

KfK 4338

Juli 1988

Experimentelle Untersuchungen zum Abbau von Methyljodid in Natriumaerosolatmosphäre

H. Sauter

Laboratorium für Aerosolphysik und Filtertechnik
Projekt Schneller Brüter

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Laboratorium für Aerosolphysik und Filtertechnik
Projekt Schneller Brüter

KfK 4338

**Experimentelle Untersuchungen
zum Abbau von Methyljodid in Natriumaerosolatmosphäre**

H. Sauter

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Dieser Bericht ist der Abschlußbericht im Programm mit dem Arbeitstitel METANA - Methyljodid-Abbau in Natriumaerosol-Atmosphäre. Im Hinblick auf die erneut eingetretene Bedeutung der radiologischen Gefährdung durch freigesetztes Jod beim Brüter-HCDA wurde zunächst durch eine Literaturstudie der für ein Genehmigungsverfahren belastbare Stand des Wissens untersucht. Als Ergebnis konnte festgestellt werden, daß die Hauptunsicherheit bei der Freisetzung radioaktiven Organojods auf der Seite des sehr wahrscheinlichen Abbaus möglicherweise sich gebildet habender Spezies lag.

Um diesen Abbau zu untersuchen, wurde ein experimentelles Programm durchgeführt, dessen Ziel war, den Abbau von Methyljodid in inerter Atmosphäre unter dem Einfluß metallischen Natriumaerosols sowie in Natriumbrandatmosphäre zu charakterisieren. Dabei wurde festgestellt, daß in verschiedenen Szenarien unterschiedliche Parameter von Bedeutung sind.

Zur Sicherstellung der Übertragbarkeit der experimentellen Ergebnisse auf große Containments wurden reproduzierbare Szenarien ermittelt und mit empirischen Formeln beschrieben. Die bei Anwendung zu beachtenden Randbedingungen werden angegeben.

Abstract

Experimental Investigations on the Decomposition of Methyl Iodide in Sodium Aerosol Atmosphere

This is the final report of the KfK-program named METANA. Because recently the radiological risk of radioiodide release in the case of a LMFBR-HCDA became important again, the state of the art was investigated. In literature, no reliable answer could be found upon the question, what amount of organic radioiodide should be regarded as a sound upper limit in a licensing procedure. This was mainly due to the lack of knowledge of the very likely decomposition of possibly released organic iodide.

In order to investigate the decomposition process, an experimental program was performed to characterize the influence of metallic sodium aerosols in an inert atmosphere as well as of sodium fire and the resultant aerosols. One finding was, that at different scenarios the set of important parameters changes.

To allow our results to be applied to large containments, those scenarios were selected which could be reproduced and numerically described by empiric formulae. The conditions have been defined under which our suggestions can be applied.

Inhalt

	Seite
1. Einleitung	1
2. Literaturstudie	3
2.1. Allgemeine Übersicht zur Freisetzung organischer Jodverbindungen	3
2.2. Frühere Experimente zu den einzelnen Schritten der Jodfreisetzung beim SNR	5
2.3. Diskussion von SNR-typischen Experimenten	7
2.4. Zusammenfassung der früheren Natriumbrandexperimente zur Radiojodfreisetzung	13
3. Das METANA-Programm: Versuche und Ergebnisse	16
3.1. Vorbemerkungen	16
3.2. Der experimentelle Aufbau	17
3.3. Infrarot-Spektroskopie	20
3.4. Versuche mit metallischem Natriumaerosol	21
3.5. Versuche mit brennendem Natrium und Natriumbrandaerosol	22
3.6. Zusammenfassung der Ergebnisse der Experimentauswertungen	26
4. Diskussion	31
5. Literatur	32
6. Anhang: Abbildungen und Tabellen	35

1. EINLEITUNG

Nach einem schweren Brutreaktorstörfall extrem kleiner Eintrittswahrscheinlichkeit mit Kernzerstörung (Hypothetical Core Disruptive Accident = HCDA) können, wenn man ganzes oder teilweises Tankversagen unterstellt, größere Brennstoff- und Spaltproduktmengen in das Containment gelangen. Zur Abschätzung der Umgebungsbelastung ist es wichtig, die "radiologischen Quellterme" experimentell und modelltheoretisch zu untersuchen. Das radioaktive Material wird vorwiegend als Gas, Dampf oder Aerosol freigesetzt. Aerosole können durch entsprechende Filter zurückgehalten werden, während Gase und Dämpfe größere Probleme aufwerfen.

Eine große Rolle in der Umgebungsbelastung spielt das Jod-131; es hat eine hohe spezifische Aktivität und wird im Biozyklus auf verschiedenen Pfaden angereichert, so beim Säuger in der Schilddrüse. Beim Störfall wird das Jod zunächst elementar und gasförmig aus den defekten Brennelementen freigesetzt, falls nicht bereits eine Reaktion mit Spalt-Caesium zu Caesiumjodid (CsI) erfolgt ist. Es trifft aber bald auf ein Überangebot von Natrium und wird dann rasch zu Natriumjodid (NaI) reagieren. Dies bedeutet, daß gas- oder dampfförmiges Radiojod in ein leicht filtrierbares Aerosol umgewandelt wird. Aus Normalbetriebsmessungen, natriumfreien Störfällen und einigen Experimenten ist dagegen das Problem bekannt, daß Radiojod auch mit organischem Material (Lacke, Kunststoffe, Isoliermaterial ...), möglicherweise auch mit Restkohlenstoff im Natrium chemisch reagiert. Dies führt zur Bildung organischer Jodverbindungen, die im allgemeinen leicht flüchtig oder gasförmig und damit schwer filtrierbar sind. Das Methyljodid (CH_3I), kurz MeI genannt, ist die wichtigste dieser Verbindungen.

Inwieweit eine Bildung organischen Jods beim Brüterstörfall ganz oder überwiegend auszuschließen ist, war bisher nicht belegbar. So wurde im Genehmigungsverfahren des SNR 300 für den instantanen radiologischen Quellterm nach einem HCDA angenommen, daß 50 % des Jod-Coreinventars freigesetzt werden, und 10 % hiervon (d.h. 5 % des Gesamtinventars) in organischer Form.

Diese Zahlen wurden jedoch lediglich vom Leichtwasserreaktor (LWR) übernommen, da sie zunächst nicht zur angenommenen Personenbelastung signifikant beitragen.

Bei Edelgasrückhaltung sowie anderen Containmentkonzepten ohne Reventing liegt dieser Wert jedoch durchaus auf dem "kritischen Pfad". Realistische Schätzungen führen wie eingangs angedeutet zu weitaus kleineren zu erwartenden Anteilen. Sie bedürfen jedoch zu ihrer Anerkennung in Genehmigungsverfahren der experimentellen Absicherung. Hierzu wurde zunächst eine Literaturstudie unternommen, deren wesentliches Ergebnis war, daß Experimente wohl vorlagen, die auf mögliche Bildung von MeI hinwiesen. Der sehr wahrscheinliche Abbau in einer Nachunfallatmosphäre war jedoch nur teilweise untersucht. Demnach wurde ein Experimentierprogramm entwickelt und durchgeführt, bei dem im 2,2 m³-Versuchskessel NALA II des LAF I der Abbau von zudosiertem MeI in inerter Atmosphäre mit Natriumpartikeln sowie in Natriumbrandatmosphäre untersucht wurde. Der vorliegende Bericht stellt den Abschlußbericht dieses Programms mit dem Arbeitstitel METANA (Methyljodid-Abbau in Natriumaerosolatmosphäre) dar.

2. LITERATURSTUDIE

2.1. Allgemeine Übersicht zur Freisetzung organischer Jodverbindungen

Der vorliegende Abschnitt befaßt sich mit dem Kenntnisstand aus der Literatur bis ca. 1983 zum möglichen Auftreten organischer Radiojodverbindungen bei einem hypothetischen Unfall in einem natriumgekühlten Kernreaktor. Beiträge aus anderen Zielsetzungsbereichen (Grundlagen, Meßtechnik, Wiederaufarbeitungsanlagen, LWR's) wurden mit aufgenommen, soweit sich daraus Erkenntnisse ableiten lassen.

Bei einem LWR-Störfall mit Brennelementversagen wird angenommen, daß ein wesentlicher Anteil der radiologischen Umgebungsbelastung durch flüchtige Radiojodverbindungen verursacht wird. In diesem Zusammenhang werden zu den flüchtigen Verbindungen I_2 , HI, HOI, CH_3I sowie Jodverbindungen mit höheren organischen Substanzen gezählt. Von diesen wiederum wird das MeI als potentiell schadensträchtigste eingestuft, da es nur durch optimal gewartete Filter zurückgehalten werden kann und selbst dann die Möglichkeit der Desorption besteht. In dieser Kenntnis wurden international zahlreiche Untersuchungen zur Freisetzung von Jod aus dem Brennstoff, zum Verhalten im Kühlmittel, in der Atmosphäre des Containments, den Reaktionen mit Wandflächen, dem Verhalten in den Abluftsträngen und in der äußeren Umgebung durchgeführt. Für den Fall der wassergekühlten Reaktoren existieren Übersichtsarbeiten, die auch vergleichende Darstellungen mit theoretischen Abschätzungen enthalten /1,2/. Bei Durchsicht der experimentellen Arbeiten ergibt sich, daß zumeist unter wohldefinierten, idealisierten Bedingungen Einzelphänomene untersucht wurden, die nur gelegentlich durch Zufügen von reaktorunfalltypischen Varianten zu direkter Übertragbarkeit gelangen. Dies wird auch in den Schlußfolgerungen der Übersichtsarbeiten deutlich, die mehr integrale, den Unfallbedingungen nahe Untersuchungen fordern.

Die Notwendigkeit hierzu ergibt sich aus der unbefriedigenden Übereinstimmung der theoretischen Abschätzung mit den experimentellen Ergebnissen; offenbar stellen thermodynamische Gleichgewichtsbetrachtungen ein ungeeignetes Mittel zur Vorhersage der richtigen Konzentrationsverhältnisse von Jodspezies in einem gegebenen Szenario dar (z.B. /3/). Somit ist es derzeit nicht möglich, über ein reaktionskinetisches Modell die vorhandenen Kenntnisse zum Jodverhalten zu einem Jodfreisetzungspfad mit realistischen Emissionswerten zu verknüpfen.

Diese Aussage ist übertragbar auf den Fall der natriumgekühlten Reaktoren, zu dem weitaus weniger experimentelle Arbeiten vorliegen. Begründet ist dies durch die ursprüngliche Annahme, daß Radiojod im Containment eines natriumgekühlten Reaktors quantitativ als partikelförmiges NaI vorliegen müsse /4/. Erst die Arbeiten von Kitani et al. /5/, auf die noch genauer einzugehen sein wird, wiesen flüchtige Jodverbindungen nach, die er teilweise als organische Verbindungen interpretiert.

An dieser Stelle muß auf die Fortschritte hingewiesen werden, die seitens der Analysetechnik parallel zu den Freisetzungs- oder Umwandlungsexperimenten geleistet wurden. So erfolgte die Diskriminierung der Jodspezies in älteren Experimenten durchweg mit Hilfe der sogenannten Maypack-Filter in unterschiedlichen Ausbaustufen. Im einfachsten Fall wurde ein Partikel- und ein Aktivkohlepapier verwendet, als aufwendigste Version kamen Arrangements mit zwei Partikelfiltern, fünf gebeizten oder silberbedampften Kupfernetzen und drei (imprägnierten) Aktivkohlebetten zum Einsatz. Entsprechend unterschiedlich interpretieren die Autoren ihre Experimente. Bereits Keller et al. /6/ weisen darauf hin, daß ohne zusätzliche Nachuntersuchungen der abgeschiedenen "flüchtigen" Fraktionen Fehlinterpretationen möglich sind. Insbesondere ist die simple Gleichsetzung der Aktivkohlefraktion mit organischen Jodverbindungen unzulässig. Jüngere Experimente verwendeten daher auch zusätzliche Abscheide- und Nachweistekniken wie Ausfrieren flüchtiger Bestandteile aus gefilterten und getrockneten Gasproben mit nachfolgender gaschromatographischer Analyse. Heute steht darüber hinaus eine neue Generation diskriminierender Jodsammler zur Verfügung /7, 8/. Generell fällt bei Durchsicht der Arbeiten zum Verhalten von Radiojod mit Ausnahme rein chemie-orientierter Untersuchungen /9, 10/ folgende Diskrepanz auf: Es wird große Sorgfalt auf die Beschreibung der Versuchsvorbereitung (Reinigung der Ausgangssubstanzen, Gefäße usw.), der Versuchsparameter (Temperatur, Feuchtigkeit, Strahlung, Wandmaterial, Zeit, Ort und Art der Probenahme) und der Versuchsdurchführung gelegt. Dagegen sind Einzelheiten der Probenbehandlung oft unzureichend dokumentiert. Hinweise auf Tests der Nachweistrecke, auf Untersuchung möglicher Querempfindlichkeiten oder Umwandlungen von Jodspezies in der Nachweistrecke bzw. während des Nachweisverfahrens fehlen gänzlich. Dies muß vor dem Hintergrund gesehen werden, daß der Anteil der als flüchtig aufgefundenen Jodspezies bei den hier mit angesprochenen Experimenten in der Größenordnung weniger Prozente des insgesamt freigesetzten Radiojods liegt.

2.2. Frühere Experimente zu den einzelnen Schritten der Jodfreisetzung beim SNR

Die Freisetzung von Radiojod im Falle eines hypothetischen Störfalls bei natriumgekühltem Reaktor kann in folgende Schritte untergliedert werden:

Schritt 1: Freisetzung aus dem Brennstoff

Schritt 2: Chemische Reaktionen mit dem Kühlmittel, und zwar unter den Bedingungen

- a) Natriumbedeckung vorhanden
- b) Natriumrestbedeckung und -dampfatosphäre vorhanden
- c) Natriumaerosol und Sauerstoffspuren vorhanden
- d) Natriumbrandszenario

Schritt 3: Strahleninduzierte Reaktionen im inerten Containment
- Unterscheidung analog zu 2 b) - c)

Schritt 4: Strahleninduzierte Reaktionen im äußeren Containment analog 2 d)

Schritt 5: Reaktionen in den Filter-Umluft- und Abluftsträngen.

Zu Schritt 1 kann analog zum LWR angenommen werden, daß im Unfallszenario die Brennstofftemperatur zu hoch ist, um die Bildung organischer Jodverbindungen zu gestatten /1/.

Zu Schritt 2, Fall a) und b) existieren Experimente /11/, die klar den schnellen Abbau von MeI bezeugen. Die Abgrenzung zu 2 c) ist nicht sichergestellt. Oxidierte Natriumaerosole bauen jedenfalls MeI bei mäßigen Temperaturen nicht und bei hohen Temperaturen nur geringfügig ab. Zu 2 d) existiert eine Reihe aufeinander aufbauender Arbeiten /5, 12, 13, 14/.

Zu Schritt 3 sind drei ältere, ausschließlich grundlagenorientierte Arbeiten zur Radiolyse und zur Photochemie bei organischen Jodverbindungen bekannt /9, 18, 19/. Eine Zusammenfassung im Hinblick auf die daraus für den Brutreaktor zu ziehenden Schlußfolgerungen wird in /20, 21/ gegeben. Quantitative Prognosen für eine Bildung bzw. Zerfall von Organojod sind wegen der begrenzten Zahl der möglichen Reaktionspartner bei den zitierten Grundlagenarbeiten nicht möglich.

Zu Schritt 4 und 5 sind im Rahmen dieser Studie keine Untersuchungen bekannt, die sich auf natriumgekühlte Reaktoren beziehen. Für wassergekühlte Reaktoren liegen Arbeiten verschiedenster Zielsetzung vor, darunter auch solche, die sich mit Wandeffekten befassen. Wegen der großen Bedeutung des Einflusses von Dampf und Feuchtigkeit sowie der Redoxeigenschaften des jeweiligen Feuchtefilms sind die Ergebnisse dieser Arbeiten kaum übertragbar. Erwähnt werden sollte, daß Postma /1/ aus dem Vergleich vieler Experimente für den LWR zu folgenden Aussagen gelangt:

- Eine Anpassung aller von ihm zusammengetragenen Experimente ergibt eine Abhängigkeit des Anteils organischen Jods von der Anfangskonzentration, die er in die Form bringt:
Prozentualer Anteil organisches Jod = $0,19 \cdot (\text{freigesetzte Konzentration})^{-0,26}$
- Experimente in Gefäßen mit kleineren Volumina tendieren systematisch dazu, Ergebnisse mit höheren Prozentzahlen zu liefern (zwischen $0,2 \text{ m}^3$ und 12000 m^3 etwa eine Größenordnung Unterschied)
- Eine Aufschlüsselung nach den jeweils durchführenden Institutionen führt ebenfalls zu einer Größenordnung systematischer Abweichung des angegebenen Anteils organischen Jods.
- Zwischen Simulationsexperimenten und Freisetzungsexperimenten aus bestrahltem Brennstoff besteht kein systematischer Unterschied (lediglich hochabgebrannter Brennstoff führte zu höheren Organojodanteilen; er wurde jedoch im kleinsten Gefäß untersucht; s.o.).

Diese Aussagen sind wohl, zumindest in der Tendenz, auf den LMFBR zu übertragen bzw. weisen auf die Grenzen hin, der die früher angewandte Nachweisttechnik unterlag.

2.3. Diskussion von SNR-typischen Experimenten:

2.3.1 Nicht-Brand-Versuche

Zu Schritt 2 a) haben Goldin et al. /15/ versucht, dampfförmiges molekulares Jod mittels eines Stickstoffgasstromes in eine Natriumlache einzubringen. Das Vorhaben scheiterte jedoch an der quantitativen Absorption des I_2 an den Edelstahlwänden der Zubringervorrichtung.

Clough /16/ hat bei Vakuum-Destillationsexperimenten die Freisetzungsraten von Radiojod mit verdampfendem Natrium bestimmt. Durch Zugabe von Natriumhydroxid studierte er den möglichen Einfluß von Sauerstoff im Natrium. In dieser Arbeit erwähnt er zwar keine organischen Jodverbindungen, aber in einer späteren Arbeit von Clough und Fraser /11/ wird zitiert, daß Jodide, falls sie aus Brennstoff freigesetzt werden, rasch durch das Natrium zersetzt und in NaI umgewandelt würden. Diese spätere Arbeit behandelt das Verhalten von Spaltprodukten in Natriumdampf- und aerosolhaltiger Atmosphäre. Für das Verhalten von Radiojod sind drei Untersuchungen aus dieser Arbeit von Belang:

- Freisetzung von ^{22}Na , ^{132}Te und Zerfallsprodukt ^{133}I aus einem 550 °C heißen Natriumpool und zeitabhängiger Beobachtung der Aktivitätsverhältnisse im gebildeten Aerosol.
- Abbau von $CH_3^{131}I$ als Funktion von Temperatur und Präsenz von oberflächlich oxidiertem Natriumaerosol
- Abbau von $CH_3^{131}I$ als Funktion der Temperatur bei Durchgang einer Reaktionsstrecke mit Natriumdampf.

Im ersten Falle finden Clough und Fraser, daß die Jod- und Natriumaktivitäten im freigesetzten Aerosol in allen Größenklassen (Impaktorstufen), im Hinblick auf Diffusion zur Wand sowie in der Dampfphase im gleichen Verhältnis zueinander stehen, was für das Tellurium nicht zutrifft.

Im zweiten Fall wird festgestellt, daß das der Aerosolkammer zugesetzte Methyljodid ab 400 °C beginnt, sich thermisch zu zersetzen. Zugabe von Natriumaerosol verstärkt die Zersetzung bei dieser Temperatur nur geringfügig, aber bei 600 °C vervierfacht sich unter den gegebenen Versuchsbedingungen der Abbau durch die Aerosolzugabe. Die Temperatursteuerung wurde erreicht, indem das Aerosol-Methyljodidgemisch durch einen Ofen geleitet wurde; dadurch konnten keine Abbau-

raten o.ä. untersucht, sondern nur relative Konzentrationsverhältnisse ermittelt werden.

Im dritten Fall wurde das MeI direkt über das Verdampfungsgefäß geleitet, wo es ca. 1/2 sec. im beheizten Bereich verweilte. Die Autoren sprechen hier von Reaktionen mit Natriumdampf, die im gleichen Temperaturbereich wie im zweiten Fall (oberflächlich oxidiertes Aerosol!) untersucht wurden. Als Ergebnis wird angegeben, daß unterhalb 400 °C alles Radiojod als Aktivkohlefraktion aufgefangen wird, bei 450°C noch 20 % und oberhalb 500 °C 0%. In dieser Anordnung wurde also 100 % des eingeleiteten MeI oberhalb 500 °C umgewandelt und gelangte nicht zum Aktivkohlefilter. Diese Untersuchungen sind offenbar auf Schritt 1, 2a), 2b) und 2c) des Freisetzungspfades anwendbar. Ebenfalls auf dieses Stadium, mit Einschluß von 4d), ist eine Arbeit von Naritoni et al. /17/ zu beziehen.

Ziel dieser Untersuchung war zwar die Entwicklung einer empfindlichen Nachweismethode von Radiojod bei Brennstabdefekten durch Reduktion des ^{24}Na -Untergrundes, doch sind Teilergebnisse auch auf die Freisetzungproblematik anwendbar. Die Autorengruppe leitete ein mit ^{24}Na und ^{131}I getracertes Aerosolgemisch in eine 1 m³ Kammer ein, die inert oder mit gefilterter Umgebungsluft mit kontrollierter Feuchte betrieben werden konnte. Anschließend wurde ein Probegasstrom durch eine Funkenstrecke geleitet, der ein Abkühlrohr, ein Partikelfilter, ein Kohlepapierfilter und ein Aktivkohle-Backup-Filterbett folgte. Bei abgeschalteter Funkenstrecke wurden 100 % der Na-Aktivität und 98 % der I-Aktivität auf dem Partikelfilter und 2 % der I-Aktivität auf dem Kohlepapierfilter gesammelt. Unter inerten (Argongasstrom) Bedingungen änderte sich dies bei Einschalten des Lichtbogens nicht. Bei Luftbetrieb hingegen wurden 80 bis 90 % der Jodaktivität auf dem Kohlepapier nachgewiesen, wenn der Lichtbogen betrieben wurde. Dieser Anteil hing noch von Temperatur, Feuchte und Lichtbogencharakteristik ab. Außerdem wurde ein großer Anteil des Natriums (weiterhin zu 100 % auf dem Partikelfilter) dann als NaNO_2 abgeschieden. Über Untersuchungen der chemischen Natur des ^{131}I werden keine Angaben gemacht; nach einer als wahrscheinlich angegebenen Prozeßformel entstünde I_2 .

2.3.2. Brandversuche

Eine Reihe von Experimenten zur Radiojodfreisetzung beziehen sich auf Schritt

2d) bzw. 4d) (Natriumbrände). Erste Versuche von Morewitz et al. /12/ wurden in der Laboratory Test Chamber (LTC, 1 m³) bei AI durchgeführt. In diesen früheren Arbeiten wurde festgestellt, daß die spezifischen Aktivitäten von ¹³¹I im Natriumbrandaerosol in der luftgetragenen, der sedimentierten sowie der zur Wand abgeschiedenen Fraktion jeweils unterschiedlich waren. Gegenüber 15 % freigesetztem Natriumoxid wurden 40 % des zugesetzten NaI freigesetzt. Zur Untersuchung auf Jodspezies (aufgeführt wird I₂) wird zwar der Einsatz eines Aktivkohlefilters angegeben, aber keine Ergebnisse hierzu. Die Fortführung dieser Arbeiten wird von Baurmash et al. /13/ beschrieben. Es fanden drei Typen von Experimenten statt: Einmal wurde metallisches Natrium mit ¹³¹I markiertem NaI als Zusatz inert aufgeheizt und dann der Luft der LTC ausgesetzt, worauf spontaner Brand erfolgte. In diesem Falle wurde das sedimentierte, an der Wand abgeschiedene und in 0,2 µm Partikelfilter gesammelte Aerosol auf Jodaktivität untersucht. Die spezifische Aktivität folgte zeitlich dem Gang der Natriumbrandaerosol-Massenkonzentration und war bei den Impaktormessungen auf alle Stufen gleichmäßig verteilt.

Am Ende des Experiments war das Verhältnis von Jodaktivität an Wand und Boden größer als dasjenige beim Natriumoxid. Chemische Spezies von Jod wurden hierbei nicht untersucht.

Beim zweiten Typ von Experimenten wurde die zuvor gefilterte Luft der LTC zunächst durch Verdampfen von frisch hergestelltem, radioaktiv markiertem I₂ beladen und 20 min. später ein Natriumbrand ausgelöst. Hierbei wurden mit 0,8 µm Partikel- und AGB 1 - Aktivkohlepapierfilter Proben genommen. In der Vor-Brand-Phase nahm die luftgetragene Jodaktivität mit einer Halbwertszeit von 400 min ab, wobei 30 % der Aktivität auf dem Partikelfilter gesammelt wurde. Zur gleichen Zeit war bei Kaskadenimpaktormessungen 94 % der Aktivität in der letzten Stufe zu finden ($r < 0,3 \mu\text{m}$). Bei Brandbeginn erfolgte ein Anstieg der luftgetragenen Aktivität, und unmittelbar darauf vorgenommene Filterproben zeigten 99 % der Aktivität auf dem Partikelfilter und 1% auf der Aktivkohle. Natriummassenkonzentration und Aktivität auf dem Partikelfilter zeigten dann einen gleichverlaufenden zeitlichen Abfall, während die Aktivkohlefraktion wesentlich langsamer abnahm und zum Schluß des Versuches überwog. Bei den Kaskadenimpaktormessungen wurde eine deutliche Bevorzugung kleinerer Natriumoxidteilchen bei der Anlagerung von Jodaktivität festgestellt. Das Wand/Boden-Depositionsverhältnis war ähnlich wie im ersten Experiment verschoben.

Der dritte Typ von Experiment war eine Variante des Typs zwei: Die Luft in der LTC wurde nicht gefiltert, um den Einfluß von Kondensationskeimen zu untersuchen. Die Halbwertszeit der Jodaktivität in der Vor-Brand-Phase verkürzte sich auf 100 min, und nur 2 bis 3 % der Probenaktivität erreichte das Papierkohlefilter (gegenüber 70 % oben). Nach Brandbeginn fiel die luftgetragene Aktivität gegenüber oben schneller ab, und die Aktivkohlefraktion zeigte fast keinen Aktivitätsabfall, so daß sie bereits nach 2 Stunden die überwiegende Komponente bildete (gegenüber 15 Stunden oben).

Zur Identifizierung der chemische Spezies des luftgetragenen Jods wurde im Typ 2 der Experimente die verwendete Ausgangssubstanz nachuntersucht und als I_2 verifiziert. Die Proben der Vor-Brand-Phase wurden mit Benzol extrahiert. Das Extrakt enthielt 20 bis 30 % der Aktivität, aber elementares Jod war hierin nicht nachweisbar. Ebenso wurden die Aktivkohlefilter einer späteren Phase des Experiments mit hohem Anteil der Aktivkohlefraktion an der Gesamtaktivität extrahiert; 75 % der Radioaktivität waren extrahierbar, ebenso 22 % aus dem Aerosolniederschlag der LTC; in keinem Falle gelang der Nachweis elementaren Jods in den Benzolextrakten auf spektrophotometrischem Wege.

In Kenntnis dieser Ergebnisse versuchten Kitani et al. /5/ durch Anwendung verbesserter Nachweistechiken die chemische Identität der langzeitluftgetragenen Radiojodfraktion zu klären. Sie verwendeten eine ebenfalls 1 m³ große Brandkammer und Mischungen von hochreinem Natrium mit NaI und ¹³¹I-Zusatz. Es wurden bei insgesamt 15 Versuchsläufen zwei Präparationsverfahren dieser Ausgangssubstanzen angewendet, die die Ergebnisse nicht signifikant beeinflussen. Im übrigen ähnelte die Versuchsdurchführung weitgehend dem vorausgegangenen Experiment des Typs 1, wobei Depositionsuntersuchungen hier entfielen. Dagegen wurde der eingangs beschriebene Maypack-Satz hier aufwendiger mit zwei Partikelfiltern, fünf Schichten Kupfergaze und drei Aktivkohlebetten zur Probenahme verwendet. Diese Aktivkohlefraktion untersuchten die Autoren radio-gaschromatographisch. Den 20 Stunden nach Brandende in der Kammer luftgetragenen Anteil an Radiojod sammelten die Autoren nach Partikelfilterung und Magnesiumperchlorat-trocknung durch Ausfrieren in einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Gefäß. Diese Kühlfallenfraktion wurde mittels eines Heliumstromes in eine Chromatographiekolonne verbracht. Die Kolonnenfüllung bestand aus DOP (15%)-beschichteten Celiten und die Betriebsdaten zur Gaschromatographie waren 30 °C bis 140 °C mit einer Heizrate von 4 °C/min.

Als Ergebnis veröffentlichten die Autoren zum einen eine Tabelle mit den versuchsspezifischen Eingangsdaten (Natrium- und Jodeinwaage, Jodkonzentration und Entzündungstemperatur der Natriumlache) sowie den erhaltenen Aerosol-Jod-Meßwerten (maximale Na- und I-Massenkonzentration, Anteile der Jodaktivitätsabscheidung auf Partikelfilter, Kupfergaze und Aktivkohle in %). Zum anderen wird ein Konzentrations-Zeit-Diagramm gezeigt, nachdem Jodpartikelfraktion und Natriumkonzentration ähnliches Zeitverhalten aufweisen, die Jod-Kupfergazefraktion dagegen einen erheblich schwächeren Zeitgang, bei dem die im doppelt-logarithmischen Maßstab aufgetragenen Meßwerte auch einen noch schwächeren Zeitgang als den von den Autoren durch Eintragen einer Kurve zugeordneten Verlauf interpretieren lassen können. Der Verlauf der Aktivkohlefraktion ist dagegen überraschenderweise fast ohne jede Streuung über die gesamte Meßzeit konstant angegeben. Die Darstellung bezieht sich auf Lauf 4 der Experimentenreihe, ebenso wie die Darstellung eines Radio-Gaschromatogramms, das sich auf die Untersuchung der chemischen Form der flüchtigen Jod-Bestandteile bezieht und im wesentlichen einen MeI-Peak erkennen läßt. Leider geht aus dem Text und den Beschriftungen nicht hervor, welche der eingangs ausführlich als gasradiochromatographisch untersuchten Fraktionen (Aktivkohlefilter/Kühlfallenfraktion) damit gemeint ist und/oder ob dieses Chromatogramm für alle Proben, die der flüchtigen, nichtmolekularen Jodfraktion zugeordnet werden, typisch ist, wie dies der Zusammenfassung und der Schlußdiskussion der Autoren so entnommen werden muß.

Mit dieser Feststellung wird übergeleitet zu den nahezu identischen Experimenten, die von Sagawa et al. /14/ beschrieben werden und die in Unkenntnis obigen Sachverhalts als widersprüchlich angesehen werden können. Diese Gruppe verwendete ein 0,4 m³ großes Brandgefäß, das mit synthetischer Luft (5 bis 21 % O₂) und Feuchtigkeit (0 bis 89 %) beschickt wurde. Die Autoren weisen darauf hin, daß sie die gleichen Nachweisaneordnungen wie im obigen Experiment verwendeten und veröffentlichten schematische Skizzen hierzu. Daraus ist zu entnehmen, daß die Maypack-Probenahme im Kreislaufbetrieb mit Hilfe einer nicht näher spezifizierten Pumpe erfolgte, während die Sammlung der Restfraktion aus dem gleichen Probenahmerohr durch Ventilumschaltung im Auspuffbetrieb erfolgte. Nur in diesem Strang wurde die Radio-Gaschromatographieanalyse mit gegenüber den bei Kitani et al. beschriebenen Betriebsdaten modifizierten Bedingungen vorgenommen.

So unterschied sich die Geometrie der Kolonne; als Transportgas wurde Stickstoff von 60 °C verwendet, und Kolonne und Detektor waren auf 60 bzw. 90 °C vorgeheizt. Ein NaI-Szintillationszähler war zusätzlich nachgeschaltet. Als Ergebnis wird angegeben, daß am Ausgang der Kolonne keine ^{131}I -Aktivität festgestellt werden konnte. Ein aus der Umgebungsluft radio-gaschromatographisch erzeugter MeI-Peak, der als Untergrundwert angesehen wurde, konnte unter keinen der gewählten Versuchsbedingungen erhöht beobachtet werden. Die zeitlichen Verläufe der Massenkonzentrationen von Natrium und der Jodfraktionen Partikelfilter/Kupfergaze/Aktivkohlebetten werden für alle Testläufe angegeben. Die Partikelfraktionen zeigen den ähnlich schnellen Abfall wie bei Kitani et al. Kupfergaze- und Aktivkohlefraktionen zeigen einen untereinander fast gleichen, langsameren Abfall. Weiterhin wird noch für den Fall eines Laufes mit 21 % O_2 und 0 H_2O die Verteilung der Jodaktivität auf den Stufen des Maypack-Sammlers angegeben; 98% ist der Anteil des ersten (0,3 μm) Partikelfilters, knapp 1 % (!) der des zweiten, etwa 0,5 % der der Kupfergaze stark 1 % der des ersten Aktivkohlebettes und 0,05 %/oo der des zweiten. Die Radiojodaktivität des dritten Aktivkohlebettes lag stets unterhalb der Nachweisgrenze.

Als Besonderheit sei zu den Experimentreihen beider Autorengruppen nachgetragen, daß in jeweils zwei Läufen Kerosin dem Natrium zugegeben wurde, um den möglichen Einfluß organischer Substanz zu untersuchen. Eine innerhalb der Streuung der veröffentlichten Daten signifikante Änderung ist dabei nicht zu beobachten gewesen.

2.4. Zusammenfassung der früheren Natriumbrandexperimente zur Radiojodfreisetzung

Aus den experimentellen Ergebnissen, wie sie die Autorengruppen veröffentlicht haben, läßt sich unter Zurückstellung der jeweiligen Interpretationen die folgende einheitliche Beschreibung geben: Verbrennt man Natrium mit Radiojodzusatz, so beobachtet man: Die Hauptmenge des luftgetragenen Natriumbrandaerosols schlägt sich an den Wänden und dem Boden des Versuchsgefäßes nieder. Wie Filterproben, Impaktormessungen und Benzolextraktionen aus Niederschlag und gefilterter Substanz zeigen, ist die überwiegende Menge der freigesetzten Radiojodaktivität mit diesem Aerosol verbunden. Diese "Verbindung" ist jedoch, in Abhängigkeit des Versuchsszenarios, nicht homogen, wie aus den verschiedenen spezifischen Aktivitäten von Wand- und Boden-deponierter Fraktion und gefilterten Fraktionen entnommen werden kann. Eine weitere Beobachtung ist die, daß bei Probenahmen aus dem Luftfilter mittels Maypack-Sammlern die zu messende Jod-Radioaktivität anfänglich auf dem ersten Filter durchschnittlich 98 % der Gesamtprobe beträgt und im Laufe des Aerosolabbaus in der Brandkammer sich mehr auf die folgenden Abscheidestufen verlagert. Schließlich soll nach Kitani et al. eine über den gesamten Zeitraum des Versuchsablaufes luftgetragene Spezies von Jodaktivitäten in konstanter Konzentration existieren, die er in der beschriebenen Weise untersucht. Ob sich die Aussage, MeI nachgewiesen zu haben, auf diese Fraktion bezieht, bleibt unklar. Sagawa et al. können auf diesem Wege jedenfalls kein Radiojod nachweisen.

Die nach den Beobachtungen möglichen Interpretationen sind jedenfalls keineswegs eindeutig. Festzustellen ist:

- Aus /12/ kann abgeschätzt werden, daß bei Art der hier angeführten Experimente die maximal gemessene luftgetragene Aerosolmassenkonzentration bei Hochrechnung auf das gesamte Volumen ca. 2/3 der freigesetzten Masse ergibt. 1/3 entzieht sich der Probenahme durch frühzeitige Abscheidvorgänge. Der Aktivitätsanteil in dieser Fraktion ist wenig bekannt, aber bei Berechnung eines Schadenpotentials in Abzug zu bringen. Speziell bei der Übertragung auf größere Volumina, längere Branddauer und größere involvierte Natriummengen kann dieser Anteil beträchtlich steigen.

- Aus /14/ ergibt sich, daß die Effizienz der verwendeten Maypack-Partikelfilter deutlich geringer als 99 % ist. Wenn das zweite Partikelfilter noch 1 % auffängt, deutet dies auf das Vorhandensein einer Fraktion sehr kleiner Partikel hin, die sowohl vom - zunächst unbeladen - ersten Filter, als auch vom nachgeschalteten baugleichen zweiten Filter durchgelassen werden. Dies bedeutet dann, daß der durchgelassene Massenanteil erstens von der Gesamtbeladung abhängt, zweitens mehr als 1% beim ersten und ca. 40% beim zweiten Filter ausmachen kann und drittens gegen Versuchsende, bei dem Beladung und mittlere Partikelgröße kleiner werden, mit vermehrtem Durchlaß zu rechnen ist. Nach /13/ sind Versuchsbedingungen möglich, bei denen zudem die spezifische Aktivität bei kleineren Partikeln größer ist. Ohne eine gleichzeitige Untersuchung auf den Natriumgehalt in den nachfolgenden Maypack-Sammlerstufen kann also nicht ohne weiteres davon ausgegangen werden, daß Jodaktivität auf den Aktivkohleschichten zu 100 % mit nichtpartikelförmigem Jod zu assoziieren ist. Auch das Zeitverhalten des Verhältnisses Aktivkohlefraktion/Partikelfilterfraktion ist kein eindeutiger Beweis für flüchtige Jodspezies. Festzuhalten ist, daß zumindest eine "schwer filterbare Radiojodfraktion" offenbar existiert, die an der Ablagerung weniger stark beteiligt ist.

- Zu den Messungen zum Zeitverhalten ist anzumerken, daß offenbar alle Proben über den gleichen Probenahmestrang den Brandgefäßen entnommen wurden. Von zahlreichen Jodspezies sowie von Aerosolen allgemein ist jedoch bekannt /15/, daß sie an (Edelstahl-) Wänden anlagern bzw. adsorbieren und desorbieren bzw. mitgerissen werden können. Hierdurch kann ein verzögerter oder sehr geringer Abbau gegen Versuchsende vorgetäuscht werden. Eine Endbestimmung des Radiojodgehalts in der Probenahmestrecke ist bei Untersuchungen in der Größenordnung weniger % der Probemengen unerlässlich, um zu eindeutigen Aussagen zu gelangen.

- Bei der Identifizierung der chemischen Spezies der Radiojodverbindungen, wie Kitani et al. sie vorgenommen haben, fällt auf, daß im Zuge der Untersuchungen eine Reihe organischer Substanzen mit großer Oberfläche Verwendung finden, die mit der zu untersuchenden Substanz längere Zeit und auch bei erhöhten Temperaturen in Wechselwirkung treten; Aktivkohle im Maypack-Sammler und DOP (Diethylphthalat) in der Radio-Gaschromatographiesäule. Hier

würde ein Nachweis erwartet, daß andere Jodspezies als MeI in einem solchen System keine MeI-Anzeige vergleichbarer Größe generieren können.

- Zum Nachweis, daß in der Brandkammer auch nach langer Zeit eine Radiojodspezies luftgetragen vorhanden bleibt, wäre es wünschenswert gewesen, den Inhalt der Trocknungsstrecke und die ausgefrorene Substanz global auf das Vorhandensein von Radiojodaktivität zu überprüfen und die Gesamtmengen zu bestimmen.

- Es ist experimentell nicht sichergestellt, daß bei den durchgeführten Brandversuchen nicht in der Tat größere Mengen als die angegebenen als flüchtige Jodspezies entstehen, die beim Durchgang durch ein mit Natriumbrandaerosolen beladenen Partikelfilter umgewandelt und/oder zurückgehalten werden.

3. DAS METANA-PROGRAMM: VERSUCHE UND ERGEBNISSE

3.1. Vorbemerkungen

Das Resultat der Literaturstudie war, daß der Kenntnisstand zum Problem der organischen Jodverbindungen beim SNR-Störfall für belastbare Aussagen im Genehmigungsverfahren nicht ausreicht, sondern zusätzliche Experimente erfordert. Die experimentellen Randbedingungen wurden gemeinsam mit INTERATOM diskutiert und basieren auf Werten aus den SNR 300 Auslegungsüberlegungen. Das Ziel sollte sein, die Grenze aufzuzeigen, bis zu der bisherige Konservatismen zuverlässig abgebaut werden können. Hierzu ausreichend wurde folgendes Lösungskonzept gefunden:

- Es werden nur Versuche zum Abbau, nicht aber zur Bildung von MeI durchgeführt. Es wird also hypothetisch angenommen, daß MeI bereits vorhanden wäre.
- Der experimentelle Aufbau basiert auf dem Versuchsstand NALA II /22/ mit 2,2 m³-Behälter.
- Es wird, um die Errichtung eines Kontrollbereiches zu vermeiden, nur mit nichtradioaktivem Material gearbeitet. Bei Verwendung radioaktiven Tracermaterials würde die Nachweisempfindlichkeit nicht ausreichen, um bei den gewünschten niedrigen MeI-Konzentrationen zeitauflösend arbeiten zu können.
- Es werden, wie bei NALA II, Versuche in Inertgasatmosphäre durchgeführt mit Natriumaerosol, das durch Verdampfen von flüssigem Natrium erzeugt und durch Regeln der Natriumlachentemperatur in der Natriummassenkonzentration beeinflusst wird. Zusätzlich werden Versuche mit brennendem Natrium in sauerstoffhaltiger Atmosphäre bzw. Natriumbrandaerosol durchgeführt.
- Der mögliche Einfluß von UV-Strahlung soll geprüft werden. (Photosynthese oder Photolyse von MeI), ebenso der Einfluß der relativen Feuchte.

Ausgehend von definierten MeI- und Natriumaerosolkonzentrationen im Behälter war die zeitliche Konzentrationsabnahme der beiden Spezies zu bestimmen und zu interpretieren. Die wesentliche Modifikation des Versuchsstandes betraf die Bereiche MeI-Analyse, MeI-Zugabe und Natriumzugabe bei Brandversuchen. Für den MeI-Nachweis fiel die Wahl einem Vorschlag von Herrn Dr.N. Hanebeck /23/ folgend auf die spektrale Infrarotabsorptionsanalyse. Dieses Verfahren bietet neben hoher Empfindlichkeit bei ausreichender Selektivität vor allem die Möglichkeit der On-Line-Messung.

3.2. Der experimentelle Aufbau

In Abb. 1 ist der experimentelle Aufbau schematisch dargestellt. Der Versuchsbehälter hat ein Volumen von 2,2 m³ und ist beheizbar bis ca. 150 °C. Deckel- und Bodenkalotte sind demontierbar. Die Bodenkalotte trägt ein angeflanshtes Gefäß mit 26 cm Durchmesser zur Aufnahme von maximal 2 kg Natrium. Das Gefäß wird extern mit einem Azetylenbrenner beheizt; damit können Natriumtemperaturen unter Inertgas bis 800 °C und Aerosolkonzentrationen bis zu 20 g Na/m³ erreicht werden. Zwischen der Deckelplatte und dem zylindrischen Mittelteil wurde eine den gesamten Querschnitt abdeckende Filtermatte auf einem Stützgitter eingelegt. Die Filtermatte ist durchlässig für Gase, nicht aber für die Natriumpartikel, die die IR-Spektroskopie beeinträchtigen würden.

Für die IR-Analyse des Trägergases im Kessel, aber auch zur Kalibrierung und Zudosierung von gasförmigen und flüchtigen Partnern (MeI, H₂O, CH₄, CO₂, C₂H₆) wurde ein umschaltbarer Kreislauf folgenden Aufbaus installiert:

Die kleinste Schaltmöglichkeit diente zum Kalibrieren: In der Reihenfolge offenes Bypassventil, Filter, 4-Kopf-Membranpumpe, IR-Langwegkuvette, Manometer, Überströmdruckregler, Durchflußmesser, Gaszudosierung, Einspritzseptum Bypassventil konnte mit reinem Argon gespült werden. Durch Öffnen des Auslaßventils in der Deckelkalotte konnte mit partikelfreiem Trägergas aus dem Kessel gespült und kalibriert werden. Durch Schließen des Bypassventils und Öffnen des Einlaßventils in die Deckelkalotte war ein Kreislaufbetrieb möglich, der diffusiv an das gesamte Kesselvolumen angekoppelt war, aber das Deckelkalottenfilter nicht mit Strömung beaufschlagte. Bei dieser Betriebsart wurde das Deckelkalottenfilter vernachlässigbar mit Natriumaerosol beladen, so daß für spätere Auswertungen Vergleichsmessungen vorlagen, bei denen eine eventuell denkbare Reaktion des MeI mit dem sich bildenden Filterkuchen ausgeschlossen werden konnte. Von Nachteil war die relativ lange Mischzeit bis zur homogenen Verteilung zudosierten Stoffes in Deckelkalotte, Meßkreiskauf und Gesamtvolumen (ca. 20 min). Raschere Durchmischung (ca. 5 min) wurde erreicht, wenn der Auslaß des Kreislaufes mit dem unteren Teil des Kessels verbunden wurde und direkt vor Kesselintritt (gegebenenfalls mit Begleitbeheizung) zudosiert wurde. Hierbei wurde das Deckelkalottenfilter mit maximal 100 l/min Argonströmung bei einem Filterdurchmesser von 1 m beaufschlagt. Die Begleitheizung am Einspritzseptum war

notwendig bei größeren MeI-Mengen und bei H₂O-Zudosierungen. Weiterhin befanden sich am Kreislauf die Entnahmestellen für O₂ und H₂-Meßgeräte zur laufenden Überwachung und eine Bedarfs-Abströmöffnung. Zeitweilig befanden sich auch zwei gleichartige IR-Analysengeräte^{*)} zur simultanen Messung auf verschiedenen Wellenlängen im Einsatz.

Die Massenkonzentration der gasgetragenen Natriumpartikel wurde sowohl diskontinuierlich mit Waschflaschen bestimmt als auch kontinuierlich mit einem automatisch arbeitenden Gerät (SAMM /24/ "Sodium Aerosol Mass Monitor") mit ca. 5 min Zeitverzögerung überwacht. Ohne laufende Eingriffe zur Beseitigung von Partikelablagerungen in Zuleitung und Auflösekammer kann diese Anordnung maximal bis 5 g/m³ Natriumaerosolmassenkonzentration betrieben werden. Kleinere und möglichst zeitkonstante Konzentrationen werden sehr zuverlässig registriert.

Zeitweilig war im Kessel eine 125 W Hg-Hochdrucklampe installiert, um den möglichen Einfluß von UV-Licht auf MeI-Abbau und/oder Rückbildung zu testen. Bei einigen Versuchen mit niedrigerer Gastemperatur (unter 70 °C) war zur gleichmäßigen Gasumwälzung im Reaktionsvolumen ein Ventilator eingebaut und wahlweise in Betrieb. Zur Bestimmung fester Reaktionsprodukte waren Sedimentationsprobebleche in verschiedenen Höhen im Kessel angebracht. Der Kessel konnte evakuiert, ausgeheizt und mit Argon, Stickstoff, synthetischer oder Umgebungsluft gefüllt werden. Während der Experimente wurde der Druck auf einige mm Wassersäule über Umgebungsdruck automatisch konstantgehalten.

Bei den Natriumbrandversuchen wurde das Na-Lachengefäß als Brandpfanne benutzt. Für einzelne etwas "größere" Brände wurde ein Armloch am Kessel geöffnet, ein Stück von ca. 150 g rasch in die Pfanne gelegt, lose Thermoelemente am Pfannenboden etwas ausgerichtet, das Loch verschlossen und die Pfanne zügig auf 400 °C beheizt. Die ersten Versuche fanden jedoch mit Natriumschnitzel von ca. 10 g statt, die durch ein Laderohr mit äußerlicher Abdichtung vorgeschoben werden konnten, bis sie in die vorgeheizte Brandpfanne fielen. Hier konnten ein gut definierter Brandbeginn eingeleitet werden und auch fortgesetzte Kleinbrände zur Erzeugung näherungsweise konstanter Brandaerosolmassenkonzentration unterhalten werden. Der Brandverlauf war jedoch unbeeinflussbar uneinheitlich,

*) Wir danken der Firma ANTECHNIKA für die kostenlose Leihgabe.

da abhängig von Auftreffort der Natriumschnitzel und Anzahl der Stücke, die im Versuchsverlauf im Laderohr gerne anklebten. Reproduzierbare MeI-Abbauvorgänge wurden dagegen in einem zweiten Aufbau erzielt, bei dem ein weites Laderohr hoch über der Brandpfanne angebracht war, in dem bis zu 7 Glasschälchen Platz fanden. Diese waren luftdicht verschlossen und enthielten abgewogene Natriummengen zwischen 30 und 45 g. Die Brandpfanne war mit Aufschlagkanten versehen, die auch bei Gegenwart von weichen Reaktionsrückständen vorausgegangener Brände die fallende Glasschale beim Aufprall bersten ließ. Daraufhin erfolgte zumeist spontan ein zwei bis fünf Minuten dauernder Natriumkleinbrand, der bei ursprünglich leerer Brandpfanne einen lebhaften, bei bereits mit Überresten reichlich gefüllten Pfannen einen mehr glimmenden Verlauf mit geringem Auf-flackern zeigte. Ebenfalls bei den Brandversuchen war auch testweise eine Schüttvorrichtung für Jodkristalle in maximaler Kesselhöhe installiert, mittels der zu verschiedenen Stadien der Natriumbrände und des MeI-Abbaus Joddämpfe durch Riesellassen von Kristallen im Kessel erzeugt wurden oder auch der gesamte Inhalt zugleich in die glimmende Brandpfanne abgeworfen wurde.

3.3. Infrarot-Spektroskopie

MeI besitzt im IR-Bereich elf ausgeprägte Absorptionslinien, und zwar

ν_1	3,37 μm	$2\nu_2$	4,02 μm
ν_2	7,99 μm	$2\nu_5$	3,52 μm
ν_3	18,77 μm	$\nu_2 + \nu_6$	4,69 μm
ν_4	3,27 μm	$\nu_3 + \nu_6$	7,10 μm
ν_5	6,95 μm	$\nu_5 + \nu_6$	4,31 μm
ν_6	11,34 μm		

Die analytisch prominentesten Linien sind ν_1 , ν_2 und ν_6 , da diese am wenigsten mit H_2O -Banden und der CO_2 -Linie interferieren. ν_1 befindet sich jedoch im Bereich der Absorption fast aller Kohlenwasserstoffe und ist somit bei Bildung von gasförmigen Produkten aus dem CH_3 -Rest für den MeI-Abbau nicht mehr spezifisch. ν_2 absorbiert intensiv, ist aber noch schwach von H_2O und CH_4 -Absorption überlagert. ν_6 ist nahezu störungsfrei (unter allen Bedingungen dieser Experimente,) aber weitaus unempfindlicher (vgl. Fig. 2). Wegen der Breitbandigkeit des Signals, der wellenlängenabhängigen Transmission des Meßgerätes und der Einstell- und Ableseunschärfe tritt der Gerätefehler hier begrenzend hervor (vgl. Fig. 3 und 4).

Verwendet wurde das Einstrahl-Spektrometer MIRAN/IA mit einer 20 m Langwegkuvette. Das Spektrometer kann mit drei Spaltbreiten, mit fest eingestellter Frequenz oder im kontinuierlich durchlaufenden Scanbetrieb arbeiten. Im letzten Falle folgen drei leicht überlappende Frequenzfilterbereiche aufeinander, die nach größeren Wellenlängen hin jeweils geringere Auflösung und höhere Transmission zeigen. Der insgesamt verfügbare Meßbereich von 2,5 bis 14,5 μm wird in ca. 13 Minuten durchfahren mit anschließender 2-minütiger Totzeit. Bei Auto-triggerung eines geeignet eingestellten Schreibers werden also im Abstand von 15 min Spektrenfolgen (x-t) übereinanderliegend aufgezeichnet, die nach kurzer Eingewöhnung eine hervorragende Übersicht über das Gesamtgeschehen im Reaktionsraum im Bereich IR-absorbierender Gase liefern. So ist bei nicht zu großen Änderungsgeschwindigkeiten der Abbau von H_2O , CO_2 und MeI bei Gegenwart von Natriumaerosol ebenso zu sehen wie die Bildung von Kohlenwasserstoffen oder Zutritt von H_2O , CO_2 aus der Luft oder Verunreinigungen (z.B. durch heftigen Natriumbrand verschwelender Kunststoff oder Vakuumfett). Zur Auflösung

schneller verlaufender Vorgänge ist das Einstellen einer Festfrequenz notwendig. Hierzu mußte stets das gesuchte Absorptionssignal generiert werden, da die Skalenablesung nicht die erforderliche Einstellgenauigkeit gewährleisten konnte. Außer in Transmission konnte hier auch noch in Absorptionsanzeige gearbeitet werden und die Empfindlichkeit mehrfach gesteigert werden (0,1 A Vollauschlag, 10 % davon umgebungsabhängige Drift). Die Langweg-Gasküvette wurde zwecks Vermeidung von Kondensation und Temperaturschwankung beheizt und auf 60 °C thermostatisiert. Durch Verwendung einer 4-köpfigen Membranpumpe mit nachgeschaltetem großflächigen Filtergehäuse und eines Überström-Druckreglers wurde der Kuvettendruck recht gut konstant auf 3 bar gehalten und auch in den Betriebspausen ein Überdruck sichergestellt. Die Eigenschaften des IR-Analysators änderten sich - mit Ausnahme eines geringen Nachlassens der gesamten Signalintensität - über den Experimentierzeitraum nicht.

3.4. Versuche mit metallischem Natriumaerosol

3.4.1. Durchführung

Die Gasatmosphäre bestand aus reinem Argon oder Stickstoff. Die Temperaturen betragen 130 °C, 70 °C und 50 °C, die Anfangskonzentration betrug standardartig 20 vpm, zur Reaktionsratenbestimmung^{*)} auch 100 und 200 vpm. Das metallische Natriumaerosol wurde durch Erhitzen einer Natriumlache erzeugt; beste Reproduzierbarkeit der Abbaugeschwindigkeit war gegeben, wenn die luftgetragene Massenkonzentration konstant gehalten wurde. Die Dosierung von MeI erfolgte durch Einspritzen abgemessener Flüssigkeitsmengen durch ein Septum in den Kreislauf, aus dem das MeI-Gasgemisch in das Reaktionsvolumen gespült wurde. Da die Durchmischungszeit im Reaktionsvolumen zunächst stark von der Temperatur im Natriumgefäß abhing, wurde noch ein Mischungsventilator im Volumen installiert, der innerhalb von 5 Minuten homogene Verteilung bewirkte.

*) Reaktionsordnung 1 bedeutet konzentrationsunabhängige Halbwertszeiten. Kleinere Werte besagen, daß mit fallender Konzentration die Halbwertszeiten kürzer sind (vergleiche auch Anhang, Tabelle 2).

3.4.2. Experimentelle Befunde

In inerter Atmosphäre wurden 20 vpm MeI bei Aerosolmassenkonzentrationen größer 3 g/m^3 schneller als meßbar abgebaut; die Halbwertsreaktionszeit muß somit unter 2,5 min liegen. Bei Konzentrationen um $0,1 \text{ g/m}^3$ liegt diese Zeit bei 20 min. Die Pseudo-Reaktionsordnung^{*)} bezogen auf die MeI-Konzentration beträgt 0,6. Die CH_3 -Anteile des MeI werden zu 1/5 in Äthan und zu 1/4 in Methan umgewandelt.

Zugaben von Jodkristallen, gasförmigem Methan, UV-Bestrahlung sowie Belüftung nach Versuchsende konnten in keinem Falle einen Wiederanstieg der MeI-Konzentration bewirken. Bei Bilanzierungsanalysen wurde die als MeI in den Kessel zugegebene Jod-Menge in den Ablagerungen quantitativ wiedergefunden.

Aus den Reaktionsordnungen kleiner eins kann gefolgert werden, daß die geschwindigkeitsbestimmende Größe nicht chemischer Natur ist, sondern ein Transportphänomen (dies wird dadurch unterstützt, daß keine signifikante Geschwindigkeitsabhängigkeit von Gasart und -temperatur gefunden wurde). Unter allen Bedingungen wurde stets nur ein Verschwinden, niemals ein Anstieg oder Wiederanstieg der MeI-Konzentration gefunden. Die Abbaueiten lagen auch bei geringen Aerosolkonzentrationen im Bereich von Minuten bis zu einer Stunde. Dabei stellt die hier gewählte Nachweisttechnik sicher, daß kein luftgetragenes MeI sich der Messung etwa entzogen hätte. Am abgelagerten, bereits kalten Aerosol wurde kein Abbau beobachtet; bei erneutem Erhitzen setzte ein teilweiser Abbau ein.

3.5. Versuche mit brennendem Natrium und Natriumbrandaerosol

3.5.1. Durchführung

Nachdem bei ersten orientierenden Brandversuchen einige schwer interpretierbare und wenig reproduzierbare Meßsignale erhalten worden waren, wurden Nullversuche ohne Zugabe von MeI durchgeführt, bei denen fortlaufend IR-Spektren des Kessel-

*) Die Pseudo-Reaktionsordnung bezieht sich auf die Konzentration nur eines Reaktionspartners

gases aufgezeichnet wurden. Hierbei wurden alle Stationen eines MeI-Brandversuches durchfahren, wie Erhitzen der Brandpfanne, Wandbeheizung, Ventilator-durchmischung und Natriumbrand. Dabei wurde ein Einfluß von erhitztem Vakuumfett sowie in Hohlräumen eingeschlossener Feuchtigkeitsreste nahe der Brandpfanne festgestellt, der sich z. T. beim Erhitzen, z. T. aber erst bei Beginn eines Natriumbrandes bemerkbar machte. Ab dem dritten Brand einer Serie unterblieben solche Störungen, die bei späteren Versuchen ausgeschlossen werden konnten.

Eine hier als "Standard" bezeichnete Versuchsserie wurde so durchgeführt, daß zunächst die Brandpfanne auf ca. 500 °C vorgeheizt wurde (mittels externem Azethylenringbrenner) und anschließend die Zudosierung von 20 ppm MeI durch die Abluft des Meßkreislaufs in das Reaktionsvolumen erfolgte. Durch fortlaufendes Aufzeichnen des IR-Absorptionsspektrums wurde der Zeitpunkt eines stabil konstanten MeI-Signals ermittelt. Daraufhin wurde ein Natriumbrand durch Einwerfen eines oder mehrerer 40 g-Schälchen herbeigeführt. Während Variationen der eingeworfenen Natriummenge gezielt durchgeführt wurden, ergaben sich unbeeinflussbar Unterschiede im Brandverhalten in Abhängigkeit der Auftreffstelle der Schälchen, der bereits vorhandenen Brandproduktkruste und der Vorheiztemperatur. Da die in der Brandpfanne angebrachten Thermoelemente (2 Stück) durch Schälchentreffer, Brandeinwirkung und Krustenbildung verändert wurden, war deren Anzeige nur ein ungefähres Maß für die Vorheiztemperatur und ein Indikator für Brandbeginn und -ende. Eine Brandtemperaturbestimmung war ursprünglich nicht beabsichtigt und konnte auch im Nachhinein nicht rekonstruiert werden. Durch visuelle Beobachtung der Helligkeit über der Brandpfanne sowie Thermoelementanzeigenschwankung bzw. -differenzen konnte eine grobe Einteilung in "lebhaft", "ruhig - gleichmäßige" und "Glimmbrände" vorgenommen werden. Bei annähernd gleichartig wiederholter Pfannenbeheizung innerhalb einer Versuchsserie ohne Brandpfannenreinigung tendierten die einzelnen Brände dazu, nacheinander in der Reihenfolge obiger Einteilung zu verlaufen. Dabei war bei sonst gleicher Natriummenge die Branddauer bei späteren Kleinbränden etwas länger, die gemessene Aerosolmassenkonzentration jedoch jeweils sehr ähnlich. Diese wurde mit einem automatisch arbeitenden Gerät /24/ kontinuierlich mit ca. 5 Minuten Verzögerung gemessen.

In Ergänzung dieser "Standardversuche" wurden folgende Varianten untersucht:

- die Zugabe von MeI erfolgte erst 5 Minuten nach Brandende
- es wurden MeI-Konzentrationen von ca. 200, 100 und 50 vpm, aber auch von Restkonzentrationen im Bereich 3 ppm untersucht.
- es wurde das Verhalten bei Kleinbrandfolgen (mit 10-g-Mengen und mit 50-g-Mengen Natrium) mit näherungsweise konstanter Aerosolmassenkonzentration untersucht.
- es wurden einzelne etwas größere Brände mit ca. 140 g Natrium untersucht.

Weiterhin wurde das Langzeitverhalten eines Systems untersucht, das durch kaltes, längere Zeit abgelagertes Aerosol, mehrere vorausgegangene Abbaumessungen sowie keine oder erneut hinzugegebene MeI-Restkonzentration gekennzeichnet war. Es wurde geprüft, ob durch Zeit-, Befeuchtungs- oder Belüftungseinfluß (mit Umgebungsluft) Änderungen im IR-Spektrum zu beobachten waren, speziell bei CH_3 -, CH_4 - oder MeI-Wellenlängen. Ebenfalls wurde untersucht, ob durch Zugabe von Jod (in Form von Jodkristallen) oder Methan vor, während oder nach Natriumbränden ein Anstieg der MeI-Konzentration beobachtbar sei. Ein weiterer Gegenstand war der mögliche Einfluß von UV-Strahlung (im Sinne einer Simulation radiolytischen Strahlungseinflusses beim Störfall); hierzu wurde eine 125-W Quecksilber-Hochdrucklampe mit Emission bei 254 nm (= 4,88 eV) und 366 nm (= 3,38 eV) während verschiedener Experimentierphasen ein- und ausgeschaltet.

3.5.2. Experimentelle Befunde

- Ein Einfluß der UV-Bestrahlung konnte nicht festgestellt werden.
- Ein Wiederanstieg der MeI-Konzentration (ohne erneute MeI-Zugabe) konnte unter keinen Bedingungen beobachtet werden.
- Ein Einfluß von geringen Feuchtezugaben konnte nicht festgestellt werden. Stärkere Feuchtigkeitszugabe störte die IR-Messung insgesamt, so daß bei höheren Feuchten (r. F. ≥ 10 %) keine Aussagen möglich sind.
- Im IR-Spektrum sichtbare Reaktionsprodukte des CH_3 -Radikals wurden, anders als im inerten Fall, niemals beobachtet; es wird vermutet, daß Natriumalkoholate gebildet wurden.
- Zur Charakterisierung des MeI-Abbaus in Natriumbrandszenarios muß beachtet werden, daß zu jeder Menge abzubauenen MeI eine Mindestmenge von Natrium verbrennen muß; andernfalls bleibt der MeI-Abbau unvollständig. Unter den

gegebenen Versuchsbedingungen kann diese Mindestmengenfunktion entweder als nullpunktverschobene Gerade oder als Parabel der Ordnung 2/3 gedeutet werden. Beide Darstellungen sind mit den Meßwerten bei gegebener Streubreite verträglich. In Zahlen lautet der Zusammenhang jeweils:

$$m = 30 + 0,57 v \quad (1) \quad \text{bzw.} \quad m = 100 \cdot \left(\frac{v}{105}\right)^{2/3} \quad (2)$$

mit m = Masse des verbrannten Natriums in g

und v = abgebaute Menge MeI, gemessen als Flüssigvolumen in μl

(grobe Punktangabe unter Ignorierung der Nichtlinearität: um 100 μl MeI im 2 m^3 -Kessel abzubauen, müssen 100 g Na verbrennen)

- Beim Zeitverhalten des MeI-Abbaus sind deutlich zwei Phasen zu unterscheiden: Ein kurz nach Brandbeginn einsetzender, rascherer Abbau, der etwa die zwei- bis dreifache Branddauer anhält und ein nachfolgender, deutlich langsamerer Abbau, der über Stunden hinweg anhält und auch mit der nachlassenden Aerosolmassenkonzentration nicht korreliert ist. Während der ersten Phase wurde unter den oben angegebenen Natriummindestmengen etwas mehr als die Hälfte des MeI abgebaut; die Pseudoreaktionsordnung dieser Phase, bezogen auf die MeI-Konzentration, beträgt 0,23. Der entsprechende Wert für die zweite Phase beträgt 0,35 (bezogen auf die gleiche Anfangs-konzentration). Wird die MeI-Zudosierung erst nach Brandende vorgenommen, so wird nur die zweite Phase beobachtet.

Die Ergebnisse können, in folgender Weise bewertet, als konsistent angesehen werden:

- Eine Mindestmenge an Natrium muß, möglichst zügig, brennen, um ein reproduzierbar reaktives Abbaupotential im Kessel zu erzeugen. Hieraus resultiert die "Nichtlinearität" oder die "Nullpunktverschiebung" der Formelansätze (1) bzw. (2). Zur Extrapolation auf größere Volumina sollte (1) verwendet werden, mit entsprechender Hochrechnung der Natriumabsolutmenge.
- Für reproduzierbare Abbauraten ist eine Mindestdurchmischung im Volumen erforderlich. Bei zügig verlaufenden Bränden ist dies zu Anfang bereits durch den Brand selber gegeben; die "späte" Phase bedarf der Unterstützung durch natürliche turbulente Konvektion, z.B. durch zusätzliche Wärmequellen oder durch Zwangsumwälzung.

- Bei Fehlen der obigen Voraussetzungen muß mit wechselnden Geschwindigkeiten beim MeI-Abbau gerechnet werden. Völlige Stagnation wird beobachtet, wenn nach (1) bzw. (2) die verbrannten Natriummengen nicht ausreichen. Bei fortgesetzten Kleinbränden können - unregelmäßig - rasche Abbauphasen vorübergehend eintreten.

3.6. Zusammenfassung der Ergebnisse der Experimentalauswertungen

In diesem Abschnitt soll versucht werden, durch möglichst gleichartige mathematische Formulierung den zeitlich unterschiedlichen Reaktionsverlauf von MeI in Umgebung metallischen bzw. Brandaerosols möglichst vergleichbar darzustellen. Zu diesem Zweck werden alle allgemein bereits beschriebenen Versuchsbedingungen nicht nochmals wiederholt, sondern lediglich die unterschiedlich zu beachtenden Kennwerte bzw. Abhängigkeiten gegenübergestellt.

Versuche in metallischer Natriumaerosolatmosphäre (künftig kurz "A" bezeichnet) sind gekennzeichnet durch:

- a) Gasart: Argon und Stickstoff; 50, 70 und 130 °C - kein signifikanter Einfluß dieser Größen.
- b) Aerosolkonzentration: zwischen 0,01 und 5 g/m³ meßbar; konstante Plateaus zwischen 0,09 und 3g/m³ - die gemessene Pseudoreaktionsordnung für Na liegt bei 2; dieser Wert hat mit Reaktionskinetik jedoch nichts zu tun; es fallen stets bedeutend größere Mengen des Reaktionspartners Na durch aerosolphysikalische Prozesse aus und werden frisch nachgeliefert, als der parallel dazu verlaufenden chemischen Reaktion entspricht.
- c) Durchmischung: Zur Erzeugung kleiner Aerosolmassenkonzentrationen muß die Pooltemperatur gering sein (ca. 350 °C) und die natürliche turbulente Konvektion damit ebenfalls. Hier muß künstlich durchmischelt werden (Zwangskonvektion), um reproduzierbare Vorgänge zu beobachten.
- d) Reihenfolge der Zudosierung: MeI bzw. Aerosolerzeugung hat auf das Zeitverhalten keinen Einfluß (lediglich auf die erzielbaren Meßdaten).
- e) Flächeneffekte an beladenen Filtern und Wänden konnten nicht festgestellt werden bzw. waren äußerst gering bei Hochheizen der beladenen Wand über 180 °C.

f) Auch die Versuche mit wechselnder Aerosolmassenkonzentration (vgl. "altes" und "frisches" Aerosol, "kalte" Na-Pooloberfläche) ergaben, wenn auch numerisch nicht im Detail auswertbar, keine von der angegebenen Formel abweichenden Besonderheiten.

Versuche in Natriumbrandszenarios (Kurzbezeichnung "B") sind gekennzeichnet durch:

- a) Synthetische Luft, verbrannte Natriummenge stets klein gegen Sauerstoffvorrat (max. 1,5 % Verbrauch).
- b) Zwangsumwälzung durch Ventilator, da anders Versuchsablauf nicht reproduzierbar; hierdurch bedingt Gastemperatur ≤ 70 °C, außer kurzzeitig während heftiger Brände.
- c) Brandpfannentemperatur zwischen 400 °C und 850 °C (kurze Spitzenwerte); z. T. wurde nach Brandende auch weitergeheizt. Außer über das Natrium-Brandgeschehen keine signifikante Koppelung mit dem MeI-Abbau.
- d) Der Abbau von MeI kommt zum Stillstand, wenn nicht genügend viel Natrium (entsprechend der MeI-Konzentration) verbrannt wurde. Weitere Folgebrände setzen den Abbau dann erneut fort. Diese Beobachtung wurde in einer Beziehung (Mindest-Natriummengen) formuliert.
- e) Die Natriumbrandaerosolmassenkonzentration läßt sich nicht zur MeI-Abbaugeschwindigkeit korrelieren, da der Zeitpunkt der MeI-Zugabe relativ zum Brandgeschehen von überwiegender Bedeutung ist.
- f) Es gibt zwei deutlich voneinander abgesetzte Phasen des MeI-Abbaus: Die frühe, relativ schnelle Phase vom Beginn eines sichtbaren Brandes andauernd bis über das Brandende hinaus (insgesamte Zeitdauer etwa die zwei- bis dreifache Branddauer, je nach Brandverlauf). Ferner die späte, deutlich langsamere Phase, die auch dann beobachtet wird, wenn die MeI-Zudosierung erst nach Brandende vorgenommen wird.
- g) Es lassen sich Brandvarianten erzeugen, bei denen der MeI-Abbau in keinen vorhersagbaren Zusammenhang gebracht werden kann (z. B. laufend "nachgelegte" Kleinbrände, Schwelbrände bei niedriger Brandpfannentemperatur, Heizen des Brandkuchens mit Aerosolerzeugung). Hierbei kommt es zu gelegentlichem, meist unvollständigem MeI-Abbau, bisweilen sogar mit etwas schnelleren Abschnitten, wiederum ohne Bezug zur aktuellen Aerosolmassenkonzentration.

Voraussetzung für einen reproduzierbaren MeI-Abbau bei/nach einem Natriumbrand:

- gleichmäßige Durchmischung des Volumens
- der MeI-Menge entsprechende Mindestmenge Natriums, das in kurzer Zeit verbrennen muß; ermittelt in 2.2 m³-Volumen:

linearer Ansatz:

$$m = 30 + 0,57 v$$

mit m = Mindestmenge Na in g

v = Flüssigmenge MeI in µl

Im Rahmen der Versuchsauswertung kann nicht entschieden werden, welcher Ansatz geeigneter ist.

Potenzansatz:

$$m = 100 \cdot \left(\frac{v}{105}\right)^{2/3}$$

$$\text{bzw. } m = 4,5 v^{2/3}$$

(verifiziert für $30 \leq v \leq 300 \mu\text{l}$)

Es wird jedoch, nicht zuletzt aufgrund der gleichzeitigen Beobachtung der CO₂- und H₂O-Dampfkonzentration während der Experimente vermutet, daß der lineare Ansatz zur Extrapolation auf größere Volumina eher zutrifft. Hierzu sollte die Absolutmenge Natrium im Verhältnis zum betreffenden Volumen angesetzt werden, während die Massenproportionalität erhalten bleiben sollte. Vergleich der Zeitfunktionen der MeI-Konzentration:

$$\text{A: } C(C_0, C_{\text{Na}}, t) = C_0 e^{-\lambda_0 t}$$

$$\lambda_0 = \frac{0,93 C_{\text{Na}}}{C_0 0,4} \quad ; \quad 0,01 \text{ g/m}^3 \leq C_{\text{Na}} \leq 3 \text{ g/m}^3$$

$$[t] = \text{min}$$

$$1 \text{ vpm} \leq C_0 \leq 200 \text{ vpm}$$

$$\text{B: } C(C_0, a/b, t) = C_0 a e^{-\lambda_1 t} + b e^{-\lambda_2 t}$$

$$\lambda_1 = \frac{0,7}{C_0 0,77} ; \quad \lambda_2 = \frac{0,033}{C_0 0,65} \quad 0 \leq a, b \leq 1; a+b=1$$

verifiziert für $a=1$ und $b=0$ (großer Natriumüberschuß)
 $a=0$ und $b=1$ (MeI-Zugabe nach Brandende)
sowie für $a=0,65$, $b=0,35$ (Mindestmenge Natrium)

Hierbei sind:

MeI-Konzentration:	C (vpm)
MeI-Anfangskonzentration:	C_0 (vpm)
Natrium-Aerosolmassenkonzentration:	C_{Na} (g/m ³)
Zeit:	t (min)
Zeitkonstanten inert:	λ_0 (min ⁻¹)
"schnelle":	λ_1 (min ⁻¹)
im Brandfall	
"langsam":	λ_2 (min ⁻¹)
Brandtypkoeffizienten:	a, b

Ein direkter Vergleich ist wegen der unterschiedlichen Reaktionsordnungen nur für gleiche MeI-Ausgangskonzentrationen möglich. Verwendet man den (zugleich bestuntersuchten) "Standardfall" 20 vpm MeI ($\approx 114 \mu\text{l}$ Flüssigvolumen) mit der im Brandfall zugehörigen Natriummindestmenge von 100 g Na, so erhält man:

$$\lambda_0 = 0,28 C_{Na} ; \lambda_1 = 0,07 \quad \lambda_2 = 0,047$$

Stellt man weiterhin die Frage, welche Natriumaerosolmassenkonzentration im inertesten Fall (λ_0) die gleichen Zeitkonstanten wie im Brandfall zur Folge hätte, so erhält man:

$$\begin{aligned} \lambda_{0/1} &= 0,07 \quad \text{für } 0,25 \text{ g/m}^3 \\ \lambda_{0/2} &= 0,047 \quad \text{für } 0,017 \text{ g/m}^3 \end{aligned}$$

Vergleicht man diese "Äquivalent-Natriumkonzentrationen" mit den tatsächlich während eines Natriumbrandes von 100 g gemessenen Werten, so sieht man, daß zu Brandbeginn maximal 0,2 g/m³ vom SAMM-Gerät angezeigt werden; der zeitlich-örtliche Spitzenwert dürfte höher liegen.

Während der "schnelle Abbau" in diesem Beispiel nach ca. 25 Minuten in den "langsamen" übergeht, wird eine Aerosolmassenkonzentration von 0,02 g/m³ erst nach ca. 60 Minuten erreicht.

Fazit: Die MeI-Abbaugeschwindigkeiten und die zugehörigen Aerosolmassenkonzentrationen (Na-bezogen) sind im inerten und im Brandfall größenordnungsmäßig ähnlich; allerdings findet sich das Zeitverhalten "Aerosolabbau" im Zeitverhalten "MeI-Abbau" nicht analog wiedergegeben.

Im inerten Fall kann der angegebenen Formel unter den angeführten Voraussetzungen auch bei Extrapolation gefolgt werden. Im Brandfall muß entweder vom Brandtyp und der Natriummenge Kredit genommen werden können oder der konservative Beschreibungsfall mit $a=0$, $b=1$ gewählt werden, um bei Extrapolation auf große Containments auf der sicheren Seite zu liegen.

4. Diskussion

Wie die durchgeführte Literaturstudie - über die hier dargelegten Arbeiten hinaus - klar gezeigt hat, spielt das Organojodproblem im Reaktorstörfall regelmäßig dann eine relevante Rolle, wenn das Szenario "trocken" ist, d.h. dem freigesetzten Radiojod keine Reaktionspartner in ausreichendem Überschuß zur Verfügung stehen, um stabile seßhafte oder filterbare Spezies zu bilden.

Bereits bei wassermoderierten Reaktoren hat der LWR-Typ gezeigt, daß eine wasser-dampf-haltige Unfallatmosphäre als Senke ausreicht.

Nirgendwo wird bestritten, daß MeI und andere Organojodverbindungen in Gegenwart frischen metallischen Natriumaerosols instabil sein müssen. Falls - aus welcher Annahme auch immer - ein Bildungsmechanismus postuliert werden würde - ist aus den Ergebnissen der METANA-Untersuchungen hierfür die Abbauraten berechenbar bekannt. Darüberhinaus wurde auch der Verbleib des CH_3 -Radikals zumindest teilweise geklärt. Es wurde auch gezeigt, daß eine Rückbildung durch Feuchte, Hitze, Luft- und CO_2 -Zutritt, UV-Strahlung nicht eintritt.

Für den Fall eines Natriumbrandszenarios - dem einzigen, bei dem in der Literatur über die Möglichkeit berichtet wird, daß sich eine Organojodverbindung gebildet habe - konnte gezeigt werden, daß innerhalb des gesamten IR-Spektrums und vielerlei Versuchsbedingungen innerhalb der Nachweisgenauigkeit eine

solche Bildung nicht zu beobachten war. Stattdessen wurde auch hier hinzudosiertes MeI abgebaut und es konnte eine Beschreibung der Abbaugeschwindigkeit für ausgesuchte Fälle gegeben werden. Eine Rückbildung konnte auch hier - wie oben - ausgeschlossen werden.

LITERATUR

- 1 A.K. Postma, and R.W. Zavadovski:
Review of Organic Iodide Formation Under Accident Conditions in
Water-Cooled Reactors, Wash-1233 Battelle Pacific Northwest Labs,
(Oct. 1972)
- 2 R.J. Lemire et al.: Assessment of Iodide Behaviour in Reactor Containment
Buildings From a Chemical Perspective; AECL-6812, Whiteshell Nuclear
Research Establishment, Pinawa, Manitoba (Jun. 1981)
- 3 W.S. Clough: Free-Energy Calculations on the Reactions of Oxides and
Iodides in Sodium; Nucl. Eng. Vol. 21, pp 225-232 (1967)
- 4 A.W. Castleman Jr.: LMFBR Safety I: Fission-Product Behavior in Sodium
Nucl. Safety Vol. 11, pp 379-390 (1970)
- 5 S. Kitani et al.: Formation of Volatile Radioiodine Compounds in Sodium
Pool Burning, J. Nucl. Sc. Tech. 12 (11), pp 717-721 (1975)
- 6 J.H. Keller et al.: Hypoidous Acid: An Airborne Inorganic Iodine Species
in Steam-Air-Mixtures, Conf. 700 816 AEC 11. Air Cleaning Conf. Richland
(Wash.) (1970), pp 467-481
- 7 H. Deuber, J.G. Wilhelm: Occurrence of Penetrating Iodine Species in the
Exhaust Air of PWR Power Plants; 16th DOE Nuclear Air Cleaning Conference
San Diego, Calif. Okt. 1980, CONF - 80 1038, pp 1354-1386
- 8 H. Deuber and J.G. Wilhelm: Determination of the Sources of the Airborne
Physico-Chemical Iodine-131 Species in a PWR Power Plant, Nucl. Tech. 46,
pp 399-403 (1979)
- 9 G.M. Harris and J.E. Willard: Photochemical Reactions in the System
Methyl Iodide-Iodine-Methane;
the Reaction $C^{14}H_3+CH_4 - C^{14}H_4+CH_3$;
J. Am. Chem. Soc. 76/3 pp 4678-4687 (1954)

- 10 D.W. Underhill: Analysis of Concurrent Adsorption and Chemical Reaction in Packed Beds, Conf. 700 816 (1970), pp 600-606
- 11 W.S. Clough and A. Fraser: Tellurium, Caesium, Iodine and Methyl Iodide in Fast Reactors, J. Nucl. Eng. 27, pp 1-14 (1973)
- 12 H.A. Morewitz et al.: Sodium Burning, Aerosol Generation and Control of Fission Product Release; AED-Conf. 1967, Aix-en-Provence, CONF - 670 916, pp 1-29
- 13 L. Baurmash et al.: Behaviour of Iodine in the Presence of Sodium Oxide Aerosols, Conf. 700 816 (1970), pp 1372-1389
- 14 N. Sagawa et al.: Iodine Release from Sodium Pool Combustion, IAEA Specialists' Meeting on Sodium Fires and Prevention, Cadarache, France (Nov. 1978) IWGFR/28
- 15 A.S. Goldin et al.: Behavior of Iodine in Sodium Systems Conf. 700 816 (1970), pp 1 - 3
- 16 W.S. Clough: The Partition of Iodine Between Liquid Sodium and the Gas Phase at 500 °C; J. Nucl. Eng. 23, pp 415-503 (1969)
- 17 M. Naritoni et al.: Selective Collection of Trace Amounts of Radioiodine in Radioactive Sodium Aerosol Utilizing Arc-Discharge Technique J. Nucl. Sc. Tech. 11 (8), pp 345-348, (Aug. 1974)
- 18 E.O. Horing and J.E. Willard: Effects of Structure, Product Concentration, Oxygen, Temperature and Phase on the Radiolysis of Alkyl Iodides; J. Am. Chem. Soc. 79, pp 2429-2454 (1957)
- 19 R.J. Haurahan and J.E. Willard: Quantitative Treatment of the Elementary Processes in the Radiolysis of Alkyl Iodides by X-Rays, J. Am. Chem. Soc. 79, pp 2434-2440 (1957)
- 20 G. Wierheim, private Mitteilungen (1979)

- 21 P. Gilden/U. Buckmann, unveröffentlicht (1979)
- 22 H. Sauter und W. Schütz: Aerosol- und Aktivitätsfreisetzung aus kontaminierten Natriumlachen in Inertgasatmosphäre, KfK 3504 (1983)
- 23 N. Hanebeck, private Mitteilung (1982)
- 24 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 (Oct. 1980) p.262

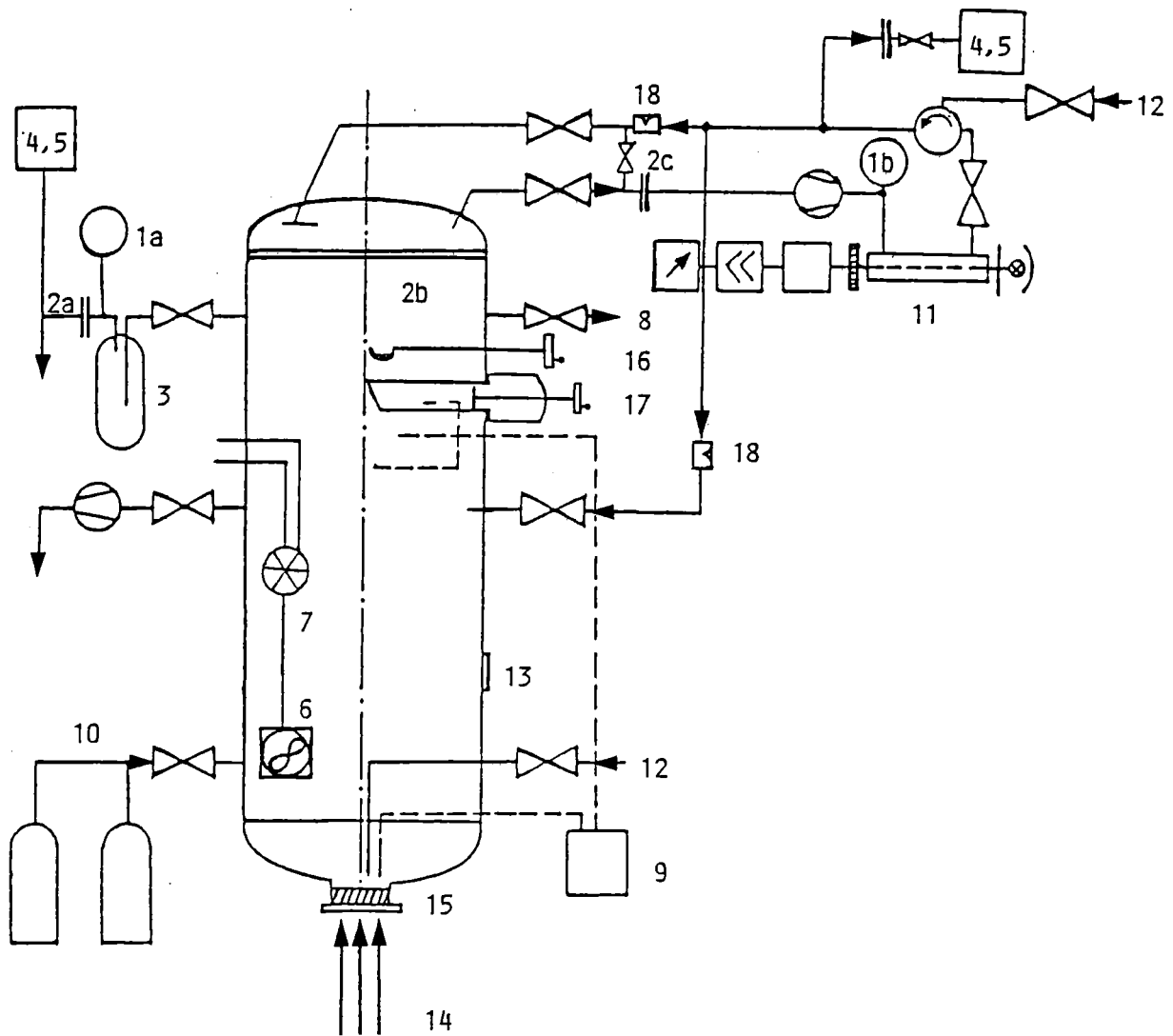


Fig. 1.: Schema der METANA-Experimentiereinrichtung am NALA II-Kessel (2,2m³)

- 1 a, b Druckanzeigen Kessel, IR Küvette
- 2 a, b, c Partikelfilter
- 3 Kaltfalle
- 4, 5 O₂-und H₂-Überwachung
- 6 Durchmischungsventilator
- 7 Hg-Hochdrucklampe 125 W
- 8 Aerosol-Probenahmestelle
- 9 Gas-Lachen- und Brandtemperatur
- 10 Gasversorgung (Ar, N₂ oder synth. Luft)
- 11 IR-Meßzelle und Analysator
- 12 Einlaß-Spülgas in IR-Meßkreislauf
- 13 Beobachtungsfenster zum Kessel
- 14; 15 Heizung; Lache, Brandpfanne
- 16 Schüttvorrichtung für Jodkristalle
- 17 Laderohr für Natriumstücke
- 18 Septa zur Injektion von MeI und Testgasen

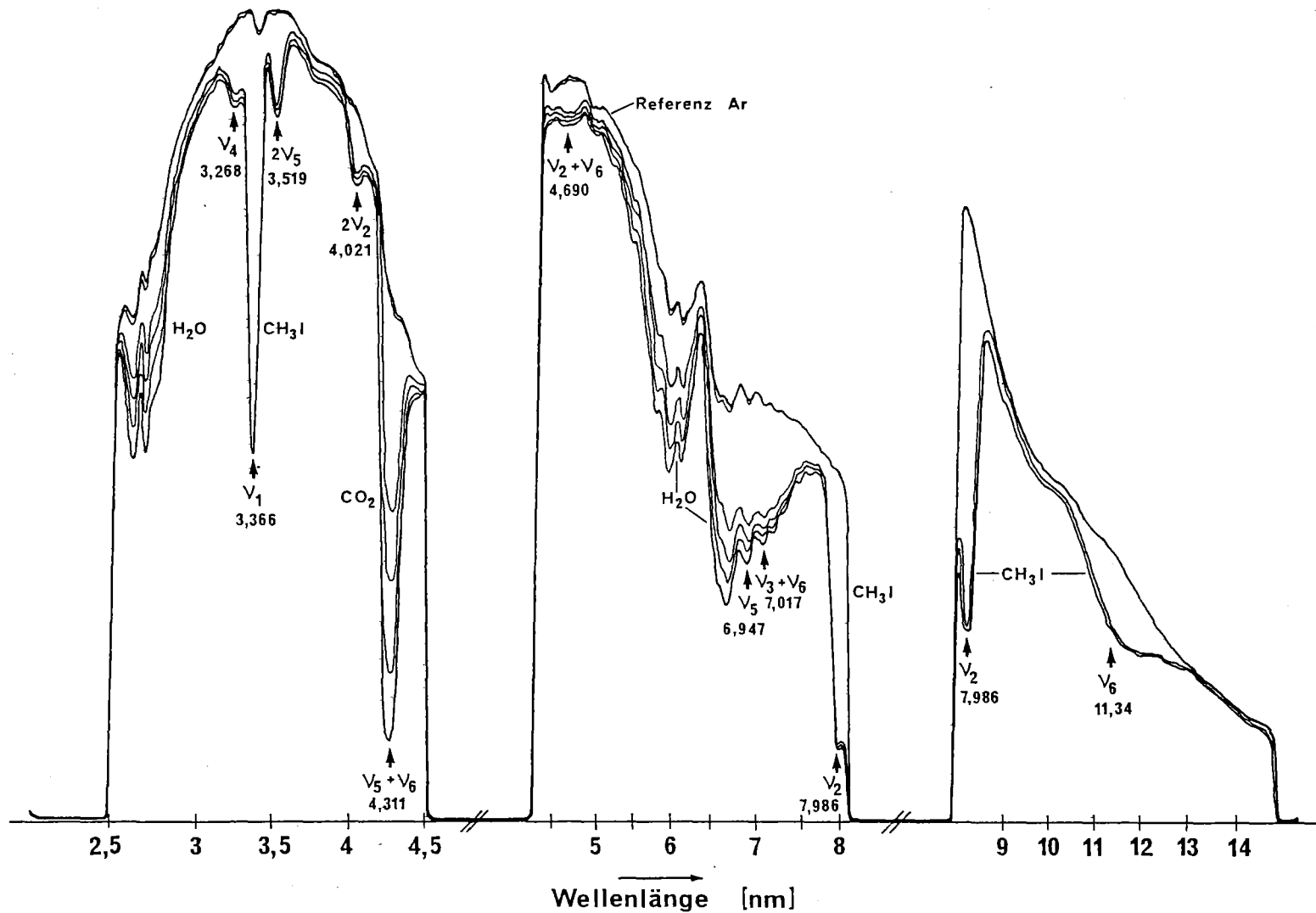


Fig. 2: Darstellung der MeI-Absorptionslinien (v_x) nutzbar hinsichtlich ihrer Überlappung mit H_2O - und CO_2 -Absorption. Gezeigt werden zeitliche Folgen von Durchlaßkurven des IR-Analysators: Die 2 obersten Kurvenzüge Argonreferenz mit geringer H_2O - und CO_2 -Einwärtsleckage. Danach einmalige MeI-Zugabe und 3 folgende Kurvenzüge mit stetig steigendem H_2O - und CO_2 -Untergrund. Die MeI-Konzentration bleibt unverändert. Zeitabstand der Folgen: 26 min.

IR-Transmissions-Spektrum (T)

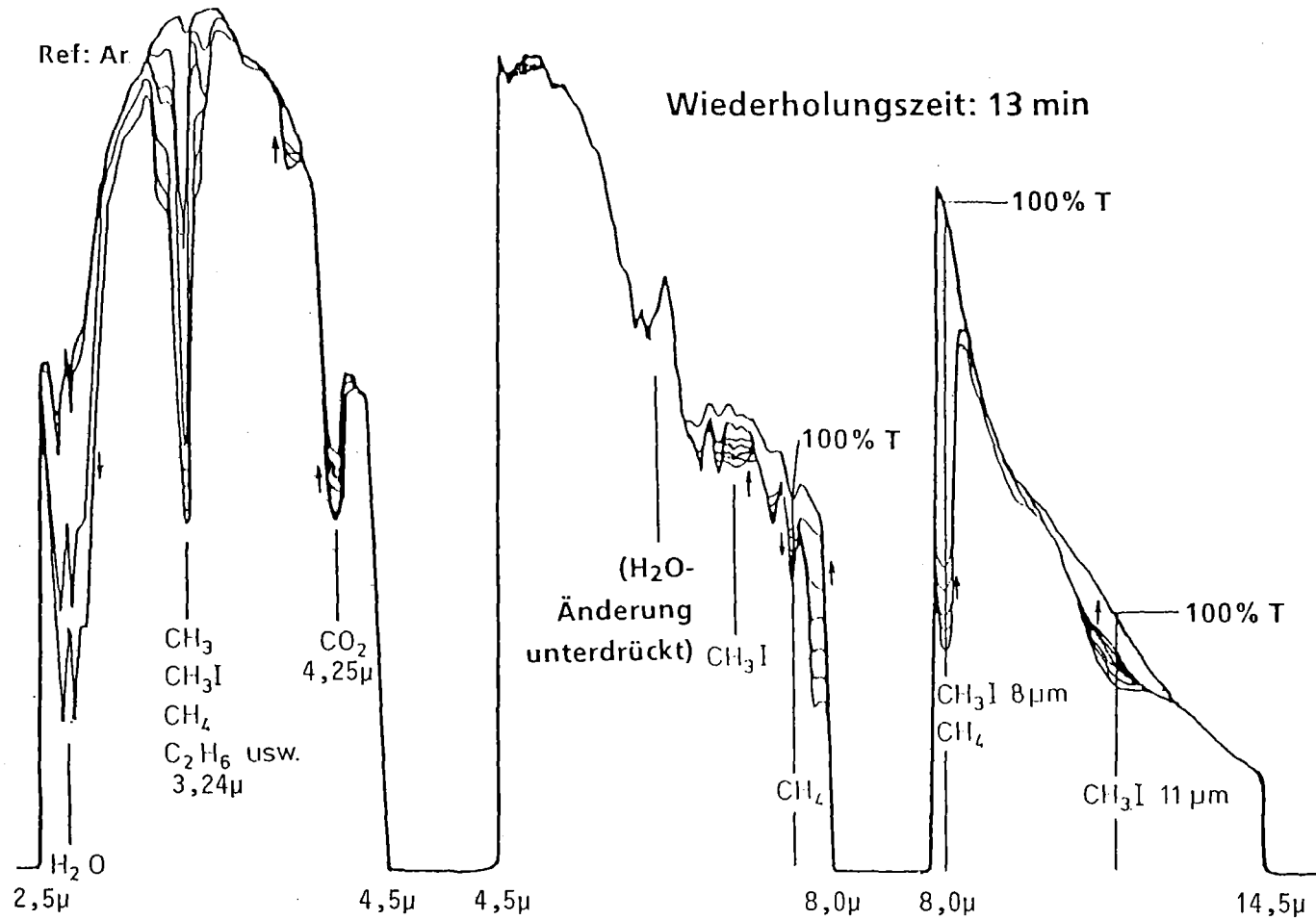


Fig. 3: Darstellung des MeI-Abbaus (100 ppm) bei geringer Na-Aerosolmassenkonzentration bei gleichzeitiger Bildung von CH₄ und C₂H₆. Hier geben die Pfeile die zeitliche Bewegung der Transmissionskurven an, da die Kurvenzüge sich mehrfach schneiden. Zur "Ar-Referenz" gehören hier allerdings auch Anteile von H₂O und CO₂, die nach Einsetzen der Aerosolbildung abgebaut werden. In der Zeichnung im Bereich des 2. und 3. Filters ist die anteilige Absorption ausgelassen worden.

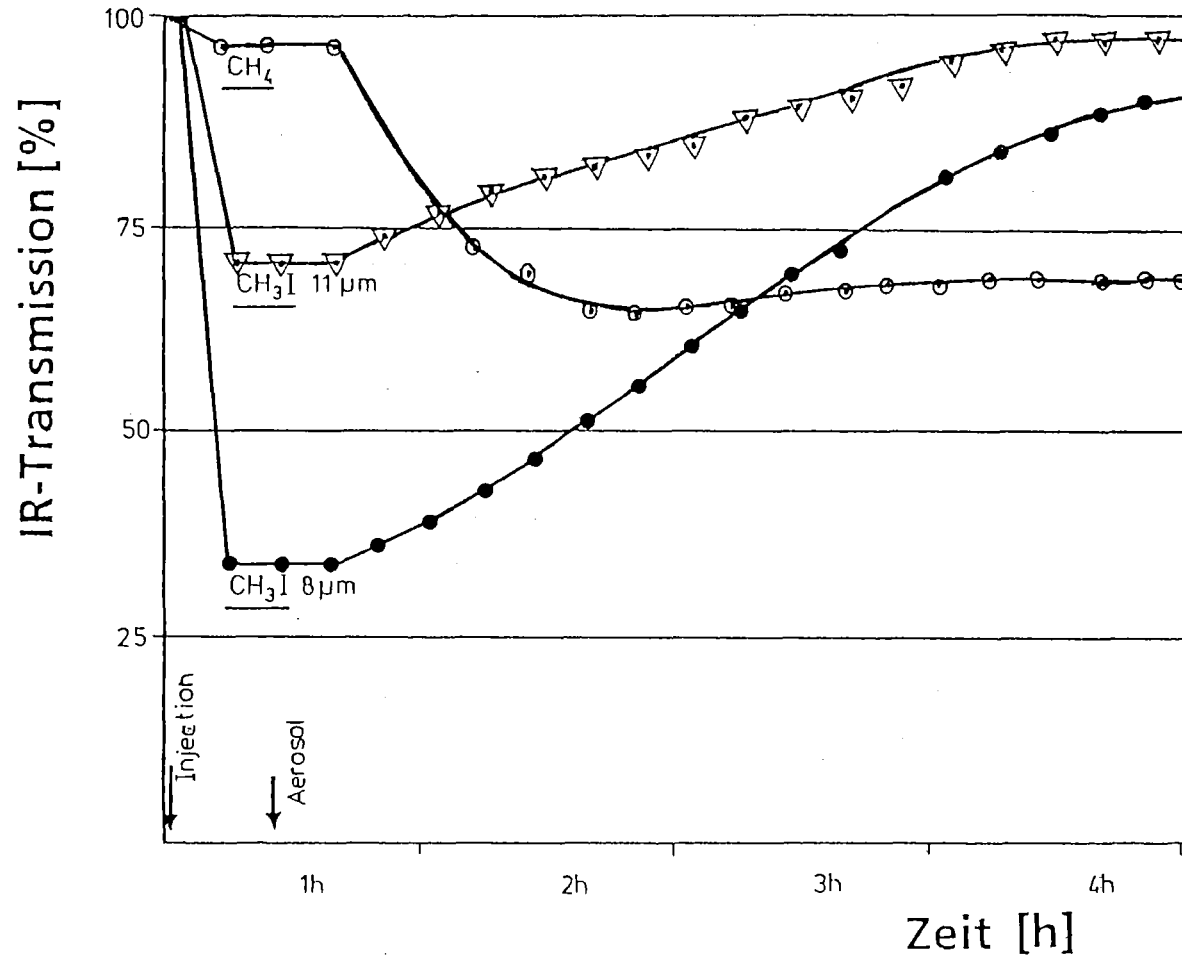


Fig. 4: Darstellung des MeI-Abbaus und der CH₄-Bildung als Auftrag der unkorrigierten Transmissionswerte der analytischen Wellenlängen bei 8 μm, 11 μm und 7,5 μm. Zu erkennen ist die schlechtere Auflösung der unempfindlicheren 11 μm-Linie und die Störungen der empfindlichen 8 μm-Linie durch die Methanbildung. Ca. 10 % der nach MeI-Injektion erreichten Absorption bleiben nach MeI-Abbau durch CH₄-Absorption erhalten.

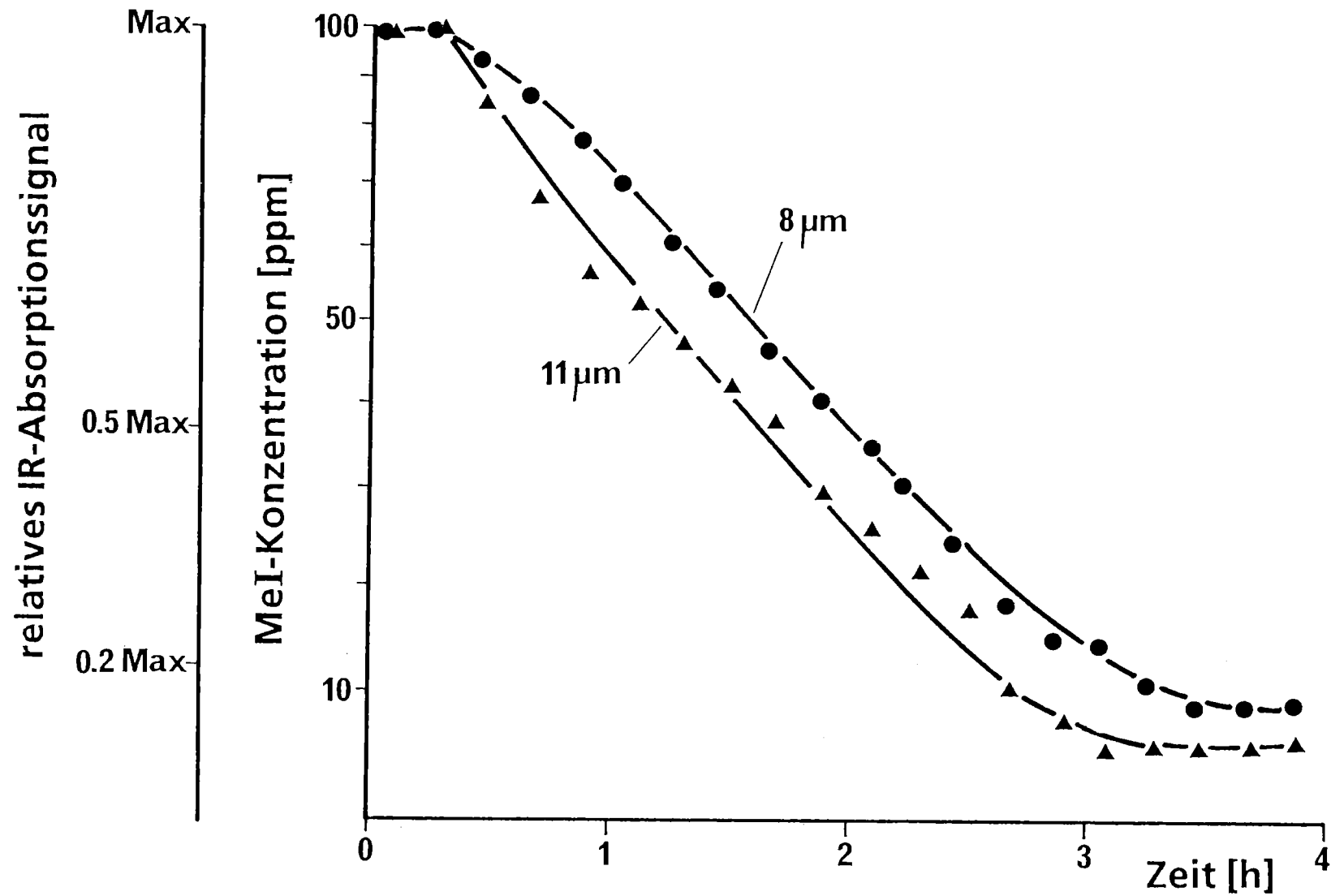
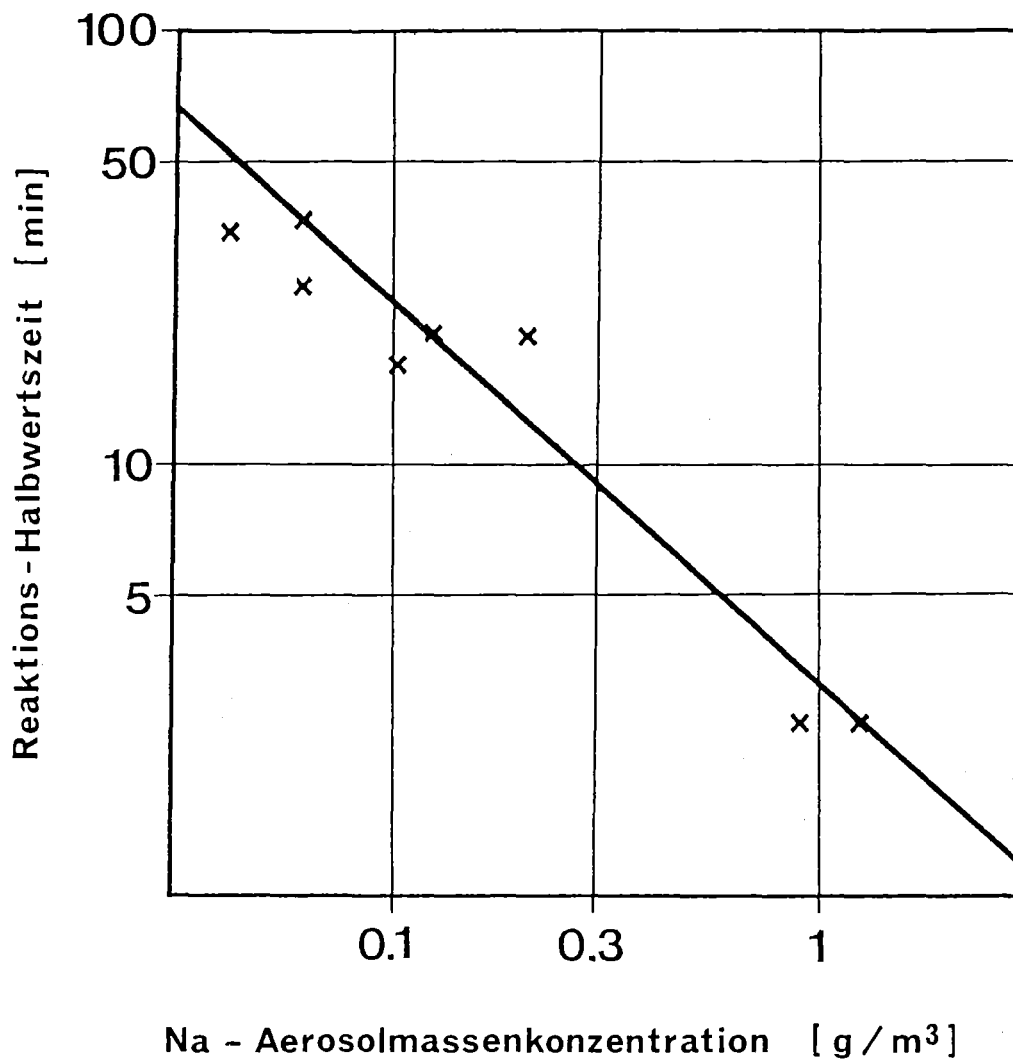


Fig. 5: Darstellung des MeI-Abbaus in Ar bei 70 °C als relatives Absorptionssignal bei 8 μm (100 ppm = 0,67 A = 33% Transmission) sowie 11 μm (0,3 A = 70% Transmission). Die Konzentrationskala ist nichtlinear entsprechend dem Absorptionsgesetz. Die Na-Aerosolmassenkonzentration steigt im Anfang von 0 auf ca. 0,3 g/m³ und bleibt näherungsweise konstant (Erzeugungsrate = Abscheiderate).



Abbau von CH_3I (20ppm) in Ar und N_2

Abb. 6: Der Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Natriumaerosolmassenkonzentration stellt sich formal wie eine Reaktion mit der Pseudoordnung 2 dar.
Zu beachten ist jedoch, daß der Reaktionspartner "Natriumaerosol" im Experiment ständig neu erzeugt und im Gleichgewicht damit abgelagert wird. Dieser "Massenstrom" ist stöchiometrisch groß gegenüber der mit dem MeI reagierenden Masse.

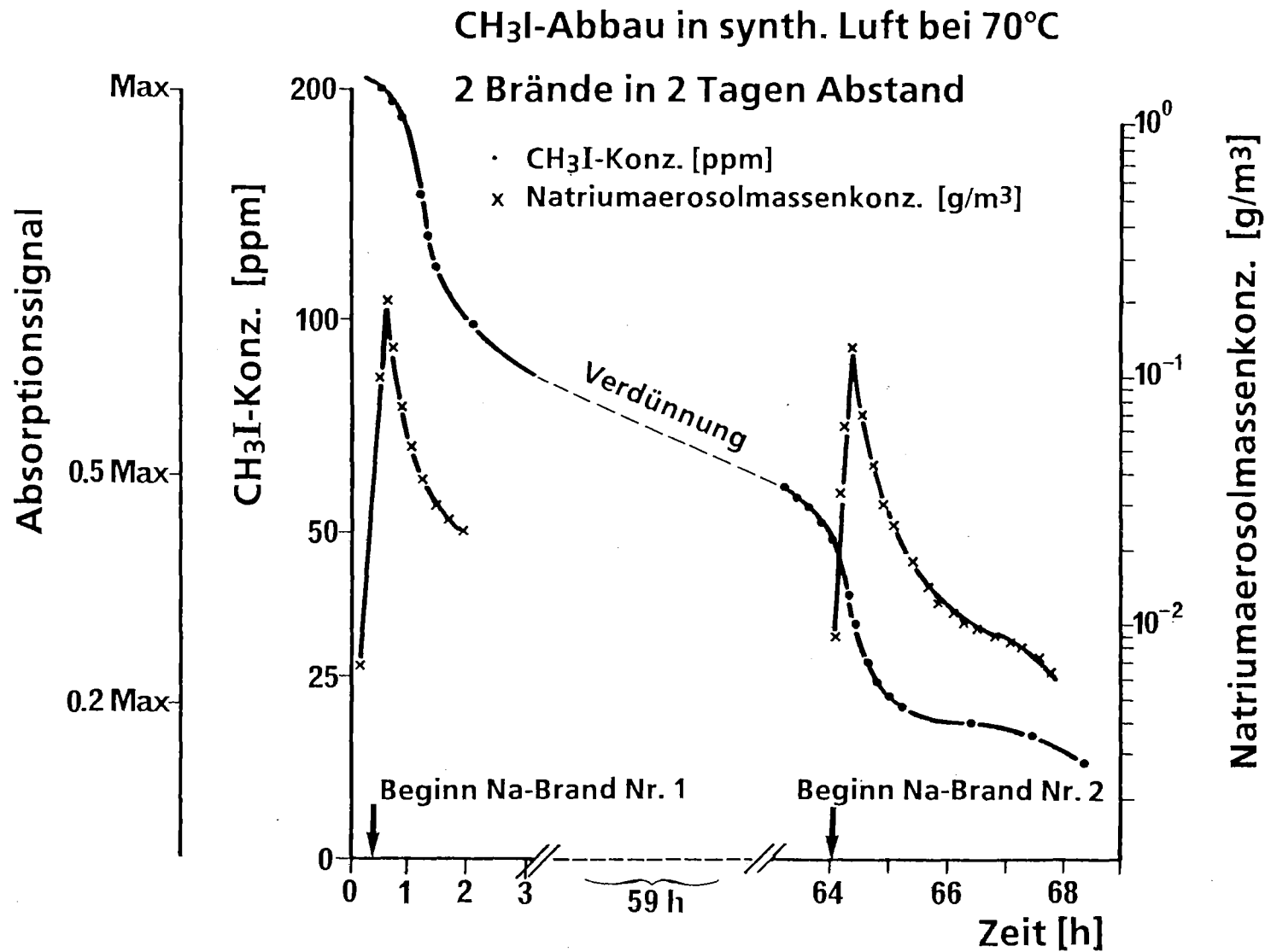


Fig. 7: Der MeI-Abbau beginnt bereits beim Anheizen der Brandpfanne, setzt jedoch erst bei Brandbeginn voll ein. In der Zwischenpause erfolgt durch Spülgas eine gewisse Verdünnung; die Abbaueffekte an der aerosolbeladenen Wand sind dagegen jedenfalls klein.

Reaktionen von $\text{CH}_3\text{I}/\text{Na}$

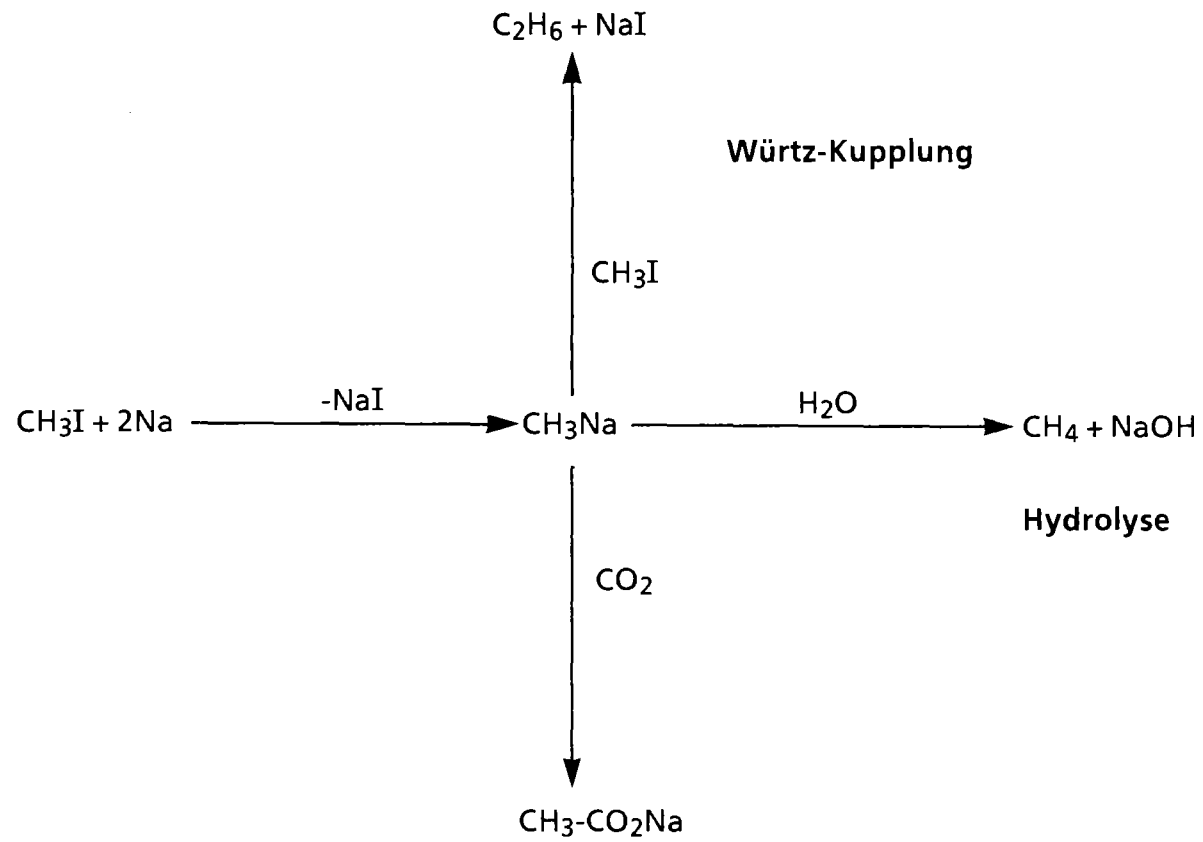


Fig. 8: Reaktionsschema zur $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ -Bildung

Methyljodid (Jodmethyl, Jodmethan, Monojodmethan) CH ₃ I	
Schmelzpunkt:	-66,56°C
Siedepunkt:	42,5 °C
Dampfdruck bei 25 °C:	400 mm Hg
Dampfdichte:	4,9 mg/cm ³
Wasserlöslichkeit:	2,5 %
Molekulargewicht:	141,94
Dichte als Flüssigkeit:	2,28 g/cm ³
Dampfdruckkurve:	
log p (torr) = -1446/T(K)+7,4 (von -55°C bis 248°C)	
1 mg/m ³ ~ 0,169 ppm	andere Quelle: (0,172)
1 ppm ~ 5,905 mg/m ³	andere Quelle: (5,81)

Tab. 1: Physikalische Daten von Mel

Definition Reaktionsordnung (n)

$$n = 1 + \frac{\log t'_{1/2} - \log t_{1/2}}{\log [A]_0 - \log [A]'_0}$$

$t_{1/2}$, $t'_{1/2}$ sind die Halbwertszeiten einer Reaktion bei den jeweiligen Anfangskonzentrationen $[A]_0$ bzw. $[A]'_0$.

Existiert mehr als ein Reaktionspartner, so heißt die auf die Konzentration nur eines Partners bezogene Reaktionsordnung Pseudoreaktionsordnung.

Tab. 2