlich, während bei $800^\circ C$ bereits wenige Minuten ausreichten.

Normalerweise diente Argon als Trägergas. In einigen Fällen wurde auch Helium benutzt, da Argon bei den in den Kühlfallen herrschenden Temperaturen des flüssigen Stickstoffs ($-196^\circ C$) ausfriert; dies erschwert die Trägergasregulierung und die Bilanzierung der Gasmengen. Es konnte jedoch gezeigt werden, daß nach einer anfänglichen Stabilisierungsphase der Gasvolumenstrom zu den Kühlfallen etwa gleich dem abgepumpten Gasvolumenstrom ist.

4.2 Versuche mit offenem Versuchsgefäß in der Glovebox

Die oben beschriebene Versuchsanordnung diente zur Untersuchung der Freisetzungsraten bei erzwungener Konvektion. Der Übergang zur "natürlichen Konvektion" war durch Abschalten der Förderpumpe nicht zu erreichen wegen der schwer zu definierenden Temperatur- und Leitungsquerschnittsverhältnisse sowie wegen des Ausfrierens von Argon in den Kühlfallen. Daher wurden ergänzende Versuche mit offenem Versuchsgefäß in der Inertgasatmosphäre einer Glovebox durchgeführt. Das Prinzip der Anordnung ist in Abb. 3 dargestellt: In dem mit einer Heizwicklung versehenen, offenen Versuchsgefäß ($7 \text{ cm } \emptyset$) wurde Natrium (ca. 100 g) auf Temperaturen bis

570°C erwärmt. Dem Natrium wurden UO_2 -Pulver (ca. 2 g) oder NaJ bzw. SrO (ca. 1 g) beigemischt. Die freigesetzten Mengen gelangten zunächst in die Stickstoffatmosphäre der Glovebox und wurden von dort durch einen Trichter nahezu vollständig abgesaugt. Der Abstand zwischen Trichter und oberem Gefäßrand betrug etwa 2 cm. Die Stickstofftemperatur wurde an der Decke der Glovebox gemessen und lag bei maximal 60°C. Außerhalb der Glovebox war zur Aerosolabscheidung die übliche Anordnung mit Kühlfalle und Filter angebracht. Der Gasvolumenstrom wurde mit einer Gasuhr gemessen.

Auch in diesem Fall handelt es sich um eine Anordnung mit erzwungener Konvektion, da die freigesetzten Mengen abgesaugt werden. Es besteht jedoch kein direkter Kontakt zwischen Transportgas und Lachenoberfläche, wodurch die Möglichkeit des mechanischen Mitreißens erheblich reduziert wird.

Infolge der Anordnung mit offenem Versuchsgefäß war es möglich, eine Reihe weiterer Untersuchungen durchzuführen. So konnten z.B. durch Abpipettieren in-situ-Proben von der Lachenoberfläche bei hohen Temperaturen entnommen werden, um Anreicherungen an der Oberfläche zu untersuchen. Ferner wurde die Anordnung dazu benutzt, die Partikelgröße von Natriumaerosolen in Stickstoffatmosphäre kurz nach ihrer Entstehung zu messen.

4.3 Entsorgung und Auswertung

Nach Beendigung eines Versuches und Wiedererkalten des Natriums im Versuchsgefäß wurde der komplette Versuchsaufbau zerlegt. Die in den Kühlfallen, auf dem Filter und in den Rohrleitungen abgeschiedenen Natriummengen wurden mit Methylalkohol und H_2O herausgewaschen. Als besonders effektiv erwies sich hierzu eine Mischung aus CH_3OH (90 %) und H_2O (10 %). Die so abreagierten und gelösten Mengen wurden verschiedenen Analyseverfahren zugeleitet. Zunächst war durch Titration der Natriumanteil zu bestimmen. Die Analyse auf Uranspuren geschah mit Hilfe der Fluorometrie und (stichprobenartig) der Aktivierungsanalyse. Auch Cs wurde aktivierungsanalytisch bestimmt, J durch iodometrische Titration und Sr durch Atomabsorptionsspektrometrie. Die insgesamt freigesetzte Menge ergab sich aus der Summe der in den Kühlfallen, den verbindenden Rohrleitungen und auf dem Filter abgelagerten Mengen. Die im Versuchsgefäß verbliebenen Mengen mußten zur Entsorgung ebenfalls herausgelöst

werden. Bei mehreren Versuchen wurde das Natrium in einzelnen Schichten abgetragen und auf seinen Uran- bzw. Spaltproduktanteil hin analysiert. So ergab sich eine Aussage über dessen Verteilung als Funktion der Lachenhöhe und insbesondere über eventuelle Anreicherungen an der Lachenoberfläche.

4.4 Der Rückhaltefaktor

Es ist anzunehmen, daß eine gewisse Proportionalität zwischen der freigesetzten Menge der Substanz X und der freigesetzten Natriummenge sowie der Konzentration von X in der Lache besteht, d.h.

$$(m_X)_{\text{frei}} \sim (m_X/m_{\text{Na}})_{\text{Lache}} \cdot (m_{\text{Na}})_{\text{frei}}$$

Aus dieser Beziehung wird der "Rückhaltefaktor RF" definiert:

$$\text{RF} = \frac{(m_X/m_{\text{Na}})_{\text{Lache}}}{(m_X/m_{\text{Na}})_{\text{frei}}}$$

Um die einzelnen Versuche miteinander vergleichen zu können, wird das Resultat eines Versuches durch RF angegeben, d.h. die freigesetzte Menge der Substanz X wird auf die freigesetzte Natriummenge und die Lachenkonzentration normiert. Dies ist sinnvoll, solange die Bedingungen $(m_X)_{\text{frei}} \ll (m_X)_{\text{Lache}}$ und $(m_{\text{Na}})_{\text{frei}} \ll (m_{\text{Na}})_{\text{Lache}}$ erfüllt sind. Im allgemeinen wurden die Versuche dementsprechend ausgelegt; typischerweise waren die Versuchszeiten so bemessen, daß ca. 10 % des Natriums in der Lache verdampfte.

In diesem Fall kann man von einer näherungsweise unveränderten Lachenkonzentration ausgehen (lediglich beim Caesium ist wegen seiner hohen Verdampfungsrate diese Beziehung nicht mehr erfüllt). Es wurden keine Versuche mit einer vollständigen Freisetzung des Natriums aus dem Versuchsgefäß durchgeführt.

In früheren Publikationen (z.B. [13,14]) wurde statt "Rückhaltefaktor RF" die Bezeichnung "Dekontaminationsfaktor DF" verwendet. Da RF den Sachverhalt wesentlich besser beschreibt, wird DF heute nicht mehr verwendet. Große RF-Werte entsprechen einer hohen Rückhaltefähigkeit des Natriums für die betreffende Substanz.

5. URANFREISETZUNG: VERSUCHSPARAMETER, ERGEBNISSE UND DISKUSSION

5.1 Überblick

Der Schwerpunkt des NALA-Programms liegt bei der Untersuchung der Uranfreisetzung aus Natriumlachen. In der Phase NALA I wurden insgesamt 24 Versuche mit UO_2 -Natrium-Mischungen durchgeführt. Bei der weitaus größten Zahl der Versuche wurde UO_2 -Pulver mit einer mittleren Partikelgröße von 20 μm benutzt; es handelte sich hierbei um das feinkörnigste kommerziell erhältliche Pulver. Die Partikelgröße liegt im Bereich zwischen Rekondensationsaerosolen und fragmentierten Partikeln. Das Partikelgrößenspektrum, basierend auf einer vom Hersteller durchgeführten Siebanalyse, wird in Abb. 7 gezeigt. Die Darstellung ist einer Notiz von Böhm / 15 / entnommen. Danach waren 4 % der Partikel $< 5 \mu\text{m}$ und 11 % $> 40 \mu\text{m}$.

Die UO_2 -Natrium-Mischungen im Versuchsgefäß bestanden typischerweise aus 100 g Na und UO_2 -Mengen der Größenordnung 1 g. Dieses Verhältnis entspricht der Störfallsituation. Die wichtigste Fragestellung war, den Rückhaltefaktor RF für dieses Mischungsverhältnis als Funktion der Lachentemperatur zu bestimmen. Die ursprüngliche Zielvereinbarung / 16 / sah Versuche bis zum Siedepunkt des Natriums vor. Diese Randbedingung wurde jedoch inzwischen fallengelassen, da die Bodenkühleinrichtung ein Natriumsieden im Core Catcher verhindert. Daher lag der untersuchte Temperaturbereich zwischen 430 °C und 830 °C, mit Ausnahme der drei ersten Versuche, die von Ozawa / 1 / bei siedendem Natrium durchgeführt wurden.

Neben der Temperatur wurden auch die Uranmenge in der Natriumlache und der Trägergasvolumenstrom an der Lachenoberfläche variiert, um den Einfluß dieser Parameter auf RF feststellen zu können. Es wurde mit UO_2 -Mengen bis zu 10 g und Gasströmungen von 0 bis 20 l/min gearbeitet. Daneben wurde auch die Strömungsgeometrie verändert durch Einsetzen verschiedener Versuchsgefäßtypen (s. Kap. 4). Bei der überwiegenden Zahl der Versuche wurden die Typen A und B und der Versuchsaufbau mit Ofen und Transportgas verwendet, um den Temperaturbereich voll abdecken zu können. In einer Versuchsreihe mit offenem Versuchsgefäß in einer Glovebox wurde der Übergang von der aufgeprägten zur natürlichen Konvektion und damit zu den realistischen

Randbedingungen des Core Catcher-Problems untersucht.

Auch die Partikelgröße wurde variiert. Neben der Standardgröße (20 μm) wurden UO_2 -Partikel mit mittleren Durchmessern von 112 μm und 188 μm verwendet (0,22 % abgereichert, aus gebrochenen und gesiebten UO_2 -Sinterkörpern, Bereiche 100 - 125 μm und 177 - 200 μm , Siebanalyse) sowie 565 μm (Natururan, 530 - 600 μm) und Pellets.

Der Urangehalt im freigesetzten Natrium wurde fluorometrisch bestimmt. Mit dieser Methode können in einer 150 mg-NaCl-Probe Uranspuren bis herab zu 10 ng festgestellt werden. Der obere Grenzwert für nachweisbare Uranspuren im freigesetzten Natrium liegt damit, wenn 1 g UO_2 im Versuchsgefäß war, bei $\text{RF} = 5 \cdot 10^4$. Verunreinigungen, z.B. durch Bestandteile des Edelstahls, können diesen Wert etwas nach unten drücken. Andererseits lassen sich höhere RF-Werte nachweisen, wenn größere UO_2 -Mengen in das Versuchsgefäß gegeben werden. Mit Hilfe der Aktivierungsanalyse wurden die Fluorometerwerte stichprobenartig überprüft. Spezielle Untersuchungen hatten das Ziel, Beiträge zum Verständnis des Freisetzungsmechanismus zu liefern. Hierzu gehören Untersuchungen zur Urananreicherung an der Lachenoberfläche, experimentelle und theoretische Studien zur Uranatbildung, Filteranalysen des freigesetzten UO_2 sowie Analogieversuche mit Wasser-Sand-Mischungen.

5.2 Beschreibung der einzelnen Versuche

Anhand der Tabellen 2, 3, 4 und 5 sollen nun die wichtigsten Randbedingungen, Parameter und Ergebnisse der Uranversuche beschrieben werden. Die Versuche 1 - 7 waren orientierende Versuche, um das Verhalten von RF bei 892 $^{\circ}\text{C}$ und 530 $^{\circ}\text{C}$ mit unterschiedlichen Konzentrationen und Transportgasströmungen zu untersuchen. Dem "Netto-Versuch" ging jeweils eine Vorheizphase bei 800 $^{\circ}\text{C}$ voraus, um eventuelle Uranatreaktionen (s. Kap. 5.4.1) zu begünstigen. Die Versuche 8 - 10 dienten der Erfassung einer eventuellen RF-Temperaturabhängigkeit, diesmal ohne Vorheizphase. In allen Fällen wurden Versuchsgefäße des Typs A verwendet. Erstmals bei Versuch 11 kam ein Gefäß des Typs B zum Einsatz; hier wurde zusätzlich zum Urangehalt im freigesetzten Natrium auch die vertikale Uranverteilung im Gefäßrückstand bestimmt, insbesondere die Urananreicherung an der Lachenoberfläche (s. Kap. 5.4.2).

Bei allen Versuchen konnten im freigesetzten Natrium Uranspuren nachgewiesen werden, allerdings nur in sehr geringen Mengen. Es ergaben sich Rückhaltefaktoren der Größenordnung 10^3 , weitgehend unabhängig von Temperatur, Konzentration und Transportgasströmung. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Genauigkeit in RF wegen der geringen freigesetzten Uranmengen mit $\pm 40\%$ abgeschätzt wird. Der Mittelwert $RF = (1,6 \pm 0,7) \cdot 10^3$ über alle elf Versuche erfaßt innerhalb der jeweiligen Fehlergrenzen den niedrigsten und den höchsten Einzelwert, d.h. man darf aus den Messungen keine RF-Abhängigkeit von einer der variierten Größen folgern. Konstante RF-Werte bedeuten, daß die Uranfreisetzung direkt proportional zur Natriumfreisetzung, d.h. offenbar streng an diese gekoppelt ist. Die schichtweise Analyse des Gefäßrückstandes (Versuch 11) wies eine sehr inhomogene Verteilung des UO_2 -Pulvers im Natrium auf. Es konnte eine deutliche Anreicherung an der Lachenoberfläche festgestellt werden. Offensichtlich ist die Oberflächenspannung des flüssigen Natriums in der Lage, kleine UO_2 -Partikeln trotz ihrer erheblich höheren Dichte festzuhalten. Es gibt, wie später noch gezeigt wird, mehrere Hinweise darauf, daß die Oberflächenanreicherung im Freisetzungsmechanismus eine wichtige Rolle spielt.

In Tab. 3 sind die Experimente mit UO_2 -Partikeln $> 100 \mu m$, Versuchsaufbau mit Transportgas und Versuchsgefäßen Typ A und B aufgeführt. Während bei den Pellet-Versuchen keine Uranspuren im freigesetzten Natrium nachgewiesen werden konnten ($RF > 2 \cdot 10^5$), ergaben sich bei $112 \mu m$, $188 \mu m$ und $565 \mu m$ -Partikeln wieder endliche RF-Werte, die nur eine schwache Abhängigkeit von d erkennen lassen. Es ist zur Zeit noch nicht möglich, diese schwache Abhängigkeit (sie ist nicht proportional zur Gesamtoberfläche der UO_2 -Menge im Versuchsgefäß) theoretisch zu interpretieren. Es gibt aber Hinweise darauf, daß größere UO_2 -Partikeln in heißem Natrium in kleinere Partikeln zerlegt werden (s. Kap. 5.4.3), was eine Freisetzung begünstigt. Bei späteren Versuchen mit veränderter Geometrie (s. Tab. 4 und 5) wurden wesentlich größere Abhängigkeiten von der Partikelgröße gefunden.

Relativ kleine RF-Werte ergaben sich, wie in Tab. 4 gezeigt, bei Versuchen mit dem Versuchsgefäß Typ C. Hier strömt das Transportgas ohne Umlenkung

parallel zur Lachenoberfläche, und mitgerissene Teilchen (die z.B. aus der Anreicherungsschicht an der Oberfläche stammen) müssen nur eine sehr niedrige Barriere von ca. 1 cm Höhe überwinden (bei Typ A und B ca. 10 cm), um in das Abscheidesystem zu gelangen. Für 20 µm-Pulver wurden RF-Werte bis herab zu 26 gefunden. Eine Möglichkeit der Interpretation dieser Ergebnisse liegt in der Annahme, daß eine Parallelströmung ein wesentlich effektiveres Mitreißen von Oberflächenpartikeln bewirkt als eine Strömung, die im Bereich der Oberfläche um 180 ° umgelenkt wird. Auch dürfte die Höhe der Barriere einen gewissen Einfluß haben.

Bei den Versuchen mit dem Typ C-Gefäß können die Strömungsverhältnisse relativ genau angegeben werden. Andererseits entspricht aber die isotherme Parallelströmung nicht den Randbedingungen des SNR-Störfalles. Diese werden in den in Tab. 5 aufgeführten Experimenten mit offenem Versuchsgefäß in einer inertisierten Glovebox wesentlich besser wiedergegeben. Hier wird die Konvektion durch den hohen Temperaturgradienten oberhalb der Lache bestimmt (Lachentemperatur ca. 500 °C, Gastemperatur ca. 50 °C). Allerdings mußten die freigesetzten Aerosole zum Nachweis des Urananteiles abgesaugt werden, so daß auch hier keine völlig natürliche Konvektion vorlag. Der Rückhaltefaktor für 20 µm-Pulver liegt im Mittel bei $4 \cdot 10^3$, für 188 µm-Pulver bei $3 \cdot 10^4$. Es wird also auch in diesem Fall eine Uranfreisetzung beobachtet, die bei 20 µm-Pulver in der typischen Größenordnung $RF = 10^3$ liegt. Es besteht jedoch eine Tendenz zu etwas größeren RF-Werten als bei den Transportgasversuchen, d.h. bei natürlicher Konvektion dürfte die Freisetzung etwas geringer sein als bei aufgeprägter Konvektion. Auch liegt eine deutliche Abhängigkeit von der Partikelgröße vor.

5.3 Fluorometrie und Aktivierungsanalyse

Wie bereits weiter oben erwähnt, ist die Fluorometrie eine sehr empfindliche Methode zum Nachweis von Uranspuren / 17 /. Im NALA-Programm geht es um den Nachweis von Uran in NaCl. Abb. 8 zeigt die Fluorometer-Eichkurve; sie wurde punktweise bestimmt mit jeweils 150 mg NaCl, LiF-Tabletten und definierter Zugabe von Uranylнитrat. Wenn keine Verunreinigungen vorhanden sind, können in einer 150 mg NaCl-Probe Uranspuren bis zu 10 ng festgestellt

werden. Da jedoch in allen Proben Verunreinigungen auftreten können, z.B. durch Bestandteile des Edeltstahls, muß deren Einfluß auf die Messung untersucht werden, um Fehlinterpretationen zu verhindern.

Eine spezielle Versuchsreihe diente der Untersuchung von Störeffekten bei der Fluorometrie durch Fremdsubstanzen. Hierbei ging es um Spuren der im Edeltstahl vorhandenen Elemente (Fe, Cr, Mn, Ni, Si, Mo, Ta), Abrieb von Dichtungen (Al, Cu), Indikatorlösung (Phenolphthalein) sowie um Effekte beim Über- oder Unterschreiten des Neutralisationswertes pH 7. Um eine konservative Abschätzung zu erhalten, wurden jeweils relativ große Mengen eingewogen im Vergleich zu den Uranspuren.

In Tab. 6 sind die Resultate zusammengestellt. Es ergab sich, daß die untersuchten Substanzen in allen Fällen die Fluorometrie nur geringfügig beeinträchtigen. Dabei können positive und negative Anzeigen auftreten, d.h. einen Urananteil vortäuschen bzw. die Anzeige vorhandener Uranspuren abschwächen. Beim häufigsten Fall, nämlich der Verunreinigung durch Eisen, tritt eine geringe Nullpunktverschiebung zu negativen Werten auf. Der größte Störeffekt trat bei der eingedampften pH 11-Lösung auf. In der Praxis kann jedoch eine Falschtitration, die zu so großen pH-Werten führt, ausgeschlossen werden. Allgemein kann man aus den Resultaten schließen, daß durch Fremdsubstanzen die Nachweisgrenze von 10 ng nach etwa 50 ng verschoben wird.

Neben der Fluorometrie kann auch die Aktivierungsanalyse zur Spurenbestimmung herangezogen werden. Zur Kontrolle der Fluorometerwerte wurden daher stichprobenartig auch einige Aktivierungsanalysen vorgenommen. Die Ergebnisse werden in Tab. 7 aufgeführt. Bei niedrigen Urankonzentrationen in den Proben stimmen Aktivierungsanalyse und Fluorometrie innerhalb $\pm 30\%$ überein. Größere, systematische Abweichungen treten bei hohen Konzentrationen auf, wie z. B. bei Proben aus dem Gefäßrückstand. Hier liefert die Aktivierungsanalyse höhere Werte. Da zur RF-Bestimmung nur die niedrigen Konzentrationen relevant sind, wurden die Ursachen der Abweichung nicht weiter verfolgt. Es soll daher an dieser Stelle keine Aussage darüber getroffen werden, welche der beiden Methoden bei höheren Urankonzentrationen die genaueren Werte liefert.

5.4 Untersuchungen zum Freisetzungsmechanismus

5.4.1 Uranate

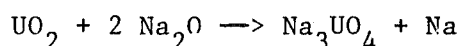
Es sind mehrere Mechanismen denkbar, die die Freisetzung einer Fremdsubstanz X aus einer Flüssigkeit bewirken können. Hierzu gehören

- Verdampfung von X
- Chemische Reaktion von X mit der Flüssigkeit unter Bildung einer Verbindung mit höherem Dampfdruck
- Mechanische Freisetzung

Unter "mechanischer Freisetzung" ist vor allem das Mitreißen von Partikeln der Substanz X mit der Gasströmung oberhalb der Lache zu verstehen. Es gibt mehrere Wege, auf denen die Partikeln in die Gasströmung gelangen können. Hierauf wird im nächsten Abschnitt (5.4.2.) noch weiter eingegangen.

Der Dampfdruck des UO_2 ist im hier untersuchten Temperaturbereich noch unmeßbar klein. Die gemessenen Freisetzungsraten können mit der UO_2 -Verdampfung nicht erklärt werden. Daher soll in diesem Abschnitt untersucht werden, ob die Bildung einer Uran-Natrium-Verbindung für die Freisetzung verantwortlich gemacht werden kann.

Im System Natrium + Uran + Sauerstoff kann es bei hohen Temperaturen zu einer Uranatreaktion kommen / 6 /, z.B. nach der Reaktionsgleichung



Ein Verfahren zur Uranatherstellung besteht nach / 18 / darin, passende Mischungen von UO_2 und Na_2O in einer versiegelten Nickelkapsel bei 800°C ein bis zwei Tage aufzuheizen. Obwohl bei den NALA-Versuchen mit Schutzgas gearbeitet wird, kann davon ausgegangen werden, daß genügend Restsauerstoff zur Verfügung steht, um eine Uranatreaktion zu ermöglichen. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Temperatur stark zu. Aus / 19 / kann näherungsweise die Reaktionszeit entnommen werden. Typische Werte für die Zeit der Halbreaktion sind z.B. 1000 Stunden bei 500°C und 1 Stunde bei 800°C .

Eine Uranfreisetzung durch Uranatreaktion ist über folgende Prozesse denkbar:

- 1) Verdampfung, dazu wäre notwendig, daß der Dampfdruck von Na_3UO_4 erheblich über dem des UO_2 liegt.

- 2) Zusätzliche Begünstigung der mechanischen Freisetzung: Durch die Reaktion werden größere UO_2 -Partikeln in Moleküle und sehr kleine Partikeln zerlegt. Dadurch kommt es zu einer verstärkten Anlagerung an der Oberfläche (siehe 5.4.2) und von hier zur mechanischen Freisetzung.

Versuche von Battles et al. / 18/ weisen darauf hin, daß der Verdampfungsprozeß unwahrscheinlich ist. Na_3UO_4 -Proben wurden auf Temperaturen um 1000°C hochgeheizt und der Anteil in der Gasphase massenspektroskopisch untersucht. In der Gasphase konnte nur Na und O_2 nachgewiesen werden, während das Uran in der festen Phase zurückblieb. Hieraus kann man schließen, daß Uranate vor dem Übergang von der festen Phase in die Gasphase dissoziieren und somit keine Uranfreisetzung bewirken.

Aus den NALA-Experimenten können zum Einfluß der Uranatreaktion die folgenden Schlüsse gezogen werden:

- 1) Die Versuche mit Vorheizzeit sollten, da die Uranatreaktion sehr temperaturabhängig ist, gegenüber den Versuchen ohne Vorheizzeit eine erheblich höhere Freisetzungsrates liefern. Dies wird aber nicht beobachtet. Es liegt also keine Evidenz dafür vor, daß die Freisetzung durch die Uranatreaktion unmittelbar beeinflußt wird, z.B. durch Uranatverdampfung.
- 2) Ein indirekter Einfluß der Uranatreaktion erscheint jedoch möglich, da auch bei relativ großen Primärpartikeln in der Lache eine Freisetzung beobachtet wird. Filtrationsversuche (siehe 5.4.3.) ließen erkennen, daß die freigesetzten Teilchen zum Teil erheblich kleiner als die Primärteilchen waren. Diese Zerkleinerung kann entweder mechanisch oder durch Uranatreaktion erfolgt sein.

Zusammenfassend läßt sich also feststellen, daß reine UO_2 -Verdampfung oder Uranatverdampfung zur Erklärung der Uranfreisetzung nicht in Betracht kommen. Es ist aber möglich, daß die Uranatreaktion indirekt die mechanische Freisetzung begünstigt.

5.4.2 Anreicherung an der Lachenoberfläche

Zum Verständnis des Freisetzungsmechanismus war auch eine Untersuchung der Uranverteilung in der "Quelle", d.h. der Natriumlache, notwendig. Hierunter wird in erster Linie die Höhenverteilung verstanden. Es ging um die Beantwortung der folgenden Fragen:

- Handelt es sich um eine homogene Na/UO₂ - Mischung?
- Handelt es sich um zwei getrennte Schichten, d.h. eine am Boden lagernde UO₂ - Schicht, die von einer Natriumschicht bedeckt wird?
- Kommt es zu einer inhomogenen Verteilung und zu Anreicherungen außerhalb der Bodenschicht, z.B. an der Lachenoberfläche?

Ab Versuch Nr. 11 wurde in den meisten Fällen der Gefäßrückstand schichtweise abreagiert und auf seinen Urangehalt untersucht. Es ergab sich ein für praktisch alle Fälle typisches Profil: Der Urananteil in der Oberflächenschicht ist deutlich höher als in den nachfolgenden, tieferliegenden Schichten. Ein starker Anstieg wird erst wieder in der Nähe des Bodens gemessen. Von den oben aufgeführten Möglichkeiten ist also die dritte Version zutreffend. Offensichtlich ist die Oberflächenspannung des flüssigen Natriums in der Lage, kleine Teilchen trotz erheblich höherer Dichte festzuhalten und am Absinken zu hindern. Dieses Phänomen läßt sich in einfacher Weise darstellen, indem man Metallstaub in Wasser schüttet. Ein Teil der Partikeln bleibt dann an der Wasseroberfläche. Bei Natrium ist mit einem verstärkten Auftreten dieses Effektes zu rechnen, da die Oberflächenspannung des Systems Natrium/Argon (ca. 200 dyn/cm) etwa dreimal größer ist als die des Systems Wasser/Luft.

In Abb. 9 werden typische Ergebnisse der schichtweisen Analyse dargestellt. Die Oberflächenanreicherung wurde nicht nur bei den Uranversuchen, sondern auch mit Jod und Strontium beobachtet (bei den Caesium - Versuchen wurden Untersuchungen dieser Art nicht durchgeführt). In der Abbildung sind auch jeweils die "freigesetzten Konzentrationen" aufgeführt, d. h. die freigesetzten Uran- bzw. Spaltproduktmengen, bezogen auf das freigesetzte Natrium. Es ist auffallend, daß die Oberflächenkonzentration und die freigesetzte Konzentration in allen Fällen näherungsweise gleich oder zumindest aber von gleicher Größenordnung sind. Dies legt die

Vermutung nahe, daß die Oberflächenanreicherung ein wichtiges Glied in der Kette der Vorgänge ist, die zur Freisetzung führen. So können z.B. an der Oberfläche angelagerte Partikeln durch mechanische Wechselwirkung mit dem Transportgas freigesetzt werden. Ferner kann es zu einer Wandablagerung von Oberflächenpartikeln kommen bei absinkendem Natriumspiegel infolge Verdampfung (der sog. "Schmutzrand"); die abgelagerten Partikeln können von der Gasströmung mitgerissen werden.

Durch in-situ-Probeentnahme von der Lachenoberfläche (Abpipettieren von der Oberfläche bei Versuchen mit offenem Gefäß in der Glovebox) konnte gezeigt werden, daß die Oberflächenanreicherung schon während der Versuchsphase besteht und sich nicht erst während der Abkühlphase aufbaut. Es wurden jedoch noch keine gezielten Versuche zum allgemeinen Zeitverhalten der Oberflächenanreicherung durchgeführt, d.h. zu der Frage, ob sich die Schicht bereits beim Einschmelzvorgang vollständig aufbaut oder ob während der Versuchsphase durch innere Konvektion eine "Nachbeschickung" aus der Bodenschicht erfolgt. Vermutet wird, daß der Effekt der Nachbeschickung gering ist.

In idealisierender Weise kann man ein Dreischichten-Modell der Lache aufstellen, bestehend aus einer Na/UO₂-Oberflächenschicht, einer weitgehend uranfreien Zwischenschicht und einer Na/UO₂-Bodenschicht. Eine Auswahl von Versuchsergebnissen zur Oberflächenanreicherung ist in Tab. 8 zusammengestellt. Bei 20 µm-Primärpartikeln und Typ B-Gefäßen findet man sowohl in den Transportgasversuchen als auch mit offenem Gefäß in der Glovebox etwa 0.01% bis 0.1% des Inventars an der Oberfläche, während bei größeren Partikeln die Mengen im allgemeinen wesentlich geringer sind. Eine Sonderstellung nehmen die Versuche mit Typ C-Gefäßen ein. Hier werden an der Oberfläche und auch im freigesetzten Natrium erheblich höhere Mengen gefunden. Offenbar erzeugt die Parallelströmung des Transportgases im Natrium eine Konvektionswalze mit ständiger Nachbeschickung der Oberfläche aus der Bodenschicht. Da bei diesen Versuchen auch die Uranfreisetzung wesentlich höher ist (RF bis zu 26), liegt hier ein weiterer Hinweis auf den engen Zusammenhang zwischen Oberflächenanreicherung und Freisetzung vor.

Gezielte Experimente zum Zeitverhalten und zum Konzentrationsverhalten der Oberflächenanreicherung wurden bisher noch nicht durchgeführt. Aus der Unabhängigkeit der Rückhaltefaktoren von der Lachenkonzentration kann man jedoch schließen, daß die Oberflächenanreicherung proportional zur Konzentration ist.

5.4.3 Filtrationsmessungen

Mit Hilfe von Filtrationsmessungen wurde versucht, die folgenden Fragen zu beantworten:

- Wird UO_2 aus der Lache in molekularer Form (z.B. durch Verdampfung) oder partikelförmig freigesetzt?
- Falls partikelförmige Freisetzung vorliegt: Ist die primäre Größenverteilung in der Lache ähnlich der freigesetzten Verteilung?
- Wie sieht die Verteilung an der Lachenoberfläche im Vergleich zur freigesetzten Verteilung aus?

Zu diesem Zweck wurden Proben der neutralisierten NaCl-Lösungen des freigesetzten Natriums sowie des Natriums von der Oberflächenschicht durch Filter mit definierter Porengröße passiert (Schleicher und Schüll Selectron-Filter, Porengröße 0,2, 1, 5 und 12 μm), anschließend eingedampft, fluorometrisch auf Uranspuren untersucht und auf den Urangehalt der ungefilterten Proben normiert. Damit läßt sich feststellen, ob auf den Filtern UO_2 -Partikel zurückgehalten wurden. Das Verfahren kann nur bedingt als "Siebanlage" angesehen werden (es ist z.B. möglich, daß auf den Filtern auch Partikel mit $d < \text{Porengröße}$ zurückgehalten werden), es liefert aber zumindest qualitative Aussagen zu den obigen Fragestellungen.

Ein typisches Ergebnis mit 20 μm -Primärpartikeln wird in Abb. 10 dargestellt. Dabei handelt es sich um eine Analyse des Versuches Nr. 23 in Tab. 5. Es wurde festgestellt, daß ein signifikanter Anteil der Uranspuren durch die Filter zurückgehalten wird (etwa 20 % bei 12 μm -Filtern und 80 % bei 0,2 μm -Filtern). Offensichtlich handelt es sich also um partikelförmige Freisetzung und nicht um molekulare Freisetzung. Die aus den Filtrationsmessungen gewonnenen Größenspektren der Oberflächenschicht und der freigesetzten Mengen sind innerhalb der Meßgenauigkeit gleich. Gegenüber der Primärverteilung besteht aber eine deutliche Verschiebung zu kleineren Partikeln.

Ähnliche Untersuchungen wurden auch mit größeren Primärpartikeln vorgenommen. Ein Ergebnis mit 188 μm -Primärpartikeln wird in Abb. 11 gezeigt (aus Versuch Nr. 24 in Tab. 5). Im Gegensatz zum 20 μm -Fall wurde hier keine signifikante Rückhaltung auf den Filtern beobachtet, weder für die Oberflächenschicht noch für die freigesetzten Mengen. Während man den 20 μm -Fall noch mit einer gewissen Selektion des Primärspektrums (das auch sehr kleine Partikeln enthält) erklären kann, muß man nun eine Zerkleinerung der Primärpartikeln im Natrium annehmen in Sekundärpartikeln mit $d < 0,2 \mu\text{m}$. Dem Mechanismus dieser Zerkleinerung wurde nicht weiter nachgegangen, jedoch dürfte hier die Uranatreaktion in Verbindung mit dem Restsauerstoff eine gewisse Rolle spielen. Es kann auch nicht ganz ausgeschlossen werden, daß den Primärpartikeln noch eine geringe Menge UO_2 -Staub anhaftete, der im heißen Natrium mechanisch abgetrennt wurde. Schließlich könnte auch eine rein mechanische Zerkleinerung im heißen Natrium in Betracht kommen.

Das Partikelverhalten in Flüssigkeiten, die Oberflächenanreicherung und die Wechselwirkung zwischen flüssiger Phase und Gasphase stellen interessante Randgebiete der Aerosolphysik dar. Es konnten jedoch noch keine umfassenden theoretischen Arbeiten zu diesem Themenkomplex gefunden werden. Der vorliegende Bericht muß aus diesem Grunde im Falle der Uranfreisetzung auf die Mitteilung von Zahlenwerten und deren qualitative Deutung beschränkt bleiben.

5.4.4 Analogieversuche mit Wasser-Sand-Mischungen

Eine Mischung aus Wasser und Sand ist für Analogieversuche zum Na/UO₂-System geeignet, insbesondere im Hinblick auf den Nachweis der mechanischen Partikelfreisetzung aus der Flüssigkeit.

Daher wurde in einer Geometrie ähnlich den Natriumversuchen mit Transportgas eine Sand/Wasser-Mischung (Sandpartikeln mit $d \leq 50 \mu$) in einem Wasserbad auf Temperaturen zwischen 20 °C und 90°C (nicht bis zum Siedepunkt!) hochgeheizt mit der Absicht, eventuell im Wasserdampf mitgeführte Sandpartikel nachzuweisen. Das Prinzip des Versuchsaufbaus ist in Abb. 12 dargestellt. Trägergas (Luft) und mitgeführter Wasserdampf wurden durch einen Filter geleitet, um Sandpartikel abzuscheiden. Die freigesetzte Wassermenge wurde in einer nachfolgenden Kaltfalle (Aceton und Trockeneis) ausgefroren. Aus den Anfangsmengen (ca. 0,6l H₂O und 100 g Sand), der freigesetzten Wassermenge und der Sandmenge auf dem Filter (bestimmt aus der Gewichtszunahme des getrockneten Filters nach dem Versuch) kann analog zu den Natriumversuchen ein Rückhaltefaktor errechnet werden.

Bei den meisten Versuchen war es rein visuell in einfacher Weise möglich, die Anreicherung von Sandpartikeln an der Wasseroberfläche sowie Sandpartikel auf dem Filter zu erkennen.

Es war also zu einer mechanischen Freisetzung der spezifisch schwereren Teilchen bei Temperaturen unterhalb des Siedepunktes der Flüssigkeit gekommen. Es ergaben sich Rückhaltefaktoren zwischen 10^3 (bei höheren Temperaturen, Siedepunkt-Nähe) bis $4 \cdot 10^4$ (bei etwas niedrigeren Temperaturen). Bei Raumtemperatur waren keine Sandspuren auf dem Filter nachzuweisen. Diese Temperaturabhängigkeit von RF steht etwas im Gegensatz zu den Natriumversuchen. Aus den Versuchen kann jedoch geschlossen werden, daß das Zusammenwirken von Partikelanlagerung an der Oberfläche, Verdampfung der Flüssigkeit und Gas-konvektion an der Oberfläche mit Aerosoltransport eine Freisetzung fester, spezifisch schwererer Partikel aus der Flüssigkeit ermöglicht.

6. CAESIUMFREISETZUNG: VERSUCHSPARAMETER, ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Bei Caesium war eine relativ hohe Freisetzungsrage zu erwarten, da sein Dampfdruck beträchtlich über dem des Natriums liegt (s. Abb. 13). Da Cs und Na in einem großen Teil des hier untersuchten Temperaturbereichs in der flüssigen Phase vorliegen und chemisch nicht miteinander reagieren, lag die Vermutung nahe, daß der Dampfdruck in der Freisetzungsrage eine dominierende Rolle spielt.

In Versuchsgefäßen vom Typ A wurden fünf Versuche mit Mischungen von Natrium (ca. 100 g) und metallischem, inaktivem Caesium (0,5 g) auf Temperaturen zwischen 437 °C und 814 °C aufgeheizt. Der Caesiumanteil im freigesetzten Natrium wurde mit Hilfe der Neutronenaktivierung und der Atomabsorptionsspektrometrie gemessen *). Beide Methoden lieferten übereinstimmende Resultate. In Tabelle 9 sind Versuchsparameter und Ergebnisse zusammengestellt. In allen Fällen wird eine Caesium-Anreicherung im freigesetzten Natrium beobachtet. Die insgesamt freigesetzte Cs-Menge hängt von der Versuchsdauer und der Inertgasströmung durch das Versuchsgefäß ab. Bei hinreichend langer Versuchsdauer wird praktisch das gesamte Cs-Inventar aus der Lache freigesetzt.

Zum quantitativen Verständnis der Freisetzung wurde ein einfaches Rechenmodell aufgestellt, das auf den folgenden Annahmen basiert:

- Na und Cs verdampfen proportional zu ihrem jeweiligen Dampfdruck
- Cs wird im Na homogen verdünnt
- Die Freisetzungsrage ist proportional zur Lachenoberfläche

Mit diesem Modell wurden alle Versuche nachgerechnet. Nach einem Vergleich der berechneten freigesetzten Cs-Mengen mit den experimentellen Werten kann auf die Brauchbarkeit des Modells geschlossen werden.

Die freigesetzten Mengen wurden iterativ berechnet. Für die nach k Iterationsschritten zum Zeitpunkt $k \cdot \Delta t$ im Versuchsgefäß noch vorhandenen Natriummengen $M_{\text{Na}}(k)$ bzw. Caesiummengen $M_{\text{Cs}}(k)$ ergibt sich

*) Die Aktivierungsanalyse wurde im LIT (Ing. Haertel), die Atomabsorptionsspektroskopie im IRCh (Dr. Mainka) durchgeführt.

$$M_{\text{Na}}(k) = M_{\text{Na}}(k-1) - \dot{m}_{\text{Na}} \cdot \Delta t \cdot F$$

$$M_{\text{Cs}}(k) = M_{\text{Cs}}(k-1) - \dot{m}_{\text{Na}} \cdot \Delta t \cdot F \cdot \frac{p_{\text{Cs}}}{p_{\text{Na}}} \cdot \frac{M_{\text{Cs}}(k-1)}{M_{\text{Na}}(k-1)}$$

$$M_{\text{Na}}^{\text{frei}} = M_{\text{Na}}(1) - M_{\text{Na}}(n)$$

$$M_{\text{Cs}}^{\text{frei}} = M_{\text{Cs}}(1) - M_{\text{Cs}}(n)$$

Dabei ist

Δt = vorgegebenes Zeitintervall, \ll Versuchsdauer

$k = 1 \dots n$, $n \cdot \Delta t =$ Versuchsdauer

p = Dampfdruck

\dot{m}_{Na} = spezifische Natriumfreisetzungsrates

$F = 0,00385 \text{ m}^2 =$ Lachenoberfläche

Die spezifische Freisetzungsrates \dot{m}_{Na} konnte den Experimenten direkt entnommen werden. Die Freisetzung bei der Hochheiz- und Abkühlphase ist in den Berechnungen berücksichtigt. Ein Beispiel wird in Abb.14 gegeben. Hier wird der berechnete Verlauf der relativen Cs-Konzentration im Versuchsgefäß aufgeführt, zusammen mit den experimentellen Werten zu Beginn und am Ende des Versuchs.

In Tab. 9 werden die freigesetzten Cs-Mengen aus Experiment und Modell miteinander verglichen. Im Rahmen der Meßgenauigkeit (etwa $\pm 20\%$) besteht Übereinstimmung. Da die experimentellen Werte systematisch etwas höher liegen als die berechneten, ist zu vermuten, daß die obigen Modellannahmen nur eine erste Näherung darstellen und für genauere Berechnungen einer Verfeinerung bedürfen. So könnte z.B. statt einer homogenen Verdünnung auch eine Cs-Anreicherung an der Lachenoberfläche auftreten; dies würde die Freisetzungsrates erhöhen. Effekte dieser Art wurden jedoch im Falle des Cs nicht untersucht, da die Genauigkeit der modellmäßigen Beschreibung als ausreichend angesehen wird.

Unter der Annahme, daß Na und Cs proportional zu ihrem jeweiligen Dampfdruck verdampfen, kann man bei bekannter Natrium-Freisetzungsrates die Caesium-Freisetzungsrates berechnen. Die so ermittelten Zahlenwerte sind ebenfalls in Tab. 9 aufgeführt. Die Angabe von Rückhaltefaktoren ist physikalisch weniger sinnvoll, da wegen der hohen Cs-Freisetzungsrates eine starke Verdünnung in der Lache und

somit eine Zeitabhängigkeit in RF auftritt. Es gilt jedoch generell $RF < 1$.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß der Mechanismus der Caesium-Freisetzung unter den obigen Annahmen mit guter Genauigkeit erklärbar und auf SNR-Verhältnisse extrapolierbar ist. Der Dampfdruck des Cs spielt die entscheidende Rolle; da er erheblich über dem des Natriums liegt, ist beim Störfall mit einer praktisch vollständigen Freisetzung des Cs-Inventars aus dem Core Catcher zu rechnen. Lediglich nach chemischer Reaktion mit anderen Spaltprodukten, z.B. der Jodidreaktion, ist eine gewisse Rückhaltung möglich. Die Wechselwirkung der Spaltprodukte untereinander wurde jedoch im NALA-Programm nicht untersucht.

7. JODFREISETZUNG: VERSUCHSPARAMETER, ERGEBNISSE UND DISKUSSION

7.1 Beschreibung der einzelnen Versuche

Infolge der Jodidreaktion ist eine hohe Rückhaltung des ansonsten sehr flüchtigen Jods im Natrium zu erwarten. Trotzdem muß mit einer gewissen Freisetzung gerechnet werden, da das NaJ bei den Störfalltemperaturen bereits eine beachtliche Verdampfungs- bzw. Zersetzungsrate aufweist.

Es wurden 5 Versuche im Versuchsgefäß Typ A zur Bestimmung der Jodfreisetzung, 2 Versuche im Gefäß Typ B zur zusätzlichen Bestimmung der Konzentrationsverteilung in der Lache, 2 Versuche im Gefäß Typ C zur Erfassung der geänderten Strömungsverhältnisse und 2 Versuche mit offenem Gefäß in der Glovebox durchgeführt. Aus Strahlenschutzgründen wurde ausschließlich mit inaktivem Jod (natürliches Isotopengemisch) gearbeitet. Die Konzentrationen mußten daher höher als beim tatsächlichen Störfall gewählt werden. Aus diesem Grunde wurde versucht, neben der Temperaturabhängigkeit auch gewisse Aussagen über die Konzentrationsabhängigkeit machen zu können. Wegen der zu erwartenden Jodidreaktion wurde NaJ bereits als Ausgangssubstanz benutzt. Die Versuche erfolgten in der Regel mit Mischungen von ca. 100 g Na und ca. 1 g NaJ im Temperaturbereich zwischen 510 °C und 840 °C, d.h. unterhalb und oberhalb des NaJ-Schmelzpunktes (651 °C). Der Jodidgehalt im freigesetzten Natrium bzw. im Gefäßrückstand wurde chemisch bestimmt durch Konproportionierung der wässrigen Lösung mit hinzugefügtem Jodat und Titration des entstandenen Jods mit Thiosulfat (iodometrische Titration)*.

Versuchsparameter und Ergebnisse sind in Tab. 10 zusammengestellt. Bei den Versuchen 1 bis 5 ging es im wesentlichen um die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Rückhaltefaktors. Daneben wurde aber auch der Gasvolumenstrom durch das Versuchsgefäß variiert. In allen Fällen wurde eine relativ hohe Freisetzungsrates beobachtet. Die Jodkonzentration im freigesetzten Natrium war meist von der gleichen Größenordnung wie in der Lache. Im Mittel ergaben sich Rückhaltefaktoren von etwa 3. Eine klare Abhängigkeit von der Lachentemperatur, der Jodkonzentration in der Lache und den Strömungsverhältnissen an der Lachenoberfläche war nicht zu erkennen. Auch ergaben sich keine auffälligen Effekte beim Übergang des NaJ von der festen in die flüssige Phase. Der relativ große

* Die Jodanalysen wurden im IRCH (Dr. Ruf) durchgeführt

RF-Wert aus Versuch 1 konnte in späteren ähnlichen Versuchen (z.B. Versuch 6) nicht bestätigt werden. Die Abweichung ist auf die bei diesem Versuch ungewöhnlich hohe Natrium-Freisetzung zurückzuführen.

Nach der Abkühlphase wurde in einigen Fällen (wie bei den UO_2 -Versuchen) der Gefäßrückstand in einzelnen Schichten abgetragen, um die Verteilung des NaJ im Gefäß, insbesondere die Anreicherung an der Oberfläche, zu untersuchen. Hierzu dienten die Versuche 6 und 7, später aber auch die Versuche 9, 10 und 11. Erwartungsgemäß wird der weitaus größte Teil des Jodinventars in der untersten Schicht gefunden, da sich das gegenüber Natrium spezifisch schwerere NaJ am Gefäßboden ablagert. Es wurde jedoch in allen Fällen auch eine Anreicherung an der Oberfläche nachgewiesen, wobei es sich typischerweise um einige Prozent der gesamten Jodmenge handelt. Ein Beispiel wird in Abb. 9 gezeigt; hier sind die Ergebnisse der schichtweisen Analyse aufgeführt, und zum Vergleich wird auch die Jodkonzentration im freigesetzten Natrium angegeben. Die Jodkonzentration in der Oberflächenschicht und im freigesetzten Natrium sind von der gleichen Größenordnung. Dies legt die Vermutung nahe, daß die Jodanreicherung an der Oberfläche im Freisetzungsmechanismus eine Rolle spielt. Durch in-situ-Probeentnahme bei Versuchen mit offenem Gefäß in der Glovebox konnte nachgewiesen werden, daß die Oberflächenanreicherung schon während des Versuches besteht und sich nicht erst in der Abkühlphase aufbaut.

Bei den Versuchen 8 und 9 (Versuchsgefäß Typ C, erzwungene Strömung parallel zur Lachenoberfläche) war die eingewogene Jodmenge geringer als in den vorangegangenen Versuchen. Ziel der Versuche war es, die Freisetzung bei geänderten Strömungsverhältnissen und geringerer Konzentration zu untersuchen. Es ergaben sich Rückhaltefaktoren < 1 , d.h. die relative Jodfreisetzung war höher als bei den restlichen Versuchen. Dies steht in Einklang mit den UO_2 -Versuchen. Offensichtlich gilt auch hier die Feststellung, daß die Parallelströmung eine höhere Freisetzung bewirkt als eine nach oben gerichtete Konvektion.

Die Versuche 10 und 11 schließlich, durchgeführt mit offenem Versuchsgefäß in der Glovebox, sollten den Übergang zur natürlichen Konvektion bei hohem Temperaturgradienten oberhalb des Natriumpools beschreiben. Es handelte sich um zwei Versuche bei ähnlicher Temperatur, aber unterschiedlicher Jodkonzentration. Aus diesen Versuchen kann somit unmittelbar die Abhängigkeit der Jodfreisetzung von der Jodmenge im Pool entnommen werden. Die gemessenen Rückhaltefaktoren ($\text{RF} = 3,6$ mit 1 g NaJ; $\text{RF} = 2,0$ mit 0,1 g NaJ) lassen darauf schließen, daß keine signifi-

kante RF-Abhängigkeit von der Jodmenge im Pool vorliegt. Ebenso ist kein signifikanter Unterschied zwischen den Transportgasversuchen (Gefäßtyp A und B) und den Gloveboxversuchen zu erkennen. Allerdings muß bei diesen Aussagen die Nachweisgenauigkeit berücksichtigt werden, die wegen der geringen Jodmengen mit $\pm 25\%$ abgeschätzt wird.

7.2 Ein Modell zur Beschreibung der Freisetzungsraten

Um die experimentellen Werte zur Jodfreisetzung interpretieren zu können, wurde ein Modell aufgestellt, das auf den folgenden Annahmen basiert:

- Das Spaltiod reagiert chemisch mit Natrium; es bildet sich NaJ.
- Es kommt zu einer Schichtung des NaJ im Pool; der größte Teil sinkt auf den Boden ab, es kommt aber auch zu einer Anlagerung an der Oberfläche.
- Es wird angenommen, daß aus der Oberflächenschicht Jod abgegeben wird, während das in tieferen Schichten freigesetzte Jod im Natrium wieder gebunden wird.
- Das abgegebene Jod stammt aus der NaJ-Verdampfung oder der NaJ-Dissoziation. Die Freisetzungsraten können in Parallelversuchen bestimmt werden.

Zur Anwendung des Modells war es zunächst notwendig, die Freisetzungsraten von Jod aus NaJ im Temperaturbereich $300\text{ °C} \leq T \leq 800\text{ °C}$ zu messen. Hierzu wurde eine spezielle Versuchsreihe durchgeführt, die aus 11 Einzelversuchen bestand. In einem Ofen wurden NaJ-Proben (jeweils 1 g) in einem offenen Gefäß (NALA-Gefäß Typ A) erhitzt und eine vorgegebene Zeitspanne lang auf einer definierten Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen wurde der im Gefäß verbliebene Rest herausgewaschen und auf seinen Jodidgehalt hin analysiert. Aus der Differenz zwischen der vorher eingebrachten und nachher im Gefäß wiedergefundenen Jodmenge kann man dann die Freisetzungsraten berechnen. In Abb. 15 werden die Resultate dargestellt. Die Versuche wurden ohne Schutzgas durchgeführt, d.h. es wird angenommen, daß die Freisetzungsraten in Luft und in Inertgasatmosphäre näherungsweise gleich sind. Zwischen Verdampfungsraten (Freisetzung von NaJ) und Zersetzungsraten (Dissoziation, Freisetzung von elementarem Jod) kann hier nicht unterschieden werden. Aus der Färbung der entweichenden Dämpfe kann jedoch geschlossen werden, daß die Dissoziation eine gewisse Rolle spielt.

Für die Menge des an der Oberfläche angelagerten NaJ gibt es noch keine theoretische Beschreibung. Bei den Versuchen wurde bis zu 10% des Jodinventars an der

Oberfläche gefunden.

Zusammenfassend stellt sich das Modell also folgendermaßen dar:

$f(T)$ = Rate der Freisetzung von Jod aus NaJ in $[\text{mg}/\text{min} \cdot \text{g}]$, ermittelt in Parallelversuchen mit 1 g NaJ.

J_{Ob} = Jodmenge an der Lachenoberfläche, experimentell ermittelt aus der schichtweisen Analyse des Gefäßrückstandes

\dot{m}_J (Modell) = $f(T) \cdot (J_{\text{Ob}} + J_{\text{frei}}) / F$
wobei F die Lachenoberfläche ist. Die freigesetzte Jodmenge J_{frei} wird der Oberflächenmenge zugeschlagen, da angenommen wird, daß sie sich anfangs an der Oberfläche befand.

Die Brauchbarkeit des Modells muß an den experimentellen Werten getestet werden:

$\dot{m}_J(\text{exp})$ = spezifische Jodfreisetzungsrates, die sich errechnet aus der beim Natriumexperiment freigesetzten Jodmenge J_{frei} , der Lachenoberfläche F und der Meßzeit t:

$$\dot{m}_J(\text{exp}) = J_{\text{frei}}/F \cdot t$$

Der Vergleich wird in Tab. 11 durchgeführt. Es wird eine gute Übereinstimmung festgestellt (etwa innerhalb $\pm 15\%$) mit Ausnahme der Typ C-Versuche, wo das Modell die Experimente überschätzt.

Geht man von der gesamten Jodmenge J_{gesamt} aus, d.h. berechnet man \dot{m}_J nach der Beziehung $\dot{m}_J = f(T) \cdot J_{\text{gesamt}}/F$, so überschätzt man die experimentellen Werte erheblich. Andererseits wird das Experiment weit unterschätzt, wenn man analog dem Caesium-Fall (s. Kap. 6) von einer homogenen Mischung und Freisetzung proportional zum Dampfdruck ausgeht.

8. STRONTIUMFREISETZUNG: VERSUCHSPARAMETER, ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Strontium reagiert nach /10/ mit dem Restsauerstoff im Natrium zu SrO. Hierbei handelt es sich um eine schwer flüchtige Substanz mit einem Schmelzpunkt bei 2430°C und vernachlässigbar geringem Dampfdruck im hier untersuchten Temperaturbereich. Wegen der Oxidreaktion wurde SrO als Ausgangssubstanz benutzt. Eine chemische Umformung von SrO in heißem Natrium unter Bildung einer Substanz mit höherem Dampfdruck ist nicht bekannt. Ähnlich wie bei Cs und J wurde nur mit inaktivem Material gearbeitet. Wegen der Nachweisgenauigkeit mußten höhere Konzentrationen als beim Störfall gewählt werden. Der Strontiumgehalt im freigesetzten Natrium sowie im schichtweise abgetragenen Gefäßrückstand wurde nach der Atomabsorptionsmethode und stichprobenartig auch mit Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt. *)

Es wurden insgesamt sechs Versuche durchgeführt. Versuchsparameter und Ergebnisse sind in Tab. 12 zusammengestellt. Die Versuche 1-5 wurden in Gefäßen des Typs B und Versuchsaufbau mit Transportgas durchgeführt, Versuch 6 mit offenem Gefäß in der Glovebox. Mit den Versuchen 1 bis 4 sollte die Temperaturabhängigkeit des Rückhaltefaktors bestimmt werden. In drei Fällen wurden Strontiumspuren im freigesetzten Natrium nachgewiesen. Sie führen zu Rückhaltefaktoren von etwa 20, wobei - ähnlich wie bei UO_2 und Jod - keine signifikante Abhängigkeit von der Lachentemperatur zu erkennen ist. In allen anderen Fällen waren die Strontiumspuren unterhalb der Nachweisgrenze. Diese lag allerdings, bedingt durch das Analyseverfahren und den störenden Einfluß von Fremdstoffen, schon bei $RF = 30$. Der Gasvolumenstrom wurde nur in geringem Maße variiert, da hiervon, ähnlich wie bei UO_2 , Cs und J, keine spürbare Abhängigkeit zu erwarten ist.

Aussagen über die Konzentrationsabhängigkeit sollten mit Versuch 5 erreicht werden. Dies war jedoch nicht möglich, da die Strontiumspuren im freigesetzten Aerosol unterhalb der Nachweisgrenze lagen. Ebenso war bei Versuch 6 mit offenem Gefäß in der Glovebox kein freigesetztes Strontium nachzuweisen ($RF > 37$). Hier scheint ein ähnlicher Sachverhalt wie bei UO_2 vorzuliegen, nämlich eine geringere Freisetzung bei natürlicher Konvektion als bei erzwungener Konvektion.

Bei der schichtweisen Analyse des Gefäßrückstandes konnte wieder eine Anreiche-

*) Die Strontium-Analysen wurden im IRCH (Dr. Mainka) durchgeführt.

rung an der Lachenoberfläche beobachtet werden. Auch hier besteht, wie in Abb. 9 am Beispiel des Versuchs Nr. 3 gezeigt, ein enger Zusammenhang zwischen Oberflächenkonzentration und freigesetzter Konzentration. Da Verdampfung oder chemische Reaktionen zur Erklärung der Freisetzung nicht in Frage kommen, dürfte der Freisetzungsmechanismus ähnlich dem des UO_2 sein, d.h. es dürfte sich um partikelförmige Freisetzung aus der Oberflächenschicht handeln. Über die Partikelgröße können an dieser Stelle allerdings nur sehr vage Angaben gemacht werden. SrO-Pulver ist in Wasser in geringem Maße löslich. Mikroskopische Beobachtungen an übersättigten Lösungen zeigten einen Zerfall des Pulvers in Partikeln der Größenordnung $1 \mu m$. Ein ähnliches Verhalten in Natrium kann nur vermutet werden, da hierüber keine Daten verfügbar waren.

Etwas problematisch ist die Extrapolation der Ergebnisse auf die Störfallbedingungen. Zunächst können keine direkten Angaben über die Konzentrationsabhängigkeit des Rückhaltefaktors gemacht werden. Nach den Erfahrungen mit den übrigen Substanzen liegt jedoch die Vermutung nahe, daß diese Abhängigkeit gering ist. Zum anderen wird SrO als Spaltprodukt vorwiegend molekular auftreten. Es ist anzunehmen, daß die molekulare Freisetzung höher ist als die partikelförmige. Daher sind die bisher vorliegenden Ergebnisse nur als erste Näherung zu werten. Es wird angestrebt, weitergehende Informationen aus den NALA II-Versuchen zu erhalten.

9. UNTERSUCHUNGEN ZUR NATRIUMFREISETZUNG

9.1 Vorbemerkungen

Bei den Versuchen wurde normalerweise die gesamte aus dem Versuchsgefäß freigesetzte Natriummenge nachgewiesen. Nach Normierung auf die Lachenoberfläche und die Versuchsdauer lassen sich hieraus Aussagen über das Verhalten der spezifischen Natrium-Freisetzungsrates als Funktion verschiedener Parameter gewinnen. Hierbei sind in erster Linie die Lachentemperatur, die Gastemperatur oberhalb der Lache und die Strömungsverhältnisse an der Lachenoberfläche zu nennen. Diffusion und Konvektion bestimmen den molekularen Stoffaustausch von einer Flüssigkeitsoberfläche in ein gasförmiges Medium. Zur Abschätzung der Containmentbelastung nach einem Störfall interessiert insbesondere die Natrium-Verdunstungsrate aus einem heißen Pool in ein kälteres Gas bei natürlicher Konvektion, d.h. bei der durch den Temperaturgradienten erzeugten Gasströmung. Typische SNR-Randbedingungen für die Natriumverdunstung aus dem Core Catcher sind nach [5] eine maximale Pooltemperatur von 648°C bei 150°C heißem Stickstoff oberhalb des Pools. Diese Randbedingungen sind bei den NALA I-Versuchen des Typs 1 (geschlossenes Gefäß in einem Ofen, Transportgas mit $T(\text{Gas}) = T(\text{Lache})$, erzwungene Konvektion) nicht erfüllt, jedoch näherungsweise bei den Versuchen des Typs 2 (offenes Gefäß in einer inertisierten Glovebox mit $T(\text{Lache})$ bei etwa 500°C und $T(\text{N}_2)$ bei etwa 50°C). Beim letzten Fall wird lediglich durch das Absaugen der freigesetzten Mengen eine Störung der Strömungsverhältnisse verursacht, die sich aber - im Gegensatz zu Typ 1 - kaum auf die Lachenoberfläche auswirkt. Zur Verdeutlichung werden in Abb. 4 die Strömungsverhältnisse für die beiden Versuchstypen und für die Versuchsgefäße der Typen A, B und C dargestellt.

Die Bezeichnung "Natrium-Verdunstungsrate" wird zur Interpretation der NALA I-Versuche nicht benutzt. Sie wird ersetzt durch "Natrium-Freisetzungsrates", um auf die erzwungene Konvektion hinzuweisen. Genaue Werte der Verdunstungsrate bei SNR-Randbedingungen und natürlicher Konvektion werden erst die 1979 begonnenen NALA II-Versuche [2] liefern.

9.2 Natrium-Freisetzungsraten bei Versuchen mit Transportgas und Gefäßen der Typen A und B

Bei der Containmentauslegung ist die Kenntnis der Freisetzungsraten bei hohen Temperaturen wichtig. Zu Beginn der NALA-Versuche waren experimentelle Werte zwischen 500°C und 890°C noch nicht verfügbar. Daher sollten gemäß einer Vereinbarung zwischen INTERATOM und KfK die Versuche unter diesem Gesichtspunkt ausgewertet und durch weitere Versuche ergänzt werden, um die Freisetzungsraten größenordnungsmäßig festlegen zu können. Generell können die Versuche herangezogen werden, um in einem isothermen System den Einfluß der Konvektion auf die Freisetzungsraten bei verschiedenen Temperaturen des Systems zu studieren.

Die während eines Versuchs insgesamt freigesetzte Menge sei mit M_1 bezeichnet. Die Menge M_2 , die während der Hochheiz- und Abkühlphase anfiel, wurde durch eine Bypassleitung absepariert bzw. bei früheren Versuchen, wo noch ohne Bypass gearbeitet wurde, durch einen Vorversuch bestimmt.

$M_0 = M_1 - M_2$ ist die während der Meßzeit t bei der Solltemperatur T freigesetzte Menge, und die spezifische Freisetzungsraten \dot{m} ergibt sich dann aus der Beziehung

$$\dot{m} = \frac{M_0}{F \cdot t} \quad (9-1)$$

mit F = Querschnittsfläche des Versuchsgefäßes = 38,5 cm².

Da die Versuchsapparatur ursprünglich nicht für die Bestimmung der Freisetzungsraten konzipiert worden war, ist die Aussage der hier mitgeteilten Resultate in bezug auf die Randbedingungen mit einigen Unsicherheiten behaftet. Die Lachentemperatur wurde direkt gemessen; ihre Schwankung um den Sollwert lag bei ± 3 %. Die Messung der Gastemperatur war nicht vorgesehen. Es wird jedoch $T(\text{Gas}) = T(\text{Lache})$ angenommen; diese Annahme konnte mit Versuchsgefäßen des Typs C bestätigt werden. Infolge der Zylinderform des Versuchsgefäßes und der Art der Gasdurchführung ist die Strömung über der Lachenoberfläche nicht einheitlich. Für die mittlere Strömungsgeschwindigkeit wird näherungsweise der folgende Zusammenhang angenommen:

$$\bar{s} = \frac{3\pi}{8} \cdot \frac{v}{r \cdot (h_G - h_{Na})} \cdot \frac{T}{T_0} \quad (9-2)$$

\bar{s} = mittlere Strömungsgeschwindigkeit an der Lachenoberfläche

v = Volumenstrom, gemessen mit dem Durchflußmesser bei Raumtemperatur

r = 3,5 cm, Radius des Versuchsgefäßes

h_G = 9,2 cm, Höhe des Versuchsgefäßes

h_{Na} = Höhe des Natriumspiegels (2,7 cm bei 100 g Na)

T = Versuchstemperatur

T_0 = Raumtemperatur

Damit erhält man z.B. bei 500°C bzw. 800°C und $v = 1$ l/min die folgenden mittleren Strömungsgeschwindigkeiten:

$$\bar{s} = 136,6 \text{ cm/min (500°C)}$$

$$189,6 \text{ cm/min (800°C)}$$

Zur Darstellung der experimentellen \dot{m} -Werte als Funktion der Lachentemperatur wurden Versuche mit $v = 1$ l/min und 10 l/min ausgewählt. Die Ergebnisse werden in Abb. 16 gezeigt. Zum Vergleich ist auch die Dampfdruckkurve des Natriums eingezeichnet. Dabei wurde die Ordinate so angepaßt, daß der $\dot{m}(T)$ -Verlauf der Werte mit $v = 10$ l/min gut wiedergegeben wird. Zufälligerweise erhält man die Beziehung

$$\dot{m} \sqrt{\text{kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}} = 0,1 \cdot p \sqrt{\text{mm Hg}} \quad (9-3)$$

als gute Näherung der Proportionalität zwischen Freisetzungsrate bei $v = 10$ l/min und Dampfdruck. Wie später noch gezeigt wird, ist diese Beziehung auch näherungsweise bei den Glovebox-Versuchen und den bisher vorliegenden NALA II-Versuchen erfüllt.

Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen: In einem isothermen System mit erzwungener Konvektion ist \dot{m} bei konstantem Gasdurchsatz näherungsweise proportional zum Dampfdruck. Zwischen 400°C und 900°C ändert sich \dot{m} um vier Größenordnungen. Die Proportionalität zum Dampfdruck kann bei $v = 10$ l/min gut durch die obige Näherung beschrieben werden. Die Werte mit $v = 1$ l/min sind durchschnittlich um den Faktor 3 niedriger. Es besteht eine starke Abhängigkeit der Freisetzungsrate von der Lachentemperatur und der Gasströmung.

9.3 Natrium-Freisetzungsraten bei Versuchen mit Transportgas und Gefäß Typ C

Mit dem Versuchsgefäß des Typs C wurden die in Kap. 9.2 genannten Unsicherheiten in der Bestimmung der Strömungsverhältnisse des Transportgases beseitigt. Hier diente ein zweites Thermoelement zur Messung der Gastemperatur. Bei allen Versuchen ergab sich, daß Gas- und Lachentemperatur praktisch gleich sind (siehe Abb. 6); dies bestätigt die bereits früher für Typ A getroffenen Annahmen. Das Transportgas strömt homogen und parallel zur Lachenoberfläche. Die Strömungsgeschwindigkeit im Gefäß kann somit aus dem Gasvolumenstrom unter Berücksichtigung der geometrischen Randbedingungen direkt berechnet werden. Das Anblasen der Lachenoberfläche wird verhindert, indem der Gasstrom schon vorher umgelenkt und parallel zu dieser gerichtet wird. Für die Strömungsgeschwindigkeit gilt die Beziehung

$$s = \frac{v}{F_o - F_{Na}} \cdot \frac{T}{T_o} \quad (9-4)$$

Dabei ist v = Volumenstrom, gemessen mit dem Durchflußmesser bei Raumtemperatur

F_o = 32,17 cm², Querschnittsfläche des Versuchsgefäßes

F_{Na} = Fläche des Kreissegmentes, um das der freie Rohrquerschnitt durch das flüssige Natrium verkleinert wird

T = Versuchstemperatur

T_o = Raumtemperatur

F_{Na} und die Oberfläche o der Natriumlache sind abhängig von der Natriummenge. Mit 150 g Natrium erhält man $F_{Na} = 7,73$ cm² und $o = 117$ cm². Bei 500°C bzw. 800°C, 150 g Natrium und $v = 1$ l/min erhält man die folgenden Strömungsgeschwindigkeiten:

$$s = 107,9 \text{ cm/min (500°C)}$$
$$149,8 \text{ cm/min (800°C)}$$

Hierbei sind Randeffekte im Bereich des Ein- bzw. Ausströmrohres und Störungen durch die Thermoelemente vernachlässigt.

Die mit Typ C gemessenen Freisetzungsraten sind - bei gleichem Gasvolumenstrom - durchweg niedriger als die mit Typ A gemessenen, und zwar typischerweise um einen Faktor 2 bis 3. Bei einer parallel zur Oberfläche gerichteten Gasströmung sind die Freisetzungsraten also kleiner als bei einer Strömung, bei der das Gas an der Oberfläche umgelenkt wird. Dies wird in Abb. 17 verdeutlicht. Hier sind je eine Meßreihe für Typ A und Typ C bei 625°C als Funktion des Volumenstroms aufgetragen. Ergänzend hierzu werden auch die Strömungsgeschwindigkeiten angegeben. Man kann aus den Meßergebnissen schließen, daß die Natrium-Freisetzungsraten von der Konvektionsströmung an der Lachenoberfläche empfindlich abhängt. In beiden Fällen wurde eine praktisch lineare \dot{m} -Abhängigkeit von v bzw. s festgestellt. Untersuchungen zur Strömungsabhängigkeit bei geänderten Temperaturen (530°C, 723°C) und Typ A-Gefäßen wurden bereits an anderer Stelle mitgeteilt [20]. Auch hier ergab sich in allen Fällen ein linearer Zusammenhang zwischen \dot{m} und v , wobei die Maximalwerte von v bei 20 l/min lagen. Für den Grenzfall $v \rightarrow 0$ wurde die Beziehung $\dot{m} [\text{kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}] = 1/24 \cdot p [\text{mm Hg}]$ gefunden.

9.4 Natrium-Freisetzungsraten bei Versuchen mit offenem Gefäß in der Glovebox

Bei diesen Versuchen handelt es sich nicht mehr um ein isothermes System. Die Konvektionsströmung im Bereich der Lachenoberfläche wird nicht durch ein Transportgas, sondern durch den hohen Temperaturgradienten erzeugt. Der Einfluß der Absaugströmung wird erst in einer relativ großen Entfernung von der Oberfläche (ca. 10 cm) wirksam. Die Versuche wurden durchgeführt, um die in der Phase NALA II zu erwartenden Verdunstungsraten abschätzen zu können. Sie sind aber auch zu Abschätzungen der Freisetzung beim SNR-Störfall geeignet, da die Temperaturverhältnisse den Störfallbedingungen wesentlich besser entsprechen als bei den in Kap. 9.2 und 9.3 beschriebenen Versuchen.

Die Gloveboxversuche setzten sich wie üblich aus einer Hochheiz- und Abkühlphase und einem dazwischenliegenden Temperaturplateau zusammen. Die maximal erreichbaren Temperaturen lagen in allen Fällen unter 600°C. Hier sind die Freisetzungsraten relativ gering, und daher konnte die Zeitdauer des Plateaus so groß gewählt werden, daß die Freisetzung beim Hochheizen und Abkühlen vernachlässigbar war. Ein Abseparieren durch Bypassleitungen war also nicht notwendig, und die Freisetzungsraten konnten in guter

Näherung nach Gl. (9-1) berechnet werden. Versuchsparameter und Ergebnisse sind in Tab. 13 zusammengestellt. Es ergaben sich relativ hohe Freisetzungsraten; sie liegen alle im Bereich der mit $v = 10$ l/min bei Typ A/B gemessenen Werte. In Abb. 18 werden die Freisetzungsraten wieder mit der Natrium-Dampfdruckkurve verglichen. Die Zuordnung der \dot{m} -Skala und der p-Skala ist gegenüber Abb. 16 unverändert. Hieraus ist ersichtlich, daß auch bei den Gloveboxversuchen eine gute Proportionalität zum Dampfdruck besteht und daß Gl. (9-2) auch hier als Näherung herangezogen werden kann. Eine Mittelung über alle in Tab. 13 aufgeführten Versuche bei gleicher Wichtung der Einzelversuche ergibt die Beziehung

$$\dot{m} \text{ [kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}] = 0,11 \cdot p \text{ [mm Hg]}$$

An dieser Stelle sei vermerkt, daß die bisher vorliegenden NALA II-Experimente [2] ähnliche Werte liefern. In fünf Einzelversuchen mit Pooltemperaturen im Bereich zwischen 470°C und 630°C mit Gastemperaturen (Argon) bei 130°C und einer Pooloberfläche von 531 cm² wurde ebenfalls gute Proportionalität zum Dampfdruck gefunden, die sich durch die Beziehung $\dot{m} \text{ [kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}] = 0,1 \cdot p \text{ [mm Hg]}$ ausdrücken läßt [21].

9.5 Natrium-Freisetzungsraten bei siedendem Natrium

Die ursprüngliche Zielvereinbarung des hier beschriebenen Versuchsprogramms sah Experimente bis zum Natrium-Siedepunkt vor, da man infolge der Nachwärme mit einer Aufheizung des Natriums im Core Catcher bis zum Sieden rechnete. Die inzwischen installierte Bodenkühleinrichtung führt jedoch einen großen Teil der Wärme ab und verhindert somit das Natriumsieden. Die Pooltemperaturen werden nach [4] 650°C nicht übersteigen. Aus diesem Grund wurde das ursprüngliche Versuchskonzept auf Maximaltemperaturen bei ca. 800°C reduziert. Unter den Versuchen des Anfangsstadiums befinden sich aber auch solche mit siedendem Natrium. Sie wurden von Ozawa durchgeführt und teilweise bereits in einer früheren Publikation [1] mitgeteilt. In Tab. 14 sind die Versuchsparameter und die Ergebnisse zusammengestellt. Es ergaben sich Werte um $90 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Die Genauigkeit wird mit $\pm 30 \%$ abgeschätzt. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Netto-Versuchszeit wegen der hohen Freisetzungsraten sehr klein ist und die Inertgasströmung v wegen der Ablagerungen im Rohrleitungssystem nicht konstant gehalten werden konnte. In allen Fällen war jedoch $v < 1$ l/min, d.h. relativ niedrig. Die Versuche wurden alle mit Versuchsgefäßen des Typs A durchgeführt.

Die gemessenen Freisetzungsraten sind höher als der Wert, den man nach einer Extrapolation der in Abb. 16 aufgeführten $\dot{m}(T)$ -Abhängigkeit bei $v = 1$ l/min erhält. Sie fügen sich jedoch gut in die Reihe der Werte ein, die sich mit Gl. (9-3) beschreiben lassen.

9.6 Messungen zur Partikelgröße von Natriumaerosolen kurz nach ihrer Entstehung

In unmittelbarer Nähe der Lachenoberfläche beginnt der Prozeß der Aerosolbildung. Zur Berechnung des Aerosolverhaltens im Containment, z.B. mit Hilfe des PARADISEKO-Codes [22], ist außer der Freisetzungsrates auch die Kenntnis der Partikelgröße im Anfangszustand wichtig. Um diese Eingabedaten liefern zu können, wurden Impaktormessungen im Rahmen der Versuche mit offenem Gefäß in der Glovebox durchgeführt. Der experimentelle Aufbau bestand im wesentlichen aus der in Abb. 3 gezeigten Anordnung, wobei Kühlfalle und Filter durch einen Andersen-Impaktor ersetzt waren. Die Rohrleitungen waren unbeheizt. Die Lachentemperatur betrug 350°C , die mittlere Temperatur der Stickstoffatmosphäre 46°C . Der Sauerstoffanteil war < 50 ppm. Die Freisetzungsrates wurde durch die Wahl einer niedrigen Lachentemperatur bewußt klein gehalten, um Folgeprozesse wie z.B. die Koagulation zu minimalisieren. Die Aerosole wurden mit einem Volumenstrom von 10 l/min abgesaugt; dies entspricht bei einer Entfernung Quelle-Impaktor von 140 cm und einem Rohrleitungsquerschnitt von 1 cm einem Zeitunterschied von 0,6 sec zwischen Aerosolentstehung und Nachweis.

In Abb. 19 wird die in einer typischen Impaktormessung festgestellte Summenhäufigkeit der Massenverteilung des Natriumaerosols im logarithmisch-normalen Wahrscheinlichkeitsnetz dargestellt. Es ergab sich ein mittlerer Massendurchmesser d (50 %) von $0,61 \mu\text{m}$ bei einer Varianz $\sigma = \ln(\sqrt{d(84 \%)/d(16 \%)} = 1,06$.

Das weitere Anwachsen der Aerosole wird durch Koagulationsprozesse und durch Kondensation von Natriumdampf bestimmt. Die Untersuchung dieser Prozesse in einem abgeschlossenen System (Aerosolverhalten in Natriumdampf-atmosphäre) ist eine der Fragestellungen des Folgeprogramms NALA II.

11. ZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION

Im KfK-Versuchsprogramm NALA wird die Freisetzung von Uran, Caesium, Jod und Strontium aus heißem Natrium in eine Inertgasatmosphäre untersucht. Der vorliegende Bericht ist der Abschlußbericht der Phase NALA I (Versuche im Labormaßstab mit ca. 100 g Na und Beimischungen von UO_2 , Cs, NaJ bzw. SrO der Größenordnung 1 g). Die Versuche finden ihre Anwendung beim Core Catcher-Problem des SNR 300. Ein wichtiges Nebenprodukt sind Werte zur Natrium-Freisetzungsrate.

Es wurde mit zwei unterschiedlichen Versuchsaufbauten gearbeitet. Der erste Aufbau (Versuchsgefäß in einem Ofen, inertes Transportgas, erzwungene Konvektion) gestattete die Erfassung eines weiten Temperaturbereiches (400 °C bis 900 °C) und den Einsatz verschiedener Versuchsgefäßtypen. Mit dem zweiten Aufbau (offenes Gefäß in einer Glovebox, Übergang zur natürlichen Konvektion) wurden zwar nur Temperaturen um 500 °C erreicht, dafür waren aber die Randbedingungen im Hinblick auf den Anwendungsfall realistischer. Daher sollten diese Versuche bei der Störfallanalyse stärker bewertet werden als die Versuche mit erzwungener Konvektion.

Das Hauptziel der Versuche war, das Rückhaltevermögen des heißen Natriums als Funktion verschiedener Parameter, vor allem der Lachentemperatur, größenordnungsmäßig festzulegen und durch Rückhaltefaktoren quantitativ auszudrücken. Ferner wurde versucht, die Freisetzungsmechanismen zu verstehen. Die Genauigkeit der Rückhaltefaktoren war im wesentlichen bestimmt durch die Nachweisgenauigkeit der Spuren im freigesetzten Natrium und lag typischerweise im Bereich zwischen 20 % und 50 %. In verschiedenen Fällen konnten nur untere Grenzwerte angegeben werden.

Bei Caesium wurde eine starke Anreicherung im freigesetzten Aerosol festgestellt. Es gelang, die Freisetzung in ausreichender Genauigkeit mit einem einfachen Modell zu beschreiben, das auf den folgenden Annahmen basiert:

- Na und Cs verdampfen proportional zu ihrem jeweiligen Dampfdruck
- Cs wird im Na homogen verdünnt
- Die Freisetzungsrate ist proportional zur Lachenoberfläche .

Beim Störfall ist mit einer praktisch vollständigen Freisetzung zu rechnen. Lediglich nach chemischer Reaktion mit anderen Spaltprodukten, z.B. der Jodidreaktion, ist eine gewisse Rückhaltung möglich. Die Wechselwirkung der Spaltprodukte untereinander wurde jedoch im NALA-Programm nicht untersucht.

Bei der Jodfreisetzung ergaben sich Rückhaltefaktoren von etwa 3, weitgehend unabhängig von der Lachentemperatur, der NaJ-Menge in der Lache und den Strömungsverhältnissen an der Lachenoberfläche. Die experimentellen Freisetzungsraten konnten mit den folgenden Modellannahmen gut reproduziert werden:

- An der Lachenoberfläche kommt es zu einer NaJ-Anreicherung
- Es wird angenommen, daß aus der Oberflächenschicht Jod abgegeben wird, während das in tieferen Schichten freigesetzte Jod im Natrium wieder gebunden wird.
- Das abgegebene Jod stammt aus der Verdampfung oder der Dissoziation von NaJ.

Es handelt sich also um ein Modell, das auf Informationen aus dem Experiment (Oberflächenanreicherung) und aus Parallelversuchen (Jodfreisetzung aus heißem NaJ) aufbaut und insofern nur als "halbtheoretisch" bezeichnet werden kann. Unter diesem Gesichtspunkt erscheinen weitere Arbeiten notwendig, insbesondere zum quantitativen Verständnis der Oberflächenanreicherung. Trotzdem kann bei der Störfallanalyse nach den bisherigen Erkenntnissen von einem Jod-Rückhaltefaktor $RF = 3$ ausgegangen werden wegen dessen Unempfindlichkeit gegenüber den obigen Parametern.

Der Schwerpunkt des Programmes lag bei der Untersuchung der Uranfreisetzung. Variiert wurden die Lachentemperatur, die UO_2 -Menge in der Lache, der Trägergasvolumenstrom, die Partikelgröße und die Strömungsgeometrie. Die meisten Versuche wurden mit UO_2 -Pulver von 20 μm mittlerer Partikelgröße durchgeführt. Die Resultate können folgendermaßen zusammengefaßt werden:

- Bei den Transportgasversuchen mit Gefäßen des Types A/B (Gasumlenkung an der Lachenoberfläche) und 20 μm -Pulver wurden Rückhaltefaktoren von etwa 10^3 gemessen, weitgehend unabhängig von der Lachentemperatur, der UO_2 -Menge in der Lache und dem Transportgas-Volumenstrom.
- Bei einer in bezug auf den Anwendungsfall etwas realistischeren Geometrie (offenes Gefäß in einer Glovebox, Übergang zur natürlichen Konvektion) ging die Freisetzungsraten etwas zurück (mittlerer RF etwa $4 \cdot 10^3$).
- Bei einer streng parallel zur Lachenoberfläche geführten Trägergasströmung (Gefäß Typ C) wurden erheblich höhere Freisetzungsraten gemessen (RF bis herab zu 26). Diese Art der Gasströmung war zwar geometrisch genau definiert, aber unrealistisch in Bezug auf den Anwendungsfall.

- Die Freisetzungsrates hängt von der Partikelgröße ab. Allerdings liegt hier noch kein einheitliches Bild vor. Während bei den Gloveboxversuchen und den Versuchen mit Typ-C-Gefäß ein starker Anstieg von RF mit der Partikelgröße beobachtet wurde, ist diese Abhängigkeit bei den Transportgasversuchen mit Typ A/B-Gefäßen relativ schwach.
- Bei den Pellet-Versuchen konnte keine Uranfreisetzung beobachtet werden.

Zur Zeit gibt es noch keine Modelltheorie zur quantitativen Beschreibung des Freisetzungsmechanismus, wohl aber eine qualitative Deutung der Resultate, die sich in den folgenden Punkten zusammenfassen läßt:

- Mit reiner UO_2 -Verdampfung können die Meßwerte nicht erklärt werden
- Ebenso ist eine Freisetzung durch Uranat-Verdampfung auszuschließen. Dies folgt aus Literaturstudien und aus gezielten Experimenten.
- Die UO_2 -Verteilung in der Lache ist inhomogen. Es kommt zu einer Anreicherung von Partikeln an der Lachenoberfläche. Diese Oberflächenanreicherung spielt eine Rolle im Freisetzungsmechanismus.
- Nach Filtration des abreagierten freigesetzten Natriums wurde ein Teil der Uranspuren zurückgehalten. Hieraus wird geschlossen, daß es sich um partikelförmige Freisetzung handelt.
- Das Spektrum der freigesetzten Partikeln stimmt nicht mit dem Primärspektrum überein, sondern ist zu kleineren Durchmessern hin verschoben. Oberflächenspektrum und freigesetztes Spektrum stimmen aber weitgehend überein. Eine mechanische oder chemische Zerkleinerung der Primärpartikeln im heißen Natrium erscheint möglich. Man muß sogar eine solche Zerkleinerung annehmen, um die Ergebnisse der Versuche mit größeren Primärpartikeln (112 μm bis 565 μm) erklären zu können.
- Durch Analogieversuche mit Wasser-Sand-Mischungen konnte gezeigt werden, daß die mechanische Freisetzung von spezifisch schwereren Partikeln aus einer Flüssigkeit mit Hilfe eines Trägergases möglich ist.

Insgesamt gesehen kann aus den Versuchen geschlossen werden, daß das Zusammenwirken von Partikelanlagerung an der Lachenoberfläche, Natriumverdampfung und Gaskonvektion mit Aerosoltransport zu einer sehr geringen, aber experimentell noch nachweisbaren Uranfreisetzung führt. In der Störfallanalyse sollte man, um eine konservative Abschätzung machen zu können, von $RF = 10^3$ ausgehen. Der wahre Wert wird etwas größer sein, insbesondere wenn man von Naturkonvektion und fragmentierten UO_2 -Partikeln ausgeht. $RF = 10^3$ bedeutet, daß bei den unter Kap. 3.4 angegebenen Massenverhältnissen mit jedem Kilogramm Natrium 20 Milligramm Uran freigesetzt werden.

Der Mechanismus der Freisetzung von Strontiumoxid dürfte dem der Uranfreisetzung ähnlich sein, da Verdampfung und chemische Reaktionen keine Rolle spielen. In den Transportgasversuchen wurden Rückhaltefaktoren von etwa 20 gemessen, wobei ähnlich wie bei UO_2 und J eine Abhängigkeit von der Lachentemperatur nicht zu erkennen war. Parameterstudien wurden allerdings dadurch erschwert, daß die Nachweisgrenze schon bei $RF = 30$ lag. In mehreren Fällen konnten deshalb nur untere Grenzwerte angegeben werden. Wie der Versuch mit offenem Gefäß in der Glovebox ($RF > 37$) zeigt, führt $RF = 20$ in der Störfallanalyse zu einer konservativen Abschätzung.

Die Natrium-Freisetzungsrates ist ein wichtiges Nebenprodukt der NALA-Versuche. Es konnten Aussagen über ihr Verhalten als Funktion verschiedener Parameter (Lachentemperatur, Transportgasströmung, Geometrie) gewonnen werden. In allen Fällen spielt der Dampfdruck eine dominierende Rolle. Für den Anwendungsfall (Naturkonvektion, hoher Temperaturgradient oberhalb der Lache) sind die Gloveboxversuche von besonderem Interesse. Als gute Näherung der Proportionalität zwischen spezifischer Freisetzungsrates \dot{m} und Dampfdruck p gilt die Beziehung $\dot{m} \text{ [kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}] = 0,1 \cdot p \text{ [mm Hg]}$; sie wurde inzwischen durch die NALA II-Versuche bestätigt und gilt auch für die Transportgasversuche mit einem Gasdurchsatz von 10 l/min.

Aus Impaktormessungen zur Partikelgröße der Natriumaerosol-Massenverteilung kurz nach ihrer Entstehung wurde eine Lognormalverteilung mit einem mittleren Durchmesser von $0,61 \mu\text{m}$ abgeleitet.

Der Vergleich mit den Ergebnissen anderer Autoren entfällt, da das Core-Catcher Problem spezifisch für den SNR-300 ist. Publikationen über NALA-ähnliche Experimente von anderen Laboratorien liegen bisher noch nicht vor. Auf Natriumbrandversuche soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden.

Die Ergebnisse können jedoch verglichen werden mit früheren KfK-Experimenten im 4 m^3 -Kessel NABRAUS /1,3/. Bei diesen Versuchen wurden 2 kg Na, vermischt mit 20 g UO_2 -Pulver bzw. Spaltprodukten (Cs, SrO) von etwa 1 g, in einer Pfanne (Durchmesser 75 cm) unter Inertgas bis auf ca. $500 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Auch hier ergaben sich Uran-Rückhaltefaktoren von $1 \cdot 10^3$ bis $5 \cdot 10^3$. Bei Erhöhung des Sauerstoffanteiles in der Atmosphäre stieg RF bis auf 10^4 an. Ebenso wurde eine starke Cs-Anreicherung im Aerosol gemessen, die mit

der Cs-Verdampfung erklärt werden kann. Die Strontiumspuren im freigesetzten Natrium waren unterhalb der Nachweisgrenze. Allgemein kann aus dem Vergleich der NALA-Versuche mit den NABRAUS-Versuchen geschlossen werden, daß sich die Rückhaltefaktoren bei Übergang auf größere Geometrien nur unwesentlich ändern.

DANKSAGUNG

Für viele Diskussionen und Ratschläge bin ich Herrn Dr. S. Jordan zu großem Dank verpflichtet. Herrn K. Henninger danke ich für seine tatkräftige Hilfe bei den Experimenten und für die Anfertigung der technischen Zeichnungen, Frau C. Hofmann für ihre Hilfe bei den Auswertungen.

Ebenso bedanke ich mich bei Herrn Ing. Härtel (LIT) für die Caesium-Analysen, bei Herrn Dr. Ruf (IRCH) für die Jodanalysen und bei Frau Dr. Mainka (IRCH) für die Strontiumanalysen.

Literatur

- [1] S. Jordan, Y. Ozawa
Fuel Particle and Fission Product Release from LMFBR Core Catcher
Proc. of the Int. Meeting on Fast Reactor Safety and Related Physics,
Chicago 1976, Vol. IV, p. 1924
- [2] W. Schütz, H. Sauter
Freisetzung von Brennstoff und Spaltprodukten aus einem Natriumpool und
Aerosolverhalten in Natriumdampfatosphäre
Tagungsbericht der Jahrestagung Kerntechnik, Berlin 1980, Herausgeber
Deutsches Atomforum, S. 379
- [3] S. Jordan
Release of Fission Products from Contaminated Sodium Fires
Proc. of the Int. Meeting on Fast Reactor Safety and Related Physics,
Chicago 1976, Vol IV, p. 1955
Weitere Angaben, insbesondere zur Brennstoff-Freisetzung, können
Ref. [1] entnommen werden.
- [4] H. J. Friedrich
Dynamic Behavior of SNR-300 Core Retention Device; an Experimental
Support of the Design Concept
Proc. of the Third Post-Accident Heat Removal Information Exchange,
Argonne/Ill. 1977, ANL-78-10, p. 303
- [5] H. J. Friedrich
Unveröffentlichte Ergebnisse
- [6] P.A.G. O'Hare, W.A. Shinn, F.C. Mrazek, A.E. Martin
Thermodynamic Investigation of Trisodium Uranium Oxide (Na_3UO_4)
J. Chem. Thermodynamics 4, 401-409 (1972)
- [7] W.S. Clough
Free Energy Calculations on the Reactions of Oxides and Iodides in
Sodium
United Kingdom Atomic Energy Authority
Research Group Report AERE-R 5251, Harwell, Berkshire (1966)

- [8] A.W. Castleman, I.N. Tang, R.A. Mackay
Fission Product Behavior in Sodium Systems
Proc. of the I.A.E.A. Symposium on Alkali Metal Coolants, Vienna 1966,
p. 729
- [9] A.W. Castleman, I.N. Tang
Fission Product Vaporisation from Sodium Systems
Proc. of the Int. Conf. on Sodium Technology and Large Fast Breeder
Reactor Design
ANL-7520 I (1968)
- [10] S.D. Gabelnick, M.G. Chasanov
A Computational Approach to the Estimation of Fuel and Fission Product
Vapor Pressures and Oxidation States to 6000 K
ANL-7867 (1972)
- [11] H. Mizuta
Fragmentation of Uranium Dioxide after Molten Uranium Dioxide-Sodium
Interaction
J. of Nuclear Science and Technology 11, 480-487 (1974)
- [12] H. Jordan, W. Schikarski, H. Wild
Nukleare Aerosole im geschlossenen System
KFK-1989 (1974)
- [13] S. Jordan, Y. Ozawa, W. Schütz
UO₂- und Spaltproduktfreisetzung aus heißen und siedenden Natrium-
lachen
Tagungsbericht der Reaktortagung Mannheim 1977, Herausgeber Deutsches
Atomforum, S. 323
- [14] S. Jordan
Release of Fuel and Fission Products from Hot Sodium
IAEA Meeting on Sodium Fires and Prevention, Cadarache/France (1978),
Report IAEA - IWGFR/28, p. 208
- [15] L. Böhm
Unveröffentlichte Ergebnisse

- [16] W. Schikarski
Bericht über die Forschungs- und Entwicklungsarbeiten des LAF I
im Jahre 1975
KFK 2275 (1976), S. 65
- [17] F.S. Grimaldi, J. May, M.H. Fletcher, J. Titcomb
Summary of Methods of Analysis for the Determination of Uranium and
Thorium, Geological Survey Bulletin 1006 (1954)
- [18] J.E. Battles, W.A. Shinn, P.E. Blackburn
Thermodynamic Investigation of Trisodium Uranium Oxide (Na_3UO_4).
Mass Spectrometric Study of the Na + U + O System
J. Chem. Thermodynamics 4, pp. 425-439 (1972)
- [19] M. Housseau, G. Dean, J.P. Marcon, J.F. Marin
Etude hors pile des réactions entre les oxydes d'uranium et de
plutonium et le sodium, Note CEA - N - 1588, Figure 4
- [20] W. Schütz
Natrium-Freisetzungsraten aus kleinen Natriumlachen bei aufgeprägter
Konvektion
KFK 1277/2 (1977), S. 125-6
- [21] H. Sauter, W. Schütz
Aerosol Release from a Hot Sodium Pool and Behavior in Sodium Vapor
Atmosphere
Proc. of the CSNI Specialists Meeting on Nuclear Aerosols in Reactor
Safety, Gatlinburg/Tennessee (1980)
ORNL/NUREG/TM-404, p. 81
- [22] H. Bunz
PARDISEKO IIIb: Ein Computerprogramm zur Berechnung des Aerosolver-
haltens in geschlossenen Behältern
KFK-2903 (1980)

Verzeichnis der Tabellen

- Tab. 1 Dichte, Schmelzpunkt und Siedepunkt der im NALA-Programm untersuchten Substanzen
- Tab. 2 Die Experimente zur Uranfreisetzung mit 20 μm - UO_2 -Pulver, Versuchsaufbau mit Transportgas und Versuchsgefäßen Typ A und B
- Tab. 3 Die Experimente zur Uranfreisetzung mit primären UO_2 -Partikeln $> 100 \mu\text{m}$, Versuchsaufbau mit Transportgas und Versuchsgefäßen Typ A und B
- Tab. 4 Die Experimente zur Uranfreisetzung mit Versuchsgefäßen Typ C und Versuchsaufbau mit Transportgas
- Tab. 5 Die Experimente zur Uranfreisetzung mit offenem Versuchsgefäß (Typ A) in einer inertisierten Glovebox
- Tab. 6 Störeffekte bei der Fluorometrie
- Tab. 7 Vergleich der Uranbestimmung mit Fluorometrie und Aktivierungsanalyse
- Tab. 8 Untersuchungen zur Urananreicherung an der Lachenoberfläche
- Tab. 9 Die Experimente zur Caesium -Freisetzung
- Tab. 10 Die Experimente zur Jod-Freisetzung
- Tab. 11 Untersuchungen zum Mechanismus der Jod-Freisetzung
- Tab. 12 Die Experimente zur Strontium-Freisetzung
- Tab. 13 Natrium-Freisetzungsraten bei Versuchen mit offenem Versuchsgefäß in einer inertisierten Glovebox
- Tab. 14 Natrium-Freisetzungsraten bei siedendem Natrium

Substanz	Dichte [g/cm ³]	Schmelzpunkt [° C]	Siedepunkt [° C]
Na	0,97	97,8	892
UO ₂	10,96	2900	3500
Cs	1,88	18,5	690
NaJ	3,67	651	1304
SrO	4,7	2430	3000
U	19,1	1132	3818
J	4,93	113,5	184
Sr	2,6	770	1384

Tab. 1: Dichte, Schmelzpunkt und Siedepunkt der im NALA-Programm untersuchten Substanzen Na, UO₂, Cs, NaJ und SrO. Zum Vergleich sind auch die Elemente U, J und Sr aufgeführt.

Exp. Nr.	T [°C]	Na [g]	UO ₂ [g]	t [min]	v [l/min]	Na frei [g]	U frei [μg]	RF
1	892	100	8,48	6	0	40,0	1580	2,0 · 10 ³
2	892	100	8,68	6	0	23,9	1230	1,4 · 10 ³
3	892	100	0,76	2	0,6	45,0	394	1,1 · 10 ³
4	530	100	0,84	87	17	12,3	42	2,1 · 10 ³
5	530	100	0,72	93	10	2,0	5	2,5 · 10 ³
6	530	100	0,95	60	1	0,9	4	1,8 · 10 ³
7	530	100	10,25	60	10	2,8	104	2,5 · 10 ³
8	437	51	1,17	120	1	0,2	1	0,8 · 10 ³
9	723	50	1,27	17	1	6,9	243	0,7 · 10 ³
10	814	56	1,88	9	1	20,1	300	2,0 · 10 ³
11	700	101	2,46	10	5	4,6	109	0,9 · 10 ³

Tab. 2 Die Experimente zur Uranfreisetzung mit 20 μm-UO₂-Pulver, Versuchsaufbau mit Transportgas und Versuchsgefäßen Typ A und B

- Na, UO₂ : Vor dem Versuch abgewogene und in das Gefäß eingebrachte Mengen
t : Netto-Meßzeit bei Solltemperatur T, ohne Aufheizen und Abkühlen
v : Gas-Volumenstrom des Transportgases durch das Versuchsgefäß, gemessen bei Raumtemperatur
Na frei, U frei: Nach Ende des Versuches in Kühlfallen, Filter und Rohrleitungen gefundene freigesetzte Mengen
RF : Rückhaltefaktor = (U/Na) : (U/Na)frei, mit U = UO₂ · 0,881
Versuche 1-7 : ca. 1 Std. Vorheizen bei 800°C, ohne Argonstrom, Gefäß-Typ A
Versuche 8-10 : ohne Vorheizen, Gefäß-Typ A
Versuch 11 : zusätzliche Bestimmung der Konzentrationsverteilung, Gefäß-Typ B

Die Versuche 1-3 (bei siedendem Natrium) wurden von Ozawa durchgeführt.

Exp. Nr.	UO ₂ [g]	\bar{d} [μm]	Na [g]	T [$^{\circ}\text{C}$]	t [min]	v [l/min]	Na frei [g]	U frei [μg]	RF
12	2,00	112	98	700	10	5	4,1	94	$0,9 \cdot 10^3$
13	2,20	188	102	700	15	5	8,2	236	$0,7 \cdot 10^3$
14	2,36	565	102	700	15	10	12,1	39	$6,3 \cdot 10^3$
15	5,00	Pellets	108	620	20	15	9,5	< 2	$> 2 \cdot 10^5$
16	5,28	Pellets	94	720	75	0,5	4,5	< 1	$> 2 \cdot 10^5$
17	5,30	Pellets	52	825	20	0,5	36,4	< 7	$> 4 \cdot 10^5$

Tab. 3 Die Experimente zur Uranfreisetzung mit primären UO₂-Partikeln > 100 μm , Versuchsaufbau mit Transportgas und Versuchsgefäßen Typ A und B

UO₂, Na, T, t, v, Na frei, U frei, RF : siehe Tab. 2

\bar{d} gibt den mittleren Durchmesser der UO₂-Partikeln an, die vor Versuchsbeginn in das Gefäß eingebracht wurden. Es handelte sich dabei um die folgenden drei Gruppen: 100-125 μm , 177-200 μm und 530-600 μm (Siebanalyse, nach Herstellerangaben).

Bei den Pellet-Versuchen wurden jeweils 5 Pellets eingewogen.

Versuche 12 - 14 : Versuchsgefäß Typ B, Bestimmung der Konzentrationsverteilung.

Versuche 15 - 17 : Versuchsgefäß Typ A.

Exp. Nr.	T [°C]	Na [g]	UO ₂ [g]	\bar{d} [μm]	t [min]	v [l/min]	Na frei [g]	U frei [μg]	RF
18	623	178	1,41	20	15	20	11,2	1744	45
19	530	150	0,95	20	90	7,5	5,1	1083	26
20	623	164	8,35	20	20	14	7,1	7118	45
21	623	151	2,45	188	20	8,6	7,3	74	$1,4 \cdot 10^3$

Tab. 4 Die Experimente zur Uranfreisetzung mit Versuchsgefäß Typ C und Versuchsaufbau mit Transportgas

Exp. Nr.	T [°C]	Na [g]	UO ₂ [g]	\bar{d} [μm]	t [min]	v [l/min]	Na frei [g]	U frei [μg]	RF
22	520	103	1,90	20	90	--	4,25	12	$6,0 \cdot 10^3$
23	485	102	2,00	20	75	--	2,64	22	$2,1 \cdot 10^3$
24	510	103	11,0	188	90	--	4,91	14	$3,3 \cdot 10^4$

Tab. 5 Die Experimente zur Uranfreisetzung mit offenem Versuchsgefäß (Typ A) in einer inertisierten Glovebox.

T, Na, UO₂, t, v, Na frei, U frei, RF : siehe Tab. 2

\bar{d} : siehe Tab. 3

Probe	1	2	3	4	5	6	7	8
Substanz	Fe	P ₂ O ₅	Al	MnO ₂	Cr ₂ O ₃	CuO	NiO	Si
Menge [̄mḡ]	3	7	1	4	3	2	1	1
Skalenteile	-0,03	+0,04	-0,03	-0,1	-0,06	-0,03	+0,02	-0,02

Probe	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Substanz	Mo	Ta	Phenol- phtalein	Na	pH2	7	11	U	U	U
Menge [̄mḡ]	1	4		--	--	--	--	10 ⁻⁵	2,5 · 10 ⁻⁴	10 ⁻²
Skalenteile	0	0	0,3	0	0,01	0	1,6	0,02	1	100

Tab. 6 Störeffekte bei der Fluorometrie

Die angegebenen Mengen beziehen sich jeweils auf 150 mg NaCl

Proben 1-10 : Mischungen mit NaCl. Nullprobe hatte 0 Skt.

Probe 11 : NaCl-Lösung + Phenolphthaleinlösung eingedampft

Probe 12 : Na, abreagiert mit CH₃OH und H₂O, austitriert mit 1n-HCl

Proben 13-15: 2n-NaOH, austitriert mit 1n-HCl, pH-Wert mit pH-Meter gemessen

Proben 16-18: Vergleichswerte aus Fluorometer-Eichkurve (NaCl + Uranylнитrat)

Exp. Nr.	P r o b e	Urangehalt [$\mu\text{g U/g Na}$]	
		Fluorometrie	Aktivierungsanalyse
12	Frei	20,3	26,3
	T 1	203	487
13	Frei	28,8	21,5
	T 1	13,9	19,1
21	Frei	10,2	13,0
	T 1	67,7	121
22	Frei	2,7	3,4
	T 1	47,0	52,5

Tab. 7 Vergleich der Uranbestimmung mit Fluorometrie und Aktivierungsanalyse

Exp.Nr.: Wie in Tab. 3, 4 und 5

Frei : Probe aus dem freigesetzten Natrium

T 1 : Probe aus der Oberflächenschicht des Natriums im Versuchsgefäß nach dem Versuch entnommen.

Exp.Nr.	UO ₂ Lache [g]	\bar{d} [μm]	U Oberfläche [μg]	U frei [μg]	Bemerkungen
11	2,46	20	420	109	B-Gefäß, Transportgas
14	2,36	565	25	39	"
23	2,00	20	221	22	Offenes Gefäß in Glovebox
24	11,00	188	61	14	"
18	1,41	20	15429	1744	C-Gefäß, Transportgas

Tab. 8 Untersuchungen zur Urananreicherung an der Lachenoberfläche

Exp.Nr.: Wie in Tab. 2, 3, 4, 5

UO₂ Lache: Vor dem Versuch abgewogene und in das Gefäß eingebrachte Menge

\bar{d} : Siehe Tab. 3

U Oberfläche, U frei: Nach dem Versuch in der Lachen-Oberflächenschicht bzw.
im freigesetztem Natrium nachgewiesene Uranmenge

Exp. Nr.	T [°C]	Na [g]	Cs [g]	t [min]	v [l/min]	Na frei [g]	Cs frei [g]		\dot{m} [kg m ⁻² h ⁻¹]	
							exp.	Modell	Na	Cs
1	437	101	0,5	90	10	0,65	0,097	0,080	0,112	3,87
2	530	106	0,5	60	5	1,46	0,125	0,107	0,378	7,35
3	625	102	0,5	17	10	3,79	0,212	0,188	3,47	34,7
4	723	104	0,5	11	8,5	11,72	0,334	0,320	16,15	111
5	814	99	0,5	8	4	25,83	0,492	0,426	45	225

Tab. 9 Die Experimente zur Caesium-Freisetzung

Alle Versuche wurden mit Versuchsgefäßen des Typs A im Versuchsaufbau mit Transportgas durchgeführt (vgl. Kap. 4.1).

Na, Cs: Vor dem Versuch abgewogene und in das Versuchsgefäß eingebrachte Mengen

t: Netto-Meßzeit bei Solltemperatur T, ohne Aufheizen und Abkühlen

v: Gas-Volumenstrom des Transportgases durch das Versuchsgefäß, gemessen bei Raumtemperatur

Na frei: Nach Ende des Versuchs in Kühlfallen, Filter und Rohrleitungen gefundene freigesetzte Natriummengen

Cs frei exp: Im freigesetzten Natrium nachgewiesene Caesiummengen

Cs frei Modell: Mit den Randbedingungen des Experiments berechnete freigesetzte Caesiummengen unter Verwendung der in Kap. 6 beschriebenen Modellannahmen

\dot{m} Na: experimenteller Wert für die Natrium-Freisetzungsrage, berechnet aus Na frei/(t · F) mit einer Korrektur für die Hochheiz- und Abkühlphase; F = 38,5 cm²

\dot{m} Cs: aus \dot{m} Na berechneter Wert für die Caesium-Freisetzungsrage, berechnet aus \dot{m} Na · p_{Cs}/p_{Na}, mit p = Dampfdruck

Exp. Nr.	Gefäß Typ	Versuchsaufbau	T [°C]	Na [g]	NaJ [g]	t [min]	v [l/min]	Na frei [g]	J frei [mg]	(J/Na)frei [mg/g]	RF
1	A	1	522	98	1,67	60	10	2,50	2	0,8	17,1
2	A	1	603	52	1,04	20	9	1,55	8	5,2	2,8
3	A	1	725	98	1,43	12	10	13,34	35	2,6	3,5
4	A	1	786	100	1,16	3	10	6,33	41	6,5	1,5
5	A	1	838	101	1,57	5	1	15,18	52	3,4	4,3
6	B	1	510	96	1,00	60	3	0,39	1	2,6	3,6
7	B	1	703	99	1,00	12	11	8,36	25	3,0	3,0
8	C	1	450	150	0,10	150	9	7,15	2,8	0,4	0,9
9	C	1	623	201	0,10	15	7,5	3,50	3,5	1,0	0,4
10	A	2	564	104	1,02	45	-	3,41	8,7	2,6	3,6
11	A	2	450	102	0,10	180	-	2,22	0,9	0,4	2,0

Tab. 10 Die Experimente zur Jod-Freisetzung

Gefäß-Typ: Siehe Kap. 4.1
Versuchsaufbau: 1 = Aufbau mit Transportgas 2 = offenes Gefäß in der Glovebox
Na, NaJ: Vor dem Versuch abgewogene und in das Versuchsgefäß eingebrachte Mengen
t: Netto-Meßzeit bei Solltemperatur T, ohne Aufheizen und Abkühlen
v: Gas-Volumenstrom des Transportgases durch das Versuchsgefäß, gemessen bei Raumtemperatur
Na_{frei}, J_{frei}: Nach Ende des Versuchs in Kühlfallen, Filter und Rohrleitungen gefundene freigesetzte Mengen
RF: Rückhaltefaktor = (J/Na) : (J/Na)_{frei} , mit J = NaJ • 0,847

Exp. Nr.	J_{frei}	J_{Ob}	$\frac{J_{\text{frei}} + J_{\text{Ob}}}{J_{\text{gesamt}}}$	f	\dot{m}_J [$\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$]	
	[mg]	[mg]			[$\text{mg}/\text{min} \cdot \text{g}$]	Modell
6	1,0	8,0	0,011	1,4	0,39	0,44
7	25	37,2	0,073	27	51	54
9	3,5	6,0	0,112	5,3	1,5	0,60
10	8,7	66	0,090	2,3	5,2	4,9
11	0,9	4,4	0,063	1,0	0,15	0,13

Tab. 11: Untersuchungen zum Mechanismus der Jod-Freisetzung

Exp.Nr. , J_{frei} : Siehe Tab. 10

J_{Ob} : Nach Ende des Versuchs in der Oberflächenschicht des im Gefäß verbliebenen Natriums nachgewiesene Jodmenge

J_{gesamt} : Vor dem Versuch in das Versuchsgefäß eingebrachte Menge

f: Dieser Wert für die Freisetzungsrates von Jod aus heißem NaJ wurde der Anpassungskurve in Abb. entnommen und ist bezogen auf 1 g NaJ. Die Anpassungskurve ist eine Mittelung über experimentell bestimmte Werte der Jodfreisetzung aus 1 g NaJ bei hohen Temperaturen (s. Kap. 7.2)

\dot{m}_J : Spezifische Freisetzungsrates von Jod aus heißem Natrium. Das Modell wird in Kap. 7.2 beschrieben. Die experimentellen Werte errechnen sich aus $\dot{m}_J = J_{\text{frei}}/F \cdot t$, mit t = Meßzeit (s.Tab. 10) und F = 38,5 cm².

Exp. Nr.	Versuchsaufbau	T [°C]	Na [g]	SrO [g]	t [min]	v [l/min]	Na frei [g]	Sr frei [mg]	(Sr/Na) frei [mg/g]	RF
1	1	550	98	1,00	60	5	2,93	1,32	0,45	19
2	1	598	105	0,53	30	6	4,28	< 0,6	< 0,14	> 31
3	1	695	102	0,53	12	3	4,00	0,88	0,22	20
4	1	796	108	0,50	5	5	5,13	1,42	0,28	14
5	1	596	102	0,10	30	13	10,8	< 0,25	< 0,023	> 36
6	2	564	104	1,01	45	-	3,41	< 0,9	< 0,26	> 37

Tab. 12 Die Experimente zur Strontium-Freisetzung

Versuchsaufbau: 1 = Aufbau mit Transportgas 2 = offenes Gefäß in der Glovebox
Na, SrO: Vor dem Versuch abgewogene und in das Gefäß eingebrachte Mengen
t: Netto-Meßzeit bei Solltemperatur T, ohne Aufheizen und Abkühlen
v: Gas-Volumenstrom des Transportgases durch das Versuchsgefäß, gemessen bei Raumtemperatur
Na frei, Sr frei: Nach Ende des Versuchs in Kühlfallen, Filter und Rohrleitungen gefundene freigesetzte Mengen
RF: Rückhaltefaktor = (Sr/Na) : (Sr/Na) frei, mit SrO= Sr · 0,846

Exp. Nr.	T [°C]	T Gas [°C]	t [min]	Na frei [g]	\dot{m} [kgm ⁻² h ⁻¹]	\dot{m}/p [kgm ⁻² h ⁻¹ /mmHg]	$\Delta\dot{m}$ [%]
1	450	55	180	2,22	0,19	0,124	±10
2	520	53	90	4,25	0,74	0,119	±10
3	538	53	30	1,25	0,65	0,081	±10
4	564	49	45	3,41	1,18	0,086	±10
5	510	54	90	4,91	0,85	0,160	±10

Tab. 13 Natrium-Freisetzungsraten bei Versuchen mit offenem Versuchsgefäß in einer inertisierten Glovebox

Exp. Nr.	T [°C]	t [min]	v [l/min]	Na frei [g]	\dot{m} [kgm ⁻² h ⁻¹]	$\Delta\dot{m}$ [%]
1	892	6	<1	40,0	90	±30
2	892	6	<1	23,9	56	±30
3	892	10	0,5	81,6	119	±30

Tab. 14 Natrium-Freisetzungsraten bei siedendem Natrium (nach Versuchen von Ozawa)

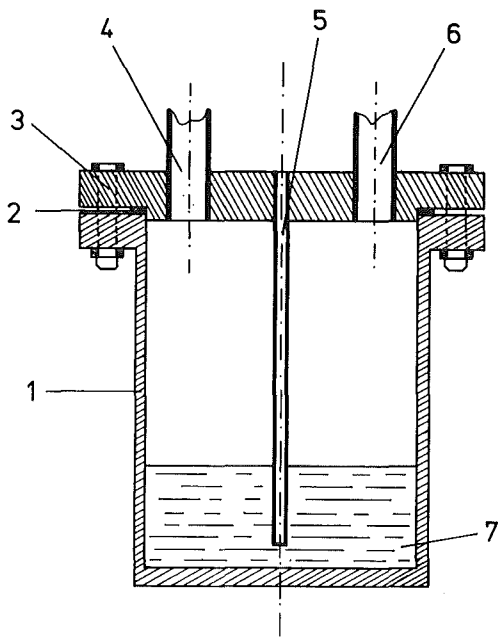
- T : Natrium-Temperatur
 T Gas : Mittlere Temperatur der Stickstoffatmosphäre in der Glovebox
 t : Netto-Meßzeit bei Solltemperatur T, ohne Aufheizen und Abkühlen
 Na frei: Nach Ende des Versuchs in Kühlfalle, Filter und Rohrleitungen gefundene freigesetzte Mengen
 \dot{m} : Spezifische Natrium-Freisetzungsrates
 p : Natrium-Dampfdruck

In Tab. 14 wurde \dot{m} auf die Freisetzung bei Hochheizen und Abkühlen korrigiert (ca. 10 %)

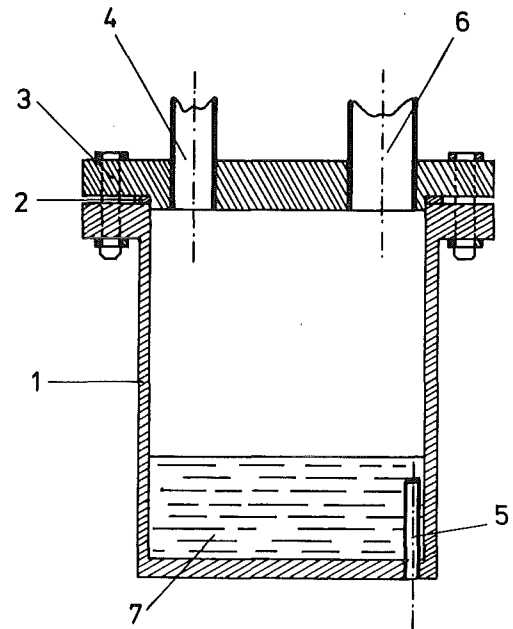
Verzeichnis der Abbildungen

- Abb. 1 Versuchsgefäßtypen für NALA - Versuche
im Labormaßstab
- Abb. 2 Aufbau der Versuche mit geschlossenem
Versuchsgefäß in einem Ofen
- Abb. 3 Versuchsaufbau mit offenem, beheiztem
Versuchsgefäß in einer inertisierten
Glovebox
- Abb. 4 Darstellung der Strömungsverhältnisse in
den einzelnen Versuchsgefäßtypen
- Abb. 5 Foto: Die beiden Versuchsstände
- Abb. 6 Typischer Temperaturverlauf (Lachen-
temperatur und Gastemperatur) bei einem
NALA - Versuch
- Abb. 7 Siebanalyse des 20 μm - UO_2 - Pulvers
- Abb. 8 Die Fluorometer - Eichkurve
- Abb. 9 Schichtweise Analyse des Gefäßrück-
standes zur Darstellung der Oberflächen-
anreicherung
- Abb. 10 Filtrationsmessungen nach UO_2 - Versuch mit
20 μm - Pulver
- Abb. 11 Filtrationsmessungen nach UO_2 - Versuch mit
188 μm - Partikeln
- Abb. 12 Aufbau der Versuche mit Wasser-Sand-Mischungen

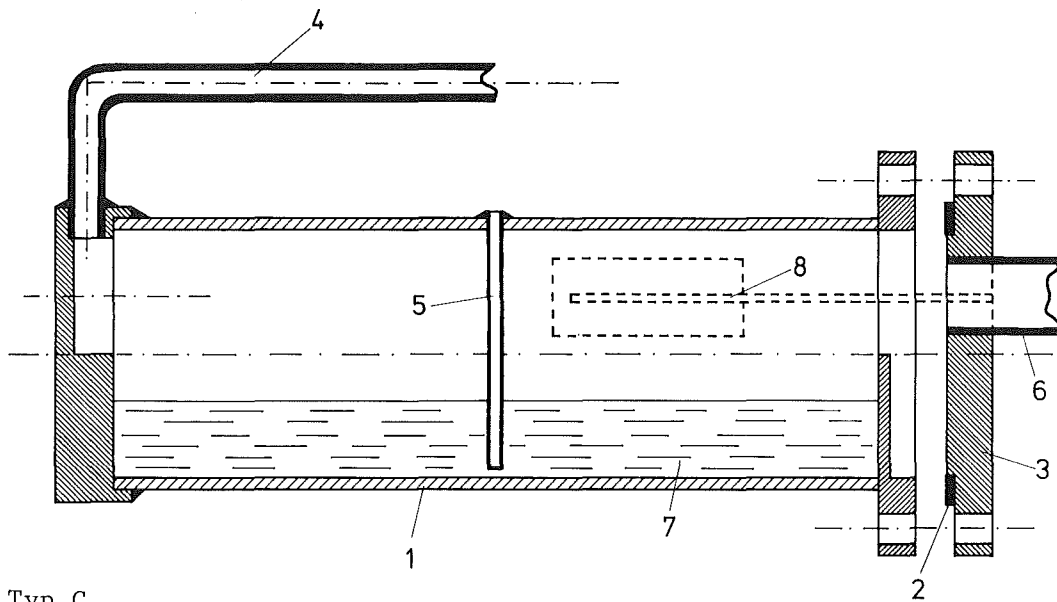
- Abb. 13 Dampfdruck und Dampfdruckverhältnis
von Natrium und Caesium
- Abb. 14 Caesium - Freisetzung: Vergleich des
berechneten Verlaufs der Cs - Konzen-
tration im Versuchsgefäß mit dem
Experiment
- Abb. 15 Messungen zur Freisetzungsrates von
von Jod aus 1 g NaJ
- Abb. 16 Natrium - Freisetzungsraten aus
Transportgasversuchen
- Abb. 17 Natrium - Freisetzungsraten bei 625°C
und verschiedenen Inertgas-Strömungsver-
hältnissen
- Abb. 18 Natrium - Freisetzungsraten aus Versuchen
mit offenem Gefäß in einer Glovebox
- Abb. 19 Impaktormessung zur Partikelgröße der
Natriumaerosole kurz nach ihrer Entstehung



Typ A



Typ B



Typ C

- 1 Zylindrischer Edelstahltopf
- 2 Cu - Dichtring
- 3 Deckel
- 4 Einströmrohr für Inertgas
- 5 Rohr für Thermoelement (Na - Temp.)
- 6 Ausströmrohr für Inertgas
- 7 Natrium
- 8 Rohr für Thermoelement (Gas - Temp.)

Abb. 1

Versuchsgefäßtypen
für NALA-Versuche
im Labormaßstab

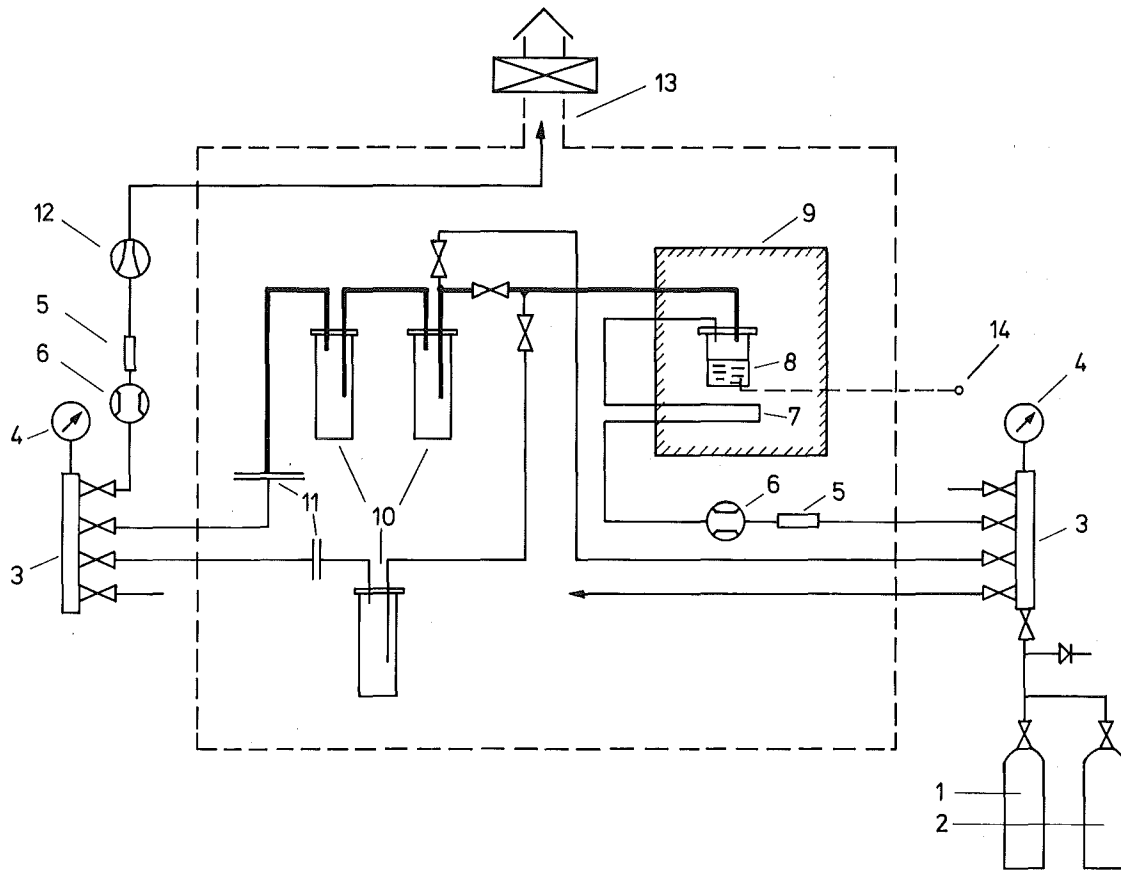


Abb. 2 Aufbau der Versuche mit geschlossenem Versuchsgefäß in einem Ofen. Durch das Gefäß wird ein inertes Transportgas geleitet. Natriumtemperatur und Gastemperatur sind näherungsweise gleich.

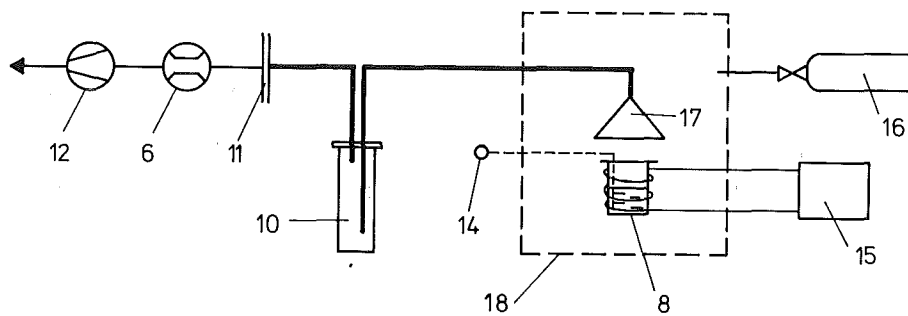


Abb. 3 Versuchsaufbau mit offenem, beheiztem Versuchsgefäß in einer inertisierten Glovebox. Die freigesetzten Mengen werden durch einen Trichter abgesaugt.

Erläuterungen zu Abb. 2 und Abb. 3

- 1 Argon-Vorratsflasche
- 2 Helium-Vorratsflasche
- 3 Ventilblock
- 4 Manometer
- 5 Durchflußmesser
- 6 Gasuhr
- 7 Vorheizbogen
- 8 Versuchsgefäß mit ca. 100 g Natrium und Beimischungen(UO_2 , Cs, NaJ,
SrO)
- 9 Ofen
- 10 Kühlfalle
- 11 Filter
- 12 Pumpe
- 13 Abzugsanlage mit Filter
- 14 Thermoelement
- 15 Netzgerät für elektrische Gefäßbeheizung
- 16 Stickstoff-Vorratsflasche
- 17 Absaugtrichter
- 18 Glovebox

Die beheizten Rohrleitungen sind verstärkt gezeichnet. Die gestrichelte Linie in Abb. 2 begrenzt den Teil der Apparatur, der unter einer geschlossenen Abzugsanlage aufgebaut war, und in Abb. 3 den Bereich der inertisierten Glovebox.

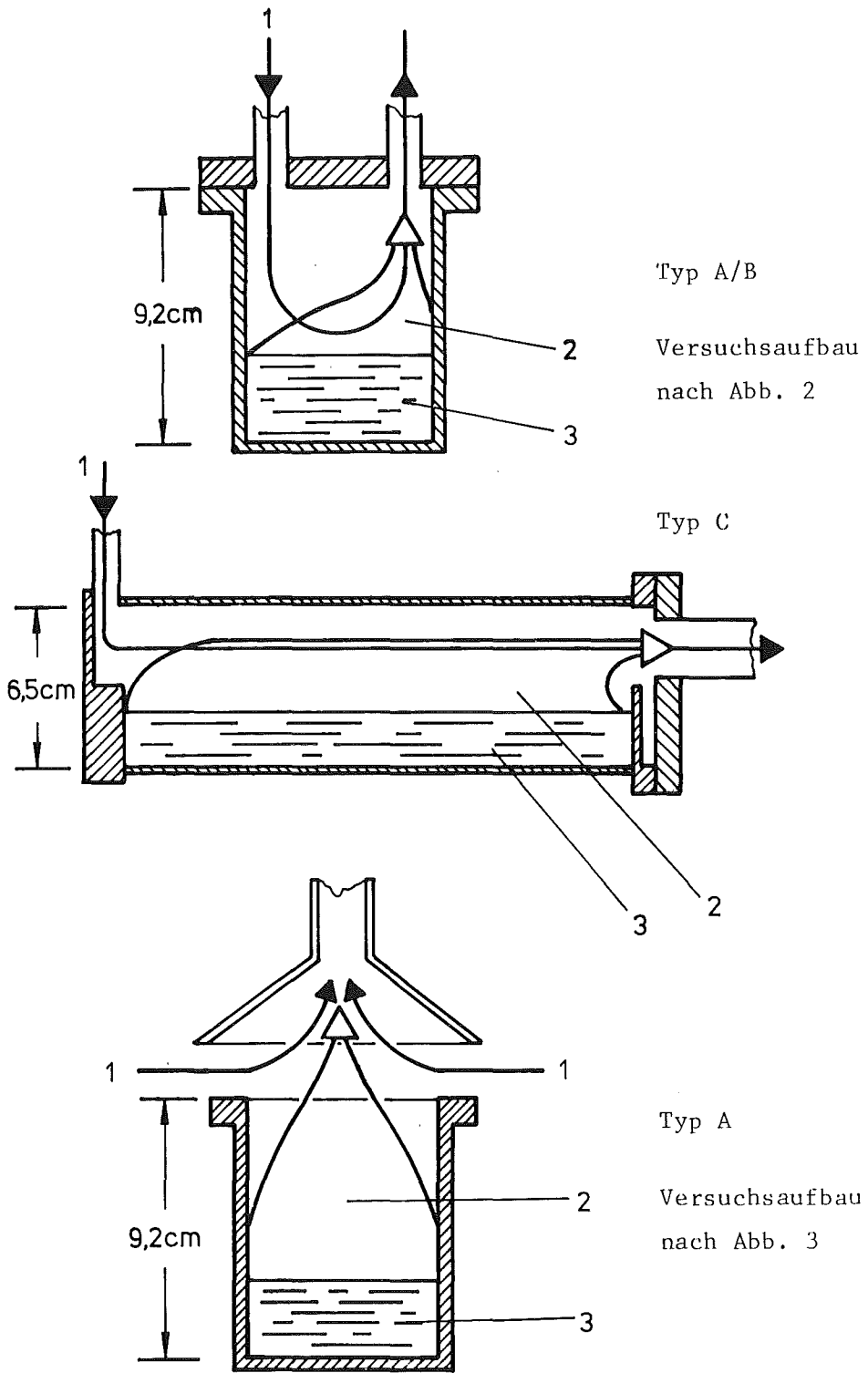


Abb. 4: Darstellung der Strömungsverhältnisse in den einzelnen Versuchgefäßtypen.

- 1 = Transportgas
- 2 = Aerosol
- 3 = Natriumlache

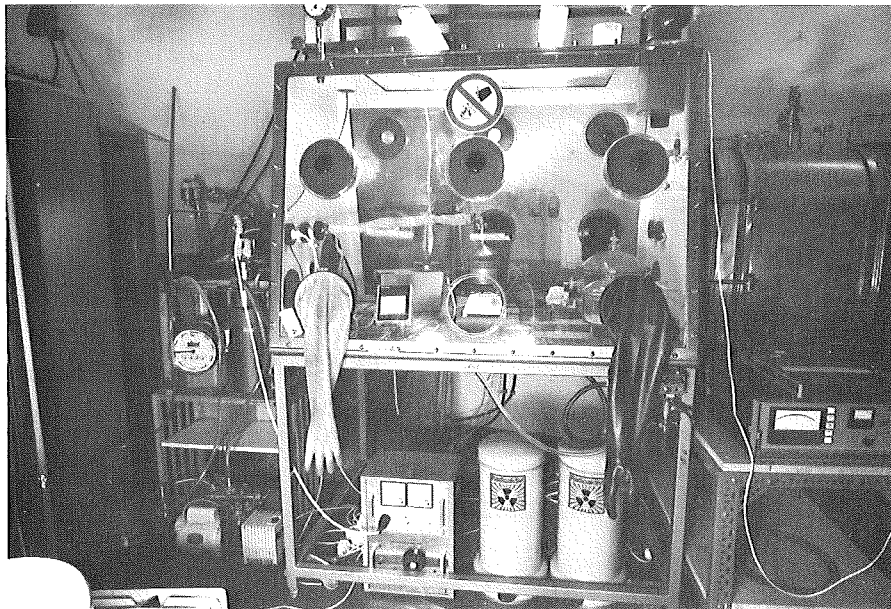
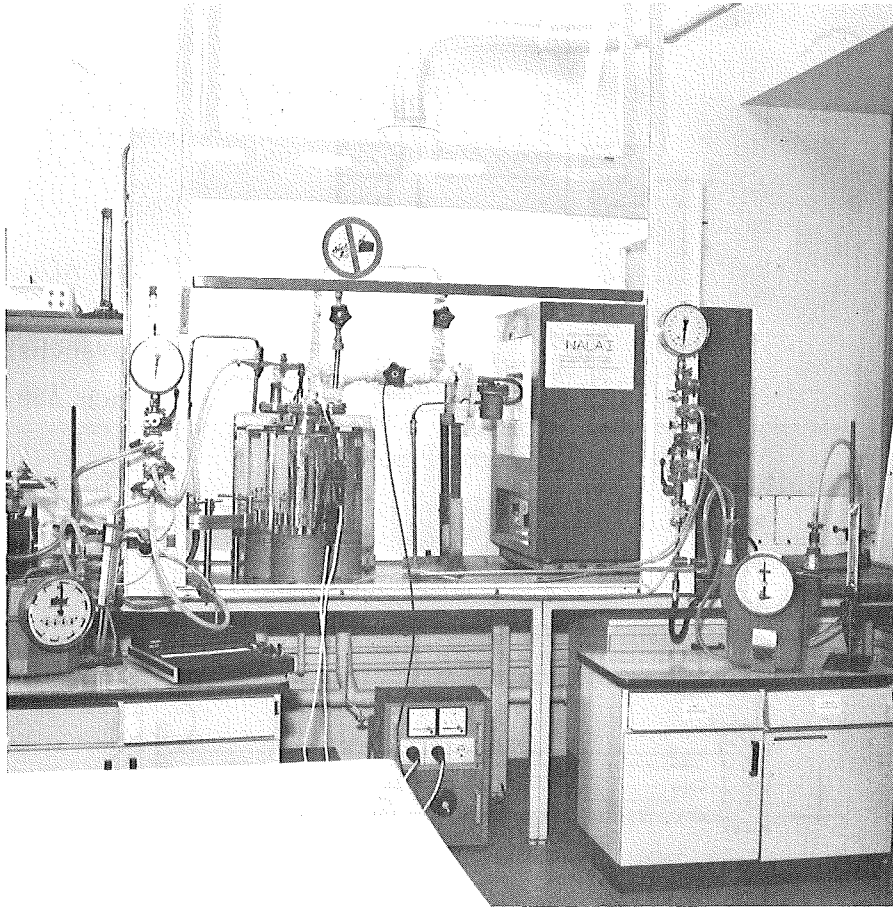


Abb. 5 Die beiden Versuchsstände für NALA-Versuche im Labormaßstab
Oberes Bild: Versuchsaufbau mit Transportgas und geschlossenem Gefäß in einem Ofen
Unteres Bild: Versuchsaufbau mit offenem Versuchsgefäß in einer Glovebox.

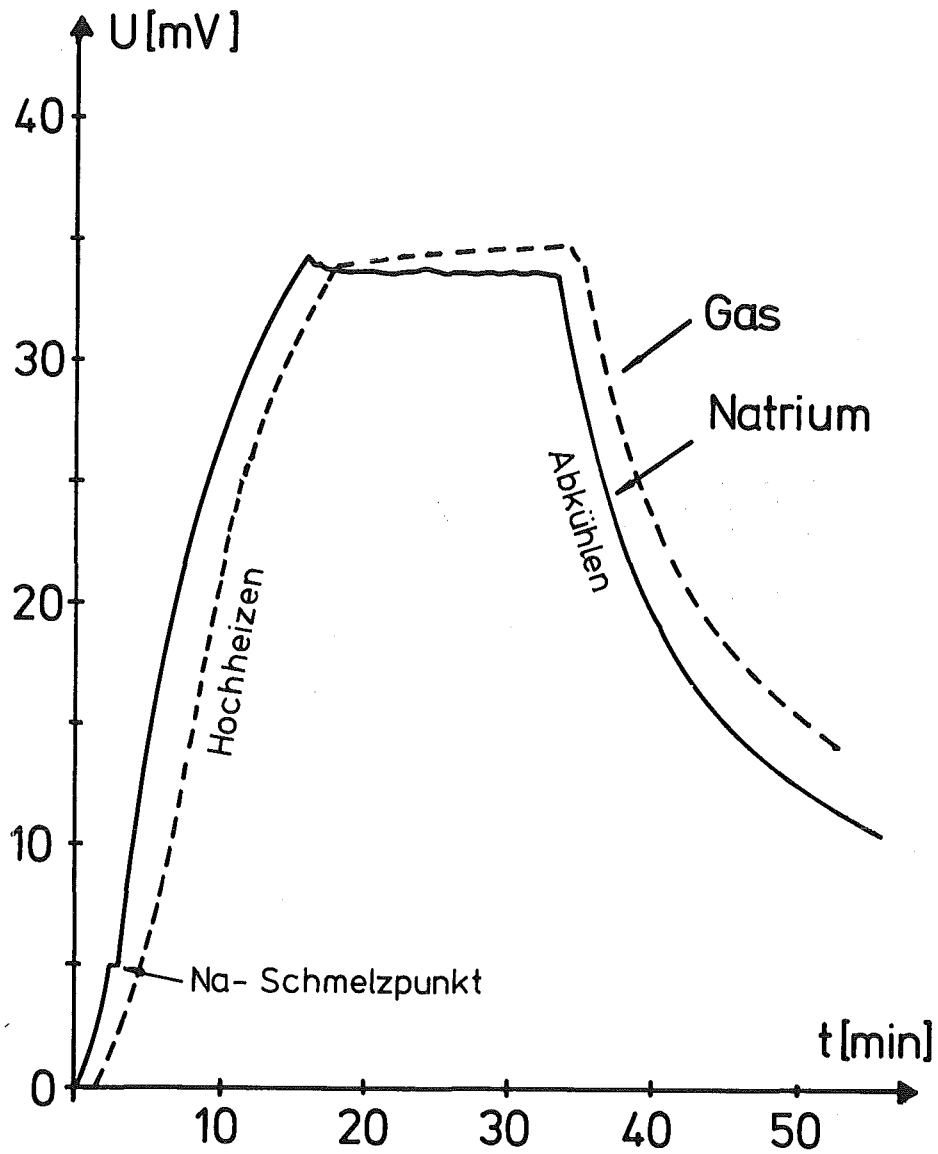


Abb. 6: Typischer Temperaturverlauf bei einem NALA-Versuch, gemessen mit Eisen-Konstantan-Thermoelementen im Versuchsgefäß Typ C. Die mittlere Plateautemperatur im gezeigten Beispiel betrug 625 °C. Sie wurde durch manuelle Regelung des Ofens eingehalten. Zur besseren Darstellung sind die Kurven für Natrium- und Gastemperatur etwas gegeneinander verschoben.

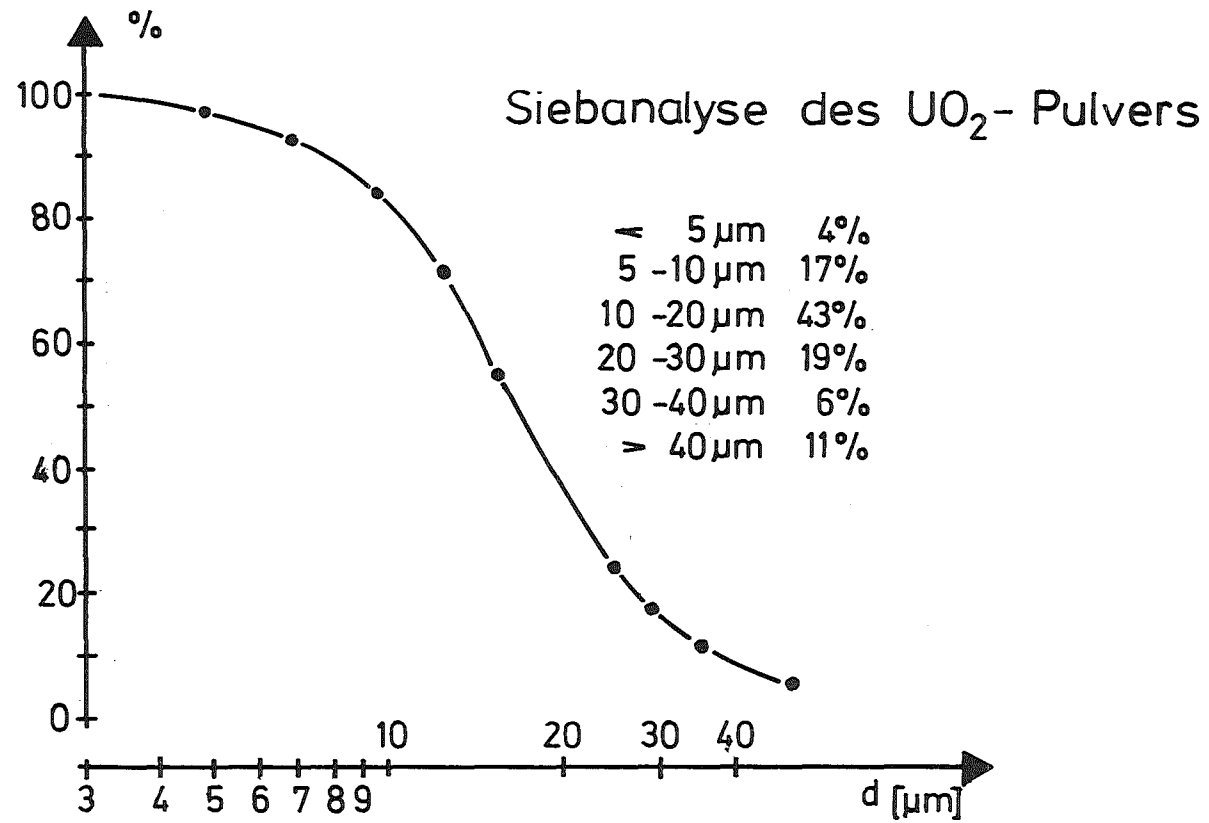


Abb. 7: Siebanalyse des feinkörnigsten UO_2 -Pulvers, das bei den Versuchen verwendet wurde (nach Herstellerangaben). Das Pulver wird in den Tabellen mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 20 μm aufgeführt.
 d = Partikeldurchmesser

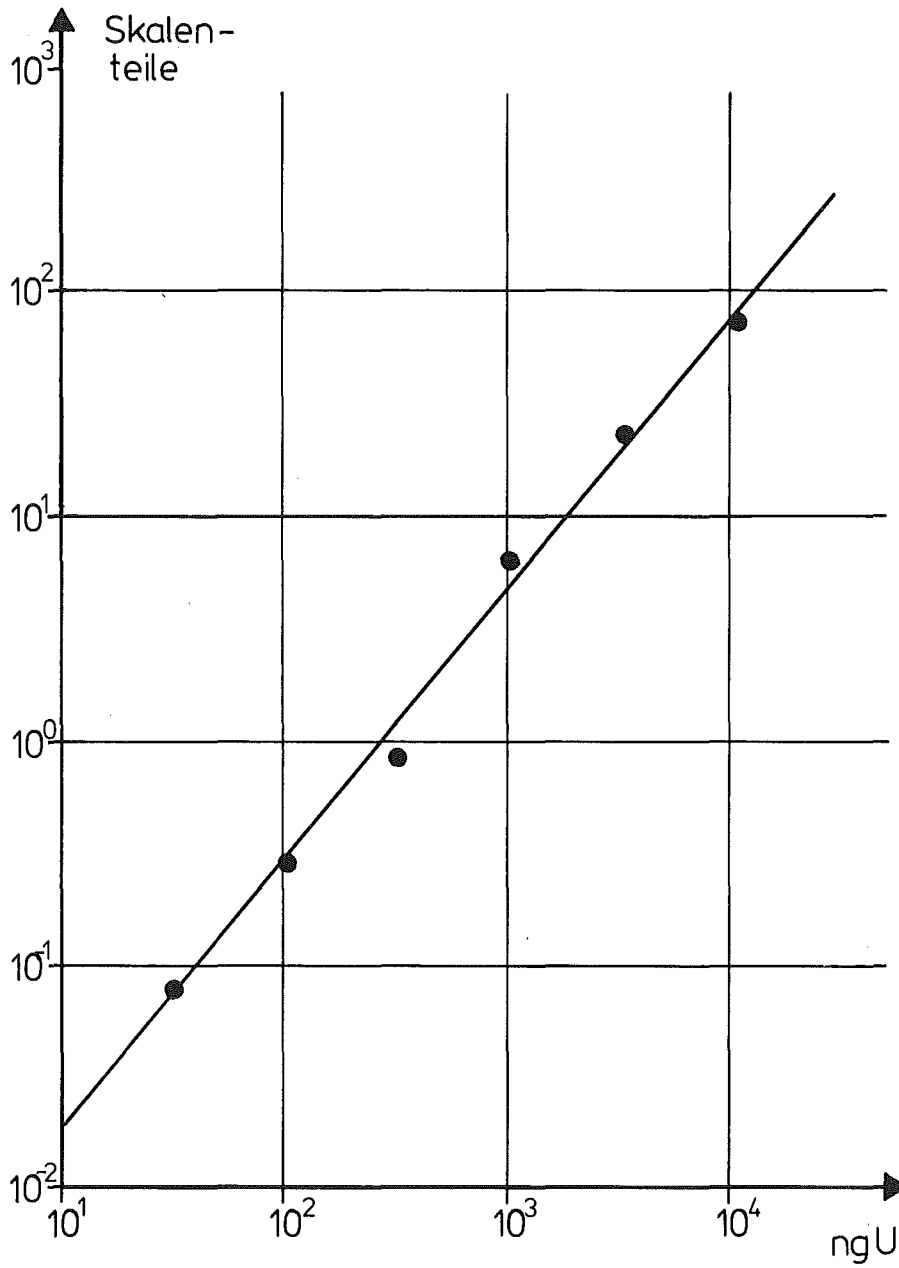


Abb. 8: Eichgerade für die fluorometrische Bestimmung von Uranspuren in einer 150 mg NaCl-Probe

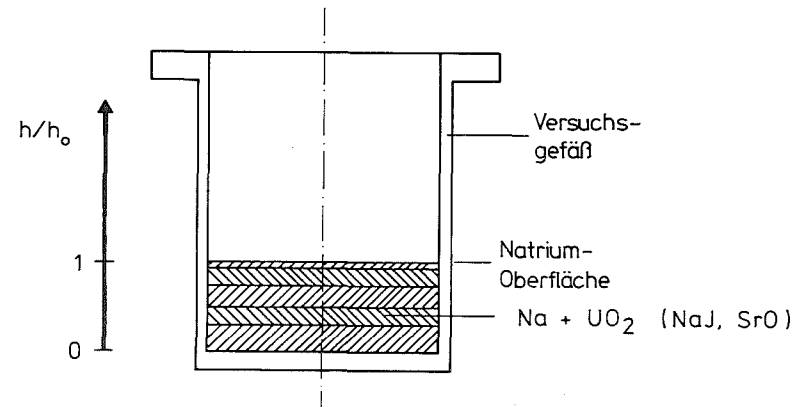
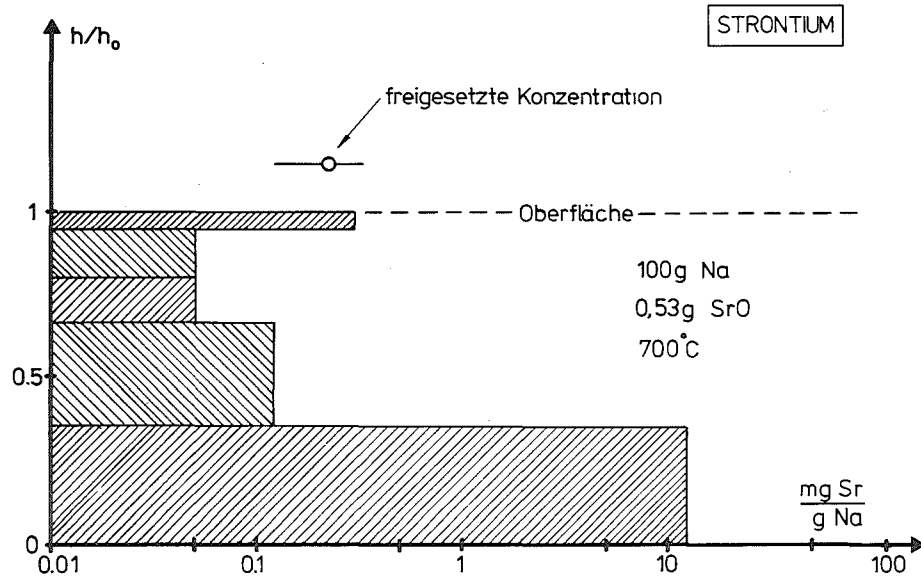
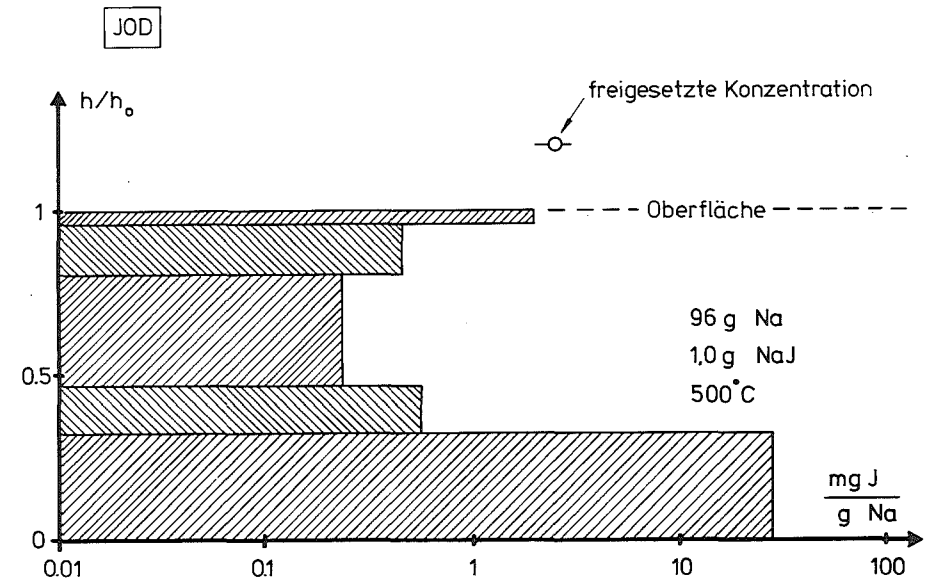
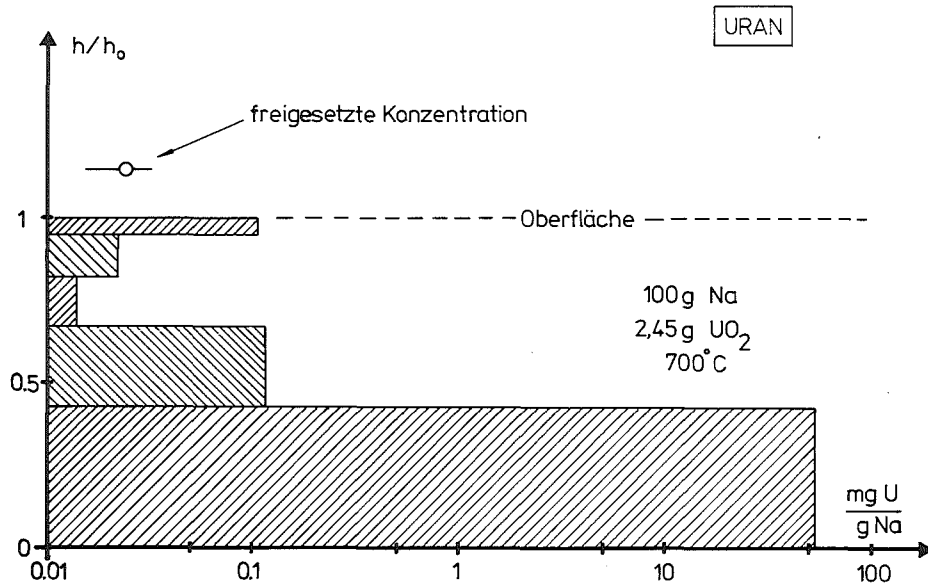


Abb. 9: Untersuchungen zur Höhenverteilung von U, J und Sr in der Natriumlache. Nach dem Versuch wurde der Inhalt des Versuchsgefäßes schichtweise abgetragen und analysiert. Bei 100 g Na ist $h_0 = 2,7$ cm. Zum Vergleich ist auch die freigesetzte Konzentration aufgeführt.

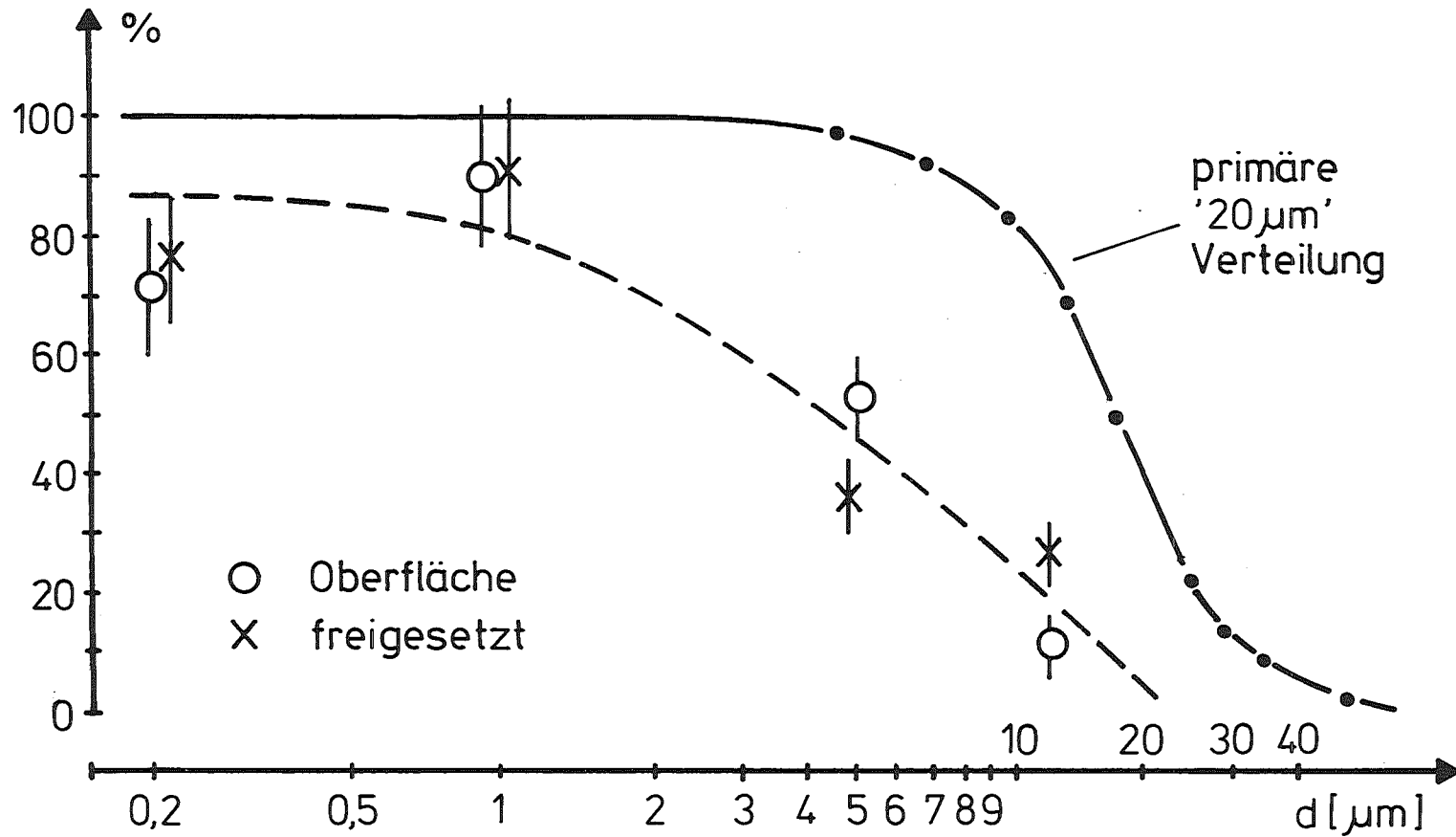


Abb. 10: Vergleich der primären UO_2 -Partikelgrößenverteilung des $20 \mu\text{m}$ - UO_2 -Pulvers (durch Siebanalyse bestimmt) mit der Verteilung an der Lachenoberfläche und im freigesetzten Natrium (bestimmt mit Hilfe von Filtrationsversuchen).

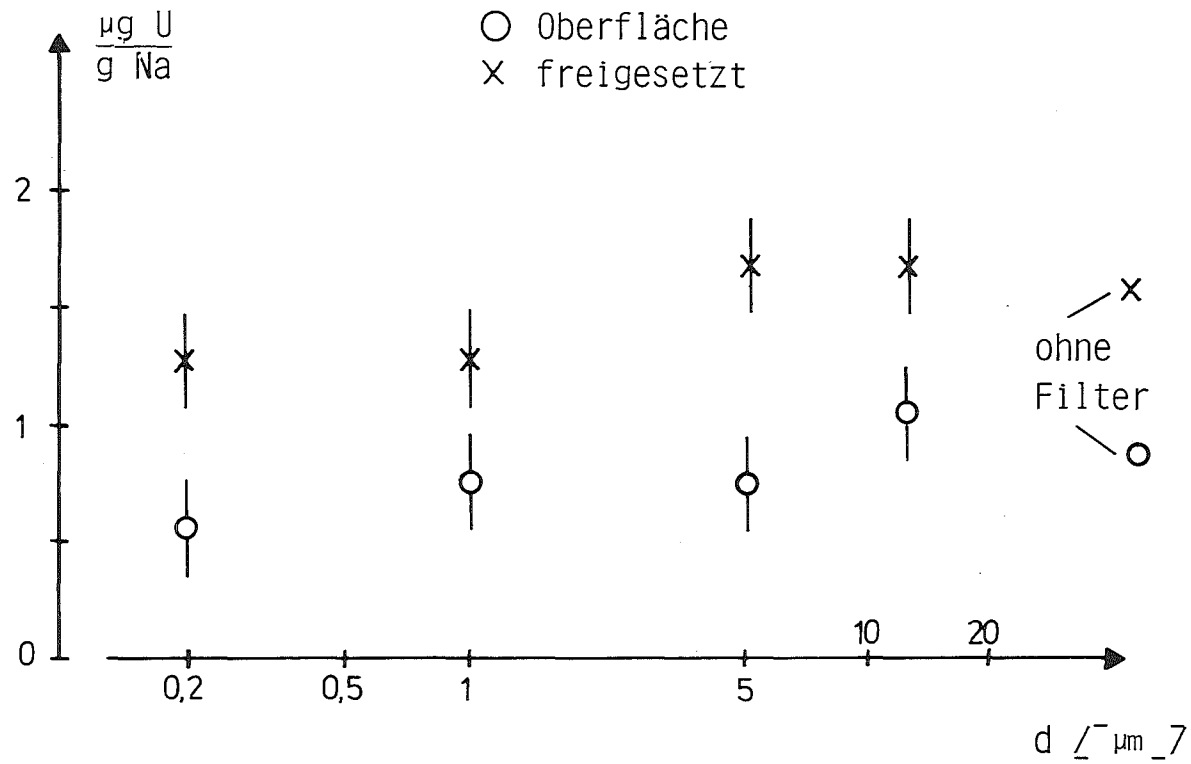


Abb. 11 Filtrationsmessungen am freigesetzten Natrium und am Natrium aus der Oberflächenschicht nach einem Versuch mit $188 \mu\text{m}$ -Primärpartikeln. Aufgetragen ist der gemessene Urangehalt im Natrium nach Passieren eines Filters mit definierter Porengröße d .

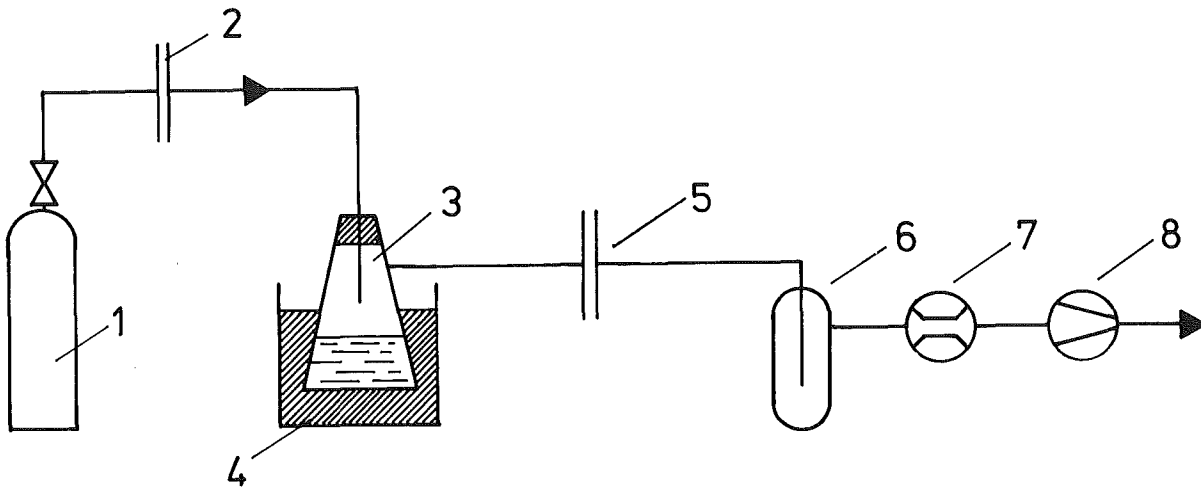


Abb. 12: Aufbau der Versuche mit Wasser-Sand-Mischungen

- 1 Preßluft-Vorratsflasche
- 2 ReinigungsfILTER
- 3 Glasbehälter mit Wasser-Sand-Mischung (600 ml Wasser, 100 g Sand)
- 4 Wasserbad
- 5 Filter für Sandabscheidung
- 6 Kühlfalle für Wasserabscheidung
- 7 Gasuhr
- 8 Förderpumpe

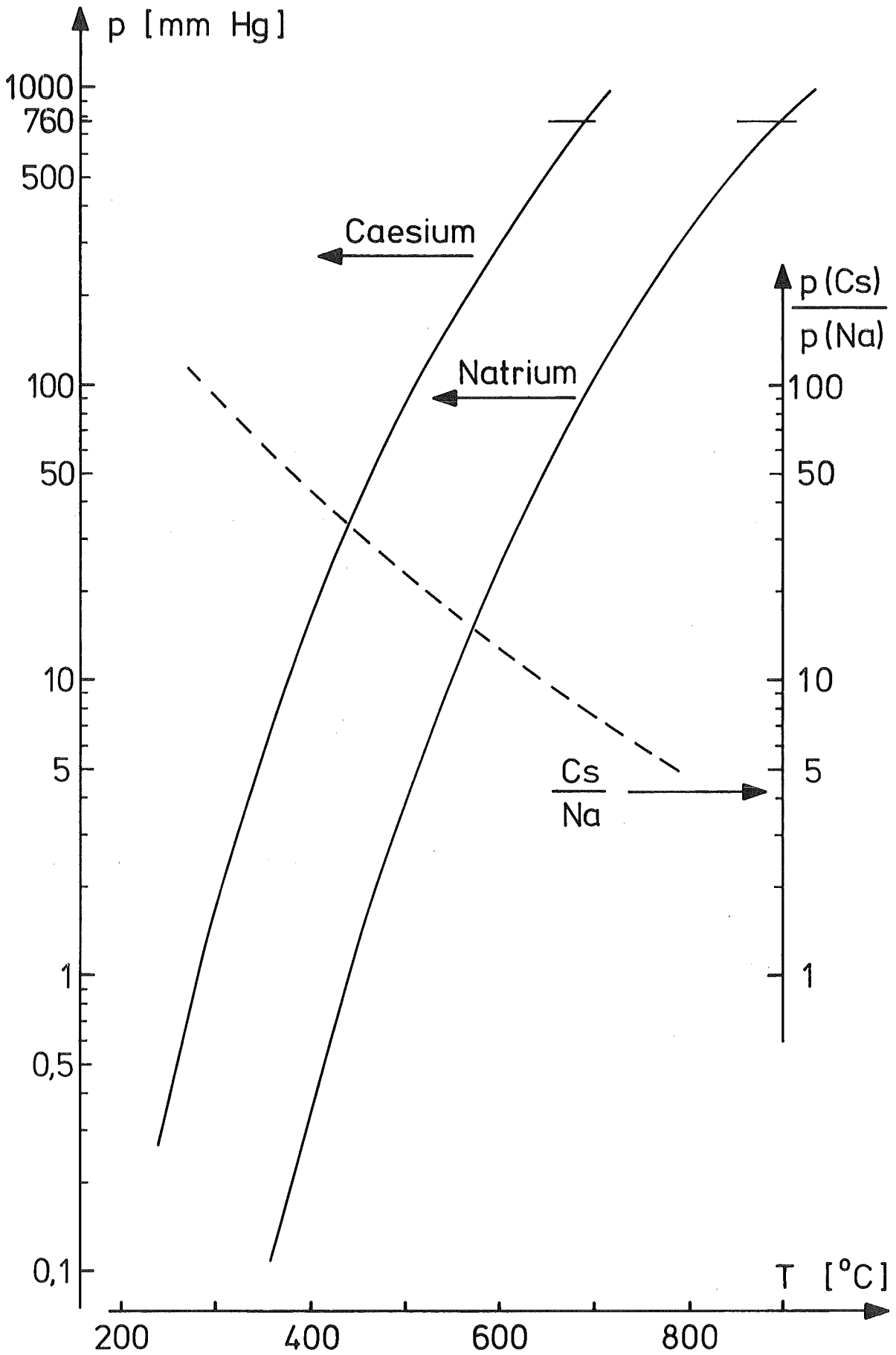


Abb. 13: Dampfdruck und Dampfdruckverhältnis von Caesium und Natrium

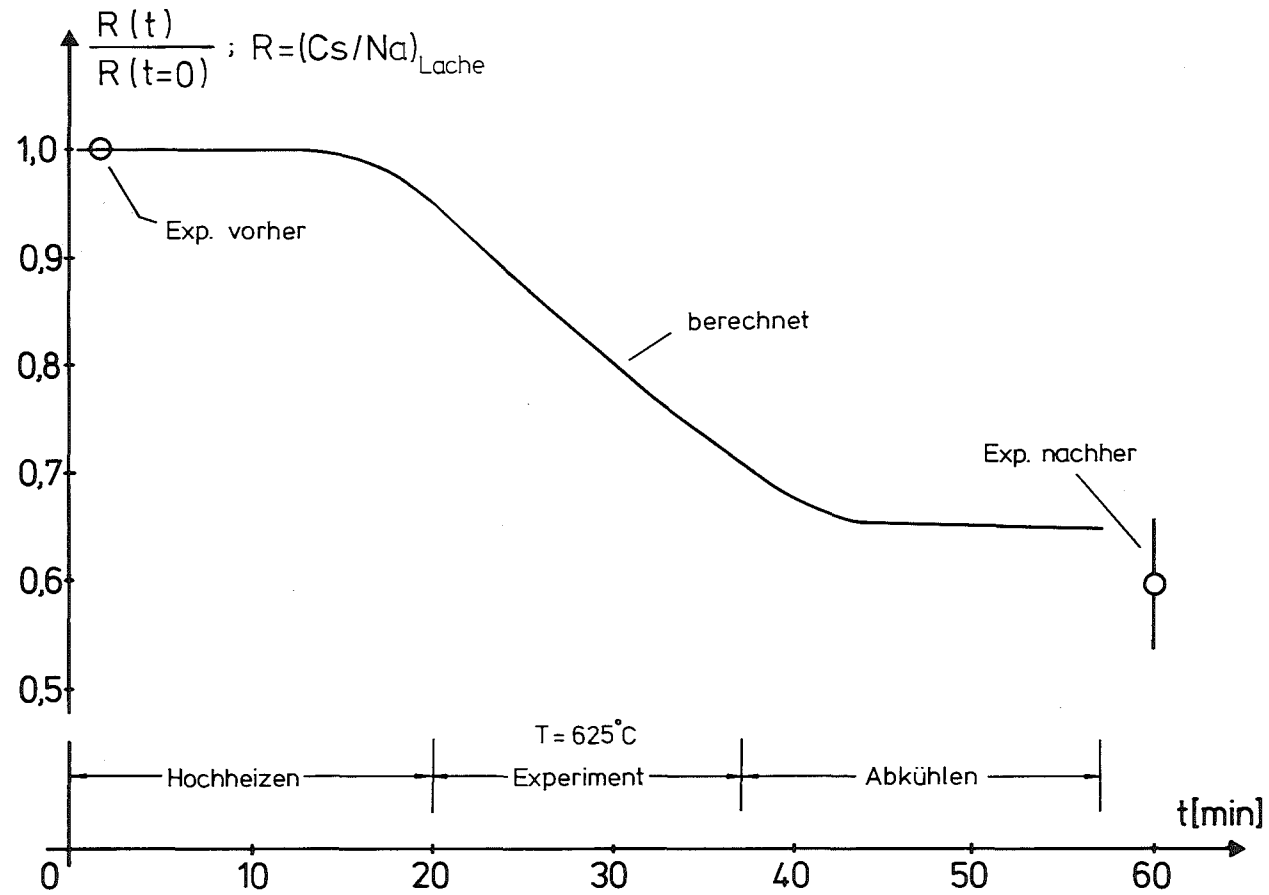


Abb. 14 Der unter den in Kap. 6 beschriebenen Annahmen berechnete Zeitverlauf der Caesiumfreisetzung aus dem Versuchsgefäß, bezogen auf die Natriumfreisetzung und die Anfangskonzentration für Versuch 3 in Tab. 9. Zum Vergleich werden auch der experimentelle Anfangs- und Endwert angegeben.

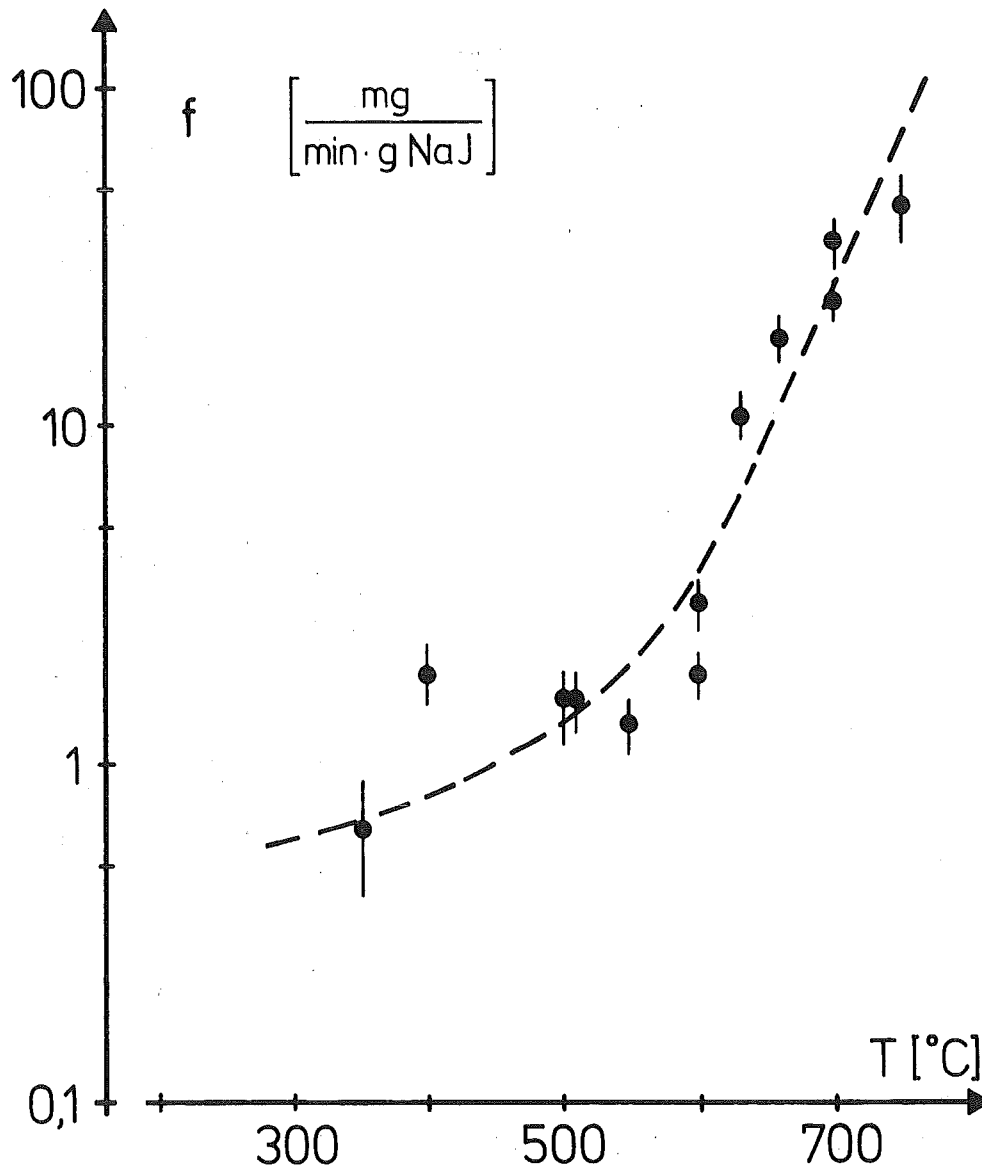


Abb. 15: Messungen zur zeitlichen Freisetzungsrates von Jod aus 1 g NaJ in Luft. Das NaJ war auf die Grundfläche eines Typ A-Gefäßes verteilt. Die Freisetzung kann durch Verdampfung von NaJ oder durch Dissoziation erfolgen. Die Meßpunkte wurden aus der Differenz der vor bzw. nach der Heizphase im Versuchsgefäß vorhandenen Jodmengen berechnet.

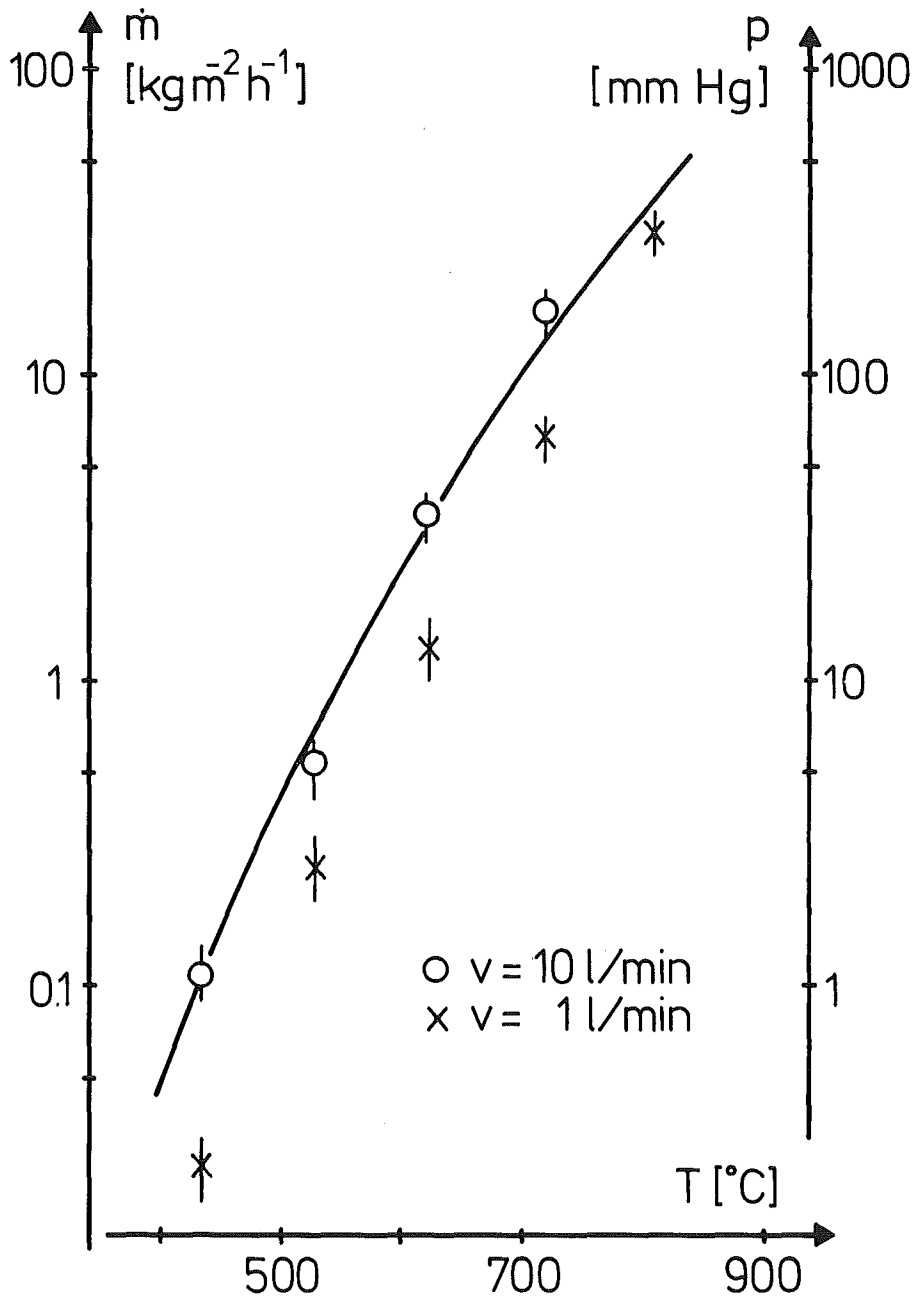


Abb. 16: Natrium-Freisetzungsraten aus Transportgasversuchen (Versuchsaufbau nach Abb. 2, Versuchsgefäße Typ A/B).

Die Meßpunkte beziehen sich auf die \dot{m} -Skala (spezifische Natrium-Freisetzungsraten). Die durchgezogene Linie gibt den Natrium-Dampfdruck an und gehört zur p -Skala. Beide Skalen sind genau um eine Größenordnung gegeneinander verschoben.

v = Gasvolumenstrom des Transportgases.

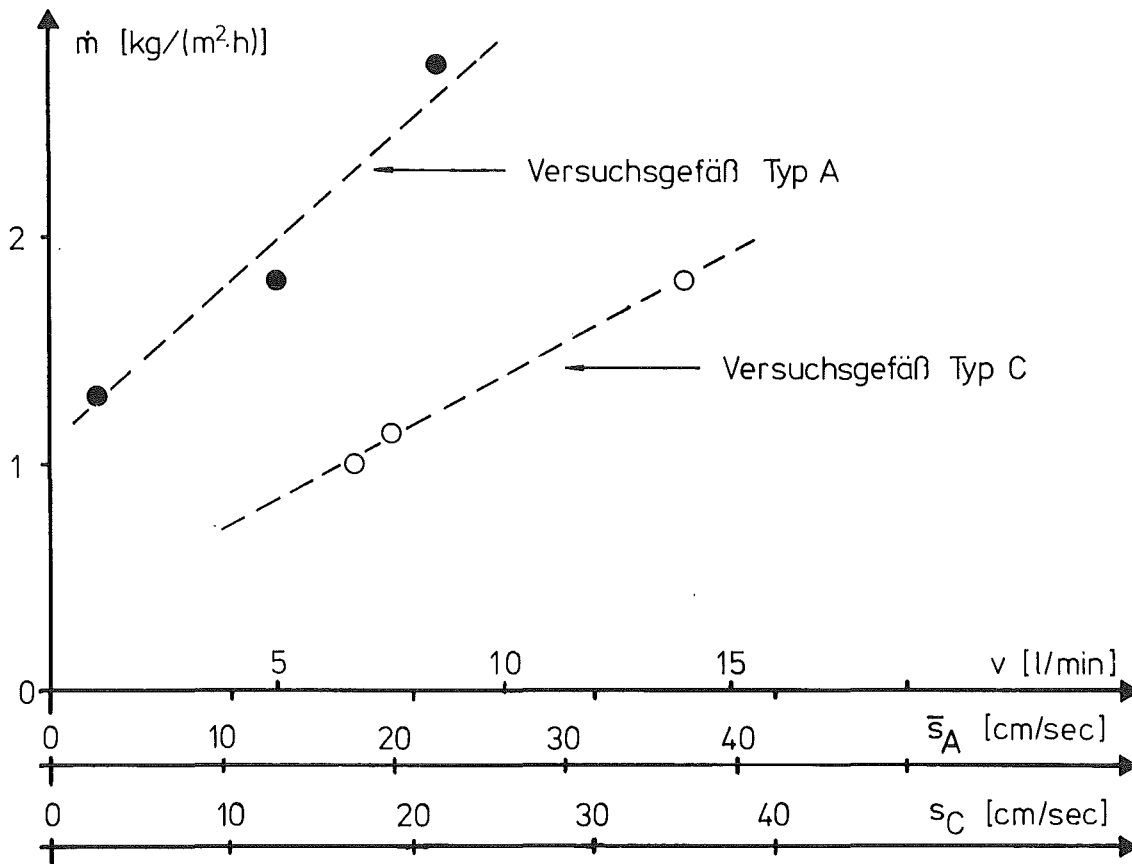


Abb. 17: Natrium-Freisetzungsraten bei 625 °C und verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten des Transportgases. Versuchsgefäß Typ A (Gasumlenkung an der Lachenoberfläche) und Typ C (Parallelströmung) werden miteinander verglichen.

\bar{s}_A = mittlere Strömungsgeschwindigkeit des Transportgases an der Lachenoberfläche für Versuchsgefäß Typ A, berechnet nach Gl. 9-2

s_C = Strömungsgeschwindigkeit des Transportgases an der Lachenoberfläche für Versuchsgefäß Typ C, berechnet nach Gl. 9-4

v = Volumenstrom des Transportgases

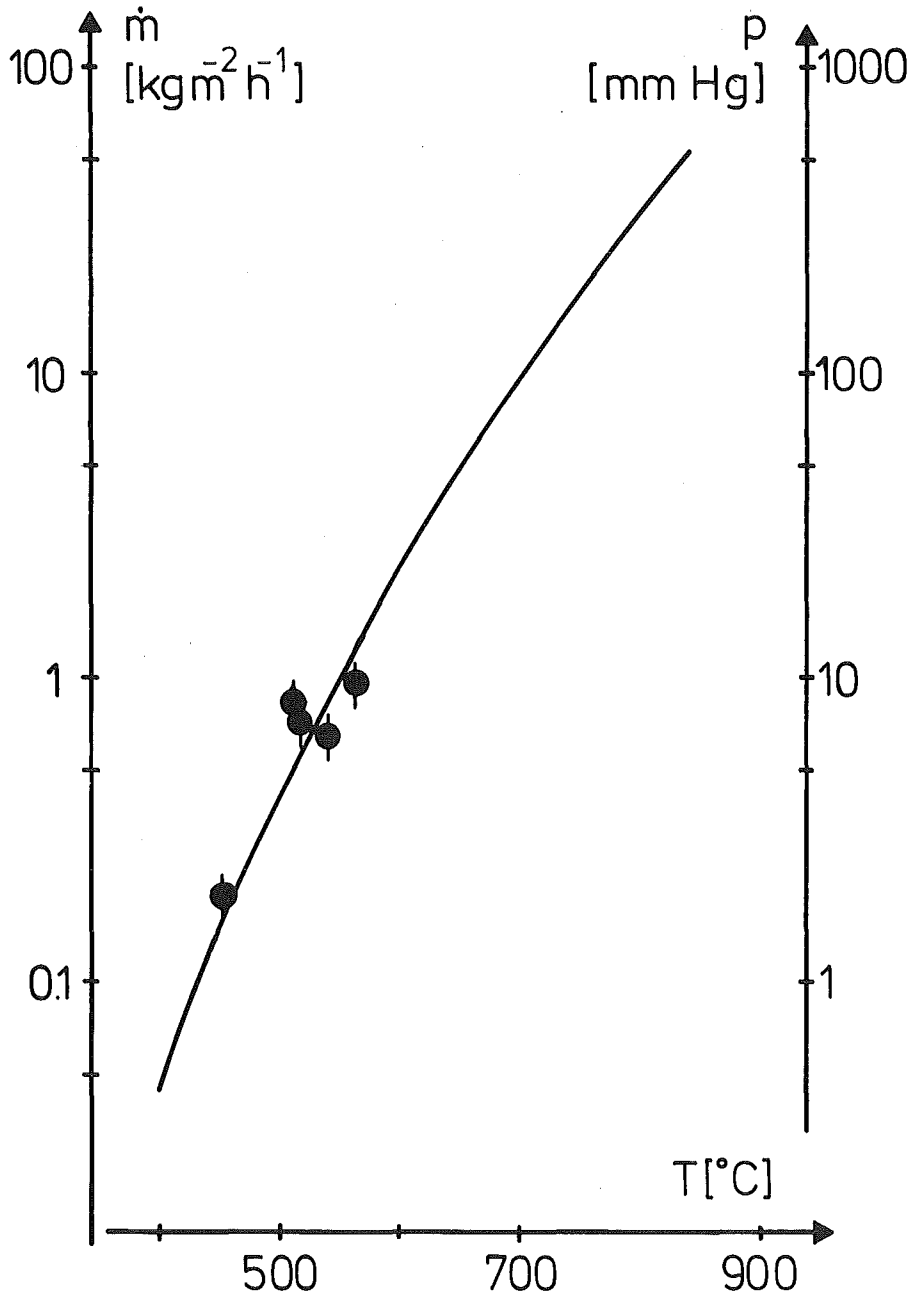


Abb. 18: Natrium-Freisetzungsraten aus Versuchen mit offenem Versuchsgefäß in einer Glovebox (Versuchsaufbau nach Abb. 3).

Die Meßpunkte beziehen sich auf die \dot{m} -Skala (spezifische Natrium-Freisetzungsraten). Die durchgezogene Linie gibt den Natrium-Dampfdruck an und gehört zur p -Skala. Beide Skalen sind genau um eine Größenordnung gegeneinander verschoben.

T = Lachentemperatur (Gastemp. ca. 50 °C).

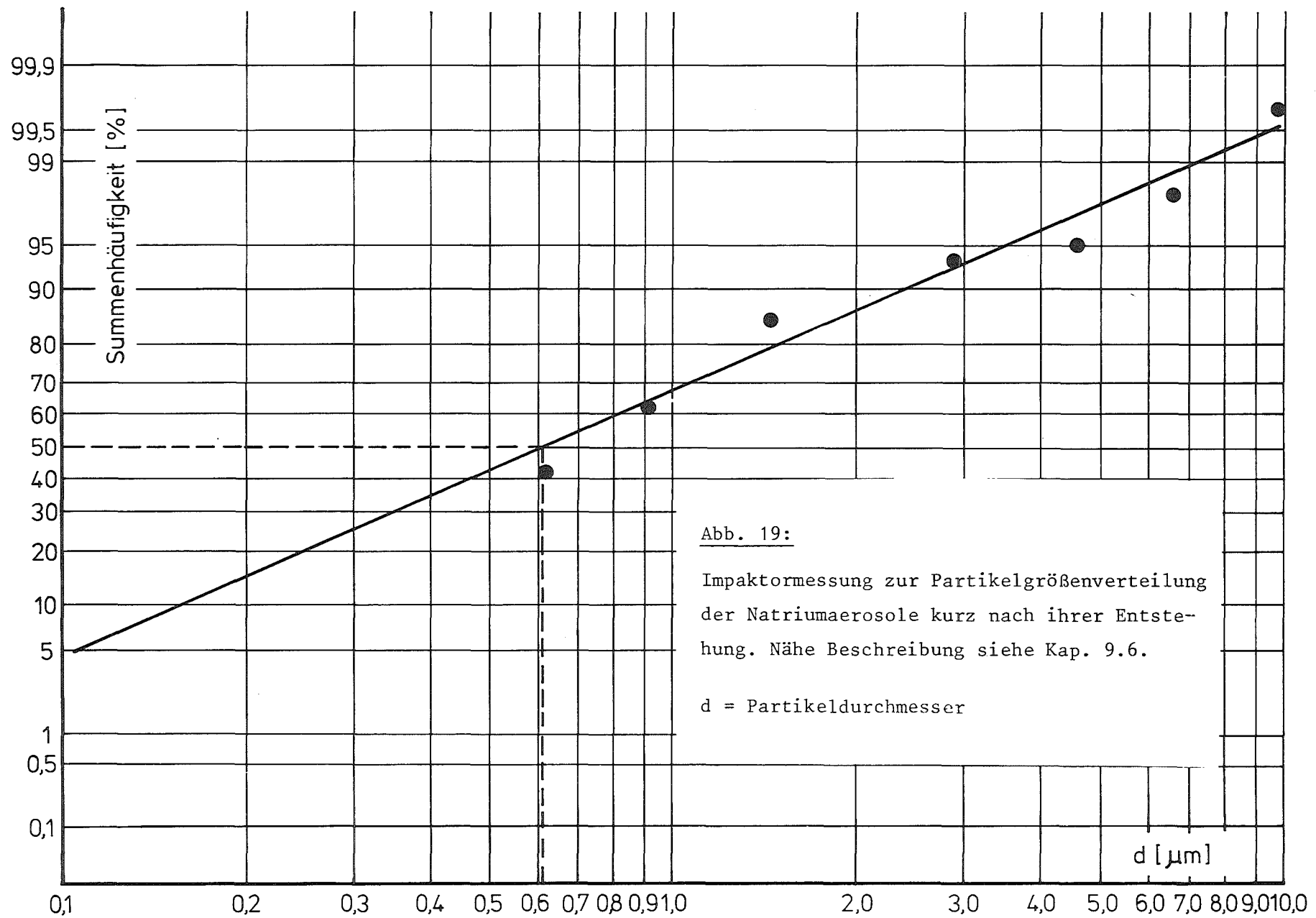


Abb. 19:

Impaktormessung zur Partikelgrößenverteilung der Natriumaerosole kurz nach ihrer Entstehung. Nähe Beschreibung siehe Kap. 9.6.

d = Partikeldurchmesser