

KfK 3504

Juli 1983

Aerosol- und Aktivitätsfreisetzung aus kontaminierten Natriumlachen in Inertgasatmosphäre

H. Sauter, W. Schütz

Laboratorium für Aerosolphysik und Filtertechnik
Projekt Schneller Brüter

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Laboratorium für Aerosolphysik und Filtertechnik

Projekt Schneller Brüter

KfK 3504

Aerosol- und Aktivitätsfreisetzung

aus kontaminierten Natriumlachen in Inertgasatmosphäre

H. Sauter und 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

Im KfK-Programm NALA werden die Freisetzung von Brennstoff und Spaltprodukten aus heißem Natrium in eine Inertgasatmosphäre, die Natriumverdampfungsrate und das Natriumaerosolverhalten in einem geschlossenen Behälter vorwiegend experimentell untersucht. Die Versuche finden u.a. ihre Anwendung beim Core Catcher-Problem des SNR 300. Der vorliegende Bericht ist der Abschlußbericht der Phase NALA II. Mitgeteilt werden Parameter und Ergebnisse aus Versuchen im technischen Maßstab (1 kg Na, 531 cm² Pooloberfläche, 481-632 °C, UO₂-, NaI-, SrO-Beimischungen von 0,2 bis 20 g, beheizter 2,2 m³-Kessel von ca. 130 °C) und aus Gloveboxversuchen im Labormaßstab (100 g Na, 38,5 cm² Pooloberfläche, 550 °C, UO₂- und SrO-Beimischungen von 0,2 - 5 g, Absaugen der freigesetzten Mengen in Kühlfallen und Filter). Das Hauptziel der Versuche war die Bestimmung von Rückhaltefaktoren RF für U, I und Sr einschließlich deren Zeit- und Ortsverhalten. Die Rückhaltung für U und Sr in der Natriumlache ist sehr hoch und liegt in der Anfangsphase (ca. 10% Lachenverdampfung) im Bereich $RF = 10^3$ bis 10^4 für U bzw. 500 für Sr mit zeitlich ansteigender Tendenz. Für Jod hingegen ergaben sich RF-Werte zwischen 1 und 10. Die Jodfreisetzung kann auf Verdampfungsprozesse zurückgeführt werden; dazu wurden mehrere Modellansätze aufgestellt. Bei UO₂ und SrO sprechen viele Indizien für eine mechanische (partikelförmige) Freisetzung.

Für die spezifische Verdampfungsrate des Natriums wird eine Anpassungsformel angegeben, die sich auf die Proportionalität zum Dampfdruck stützt. Das Natriumaerosolsystem wurde untersucht im Hinblick auf die Massenkonzentration, das Partikelgrößenspektrum und das Ablagerungsverhalten. Dazu wurden auch Modellrechnungen mit dem PARDISEKO-Code durchgeführt. Übereinstimmung mit dem Experiment konnte erst nach Einführung eines Moduls zur turbulenten Abscheidung erreicht werden.

ABSTRACT

Aerosol and Activity Release from Contaminated Sodium Pools
in Inert Gas Atmosphere

Subject of the KfK-NALA program is the investigation (mainly experimental) of fuel and fission product release from hot sodium into an inert gas atmosphere, of sodium evaporation and sodium aerosol behaviour in a closed vessel. The experiments are related to the SNR 300 core catcher problem. The present report is the final report of the program phase NALA II. A description is given of parameters and results from technical scale experiments (1 kg Na, 531 cm² pool surface area, 481-632 °C pool temperature, UO₂-, NaI-, SrO-admixtures from 0.2 up to 20 g, 2.2 m³ vessel to be heated up to 130 °C) and from laboratory scale experiments in a glove box (100 g Na, 38.5 cm² pool surface area, 550 °C pool temperature, UO₂ and SrO admixtures from 0.2 up to 5 g, with the released quantities being sucked into cold traps and filters). The main objective of the tests was to determine the retention factors RF for U, I and Sr including their time behaviour as well as differences in local deposition. Liquid sodium has a very high retention capability for U and Sr; in the early phase (about 10% of the pool vaporized), RF (U) is of the order of 10³ to 10⁴, and RF (Sr) of the order of 500, with increasing tendencies with time. RF (I), however, was found to be between 1 and 10. The iodine release may be explained by evaporation, whereas strong evidence exists for mechanical release processes (small particle release) in case of UO₂ and SrO.

A best-fit formula is given for the specific evaporation rate of sodium, based on its proportionality to the vapor pressure. The sodium aerosol system was investigated with respect to mass concentration, particle size spectrum and deposition behaviour. Model calculations were performed using the PARDISEKO computer code. Agreement with the experiment was achieved after introducing a turbulent deposition module into the code.

<u>INHALT</u>	<u>Seite</u>
1. Einleitung	7
2. Zur Auswahl der Substanzen und der Versuchsparameter	8
2.1 Spaltprodukte	8
2.2 Brennstoff	8
2.3 Temperaturen und Konzentrationen	9
3. Zusammenstellung wichtiger Ergebnisse aus der Programmphase NALA I	10
4. Die Ziele der Programmphase NALA II	13
5. Experimentelle Aufbauten	14
5.1 Aufbau im technischen Maßstab mit beheiztem 2,2 m ³ -Kessel	14
5.2 Aufbau im Labormaßstab mit halboffenem Versuchsgefäß in einer Glovebox	16
6. Durchführung der Experimente	17
6.1 Vorbereitungen	17
6.2 Die Aufheizphase	17
6.3 Hauptteil des Versuches	18
6.4 Entsorgung der Apparatur - Gewinnung der Proben	21
7. Analyse der aus den Experimenten gewonnenen Proben	25
7.1 Uran-Analyse	25
7.2 Strontium-Analyse	26
7.3 Jod-Analyse	27
8. Jodfreisetzung: Ergebnisse und Diskussion	28
8.1 Vorbemerkungen	28
8.2 Die Experimente	28
8.3 Modellrechnungen zur Jodfreisetzung	29
8.4 Diskussion	32
9. Uran- und Strontiumfreisetzung: Ergebnisse und Diskussion	34
9.1 Vorbemerkungen	34
9.2 Uranfreisetzung	34

	<u>Seite</u>
9.3 Strontiumfreisetzung	38
9.4 Analogieversuche mit Farbstoffen in Wasser	39
9.5 Vergleich der Strontium- und Uranfreisetzung mit Modellrechnungen	41
10. Untersuchungen zur Freisetzung und zum Verhalten von Natrium	43
10.1 Natrium-Verdampfungsraten	43
10.2 Aerosol-Massenkonzentration	46
10.3 Messungen zur Partikelgröße der Natriumaerosole	47
10.4 Wandablagerungen	49
10.5 Konvektionsverhältnisse im 2,2 m ³ -Kessel	52
10.6 Numerische Modellierung des Aerosolverhaltens	54
11. Zusammenfassung und Diskussion	57
Literatur	62
Verzeichnis der Tabellen	67
Verzeichnis der Abbildungen	82
<u>ANHANG:</u>	101
Rechenprogramm zur Natriumverdampfung	102
Rechenprogramm zur Jodfreisetzung	104

1. EINLEITUNG

Bei einem schweren SNR-Störfall extrem kleiner Eintrittswahrscheinlichkeit (HCDA) können infolge Tankversagen größere Brennstoff-, Spaltprodukt- und Natriummengen in das Containment gelangen. Zur Abschätzung der Belastung des Containments und einer möglichen Freisetzung von Core-Inventar und Natrium in die Umgebung ist es wichtig, die radiologischen Quellterme experimentell und modelltheoretisch zu untersuchen. Neben dem instantanen oder primären Quellterm, der aus der energetischen Brennstoffexpansion in das Kühlmittel unter Bildung einer Blase und Materialfreisetzung aus Tankdeckel-Leckagen resultiert, muß der verzögerte oder sekundäre Quellterm betrachtet werden, der im wesentlichen an die Natriumverdampfung gekoppelt ist. Im Falle des SNR-300 wirkt insbesondere der externe Core Catcher als Langzeitquelle, da er nach dem Durchschmelzen des Tanks den Hauptteil des Core-Inventars und des Kühlmittels aufnimmt. Das Natrium wird durch die Nachzerfallswärme aufgeheizt und verdampft unter Aerosolbildung in die inertisierte Atmosphäre des inneren Containments. Dabei können Brennstoff- und Spaltproduktanteile durch unterschiedliche Freisetzungsmechanismen mitgeführt werden. Im Rahmen der Bestimmung des sekundären Quellterms interessieren die aus dem Natriumpool freigesetzte Aktivität, die verdampfte Natriummenge und das Aerosolverhalten im (inneren) Containment.

Im KfK-NALA-Programm werden - vorwiegend experimentell - Beiträge zu dieser Thematik geliefert. In der Phase NALA I /1/ wurden Laborversuche mit Natriummengen der Größenordnung 100 g und UO_2 - bzw. Spaltproduktbeimischungen (Cs, NaI, SrO) der Größenordnung 1 g durchgeführt. In der Phase NALA II wurden Versuche im technischen Maßstab durchgeführt (1 kg Natrium, Beimischungen bis zu 20 g, beheizbarer 2,2 m³-Kessel als Containment), ergänzt durch einige Versuche in kleinerem Maßstab mit halboffenen, inert betriebenen Glovebox-Aufbauten. Der vorliegende Bericht ist der Abschlußbericht der Phase NALA II. Zwischenergebnisse wurden bereits an früherer Stelle /2, 3, 4/ mitgeteilt. In allen Fällen handelte es sich um Versuche in Inertgasatmosphäre, d.h. es wurden keine Natriumbrände untersucht.

Reynolds und Kress /5/ gaben eine Zusammenstellung von LMFBR-Störfallszenarien und internationalen Quellterm-Versuchsprogrammen. Danach ist NALA das einzige Programm, in dem die Freisetzung von Brennstoff und Spaltprodukten aus heißem Natrium in eine Inertgasatmosphäre behandelt wird. Inzwischen hat allerdings auch ein französisches Programm /6/ mit ähnlicher Zielsetzung begonnen. Ihre Anwendung fanden die NALA-Ergebnisse u.a. bei der SNR-300-Risikostudie /7, 8/.

2 ZUR AUSWAHL DER SUBSTANZEN UND DER VERSUCHSPARAMETER

2.1 Spaltprodukte

Bei den Edelgasen (Xe, Kr) muß mit vollständiger Freisetzung aus dem Natrium gerechnet werden. Diese Substanzen wurden daher nicht untersucht. Unter den Halogenen (I, Br) sind die Jodisotope T^{129} und I^{131} wegen ihrer biologischen Wirkung von besonderem Interesse. Deshalb wurden Versuche mit NaI durchgeführt unter der Annahme / 9,10/, daß Spaltjod sehr schnell mit Natrium reagiert. Die Alkalimetalle (Cs, Rb) sind leicht flüchtig. Die Cs-Freisetzung konnte bereits in NALA I mit Hilfe eines einfachen Modells verstanden werden; daher wurde auf eine weitere Untersuchung dieser Gruppe verzichtet. Die Erdalkalimetalle (Sr, Ba) sind schwer flüchtig. Untersuchungen sind insbesondere für ^{90}Sr notwendig wegen seiner langen Halbwertszeit und seiner biologischen Wirkung. Es wurden Versuche mit SrO durchgeführt, da nach / 11/ angenommen werden kann, daß Spaltstrontium durch den Restsauerstoff im Natrium aufoxidiert wird. Tellurium, Antimon, Übergangselemente und Lanthaniden wurden nicht untersucht. In allen Fällen wurde mit inaktivem Material (natürliches Isotopengemisch) gearbeitet.

2.2 Brennstoff

Das U/Pu-Mischoxid wurde durch abgereichertes UO_2 simuliert. Wegen der relativ geringen Mengen (maximal 20 g), d. h. 7 % Freigrenze, konnte auf aufwendige Strahlenschutzanlagen verzichtet werden. Beim SNR-Störfall ist damit zu rechnen, daß ein großer Teil des Brennstoffs durch Fragmentierungsprozesse in ein Partikelsystem mit Durchmessern von einigen Millimetern bis herab zu etwa 10 μm zerfällt. Zu diesen Prozessen gehört die hydrodynamische Fragmentierung / 12/ und die Brennstoff-Natrium-Reaktion / 13/. Partikeln mit wesentlich kleineren Durchmessern ($< 1 \mu\text{m}$) kommen hinzu, wenn man Verdampfung und Rekondensation des Brennstoffs annimmt / 14,15/. Es erscheint daher notwendig, die Abhängigkeit der Freisetzungsrates von der Partikelgröße gesondert zu untersuchen. Bei den NALA II-Versuchen wurde die mittlere Partikelgröße zwischen 10 μm und 565 μm variiert, d. h. in dem Bereich, der den Fragmentierungsprozessen entspricht.

2.3 Temperaturen und Konzentrationen

Wie in / 1/ bereits beschrieben, orientieren sich die NALA-Versuche an den zu erwartenden Randbedingungen des SNR-300, insbesondere am Core Catcher-Problem. Durch die Bodenkühleinrichtung wird vermieden, daß das Natrium infolge der Nachzerfallswärme den Siedepunkt erreicht. Nach /16/ ist mit maximalen Pooltemperaturen um 750 °C zu rechnen, wobei die mittlere Containmenttemperatur auf etwa 150 °C ansteigt. Der hohe Temperaturgradient oberhalb des Pools erzeugt Konvektionsströmungen, die die Freisetzungsraten und den Aerosoltransport in hohem Maße beeinflussen. In den NALA II-Versuchen im 2,2 m³-Kessel wurden ähnliche Bedingungen eingestellt: Pooltemperatur zwischen 400 °C und 700 °C, Gastemperatur bei 130 °C und natürliche Konvektion. Es wurden keine Siedeversuche durchgeführt; sie bleiben einer späteren Programmphase (NALA III) vorbehalten.

Nach / 17/ liegt die wahrscheinlichste Natrium-Leckmenge, die vom Core Catcher aufgenommen wird, bei 365 t. Die entsprechenden, hier interessierenden Werte des Coreinventars sind 6,85 t UO₂, 1,65 t PuO₂, 4,68 kg Strontium und 3,29 kg Jod. Hieraus folgen die Massenverhältnisse 1 : 42,9 (Brennstoff/Natrium), 1 : 7,80 · 10⁴ (Strontium/Natrium) und 1 : 1,11 · 10⁵ (Jod/Natrium). Übertragen auf die NALA II-typischen Natriummengen von 1 kg folgen hieraus die beizumischenden Mengen von 23,3 g UO₂, 0,015 g SrO und 0,011 g NaJ. Wegen der Nachweisgenauigkeit der Spuren im freigesetzten Natrium konnten diese Mengen nur im Falle des UO₂ eingehalten werden; bei den Spaltprodukten waren Mindestmengen von etwa 0,1 g notwendig.

...

3 ZUSAMMENSTELLUNG WICHTIGER ERGEBNISSE AUS DER PROGRAMMPHASE NALA I

Da die Programmphase NALA II zum großen Teil auf Erfahrungen und Ergebnissen aus NALA I aufgebaut ist, sollen an dieser Stelle kurz die wichtigsten Resultate aus NALA I (Versuche im Labormaßstab mit ca. 100 g Na und Beimischungen von UO_2 , Cs, NaJ bzw. SrO der Größenordnung 1 g) zusammengestellt werden (ausführlicher siehe / 1 /). Es wurde mit zwei unterschiedlichen Versuchsaufbauten gearbeitet. Der erste Aufbau (geschlossenes 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 (halboffenes Gefäß in einer Glovebox, Absaugen der Aerosole durch einen Trichter) wurden zwar nur Temperaturen um 500 °C erreicht, dafür waren aber die Randbedingungen im Hinblick auf den Anwendungsfall realistischer. Die 900 °C-Versuche (Na-Sieden) hatten nur orientierenden Charakter.

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. Der Rückhaltefaktor ist definiert als

$$RF = \frac{\left(\frac{m_x}{m_{Na}}\right)_{Lache}}{\left(\frac{m_x}{m_{Na}}\right)_{freigesetzt}}, \quad (3 - 1)$$

wobei m die jeweilige Masse ist und x die Elemente (U, Cs, I, Sr) symbolisiert. Unter $\left(\frac{m_x}{m_{Na}}\right)_{Lache}$ wird normalerweise die Anfangskonzentration verstanden. Typischerweise wurden etwa 10 % des Natriums verdampft. Dabei kann man (außer bei Cs) von einer näherungsweise unveränderten Lachenkonzentration ausgehen.

Bei Caesium wurde eine starke Anreicherung im freigesetzten Aerosol festgestellt. Es gelang, die Freisetzung mit einem einfachen Modell zu beschreiben, das im wesentlichen auf der Annahme basiert, daß Na und Cs proportional zu ihrem jeweiligen Dampfdruck verdampfen. Beim Störfall ist mit einer praktisch vollständigen Freisetzung zu rechnen.

Bei der Jodfreisetzung ergaben sich Rückhaltefaktoren von etwa 3, weitgehend unabhängig von der Lachentemperatur, der NaI-Menge in der Lache und den Strömungsverhältnissen an der Lachenoberfläche. Die experimentellen Freisetzungsraten konnten mit Modellannahmen reproduziert werden, die u. a. darauf basieren, daß es an der Lachenoberfläche zu einer NaI-Anreicherung kommt und daß aus dieser Oberflächenschicht Jod abgegeben wird.

Der Schwerpunkt des Programms 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 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 der in bezug auf den Anwendungsfall etwas realistischeren Glovebox-Geometrie ging die Freisetzungsrates etwas zurück (mittlerer RF etwa $4 \cdot 10^3$).
- Die Freisetzungsrates hängt von der Partikelgröße ab, allerdings liegt hier noch kein einheitliches Bild vor.
- Bei Versuchen mit Pellets konnte keine Uranfreisetzung beobachtet werden.

Es wurde keine Modelltheorie zur quantitativen Beschreibung des Freisetzungsmechanismus aufgestellt sondern nur eine qualitative Deutung der Resultate gegeben:

- 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. Eine mechanische Zerkleinerung der Partikeln in der Lache infolge einer Uranatreaktion/18/ (z. B. $UO_2 + 2 Na_2O \rightarrow Na_3UO_4 + Na$) ist allerdings möglich.

- 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 sowie aus Analogieversuchen mit Wasser-Sand-Mischungen wird geschlossen, daß es sich um partikelförmige Freisetzung handelt.

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.

Die Strontiumversuche verliefen nicht ganz befriedigend, da die experimentelle Nachweisgrenze bei $RF = 30$ lag. Bei einigen Transportgasversuchen wurden RF-Werte um 20 gemessen, während die Werte bei den Gloveboxversuchen unter der Nachweisgrenze lagen. Der Freisetzungsmechanismus dürfte dem der Uranfreisetzung ähnlich sein, da Verdampfung und chemische Reaktionen keine Rolle spielen.

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 ergab sich die Beziehung $\dot{m} \text{ [kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}] = 0,1 \cdot p \text{ [mm Hg]}$.

4 DIE ZIELE DER PROGRAMMPHASE NALA II

Die Übertragung der NALA I - Ergebnisse auf Reaktorbedingungen wird erschwert durch den kleinen Maßstab (38,5 cm² Lachenoberfläche), die aufgeprägte Konvektion, die Temperaturverhältnisse und das fehlende Containment für Aerosolbildung und -abbau. Außerdem wurde das Aerosolsystem selbst bisher kaum untersucht. Die Ziele der Phase NALA II waren demnach:

- Demonstration der Übertragbarkeit der in NALA I ermittelten Rückhaltefaktoren auf einen größeren Maßstab (531 cm² Lachenoberfläche)
- Durchführung von Versuchen bei störfalltypischen Pool- und Inertgastemperaturen sowie bei natürlicher Konvektion
- Anbringen eines (beheizbaren) Behälters als Containment zur Untersuchung von Aerosolbildungs- und -abbauprozessen
- Messungen am Aerosolsystem während und nach der Freisetzung aus dem Pool, und zwar vor allem
 - a) das Zeitverhalten der Aerosol-Massenkonzentration
 - b) das Partikelgrößenspektrum
 - c) das Aerosol-Ablagerungsverhalten, möglichst in einer gewissen räumlichen Auflösung
- Untersuchung des luftgetragenen Natriums (in zeitlicher Auflösung) sowie des abgelagerten Natriums (in räumlicher Auflösung) auf UO₂- und Spaltproduktanteile
- Gewinnung ergänzender Informationen zum Rückhaltefaktor. Hierzu gehört vor allem dessen Zeitverhalten bis zur völligen Austrocknung des Pools; bisher wurde RF in erster Näherung als konstant angesetzt.
- Erweiterung des bisherigen Kenntnisstandes über die Freisetzungsmechanismen
- Verbesserung der Probenahme- und Nachweisteknik vor allem beim SrO, um klare Aussagen über dessen Rückhaltung zu gewinnen
- Ermittlung von Natrium-Freisetzungsraten unter reaktorspezifischen Temperaturbedingungen
- Modelltheoretische Begleitrechnungen für das Aerosolsystem mit Hilfe des Rechencodes PARDISEKO / 19 /. Hierbei wird, wegen der sehr geringen Beimischungen, das Aerosolsystem als ein System von (kugelförmigen) reinen Natriumtröpfchen angesehen, und die berechneten Massenkonzentrationen, Partikelgrößen und Ablagerungen werden mit dem Experiment verglichen.

5 EXPERIMENTELLE AUFBAUTEN

5.1 Aufbau im technischen Maßstab mit beheizbarem 2,2 m³-Kessel

Zur Durchführung der NALA II-Experimente wurden der Kessel des ehemaligen TUNA-Versuchsstandes /20/ mit einigen Umbauten verwendet. Dieser Kessel von 2,2 m³ Inhalt besteht aus einem 2,30 m hohen zylindrischen Teil, der mit Ausnahme der Flansche und Flanschleisten beheizt werden kann, sowie Deckel und Boden (jeweils abnehmbar) in Klöpperform. Um die Aerosolablagerungen im Kessel von groben Erschütterungen unverfälscht untersuchen zu können, wurde der zylindrische Teil mittels abstehender Stützen aufgestellt. So kann der Boden nach Lösen der Flanschklammern mit einem Hubwagen ruckfrei abgesenkt und transportiert werden, während der Deckel mit einem Drehzapfenpaar ausgerüstet wurde, so daß er unmittelbar nach dem Abheben vom Kessel am Kran hängend um 180 ° gewendet werden kann, um das Herunterfallen von Ablagerungen auszuschließen. Bei einer Anzahl von Versuchen wurde der Deckel mit einer abnehmbaren Mattenheizung auf Wandtemperatur aufgeheizt. Der Boden besitzt einen zentralen Tubus von 30 cm Durchmesser; dieser wurde verwendet, um ein extern zu beheizendes, starkwandiges Topfgefäß anzuf lanschen, das die Natriumlache aufnimmt und mit bis zu 2 kg gefüllt werden kann (Innendurchmesser 26 cm, Lachenoberfläche 531 cm²). Ein System von drei Metaldichtungen gewährleistet bei einwandfreiem Einbau Dichtigkeit in allen Phasen des Experiments (kalt, Hochheizen, Temperaturplateau, Abkühlen, erneut kalt; Vakuum und Normaldruck), ohne daß Erschwernisse bei der Demontage auftreten. Dagegen wird diese hohe Zuverlässigkeit erkauft mit einer relativ starken Wärmeabfuhr von Topfgefäß an die Dichtflansche und den Tubus, so daß die heute erzielbare Leistungsdichte elektrischer Beheizungen nur ausreicht, um Natriumlachentemperaturen von knapp über 400 °C zu erzielen. Da wesentlich höhere Lachentemperaturen zu simulieren waren, wurden die meisten Versuche mit einem Acetylen-Ringbrenner gefahren. Mit Brennerbetrieb lassen sich Pooltemperaturen über 800 °C erzielen, wobei die Temperaturregelung manuell durch Verstellen des Abstandes Brenner - Topfgefäß vorgenommen wird. Durch die heißen Verbrennungsgase wird die Bodenkalotte mitbeheizt.

Zur Messung und Überwachung der Temperaturen stehen für die Natriumlache zwei, für die Wand zwei und für den Gasraum sechs Thermolemente zur Verfügung. Die Wandaußentemperatur wird gelegentlich an verschiedenen Stellen mit einem Flächenkontaktthermometer gemessen.

Der Druck im Gefäß wird während der gesamten Zeit eines Experimentes auf wenige cm Wassersäule Überdruck über Umgebungsbedingungen konstant gehalten. Hierzu dient einmal eine Magnetventilsteuerung, die von zwei Lichtschranken an einem Schrägrohrmanometer betätigt wird. Im wesentlichen wird bei dieser Konstanthaltung die Gasexpansion in der Aufheizphase bei überwiegender Abwesenheit von Aerosol durch Gasablassen kompensiert, das durch Probenahme aus dem Volumen entfernte Gas ersetzt und die Gaskontraktion beim Erkalten durch Nachspeisen kompensiert. Zusätzlich dient das steuernde U-Rohr-Manometer in Verbindung mit einigen Waschflaschen als Sicherheitsdruckablaß mit separater Verbindung zum Kessel. Das Gasablaßsystem besteht aus einem beheizten Absperrorgan, beheizter Rohrleitung zu einer großvolumigen Kaltfalle, einem Vorfilter, einem Wechselfilter und einem Unterdruckbehälter. An diesen schließt sich eine unterdruckgeregelte Pumpe an, deren Auspuff über eine Sammelleitung mit Back-up-Filter ins Freie führt. In diesem System integriert sind auch ein Sauerstoff- und ein Wasserstoffmonitor, so daß auf diesem Wege während des Betriebes stets ein geringer Fortgasstrom gegeben ist. Dementsprechend wird eine mittlere Druckeinstellung mit einem Feindruckminderer vorgenommen derart, daß der Druck solange zwischen den Lichtschrankenregelpunkten konstant gehalten wird, wie die Änderungen gegenüber der Speiseleistung des Feindruckminderers und dem Fortgassystem genügend klein bleiben.

Dieses kombinierte System hat den Vorzug, auch nach Netzausfall noch einige Zeit halbautomatisch funktionstüchtig zu sein und ist danach leicht von Hand weiterzubetreiben (in Verbindung mit einer sinnvollen Einstellung des Acetylenbrenners). Überdies hat die Praxis gezeigt, daß durch ungewöhnliche Unregelmäßigkeiten beim Ansprechen der Magnetventile unbeabsichtigte Reaktionen im Versuchsgefäß sehr frühzeitig auffallen.

Weiterhin verfügt der Versuchsstand noch über ein Beobachtungsfenster sowie mehrere Probenahmestellen in verschiedener Höhe, die jeweils mit 16 mm i. D. Keilplattenschiebern versehen wurden, um den vollen Querschnitt im geraden Durchgang zur Verfügung zu haben. Näheres zur Probenahme ist in Kapitel 6 "Durchführung der Experimente" beschrieben. Abb. 2 zeigt die Hauptabmessungen des Versuchsstandes, Abb. 3 einen schematischen Überblick über den Versuchsstand und seine peripheren Einrichtungen.

5.2 Aufbauten im Labormaßstab mit halboffenem Versuchsgefäß in einer Glovebox

Um zusätzliche Informationen zu erhalten, z. B. über das Zeitverhalten des Rückhaltefaktors, wurden außer den acht Versuchen im 2,2 m³-Kessel auch 4 Versuche im Labormaßstab mit einem halboffenen Versuchsgefäß in einer Glovebox durchgeführt. Das elektrisch beheizte Versuchsgefäß (zylindrischer Edelstahltopf, 7 cm Durchmesser, 10 cm Höhe, Lachenoberfläche 38,5 cm²) befand sich in einer mit N₂ inertisierten Glovebox. Die eingewogenen Natriummengen lagen typischerweise bei 100 g. Die freigesetzten Mengen wurden durch einen Trichter, der direkt über dem Topf installiert war, abgesaugt und in Kühlfallen sowie auf einem abschließenden Filter abgeschieden. Die einfachste Version dieses Gloveboxaufbaues mit nur einem Absaugstrang wurde bereits in der Phase NALA I eingesetzt und ist in /1/ beschrieben. In der Phase NALA II wurde der Aufbau in drei Stufen erweitert. Die drei erweiterten Aufbauten sind in Abb. 4 schematisch dargestellt.

Die erste Erweiterung gegenüber der in /1/ beschriebenen Anordnung bestand im Einbau eines Verzweigungsstückes im Aerosolabsaugstrang mit zwei identischen, abwechselnd zu betreibenden Abscheidegruppen, jeweils bestehend aus Kühlfalle und Filter. Die jeweils nicht betriebene Gruppe konnte ausgetauscht werden, so daß eine Zeitauflösung in diesem Geräteteil möglich war.

Beim zweiten Aufbau wurde der gesamte Aerosolabsaugstrang, beginnend mit dem Trichter und der Rohrleitung im Gloveboxinneren, den Durchführungen und dem Außenaufbau wie oben dreifach ausgelegt, um über drei Zeitschritte hinweg völlig getrennt Aerosolablagerungen sammeln zu können.

Beim dritten Aufbau wurde diese Anordnung im Prinzip beibehalten; es wurde jedoch zusätzlich unmittelbar im Anschluß an jeden Trichter ein Abscheider der Rohrleitung vorgeschaltet, um möglichst viel Aerosolpartikeln auf kurzem Wege und bereits im Gloveboxinnern zu sammeln. Diese Abscheider konnten innerhalb der Glovebox inert demontiert und in Reaktionsschälchen entleert werden.

6 DURCHFÜHRUNG DER EXPERIMENTE

6.1 Vorbereitungen

Die zur Durchführung der Experimente benötigten Komponenten werden - soweit sie zu Probenahmезwecken verwendet werden - auf Untergrundwerte hin untersucht und gegebenenfalls nachgereinigt. Es folgen der Zusammenbau mit Dichtheits- und Funktionstests sowie im Anschluß daran das Ausheizen von Feuchtigkeit und das Inertisieren. Die periphere Meß- und Steuertechnik wird nachgerüstet und justiert, die benötigten Versorgungsmaterialien werden bereitgestellt sowie die für den Umgang mit flüssigem metallischem Natrium notwendigen Sicherheitsmaßnahmen überprüft.

Die für den Versuch vorgesehenen Mengen an Natrium werden dem Vorratsbehälter entnommen und in der Glovebox durch Abschneiden der Oberflächenschichten gereinigt und ebenso wie die beizumengenden Stoffe gewogen. Das Einbringen dieser Stoffe in das Natrium erfolgt durch Halbieren der Natriumstücke, durch Formen mehrerer kleiner Taschen, Füllen mit den Beimengungen und schließlich Zusammenfügen der Hälften mit nachfolgendem Verpressen der Flächen, insbesondere der Ränder, durch kräftigen Druck mit dem Glovebox-Handschuh. Bei einem Glovebox-Versuch müssen während des Umgangs mit den Zusatzstoffen der eigentliche Versuchsaufbau vor Kontamination geschützt und die Handschuhe anschließend gereinigt werden; das vorbereitete Natrium-"Sandwich" wird dann direkt in das Schmelzgefäß gegeben. Danach kann die Heizphase beginnen. Bei einem Versuch im 2,2 m³-Kessel wird das "Sandwich" in leicht entfernbarer Weise in passender Plastikverpackung transportfähig gemacht und in der Glovebox-Schleuse bereitgelegt. Am Kessel, der bereits mit Argon inertisiert ist, wird ein Armloch-Flansch in Reichweite des Lachentopfes geöffnet und der Transfer des "Sandwiches" aus der Schleuse in den Topf vorgenommen. Es folgen das Entfernen der Verpackung, das Platzieren des "Sandwiches" und der Lachenthermoelemente, das Verschließen des Behälters und ein erneutes Inertisieren. Damit ist die Bereitschaft zur Aufheizphase bei NALA II hergestellt.

6.2 Die Aufheizphase

Nach Inbetriebnahme aller peripheren Einrichtungen (Schreiber, Heizung, Druckhalter, Hilfspumpen, Monitore, Kühlfallen) und Erreichen der gewünschten Bedingungen der Inertgasatmosphäre (Temperatur, O₂-Restgehalt) erfolgt das Behei-

zen der Natriumlachengefäße, zunächst möglichst schwach, um einen langsam verlaufenden Schmelzvorgang des "Sandwiches" zu erzielen. Anschließend wird die installierte Heizleistung voll ausgenutzt, um möglichst rasch die für das Experiment geplante Lachentemperatur zu erreichen. Zum geeigneten Zeitpunkt wird die Leistungsregulierung so vorgenommen, daß sich im Lachentemperaturverlauf ein möglichst ebenes Plateau einstellt. Erste Proben zur Bestimmung der Aerosolmassenkonzentration bzw. der Partikelgrößenverteilung in der Aufheizphase werden - wie in 6.3 zu beschreiben - bereits vorgenommen. Ebenso muß bei Glovebox-Experimenten die Absaugung bereits eingeschaltet werden, sobald die erste nicht mehr vernachlässigbare Aerosolbildung einsetzt (etwa bei 300 °C), um eine "Vernebelung" der Glovebox zu vermeiden. Dies leitet nahtlos über zu

6.3 Hauptteil des Versuches

Bei den Glovebox-Versuchen wird das auf die vorgesehene Temperatur - maximal 550 °C - aufgeheizte Lachengefäß, das mitsamt der Heizvorrichtung verschiebbar ist, so positioniert, daß mit möglichst geringer Menge abgesaugten Gases möglichst alles aus dem Lachengefäß austretende Aerosol in das Absaugsystem gelangt und nicht eventuell außen am Trichter vorbeiströmt. Der geringe Gasdurchsatz wird angestrebt, um eine möglichst frühe und gleichmäßige Ablagerung im Absaugsystem zu erzielen; andernfalls wird das Abschlußfilter sehr stark beladen und dadurch dessen Entsorgung (siehe später) sehr erschwert. Üblicherweise liegt der notwendige Fortgasdurchsatz bei 10 l/min. Unter diesen Bedingungen sind bei 550 °C und 100 g Natrium-Einwaage nach 2 Stunden etwa 10% des Topfinhalts verdampft, wie es den früheren, in / 1 / beschriebenen Experimenten im Labormaßstab entspricht. Dann erfolgt analog die Umstellung auf Strang II und nach weiteren 2 Stunden auf Strang III. Da die gesamte Glovebox durch die Heizquelle auf ca. 60 °C aufgeheizt wird und sich dadurch etwas verzieht, sind die jeweils nötigen Fortgasdurchsätze in der Regel von Strang zu Strang leicht unterschiedlich. Die Natriumaerosolerzeugung wird schließlich durch Abschalten der Heizung und Abkühlen der Lache beendet. Mit dem Erstarren der Lache ist bei den Glovebox-Versuchen der Hauptteil des Versuches beendet.

Bei den Experimenten im 2,2 m³-Kessel soll angestrebt werden, ebenfalls ca. 10% des Lacheninventars zu verdampfen, um an NALA I anknüpfen zu können. Dies wird dadurch erreicht, daß bei vorgegebener Lachentemperatur die Zeitdauer der externen Lachenbeheizung entsprechend der Natriumverdampfungsrate (siehe Kap. 10.1)

bemessen wird. Proben zur Aerosolmassenkonzentration (Waschflaschen) sowie zur Partikelgrößenverteilung (Impaktormessungen) werden während der Aufheizphase, im Temperaturplateau und über längere Zeit hinweg nach Beendigung der Lachenbeheizung genommen.

Metallische Natriumaerosole werden im Laufe der Zeit sehr effektiv durch Wandeffekte abgeschieden und gehen damit entweder der Messung einer nachgeschalteten Sonde verloren, behindern den Durchfluß oder werden zu einem späteren Zeitpunkt als Agglomerat wieder losgerissen. Dies geschieht auch im Bereich beheizter und großkalibriger Rohrleitungen. Daher hat sich zur Vermeidung experimenteller Unsicherheiten durch Aerosolablagerung in der Zuleitung zur Meßstelle das folgende Probenahmeverfahren bewährt: Es wird jeweils ein kompletter Meßsatz, bestehend aus dem Ansaugrohr, einer trockenen Flasche, gefolgt von zwei wassergefüllten Waschflaschen mitsamt den zugehörigen Schlauchverbindungen für jede einzelne Messung eingesetzt (siehe Abb. 5). Bei der Probenahme wird das Ansaugrohr durch eine Dichtmanschette hindurch auf die Ventilöffnung eines Kugelhahnventils aufgesetzt und bis zur geschlossenen Kugel vorgeschoben. Danach wird der sicherheitshalber vorgeschaltete Keilplattenschieber geöffnet, der Kugelhahn geöffnet, die Probenahmepumpe eingeschaltet und das Ansaugrohr zügig bis in den Kessel hinein durchgeschoben. Die zur Probenahme abgesaugte Gasmenge richtet sich nach der aus den Vorversuchen ungefähr bekannten Massenkonzentration. Während des Temperaturplateaus reichen 10 bis 20 l aus, gegen Versuchsende sind bis zu 300 l notwendig. Dabei wird der erste Wert nach unten limitiert durch die sonst entstehende Unsicherheit der Gasvolumenbestimmung beim Probenahmevergange selbst, der durch die logisch umgekehrte Reihenfolge wie der oben geschilderte Beginn beendet wird, d.h. der gesamte Meßsatz einschließlich der Zuleitungen wird vom Versuchskessel getrennt. Der letztere Wert wird durch die einsetzende Titrationsungenauigkeit nach unten begrenzt. Umgekehrt werden kleine Probegas-mengen im Verhältnis zum Kesselvolumen angestrebt, um die Verdünnung vernachlässigen zu können; außerdem kann im Bereich hoher Massenkonzentrationen die Ansaugrohrleitung verstopfen. Nach der Messung werden die abgelagerten Mengen aus dem gesamten Meßsatz herausgelöst. Danach kann die Aerosol-Massenkonzentration bestimmt werden, und weiterhin stehen die Proben zur späteren Analyse auf Spurenstoffe zur Verfügung.

Die typische Verteilung der abgeschiedenen Natriummengen auf die einzelnen Komponenten des Meßsatzes bei hohen Massenkonzentrationen ist in Abb. 6 wiedergegeben.

Bei den ersten Versuchen im 2,2 m³-Kessel wurde auch ein Gerät zur kontinuierlichen Messung der Natriumaerosol-Massenkonzentration eingesetzt (SAMM = Sodium Aerosol Mass Monitor). Es beruht auf dem Prinzip der Vermischung von Natriumaerosol und Wasser in einer Reaktionsstrecke und anschließender Bestimmung der NaOH-Konzentration mit Hilfe einer Elektrode. Das Gerät war bei Versuchen mit Natriumoxidaerosol (z. B. / 21/) erfolgreich eingesetzt worden und ist in / 22/ genauer beschrieben. Bei den NALA-Versuchen mit metallischem Natriumaerosol war ein störungsfreier Betrieb leider nicht möglich. Einerseits war bei Massenkonzentrationen ab etwa 3 g Na/m³ die Reaktionsstrecke des Gerätes trotz Nachbesserungsarbeiten keinesfalls dem metallischen Natriumaerosol gewachsen und andererseits war bereits nach etwa 2 Stunden Meßdauer die in den Leitungen abgeschiedene Masse von gleicher Größenordnung wie die vom Meßgerät insgesamt erfaßte, mit der Tendenz, daß Agglomerate stückchenweise zum Gerät transportiert wurden, dort teils Verstopfungen, teils heftige Reaktionen, jedenfalls aber zeitlich falsch zugeordnete Massenkonzentrationsspitzenanzeigen erzeugten. Demgegenüber lieferte die Massenkonzentrationsbestimmung nach der oben beschriebenen Waschflaschenmethode zuverlässig reproduzierbare und zeitlich einwandfrei zuzuordnende Werte.

Weniger häufig und an einem separaten, sehr kurzen Ansaugrohr wurden Impaktormessungen zur Partikelgrößenuntersuchung mit einem achtstufigen Andersen-Impaktor durchgeführt. Da hierzu zur Zeit hoher Massenkonzentrationen in der Regel nur eine und zu sehr späten Zeiten gar keine Messungen durchgeführt wurden, spielt der Re-Entrainmenteffekt keine Rolle als Fehlerquelle.

Nach der letzten Probenahme wird bei den Experimenten im 2,2 m³-Kessel die Mantel- und Rohrbeheizung abgeschaltet. Mit Erreichen von ca. 70 °C Kesseltemperatur und dem zumeist schon vorausgegangenen Erstarren der Natriumlache ist der Hauptteil des Versuches auch hier abgeschlossen und die periphere Betriebstechnik wird - bis auf die Gasversorgung mittels Feindruckminders - stillgelegt.

6.4 Entsorgung der Apparatur - Gewinnung der Proben

Bei den Experimenten im 2,2 m³-Kessel beginnt die Entsorgung nach Entfernen von Isolation, Heizmatten usw. mit der Demontage des Deckels, der sofort nach dem Abheben vom Kessel umgedreht wird, um ein Herausfallen von Ablagerungen zu vermeiden. Danach wird die Kesselöffnung mit einer Plastikabdeckscheibe provisorisch verschlossen. Die im Deckel befindlichen Natriummengen sind stets (auch wenn der Deckel nicht beheizt wurde) so gering, daß sie bedenkenlos der Luft ausgesetzt werden können. Um das im Kessel vor allem am Boden befindliche, als abgelagertes Aerosol mit sehr großer Reaktionsfläche ausgestattete Natrium kontrolliert langsam zu Oxid und Karbonat reagieren zu lassen, hat sich das folgende Verfahren bewährt: In das noch mit Argon gefüllte Gefäß wird Umgebungsluft mit einer kleinen Hilfspumpe durch einen Flansch im Boden in einen innen angebrachten Diffusor geblasen, der die Luft verteilt und, mit dem Argon verwirbelt, gegen die Ablagerungsschichten dort bläst, wo sie am mächtigsten sind. Durch diese Art der Anordnung wird ein gleichmäßiges, von unten nach oben fortschreitendes Oxidieren erreicht; sobald die ursprüngliche rehbraune Farbe der metallischen Ablagerungen überwiegend in weiß übergegangen ist, kann das Natriumlachengefäß demontiert und der Entsorgung zugeführt werden. Die Bodenkalotte des Kessels wird an dem nun offenen Tubusflansch mit einem Auffangtrichter nebst Sammelbehälter versehen, vom Zylinderteil gelöst und separat abgestellt. Der Zylinderteil erhält eine ringförmige Auffangrinne nebst Sammelbehälter um den unteren Abschlußflansch gelegt. Nach Entfernen der Plastikabdeckscheibe ist der Zylinderteil völlig offen, belüftet, begehbar und zeigt bald Natronlaugenbildung. Relativ rasch müssen deshalb an den vorgesehenen glatten Wandstücken die Abwaschproben vorgenommen werden. Hierzu wird je eine Fläche von 60 x 60 cm mehrmals mit feuchtem Zellstofftüchern abgewischt, die anschließend gewässert und abfiltriert werden. Anschließend wird die gesamte Innenwand, einschließlich der Kanten, Vorsprünge und Einbauten, durch Besprühen mit einem Wasserzerstäuber abgewaschen. Es wird ein erster und zweiter Abwasch zur Analysezwecken vorgenommen, danach wird nochmals mit Spritzstrahl und Wischtuch nachgereinigt. Ganz entsprechend wird die Probenahme und Reinigung des Deckels - u. U. erst nach Entfernen vorhandener Probebleche - vorgenommen. Bei allen Probeblechen wird angestrebt, sie ohne Verluste an abgelagertem Material aus der Halterung zu entnehmen und die Ablagerungen nach Oxidation und vor Laugenbildung durch Abklopfen in

vorbereitete Sammelschalen zu geben. Nur der anhaftende Rest wird mit wenig Wasser nachgewaschen, so daß konzentrierte Laugen als Proben erhalten werden.

Eine gewisse Umsicht erfordert die Entsorgung der Bodenkalotte. Da sich hier ca. 80 % des freigesetzten Natriums abgelagert haben, reicht die Dicke der Ablagerungsschicht oft aus, um eine annähernd luftdichte, oxidierte Deckschicht und eine überwiegend metallische Unterschicht zu bilden, die über mehrere Stunden stabil bleibt. Die Beschaffenheit der Deckschicht hängt zudem von der herrschenden Luftfeuchte ab; eine gute Möglichkeit, die Beschaffenheit zu testen und gegebenenfalls so zu verändern, daß ein sicherer Umgang möglich wird, ist das rechtzeitige, vorsichtige mechanische Zerstören des Zusammenhangs der Deckschicht. Anschließend wird dann tropfenweise vom Rand der Kalotte aus Wasser zugegeben, so daß die dichter belegten mittigen Bereiche mit der dann bereits hoch konzentrierten Lauge abreagieren. Diese Reaktion verläuft weitaus milder als die mit Wasser, falls noch metallisches Natrium als Unterschicht zugegen ist. Danach wird wie in den anderen Fällen verfahren. Das Natriumlachengefäß, in dem sich üblicherweise noch 90 % der eingewogenen Natriummenge sowie der weitaus größte Teil der Spurenbeimengungen befinden, wird separat in einem flammenbeständigen Abzug mit Methanol entsorgt. Da die Methanol-Natrium-Reaktion exotherm verläuft und die Reaktionsrate wie üblich mit der Temperatur steigt, wird diese beobachtet und durch Verzögern der weiteren Methanolzufuhr auf 80 °C begrenzt. Eine Bodenkühlvorrichtung des Natriumlachengefäßes unterstützt diese Art der Kontrolle und beschleunigt den Arbeitsvorgang. Das entstehende Natriumalkoholat wird mehrfach dekantiert, so daß anschließend die Konzentration der Beimischungen im Natrium annähernd höhenabhängig bestimmt werden kann. Nach Durchführung dieser Arbeiten ist der Versuchsstand im Hinblick auf metallisches Natrium entsorgt und es stehen Lösungen vom Inhalt des Natriumlachengefäßes (bis zu 6 höhenabhängig gewonnen) sowie vom freigesetzten Natrium auf den Flächen Decke, Wand, Boden, Probeflächen und Probebleche zur weiteren Analyse bereit.

Bei den Gloveboxversuchen geschieht die Entsorgung des Natriumlachengefäßes ganz analog. Dagegen wurde in einigen Fällen der Aufbau der Apparatur in einer inerten Glovebox dahingehend ausgenutzt, die Aerosolablagerungen bereits dort als metallisches, allenfalls leicht anoxidiertes Pulver in Probeschälchen

zu füllen. Dieses Pulver wurde dann durch CO_2 -freie Behandlung mit synthetischer, trockener, später angefeuchteter Luft in Oxid bzw. Lauge umgewandelt, ohne daß sich der sonst übliche Karbonatanteil gebildet hätte. Auf diese Besonderheit wird bei der Untersuchung auf Strontiumspuren in der Natronlauge bzw. später in der Kochsalzlösung einzugehen sein. Die für diese Art der Probenahme geeigneten Komponenten sind alle im Innern der Glovebox befindlichen Teile sowie die Kühlfallen, die eingeschleust werden können. Die restlichen Teile bzw. alle Teile bei den übrigen Gloveboxversuchen werden demontiert, je nach Menge des eingelagerten Natriumaerosols mehr oder weniger freiem Luftzutritt ausgesetzt und stückweise als separate Mengen ausgespült. Besondere Sorgfalt erfordert hier die Behandlung des Filters, zumal bei hoher Beladung (in einigen Versuchen ergaben sich bis zu 15 g Natrium!). Bei Verwendung von Rundfiltern mit 30 cm Durchmesser ergeben sich Schichthöhen im Millimeterbereich, so daß nur die Oberfläche unter Bildung einer dichten Deckschicht oxidiert. Die Gefahr eines Filterbrandes, der meist mit dem totalen Verlust der Probe verbunden ist, ist daher sehr groß. Eine Verfahrensmöglichkeit ist es, in diesem Stadium das Rundfilter mitsamt Beladung erschütterungsfrei und unter leichtem Durchbiegen in ein zuvor argongespültes Becherglas zu geben, einige Zeit abzuwarten, sodann möglichst den gesamten Filterkuchen rasch abzuklopfen und das Filter sicherheitshalber in ein zweites Becherglas zu geben. Der Boden des ersten Becherglases wird gekühlt, um exotherme Umlagerungen innerhalb des teilweise oxidierten Filterkuchens abzufangen. Diese gehen auch unter Luftabschluß und Argonspülung vonstatten und führen zur Bildung blanker flüssiger Natriumschmelzperlen, so daß bei erneutem Luftzutritt ein Natriumbrand eintreten kann. Dem abgeklopften Rundfilter haften im allgemeinen noch Reste an, die bald oxidiert sind und sich somit abwaschen lassen. Allerdings besteht bei diesem Verfahren die Möglichkeit (besonders wenn der Filterkuchen deformiert oder bewegt wird), daß an den frisch belüfteten Stellen eine Zündung erfolgt, die im weiteren Verlauf unhaltbar den Filter erfaßt. Zwar sind dabei die durch Natriumbrandaerosolfreisetzung verlorenen Natriummengen für die Versuchsauswertung unbedeutend, aber die Bestimmung des Gehalts an Beimengungen wird erheblich verfälscht bzw. unmöglich. Bei Verwendung von Nucleopore-Filtern verbrennen diese und schwärzen dabei intensiv den Rückstand, aus dem eine Probe zu gewinnen wäre. Glasfaserfilter schmelzen an den Natriumbrandstellen unter Bildung von Schmelzperlen; anscheinend wird dabei ein Teil des im Material enthaltenen Strontiums

in löslicher Form frei. Diese Vorgänge behindern jeweils die Uranfluorometrie bzw. die Strontiumanalyse.

In beiden Fällen - den Glovebox-Experimenten und den Experimenten im 2,2 m³-Kessel - wird also für die weiteren Untersuchungen von Lösungen ausgegangen, die neben NaOH noch Na₂CO₃, Spuren der Beimengungen sowie Verunreinigungen enthalten. Nach Bestimmung des Natriumgehalts aller Lösungen aus einem Experiment durch Titration werden die zur Analyse der Beimengungen erforderlichen Mengen zusammengestellt und mit Salzsäure überneutralisiert. Durch dieses Ansäuern der Kochsalzlösung und anschließendes Erwärmen der Proben wird noch vorhandenes CO₂ ausgetrieben und im allgemeinen eine klare Lösung ohne Niederschlag erzielt.

7 ANALYSE DER AUS DEN EXPERIMENTEN GEWONNENEN PROBEN

7.1 Uran-Analyse

Mit dem verdampfenden Natrium werden nur extrem geringe Uranmengen freigesetzt. Daher ist eine sehr empfindliche Nachweismethode erforderlich. Ähnlich wie in /1/ wurde die Fluorometrie benutzt /23/, mit der prinzipiell Uranspuren bis in den Nanogrammereich nachweisbar sind. Eine Fluorometerprobe wird hergestellt durch Einschmelzen von 150 mg NaCl mit drei Lithiumfluorid-Tabletten in einem Platin-Schälchen. Für eine Doppelbestimmung werden also mindestens 300 mg NaCl benötigt, und von den vorliegenden Kochsalzlösungen muß demnach die entsprechende Menge abgezweigt und eingedampft werden. In /1/ wurde untersucht, durch welche Partner die fluorometrische Bestimmung gestört werden kann bzw. wie durch Filtern der Uragehalt auf die Fraktionen je nach Porengröße der Filter verteilt wird. In der vorliegenden Arbeit wurde zusätzlich der maximale Fehler durch Verluste beim Dekantieren untersucht; bei geringen Konzentrationen können bis zu 20 % am Boden haften bleiben und der Messung verloren gehen. Bei konsequenten Arbeiten im selben Gefäß und Erfassung des gesamten Rückstandes durch Nachwaschen aller Gefäße und Eindampfen dieses Nachwasches kann dieser Fehler kontrolliert und ggfs. berücksichtigt werden. Bei Vorliegen einer zu geringen Menge von NaCl aus der Probe kann innerhalb gewisser Grenzen mit NaCl p. a. entsprechend verlängert werden; eine Verdünnung dieser Art ist sogar notwendig, wenn wie in den unteren Schichten des Natriumlachengefäßes die Urankonzentration sehr hoch ist. Untersuchungen von Proben aus Experimenten, in denen kein UO_2 als Beimengung verwendet wurde, zeigen, daß bis zu 10 % der zuletzt an der entsprechenden Probenahmestelle festgestellten Uranflächen-dichtebelegung nachgewiesen wird, wenn keine spezielle Nachreinigung mit Salpetersäure durchgeführt wurde. Die untere Nachweisgrenze beim fluorometrischen Verfahren liegt bei 10 ng Uran in 150 mg NaCl, die beobachtete Streuung in einer Meßreihe bei ± 15 %. Das Einhalten dieser Streubreite setzt sehr sorgfältiges Homogenisieren der durch Eindampfen gewonnenen NaCl-Kristalle durch feines Verreiben voraus. Ebenso muß auf einwandfreies Schmelzen des Salzes (Vermeiden von Spritzern beim Austreiben von Kristallwasser, ausreichende Endtemperatur) sowie gleichmäßiges, rißfreies Erstarren der Schmelze geachtet werden. Wenn die Urankonzentration in der erstarrten Natriumlache schichtweise untersucht wird, ist zu beachten, daß mehrere Größenordnungen an Urankonzentrationsunterschieden gehandhabt werden. Eine getrennte Bearbeitung

und Nullproben zur Kontrolle der Reinheit der Schmelzschälchen sind daher notwendig, um Verschleppen von Uranspuren auszuschließen. Neben der Bestimmung von Doppelproben ist eine Bilanzierung ein recht empfindlicher Test auf fehlerfreie Arbeitsweise, besonders da das Problem der homogenen Probenahme hierbei mit erfaßt wird. In den Fällen, wo vollständig freigesetztes und zurückgebliebenes Uran untersucht wurde, wurden mehr als 70 % der Einwaage wiedergefunden; demgegenüber stimmte die Natriumbilanz stets besser als ± 5 % mit der Einwaage überein. Zusammenfassend ist zur Bestimmung des Urangehalts im freigesetzten Natrium festzuhalten, daß ein Hauptproblem im Haftan der Uranpartikeln an Gefäßwänden, ein anderes im Herauslösen von fluoreszenzdämpfenden Substanzen von den Edelmetallwänden liegt. Beides bewirkt den Nachweis einer um bis zu 20 % geminderten Uranmenge, bei sehr geringen Konzentrationen in Nähe der Nachweisgrenze von Uran auch ein völliges Unterdrücken des Nachweises, so daß der mögliche Fehler bei höheren experimentellen Freisetzungen geringer ist.

7.2 Strontium-Analysen

Die Strontiumfreisetzung aus der Natriumlache ist extrem gering. Daher müssen hohe Anforderungen an das Nachweisverfahren gestellt werden. Ebenso ist es wichtig, störende Untergrundeffekte zu untersuchen. Solche Untergrundeffekte können sich bei der Handhabung der Proben einstellen: Einerseits wird bei der Verwendung von Glasgefäßen Strontium in Spuren aus der Wand herausgelöst, andererseits kann Strontium bei Gegenwart von Natriumkarbonat in schwer lösliches Strontiumkarbonat umgewandelt werden, ausfallen und sich damit bei der Probenab- oder -umfüllung der Erfassung entziehen. Grundsätzlich kann der erste Fehler durch Verwendung von Plastikgefäßen und der zweite durch sehr frühzeitiges Überneutralisieren und Austreiben von CO_2 durch Erwärmen bzw. CO_2 -freies Arbeiten in der Glovebox vermieden werden.

Die in der Phase NALA I und zunächst auch in NALA II verwendete Atomabsorptionsspektroskopie-Methode (AAS-Flamme) zum Nachweis von Strontiumspuren war in der Nachweisempfindlichkeit bei $0,5 \mu\text{g/ml}$ Strontiumgehalt in der Probenlösung begrenzt. Bei dieser Nachweisgrenze konnte bei keinem Versuch freigesetztes Strontium nachgewiesen werden (Lediglich in Versuch T4, wo sich relativ viel SrO in der Natriumlache befand, wurden Spuren im Bereich der Nachweisgrenze gefunden). Nach Einführung der induktiv gekoppelten Plasma-Emissions-Spektroskopie

(ICP-Emission) und Erhalt. einer Nachweisgrenze von 0,02 $\mu\text{g/ml}$ Strontiumgehalt konnte dann einerseits Strontium regelmäßig nachgewiesen werden, aber andererseits traten die oben aufgeführten Fehler in Erscheinung. So war es nicht möglich, aus zurückliegenden Versuchen aufbewahrte Proben zuverlässig nachträglich zu analysieren. Dies offenbart sich an der Streuung sowie dem physikalisch unsinnigen Gang der Ergebnisse bei Wiederholungsanalysen.

Bei Versuchen mit größerer Strontiumeinwaage aus neuerer Zeit wurde weitaus weniger Konzentration nachgewiesen, als bei älteren Proben aus Versuchen mit weniger Einwaage. Da die Vorgeschichte der Proben, soweit sie relevant im Sinne der oben genannten Fehlerquellen anzusehen war, nicht mehr rekonstruiert werden konnte, war auch eine Nachbesserung der Analysewerte aussichtslos. Stattdessen wurden die Fehlerquellen durch Vergleich mehrerer Probenbehandlungsmethoden eingegrenzt und zwei Versuche unter strikter Beachtung der gewonnenen Erkenntnisse neu durchgeführt, so daß im Maßstab der Gloveboxversuche zuverlässige Werte zur Strontiumfreisetzung vorliegen. In diesen Fällen ist auch die Forderung nach befriedigender Bilanzierung ausreichend erfüllt, um den analytisch-präparativen Gesamtfehler auf $\pm 35\%$ zu schätzen.

7.3 Jod-Analyse

Die Jodfreisetzung aus der Natriumlache war wesentlich höher als die Uran- und Strontiumfreisetzung. Daher waren bei der Jodanalyse die oben geschilderten Probleme mit der Nachweisgenauigkeit und mit Untergrundeffekten von wesentlich geringerer Bedeutung. Die Probenanalysen ließen sich auch gut reproduzieren. Ebenso lag bei der Gesamtbilanzierung die Abweichung zwischen eingewogener und wiedergefundener Jodmenge bei nur etwa 5 %.

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 nach Magno). Typischerweise wurden 100 ml der abreagierten, aber noch nicht neutralisierten bzw. angesäuerten NaOH-Lösung einer Versuchsprobe für die Jodanalyse bereitgestellt. Die Nachweisgrenze lag bei 1 $\mu\text{g Jod/ml}$ Lösung. Sie wurde in einigen Fällen unterschritten, z. B. bei der Analyse der Waschflaschen,

Die Strontium- bzw. Jodanalysen wurden im KfK-Institut für Radiochemie bei Frau Dr. Mainka bzw. Herrn Dr. Ruf durchgeführt.

8 JODFREISETZUNG: ERGEBNISSE UND DISKUSSION

8.1 Vorbemerkungen

Jod ist wegen seines niedrigen Schmelz- bzw. Siedepunktes (114 °C bzw. 184 °C) eine stark flüchtige Substanz. Bei Gegenwart von Natrium kann aber angenommen werden (z.B. nach / 9 /), daß es zu einer vollständigen Jodidreaktion kommt. Die Bindung zu Na I ist nach /10/ wahrscheinlicher als die Bindung an andere Spaltprodukte (z.B. Cs I). Der Schmelzpunkt des NaI liegt bei 651 °C, d.h. über dem hier untersuchten Temperaturbereich. Die Jodidreaktion wird daher einen erheblichen Beitrag zur Jodrückhaltung im Natrium leisten. Bei den NALA-Versuchen wurde in allen Fällen NaI-Pulver bereits als Ausgangssubstanz benutzt.

Von radiologischer Bedeutung sind die Jodisotope 129 (Halbwertszeit $1,6 \cdot 10^7$ a) und 131 (8,05 d). Um die Einrichtung eines Kontrollbereiches zu vermeiden, wurde bei den NALA-Versuchen allerdings nur inaktives Jod verwendet (natürliches Isotopengemisch-126,9). Ein Unterschied in der Freisetzung gegenüber Radiojod ist nicht zu erwarten. Aus Gründen der Nachweisgenauigkeit mußten die Einwaagen höher gewählt werden, als es dem Störfallverhältnis entspricht (die minimal eingewogene Menge 0,2 g NaI entspricht der 20-fachen Konzentration, die man - wie in Kap. 2.3 beschrieben - im Core Catcher erwartet).

8.2 Die Experimente

Die wichtigsten Versuchsparameter sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Es wurden insgesamt sechs Versuche im 2,2 m³-Kessel zur Jodfreisetzung durchgeführt. Die eingewogenen NaI-Mengen lagen zwischen 0,2 und 10 g (entsprechend 0,13 bis 6,41 mg I/g Na), die mittleren Lachentemperaturen zwischen 481 und 632 °C. Auf Jodversuche in der Glovebox-Anordnung wurde verzichtet, da aus früheren Versuchsreihen /1/ bereits entsprechende Ergebnisse vorliegen. Die wesentlichen Versuchsziele waren: konzentrations- und temperaturabhängige Bestimmung der Jodfreisetzung, Verifikation früherer Resultate in kleinerem Maßstab /1/, Untersuchungen zum Ablagerungsverhalten und modellmäßige Beschreibung der Freisetzung. Versuche zur Zeitabhängigkeit der Jodfreisetzung wurden nicht durchgeführt. In Tabelle 3 sind die wichtigsten experimentellen Ergebnisse (Konzentrationen, Rückhaltefaktoren) zusammengestellt. Auffallend ist zunächst, daß die freigesetzten Konzentrationen I/Na an Boden, Mantel und Deckel

sehr unterschiedlich sind und typischerweise vom Boden zum Deckel um eine Größenordnung ansteigen (Ausnahme: T8, unbeheizter Kessel). Hieraus ist zu schließen, daß die Jodfreisetzung nicht direkt an die Natriumfreisetzung gekoppelt ist und daß sich die jodhaltigen bzw. nicht-jodhaltigen luftgetragenen Mengen unterschiedlich verhalten. Dies dokumentiert sich in entsprechender Weise in den Teil-Rückhaltefaktoren, die vom Boden zum Deckel stark abnehmen. Bezüglich der abgelagerten Absolutmengen ist jedoch zu beachten, daß die Bodenablagerung den weitaus größten Anteil hat und die Deckelablagerung praktisch vernachlässigt werden kann (siehe Tabelle 11). Leider reichte die Nachweisgenauigkeit nicht aus, um Untersuchungen zum Jodgehalt des Aerosolsystems, insbesondere zum Ortsverhalten und zu den Abbauraten, vorzunehmen. Die Analyse einer zum Zeitpunkt maximaler Aerosolkonzentration gezogenen Waschflasche bei Versuch T 2 ergab $< 0,5 \text{ mg I/g Na}$, was einem Teil-RF $> 1,62$ entspricht. Die Gesamt-Rückhaltefaktoren werden hauptsächlich durch die am Boden abgelagerten Mengen bestimmt. Sie liegen größenordnungsmäßig zwischen 1 und 10 und zeigen eine Proportionalität zur Lachenkonzentration. Mit abnehmender Konzentration werden auch die Rückhaltefaktoren kleiner.

8.3 Modellrechnungen zur Jodfreisetzung

Die Experimente wurden mit drei verschiedenen Modellansätzen nachgerechnet. Diese Rechnungen beziehen sich ausschließlich auf die Freisetzung, nicht aber auf das Aerosolsystem und das Ablagerungsverhalten.

Modellansatz 1:

Bekanntlich spielt der Dampfdruck beim Freisetzungsvorgang eine große Rolle. Es liegt daher nahe, die Freisetzungsraten \dot{m} von Na und NaI proportional zum jeweiligen Dampfdruck anzunehmen. Weiterhin wird angenommen, daß wie im Falle der fraktionierten Destillation das Raoult'sche Gesetz gilt:

$$p_{\text{ges}} = p_A + p_B = p_{oA} \cdot x_A + p_{oB} \cdot x_B$$

wobei p_{ges} der Gesamtdampfdruck über der Flüssigkeit ist, p der Partialdampfdruck, p_o der jeweilige Dampfdruck der reinen Komponenten und x aus den jeweiligen Molzahlen n der im Pool vorhandenen Substanzen A und B definiert ist als

$$x_A = n_A / (n_A + n_B), \quad x_B = n_B / (n_A + n_B).$$

Unter der Annahme einer direkten Proportionalität zwischen Freisetzungsrates und Partialdampfdruck bei gleichem Proportionalitätsfaktor erhält man:

$$\dot{m}_{\text{NaI}} = \dot{m}_{\text{Na}} \cdot \frac{p_{\text{O, NaI}}}{p_{\text{O, Na}}} \cdot \frac{x_{\text{NaI}}}{x_{\text{Na}}}$$

und bei Betrachtung des Zeitintervalles Δt

$$\Delta m_{\text{NaI, frei}} = \dot{m}_{\text{NaI}} \cdot F_{\text{pool}} \cdot \Delta t$$

Mit diesem Ansatz wurden nach einem Iterationsverfahren ähnlich dem in Kap. 10.1 beschriebenen die Experimente nachgerechnet. Dabei wurden \dot{m}_{Na} nach Gleichung 10-4 und $p_{\text{O, Na}}$ nach Gleichung 10-3 berechnet. Für $p_{\text{O, NaI}}$ wurden die in /24/ angegebenen Gleichungen

$$\log p_1 = 19,85 - 9985/T - 3,4224 \log T \quad (\text{Verdampfung zu NaI})$$

$$\log p_2 = 28,50 - 11397/T - 5,8483 \log T \quad (\text{Verdampfung zu NaI}_2)$$

und $p_{\text{O, NaI}} = p_1 + p_2$

benutzt. Da sich die Dampfdrücke p_{Na} und p_{NaI} im hier untersuchten Temperaturbereich etwa um drei Größenordnungen unterscheiden, ergaben sich Rückhaltefaktoren der Größenordnung $5 \cdot 10^3$, d. h. unverträglich mit dem Experiment.

Modellansatz 2:

Nach Rayleigh gilt für die Destillation einer zweikomponentigen Mischung die Beziehung

$$F_2 = 1 - (1 - F_1)^A,$$

wobei $F_i = m_{\text{frei},i}/m_i$ die jeweils freigesetzten Massenangibt bezogen auf die im Pool noch vorhandenen Massen, und A definiert ist als

$$A = \frac{p_2 \gamma_2}{p_1 \gamma_1}$$

mit den Dampfdrücken p_i und Aktivitätskoeffizienten γ_i . In unserem Fall kann

$\gamma_{\text{Na}} = 1$ gesetzt werden. Bei verdünnten Lösungen hängt A nur von der Temperatur ab und kann, wie in /10/ gezeigt, auf die Form

$$A = a \cdot \exp (b/T)$$

gebracht werden. Für die wichtigsten Spaltprodukte werden in / 10/ Werte der Koeffizienten a und b angegeben. Sie lauten für NaI: $a = 0,37$; $b = -150$. Die im Zeitintervall Δt freigesetzte NaI-Menge kann also berechnet werden gemäß

$$\frac{\Delta m_{\text{NaI, frei}}}{m_{\text{NaI, Pool}}} = 1 - \left(1 - \frac{\dot{m}_{\text{Na}} \cdot F_{\text{pool}} \cdot \Delta t}{m_{\text{Na, Pool}}} \right)^A$$

mit \dot{m}_{Na} nach Gleichung 10-4. Mit Hilfe dieser Beziehung und einem Iterationsverfahren ähnlich Kap. 10.1 wurden die Experimente nachgerechnet. Es ergaben sich in allen Fällen RF-Werte von etwa 3, also weitgehend konzentrations- und temperaturunabhängig. Diese Werte liegen in der gleichen Größenordnung wie die experimentellen Ergebnisse.

Modellansatz 3:

Dieses Modell kann nur als 'halbtheoretisch' bezeichnet werden, da es auf Zusatzinformation aus dem Experiment basiert. Ähnlich wie im Falle NALA I bei kleiner Geometrie wurde auch bei NALA II nach schichtweiser Analyse des Topfgefäßrückstandes eine Jodanreicherung an der Lachenoberfläche festgestellt (siehe Abb. 7). Dies ist ein Hinweis darauf, daß der NaI-Anteil nicht vollständig in Lösung geht (was speziell bei höheren Konzentrationen plausibel ist) und daß keine homogene Mischung vorliegt. Bei dem Modellansatz wird nun angenommen, daß aus der Oberflächenschicht Jod abgegeben wird (NaI-Verdampfung, Dissoziationsprozesse o.ä.), während das in tieferen Schichten freigesetzte Jod im Natrium wieder gebunden wird. Die Freisetzungsrates bezieht sich also auf eine bestimmte Menge NaI, unabhängig von der Natriumfreisetzung, und muß in Parallelversuchen bestimmt werden. Hierzu sei auf den NALA I-Bericht /1/ verwiesen; die dortigen Jodversuche wurden in ähnlicher Weise analysiert.

Die wesentlichen Modellannahmen sind also:

$f(T)$ = Rate der Freisetzung von Jod aus NaI, ermittelt in Parallelversuchen mit 1 g NaI in einem offenen Gefäß bei definierter Temperatur T.

Die Freisetzungsrates wurde aus der nach der Versuchszeit im Gefäß noch vorhandenen NaI-Menge errechnet. Die Versuche wurden in Luft durchgeführt.

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

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

Die Funktion $f(T)$ wurde durch Anpassung einer Exponentialfunktion an experimentelle Werte aus /1/ (siehe dort Abb. 15) gewonnen:

$$\log f(T) = 0,1325 \cdot \exp(0,0039 \cdot (T - 273,15)) - 2$$

mit den Einheiten $[\text{kg I} / (\text{kg NaI} \cdot \text{Stunde})]$ für $f(T)$, gültig für $375 \text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 750 \text{ }^\circ\text{C}$.

Mit einem Iterationsverfahren ähnlich Kapitel 10.1 wurden die Versuche nachgerechnet. Es ergaben sich RF-Werte in der Größenordnung der experimentellen Ergebnisse, allerdings mit einer systematischen Unterschätzung.

In Tab. 4 werden die Ergebnisse der drei Modellansätze aufgelistet und mit den experimentellen Werten verglichen. Das Rechenprogramm mit einem typischen Beispiel wird im Anhang 2 aufgeführt.

8.4 Diskussion

Die Jodidreaktion bewirkt eine hohe Rückhaltung des ansonsten sehr flüchtigen Jods im Natrium. Die NALA II-Versuche lieferten Rückhaltefaktoren zwischen 1 (bei kleiner NaI-Konzentration) und 11 (bei hoher NaI-Konzentration). Dies bedeutet eine größenordnungsmäßige Übereinstimmung mit NALA I; dort waren weitgehend temperatur- und konzentrationsunabhängige RF-Werte um 3 gefunden worden. Die Konzentrationsabhängigkeit bei NALA II ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß keine homogenen Mischungen vorlagen. Speziell bei höheren Konzentrationen kann der Freisetzungsprozeß unterdrückt werden, wenn sich der größte Teil der NaI-Einwaage in der Nähe des Gefäßbodens befindet. Für Sicherheitsbetrachtungen sind die Resultate bei kleinen Konzentrationen wichtig.

Der Modellansatz 1 erwies sich als unbrauchbar. Man kann also nicht davon ausgehen, daß sich NaI im Na wie eine verdünnte Flüssigkeit verhält, sondern muß die Dissoziation beachten, die zu einem völlig anderen Verhalten der Partialdrücke führt. Der Ansatz 2 liefert Rückhaltefaktoren um 3; dies bedeutet sehr gute Übereinstimmung mit NALA I und größenordnungsmäßige (bei kleineren Konzentrationen gute) Übereinstimmung mit NALA II. Die große Differenz zwischen den Ansätzen 1 und 2 kann zum großen Teil darauf zurückgeführt werden, daß der Partialdruck des NaI über flüssigem Natrium erheblich höher ist, als es dem idealen Lösungsverhalten entspricht (siehe /10/ dort Fig. 4). Abweichungen vom Experiment können zum Teil darauf zurückgeführt werden, daß die Koeffizienten aus /10/ unter isothermen Bedingungen bestimmt wurden, während bei NALA II ein hoher Temperaturgradient oberhalb der Natriumlache besteht. Der Modellansatz 3 kann zur Interpretation ebenfalls herangezogen werden, obwohl er auf einem gegenüber Ansatz 2 völlig anderen Mechanismus basiert. Gewisse Trends, z.B. die Konzentrationsabhängigkeit von RF, werden vom Ansatz 3 am besten wiedergegeben. Für den praktischen Gebrauch scheidet der Ansatz jedoch aus, da experimentelle Zusatzinformation (Oberflächenanreicherung) benötigt wird. Zur Beschreibung des Anreicherungsgrades konnte bisher noch kein befriedigender analytischer Zusammenhang gefunden werden.

Zum Vergleich mit den Ergebnissen anderer Autoren kann ein französisches Experiment /6/ mit 4,4 kg Na und radioaktiv markiertem NaI bei Temperaturen zwischen 700 und 740 °C herangezogen werden. Es wurde ein RF von 4,3 gemessen und analog zu Modellansatz 2 ein RF von 3,2 berechnet.

Zusammenfassend sei festgestellt, daß man mit $RF = 3$ - vorsichtshalber noch mit einem Sicherheitszuschlag versehen - beziehungsweise mit dem unter Modellansatz 2 beschriebenen Formalismus, eine gute und experimentell mehrfach abgesicherte Möglichkeit hat, die Jodfreisetzung aus Natriumlachen abzuschätzen.

9 URAN- UND STRONTIUMFREISETZUNG: ERGEBNISSE UND DISKUSSION

9.1 Vorbemerkungen

Wie in Kap. 2 bereits beschrieben, wurde der Brennstoff- bzw. Strontiumanteil in der Natriumlache durch Beimischung von UO_2 und SrO simuliert. Beide Substanzen haben einen hohen Schmelzpunkt (2900°C bzw. 2430°C) und im hier untersuchten Temperaturbereich einen vernachlässigbar geringen Dampfdruck. Gegenüber Jod werden daher wesentlich geringere Freisetzungsraten und eventuell auch andere Freisetzungsmechanismen erwartet. UO_2 -Partikeln können sich im Natrium durch die Uranatreaktion chemisch und physikalisch verändern (z. B. zu Na_3UO_4). Diese Reaktion spielt allerdings nur bei relativ hohen Temperaturen eine Rolle und setzt die Gegenwart von Restsauerstoff voraus /18/. Eine direkte Begünstigung der Uranfreisetzung über die Uranatbildung durch Erhöhung des Dampfdruckes kann nach Untersuchungen in /25/ ausgeschlossen werden. SrO wird im Natrium als die stabilste Form angesehen /26/. Über Reaktionen des SrO mit Na waren keine Literaturdaten verfügbar, ebenso über die Löslichkeit. Durch die Oxidreaktion wird die Freisetzungswahrscheinlichkeit gegenüber elementarem Sr , das bereits schwerflüchtig ist, noch weiter herabgesetzt.

Das freigesetzte Natrium wurde mit den in Kap. 7.1 bzw. 7.2 beschriebenen Methoden auf Uran- bzw. Strontiumspuren untersucht. Aussagen über die jeweilige chemische Verbindung können aufgrund der Analysen nicht gemacht werden; es wird jedoch vermutet, daß es sich wieder um UO_2 bzw. SrO handelt. Ebenso waren direkte Aussagen über die physikalische Form der freigesetzten Mengen (Freisetzung über die Gasphase oder partikelförmige Freisetzung) nicht möglich. Es gibt jedoch indirekte Hinweise, die auf eine partikelförmige Freisetzung hindeuten und später noch diskutiert werden.

9.2 Uranfreisetzung

Es wurden jeweils drei Versuche mit UO_2 -Beimischung im $2,2\text{ m}^3$ -Kessel und mit dem Gloveboxaufbau unternommen. Zusätzlich wurden auch in Versuchen ohne UO_2 -Zuschlag der Untergrund mehrmals bestimmt. Besonders untersucht wurde

- Die Abhängigkeit der Freisetzung von der in die Lache eingebrachten UO_2 -Partikelgröße
- Die örtliche Verteilung des freigesetzten Urans
- Das zeitliche Verhalten der Uranfreisetzung

Zur Untersuchung der Partikelgrößenabhängigkeit wurden kugelförmige Sinterpartikeln von nominell 200 μm Durchmesser (180 bis 225 μm Siebfraktion) verwendet, UO_2 -Pulver von nominell 20 μm (4 % der Partikeln $< 5 \mu\text{m}$ und 11 % $> 40 \mu\text{m}$) und 10 μm (vergleiche Elektronenmikroskopaufnahme Abb. 14). Unter Einbeziehung der Kenntnis der Streubreiten von RF-Werten aus den NALA I - Experimenten ist festzustellen, daß zwischen der Freisetzung aus Lachen mit 20 μm - Pulver und mit 10 μm - Pulver kein signifikanter Unterschied ersichtlich ist. Hingegen ist die Freisetzung aus Lachen mit 200 μm - Partikeln insgesamt nicht vom Untergrundwert zu unterscheiden; bei örtlicher Auflösung wird jedoch an einigen Stellen (Probebleche in Bodennähe) ein von den Untergrundschwankungen verschiedener, kleiner Wert gefunden, so daß von einer geringen Freisetzung auszugehen ist.

Bei den Untersuchungen zur örtlichen Verteilung des freigesetzten Urans ergab sich jeweils eine erhebliche Streubreite (etwa um den Faktor 3) der festgestellten Urankonzentration im Natrium. Streuung dieser Art wurde bei begleitenden Freihandversuchen zum Verhalten verdunstender Farbstofflösungen ebenfalls gefunden und werden in Kap. 9.4 näher beschrieben. Im Mittel über mehrere Proben lassen sich jedoch einige Tendenzen erkennen: Bei den Versuchen im Kessel findet sich die höchste Konzentration von Uran in den Natriumablagerungen am Deckel, die nächsthöhere am oberen Teil des Mantels und die geringste am Boden mit Ausnahme der unmittelbaren Umgebung des Natriumgefäßes. Diese Tendenz ist am deutlichsten ausgeprägt bei den sogenannten "Abwaschproben", bei denen ein zuvor angezeichnetes glattes Wandstück einzeln abgewaschen wird. Proben, die durch mechanisches Abtragen einer möglichst ungestörten Ablagerungsschicht kurz nach Öffnen des Kessels genommen werden, zeigen in der Tendenz die geringsten Konzentrationswerte. Die im Mittel höchsten Werte ergeben sich, wenn selbsttätige Laugenbildung durch Reaktion mit der Umgebungsluftfeuchtigkeit abgewartet wird und diese Lauge lediglich abgewischt und untersucht wird. Bei Proben der beiden letzten Arten ist dagegen eine ortsabhängige Tendenz, wie sie bei den "Abwaschproben" deutlich auftritt, kaum ausgeprägt. Eine quantitative Angabe zu dieser festgestellten Tendenz wird unterlassen, da auch die einzelnen Versuche untereinander stark streuen und die Anzahl gleichartiger Proben sowie der Versuche für eine statistische Aussage nicht ausreicht. Eine Vorstellung von der mittleren Ortsabhängigkeit der aufgefundenen Uran- und Natriumflächenbelegungsichten liefert Tab. 13. Im Einzelfall übertrifft jedoch die Streuung der Proben die Regelmäßigkeit in der Tendenz der Mittelwerte. Dabei ist durch Mehrfachbestimmung sichergestellt, daß die Streuung

auf örtliche Inhomogenitäten zurückzuführen ist und außerhalb der analytischen Fehlerstrebweite liegt.

Zum Zeitverhalten bei der Uranfreisetzung konnte aus den Versuchen im 2,2 m³-Kessel keine direkte Information gewonnen werden, da in allen Fällen, in denen Waschflaschenproben (wie in Kap. 6 beschrieben) fluorometrisch auf Uran untersucht wurden, mit zwei Ausnahmen kein Uran gefunden wurde. In diesen zwei Fällen war die Konzentration gegenüber derjenigen in den Ablagerungen um den Faktor 10 bzw. 100 kleiner. Auch in einer Sammelprobe, zu deren Gewinnung alle Ansaugrohrleitungen ultraschallbehandelt wurden, konnte im Konzentrat des Reinigungsbades kein Uran nachgewiesen werden.

Speziell um dieses Zeitverhalten dennoch untersuchen zu können, wurden die früher schon durchgeführten Versuche mit einem halboffenen Aufbau in einer inertisierten Glovebox wieder aufgenommen. Dabei sollte die in Kap. 5.2 beschriebene Anordnung ((Aufbau 1) eine restlose Natriumverdampfung des gesamten Lacheninhalts mit einer zeitlichen Auflösung von 2-Stunden-Schritten gestatten. Das Ergebnis war insofern enttäuschend, als sich in denjenigen Komponenten, die zeitlich nicht ausgetauscht wurden, 67 % der gesamten freigesetzten Uranmasse abgelagert hatten, während sich die restlichen 33 % sehr unregelmäßig auf 6 der 13 untersuchten Zeitschritte verteilten. Dabei waren die in den zeitlich ausgetauschten Komponenten aufgefundenen Mengen jeweils gering genug, um auch als Beimischung von losgerissenen, bereits früher in vorgelagerten Komponenten abgeschiedenen Ablagerungen interpretierbar zu sein. Die Möglichkeit einer Zeitauflösung war damit auszuschließen. Zwei weitere Ergebnisse wurden jedoch gewonnen:

- Die gesamte freigesetzte Menge von Uran entsprach trotz restloser Verdampfung der gesamten Natriumlache weitgehend der Menge, wie sie sonst bei den anderen Versuchen (innerhalb von ca. 2 Stunden) bei Verdampfung von nur ca. 10 % des Natriumlacheninventars festgestellt wurde. Die Vermutung einer besonders starken Uranfreisetzung nach Verschwinden der Natriumbedeckung kann damit ausgeschlossen werden.
- Da in den zeitlich ausgetauschten Komponenten (Filter, je 2 Kühlfallen und Verbindungsleitungen) nur kleine Konzentrationen gefunden wurden, wurde das restliche System (Rohre, Absperrorgane, Durchführung, Ansaugtrichter)

einzelnen untersucht und eine ausgeprägte Systematik gefunden: Komponenten nahe dem Lachengefäß wiesen die höchste Urankonzentration auf; der Konzentrationsabfall längs der Rohrleitung entsprach weitgehend der Gesetzmäßigkeit der Sedimentation von $10\ \mu\text{m}$ -Partikeln mit $\rho = 10\ \text{g/cm}^3$ (bzw. $20\ \mu\text{m}$ -Partikeln mit $\rho = 3\ \text{g/cm}^3$) in laminaren Strömungen. Die jeweiligen Natriummengen dagegen verteilten sich wie Sedimente von $3\ \mu\text{m}$ -Partikeln mit $\rho = 1\ \text{g/m}^3$ auf die einzelnen Rohrleitungsabschnitte.

Mit dieser Erkenntnis wurden die folgenden zwei Versuche in der Glovebox zum Zeitverhalten so aufgebaut, daß durch Verschieben der Quelle in der Box jeweils der komplette Absaugstrang gewechselt wurde. Hiermit konnten eindeutige Resultate erzielt werden. Danach nimmt die Konzentration des freigesetzten Urans im Natrium in den drei auflösbaren Zeitschritten jeweils etwa im Verhältnis $1 : 0,6 : 0,17$ ab. Die Einzelergebnisse aus den Versuchen T5 bis T7 sowie G1, G3 und G4 sind in den Tabellen 5, 6 und 7 dargestellt. Die RF-Werte für $20\ \mu\text{m}$ -Partikeln sind $1,5 \cdot 10^3$ (T6) und $8,2 \cdot 10^3$ (T7) und damit deutlich oberhalb der Nachweisgrenze. Es besteht gute Übereinstimmung mit den Werten aus NALA I / 1/. Hier wurden ebenfalls nur ca. 10 % der Lache verdampft und bei aufgeprägter Konvektion RF-Werte um 10^3 , bei Glovebox-Aufbauten bis zu $3 \cdot 10^4$ gefunden. Für $200\ \mu\text{m}$ -Partikeln (T5) ergab sich $\text{RF} = 1,9 \cdot 10^4$; dieser Wert hebt sich praktisch nicht vom Untergrund ab. Bei den Gloveboxversuchen mit zeitlicher Auflösung ergaben sich Anfangs-Rückhaltefaktoren von $6 \cdot 10^3$ (G4, $10\ \mu\text{m}$ -Pulver) und $2 \cdot 10^4$ (G3, $20\ \mu\text{m}$ -Pulver) mit steigender Tendenz für die nachfolgenden Schritte. Die Rückhaltefaktoren über drei Schritte (ca. 30 % der Lache verdampft) sind $2 \cdot 10^4$ bzw. $3 \cdot 10^4$. Bei Versuch G1 mit totaler Verdampfung des Natriums ergab sich ein Gesamt-Rückhaltefaktor von $2,7 \cdot 10^5$. Dieser Wert zeigt sehr deutlich, daß die Freisetzung als Funktion der Zeit drastisch zurückgeht. Risikoabschätzungen mit $\text{RF} = 10^3$, über die gesamte Zeit als konstant angenommen, können daher als konservativ angesehen werden.

...

9.3 Strontiumfreisetzung

Es wurden vier Versuche mit Strontiumbeimischung im 2,2 m³-Kessel und drei mit dem Gloveboxaufbau unternommen. Verwendet wurde jeweils SrO-Pulver, dessen Struktur und Partikelgröße aus Elektronenmikroskopaufnahmen Abb. 14 hervorgeht. Die eingewogenen Konzentrationen betragen bei den Versuchen im 2,2 m³-Kessel 1, 2, 5 bzw. 10 % und im Gloveboxaufbau 2 bzw. 10 %. Die Versuche im 2,2 m³-Kessel wurden mit Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) analysiert, die Gloveboxversuche mit der induktiv gekoppelten Plasma-Emissions-Spektroskopie (ICP).

Wie in Kapitel 7.2 erläutert, war es erst nach Vorliegen der mit der ICP erstmals gewonnenen Ergebnissen möglich, den Präparationsgang der Proben so zu gestalten, daß die hierbei aufgefundenen Fehlerquellen minimalisiert wurden. Insofern stellt die Experimentierreihe zur Strontiumfreisetzung weniger eine Studie zur Parameterabhängigkeit dar (wie bei der Uranfreisetzung), sondern eine Entwicklung mit dem Ziel einer einwandfreien Bestimmung des Strontiumrückhaltefaktors unter einem fixen Satz von Randbedingungen.

Auswertungen von Untergrund- und Blindproben zeigen, daß mit der zuletzt erreichten Nachweisgrenze und dem ermittelten RF eine Einwaage von 2 ‰ an der unteren Grenze der präparativ-analytischen Möglichkeiten liegt. Unter diesen Vorgaben ist im freigesetzten Natrium mit einer Sr-Konzentration von 3 ppm zu rechnen. Bei einer für das Einbringen der wäßrigen Lösung in die ICP-Apparatur zulässigen Salzkonzentration von 3 % entspricht dies einem Wert von 10^{-7} in der Probe. Dieser Wert wird automatisch als Untergrund bei Proben erreicht, wenn 30fach oder stärker eingengt wird. Die Notwendigkeit hierzu ergibt sich beim Abwasch von Strukturen mit geringer Massenbelegung und fehlender Eignung zum Einschluß der Abwaschlaugung, so daß "unter fließendem Wasser abgespült" wird. Bei Proben, die - vor allem als Lauge - in Glasgefäßen gehandhabt worden sind, addiert sich zusätzlich das aus dem Glas herausgelöste Strontium zum Untergrund, so daß bei geringen Sr-Einwaagen das freigesetzte Strontium erheblich (und je nach Geschichte der Proben unterschiedlich) überdeckt wird.

Da im umgekehrten Fall, nämlich bei höheren Einwaagekonzentrationen und Proben mit originär starker Salzkonzentration die Untergrundkontamination weniger ins Gewicht fällt, ist zu erwarten, daß hierbei keine fälschlich zu hohe Freisetzung ermittelt wird. Dieser Fall trifft auf den Versuch T4 (1 % Sr) zu, bei dem bereits bei den AAS-Analysen Spuren nachgewiesen worden waren. Insofern kann teilweise, nach Entwicklung einer geeigneten Probenahme-prozedur, entschieden werden, ob und welche Werte aus den zurückliegenden Experimenten mit Sicherheit fehlerbehaftet sind und/oder welche nicht oder wenig verfälscht sind. Allerdings ist dabei nicht bekannt, welches Gewicht einzelnen "akzeptablen" Probenwerten zukommt, wenn größere Mengen freigesetzten Natriums nicht in die Bestimmung einbezogen werden können. Die Angabe eines RF-Wertes ist daher in fast allen zurückliegenden Fällen allenfalls als grobe Abschätzung möglich. Insgesamt sollten die Tabellen so interpretiert werden, daß der als realistisch anzusehende RF für Strontiumoxid unter den hier vorliegenden Versuchsbedingungen (Temperatur, Konzentration, Gasströmung) bestimmt wird zu $500 \leq \text{RF} \leq 700$, wobei Ort und Zeittrend nebst typischer Wertestreuung den Konzentrationsangaben entnommen werden kann.

9.4 Analogieversuche mit Farbstoffen in Wasser

Um die Anordnung des Glovebox-Aufbaus im Hinblick auf eine möglichst geringe Beaufschlagung des Filters mit Spaltprodukten zu optimieren, wurden Simulationsversuche mit verdunstendem Wasser bei 80 °C durchgeführt. Der einem erhitzten Becherglas entweichende Wrasen wurde über einen Glastrichter und einen klaren Plastikschlauch mit einer Wasserstrahlpumpe durch eine Vorlage abgesaugt. Beobachtet wurde hierbei das Kondensationsverhalten in Abhängigkeit vom Freiraum zwischen Becherglas und Trichter sowie vom Luftdurchsatz und dem Ort längs der Transportstrecke.

Zur Simulation der Spaltprodukte wurde Kaliumpermanganat (KMnO_4), PAN (1-Pyridyl-(2)-azo-naphthol-(2)) sowie Uranin (Acelux, Fluorescein-Na) verwendet. Hierbei handelt es sich um stark wirkende Farbstoffe, von denen Kaliumpermanganat und Uranin wasserlöslich sind. Kaliumpermanganat

wandelt sich an Luft zu Braunstein (MnO_2) um, der erheblich schwächer färbt. Uranin ist durch Fluoreszenzanregung im Dunklen nach Trocknen sehr empfindlich sichtbar zu machen und PAN wird durch längeres Einwirken heißen Wassers teilweise gelöst, sonst liegt es als Partikel vor. Es diffundiert unter leichtem Farbumschlag bei Ablagerung im Plastikschauch in dessen Oberfläche ein.

Beobachtet wurde:

- Sowohl durch Variation des Freiraumes Trichter-Becheroberkante als auch durch die Absauggeschwindigkeit ändert sich das Kondensationsverhalten des Wassers erheblich. Bei zu großem Freiraum und/oder zu geringer Absaugrate sammelt sich Kondensat zu größeren Tropfen auf der Trichterwand und rinnt von da zu Boden. Im entgegengesetzten Fall streifen Wrasen die Trichterwand und dampfen von da erneut ab. Mit dieser Einstellung wurden die Versuche fortgesetzt.
- Aus der $KMnO_4$ -Lösung gelangten sporadisch winzige, ebenso intensiv wie die Lösung gefärbte Tröpfchen auf die Trichterwand, den -hals und in das trichternahe Schlauchende, wo sie sich vor allem am äußeren Bogen der anschließenden Krümmung abschieden. Im Trichterbereich trockneten diese Tröpfchen bald und entfärbten sich zu MnO_2 , so daß der Neubildungsprozeß ohne Unterbrechung verfolgt werden konnte. Im Bereich des Schlauchbogens fand eine Verdünnung durch vorhandene und nachfolgende klare Wassertropfen statt, die durch die Luftabsaugung auch mitgerissen wurden und die $KMnO_4$ -haltigen Tröpfchen teilweise abwuschen und stetig - bis zur Unsichtbarkeit verdünnt - im Schlauch weitertransportierten.
- Bei sonst gleichbleibenden Bedingungen nahm die Freisetzungsratesolcher Lösungsströpfchen mit der Zeit - im Laufe von Stunden - ab; bei Unterbrechung des Experimentes und Neustarten nach 16 h war die sich dann einstellende Rate sehr klein.
- Ähnliches Zeitverhalten zeigte der PAN-Ansatz. PAN wurde dem Wasser als Pulver zugegeben, der überwiegende Anteil sank zu Boden, eine geringe Menge bedeckte die Oberfläche. Erst nach Stunden war eine geringfügige Färbung des Wassers erkennbar. Dennoch wurde von Anfang an die Bildung von Farbtupfern an den oben beschriebenen Stellen beobachtet. Allerdings konnte ein Weitertransport oder Abbau der Färbung nicht registriert werden. Nach einigen Stunden ergab sich das Bild von mehr oder minder intensiv gefärbten Zonen mit stetigen Übergängen; Impaktionszonen traten dabei kräftig getönt hervor.

- Bei Uranin wurde keinerlei Freisetzung beobachtet, auch nicht bei Mischung mit den anderen Farbstoffen.
- Versuche, gezielt die freigesetzten Beimengungen durch Einbauten im Trichter konzentriert abzuscheiden, führten zu keiner brauchbaren Lösung. So wurde z. B. häufig der Farbstoff durch zurücklaufende Tropfen abgewaschen und in das Lachengefäß zurückgespült. Für den Gloveboxversuchsaufbau wurde daher die Konsequenz gezogen, im Anschluß an den Trichter möglichst viel Natrium und Beimischstoffe gemeinsam abzuscheiden.

Zusammenfassend sei festgehalten: Auch bei Lösungen (KMnO_4) und Beimengungen (PAN) von Farbstoffen in verdunstendem Wasser (80°C) wird eine inhomogene Freisetzung, Ablagerung mit deutlich örtlicher Bevorzugung sowie zeitliche Abnahme der Freisetzungsrates beobachtet.

9.5 Vergleich der Strontium- und Uranfreisetzung mit Modellrechnungen

Es ist offensichtlich, daß sowohl Modellansatz 1 wie Modellansatz 2 aus Kapitel 8.3, die beide eine Freisetzung über die Gasphase annehmen, prinzipiell das beobachtete Zeitverhalten bei der Freisetzung von Strontium und Uran aus Natrium bzw. Farbstoffen aus Wasser nicht wiedergeben können. In allen Fällen mit $\text{RF} \gg 1$ tritt zwangsläufig eine zunehmende Anreicherung der Beimischung in der stärker freigesetzten Lachensubstanz ein. Nach beiden Ansätzen müßte damit die Freisetzungsrates der Beimischung als Funktion der Zeit zunehmen. Der beobachtete Vorgang ist jedoch in allen Fällen eine Abnahme. Zur quantitativen Belegung dieses Sachverhaltes wurden die Versuche G2, G3 und G4 mit dem Modellansatz 2 aus Kap. 8.3 nachgerechnet. Koeffizienten für SrO waren nicht verfügbar, daher wurden die in /10/ angegebenen Werte für elementares Strontium benutzt: $a = 5,41$ und $b = -5270$. Wie in Tab. gezeigt, findet man (mit Ausnahme G2) die erwartete zeitliche Zunahme der Sr-Konzentration im freigesetzten Natrium. Die Ausnahme ist darauf zurückzuführen, daß die Lachentemperatur im Laufe des Versuches etwas abfiel, und die daraus resultierende Änderung der Partialdampfdrücke überwiegt im Ergebnis die zeitliche Anreicherung der Beimischung. Gemittelt über den gesamten Versuchszeitraum (6 Stunden) errechnet man RF-Werte um 100.

...

Ein direkter Vergleich mit dem Experiment ist nicht möglich, da die Koeffizienten für Sr benutzt worden sind.

Generell kann der Schluß gezogen werden, daß für die Beschreibung der experimentell gefundenen Uran- und Strontiumfreisetzung die physikalische Vorstellung von partialdruckabhängiger Verdampfung der Partner unzutreffend ist. Dies beinhaltet auch die Möglichkeit, daß die Uranfreisetzung direkt an die Uranatreaktion mit entsprechender Dampfdruckerhöhung gekoppelt ist. Mehrere Hinweise sprechen vielmehr dafür, daß es sich um partikelförmige Freisetzung handelt. Dazu gehören die inhomogene Verteilung der freigesetzten Mengen, das Ablagerungsverhalten bei den Glovebox-Versuchen, die Anreicherung von Partikeln an die Lachenoberfläche (ähnliche Ergebnisse wie in Abb. 7 für Jod gezeigt findet man auch für UO_2) und die Resultate aus den Analogieversuchen. Bereits in NALA I /1/ war festgestellt worden, daß nach Filtration der gelösten Probensubstanz die nachgewiesene freigesetzte Uranmenge deutlich geringer war, und in Versuchen mit Wasser-Sand-Gemischen wurde die Freisetzung von Sandpartikeln beobachtet. Die zeitliche Abnahme der Freisetzungsraten kann möglicherweise dadurch erklärt werden, daß eine Partikelschicht an der Lachenoberfläche (durch die Oberflächenspannung am Absinken gehindert) infolge der Gaskonvektionsströmung über die Oberfläche allmählich abgebaut wird. Eine theoretische Behandlung dieses Problems wurde allerdings im Rahmen des NALA-Programms nicht durchgeführt. Die auch bei größeren UO_2 -Primärpartikeln beobachtete Freisetzung kann eventuell indirekt über die Uranatreaktion verlaufen, die zur Entstehung kleinerer Sekundärpartikeln führt. Ebenso sind aber auch mechanische Prozesse oder den Partikeln anhaftener Abrieb als Ursache denkbar.

Die NALA II-Experimente können mit den französischen PAVE-Experimenten /6/ verglichen werden. Mit 4,4 kg Na, ca. 100 g UO_2 verschiedener Korngrößen (2 μm bis 200 μm) und Temperaturen um 800 °C wurden RF-Werte um 10^3 gemessen, was mit NALA (20 μm) in guter Übereinstimmung steht. Bei 200 μm -Partikeln sind die RF-Werte aus NALA allerdings deutlich größer.

10 UNTERSUCHUNGEN ZUR FREISETZUNG UND ZUM VERHALTEN VON NATRIUM

10.1. Natrium-Verdampfungsraten

Werte für die spezifische Natrium-Verdampfungsrate \dot{m} sind ein wichtiges Nebenprodukt der NALA-Versuche. Da es sich um ein völlig geschlossenes System handelt (einschließlich Probenahme und Druckregulierungssystem), kann die integral verdampfte Natriummenge am Ende eines jeden Versuches bestimmt werden und hieraus, wenn man bestimmte Annahmen über $\dot{m}(T)$ macht, eine mittlere Verdampfungsrate $\langle \dot{m} \rangle$. Diese Annahmen sind notwendig, da die Pooltemperatur während des Versuches nicht konstant ist.

In / 27 / wurden die NALA-Ergebnisse bereits ausführlich dargestellt und diskutiert. An dieser Stelle soll daher nur eine kurze Zusammenfassung der Ergebnisse aus den 2,2 m³-Versuchen gegeben werden. Das Ziel der Analyse ist

- a) die Zuordnung einer mittleren Temperatur $\langle T \rangle$ und einer mittleren spezifischen Verdampfungsrate $\langle \dot{m} \rangle$ zu jedem Experiment,
- b) das Aufstellen einer Best-Fit-Formel, um die $\langle \dot{m} \rangle$ - Abhängigkeit von T für alle Versuche beschreiben zu können, und
- c) die Angabe eines einfachen und leicht handhabbaren Zusammenhanges (z. B. durch einen Proportionalitätsfaktor) zwischen $\langle \dot{m} \rangle$ und dem Dampfdruck p .

Bekanntlich existiert ein enger Zusammenhang zwischen der spezifischen Verdampfungsrate \dot{m} einer Substanz X und ihrem Sättigungsdampfdruck p . In unserem Fall verdampft X aus einem Pool mit $T = T_x$ in die Atmosphäre eines geschlossenen Systems mit $T = T_a$. Die Verdampfungsrate wird proportional zur Dampfdruckdifferenz $\Delta p = p(T_x) - p(T_a)$ angenommen. Da $p(T_x) \gg p(T_a)$ in allen Fällen, kann man vereinfachend annehmen, daß $\dot{m} = \alpha \cdot p(T_x)$ ist. Gemessen werden die Natriumpooltemperatur $T_{Na}(t)$ als Funktion der Zeit (bei konstanter Gastemperatur) und die Gesamtmasse M des verdampften Natriums. Zur Bestimmung von $\langle T \rangle$ und $\langle \dot{m} \rangle$ wurde das folgende numerische Verfahren benutzt (siehe dazu auch Abb. 8):

$$T_i = T_{Na}(t_i), \quad i = 1 \dots n, \quad \Delta t_i = t_{i+1} - t_i$$

$$p_i = p_{Na}(T_i)$$

$$\alpha = F \cdot \Sigma (p_i \cdot \Delta t_i) / M, \quad F = 531 \text{ cm}^2$$

$$\langle T \rangle = \Sigma (p_i \cdot T_i) / \Sigma p_i \quad (10 - 1)$$

$$\langle \dot{m} \rangle = \alpha \cdot p(\langle T \rangle) \quad (10 - 2)$$

$$\dot{m}_i = \alpha \cdot p(T_i)$$

Für die p-T-Relation wird ein analytischer Ausdruck benötigt. Nach Untersuchungen von Golden und Tokar /28/ ist in unserem Temperaturbereich die Gleichung von Ditchburn und Gilmour am besten geeignet:

$$\log p \text{ (bar)} = 6,360 - \frac{5567}{T(K)} - 0,5 \log T \text{ (K)} \quad (10 - 3)$$

In Tab. 12 werden die mittleren Pooltemperaturen und die mittleren spezifischen Verdampfungsraten aus den Versuchen im 2.2 m³-Kessel aufgeführt, zusammen mit α , dem Proportionalitätsfaktor zwischen $\langle \dot{m} \rangle$ und $p(\langle T \rangle)$. Das Experiment Nr. T8 wurde ohne Wandbeheizung durchgeführt, um den Anstieg der Verdampfungsraten bei höherem Temperaturgradienten untersuchen zu können. Der Fehler in $\langle \dot{m} \rangle$ wird auf $\pm 5\%$ abgeschätzt, verursacht durch Natriumverluste bei der Entsorgung, Ungenauigkeiten bei der Titration und Zurückfallen von Aerosol in das Natriumgefäß. Die Unsicherheit in $\langle T \rangle$ wird auf $\pm 8^\circ$ abgeschätzt. Ursache hierfür sind Temperaturinhomogenitäten, die durch den Ringbrenner verursacht werden.

Ähnlich wie für den Dampfdruck kann man auch für die Verdampfungsrate die Beziehung

$$\log \dot{m} = A - \frac{B}{T} - 0,5 \log T$$

ansetzen. Aus der Anpassung an die experimentellen Werte T2 bis T7 in Tab. 10 ergab sich

$$A = 8,062 \quad (10 - 4)$$

$$B = 5426$$

mit den Einheiten $\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$ für \dot{m} und Kelvin für T (siehe hierzu auch Abb. 9). Es ist wichtig, darauf hinzuweisen, daß diese Beziehung nur für die hier vorliegenden Randbedingungen (speziell im Hinblick auf die Containmentgastemperatur und die Strömungsverhältnisse) gültig ist und nicht ohne weiteres verallgemeinert werden darf.

Wie in Tab. 12 gezeigt, liegen die α -Werte im Bereich um 0,1, wenn der Dampfdruck in Torr angegeben wird. Man kann also die sehr einfache und bequeme Beziehung

$$\dot{m} \text{ [kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}] \cong 0,1 \cdot p \text{ [Torr]} \quad (10 - 5)$$

verwenden, um die Natrium-Verdampfungsrate größenordnungsmäßig abzuschätzen (siehe auch Abb. 10).

Die Verdampfungsraten aus den Glovebox-Versuchen wurden bereits in / 1 / untersucht. Es wurden Werte gefunden, die sich ebenfalls durch die Näherungsformel (10 - 5) gut beschreiben lassen.

10.2 Aerosol-Massenkonzentration

In unmittelbarer Nähe der Lachenoberfläche setzt die Kondensation des verdampften Natriums und damit die Aerosolbildung ein. Die Nebelbildung über der Oberfläche ist ab etwa 300 °C deutlich zu erkennen. Mit steigender Temperatur nimmt die Aerosolbildungsrate sehr stark zu (siehe Gl. 10-4). Bei den Versuchen im 2,2 m³-Kessel wird während der Hochheizphase ein rascher Anstieg der Aerosol-Massenkonzentration in der Argonatmosphäre beobachtet, was zu einer völligen Vernebelung des Kessels mit sehr geringer Sichtweite ($\ll 1$ m) führt. Die Konzentration erreicht einen Gleichgewichtswert (Maximalwert), wenn die Bildung durch Abscheideprozesse egalisiert wird. Nach dem Abschalten der Quelle fällt die Konzentration zunächst relativ rasch, später jedoch deutlich langsamer ab. Selbst mehrere Stunden nach Abschalten der Lachenbeheizung wird noch ein luftgetragener Natrium-Anteil gemessen.

Bei allen Versuchen im 2,2 m³-Kessel wurden Messungen der Natriumaerosol-Massenkonzentration vorgenommen, teilweise über einen Zeitraum von bis zu 10 Stunden (siehe Tab. 1). Die Messungen wurden mit Hilfe der in Kap. 6.3 beschriebenen Waschflaschen durchgeführt (siehe auch Abb.5); typischerweise wurden etwa zehn Waschflaschenproben gezogen. In Abb.11 wird der zeitliche Verlauf der Massenkonzentration am Beispiel des Versuches T 7 dargestellt. Typisch für den Konzentrationsabfall ist, daß er näherungsweise durch zwei Exponentialfunktionen dargestellt werden kann. Die Maximalkonzentration aller Versuche sind in Tab.11 zusammengestellt. Es wurden Werte bis zu 20 g Na/m³ gemessen. Auffallend ist die Temperaturabhängigkeit: Zwischen den Lachentemperaturen 480 °C und 560 °C liegt der Anstieg im Bereich einer Größenordnung.

Zur theoretischen Interpretation des zeitlichen und temperaturabhängigen Verlaufs der Massenkonzentration wurden Rechnungen mit dem Aerosolcode PARDISEKO durchgeführt. Hierzu sei auf Abschnitt 10.6 verwiesen.

Wegen der Brennstoff- und Spaltproduktbeimischung in der Lache und der anteiligen Freisetzung hat man es genau genommen mit einem Mischaerosolsystem zu tun. Durch die Analyse von Waschflaschenproben auf ihren Spurengehalt wurde versucht, nähere Information über dieses System zu erhalten. Der Anteil der Spurenstoffe war jedoch in fast allen Fällen unter der Nachweisgrenze.

10.3 Messungen zur Partikelgröße der Natriumaerosole

Mit Hilfe eines achtstufigen Andersen-Impaktors wurden bei mehreren Versuchen im 2,2 m³-Kessel Messungen zur Partikelgröße des Natriumaerosols vorgenommen. Das Hauptziel war, die Zeitabhängigkeit des mittleren Partikeldurchmessers (d. h. des 50 %-Massendurchmessers) über die gesamte Versuchsdauer zu bestimmen. Ein typisches Beispiel zeigt Abb. 13. Aufgetragen sind die gemessenen Summenhäufigkeiten der Massenverteilung des Natriumaerosols im logarithmisch-normalen Wahrscheinlichkeitsnetz zu Beginn (t = 15 min) und zu einer späten Phase (t = 5 h) eines Experiments. Die gemessenen Verteilungen lassen sich in dieser Darstellung durch Geraden annähern, d. h. es handelt sich um Lognormalverteilungen. Die Massenverteilungen werden charakterisiert durch den mittleren Massendurchmesser d_m (m = 50 %) und die geometrische Standardabweichung $\sigma_g = \sqrt{d(84\%)/d(16\%)}$. Für das gezeigte Beispiel gilt:

$$\begin{aligned} t = 15 \text{ min: } & d_m = 0,82 \mu\text{m}; \sigma_g = 1,90, \ln \sigma_g = 0,64 \\ t = 5 \text{ h : } & d_m = 2,03 \mu\text{m}; \sigma_g = 2,20, \ln \sigma_g = 0,79 \end{aligned}$$

Den mittleren geometrischen Durchmesser (50 %-Wert der Anzahlverteilung) kann man nach der Beziehung

$$\ln d_g = \ln d_m - 1,5 \ln^2 \sigma_g$$

berechnen (die Standardabweichung ist bei der Massen- und der Anzahlverteilung gleich σ_g). Für das gezeigte Beispiel ergibt sich: $d_g = 0,44 \mu\text{m}$ bei 15 min und $d_g = 0,80 \mu\text{m}$ bei 5 Stunden.

Allgemein wurde gefunden, daß d_m von Anfangswerten $< 1 \mu\text{m}$ rasch auf Maximalwerte um $2,5 \mu\text{m}$ ansteigt und dann (nach Abschalten der Quelle) nur sehr langsam wieder abnimmt, und zwar weitgehend unabhängig von den jeweiligen Versuchsbedingungen. Dies wird in Abb. 12 verdeutlicht, wo die Meßwerte aus den Versuchen T3, T4, T5 in einem gemeinsamen Diagramm aufgetragen sind. Unter Einbeziehung einer in / 1/ beschriebenen Impaktormessung unmittelbar (d. h. $< 1 \text{ sec}$) nach Aerosolbildung, wo sich $d_m = 0,61 \mu\text{m}$

ergab, kann man also folgern: Die mittleren Anfangs-Massendurchmesser um $0,6 \mu\text{m}$ wachsen durch Koagulationsprozesse auf Werte bis zu $2,5 \mu\text{m}$ an; die Abscheideprozesse werden dann aber so sehr wirksam, daß selbst bei hohen Massenkonzentrationen (bis 20 g Na/m^3) ein weiteres Anwachsen des 50 %-wertes verhindert wird.

Die Natriumaerosole können in unserem Fall als kugelförmig angesehen werden, da die Temperatur des Trägergases über dem Schmelzpunkt liegt. Dies vereinfacht die analytische Behandlung, da z. B. das Formfaktorproblem entfällt. Die in NALA II gemessenen Massenkonzentrationen, Partikelgrößen und Abscheideraten sind somit sehr gute Vergleichsdaten für die Verifikation von Aerosol-Codes.

Für die auf einer Impaktionsstufe abgeschiedene Partikelgröße gilt die Relation

$$d \sim \sqrt{\eta / \rho \cdot v}$$

mit η, v = Zähigkeit bzw. Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases und ρ = Dichte der Partikeln. Aus der Übertragung des für die Eichung benutzten Systems (Latex, N_2 bei Raumtemperatur) auf das Meßsystem (Natrium, Ar bei erhöhter Temperatur) ergeben sich Korrekturen bzw. Fehlerbeiträge. Da die Temperatur des Trägergases im Impaktor nicht bekannt war, wurde auf das Anbringen eines Korrekturfaktors verzichtet. Eine gewisse Fehlerkompensation tritt dadurch ein, daß η und v mit der Temperatur ansteigen. Der Gesamtfehler in d_m wird auf $\pm 20 \%$ abgeschätzt.

10.4 Wandablagerungen

Bei den Versuchen im 2,2 m³-Kessel erfolgt die Ablagerung von Natriumpartikeln an den Wänden nach einem wiederkehrenden Schema, das bereits beim Öffnen des Kessels visuell erkennbar ist und auch quantitativ untersucht wurde. Der Befund lautet im einzelnen:

- Am Deckel lagert sich stets, ob beheizt oder unbeheizt, sehr wenig Natrium ab (ca. 0,5 % der freigesetzten Menge). Dagegen ist die Konzentration der Beimengungen in der Abwaschlaugung des Deckels im allgemeinen höher.
- Sichtbare Spuren von Natrium am Deckel finden sich vor allem an Kanten und vorspringenden Ecken.
- Bei T8 wurden zwei Probebleche knapp unterhalb der Deckenfläche (mittlerer Abstand ca. 15 mm) horizontal montiert. Die Sedimentationsseite dieser Probebleche, d. h. die dem Deckel zugewandte Seite, war ebenso beaufschlagt wie die gleiche Fläche bei Probeblechen, die auf dem Boden lagen. Die Unterseite war dagegen praktisch ohne Beaufschlagungen.
- Die Ablagerungen auf glatten, senkrechten Wandflächen ist nur geringfügig größer als die an der Decke und tritt visuell vor allem an Rauhstellen auf. Ein systematischer Gang mit der Höhe konnte bei der Urankonzentration in T7, aber nicht bei den Natriumablagerungen festgestellt werden.
- Es ist kein Unterschied sichtbar zwischen normal beheizten (130 °C) und kälteren (70 °C, Flanschleisten) Wandstellen. Der Vergleichsversuch T8 ohne aktive Wandbeheizung erbrachte keine anteilig höhere Wandablagerung (Temperatur Gas 70 °C, Wand 40 °C).
- Der größte Teil der "Wandablagerungen" stammt von kleineren waagerechten Flächen (Flanschstützen, Oberseiten von Flanschleisten, Halterungen, Vor- und Einsprünge aller Art), die bei 7,09 m² Wandfläche auf 980 cm² Sedimentationsfläche (d. h. Projektionsfläche auf die horizontale Ebene) geschätzt werden. Davon sind wiederum 250 cm² so angeordnet, daß die darauf befindlichen Ablagerungen u. U. nicht in die Abwaschlaugung gelangen (Kabel von Thermoelementen, Einbauten). Je nach Bauzustand und Verrechnungsweise (mit/ohne Einbezug von Proben) beträgt die "gesamte" Wandablagerung zwischen 12 und 18 % der gesamten freigesetzten Natriummenge.

- Nach dem visuellen Eindruck sind alle waagerechten Wandabschnitte höhen- und temperaturunabhängig gleichartig und gleichmäßig mit Ablagerungen beaufschlagt. Eine "Rieselstruktur", die auf Anreicherung mit herabgefallenen Material, das bereits andernorts abgeschieden war, hindeuten würde, konnte nie beobachtet werden.
- Im Rahmen der vorgegebenen Ungenauigkeit, nach der $1/4$ der Wandsedimentationsflächen mit gewissen Verlusten abgewaschen werden, ist die Annahme verträglich, daß die Wandsedimentationsflächen ebenso stark wie Boden und Probebleche beaufschlagt sind und die "übrige" senkrechte Wandfläche ebenso wie die untersuchten Wischprobenstellen. Nach der visuellen Beurteilung scheint - bei einigen Versuchen besonders ausgeprägt - den Kanten noch eine zusätzliche "Einfangfunktion" zuzukommen, die bezogen auf die Masse in dieser Anordnung jedoch unbedeutend ist.
- Die Bodenkalotte enthält den Hauptteil der Ablagerungen - zusammen mit den Probeblechen stets mehr als 80 %. Dabei ist die Schichthöhe nur vom Neigungswinkel der Bodenfläche, nicht von der Quellentfernung abhängig. Auftretende Strukturen (Welligkeit, Körnigkeit) ändern sich jedoch vom Rand zur Lachenflanscheinfassung hin (außen glatter, innen lebhafter) und fehlen auf den auf die Bodenkalotte aufgelegten Probeblechen. Mutmaßlich sind solche Strukturen durch die Hitzeeinwirkung des Brenners unterhalb des Lachengefäßes und/oder Gasströmungen bedingt.
- Unter den aufgelegten Probeblechen findet sich, mit Ausnahme eines zentimetergroßen "Schattens" der direkt aufliegenden vier Ecken, eine nahezu gleichstarke Ablagerungsschicht auf der Kalotte, wie daneben oder auf der Oberseite der Probebleche. Die Unterseite der Probebleche dagegen ist visuell ablagerungsfrei. Ein "Schatten" der maximal 2 cm vom Boden abstehenden Kanten der Probebleche ist nicht erkennbar, eventuelle Strukturen sind unter den Blechen jedoch weniger ausgeprägt.
- Das allgemeine Erscheinungsbild der Ablagerungen glich in der Mehrzahl der Fälle feinen, mehlartigen Ansammlungen, die allenfalls auf der Bodenkalotte ähnlich einer Rauhfasertapete moduliert waren. In einigen Fällen waren "Fähnchen" oder "Bärte" ähnlich miniaturisierter Schneeverwehungen ausgebildet, vor allem an glatten, senkrechten Wandstücken, an Kanten und Drähten. In einem Fall fanden sich auf allen Sedimentationsflächen (auch solchen, deren Temperatur während der gesamten Natriumfreisetzung unter 90 °C gelegen hatte) schmelzperlenähnliche Strukturierungen, die von winzigen, aber erkennbaren Durchmessern bis zur Millimetergröße

einiger weniger Exemplare reichte. Die näher untersuchten Perlen waren kugelförmig und bestanden aus massivem Natriummetall (siehe Abb. 15). Es gibt keinen Versuchsparameter, der mit Auftreten oder Ausbleiben solcher struktureller Besonderheiten in auffälliger Beziehung stünde. Möglicherweise ist Restfeuchtigkeit oder Restsauerstoff in der Argonatmosphäre unterhalb der stets eingehaltenen Werte (Kap. 6) dabei von Belang. Der Angelegenheit wurde nicht weiter nachgegangen, da keine weitere Auswirkung, etwa auf Rückhaltefaktoren oder das übrige Aerosolverhalten feststellbar war.

Zur Charakterisierung des Ablagerungsverhaltens sowohl der Natriumaerosole wie auch der Beimengungen unabhängig von der Ausdehnung der jeweils betrachteten Ablagerungsfläche wurde bei jedem hierzu ausgewerteten Experiment der Quotient aus den Prozenten der abgelagerten von der gesamten freigesetzten Substanz und den Prozenten der jeweiligen Ablagerungsfläche von der Gesamtfläche gebildet (% Substanz: % der Fläche). Diese Zahl ist ein Maß für die Inhomogenität der Beschichtung durch Ablagerungen: Zahlen < 1 bedeuten unterdurchschnittliche, solche > 1 überdurchschnittliche Belegungsdichte. Bei Veränderung der geometrischen Verhältnisse eines Behälters (Verschiebung im Verhältnis der Anteile der waagerechten zu denen der senkrechten Flächen) wird man eine entsprechende Änderung bei dieser Zahl, der relativen Belegungsdichte, erwarten. Dies ist bei T8 der Fall, wo durch Einbau zusätzlicher Probebleche die Sedimentationsfläche um rund 10 % vergrößert wurde. Andererseits treten Schwankungen dieser Zahl um ± 25 % offenbar zufallsbedingt auf, wie der Vergleich der Werte von zwei völlig symmetrisch angeordneten Probeblechen zeigt. Die Ergebnisse hierzu aus den Versuchen T5 bis T8 sind in Tabelle 13 zusammengefaßt. Die absoluten Natriumablagerungen an Deckel, Wänden (einschließlich der Vorsprünge) und Boden (ohne Probebleche usw.) sind in Tab. 11 zusammengestellt.

10.5 Konvektionsverhältnisse im 2,2 m³-Kessel

Während des Betriebs der Poolbeheizung werden folgende Beobachtungen gemacht, die das Verhalten der Gasfüllung des Kessels betreffen:

- Sobald anfänglich an der Pooloberfläche lebhaftere Aerosolbildung einsetzt, aber noch genügend Sicht gegeben ist, fällt die kräftig wirbelnde Bewegung des Gases oberhalb der Schmelze auf, die, so jedenfalls der optische Eindruck, sogar die metallisch spiegelnde Oberfläche in leichte wellenartige Bewegungen versetzt.
- Die Gastemperatur, die in ca. 40 cm Höhenabstand und 20 cm Wandentfernung in 6 Höhen im Kessel gemessen wird, zeigt in der Vorheizphase eine stabile Schichtung, wobei die unterste Temperatur ca. 50 bis 60 °, die zweitunterste ca. 3 °C niedriger liegt als das Ensemble der restlichen vier Temperaturmeßwerte. Unmittelbar nach Beginn der Lachenbeheizung gleichen sich die Gastemperaturen aus, wobei die obersten zwei Meßstellen eher auf etwas kälterem Niveau verbleiben (4 bis 7 °C unter dem nun sehr eng zusammenliegenden Ensemble).
- Während der Heizphase zeigen die sonst zeitlich stabilen Meßwerte statistische Schwankungen mit ca. 0,3 °/24 sec mittlere Rauschamplitude.

Diese Beobachtungen geben Anlaß zu der Vermutung, daß während der Poolbeheizung im Kesselinneren turbulente, natürliche Konvektion herrscht. Zu deren Kennzeichnung wurden nach dem sehr einfachen Modell zweier unendlich ausgedehnter, paralleler, horizontaler Flächen der Temperaturen T_1 und T_2 (Deckel- bzw. Pooltemperatur) einige thermodynamische Kenngrößen abgeschätzt. Aus Versuchen zur Kessel- und Poolbeheizung sowie Messungen zur Abkühlgeschwindigkeit kann der Wärmeeintrag in den Kessel über die Pooloberfläche abgeschätzt werden. Er beträgt ca. 70 kW/m², wobei die Mitbeheizung der Bodenkalotte durch die Brennerabgase nicht gesondert in Rechnung gestellt wurde. Dies führt zu einem typischen Wärmeübergangskoeffizienten von $1,7 \cdot 10^{-2}$ W/cm² K und damit zur Rayleigh-Zahl von $4 \cdot 10^{10}$. Unter Verwendung der Beziehung $Pr \cong 0,7$, $Gr = Ra/Pr$ und $Re_{\text{äqu}} \cong \sqrt{0,4 Gr / 29}$ gelangt man zu einer

äquivalenten Reynoldszahl von $1,6 \cdot 10^5$, woraus sich eine äquivalente Strömungsgeschwindigkeit von 3,5 m/sec ableiten läßt. Allgemein wird bei natürlicher turbulenter Konvektion eine Reibungsgeschwindigkeit u^* im Bereich von 20 bis 50 % der Strömungsgeschwindigkeit gefunden; dies entspräche in unserem Fall $70 \text{ cm/sec} \leq u^* \leq 175 \text{ cm/sec}$. Betont werden muß hierbei, daß es sich durchweg um Kenngrößen handelt, also die "äquivalente Strömungsgeschwindigkeit" nicht als stationär vorhanden an einem bestimmten Ort zu einer bestimmten Zeit betrachtet werden darf. Hingegen ist von der Vorstellung auszugehen, daß turbulente Strömungsverhältnisse vorliegen, die zahlenmäßig als in der genannten Größenordnung variierend abgeschätzt werden. Wegen der vermuteten Bedeutung der Turbulenzkenngrößen auf das Aerosolverhalten sei auf parallele Entwicklungen zur genaueren Berechnung hingewiesen /30/. Ebenso sind Messungen hierzu geplant bzw. wurden in einem 220 m^3 -Kessel mit eingebauter Heizquelle durchgeführt. Soweit vergleichbar, ergaben sich ähnliche Verhältnisse wie für den $2,2 \text{ m}^3$ -Kessel abgeschätzt.

10.6 Numerische Modellierung des Aerosolverhaltens

Die NALA II - Experimente im 2,2 m³-Kessel sind zu Studien mit Aerosolverhaltenscodes besonders gut geeignet. Die Randbedingungen (Geometrie, Temperaturen, Drücke, Gaseigenschaften) und die zum Vergleich heranzuziehenden experimentellen Ergebnisse (Aerosol-Massenkonzentration, Partikelgrößen, abgelagerte Mengen) sind relativ genau bekannt. Die Natriumaerosole können als kugelförmig angesehen werden; damit entfällt das Formfaktorproblem (alle F_i werden = 1 gesetzt) und das Problem der Porosität. Der Natrium-Partialdampfdruck im Kesselvolumen ist bei 130 °C so gering, daß man in unmittelbarer Nähe der Lache eine vollständige Umwandlung des verdampften Natriums in Aerosole annehmen kann. Die Quellfunktion (= Aerosolerzeugungsrate) kann man nach dem in Kap. 10.1 beschriebenen Verfahren aus der gemessenen Lachentemperatur und der insgesamt freigesetzten Natriummenge berechnen. Hierbei wird Proportionalität zwischen Erzeugungsrate und Dampfdruck angenommen. Wegen der turbulenten Konvektion kann man im Kessel eine homogene Verteilung der Aerosolmasse und eine konstante Gastemperatur annehmen. Die Rechnungen wurden mit dem PARADISEKO-Code durchgeführt, und zwar zunächst mit der Version IIIb /19/. Die notwendige Berücksichtigung der turbulenten Abscheidung (siehe später) führte im Rahmen dieser Studien schließlich zur Version IV /31/. Die Ergebnisse aus den Rechencode-Studien sind im einzelnen:

- Die Anfangsphase des Experimentes, gekennzeichnet durch den Aufbau der Aerosolmassenkonzentration, wird bei allen nachgerechneten Versuchen (T5 bis T8) gut wiedergegeben. Da dies der Fall ist, obwohl die Lachentemperatur- und Massenkonzentrationsverläufe jeweils unterschiedlich sind, wird das Verfahren der Berechnung der Aerosolerzeugungsrate hiermit bestätigt.
- Die anfängliche Entwicklung des mittleren Partikeldurchmessers entspricht den Meßergebnissen; sie ist bei den vorliegenden Bedingungen relativ unempfindlich auf Änderung der eingegebenen Größenverteilung der Anfangspartikel. Indirekt wird damit die Annahme eines instantanen, lachennahen Übergangs von Natriumdampf in Tröpfchen sowie eines Koagulationsformfaktors von eins bestätigt.

- Bei Rechnungen mit Modellierung der Aerosolprozesse Koagulation, Diffusion und Sedimentation wird der Maximalwert der Massenkonzentration etwa um einen Faktor 3 überschätzt und der Konzentrationsabfall zu langsam berechnet. Der typisch wiederkehrende "Knick" im gemessenen zeitlichen Verlauf wird nicht wiedergegeben (vgl. Abb. 11). Die Decken- und Wandabscheidung wird durch die im Modell sehr wenig wirksam werdende Diffusion stark unterschätzt und die Partikelgröße leicht überschätzt.
- Bei Rechnungen mit zusätzlicher Annahme von Thermophorese, wie sie der tatsächlich vorgefundenen Wand- und Deckenbelegung in ihrer Wirksamkeit entspricht, wird die Überschätzung der Massenkonzentration nur geringfügig abgebaut.
- Bei Rechnungen mit "Thermophorese" als Fitparameter aufgefaßt, um den Massenkonzentrationsverlauf anzupassen, werden vielfach überhöhte Wandabscheidungen und zu großer Partikeldurchmesser errechnet. Der "Knick" wird nicht modelliert und die anzusetzenden Temperaturunterschiede Gas-Wand sind unrealistisch groß.
- Rein formal lassen sich einige Diskrepanzen abbauen, wenn die Bodenfläche als separate, "thermophoretisch wirksame" Fläche modelliert wird. Es wird dann ein Temperaturunterschied Gas-Wand angesetzt, wie er der Wandbelegung entspricht und physikalisch sinnvoll ist. Der Massenkonzentrationsverlauf wird über eine noch größere Temperaturdifferenz zum (im Experiment nur indirekt beheizten) Boden hin angepaßt, die einige Zeit nach Abschalten des Brenners (= weiterer Fitparameter) als verschwindend angenommen wird. Dadurch wird auch der "Knick" nach Wahl der Dauer der verstärkten Bodenabscheidung richtig ausgerechnet. Diese Wahl mußte jedoch bei jedem Experiment (T5 bis T7) aus physikalisch nicht einsehbaren Gründen jeweils neu getroffen werden. Im Widerspruch zum Experiment bleibt, daß der Teilchendurchmesser um vieles zu groß berechnet wird und die Sedimentation auf Einbauten (Ablagerungen ebenso mächtig wie am Boden) nicht "thermophoretisch verstärkt" erfolgt sein konnten (zu diesen Studien vgl./ 4/).
- Studien dieser Art konnten das Experiment T8, bei dem die Kesselwand unbeheizt belassen worden war, die Temperaturen jedoch an vielen Stellen gemessen wurden, in keiner der vorerwähnten Konstellationen richtig nachrechnen. Zusätzlich eingebaute Probeblech unter dem Deckel, die praktisch vernachlässigbare Temperaturdifferenz zum umgebenden Gas zeigten und exakt bestimmbare Belegungsdichte aufwiesen, waren ebenso beaufschlagt wie alle Sedimentationsflächen, unabhängig von der jeweiligen Temperaturdifferenz Gas-Oberfläche. Daraus wurde die Konsequenz gezogen, bei weiterführenden Studien

eine thermophoretische Abscheidung unter den vorliegenden Bedingungen als unbedeutend anzusehen.

- Studien mit turbulenter Abscheidung von Partikeln an Decken-, Wand- und Bodenflächen in Anlehnung an die Berechnungsverfahren, die Sehmel /32/ angibt, führen ebenfalls zu einer guten Wiedergabe des zeitlichen Verlaufs der Aerosolmassenkonzentration, darüberhinaus aber auch zu einer ebensolchen der mittleren Teilchengröße. Als Anpaßparameter wird hierbei $u_{\text{äqu}}^*$, die sogenannte Reibungsgeschwindigkeit, in einem Bereich verwendet, wie er aus Wärmeübergangsüberlegungen her als vernünftig anzunehmen abgeschätzt wurde / 33/. Bereits bei konstantem Ansatz dieses Turbulenzparameters wird der "Knick" in den Konzentrationskurven annähernd durch die Rechnungen getroffen; eine sehr gute Wiedergabe erfolgt, wenn bei verschwindender Temperaturdifferenz Lache-Gas auch eine verschwindende Turbulenz angenommen wird. Dieses Kriterium wird bei allen nachgerechneten Experimenten T5 bis T8 mit gleichem Erfolg angewendet, auch wenn die Abfallflanken der Konzentrationskurven tatsächlich recht unterschiedlich sind. Ebenso konnte der einmal angefittete Turbulenzparameter $u_{\text{äqu}}^*$ bei allen Nachrechnungen beibehalten werden. Prüfende Messungen hierzu werden als notwendig angesehen. Turbulenzrechnungen / 34 / und Messungen von Temperaturgradienten werden derzeit an einem 220 m³-Behälter durchgeführt und zeigen bei vergleichbaren Wärmeübergangsverhältnissen ähnliche Daten wie hier abgeschätzt ($70 \leq u_{\text{äqu}}^* \leq 170$ cm/sec) bzw. angefittet ($u_{\text{äqu}}^* = 110$ cm/sec). Beispielhaft sind in Abb. 16 der Massenkonzentrationsverlauf bei T7 und in Abb. 17. der Verlauf der Teilchengrößen bei T5 bis T8 in dieser Fitversion wiedergegeben.

Im Rahmen dieser Untersuchungen stützt sich das Vertrauen auf den Realitätswert der "turbulenten Abscheidung" auf die simultane, multiple Übereinstimmung von Rechnung und Experiment bei einmaliger Anpassung von drei Parametern. Es fehlt sowohl die exakte theoretische Herleitung der Berechnungsvorschrift nach Sehmel wie auch die Bestimmung der im Experiment vorhandenen Turbulenzkenngrößen. Hingegen sind die physikalischen Grundvorstellungen zu turbulentem Verhalten mit der experimentell beobachteten Phänomenologie (Temperaturverhalten, Gasbewegung, Charakteristik der Ablagerungen) voll verträglich, so daß von einem hohen Maß von Evidenz für das Vorliegen turbulenter Abscheidung gesprochen werden kann.

11 ZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION

Im KfK-Programm NALA werden die Freisetzung von Brennstoff und Spaltprodukten aus heißem Natrium in eine Inertgasatmosphäre, die Natriumverdampfungsrate und das Verhalten von Natriumaerosolen in einem geschlossenen Behälter vorwiegend experimentell untersucht. Die Versuche finden u. a. ihre Anwendung bei der Abschätzung des verzögerten (sekundären) Quellterms in inertisierten Containments, vor allem beim SNR 300 mit dem Core Catcher als Aerosol-Langzeitquelle nach einem Störfall mit Tankversagen. Der vorliegende Bericht ist der Abschlußbericht der Phase NALA II. Die Ziele der Phase NALA II, die auf den Erfahrungen und Ergebnissen von NALA I aufgebaut ist (siehe Kap. 3), waren u. a. die Demonstration der Übertragbarkeit der NALA I-Ergebnisse auf einem größeren Maßstab, die Durchführung von Versuchen bei störfalltypischen Pool- und Gastemperaturen sowie natürlicher Konvektion, Untersuchungen am Natrium-Aerosolsystem, Gewinnung ergänzender Informationen über den Rückhaltefaktor, vor allem über dessen Zeitverhalten sowie über die Freisetzungsmechanismen, Ermittlung von Natrium-Verdampfungsraten unter reaktorspezifischen Temperaturbedingungen sowie modelltheoretische Begleitrechnungen für das Aerosolsystem mit Hilfe des PARDISEKO-Codes.

Es wurde mit zwei unterschiedlichen Versuchsaufbauten gearbeitet. Die Versuche im technischen Maßstab (T1 - T8, ca. 1 kg Na, Beimischung von UO_2 , NaI, SrO , 531 cm^2 Lachenoberfläche) mit beheiztem $2,2 \text{ m}^3$ -Kessel dienten hauptsächlich der Bestimmung von Rückhaltefaktoren RF für U, I und Sr in der Anfangsphase der Lachenverdampfung sowie der Bestimmung von Natriumverdampfungsraten unter störfalltypischen Temperaturverhältnissen und der Untersuchung des Natrium-Aerosolverhaltens (Massenkonzentration, Partikelgröße, Ablagerung). Die Versuche im Labormaßstab (G1 - G4, ca. 100 g Na, Beimischungen von UO_2 bzw. SrO , $38,5 \text{ cm}^2$ Lachenoberfläche) in einer Glovebox, bei denen die freigesetzten Mengen abgesaugt und in Kühlfallen und auf Filtern abgeschieden wurden, dienten hauptsächlich der Bestimmung des Zeitverhaltens von RF für U und Sr sowie der örtlichen Verteilung der Konzentration im freigesetzten Natrium.

In allen Fällen handelte es sich um Versuche in Inertgasatmosphäre (Ar oder N_2). Außer mit UO_2 wurde nur mit nichtradioaktivem Material gearbeitet. Die freigesetzten Mengen wurden nachchemisch durch Titration (Natrium Jod), fluorometrisch (Uran) bzw. spektroskopisch (Strontium) nachgewiesen.

Wegen der Nachweisgenauigkeit mußte mit höheren Spaltproduktkonzentrationen gearbeitet werden, als es den Störfallbedingungen entspricht. Die Nachweisgenauigkeit war auch der entscheidende Beitrag zum experimentellen Fehler in den RF-Werten.

Für die Jodfreisetzung ergaben sich RF-Werte zwischen 1 und 11, mit einer gewissen Proportionalität zur eingewogenen Lachenkonzentration. Die Nachrechnung mit der Rayleigh-Gleichung für die Destillation einer zweikomponentigen Mischung mit Aktivitätskoeffizienten nach Castleman und Tang ergab RF-Werte um 3, weitgehend temperatur- und konzentrationsunabhängig. Dies entspricht auch der experimentellen Aussage aus NALA I. Die Konzentrationsabhängigkeit bei NALA II ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß keine homogene Konzentrationsverteilung in der Lache vorlag. Nach dem Versuch (bei wiedererstartetem Natrium) findet man durch schichtweise Analyse eine Jodanreicherung an der Oberfläche, dann eine verarmte Mittelzone und schließlich eine hohe Anreicherung in der Nähe des Gefäßbodens. Ein Modellansatz, der von der Jodfreisetzung aus der Oberflächenschicht ausgeht, führt ebenfalls zu größenordnungsmäßig richtigen Resultaten; er scheidet jedoch für den praktischen Gebrauch aus, da experimentelle Zusatzinformation (Oberflächenanreicherung) benötigt wird. Die Zusammenfassung aller Ergebnisse (NALA I, NALA II, französische Experimente / 6 /, Rayleigh-Gleichung) läßt den Schluß zu, daß man bei Risikoanalysen mit $RF = 3$ zu einer realistischen Abschätzung der Jodfreisetzung kommt.

Das Rückhaltevermögen für Uran und Strontium in der Natriumlache ist sehr hoch. Trotzdem wurden bei den Uranversuchen mit 20 μm -Partikeln Spuren im freigesetzten Natrium gefunden, die deutlich oberhalb der Nachweisgrenze lagen und zu RF(U)-Werten in der Anfangsphase zwischen 10^3 und 10^4 führten, in guter Übereinstimmung mit NALA I. Eine signifikante Abhängigkeit des RF von der Lachengröße konnte also nicht nachgewiesen werden. Beim Strontium war das zunächst benutzte Atomabsorptions-Nachweisverfahren für eine zuverlässige Spurendetektion nicht ausreichend. Erst nach Analyse mit der induktiv-gekoppelten Plasmamethode waren zuverlässige RF-Bestimmungen möglich, die Werte im Bereich von $RF(\text{Sr}) \approx 500$ ergaben.

Es wurden ein ausgeprägtes Zeitverhalten der U- und Sr-Freisetzung nachgewiesen. Die Freisetzungsraten gehen zurück, d. h. RF steigt mit der Zeit an. Dies steht im Gegensatz zur Destillationstheorie, wo bei anwachsender Poolkonzentration auch steigende Freisetzungsraten auftreten müssen. Viele Hinweise sprechen dagegen für eine partikelförmige Freisetzung, so z. B. auch das räumliche Ablagerungsverhalten, das bei den Versuchen im 2,2 m³-Kessel sehr inhomogen war (die höchsten Konzentrationen wurden im allgemeinen am Deckel gefunden) und bei den Gloveboxversuchen einen charakteristischen Gang aufwies (höchste Konzentration am Absaugtrichter, Konzentrationsabnahme mit zunehmender Entfernung von der Quelle, wie es dem Sedimentationsverhalten von Partikeln entspricht). Auch die Analogieveruche mit Farbstoffen in Wasser bestätigen diesen Sachverhalt. Bei der partikelförmigen Freisetzung dürfte die Oberflächenanreicherung (siehe Jodfreisetzung), die auch bei den meisten U- und Sr-Versuchen beobachtet wurde, eine entscheidende Rolle spielen. Ein analytischer Ausdruck hierfür konnte jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht gefunden werden. Die Uranatreaktion kann evtl. die Partikeleigenschaften in der Lache beeinflussen (Zerkleinerung), es gibt jedoch keine Hinweise, daß sie direkt am Freisetzungsmechanismus beteiligt ist (z. B. durch Dampfdruckerhöhung). Bestätigt wurde, wie in NALA I bereits vermutet, daß bei natürlicher Konvektion die RF-Werte höher sind als bei aufgeprägter Konvektion. Vor allem bei der Sr-Freisetzung (NALA I - aufgeprägte Konvektion - RF = 20) fällt dieser Unterschied sehr deutlich auf. Die RF-Abhängigkeit von der UO₂-Partikelgröße in der Lache wurde mit 10 µm- und 200 µm-Partikeln untersucht. Hier konnte eine deutliche Abhängigkeit gezeigt werden; im letzteren Fall wurde mit $RF = 1,9 \cdot 10^4$ die Nachweisgrenze erreicht.

Die Zusammenfassung der experimentellen Information über die Uranfreisetzung (NALA I, NALA II, französische PAVE-Versuche /6/) läßt den Schluß zu, daß man mit $RF = 10^3$ zu einer konservativen Abschätzung der Brennstofffreisetzung aus nichtsiedenden Natriumlachen kommt. In realistischen Abschätzungen sollte der zeitliche RF-Anstieg eingehen. Ein ähnlicher Sachverhalt gilt mit $RF = 500$ für Sr.

Für die Natriumverdampfungsrate unter den Bedingungen im 2,2 m³-Kessel (130 °C Gastemperatur, Naturkonvektion) lautet die beste Anpassung:
 $\log \dot{m} \text{ [kg Na/m}^2 \cdot \text{h]} = 8,062 - 5426/T \text{ (K)} - 0,5 \log T \text{ (K)}$. Näherungsweise ergibt sich proportional zum Dampfdruck die sehr bequeme Beziehung
 $\dot{m} \text{ [kg Na/m}^2 \cdot \text{h]} \cong 0,1 \cdot p \text{ [Torr]}$. Im Versuchskessel wurden Natriumaerosol-Massenkonzentrationen bis zu 20 g Na/m³ gemessen. Nach Abschalten der Quelle läßt sich der Konzentrationsabfall näherungsweise durch zwei Exponentialfunktionen mit einem charakteristischen Knick beschreiben. Die mit einem Impaktor gemessenen Natrium-Aerosoldurchmesser (50 %-Werte der Massenverteilung) lagen zwischen 0,6 µm (< 1 sec nach Entstehung) und 2,5 µm bei Maximalkonzentration. Das Ablagerungsverhalten war gekennzeichnet durch sehr geringe Mengen ($\leq 1 \%$) am Deckel und große Mengen ($\geq 80 \%$) am Boden. Abgelagerte Mengen im Bereich der Kesselwand befanden sich hauptsächlich auf waagrechten Vorsprüngen. Im Rahmen der modelltheoretischen Untersuchungen mit PARDISEKO wurden Massenkonzentration, Partikeldurchmesser und Ablagerungsverhalten nachgerechnet. Übereinstimmung mit den experimentellen Werten konnte erst nach Einführung eines Moduls zur turbulenten Abscheidung erreicht werden.

Danksagung

Wir danken den Mitarbeitern des LAF I für zahlreiche Unterstützungen, insbesondere Herrn W. Lindner für seine Mitarbeit bei der Konstruktion des Versuchsstandes, Herrn W. Haenscheid und Frau Ch. Hosemann für die Mitarbeit bei der Versuchsdurchführung sowie Herrn M. Koyro und Frau Ch. Waje für die Hilfe bei der Datenauswertung.

Die Jod- und Strontiumanalysen wurden im KfK-Institut für Radiochemie (IRCH) durchgeführt. Frau Dr. Mainka danken wir für ihre Beratung und für die Auswertung der Strontiumproben, insbesondere auch für die Bereitstellung des ICP-Verfahrens, und Herrn Dr. Ruf für die Auswertung der Jodproben.

LITERATUR

- / 1 / W. Schütz
UO₂- und Spaltproduktfreisetzung aus Natriumlachen
KfK 3010 (1980)
- / 2 / W. Schütz, H. Sauter
Freisetzung von Brennstoff und Spaltprodukten aus einem Natriumpool
und Aerosolverhalten in Natriumdampfatosphäre
Tagungsbericht der Jahrestagung Kerntechnik, Berlin 1980, S. 379
Herausgeber Deutsches Atomforum e.V.
- / 3 / 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 (1980), page 84
- / 4 / H. Sauter, W. Schütz
Untersuchungen zum Verhalten von UO₂-Partikeln und Natriumaerosolen
bei SNR-Störfällen
Vortrag bei der Jahrestagung der Gesellschaft für Aerosolforschung,
Grafschaft (1980)
sowie als Kurzfassung in: J. Aerosol Science, Vol. 12, No. 3,
p. 221 (1980)
- / 5 / A.B. Reynolds, T.S. Kress
Aerosol Source Consideration for LMFBR Core Disruptive Accidents
Proc. of the CSNI Specialists Meeting on Nuclear Aerosols in Reactor
Safety, Gatlinburg/Tennessee, 1980
ORNL / NUREG / TM - 404 (1980), page 1
- / 6 / M. Berlin, E. de Montaignac, J. Dufresne, G. Geisse
Evaluation of the Sodium Retention Factors for Fission Products
and Fuel
Int. Meeting on LMFBR Safety and Related Design and Operational
Aspects, Poster Session, P. 2.14
Lyon/France, July 1982

- / 7 / M. Schikorr, E. Rumble
SNR-300 Risk Assessment: Post-HCDA In-Plant Radionuclide Transport
Calculations
Report SAI - 278 - 82 - PA (1982)
- / 8 / Gesellschaft für Reaktorsicherheit (GRS)
Risikoorientierte Analyse zum SNR-300 - Bericht der GRS -
Report GRS-A-700 (April 1982)
- / 9 / 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
- /10 / A.W. Castleman, I.N. Tang
Fission Product Vaporisation from Sodium Systems
Proc. of the International Conference on Sodium Technology and
Large Fast Breeder Reactor Design, ANL-7520 I (1968), page 540
- /11 / 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)
- /12 / M. Pilch, C.A. Erdman, A.B. Reynolds
Acceleration Induced Fragmentation of Liquid Drops
NUREG / CR - 2247 (1981)
- /13 / S. Kondo, Y. Togo, R. Nakai
A Phenomenological Study on Fragmentation Process in Fuel Coolant
Interaction
Proc. of the International Meeting on Fast Reactor Safety Technology,
Vol. III, Seattle 1979, page 1539
- /14 / H. Jordan, W. Schikarski, H. Wild
Nukleare Aerosole im geschlossenen System - KfK-1989 (1974)

- /15 / A.L. Wright, T.S. Kress, A.M. Smith
ORNL Experiments to Characterize Fuel Release from the Reactor
Primary Containment in Severe LMFBR Accidents
Proc. of the CSNI Specialists Meeting on Nuclear Aerosols in
Reactor Safety, Gatlinburg/Tennessee 1980
ORNL / NUREG / TM - 404 (1980) , page 57
- /16 / H.J. Friedrich
Dynamic Behavior of SNR-300 Core Retention Device;
an experimental Support of the Design Concept
Proc. of the 3rd Post-Accident Heat Removal Information Exchange,
Argonne/Illinois 1977
ANL - 78 - 10, p. 303
- /17 / H.J. Friedrich
Unveröffentlichte Ergebnisse
- /18 / 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)
- /19 / H. Bunz
PARDISEKO IIIb: Ein Computerprogramm zur Berechnung des Aerosol-
verhaltens in geschlossenen Behältern
KfK-2903 (1980)
- /20 / W. Schikarski, H. Wild
Das Verhalten von UO_2 -Aerosolen in geschlossenen Systemen
KfK-1032 (1969)
(siehe auch Zitat /14/)
- /21/ W. Cherdron, S. Jordan
Determination of Sodium Fire Aerosol Process Coefficients from
FAUNA Experiments
Proc. of the CSNI Specialists' Meeting on Nuclear Aerosols in Reactor
Safety, Gatlinburg/Tennessee, 1980
ORNL/NUREG/TM-404 (1980), page 129

- /22/ W. Cherdron, Ch. Hofmann, S. Jordan
Experience on Measurement Methods for Sodium Fire Aerosols
Proc. of the CSNI Specialists Meeting on Nuclear Aerosols in Reactor
Safety, Gatlinburg/Tennessee 1980
ORNL/NUREG/TM-404 (1980), page 262
- /23/ 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)
- /24/ Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage "Natrium",
Ergänzungsband, Lieferung 6 "Halogenide" , S. 21 (1973)
- /25/ 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)
- /26/ 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)
- /27/ W. Schütz, H. Sauter
Experimental Determination of Sodium Evaporation Rates
Nucl. Sci. Eng. 80 , 667 - 672 (1982)
- /28/ G.H. Golden, J.V. Tokar
Thermophysical Properties of Sodium
ANL-7323 (1967)
- /29/ z. B. Y. Ialuria
Natural Convection, Heat and Mass Transfer
Pergamon Press ISBN 0-08-025 432-2 (1980)

- /30/ A. K. Rastogi, W. Rodi, unveröffentlicht (1981)
- /31/ H. Bunz
Der Computercode Pardiseko IV, KfK 3543, (in Vorbereitung)
- /32/ G. A. Sehmel
Particle Deposition from Turbulent Air Flow
J. of Geophys. Res. Vol 75 No. 6, pp 1766 to 1781 (1970)
($\hat{=}$ BNWL-SA-2501)
- /33/ H. Bunz, H. Sauter, unveröffentlicht (1983)
- /34/ W. Cherdron, unveröffentlicht (1983)

Verzeichnis der Tabellen

- Tab. 1 Die Parameter der NALA II-Versuche im 2,2 m³-Kessel
- Tab. 2 Die Parameter der NALA II-Glovebox-Versuche
- Tab. 3 Jodfreisetzung: Konzentrationen und Rückhaltefaktoren
- Tab. 4 Jodfreisetzung: Experimentelle und aus Modellannahmen abgeleitete Rückhaltefaktoren
- Tab. 5 Uranfreisetzung: Rückhaltefaktoren bei den Versuchen im 2,2 m³-Kessel
- Tab. 6 Uranfreisetzung: Rückhaltefaktoren und normierte Urankonzentration bei den Glovebox-Versuchen
- Tab. 7 Uranfreisetzung: örtliche Verteilung des freigesetzten Urans in den Natriumablagerungen auf verschiedenen Komponenten des Glovebox-Absaugestranges
- Tab. 8 Strontiumfreisetzung: Rückhaltefaktoren bei den Versuchen im 2,2 m³-Kessel
- Tab. 9 Strontiumfreisetzung: Zeitverhalten der Sr-Konzentration im freigesetzten Natrium und Rückhaltefaktor bei den Gloveboxversuchen
- Tab. 10 Strontiumfreisetzung: örtliche Verteilung und zeitlicher Verlauf der Konzentration des Strontiums im freigesetzten Natrium bei den Glovebox-Experimenten
- Tab. 11 Natriumfreisetzung und maximale Aerosolkonzentration im 2,2 m³-Kessel
- Tab. 12 Natrium-Verdampfungsraten aus den Versuchen im 2,2 m³-Kessel
- Tab. 13 Relative Massenbelegungsichte an geometrisch verschiedenen Stellen im 2,2 m³-Kessel

Exp. Nr.	Eingewogene Mengen					Temperaturen			Zeiten			Bemerkungen
	Na /g/	NaI /g/	SrO /g/	UO ₂ /g/	d(UO ₂) /μm/	$\langle T \rangle$ Lache /°C/	T ^{max} Lache /°C/	T _{Gas} /°C/	t _h /min/	t _p /min/	t _g /h/	
T 1	258	1,00	-	-	-	562	589	130	45	a)	2	C, W, G
T 2	1100	1,06	2,05	-	-	632	661	130	43	a)	2,6	C, W, G
T 3	1315	1,00	1,00	-	-	481	529	130	170	b)	5	C, W, I, E
T 4	1322	10,00	10,00	-	-	496	506	130	175	120	5	C, W, I, G
T 5	1146	-	-	10,87	200 ¹⁾	564	585	135	101	75	5,4	W, I, G, P
T 6	1321	0,20	-	11,34	20 ²⁾	550	564	130	170	135	7,2	W, G, P
T 7	1007	-	-	17,68	20 ²⁾	557	566	130	153	100	10	W, G, P
T 8	1317	4,96	5,00	-	-	557	571	23-75	74	50	8	W, U, G, P

Tab. 1: Die Parameter der NALA II-Versuche im 2,2 m³-Kessel

Erläuterungen siehe nächste Seite

Erläuterungen zu Tab. 1:

d	= mittlerer Partikeldurchmesser des eingewogenen UO_2 -Pulvers
$\langle T \rangle_{\text{Lache}}$	= mittlere Lachentemperatur, ermittelt nach Gleichung 11 - 1
$T_{\text{Lache}}^{\text{max}}$	= maximale Lachentemperatur
T_{Gas}	= mittlere Temperatur der Argon-Atmosphäre im $2,2 \text{ m}^3$ -Kessel ($\pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$)
t_h	= Zeitdauer der externen Lachenbeheizung
t_p	= Zeitdauer des Temperaturplateaus
t_g	= Gesamt-Versuchsdauer, definiert durch die letzte Waschflaschen-Probenahme
C	= Gerät zur kontinuierlichen Messung der Natrium-Aerosolkonzentration angeschlossen
W	= Waschflaschen-Probenahme zur Messung der Natrium-Aerosolkonzentration
I	= Impaktormessungen zur Größenbestimmung der Natriumaerosole durchgeführt
G	= Beheizung des Natriumgefäßes mit Acetylen-Ringbrenner
E	= Elektrische Beheizung des Natriumgefäßes (Hochheizen mit Ringbrenner)
U	= keine Beheizung des Kessels; die indirekte Aufheizung durch den Ringbrenner bewirkte einen Temperaturanstieg von $23 \text{ }^\circ\text{C}$ bei $t = 0$ auf $75 \text{ }^\circ\text{C}$ bei $t = 74 \text{ min.}$
P	= PARDISEKO-Vergleichsrechnungen durchgeführt
a)	= kein Temperaturplateau
b)	= die mit dem Ringbrenner vorgegebene Temperatur konnte elektrisch nicht gehalten werden und fiel nach 150 min auf $430 \text{ }^\circ\text{C}$ ab
1)	= $180 - 225 \text{ } \mu\text{m}$ (Siebanalyse, nach Herstellerangaben)
2)	= Pulver mit $4 \text{ } \% < 5 \text{ } \mu\text{m}$ und $11 \text{ } \% > 40 \text{ } \mu\text{m}$ (Spektrum siehe /1/)

Exp.Nr.	Eingewogene Mengen				Temperaturen		Zeit t_g [h]	Abgasvolumenstrom v [l/min]	Bemerkungen
	Na [g]	SrO [g]	UO ₂ [g]	$d(UO_2)$ [μm]	T_{Lache} [°C]	$T_{\text{Gas}}^{\text{max}}$ [°C]			
G 1	99,6	-	4,34	20 ¹⁾	510	68	27,5	10-15	A1, Tr
G 2	101,8	1,07	-	-	550	66	6,2	10-15	A2, OZ
G 3	100,4	0,20	4,61	20 ¹⁾	545	64	6,6	18-20	A2, OZ, CF
G 4	99,0	0,20	2,82	10 ²⁾	555	65	6,7	5- 7	A3, OZ, CF, GF

Tab. 2 Die Parameter der NALA II-Gloveboxversuche Pooloberfläche 38,5 cm²

d = mittlerer Partikeldurchmesser des eingewogenen UO₂-Pulvers

1) = Pulver mit 4 % < 5 μm und 11 % > 40 μm (Spektrum siehe /1/)

2) = Pulver $\leq 10 \mu\text{m}$, aus 1) ausgesiebt

T_{Lache} = mittlere Lachentemperatur während des Plateaubetriebes

$T_{\text{Gas}}^{\text{max}}$ = maximale Temperatur der Glovebox-Atmosphäre, an der Decke gemessen (zu Versuchsbeginn jeweils Raumtemperatur)

t_g = Gesamtdauer des Plateaubetriebes

A1 = Aufbau Typ 1 (siehe Kap. 5.2): Ein Absaugstrang, Austausch von Kühlfalle und Filter außerhalb der Glovebox

A2 = Aufbau Typ 2: Drei getrennte Absaugstänge

A3 = Aufbau Typ 3: Wie A2, mit Aerosolabscheider innerhalb der Glovebox

Tr = Eindampfen bis zum völligen Austrocknen der Natriumlache; 13 Zeitschritte à ca. 2 Std.

OZ = Hauptzweck des Versuchs: Orts- und Zeitauflösung der Freisetzung

CF = ein Teil der Proben wurde CO₂-frei oxidiert

GF = die Proben wurden glasfrei präpariert.

Exp. Nr.	Einwaage [mg I/g Na]	Freigesetzte Konzentration [mg I/g Na]			Teil - RF			Gesamt-RF
		Boden	Mantel	Deckel	Boden	Mantel	Deckel	
T 1	3,28	0,76	1,26	4,76	4,30	2,59	0,69	3,97
T 2	0,81	0,27	0,54	1,21	2,97	1,51	0,67	2,58
T 3	0,64	0,58	< 0,59	< 6,25	1,11	> 1,09	> 0,10	1,11
T 4	6,41	0,49	1,01	5,97	14,0	4,00	0,40	11,4
T 6	0,13	< 0,11	< 0,40	< 1,18	> 1,13	> 0,32	> 0,11	> 0,83
T 8	3,19	0,40	0,32	1)	7,94	9,82	1)	8,02

Tab. 3 Jodfreisetzung: Konzentrationen und Rückhaltefaktoren

RF (Rückhaltefaktor) = $(I/Na)_{Lache} / (I/Na)_{freigesetzt}$

$(I/Na)_{Lache}$ ist die Anfangskonzentration (= Einwaage). Auf die zeitliche Änderung wird nicht korrigiert

Teil-RF (Spalte 4): für $(I/Na)_{freigesetzt}$ wurden jeweils die Konzentrationen aus Spalte 3 eingesetzt

Gesamt-RF (Spalte 5): $(I/Na)_{freigesetzt} = (I_{Boden} + I_{Mantel} + I_{Deckel}) : (Na_{Boden} + Na_{Mantel} + Na_{Deckel})$,

mit den Natriumwerten aus Tab. 10

1) = nicht gemessen

Exp. Nr.	Exp. RF	Modell 1 RF	Modell 2 RF	Modell 3			Bemerkungen
				Oberfläche I/Na [̄mg/ḡ]	I [̄mḡ]	RF	
T 1	3,97						1)
T 2	2,58	2143	3,02	4,14	53,0	4,83	
T 3	1,11	6865	3,28	3,22	89,8	0,78	
T 4	11,4	6091	3,24	8,42	298,9	4,50	
T 6	> 0,83	5398	3,10	0,11	4,3	2,72	
T 8	8,02	4230	3,16	10,89	499,9	2,10	

Tab. 4: Jodfreisetzung: Experimentelle und aus Modellannahmen abgeleitete Rückhaltefaktoren

Die Modellansätze werden in Kap. 8.3 genauer beschrieben.

Modell 1: Unabhängige Verdampfung von Na und Na I proportional zum Sättigungsdampfdruck und zur molaren Verdünnung

Modell 2: Freisetzung nach der Rayleigh-Gleichung mit Koeffizienten von Castleman und Tang

Modell 3: Freisetzung aus der Oberflächenschicht; Jodfreisetzungsraten aus Na I durch Parallelversuche ermittelt.

$$\text{RF (Rückhaltefaktor)} = \left(\frac{\text{I/Na}}{\text{Lache}}\right) : \left(\frac{\text{I/Na}}{\text{freigesetzt}}\right)$$

1) = modellmäßig nicht ausgewertet, da Lachenoberfläche wegen zu geringer Natriummenge nicht genau definierbar.

Exp. Nr.	Partikelgröße [μm]	Rückhaltefaktor RF	Nachweisgrenze RF	Bemerkungen
T 5	200	$19,0 \cdot 10^3$	$20 \cdot 10^3$	1)
T 6	20	$1,5 \cdot 10^3$	$20 \cdot 10^3$	1)
T 7	20	$8,2 \cdot 10^3$	$40 \cdot 10^3$	1) 2)

Tab. 5: Uranfreisetzung: Rückhaltefaktoren bei den Versuchen im 2,2 m³-Kessel

$$\text{RF} = \frac{(U/\text{Na})_{\text{Lache, Anfangswert}}}{(U/\text{Na})_{\text{freigesetzt}}}$$

- 1) Genauere Angaben zur Partikelgröße siehe Tab. 1
- 2) Ortsauflösung der Uranablagerung im Kessel siehe Tab. 13

Exp. Nr.	Rückhaltefaktor RF					normierte Urankonzentration			Bemerkungen
	im Zeitschritt			gemittelt	total ¹⁾	im freigesetzten Natrium bei			
	I	II	III	(I+II+III)		I	II	III	
G 1				2)	$2,7 \cdot 10^5$				3)
G 3	$2,0 \cdot 10^4$	$3,7 \cdot 10^4$	$4,0 \cdot 10^4$	$4,0 \cdot 10^4$	$3,0 \cdot 10^4$	1	0,55	0,15	
G 4	$0,6 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^4$	$3,0 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^4$	$2,0 \cdot 10^4$	1	0,62	0,19	4)

Tab. 6 : Uranfreisetzung: Rückhaltefaktoren und normierte Urankonzentration bei den Gloveboxversuchen

Dauer eines Zeitschrittes ca. 2 Stunden

- 1) Alle Natrium- und Uranmengen, die zeitlich nicht aufgelöst werden konnten (z. B. am äußeren Gefäßrand, am Thermoelement etc.) sind hier mit einbezogen
- 2) Annahme: Alles U in 6 Stunden freigesetzt ergäbe $RF = 6,7 \cdot 10^4$
- 3) Versuch mit vollständiger Natriumfreisetzung, Dauer 27,5 Std.
- 4) 10 µm-Partikeln, gegenüber 20 µm bei G 1 und G 3

Exp. Nr.	Zeitschritt	K o n z e n t r a t i o n e n [$\mu\text{gU/gNa}$]				Bemerkungen
		Absaug- trichter	Rohr- leitung	Kühl- falle	Filter	
G 1	1)	23,5 ²⁾				3)
G 3	I	137,0	8,7	2,9	0,3	
	II	6,4	0,8	0,2	0,1	
	III	4,3	1,8	0,2	-	

Tab. 7 : Uranfreisetzung: Örtliche Verteilung des freigesetzten Urans in den Natriumablagerungen auf verschiedenen Komponenten des Glovebox-Absaugestranges

Dauer eines Zeitschrittes ca. 2 Stunden

- 1) Versuch mit vollständiger Natriumfreisetzung. Zeitauflösung problematisch, da nur Kühlfalle und Filter, nicht aber Trichter und Rohre ausgetauscht wurden.
- 2) Integraler Wert (über 27,5 Stunden)
- 3) Es wurden folgende integrale Werte gemessen: Rohrleitungen innerhalb Glovebox 6,6; Rohrleitungen außerhalb Glovebox 1,3

Exp. Nr.	Sr-Konzentration bei Einwaage [$\frac{^{\circ}}{oo}$]	R ü c k h a l t e f a k t o r			Bemerkungen
		AAS-Analyse	ICP-Nach- untersuchung	Untergrundeffekte pauschal korrigiert	
T 1	0	-	-		1)
T 2	2	> 50	(100)		2)
T 3	1	> 4	(25)		2)
T 4	10	≈ 370	650	950	
T 6	0	-	-		1)
T 8	5	>120	250	625	

Tab 8 : Strontiumfreisetzung: Rückhaltefaktoren bei den Versuchen im 2,2 m³-Kessel

AAS, ICP: siehe Kap. 7.2

- 1) Untergrundeffekte wurden aus Blindproben (Exp. T1, T6) ermittelt
- 2) Wegen zu kleiner Einwaage-Konzentration und ungeeigneter Probenbehandlung (Lauge wurde längere Zeit in Glasgefäßen aufbewahrt, aus denen Sr herausgelöst wird) lieferte die ICP-Nachuntersuchung zu kleine RF-Werte. Eine nachträgliche Korrektur ist praktisch nicht möglich.

1	2			3	4
Exp.-Nr.	Normierte Sr-Konzentration im Zeitschritt			Rückhaltefaktor, bezogen auf die Gesamtzeit (6 Stunden)	Bemerkungen
	I	II	III		
G 2	1	0,65	0,52	502	
G 3	1	0,72	0,61	580	1)
G 4	1	0,96	0,74	688	1) 2)

Tab. 9: Strontiumfreisetzung: Zeitverhalten der Sr-Konzentration im freigesetzten Natrium und Rückhaltefaktor bei den Gloveboxversuchen

Dauer eines Zeitschrittes ca. 2 Stunden

- 1) Ein Teil der Proben wurde CO₂-frei oxidiert
- 2) Die Proben wurden glasfrei präpariert.

Vergleich mit einem Modellansatz:

Mit Modellansatz 2 (siehe Kap. 8.3 bzw. 9.4) und den Koeffizienten $a = 5,41$ und $b = - 5270$ aus /10/ für Sr (nicht SrO!) wurden folgende Werte berechnet:

	Spalte 2		Spalte 3
1	0,68	0,69	98
1	1,20	1,31	99
1	1,17	1,26	88

Experiment	Zeitschritt	K o n z e n t r a t i o n e n			Bemerkungen
		Absaugtrichter	Rohrleitung	Kühlfalle	
G 2	I	140	30	25	2)
	II	900	17	20	
	III	160	7	5	
G 3	I	365	75	23	
	II	315	42	20	
	III	1)	50	15	
G 4	I	65	12	16	
	II	38	12	1)	
	III	1)	9,5	10	

Tab. 10: Strontiumfreisetzung: Örtliche Verteilung und zeitlicher Verlauf der Konzentration des Strontiums im freigesetzten Natrium bei den Gloveboxexperimenten

Zahlen für G 2 in $\mu\text{g Sr/g Na}$; die Werte für G 3 und G 4 sind mit 5 multipliziert, da gegenüber G 2 die Einwaage $1/5$ betrug.

Dauer eines Zeitschrittes ca. 2 Stunden

1) nicht gemessen

2) Am Trichter können relativ große Schwankungen auftreten, da die Natriumablagerung dort sehr gering ist.

1 Exp. Nr.	2 Abgelagerte Natriummengen [g]			3 Insgesamt freige- setzte Natriummenge [g]	4 max. Aerosolkon- zentration [g Na/m ³ Ar]
	Boden	Mantel	Deckel		
T 1	64,3	12,7	0,63	82,8	12,2
T 2	82,8	24,4	1,39	125,6	10,5
T 3	13,9	3,8	0,16	22,8	1,8
T 4	29,1	4,9	0,14	44,9	3,4
T 5	82,6	16,1	0,30	113,9	20,9
T 6	62,0	11,4	0,33	107,0	14,9
T 7	89,9	16,1	0,37	108,6	13,2
T 8	67,3	17,0	0,54	109,2	14,8

Tab. 11 Natriumfreisetzung und maximale Aerosolkonzentration im 2,2 m³-Kessel

Die insgesamt freigesetzte Natriummenge (Spalte 3) setzt sich zusammen aus den drei Beiträgen in Spalte 2 und den abge-
schiedenen Mengen auf Probenahmeeinrichtungen (Probeflehen, Waschflaschen, Impaktor), Rohrleitungen sowie Kühlfalle und
Filter im Gasablaßsystem.

In Spalte 4 ist jeweils die Waschflaschenmessung aufgeführt, die die maximale Konzentration ergab.

Experiment	$\langle T \rangle$ (°C)	$\langle \dot{m} \rangle$ (kg/m ² · h)	$\langle \dot{m} \rangle / p \langle T \rangle$		Bemerkungen
			(kg/m ² · h · MPa ⁻¹)	(kg/m ² · h · Torr ⁻¹)	
T 3	481	0,307	894	0,119	*)1
T 4	496	0,365	751	0,100	
T 6	550	0,798	576	0,077	
T 7	557	1,026	663	0,088	
T 5	564	1,526	862	0,115	
T 2	632	4,300	803	0,107	
T 8	557	1,998	1270	0,169	*)2

Tab. 12 : Natrium-Verdampfungsraten aus den Versuchen im 2,2 m³-Kessel

Pooloberfläche = 531 cm², eingewogene Natriummengen jeweils ca. 1,3 kg

T = mittlere Pooltemperatur, ermittelt nach Gleichung 10 - 1

m = mittlere spezifische Natrium-Verdampfungsrate, ermittelt nach Gleichung 10 - 2

p = Natrium-Dampfdruck, berechnet mit Gleichung 10 - 3

*) 1 Experimente T2 - T7: Verdampfung in den beheizten Kessel (130 ± 5 °C), Argon-Atmosphäre

*) 2 Experiment T8: Verdampfung in den unbeheizten Kessel; durch indirekte Aufheizung vom Natriumpool stieg die Argontemperatur von 23 °C bei t = 0 auf 75 °C bei t = 75 min an (Ende der externen Poolbeheizung)

Experiment	T 5	T 6	T 7		T 8	
Abgelagerte Substanz	Natrium	Natrium	Natrium	Uran	Natrium	Jod
Deckelinnenseite	0.03	0.03	0.04	0.48	0.03	-
Probablech Deckel 1	- nicht eingebaut -				7.0	7.4
" " 2					6.8	-
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>						
Relative Massenbelegungs-dichte c_{rel} an						
Zylinderwand glatt:						
Wischprobenstelle						
- oben	0.06	0.08	0.06	0.31	0.04	-
- Mitte	0.05	0.10	0.14	0.25	0.05	-
- unten	0.07	0.11	0.06	0.17	0.05	-
Zylinderwand gesamt mit Kanten	0.19	0.17	0.21	0.43	0.21	0.16
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>						
Boden gesamt	8.7	7.9	10.2	4.5	4.7	4.8
Probablech Boden 1	8.7	11.0	11.2	5.2	7.7	10.3
Probablech Boden 2	7.6	6.9	7.7	5.1	5.2	-

Tab. 13 : Relative Massenbelegungs-dichte an geometrisch verschiedenen Stellen im 2,2 m³-Kessel (c_{rel})

Definition der Zahlenwerte:

$$c_{rel} = \frac{\Delta m/m_{total}}{\Delta F/F_{total}} ;$$

ΔF = Probefläche

Δm = auf ΔF abgelagerte Masse

m_{total} = gesamte freigesetzte Masse

F_{total} = Gesamtfläche

Die Zahlen sind ein Maß für die Inhomogenität der Beschichtung durch Ablagerungen. Zahlen < 1 bedeuten unterdurchschnittliche, Zahlen > 1 überdurchschnittliche Belegungs-dichte.

- Abb. 1 Der NALA II-Versuchsstand mit beheizbarem 2,2 m³-Kessel
- Abb. 2 Anordnung und geometrische Abmessungen des 2,2 m³-Kessels und des Natrium-Topfgefäßes
- Abb. 3 Meß- und überwachungstechnische Einrichtungen zu den Versuchen im 2,2 m³-Kessel
- Abb. 4 Aufbauten im Labormaßstab mit halboffenem Versuchsgefäß in einer Glovebox
- Abb. 5 Das Waschflaschensystem zur Messung der Natriumaerosol-Massenkonzentration im Versuchskessel
- Abb. 6 Abscheidung von Natriumaerosol in den einzelnen Komponenten des Waschflaschensystems
- Abb. 7 Höhenverteilung und Oberflächenanreicherung von Jod im Natrium
- Abb. 8 Temperaturverlauf und spezifische Natrium-Verdampfungsrate am Beispiel des Versuches T7
- Abb. 9 Spezifische Natrium-Verdampfungsrate: Anpassung der experimentellen Werte an die Gleichung $\log \dot{m} = A - B/T - 0,5 \log T$.
- Abb. 10 Natrium-Verdampfungsrate: Veranschaulichung des einfachen Zusammenhanges $\dot{m} \text{ [kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}] \approx 0,1 \cdot p \text{ [mm Hg]}$
- Abb. 11 Natriumaerosol-Massenkonzentration im 2,2 m³-Kessel (Versuch T 7)
- Abb. 12 Mittlere Partikeldurchmesser des Natriumaerosols im 2,2 m³-Kessel als Funktion der Versuchszeit
- Abb. 13 Größenverteilung des Natriumaerosols im logarithmisch-normalen Wahrscheinlichkeitsnetz
- Abb. 14 Elektronenmikroskopische Aufnahmen des zur Einwaage verwendeten UO₂-Pulvers und SrO-Pulvers
- Abb. 15 Aufnahme von den Natriumablagerungen am Kesselboden
- Abb. 16 PARLISEKO -Rechenbeispiel: Massenkonzentrationsverlauf bei T5
- Abb. 17 dto: Verlauf der mittleren Teilchendurchmesser bei T7 bis T8

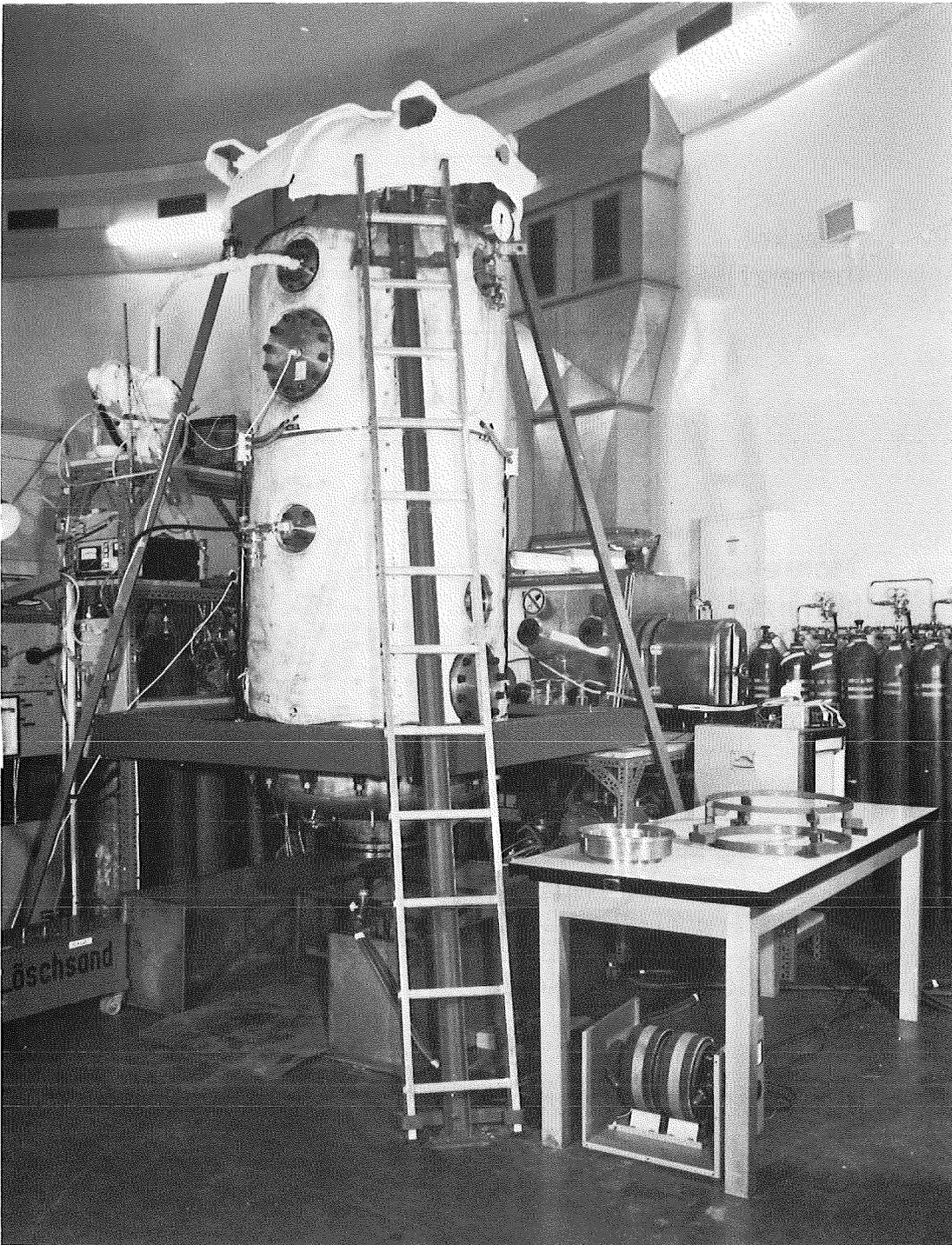


Abb. 1: Der NALA II - Versuchsstand mit beheizbarem 2,2 m³-Kessel

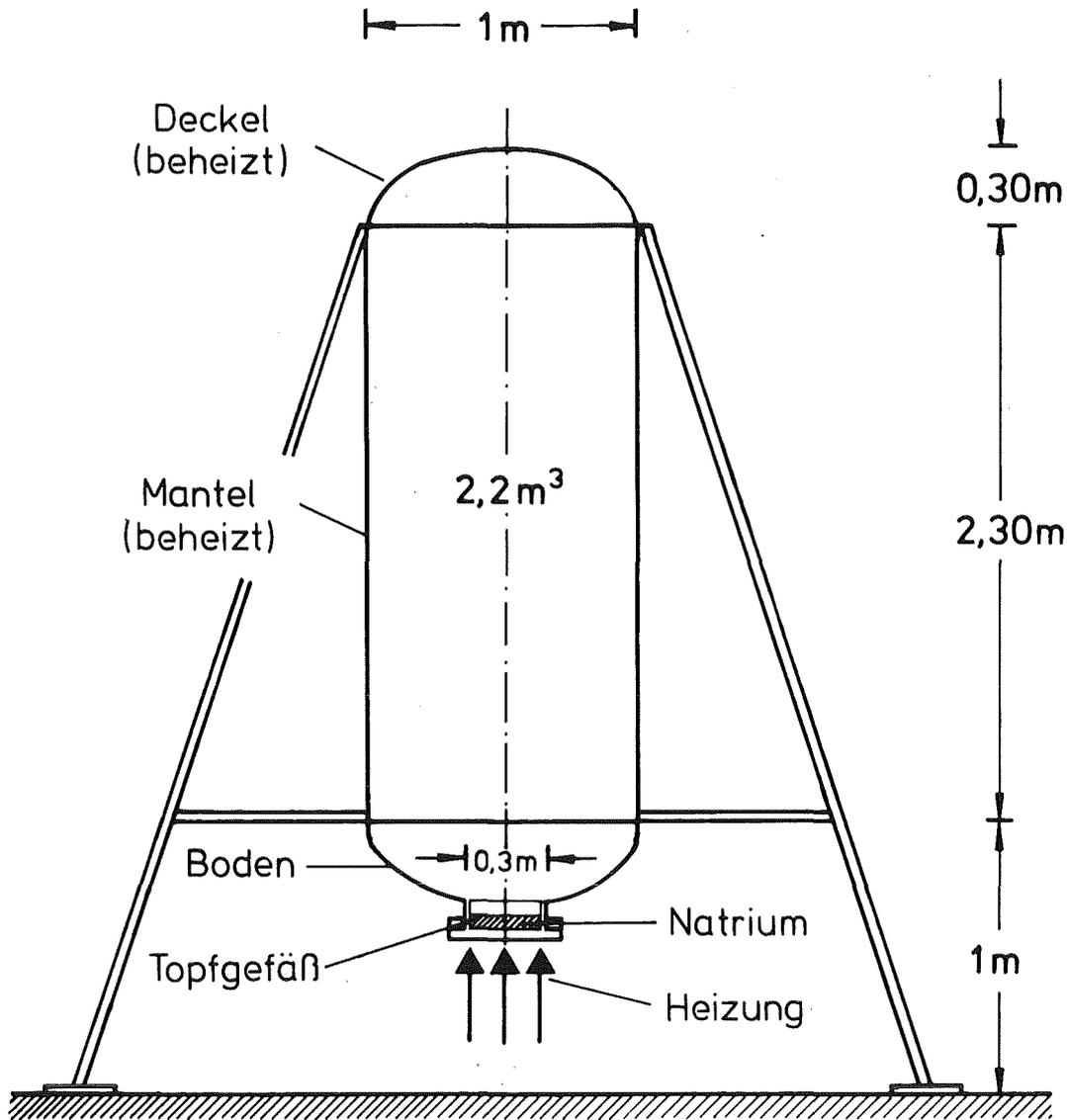


Abb. 2 Anordnung und geometrische Abmessungen des 2,2 m³-Kessels und des Natrium-Topfgefäßes.

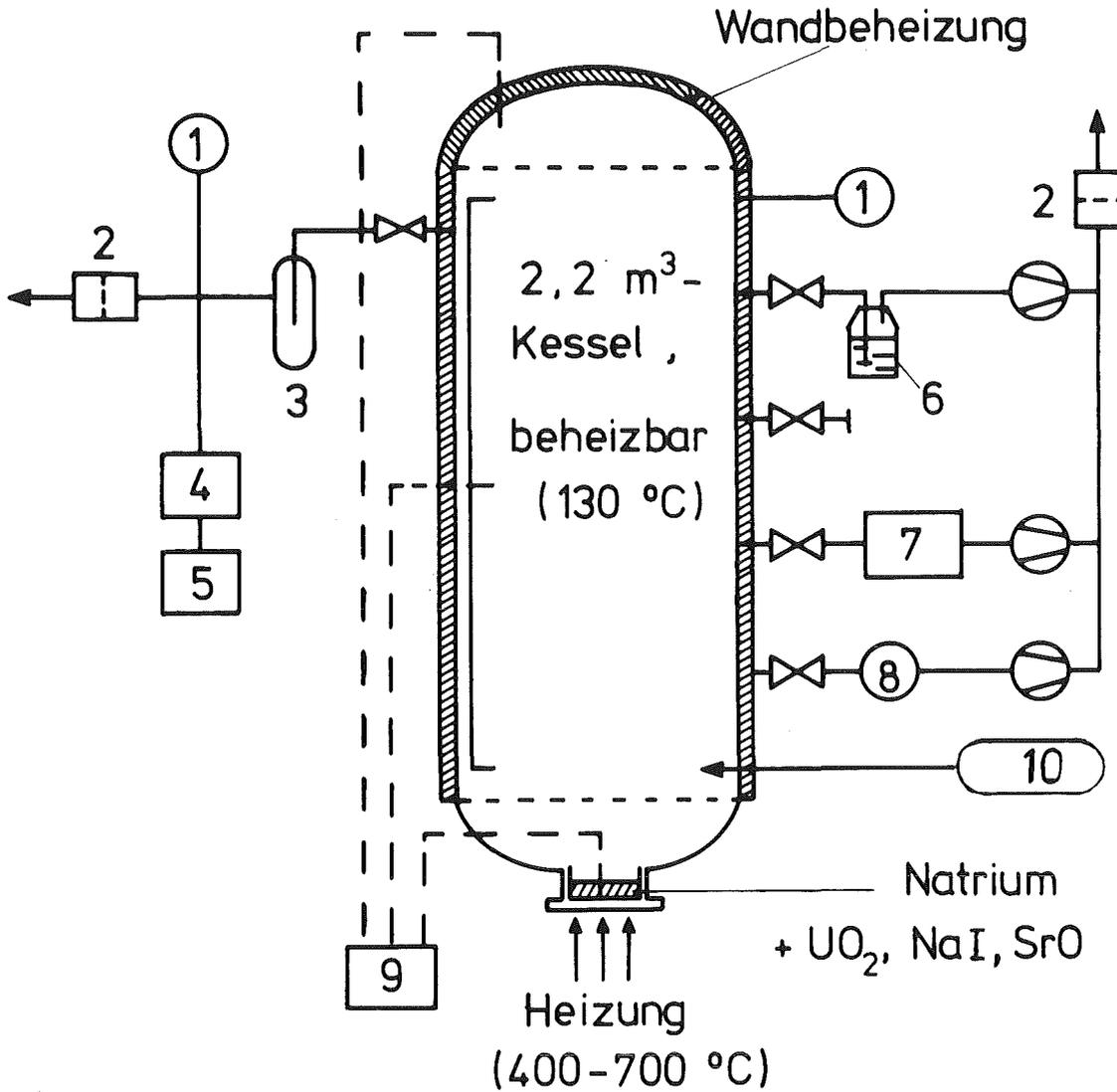
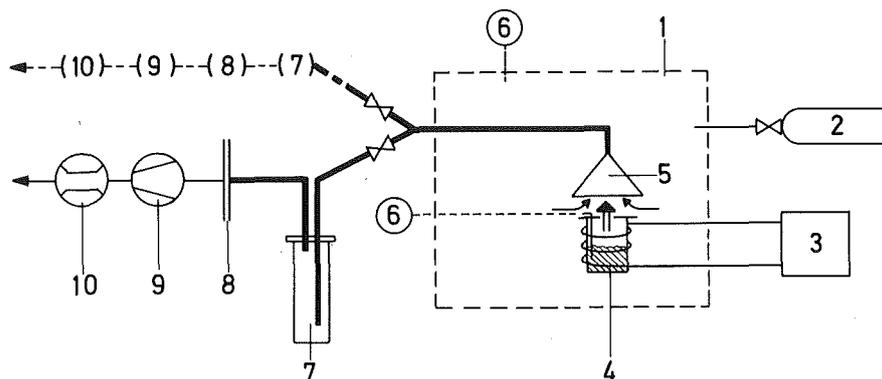
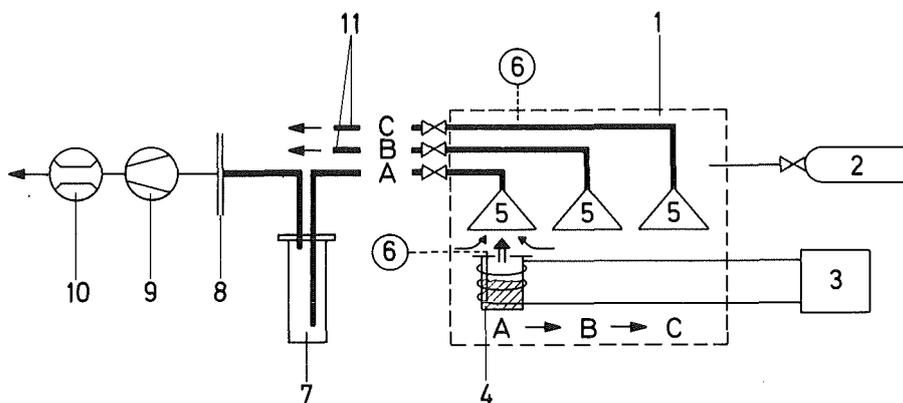


Abb. 3 Meß- und überwachungstechnische Einrichtungen zu den Versuchen
im 2,2 m³-Kessel:

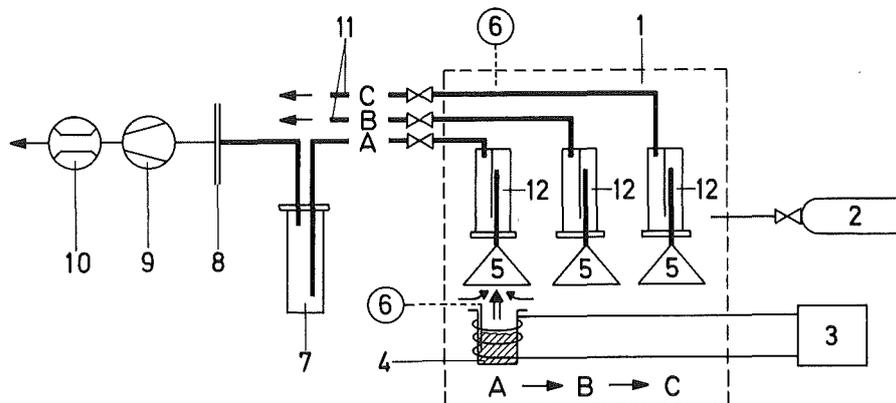
- 1 Druckmessung
- 2 Filter
- 3 Kühlfalle
- 4 Sauerstoff-Meßgerät
- 5 Wasserstoff-Meßgerät
- 6 Waschflaschen-Meßsatz (genauer siehe Abb. 5)
- 7 Gerät zur kontinuierlichen Bestimmung der Natrium-Aerosol-
konzentration (siehe Kap. 6.3)
- 8 Achtstufiger Andersen-Impaktor
- 9 Temperaturmessung (2 Thermoelemente in der Natriumlache, 6 Thermo-
elemente im Gasraum, 2 Thermoelemente am Deckel)
- 10 Geregelter Inertgaszufuhr (Argon)



Aufbau 1



Aufbau 2



Aufbau 3

Abb. 4: Aufbauten im Labormaßstab mit halboffenem Versuchsgefäß in einer Glovebox. Erläuterungen siehe nächste Seite. Beschreibung siehe Kap. 5.2

Erläuterungen zu Abb. 4

1. Glovebox, N₂ inertisiert, mit kontinuierlicher O₂-Überwachung
2. N₂-Vorrat
3. Netzgerät für elektrische Gefäßbeheizung
4. Edelstahl-Topfgefäß, Ø 7 cm, h 10 cm, beheizt, mit ca. 100 g Na und Beimischungen
5. Trichter am Beginn des Absaugstranges
6. Temperaturmessung
7. Kühlfalle
8. Filter (0,2 µm Porengröße)
9. Pumpe
10. Messung des Gasvolumenstromes
11. Gleiche Anordnung wie der gezeichnete Absaugestrag,
d. h. Hintereinanderschaltung von 7, 8, 9, 10
12. Vorabscheider direkt nach dem Trichter.

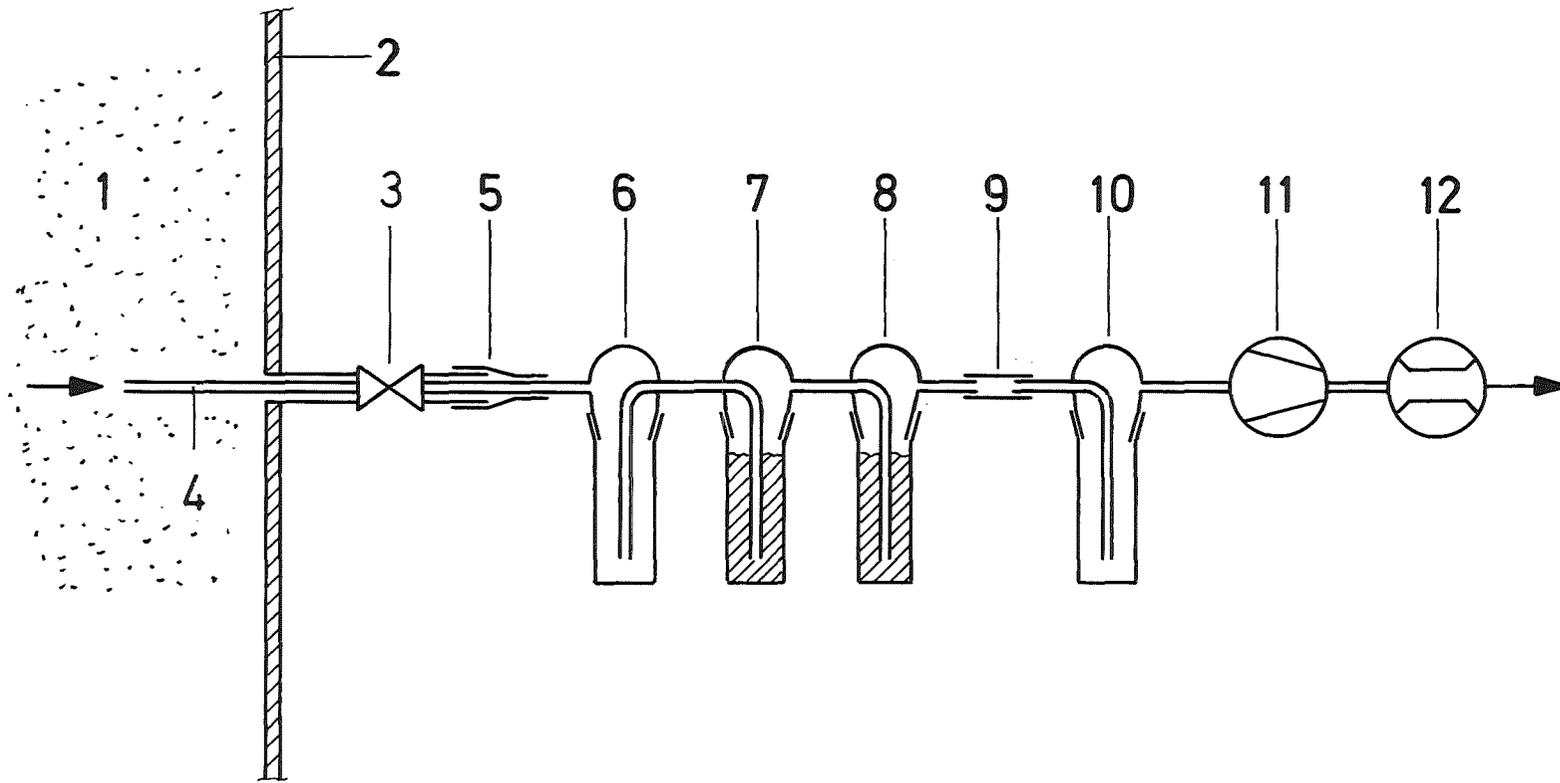


Abb. 5 : Das Waschflaschensystem zur Messung der Natriumaerosol-Massenkonzentration im Versuchskessel

- | | | | |
|---|---|------|--|
| 1 | Na-Aerosol im Kesselinnern | 6 | trockene Flasche zur Vorabscheidung |
| 2 | Kesselwand | 7, 8 | Waschflaschen mit H_2O dest. |
| 3 | Zwei Ventile: Kugelhahn und Keilplattenschieber | 9 | Silikon-Schlauchverbindung |
| 4 | Edelstahlrohr | 10 | Sicherheitsflasche (evtl. Wasserabscheidung) |
| 5 | Silikonschlauch zum Abdichten | 11 | Pumpe |
| | | 12 | Gasuhr, Messung des Volumenstroms |

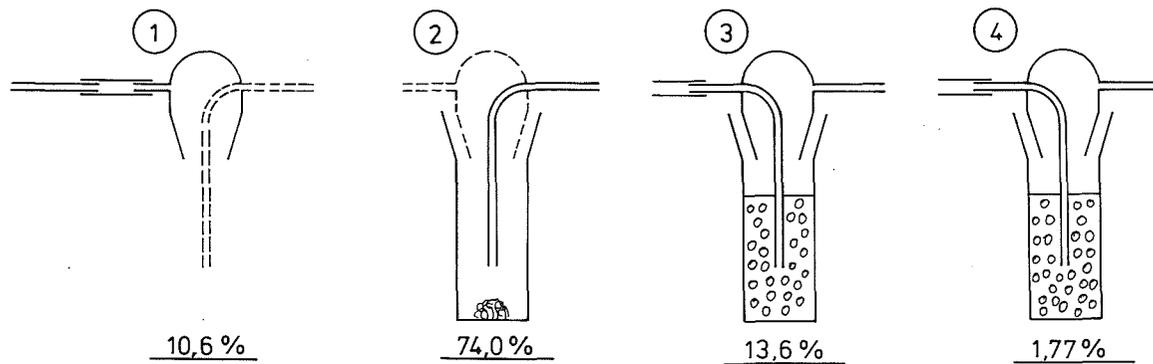


Abb. 6 : Abscheidung von Natriumaerosol in den einzelnen Komponenten des Waschflaschensystems

Typisches Beispiel für das Abscheideverhalten während maximaler Konzentration im Kessel

- 1 Abscheidung in den Zuleitungen einschl. Kopf der ersten (trockenen) Flasche
- 2 Abscheidung in der ersten (trockenen) Flasche
- 3,4 Abscheidung in den mit H_2O dest. gefüllten Flaschen

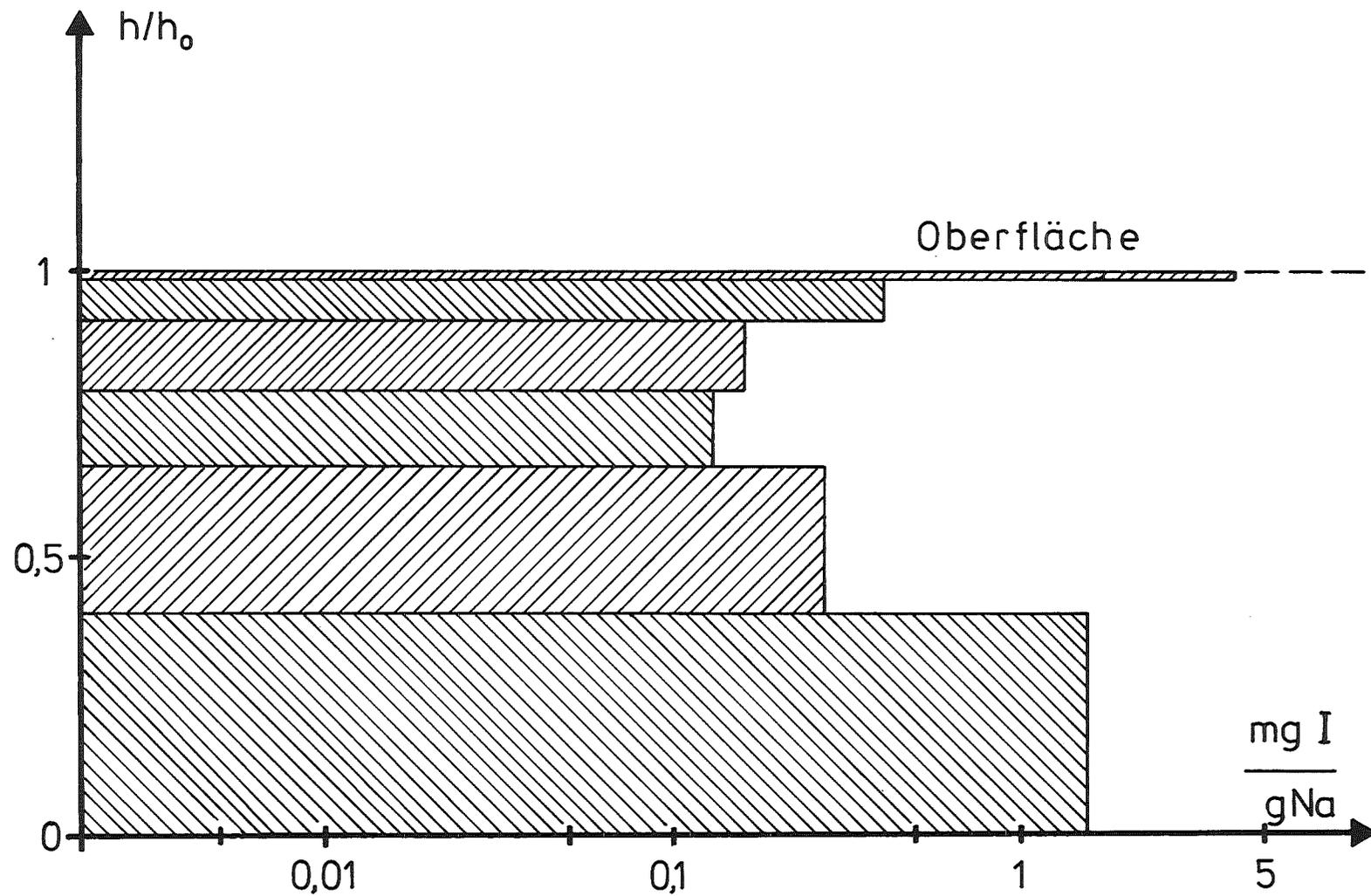


Abb. 7: Höhenverteilung und Oberflächenanreicherung von Jod im Natrium

Beispiel Versuch T 2.

Nach dem Versuch wurde der Inhalt des Topfgefäßes schichtweise abgetragen und analysiert.

Bei 1,3 kg Na ist $h_0 = 2,45$ cm

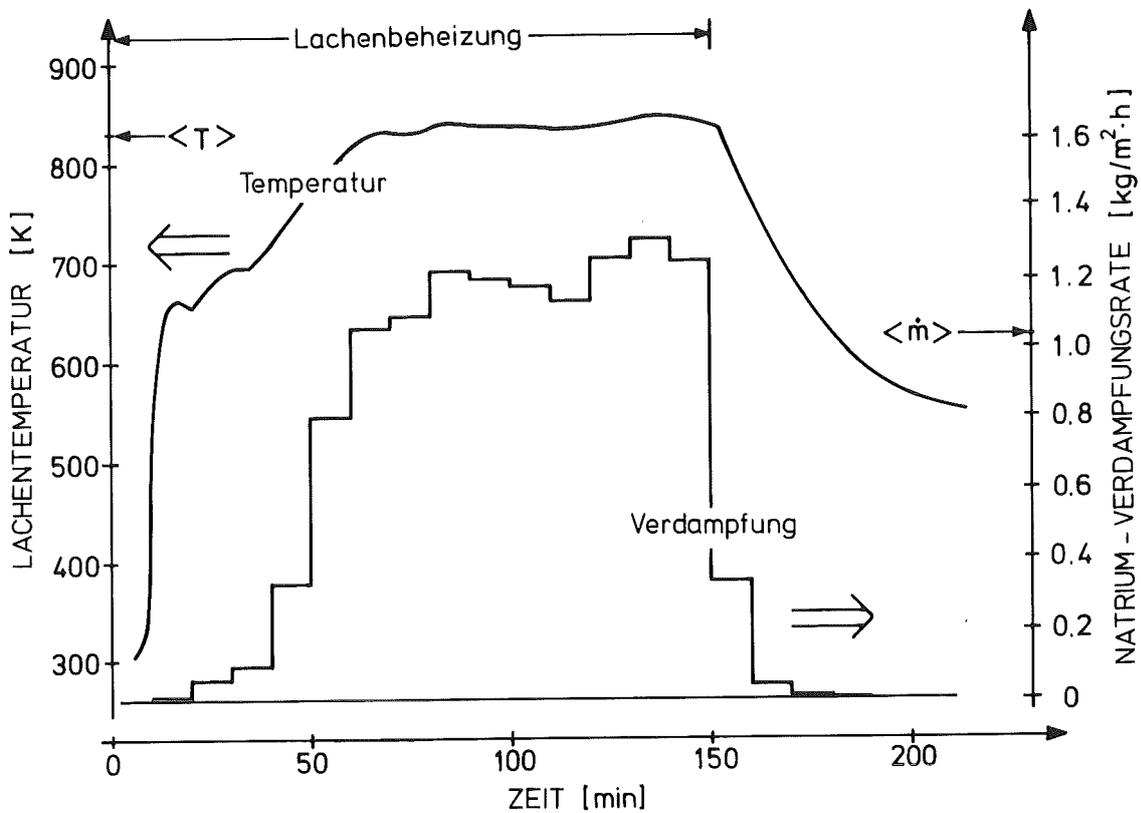


Abb. 8

Temperaturverlauf und spezifische Natrium-Verdampfungsrate am Beispiel des Versuches T 7.

Die Schwankungen in der Temperaturkurve sind auf Regulierungsmaßnahmen am Acetylen-Ringbrenner zurückzuführen.

Die Verdampfungsrate wurde nach dem in Kap. 10.1 beschriebenen Verfahren berechnet, gemittelt über Zeitschritte $\Delta t = 10 \text{ min}$. Es liegt die Annahme zugrunde, daß die Verdampfungsrate proportional zum Sättigungsdampfdruck ist und das Integral die insgesamt freigesetzte Natriummenge ergibt.

$\langle T \rangle$ = mittlere Temperatur (siehe Gl. 10-1)

$\langle \dot{m} \rangle$ = mittlere spezifische Verdampfungsrate (siehe Gl. 10-2)

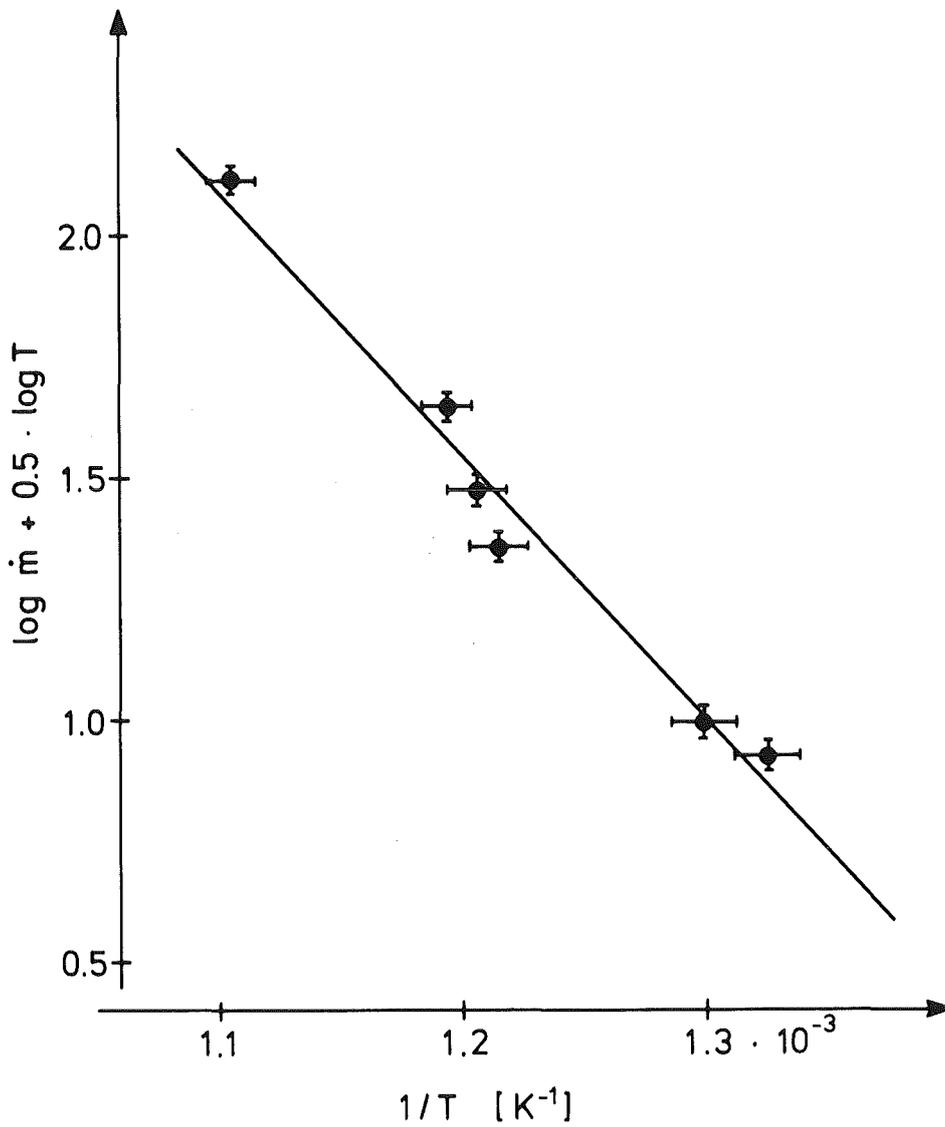


Abb. 9

Spezifische Natrium-Verdampfungsraten:

Anpassung der experimentellen $\langle \dot{m} \rangle$ -Werte aus Exp. T 2 - T 7 an die Gleichung $\log \langle \dot{m} \rangle = A - B / \langle T \rangle - 0,5 \log \langle T \rangle$ (Werte aus Tabelle 12). Die Best-Fit-Koeffizienten sind $A = 8,062$ und $B = 5426$ (siehe Kap. 10.1).

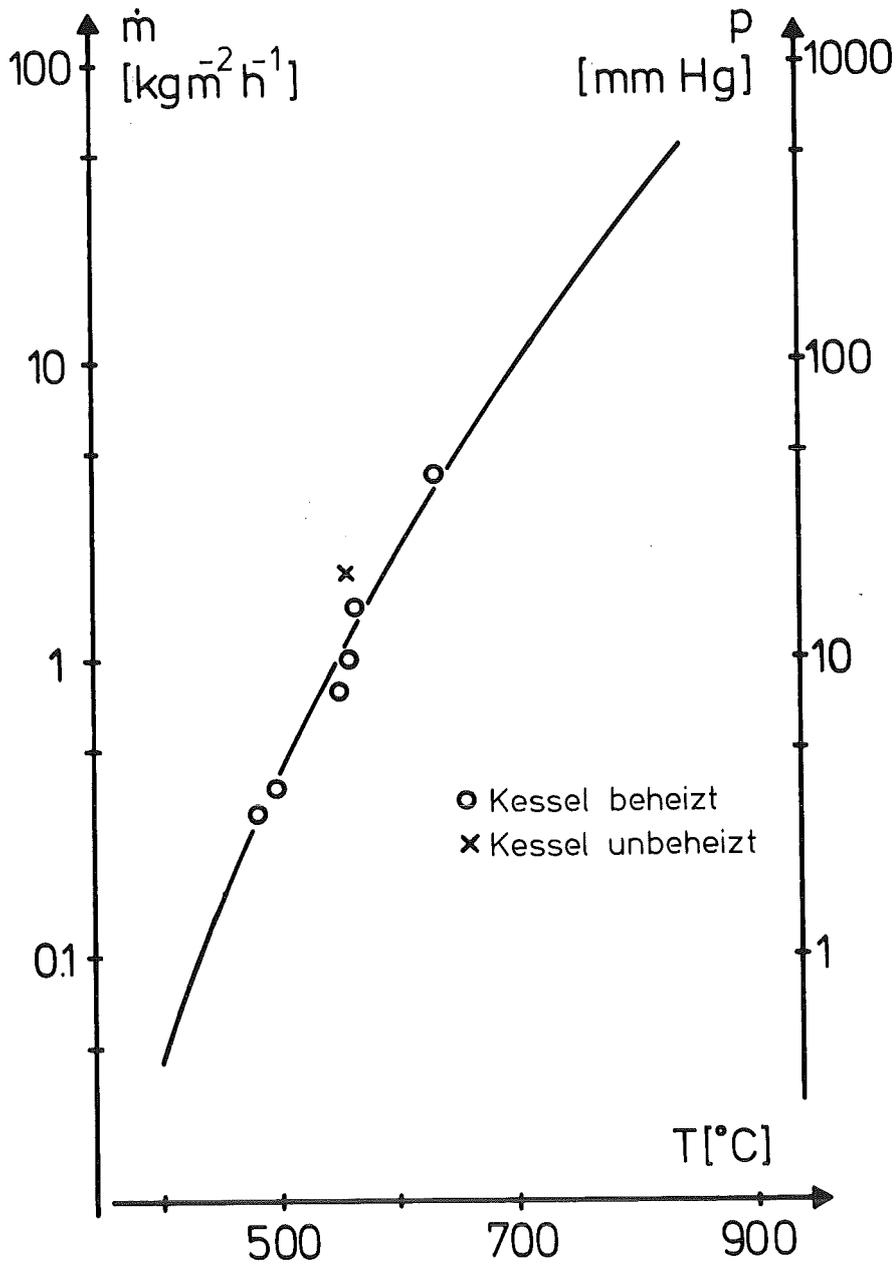


Abb. 10: Natrium-Verdampfungsraten

Veranschaulichung des einfachen Zusammenhanges \dot{m} [kg m⁻² h⁻¹] $\approx 0,1 \cdot p$ [mm Hg] (Gleichung 10-5) zwischen spezifischer Verdampfungsrates und Sättigungsdampfdruck, gültig für die Bedingungen der Versuche T2 - T7.

Die Meßpunkte (\dot{m} -Werte für die Versuche T2 - T8 aus Tab.12) beziehen sich auf die linke Skala. Die durchgezogene Linie gibt den Natrium-Dampfdruck an und gehört zur rechten Skala. Beide Skalen sind genau um eine Größenordnung gegeneinander verschoben.

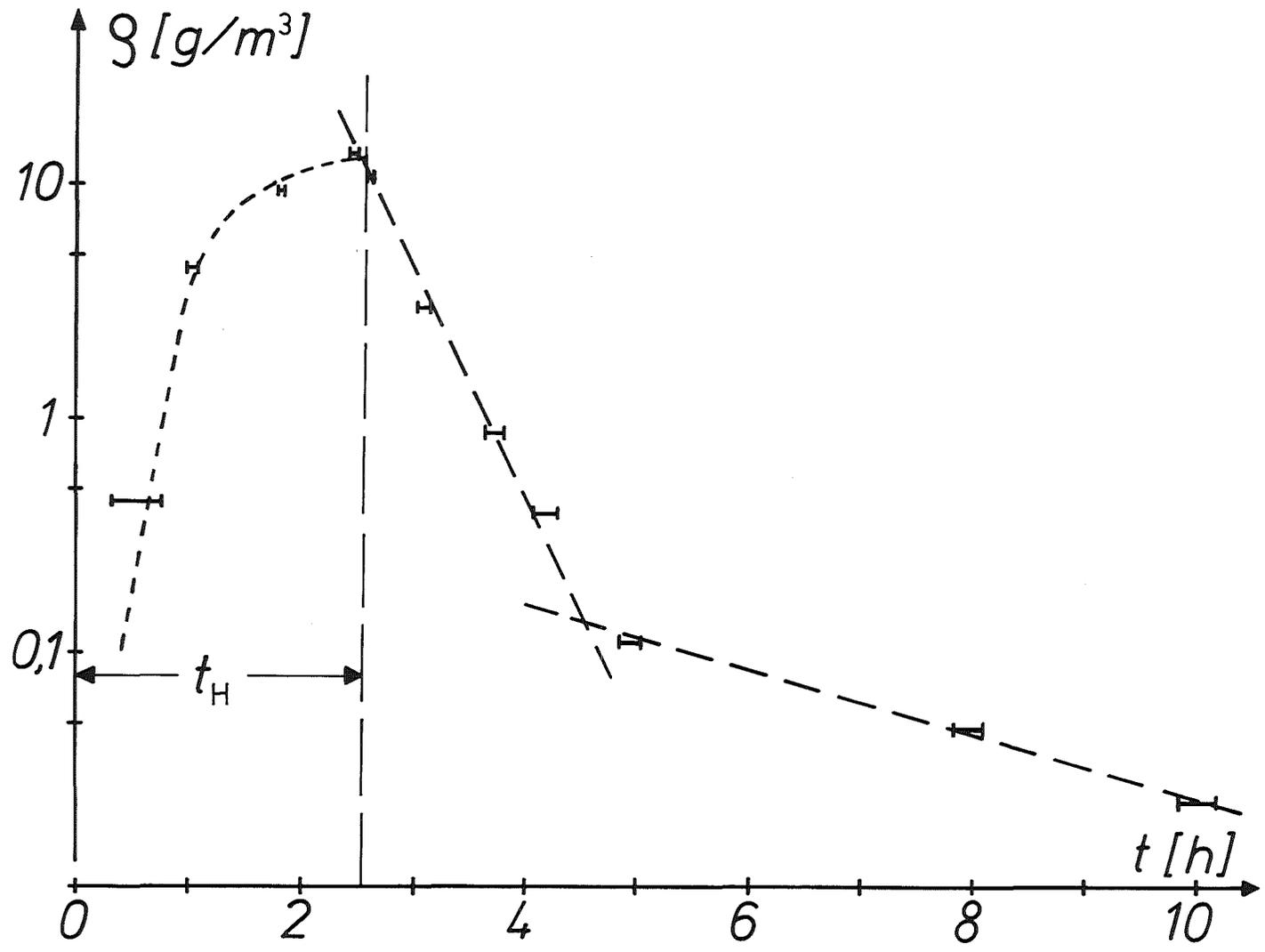


Abb. 11 : Natriumaerosol-Massenkonzentration im 2,2 m³-Kessel (Versuch T 7)

Die Meßwerte wurden mit Waschflaschen bestimmt. Die gestrichelten Linien sind keine Fitkurven sondern nur per Hand angepaßt, um die Trends hervorzuheben.

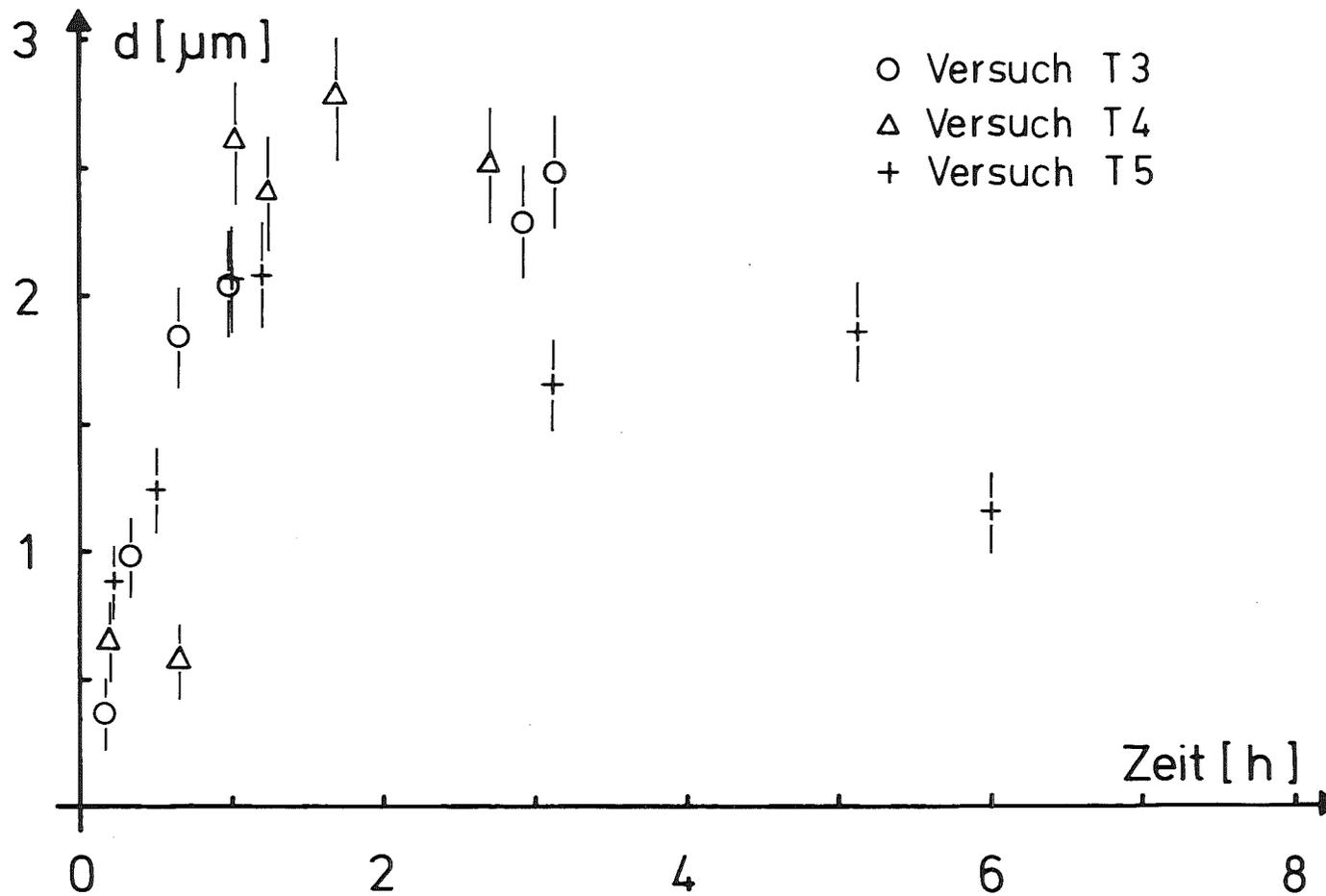


Abb. 12: Mittlere Partikeldurchmesser des Natriumaerosols im 2,2 m³-Kessel als Funktion der Versuchszeit

Aufgetragen sind die 50 %-Werte der jeweiligen Impaktormessungen (50 %-Werte der Massenverteilung). Externe Lachenbeheizung ($\hat{=}$ Aerosolproduktion) bei T 3 und T 4 ca. 3 Stunden, bei T 5 ca. 1,7 Stunden. Der Abfall setzt daher bei T 5 etwas früher ein.

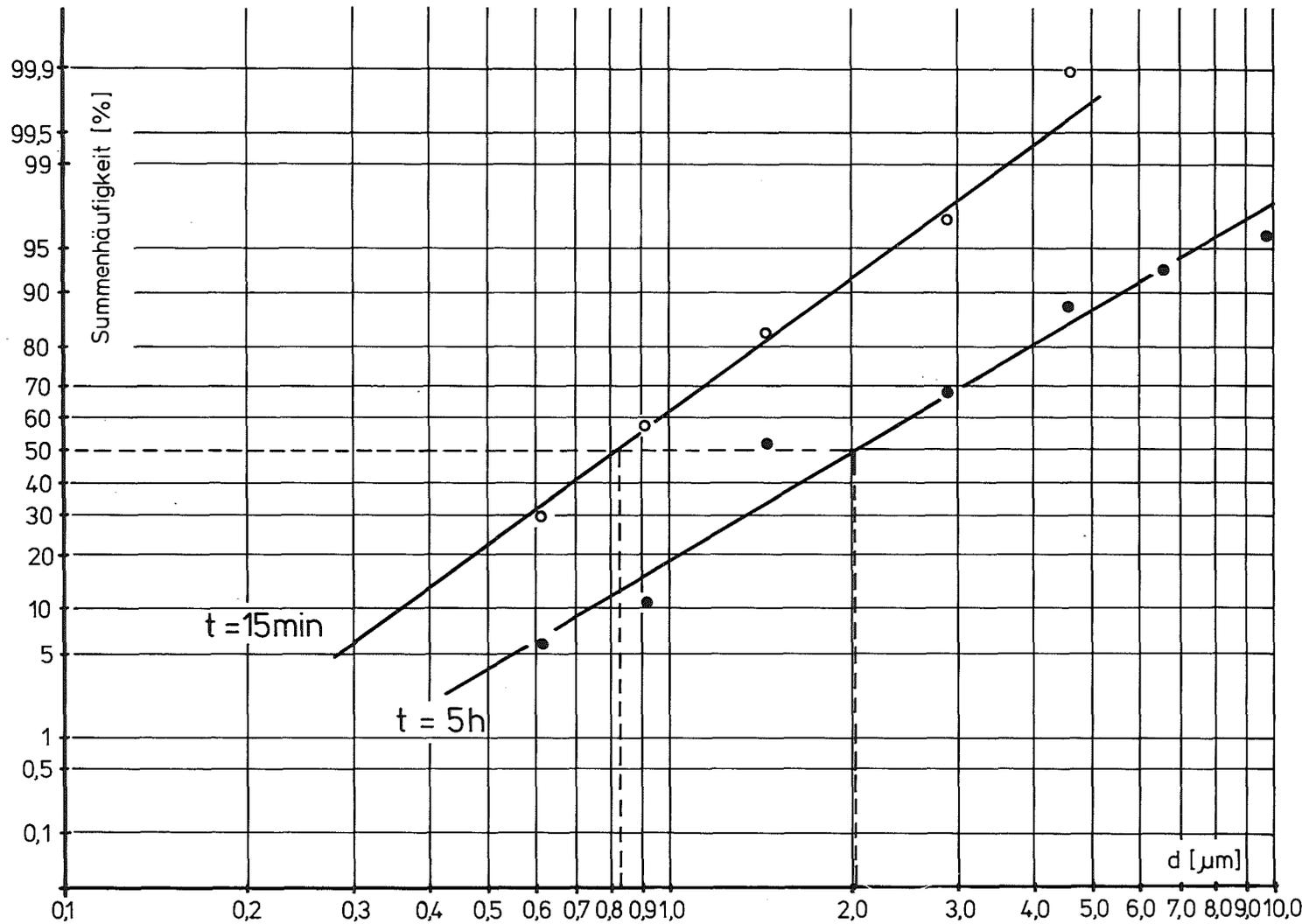


Abb.13 : Größenverteilung des Natriumaerosols im logarithmisch-normalen Wahrscheinlichkeitsnetz

Gemessen mit einem achtstufigen Andersen-Impaktor während Versuch T 5.

d = aerodynamischer Durchmesser

t = Zeit nach Beginn der externen Lachenbeheizung

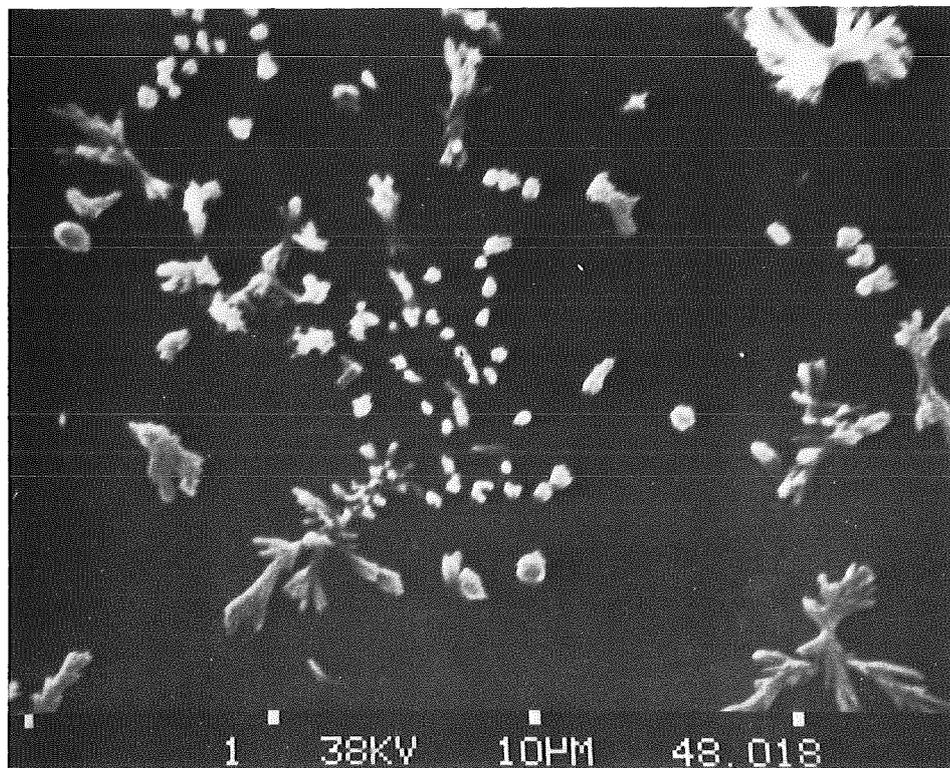
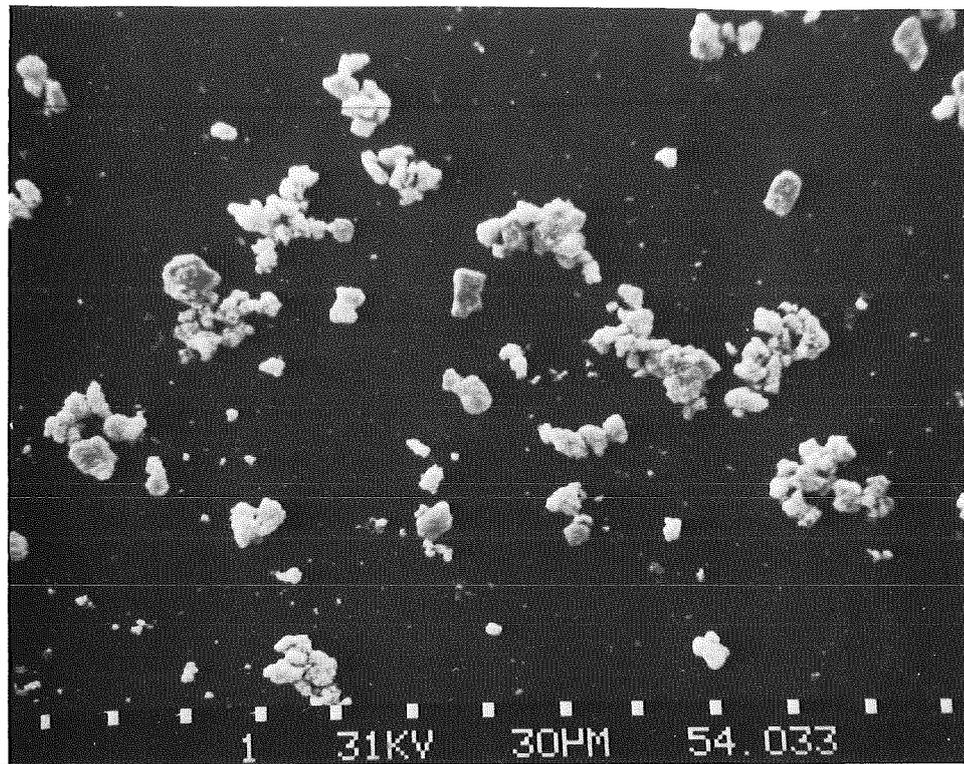


Abb. 14 Elektronenmikroskopische Aufnahmen des zur Einwaage verwendeten UO_2 -Pulvers („10 μm “, Versuch G4) und SrO-Pulvers. Abstand zwischen zwei Teilstrichen: 30 μm (oben), 10 μm (unten). Die Koagulation der Partikeln bzw. die kristallähnliche Struktur können möglicherweise auf das nicht optimierte Dispergierungsverfahren mit Aceton zurückgeführt werden.

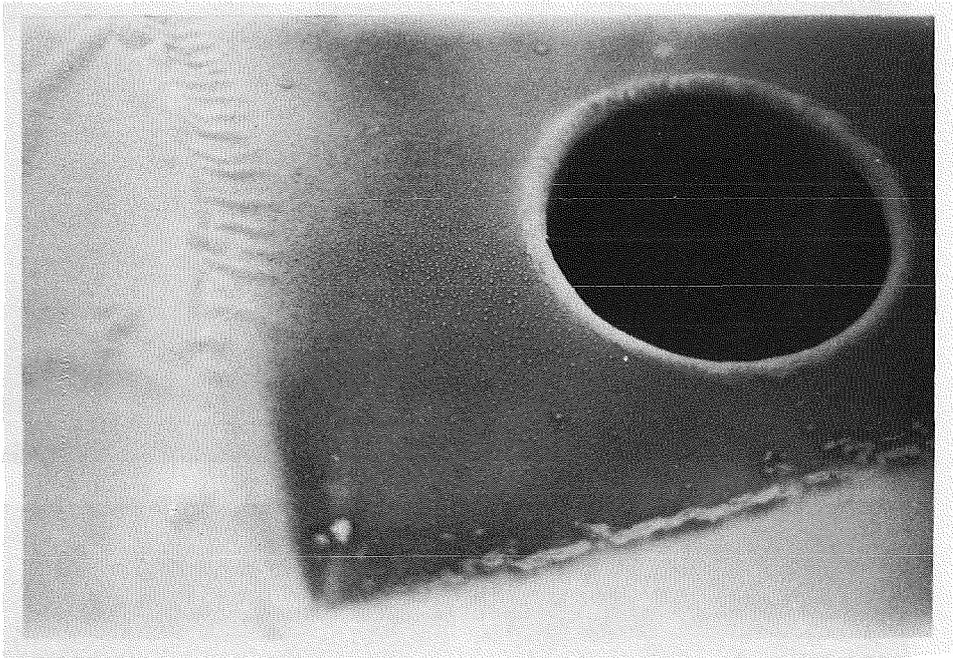


Abb. 15 Aufnahme von den Natriumablagerungen am Kesselboden
Bei dem helleren Bereich handelt es sich um Natriumoxid; er hat die Struktur einer "welligen Schneelandschaft". Der dunklere Bereich ist metallisches Natrium, das bis kurz vor dem Moment der Aufnahme noch mit einem Probeblech abgedeckt war. Dieser Bereich ist bräunlich gefärbt. An einigen Stellen hat sich das Natrium in der Form kleiner blanker Perlen abgelagert.

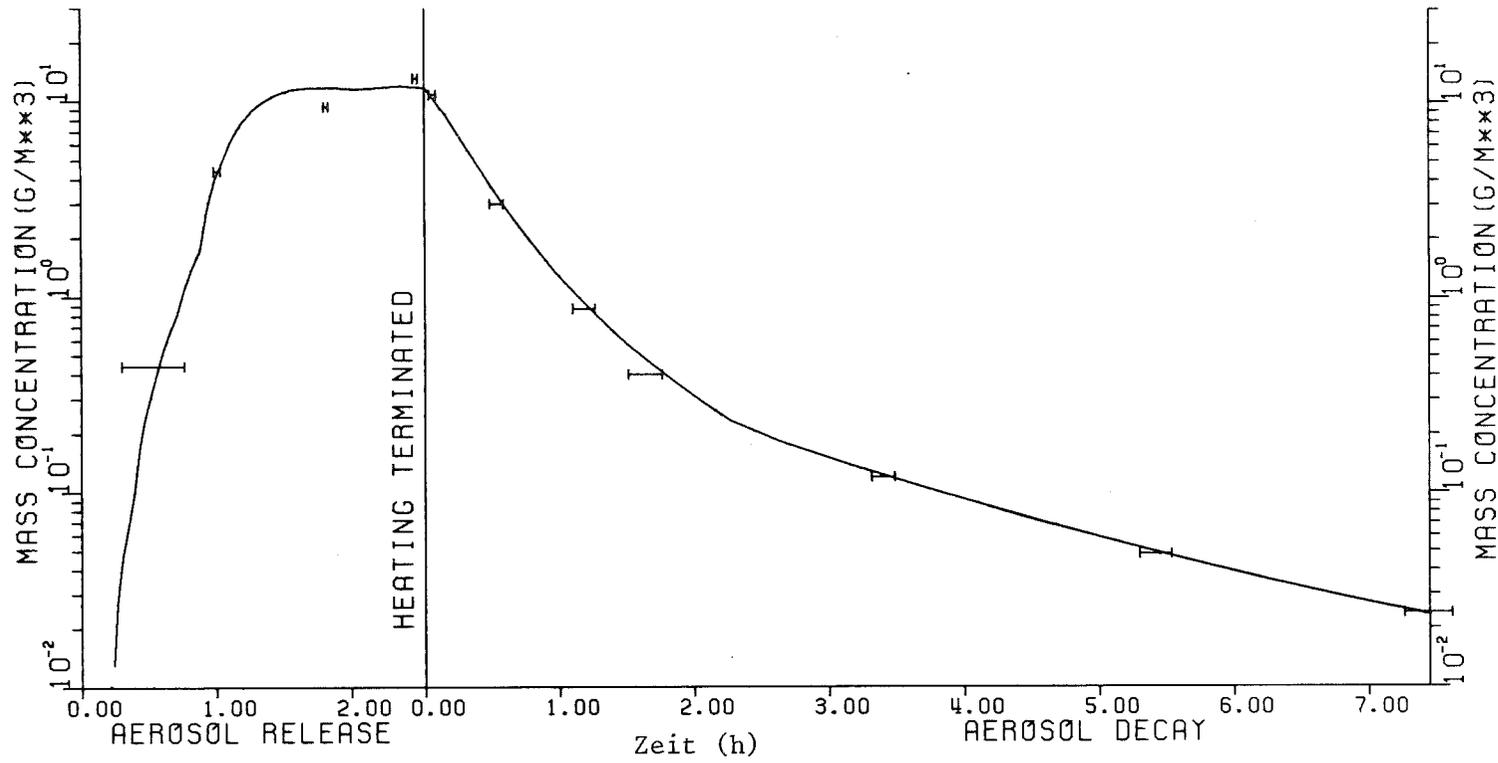


Abb. 16: PARDISEKO- Rechenbeispiel: Massenkonzentrationsverlauf bei T7

Die Balken geben das Zeitintervall der jeweiligen Waschflaschenprobe an;
 Die Zeitachse wird nach Abschalten der Lachenbeheizung neu gestartet

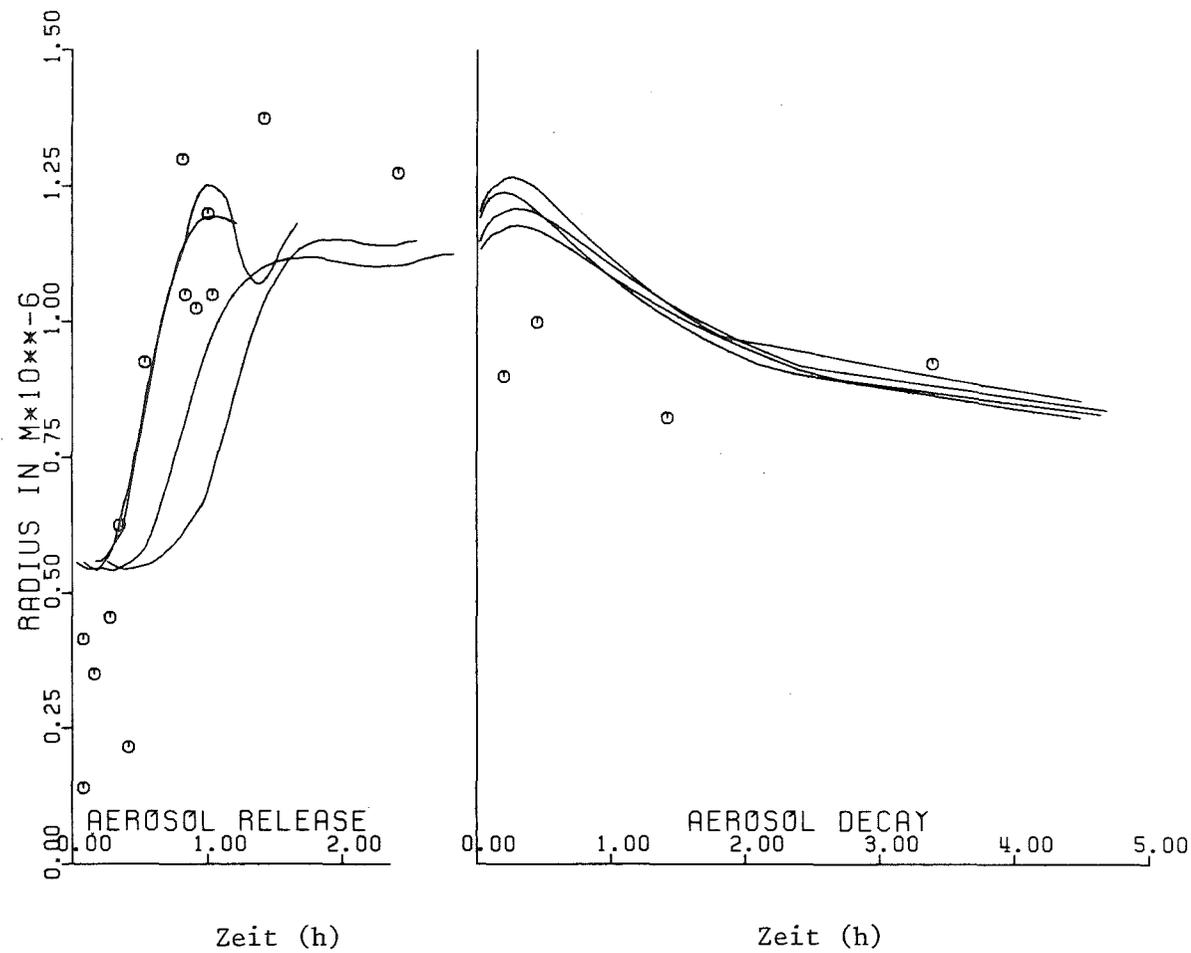


Abb. 17: PARDISEKO - Rechenbeispiel: Verlauf der mittleren Teilchendurchmesser bei T5 bis T8
 Die Punkte sind Impaktor-Meßwerte bei den Versuchen T3 bis T5, nach Heizphase und Nachheizphase getrennt aufgetragen.

A N H A N G

=====

- A. Rechenprogramm zur Natriumverdampfung
(Beispiel Versuch T 7)

- B. Rechenprogramm zur Jodfreisetzung
(Beispiel Versuch T 2)

```

C
C RECHENPROGRAMM ZUR NATRIUMFREISETZUNG BEI NALA - VERSUCHEN
C VERSION MIT DAMPFD RUCK NACH GOLDEN UND TOKAR
C VERSUCH 28-05-80
C
000001 REAL*4 MR(24),MFREI,MNA(24)
000002 DIMENSION ZEXP(20),TEXP(20),PNA(24)
C
000003 DATA ZEXP/10.,20.,30.,40.,50.,60.,70.,80.,90.,100.,110.,120.,
+ 130.,140.,150.,160.,170.,180.,190.,200./
000004 DATA TEXP/130.,382.,421.,443.,499.,544.,558.,560.,566.,565.,564.,
+ 562.,568.,570.,562.,500.,415.,358.,314.,300./
C
000005 N = 20
000006 DELT = 10.
000007 F = 531.
000008 MFREI = 108.56
000009 DO 10 I=1,N
000010 TEXP(I) = TEXP(I)+273.
000011 ZEXP(I) = ZEXP(I)/2.
000012 PNA(I) = PRNA(TEXP(I))
000013 MR(I) = PNA(I)*F*DELT
000014 10 CONTINUE
000015 SMR = 0.
000016 DO 20 I=1,N
000017 SMR = SMR+MR(I)
000018 20 CONTINUE
000019 A = MFREI/SMR
000020 DO 30 I=1,N
000021 MNA(I) = A*MR(I)
000022 30 CONTINUE
000023 A = A*600.
C
C MITTLERE TEMPERATUR
C
000024 S1 = 0.
000025 S2 = 0.
000026 DO 40 I=1,N
000027 S1 = TEXP(I)*PNA(I)+S1
000028 S2 = PNA(I)+S2
000029 40 CONTINUE
000030 TMITT = S1/S2
C
C FREISETZUNGSRATE BEI DER MITTLEREN TEMPERATUR
C
000031 FM = A*PRNA(TMITT)
000032 WRITE (6,6001)
000033 DO 50 I=1,N
000034 WRITE (6,6002) I,ZEXP(I),TEXP(I),PNA(I),MNA(I)
000035 50 CONTINUE
000036 WRITE (6,6003) TMITT,FM,A
000037 STOP
C
000038 6001 FORMAT ('1',10X,'SCHRITT ZEXP TEXP',11X,'PNA',11X,'MNA'//,
+ 20X,'(MIN) (K)',08X,'(MPA)',11X,'(G)')//)
000039 6002 FORMAT ('1',10X,14,2F10.2,E14.4,F14.4)
000040 6003 FORMAT ('1',5X,'MITTL. TEMPERATUR (K) ',23X,F12.4//
+ ,6X,'MITTL. VERDAMPFUNGSRATE (KG/(M**2*H)) ',7X,F12.4//
+ ,6X,'VERDAMPFUNGSRATE/DAMPFD RUCK (KG/(M**2*H)/MPA)',F12.4)
000041 E N D

000001 FUNCTION PRNA (TX)
C
C GLEICHUNG VON GOLDEN UND TOKAR ZUR BERECHNUNG DES
C NATRIUMDAMPFD RUCKS T IN KELVIN, P IN MPA
C
000002 A = 6.36
000003 B = 5567.
000004 C = 0.5*A*LOG10(TX)
000005 PRLOG = A-B/TX-C
000006 PRNA = (10.**PRLOG)*0.1
000007 RETURN
000008 E N D

```

SCHRITT	ZEXP (MIN)	TEXP (K)	PNA (MPA)	MNA (G)
1	5.00	403.00	0.1752E-09	0.0000
2	10.00	655.00	0.2836E-04	0.1663
3	15.00	694.00	0.8274E-04	0.4853
4	20.00	716.00	0.1437E-03	0.8428
5	25.00	772.00	0.5071E-03	2.9741
6	30.00	817.00	0.1230E-02	7.2150
7	35.00	831.00	0.1589E-02	9.3184
8	40.00	833.00	0.1647E-02	9.6584
9	45.00	839.00	0.1832E-02	10.7433
10	50.00	838.00	0.1800E-02	10.5555
11	55.00	837.00	0.1768E-02	10.3706
12	60.00	835.00	0.1706E-02	10.0090
13	65.00	841.00	0.1897E-02	11.1276
14	70.00	843.00	0.1965E-02	11.5237
15	75.00	835.00	0.1706E-02	10.0090
16	80.00	773.00	0.5177E-03	3.0367
17	85.00	688.00	0.7074E-04	0.4149
18	90.00	631.00	0.1372E-04	0.0805
19	95.00	587.00	0.3104E-05	0.0182
20	100.00	573.00	0.1842E-05	0.0108

MITTL. TEMPERATUR (K)	829.5544
MITTL. VERDAMPFUNGSRATE (KG/(M**2*H))	1.0259
VERDAMPFUNGSRATE/DAMPFDRUCK (KG/(M**2*H)/MPA)	662.7605

```

*
* RECHENPROGRAMM ZUR JODFREISETZUNG BEI NALA-VERSUCHEN
*
  IMPLICIT REAL*4 (M)
  PARAMETER ( NDIM = 30 )
  COMMON MNA1,MNA2,MNA3,MJOD1,MJOD2,MJOD3,MJODF,MNAF,RF,FPOOL,DT,
+       TEMP(0:NDIM),T(0:NDIM),PJOD(0:NDIM),MNAFR(0:NDIM),
+       PNA(0:NDIM),MJODOB(0:NDIM),MJODFR(0:NDIM),A(0:NDIM),K,N
  CHARACTER * 72 TEXT
*
  READ(*,*) TEXT
  READ(*,*) MNA1,MNA2,MNA3,MJOD1,MJOD2,MJOD3,FPOOL,DT,N
  IF (N.GT. 30) THEN
    WRITE(1,FMT='(''EINGABEFehler : N > 30 !'')')
    GOTO 999
  ENDIF
  DO 10 I=1,N
10  READ(*,*) TEMP(I)
    WRITE(*,*) TEXT
    WRITE(*,100) MNA1,MNA2,MNA3,FPOOL,MJOD1,MJOD2,MJOD3
*
    DO 20 I=1,N
20  T(I) = I*DT/60.
    RFEXP = (MJOD1/MNA1) / (MJOD2/MNA2)
*
    CALL MODL1
*
    WRITE(*,200) K
    DO 30 I=1,N
30  WRITE(*,500) I,T(I),TEMP(I),PNA(I),MNAFR(I),PJOD(I),MJODFR(I)
    WRITE(*,600) MNAF,MJODF,RF,RFEXP
*
    CALL MODL2
*
    WRITE(*,300) K
    DO 40 I=1,N
40  WRITE(*,500) I,T(I),TEMP(I),PNA(I),MNAFR(I),A(I),MJODFR(I)
    WRITE(*,600) MNAF,MJODF,RF,RFEXP
*
    CALL MODL3
*
    WRITE(*,400) K
    DO 50 I=1,N
50  WRITE(*,500) I,T(I),TEMP(I),PNA(I),MNAFR(I),MJODOB(I),MJODFR(I)
    WRITE(*,600) MNAF,MJODF,RF,RFEXP
*
100  FORMAT (/ ,4X,' MNA1 :',E11.4,5X,'MNA2 :',E11.4,5X,'MNA3 :',E11.4,
+       4X,'FPOOL :',E11.4,/,3X,' MJOD1 :',E11.4,4X,'MJOD2 :',E11.4
+       4X,'MJOD3 :',E11.4)
200  FORMAT(///,' MODELL',12,///,' SCHRITT',6X,' ZEXP ',6X,' TEXP ',5X
+       ' PNA ',3X,' MNAFR ',5X,' PJOD ',3X,' MJODFR ',/,
+       15X,' (MIN)',5X,' (GRAD C)',6X,' (PA)',7X,' (KG)',8X,' (PA)',
+       8X,' (PA)',/)
300  FORMAT(///,' MODELL',12,///,' SCHRITT',6X,' ZEXP ',6X,' TEXP ',5X,
+       ' PNA ',3X,' MNAFR ',5X,' A ',3X,' MJODFR ',/,
+       15X,' (MIN)',5X,' (GRAD C)',6X,' (PA)',7X,' (KG)',20X,' (PA)',/
400  FORMAT(///,' MODELL',12,///,' SCHRITT',6X,' ZEXP ',6X,' TEXP ',5X,
+       ' PNA ',3X,' MNAFR ',5X,' MJODOB ',3X,' MJODFR ',/,
+       15X,' (MIN)',5X,' (GRAD C)',6X,' (PA)',7X,' (KG)',8X,' (KG)',
+       8X,' (PA)',/)
500  FORMAT(16,4X,6(E11.4,1X))
600  FORMAT (///,' FREIGESetzte NatriummENGE : ',E11.4,
+       /,' FREIGESetzte JODMenge : ',E11.4,
+       /,' RUECKHALTEFAKTOR (BERECHNET) : ',E11.4,
+       /,' RUECKHALTEFAKTOR (EXPERIMENT) : ',E11.4)
999  STOP
      END

```

```

SUBROUTINE MODL1
#
# RECHNUNG NACH MODELL 1
# VERDAMPFUNG PROPORTIONAL ZUM DAMPFDRUCK
#
  IMPLICIT REAL*4 (M)
  PARAMETER ( NDIM = 30 )
  COMMON MNA1, MNA2, MNA3, MJOD1, MJOD2, MJOD3, MJODF, MNAF, RF, FPOOL, DT,
+        TEMP(0:NDIM), T(0:NDIM), PJOD(0:NDIM), MNAFR(0:NDIM),
+        PNA(0:NDIM), MJODOB(0:NDIM), MJODFR(0:NDIM), A(0:NDIM), K, N
#
  K = K+1
  MNA = MNA1
  MJOD = MJOD1
#
  DO 100 I=1, N
    TPLOG = LOG10(TEMP(I)+273.15)
    P1 = 10**(19.85-9985./(TEMP(I)+273.15) - 3.4224*TPLOG)*133.322
    P2 = 10**(28.5-11397./(TEMP(I)+273.15) - 5.8483*TPLOG)*133.322
    MOLNA = MNA / 0.02299
    MOLNAI = MJOD * 1.1812 / 0.14989
    XNA = MOLNA / (MOLNA+MOLNAI)
    XNAI = MOLNAI / (MOLNA+MOLNAI)
    PJOD(I) = P1 + P2
    PNA(I) = 10**(6.36 - 5567./(TEMP(I)+273.15) - 0.5*TPLOG)*100000.
    VRNA = 10**(8.062- 5426./(TEMP(I)+273.15) - 0.5*TPLOG)/3600.
    MNAFR(I) = VRNA * FPOOL * DT
    MNA = MNA - MNAFR(I)
    MJODFR(I) = VRNA*FPOOL*DT*(PJOD(I)/PNA(I)) * XNAI /XNA
100  MJOD = MJOD-MJODFR(I)
#
    MNAF = MNA1 - MNA
    MJODF = MJOD1 - MJOD
    RF = (MJOD1/MNA1) / (MJODF/MNAF)
#
  RETURN
  END

```

```

SUBROUTINE MODL2
#
# RECHNUNG NACH MODELL 2
# FREISETZUNG MIT KOEFFIZIENTEN VON CASTLEMAN UND TANG
#
  IMPLICIT REAL*4 (M)
  PARAMETER ( NDIM = 30 )
  COMMON MNA1, MNA2, MNA3, MJOD1, MJOD2, MJOD3, MJODF, MNAF, RF, FPOOL, DT,
+        TEMP(0:NDIM), T(0:NDIM), PJOD(0:NDIM), MNAFR(0:NDIM),
+        PNA(0:NDIM), MJODOB(0:NDIM), MJODFR(0:NDIM), A(0:NDIM), K, N
#
  K = K+1
  MJODOB(0) = MJOD2 + MJOD3
  MJODFR(0) = 0
  MJODF = 0
  MNA = MNA1
  MJOD = MJOD1
#
  DO 100 I=1, N
    TPLOG = LOG10(TEMP(I)+273.15)
    VRNA = 10**(8.062- 5426./(TEMP(I)+273.15) - 0.5*TPLOG)/3600.
    MNAFR(I) = VRNA * FPOOL * DT
    MNA = MNA - MNAFR(I)
    A(I) = 0.37 * EXP(-150./(TEMP(I)+273.15))
    MJODOB(I) = MJODOB(I-1) - MJODFR(I-1)
    FRACNA = MNAFR(I) / MNA
    FRAJOD = 1. - (1. - FRACNA)**A(I)
    MJODFR(I) = FRAJOD * MJOD
    MJOD = MJOD - MJODFR(I)
100  MJODF = MJODF + MJODFR(I)
#
    MNAF = MNA1 - MNA
    RF = (MJOD1/MNA1) / (MJODF/MNAF)
  RETURN
  END

```

```

SUBROUTINE MODL3
*
* RECHNUNG NACH MODELL 3
* FREISETZUNG AUS OBERFLAECHENSCHICHT
*
  IMPLICIT REAL*4 (M)
  PARAMETER ( NDIM = 30 )
  COMMON MNA1,MNA2,MNA3,MJOD1,MJOD2,MJOD3,MJODF,MNAF,RF,FPOOL,DT,
+        TEMP(0:NDIM),T(0:NDIM),PJOD(0:NDIM),MNAFR(0:NDIM),
+        PNA(0:NDIM),MJODOB(0:NDIM),MJODFR(0:NDIM),A(0:NDIM),K,N
*
  K = K+1
  MJODOB(0) = MJOD2 + MJOD3
  MJODFR(0) = 0
  MJODF = 0
  MNA = MNA1
*
  DO 100 I=1,N
  TPLOG = LOG10(TEMP(I)+273.15)
* NATRIUM :
  PNA(I)= 10**(6.36 - 5567./(TEMP(I)+273.15) - 0.5*TPLOG)*100000.
  VRNA = 10**(8.062- 5426./(TEMP(I)+273.15) - 0.5*TPLOG)/3600.
  MNAFR(I) = VRNA * FPOOL * DT
  MNA = MNA - MNAFR(I)
* JOD :
  P1 = 10**(19.85-9985./(TEMP(I)+273.15) - 3.4224*TPLOG)*133.322
  P2 = 10**(28.5-11397./(TEMP(I)+273.15) - 5.8483*TPLOG)*133.322
  PJOD(I) = P1 + P2
  MJODOB(I) = MJODOB(I-1) - MJODFR(I-1)
  Y = 0.1325 * EXP(0.0039*TEMP(I)) - 2.
  MJODFR(I) =(10**Y) * MJODOB(I)* DT / 3600.
*
  100 MJODF = MJODF + MJODFR(I)
*
  MNAF = MNA1 - MNA
  RF = (MJOD1/MNA1) / (MJODF/MNAF)
  RETURN
  END

```

VERSUCH 19-9-79

MNA1 : 0.1100E+01 MNA2 : 0.1256E+00 MNA3 : 0.1280E-01 FPOOL : 0.5310E-01
 MJOD1 : 0.8970E-03 MJOD2 : 0.3400E-04 MJOD3 : 0.5300E-04

MODELL 1

SCHRITT	ZEXP (MIN)	TEXP (GRAD C)	PNA (PA)	MNAFR (KG)	PJOD (PA)	MJODFR (PA)
1	0.5000E+01	0.4700E+02	0.5231E-07	0.3213E-12	0.1653E-17	0.1500E-26
2	0.1000E+02	0.1220E+03	0.9404E-04	0.4764E-09	0.6984E-12	0.5227E-21
3	0.1500E+02	0.3830E+03	0.2932E+02	0.1071E-03	0.1911E-02	0.1031E-11
4	0.2000E+02	0.4890E+03	0.4118E+03	0.1404E-02	0.1679E+00	0.8459E-10
5	0.2500E+02	0.5660E+03	0.1836E+04	0.6024E-02	0.2052E+01	0.9956E-09
6	0.3000E+02	0.6180E+03	0.4346E+04	0.1394E-01	0.8558E+01	0.4082E-08
7	0.3500E+02	0.6470E+03	0.6729E+04	0.2133E-01	0.1759E+02	0.8401E-08
8	0.4000E+02	0.6600E+03	0.8114E+04	0.2560E-01	0.2391E+02	0.1159E-07
9	0.4500E+02	0.6610E+03	0.8229E+04	0.2595E-01	0.2447E+02	0.1216E-07
10	0.5000E+02	0.6090E+03	0.3771E+04	0.1214E-01	0.6772E+01	0.3522E-08
11	0.5500E+02	0.5420E+03	0.1188E+04	0.3943E-02	0.9930E+00	0.5387E-09
12	0.6000E+02	0.4940E+03	0.4580E+03	0.1558E-02	0.2008E+00	0.1121E-09
13	0.6500E+02	0.4530E+03	0.1832E+03	0.6383E-03	0.4285E-01	0.2455E-10
14	0.7000E+02	0.4180E+03	0.7683E+02	0.2738E-03	0.9829E-02	0.5764E-11
15	0.7500E+02	0.3920E+03	0.3793E+02	0.1377E-03	0.2962E-02	0.1770E-11
16	0.8000E+02	0.3680E+03	0.1878E+02	0.6941E-04	0.8945E-03	0.5443E-12
17	0.8500E+02	0.3450E+03	0.9090E+01	0.3424E-04	0.2592E-03	0.1608E-12
18	0.9000E+02	0.3260E+03	0.4783E+01	0.1832E-04	0.8651E-04	0.5455E-13
19	0.9500E+02	0.3100E+03	0.2696E+01	0.1048E-04	0.3242E-04	0.2075E-13
20	0.1000E+03	0.2930E+03	0.1414E+01	0.5589E-05	0.1073E-04	0.6984E-14

FREIGESetzte NATRIUMMENGE : 0.1132E+00
 FREIGESetzte JODMENGE : 0.4307E-07
 RUECKHALTEFAKTOR (BERECHNET) : 0.2143E+04

MODELL 2

SCHRITT	ZEXP (MIN)	TEXP (GRAD C)	PNA (PA)	MNAFR (KG)	A	MJODFR (PA)
1	0.5000E+01	0.4700E+02	0.5231E-07	0.3213E-12	0.2316E+00	0.0
2	0.1000E+02	0.1220E+03	0.9404E-04	0.4765E-09	0.2531E+00	0.0
3	0.1500E+02	0.3830E+03	0.2932E+02	0.1071E-03	0.2944E+00	0.2572E-07
4	0.2000E+02	0.4890E+03	0.4118E+03	0.1405E-02	0.3039E+00	0.3487E-06
5	0.2500E+02	0.5660E+03	0.1836E+04	0.6025E-02	0.3094E+00	0.1533E-05
6	0.3000E+02	0.6180E+03	0.4346E+04	0.1394E-01	0.3127E+00	0.3633E-05
7	0.3500E+02	0.6470E+03	0.6729E+04	0.2134E-01	0.3143E+00	0.5695E-05
8	0.4000E+02	0.6600E+03	0.8114E+04	0.2560E-01	0.3151E+00	0.6985E-05
9	0.4500E+02	0.6610E+03	0.8229E+04	0.2595E-01	0.3151E+00	0.7211E-05
10	0.5000E+02	0.6090E+03	0.3771E+04	0.1214E-01	0.3121E+00	0.3339E-05
11	0.5500E+02	0.5420E+03	0.1188E+04	0.3943E-02	0.3078E+00	0.1066E-05
12	0.6000E+02	0.4940E+03	0.4580E+03	0.1558E-02	0.3043E+00	0.4163E-06
13	0.6500E+02	0.4530E+03	0.1832E+03	0.6384E-03	0.3009E+00	0.1687E-06
14	0.7000E+02	0.4180E+03	0.7683E+02	0.2738E-03	0.2978E+00	0.7159E-07
15	0.7500E+02	0.3920E+03	0.3793E+02	0.1377E-03	0.2953E+00	0.3569E-07
16	0.8000E+02	0.3680E+03	0.1878E+02	0.6942E-04	0.2928E+00	0.1787E-07
17	0.8500E+02	0.3450E+03	0.9090E+01	0.3424E-04	0.2903E+00	0.8728E-08
18	0.9000E+02	0.3260E+03	0.4783E+01	0.1832E-04	0.2881E+00	0.4648E-08
19	0.9500E+02	0.3100E+03	0.2696E+01	0.1048E-04	0.2861E+00	0.2634E-08
20	0.1000E+03	0.2930E+03	0.1414E+01	0.5590E-05	0.2839E+00	0.1394E-08

FREIGESetzte Natriummenge : 0.1132E+00
 FREIGESetzte Jodmenge : 0.3056E-04
 RUECKHALTEFAKTOR (BERECHNET) : 0.3020E+01

MODELL 3

SCHRITT	ZEXP (MIN)	TEXP (GRAD C)	PNA (PA)	MNAFR (KG)	MJODOB (KG)	MJODFR (PA)
1	0.5000E+01	0.4700E+02	0.5231E-07	0.3213E-12	0.8700E-04	0.1046E-06
2	0.1000E+02	0.1220E+03	0.9404E-04	0.4765E-09	0.8690E-04	0.1183E-06
3	0.1500E+02	0.3830E+03	0.2932E+02	0.1071E-03	0.8678E-04	0.2814E-06
4	0.2000E+02	0.4890E+03	0.4118E+03	0.1405E-02	0.8650E-04	0.5623E-06
5	0.2500E+02	0.5660E+03	0.1836E+04	0.6025E-02	0.8593E-04	0.1147E-05
6	0.3000E+02	0.6180E+03	0.4346E+04	0.1394E-01	0.8479E-04	0.2112E-05
7	0.3500E+02	0.6470E+03	0.6729E+04	0.2134E-01	0.8267E-04	0.3093E-05
8	0.4000E+02	0.6600E+03	0.8114E+04	0.2560E-01	0.7958E-04	0.3629E-05
9	0.4500E+02	0.6610E+03	0.8229E+04	0.2595E-01	0.7595E-04	0.3518E-05
10	0.5000E+02	0.6090E+03	0.3771E+04	0.1214E-01	0.7243E-04	0.1605E-05
11	0.5500E+02	0.5420E+03	0.1188E+04	0.3943E-02	0.7083E-04	0.7380E-06
12	0.6000E+02	0.4940E+03	0.4580E+03	0.1558E-02	0.7009E-04	0.4745E-06
13	0.6500E+02	0.4530E+03	0.1832E+03	0.6384E-03	0.6962E-04	0.3458E-06
14	0.7000E+02	0.4180E+03	0.7683E+02	0.2738E-03	0.6927E-04	0.2740E-06
15	0.7500E+02	0.3920E+03	0.3793E+02	0.1377E-03	0.6900E-04	0.2349E-06
16	0.8000E+02	0.3680E+03	0.1878E+02	0.6942E-04	0.6876E-04	0.2064E-06
17	0.8500E+02	0.3450E+03	0.9090E+01	0.3424E-04	0.6856E-04	0.1844E-06
18	0.9000E+02	0.3260E+03	0.4783E+01	0.1832E-04	0.6837E-04	0.1691E-06
19	0.9500E+02	0.3100E+03	0.2696E+01	0.1048E-04	0.6820E-04	0.1579E-06
20	0.1000E+03	0.2930E+03	0.1414E+01	0.5590E-05	0.6804E-04	0.1476E-06

FREIGESetzte Natriummenge : 0.1132E+00
 FREIGESetzte Jodmenge : 0.1910E-04
 RUECKHALTEFAKTOR (BERECHNET) : 0.4832E+01