

PHEBUS FISSION PRODUCT PROGRAMM

SCHWEIZER IN-KIND BEITRÄGE

Autor und Koautoren	Z.Kopajtic, D.Gavillet J.Birchley, S.Guentay
beauftragte Institution	Paul Scherrer Institut
Adresse	5232 Villigen PSI
Telefon, E-mail, Internetadresse	056 310 2111, jonathan.birchley@psi.ch, www.psi.ch
BFE Projekt-/Vertrag-Nummer	H 84.2-72.PRJV
Dauer des Projekts (von – bis)	11.06.1997 – 30.06.2003

ZUSAMMENFASSUNG

Das PSI beteiligt sich an der Planung, der Durchführung von Nachbestrahlungsuntersuchungen (PIE) und –analysen (PTA) sowie der Datenauswertung der Experimente des PHEBUS FP Programms. Mit Modellrechnungen werden einzelne Aspekte (SCDAP/RELAPS, VICTORIA, CONTAIN, IMPAIR-3) und auch die Gesamtheit (MELCOR) des Ablaufs eines Reaktorstörfalls verfolgt sowie die Codes validiert und qualifiziert.

Im LWV wurden im Rahmen des FPT4-PTA Versuches Auslauglösungen von Filtern 4AO-031 und 4AO-042 γ - und massenspektrometrisch Spaltprodukte und der Elemente des Brennstoffes und der Strukturmaterialien analysiert sowie die Massenbilanz berechnet. Das FPT4-PTA Projekt sollte ursprünglich per Ende 2002 abgeschlossen sein. Die erste Lieferung von Proben hat sich vor allem wegen der Schwierigkeiten beim Transport stark verzögert. Die dann im November 2001 gelieferten Proben wurden beim Lieferanten (ITU) bedauerlicherweise so stark verdünnt, dass die Konzentrationen der meisten Elemente unter den Nachweisgrenzen lagen. Es wurde deshalb beschlossen, einen zweiten Transport mit konzentrierteren Probelösungen zu organisieren. Die neuen Proben wurden Ende Mai 2002 geliefert. Leider konnten diesmal nur sehr kleine Probenmengen transportiert werden. Mit der Projektleitung in Cadarache musste deshalb eine Priorisierung bei der Bestimmung von Nukliden gesetzt werden. Infolge diverser Vorkommnisse konnten leider nicht alle experimentellen Arbeiten 2002 abgeschlossen werden. Die restlichen Nuklide werden Anfang 2003 analysiert. Der Abschlussbericht wird bis spätestens Ende März 2003 erstellt.

Im Rahmen des FPT2-PTA Versuches wurde zuerst in der Kapelle des Labors OHLA/202 hinter der 10 cm Bleiabschirmung eine Apparatur zur Auslaugung von drei Filtern aufgebaut. Daraufhin wurden mit allen drei Filtern Auslaugexperimente und anschliessend die γ -spektrometrischen Messungen von Auslaug-Lösungen durchgeführt. Dabei konnten neben der Hauptkomponente Cäsium auch kleinere Mengen weiterer Spaltprodukte ^{110m}Ag , ^{125}Sb , ^{129}I und ^{155}Eu bestimmt werden.

Die massenspektrometrischen Analysen werden 2003 ausgeführt und der Abschlussbericht bis Juni 2003 erstellt. Die Analysen von Sumpflösungen wurden aus dem Projekt sistiert. Dafür wurden wir gebeten, die Auslaug-Versuche und Analysen an zwei zusätzlichen Filtern, die bei AET (UK) analysiert werden sollten, am PSI durchzuführen. Diese Arbeiten sollen im Rahmen des FPT2-PTA (LWV) abgewickelt werden. Zur Zeit werden Transportformalitäten abgeklärt und ein neues Work Statement erstellt. Zwei Offerten für die PIE Untersuchungen von Proben von FPT2 und FPT4 Materialien wurden der PHEBUS-Projektleitung unterbreitet (EPMA und Abbrand). Der Transport von 5 Proben von Cadarache zum PSI wurde organisiert. Dieser Transport ist für Frühling 2003 vorgesehen. Der Einfluss der β -Strahlung auf die Stabilität des Silberiodids im Sumpf des Containments wurde in einem In-Kind Beitrag des Labors für Thermohydraulik (LTH) experimentell untersucht und erfolgreich abgeschlossen. Die Resultate und Schlussfolgerungen für die Reaktorsicherheit werden in einem speziell dafür einberufenen gemeinsamen Meeting des PSI mit dem IRSN/Cadarache, Frankreich beraten und auf eingeladenen Vorträgen zum Internationalen PHEBUS-Seminar zur Diskussion gestellt. Zusammen mit den PSI-Beiträgen zum ICHEMM-Projekt des 5.Euratom-Rahmenprogramms werden Massnahmen zur substantiellen Verbesserung der lodrückhaltung abgeleitet, die auch eine lagergerechte Entsorgung einbeziehen.

Projektziele

Am Kernreaktor „PHEBUS“ in Cadarache (Frankreich) werden im Rahmen der international koordinierten langfristigen Arbeiten Experimente durchgeführt, welche die Daten für eine realitätsnahe Modellierung von Störfallabläufen liefern sollen. Dabei wird insbesondere der Verlauf der Freisetzung von Spaltprodukten verfolgt, die bei einem möglichen Schmelzen des Brennstoffs im Kernreaktor, verursacht durch Versagen der Kühlung, auftreten kann. Das Projekt ist integriert in die Forschung des Bereiches Nukleare Energie und Sicherheit (NES) des Paul Scherrer Instituts (PSI) und dient der Beurteilung von Sicherheitsanalysen und des Störfall-Managements von Kernkraftwerken. Am Projekt sind neben den Institutionen des Gastgeberlandes Frankreich (IPSN, EdF) auch die Europäische Union sowie Vertreter aus USA (NRC), Japan (NUPEC, JAERI), Korea (KAERI), Kanada (COG) und der Schweiz (HSK, PSI) beteiligt.

Ziele des PHEBUS FP Programms für das Jahr 2002

Die Laboruntersuchungen zu den in den Jahren 1999 (FPT4) und 2000 (FPT2) durchgeführten Kernschmelz-Experimenten sowie die Datenauswertung waren auch im vergangenen Jahr die Schwerpunkte der Arbeiten für das Programm.

Die ursprünglich gesetzten Ziele sahen für das Projekt FPT4-PTA den Abschluss aller experimentellen Arbeiten bis Ende 2001 und für das Projekt FPT2-PTA bis Ende 2002 vor. Infolge verschiedener Vorkommnisse, insbesondere der Transportschwierigkeiten, mussten diese Ziele im Herbst 2002 erneut korrigiert werden. Es wurde nun erwartet, dass alle Resultate der FPT4-PTA Untersuchungen (inkl. Draft-Bericht) bis Ende 2002 erhältlich sein werden. Die FPT2-PTA Untersuchungen sollen bis Sommer 2003 abgeschlossen sein.

Der Start des „Borcarbid-Tests“ (FPT3), ursprünglich vorgesehen für das Jahr 2003, musste ebenfalls verschoben werden.

SCHWEIZER IN-KIND BEITRÄGE

Im vergangenen Jahr war die Schweiz durch das Labor für Werkstoffverhalten (LWV) des NES wiederum direkt am PHEBUS FP Programm mit den Forschungsprojekten **FPT4-PTA** und **FPT2-PTA** beteiligt.

Der Bereich NES verfügt über grosse Erfahrungen auf den Gebieten der Kerntechnik und der Sicherheit (Modellierung und experimentelle Untersuchungen). Im Hotlabor des PSI stehen moderne Geräte und Apparaturen für Untersuchungen von bestrahlten und unbestrahlten Kernbrennstoffen und Strukturmaterialien zur Verfügung.

Der Einfluss der β -Strahlung auf die Stabilität des Silberiodids im Sumpf des Containments wurde in einem In-Kind Beitrag des Labors für Thermohydraulik (LTH) experimentell untersucht und erfolgreich abgeschlossen. Die Resultate und Schlussfolgerungen für die Reaktorsicherheit werden in einem speziell dafür einberufenen gemeinsamen Meeting des PSI mit dem IRSN/Cadarache, Frankreich beraten. Eine Übersicht der Ergebnisse und ihres Anwendungspotentials dieses PSI-Forschungsbeitrags zum PHEBUS-Programm sind ebenso wie die Vorstellung der dabei neu entwickelten Methoden zur Charakterisierung des Iodverhaltens Teil der Agenda des bevorstehenden internationalen PHEBUS-Seminars in Frankreich. Ihre Anwendung wird bei den zukünftigen experimentell-orientierten Iod-Projekten des CEA und IRSN in Betracht gezogen werden.

Ziele für das Jahr 2002 waren:

Projekt FPT4-PTA

Der Abschluss der experimentellen Arbeiten zur Charakterisierung der Auslaug-Lösungen von Filtern **4 AO 031** und **4 AO 042** (Massenbilanz von Spaltprodukten und Elementen der Strukturmaterialien). Erstellung des Abschlussberichtes.

Projekt FPT2-PTA

- a) Auslaugung von Filtern **FIPF 714 2G1-01Q**, **FIPF 715 2G1-031** und **FIPF 718 2G1-051**.
- b) Quantitative γ -spektrometrische Analysen von Spaltprodukten in Auslaug-Lösungen (Massenbilanz).
- c) Quantitative massenspektrometrische Analysen von Spaltprodukten, Actiniden und Elementen der Strukturmaterialien in Auslaug-Lösungen (Massenbilanz).
- d) Probenahme von Aerosolen vom Filter FIPF 718 2G1-051. Analysen von Aerosolen mittels EPMA.
- e) Quantitative Analysen (γ -und massenspektrometrische) von Sumpflösungen CAPF 717 2H8-240 und CAPF 719 2H8-260 (Massenbilanz).

Durchgeführte Arbeiten und erreichte Ergebnisse

PHEBUS FP PROGRAMM-AKTIVITÄTEN DES JAHRES 2002

Dominierend in der Berichtsperiode waren die Fortsetzung der Arbeiten zur Auswertung der Tests FPT4 und FPT2 sowie die Vorbereitungen für den bevorstehenden FPT3.

Für den **Test FPT4**, der die Untersuchung der Spaltproduktfreisetzung aus geschmolzenem Kernbrennstoff zum Ziel hatte, wurden sehr hohe Freisetzungsraten für Cäsium sowie moderate bis hohe Freisetzungen für die Spaltprodukte mit mittlerer Flüchtigkeit festgestellt, ein Kennzeichen für die hohen Temperaturen, denen die Brennstofffragmente während des Experiments ausgesetzt waren.

Ungeachtet der im Vergleich mit FPT1 oder FPT0 weiter fortgeschrittenen Degradation des Brennstabbbündels wurde während des **Tests FPT2** nur eine geringe Spaltproduktfreisetzung aus der Pool-Schmelze gemessen; möglicherweise zurückzuführen auf die Bypass-Bildung von Dampf während des Experiments.

Weitere signifikante Ergebnisse dieses Tests sind:

- a) Fast das gesamte, aus dem Brennstoff freigesetzte Iod kondensierte im Dampferzeuger, nur etwa 1% wurde als Dampf im Containment gefunden.
- b) Der Iod-Gasanteil im Containment nahm ab bis auf einen Anteil von grössenordnungsmässig 0.1%.
- c) Im Gegensatz zu den Ergebnissen von FPT1 lag das zurückbleibende Iod in anorganischer Form vor.

Das Brennstabbbündel des **PHEBUS FP Tests 3** wird zunächst mit Borcarbid (B4C) Absorberstäben bestückt, um auf Fragen, bezogen auf Siedewasserreaktoren, einschliesslich des Typs WWER, und die französischen Druckwasserreaktoren (1300Mwe) eingehen zu können. Vor besonderem Interesse sind der Einfluss von B4C auf die Zerstörung des Reaktorkerns und auf die Wasserstoffbildung sowie die Möglichkeit der Bildung von Methan und seiner Reaktion mit Iod zu dem flüchtigen Methylodid. Intensiv wurde an Sicherheitsanalysen und der Sicherheitsplanung gearbeitet.

PHEBUS FPT4-PTA (Task NO. 5)

Die Hauptziele der FPT4-PTA waren:

- Bestimmung der Massenbilanz für die auf den Filtern abgelagerte Nuklide mit dem Ziel, die Freisetzung der flüchtigen Spaltprodukte und der Actiniden aus dem Brennstoff im Core bei hohen Temperaturen (ca. 2700 °C) bei verschiedenen Zeitetappen des Versuches zu untersuchen.
- Charakterisierung des unterschiedlichen Elementverhaltens durch Bestimmung der chemischen Speziation einzelner Komponenten.

Zu diesem Zweck wurden im LWV Auslauglösungen von zwei Rückhaltefiltern analytisch (γ - und massenspektrometrische) untersucht. Wegen der anfänglichen Transportschwierigkeiten wurden die Proben mit grosser Verspätung geliefert.

Unglücklicherweise wurde bereits nach den ersten analytischen Untersuchungen festgestellt, dass die Proben beim Lieferanten (ITU) zu sehr verdünnt wurden, so dass die Konzentrationen der meisten Nuklide unter den Nachweisgrenzen der analytischen Messmethoden lagen. Daraufhin hat die PHEBUS-Projektleitung beschlossen, einen zweiten Transport mit konzentrierteren Lösungen zu organisieren.

Die neuen Proben wurden vom ITU (D) erst Ende Mai 2002 geliefert. Leider konnten wegen der restriktiven Haltung der Behörde in Deutschland nur sehr kleine Probemengen transportiert werden. Mit der Projektleitung in Cadarache musste deshalb eine Priorisierung für die Bestimmung von Nukliden erfolgen, da abzusehen war, dass die gelieferten Probemengen nicht für alle geplanten Analysen ausreichen würden.

Probenbezeichnung

In Tabelle 1 sind Auslauglösungen (1 M HNO₃) und dazugehörige Iod-Auffanglösungen (4 M NaOH), die untersucht wurden, aufgeführt.

	Filter	Lösung	Mengen [g]	Verdünnungsfaktor
1. Lieferung (November 2001)	4AO-031	1 M HNO ₃	104.421	4418.180
		4 M NaOH	10.011	1
	4AO-042	1 M HNO ₃	103.684	4511.578
		4 M NaOH	9.110	1
2. Lieferung (Mai 2002)	4AO-031	1 M HNO ₃	0.5640	1
	4AO-042	1 M HNO ₃	0.3707	1

Tabelle 1: Analysierte Auslauglösungen

Quantitative γ -spektrometrische Analysen

2.1.2.1 Instrumentierung und technische Daten

Alle γ -spektrometrische Untersuchungen wurden am Canberra-Packard Spektrometer des LWV durchgeführt.

Hardware:	Digital Equipment Corp. (DEC) Canberra-Packard	WAX-Workstation 4000/60 AIM Model 556 ADC Model 8706 Amplifier Model 2024
Software :	Canberra-Packard	VAX/VMS-Genie
Detektor:	ORTEC EURISYS	HPGE, 30 % relative efficiency 12 % relative efficiency
Auflösung (Energie):		< 2.0 keV (Co-60: 1332.5 keV)
Energiebereich:		40 - 2100 keV (Standard)
Energie Kalibrierung:		Eu-152
"efficiency" Kalibrierung:		Geometrie: Punkt, Ampulle (V = 5, 50, 500 ml) Abstände: 0 – 213 cm

2.1.2.2 Resultate der γ -spektrometrischen Untersuchungen

Mit γ -Spektrometrie konnten nur solche Radionuklide bestimmt werden, deren Halbwertszeiten grösser als ca. 6 Monate und die in genügend hohen Konzentrationen in den Analyt-Lösungen vorhanden sind. Tabelle 2 beinhaltet die Konzentrationen aller γ -spektrometrisch messbaren Nuklide in den Analyt-Lösungen sowie deren gesamthaft abgelagerte Mengen am betreffenden Filter.

		¹²⁵ Sb	¹²⁹ I	¹³⁴ Cs	¹³⁷ Cs
Filter: 4AO-031					
	Analyt-Lösung [Bq/g]	1.078·10 ⁸	1.251	6.715·10 ⁷	2.362·10 ⁸
	Total [Bq]	8.513·10 ⁸	142.6	5.303·10 ¹⁰	1.865·10 ¹¹
	Total [g]	2.225·10 ⁻⁵	2.181·10 ⁻⁵	1.106·10 ⁻³	5.820·10 ⁻²
Filter: 4AO-042					
	Analyt-Lösung [Bq/g]	n.d.	3.095	2.703·10 ⁷	9.497·10 ⁷
	Total [Bq]	n.d.	4.539·10 ²	2.113·10 ¹⁰	7.426·10 ¹⁰
	Total [g]	n.d.	6.940 ⁻⁵	4.409·10 ⁻⁴	2.317·10 ⁻²

n.d. = nicht detektierbar

Tabelle 2: Resultate der γ -spektrometrischen Messungen. Die γ -spektrometrisch ermittelte Aktivität der einzelnen Nuklide wurde auf ein für alle Proben gleiches Messdatum berechnet (1. Januar 2002). Die Massenbilanz der einzelnen Nuklide wurde unter der Annahme berechnet, dass es sich bei den angelieferten Probelösungen (2. Lieferung) um Original-Auslauglösungen handelt.

Das leicht flüchtige Cäsium bildet den weitaus grössten Anteil der Gesamtaktivität.

Massenspektrometrische Analysen

2.1.3.1 Instrumentierung und Messparameter

Die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden mit dem Induktiv gekoppelten Plasma Massenspektrometer (ICP-MS, VG PlasmaQuad PQ2+, UK) durchgeführt. Zur Bestimmung von Nukliden, bei denen isobare Interferenzen (unterschiedliche Elemente mit Isotopen gleicher Masse) auftreten, wurde zur chemischen Abtrennung der Elemente das „high performance liquid chromatography“ System (HPLC, DIONEX DX-300) online ans ICP-MS gekoppelt (vgl. Abb. 1).

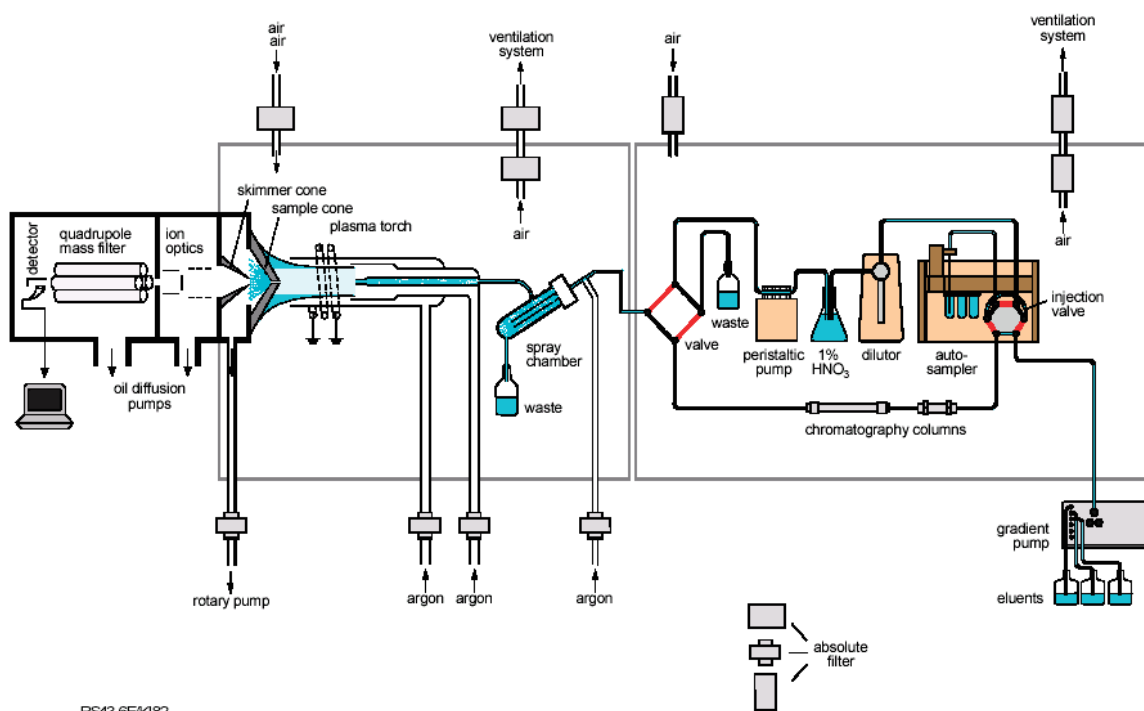


Abbildung 1: Schematische Darstellung der online HPLC-ICP-MS Kopplung

Instrumenten- und Messparameter

ICP-MS		HPLC	
Generatorleistung	1350 W	Eluent	1 M HNO ₃
Kühlgasfluss	13 l/min	Flussrate	1 ml/min
Hilfsgasfluss	0.8 – 1 l/min	Trennsäule	CS10 (DIONEX)
Zerstäubergasfluss	0.9 – 1 l/min		
Probenezufuhr	ca. 100 µl/min		

2.1.3.2 Resultate der massenspektrometrischen Untersuchungen

Nicht alle massenspektrometrischen Analysen konnten 2002 rechtzeitig abgeschlossen werden. Einige bereits ausgeführte Analysen müssen wiederholt werden, da die Kontrollmessungen der Standards ausserhalb des Vertrauensbereichs lagen. Für Messungen einiger interessierender Elemente (Lanthanide) müssen konzentriertere Analyt-Lösungen verwendet werden. In der Tabelle 3 sind die Resultate der bisherigen massenspektrometrischen Analysen zusammengefasst. Die restlichen Analysen sollen bis Februar 2003 beendet werden.

	Filter 4AO-031	Filter 4AO-042
Cs	0.242	$7.23 \cdot 10^{-2}$
Ba	$2.39 \cdot 10^{-2}$	$< 5.0 \cdot 10^{-3}$
W	$1.13 \cdot 10^{-3}$	$7.71 \cdot 10^{-4}$
Re	$7.35 \cdot 10^{-2}$	$5.81 \cdot 10^{-3}$
U	$1.23 \cdot 10^{-2}$	$< 4.0 \cdot 10^{-4}$
Np	$< 8.0 \cdot 10^{-6}$	$< 8.0 \cdot 10^{-6}$
Pu	$< 8.0 \cdot 10^{-6}$	$< 8.0 \cdot 10^{-6}$
Am	$< 8.0 \cdot 10^{-6}$	$< 8.0 \cdot 10^{-6}$
Cm	$< 8.0 \cdot 10^{-6}$	$< 8.0 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 3: Resultate der massenspektrometrischen Analysen. Die Massenbilanz der einzelnen Nuklide wurde unter der Annahme berechnet, dass es sich bei den angelieferten Probelösungen (2. Lieferung) um Original-Auslauglösungen handelt. Alle Angaben in [g].

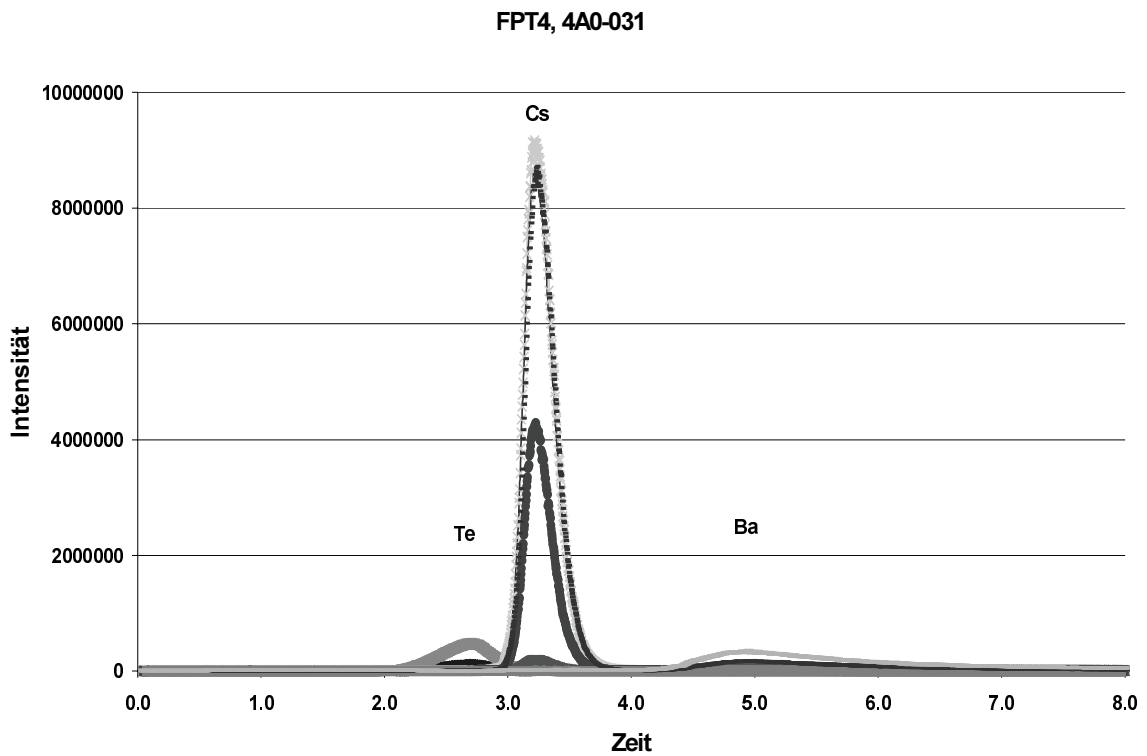


Fig. 2: HPLC-ICP-MS Chromatogramm der Trennung von Te, Cs und Ba. Integrationszeit 10.24 ms pro Punkt.

Auslauglösung vom Filter 4AO-031				
Isotop	¹³³ Cs	¹³⁴ Cs	¹³⁵ Cs	¹³⁷ Cs
Atom %	42.50	0.741	17.61	39.25
nat. Isotopenzus.setzg.	100	-	-	-
Isotop	¹³⁴ Ba	¹³⁶ Ba	¹³⁷ Ba	¹³⁸ Ba
Atom %	16.3	1.4	21.6	60.7
nat. Isotopenzus.setzg.	2.4	7.9	11.2	71.7
Auslauglösung vom Filter 4AO-042				
Isotop	¹³³ Cs	¹³⁴ Cs	¹³⁵ Cs	¹³⁷ Cs
Atom %	43.04	0.664	16.54	39.75
nat. Isotopenzus.setzg.	100	-	-	-
Isotop	¹³⁴ Ba	¹³⁶ Ba	¹³⁷ Ba	¹³⁸ Ba
Atom %	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Tabelle 4: Bestimmung des Cs-Isotopenvektors in Auslauglösungen

Die obigen Resultate stimmen trotz teilweise unterschiedlicher Messmethoden gut mit den Resultaten anderer Labors (COMIR/SACLAY (F), ITU (D), CHALMERS (S)) überein [1]. Auffällig erscheint die auf den Filtern relativ kleine Menge des flüchtigen Iods. Eine systematische Unterbestimmung kann wegen des möglichen Iod-Verlustes während der Auslaugung von Filtern nicht ausgeschlossen werden.

Das leicht flüchtige Cäsium wurde wie erwartet sowohl beim oberen Plenum (Temperaturgradient 450-2000 °C) [2] als auch bei den sequentiell angeordneten Filtern (Temperaturgradient: 250-450 °C) als die Hauptkomponente detektiert. Die Menge des gefundenen Cäsiums am Filter 4AO-031 entspricht etwa 3.2 % und diejenige des Filters 4AO-042 ca. 1 % des gesamthaft freigesetzten Cäsiums. Neben Cäsium konnte auch Barium bestimmt werden. Das Barium wurde vorwiegend auf dem Filter 4AO-031 (ca. 3.6 %) und nur in Spuren (< 0.1 %) auf dem Filter 4AO-042 gefunden. Die Isotopenanalyse von Cäsium und Barium zeigt eindeutig, dass es sich bei beiden Elementen um Spaltprodukte handelt (vgl. Tabelle 4). Zur Abtrennung von Te, Cs und Ba wurde die online Trennungsmethode HPLC-ICP-MS verwendet (vgl. Fig. 2).

Interessant erscheint auch die Tatsache, dass die Freisetzung von Lanthaniden, Actiniden und Elementen der Strukturmaterialien (Re, W) sehr gering ist. Nur ca. 0.07 % des ursprünglichen Gesamtinventars an Rhenium konnten auf dem Filter 4AO-031 beziehungsweise 0.005 % auf dem Filter 4AO-042 gefunden werden. Von Komponenten des Brennstoffes konnte nur Uran detektiert werden, während die Konzentrationen aller anderen Actiniden unter der Bestimmungsgrenze lagen. Diese geringe Mobilität der Brennstoffkomponenten konnte bereits bei der Charakterisierung von Aerosolen im Plenum und in Coupons festgestellt werden [2].

PHEBUS FPT2-PTA (Task NO. 6A)

Wegen der Transportschwierigkeiten einerseits und des fehlerhaften Handlings mit Proben in Cadarache andererseits mussten die Analysen von Sumpflösungen annulliert werden. Zur analytischen Untersuchung wurden deshalb nur drei Filter geliefert (vgl. Fig. 3).



Fig. 3; Filter 2G1-01Q FIPF-714

Probenbezeichnung

In Tabelle 5 sind die drei Filter beschrieben, die untersucht wurden.

Tabelle 5: Bezeichnung und Charakterisierung der sequentiellen Filter

	PTA Referenz	Bezeichnung	Zeit der Probe- nahme	
Doppelfilter (poral + Quarz)	2G1-01Q	FIPF 714	11:56	11:59
Einzelfilter (poral)	2G1-031	FIPF 715	12:02	12:06
Einzelfilter (poral)	2G1-051	FIPF 718	13:54	13:56

Auslaugungsprozess

Die Auflösung der am Filter abgeschiedenen Aerosole erfolgte in einem Zwei-Stufen-Prozess. Ein Teil des am Filter FIPF-714 abgeschiedenen Materials wurde zuerst in demineralisiertem Wasser bei einer Temperatur von 50 °C während einer Stunde aufgelöst. Das restliche schwerlösliche Material wurde anschliessend in einem Säuregemisch aus 7 M HNO₃/0.1 M HF während einer Stunde bei einer Temperatur von 50 °C aufgelöst. Da die ersten Übersichtsanalysen zeigten, dass die Auslaugzeit von je einer Stunde möglicherweise für eine vollständige Auflösung nicht ausreichend war, wurde die Auflöseprozedur geändert. Die Auslaugdauer sowohl beim Wasser als auch beim Säuregemisch wurde für alle folgenden Filter auf vier Stunden verlängert.

2.2.2.1 Apparatur und Auslaugungsprozedur

Fig. 4 zeigt eine schematische Darstellung der Auflöseapparatur und Fig. 5 die experimentelle Anordnung der Geräte in der mit 10 cm Blei abgeschirmten Kapelle im Labor OHLA/202.

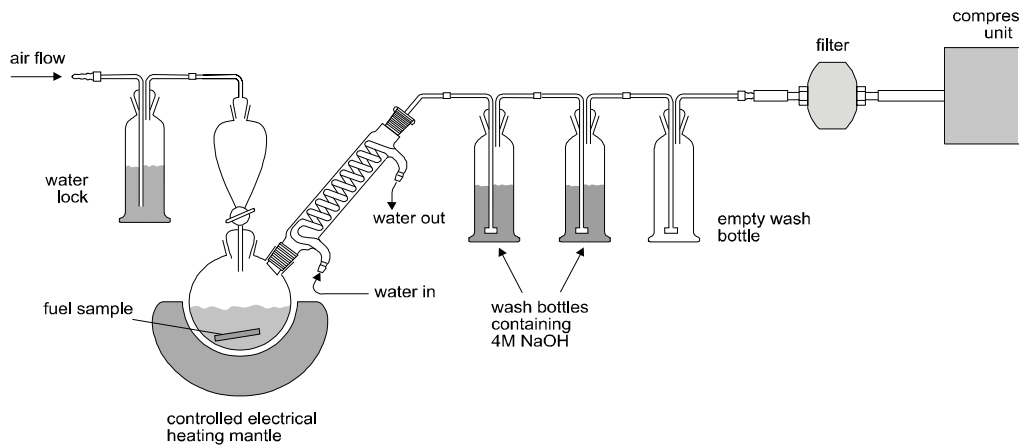


Fig. 4: Schematische Darstellung der Auslaugapparatur



Fig. 5: Experimentelle Anordnung der Geräte

	Temperatur [°C]	Zeit ¹⁾ [h]	Mengen [g]		
			FIPF-714	FIPF-715	FIPF-718
1. Auslaugung in demin. Wasser	51 ± 1	1/4	467.15	501.37	498.17
Iod-Auffanggefäß I., 4 M NaOH	RT	1/4	107.22	114.17	114.39
Iod-Auffanggefäß II., 4 M NaOH	RT	1/4	107.07	114.01	114.38
2. Auswaschen mit demin. Wasser	RT	0.17	497.19	501.41	497.96
3. Auslaugung in 7 M HNO ₃ , 0.1 M HF	51 ± 1	1/4	615.28	610.50	610.82
Iod-Auffanggefäß I., 4 M NaOH	RT	1/4	111.58	114.00	114.30
Iod-Auffanggefäß II., 4 M NaOH	RT	1/4	111.59	114.08	114.21
4. Auswaschen mit 7 M HNO ₃ , 0.1 M HF	RT	0.17	596.74	610.62	610.37
5. Restliche Waschlösung	RT	0.1	58.56	86.31	144.62

¹⁾ = Die Auslaugzeiten für die Filter 2G1-031 FIPF-715 und 2G1-051 FIPF-718 betragen 4 h

Tabelle 6: Experimentelle Parameter für die Auslaugung von sequentiellen Filtern

γ-spektrometrische Analysen

	^{110m} Ag [Bq]	¹²⁵ Sb [Bq]	¹²⁹ I [Bq]	¹³⁴ Cs [Bq]	¹³⁷ Cs [Bq]	¹⁵⁵ Eu [Bq]
2G1-01Q FIPF-714						
Wasser Auslauglösungen ¹⁾	n.d.	n.d.	n.d.	3.189·10 ⁵	1.158·10 ⁸	8.194·10 ³
Säure Auslauglösungen ²⁾	1.895·10 ⁴	n.d.	n.d.	9.956·10 ⁵	3.647·10 ⁷	n.d.
Restliche Waschlösung	4.235·10 ²	n.d.	n.d.	1.068·10 ⁴	3.921·10 ⁵	n.d.
Filter nach Auslaugung	1.005·10 ⁴	n.d.	n.d.	1.060·10 ⁵	3.839·10 ⁶	1.305·10 ⁴
Gesamtaktivität [Bq]	2.943·10 ⁴	n.d.	n.d.	4.301·10 ⁵	1.565·10 ⁸	2.124·10 ⁴
Gesamtgewicht [g]	1.68·10 ⁻¹⁰	n.d.	n.d.	8.972·10 ⁻⁸	4.885·10 ⁻⁵	1.23·10 ⁻⁹
2G1-031 FIPF-715						
Wasser Auslauglösungen ¹⁾	n.d.	n.d.	12.09	1.185·10 ⁹	4.454·10 ¹⁰	n.d.
Säure Auslauglösungen ²⁾	1.646·10 ⁵	n.d.	12.15	2.721·10 ⁵	1.007·10 ⁷	1.355·10 ⁴
Restliche Waschlösung	1.317·10 ³	n.d.	n.d.	2.619·10 ³	9.882·10 ⁴	n.d.
Filter nach Auslaugung	8.407·10 ³	n.d.	n.d.	6.190·10 ⁴	2.158·10 ⁶	6.907·10 ³
Gesamtaktivität [Bq]	1.743·10 ⁵	n.d.	24.24	1.185·10 ⁹	4.455·10 ¹⁰	2.045·10 ⁴
Gesamtgewicht [g]	9.93·10 ⁻¹⁰	n.d.	3.706·10 ⁻⁵	2.473·10 ⁻⁵	1.390·10 ⁻²	1.187·10 ⁻⁹
2G1-051 FIPF-718						
Wasser Auslauglösungen ¹⁾	n.d.	n.d.	n.d.	1.604·10 ⁵	7.605·10 ⁹	n.d.
Säure Auslauglösungen ²⁾	2.484·10 ⁵	3.110·10 ⁵	25.72	1.805·10 ⁵	8.396·10 ⁷	n.d.
Restliche Waschlösung	2.013·10 ⁴	6.758·10 ³	n.d.	7.539·10 ⁴	2.955·10 ⁶	n.d.
Filter nach Auslaugung	1.765·10 ⁵	1.519·10 ⁵	n.d.	1.999·10 ⁵	9.590·10 ⁷	9.343·10 ³
Gesamtaktivität [Bq]	2.681·10 ⁵	3.269·10 ⁵	25.72	1.643·10 ⁵	7.788·10 ⁹	9.343·10 ³
Gesamtgewicht [g]	1.527·10 ⁻⁸	8.545·10 ⁻⁸	3.93·10 ⁻⁸	3.426·10 ⁻⁶	2.430·10 ⁻³	5.552·10 ⁻⁹

n.d. = nicht detektierbar

¹⁾ Gesamtmenge der wässrigen Auslaug- und Waschlösungen

²⁾ Gesamtmenge der säurehaltigen Auslaug- und Waschlösungen

Tabelle 7: Resultate der γ-spektrometrischen Messungen von Auslauglösungen und Filtern nach der Auslaugung. Zur Berechnung der Massenbilanz wurden die Resultate aller Messungen aufsummiert und die Mengen der einzelnen freigesetzten Nuklide berechnet.

Für γ-spektrometrische Messungen (vgl. Abschnitt 3.1.2.1) der Auslauglösungen wurden bestimmte Mengen der Lösungen in Behälter von 5 und 50 ml abgefüllt. Iod wurde mit dem planaren Be-Detektor (EURISYS) in 50 ml Flaschen gemessen. Für die Kalkulation der Massenbilanz musste die totale Aktivität des Filters (Aktivität in Auslauglösungen und am Filter) bestimmt und aufsummiert werden.

In Tabelle 7 sind die Resultate der γ -spektrometrischen Messungen zusammengefasst. Die γ -spektrometrisch ermittelte Aktivität der einzelnen Nuklide wurde auf ein für alle Proben gleiches Messdatum berechnet (1. Juni 2002).

Auch hier wurde das flüchtige Cäsium als die Hauptkomponente bestimmt. Als leicht lösliches Material findet man es erwartungsgemäss hauptsächlich in der wässrigen Fraktion. Iod wurde in vergleichbaren Mengen wie in Auslauglösungen aus dem Versuch FPT4 gefunden. Auch hier muss mit einem Verlust vom Iod während der Auslaugung und folglich mit einer Unterbestimmung des Iods gerechnet werden. Die schwerlöslichen Nuklide wie Ag, Eu und Sb konnten erst mit starken Säuren aufgelöst werden. Ob diese Auflösung bei der vorgegebenen Prozedur vollständig verlief, ist nicht gesichert.

Probenahme für die Charakterisierung von Aerosolen

Vom Filter 2G1-051 FIPF-718 wurden an verschiedenen Orten der Filteroberfläche Aerosolproben zur Charakterisierung mit der Elektronen-Mikrosonde (EPMA) genommen (vgl. Abb. 5). Die EPMA Untersuchungen werden zur Zeit gerade durchgeführt.

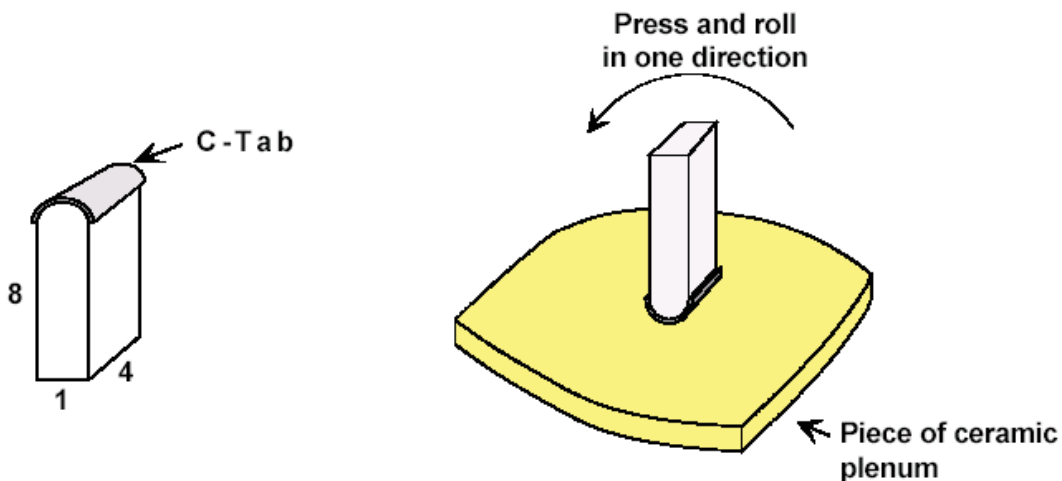


Fig. 6: Schematische Darstellung der Probenahme von Aerosolen.

PSI-Beiträge zur PHEBUS FP Programmgestaltung und Datenauswertung

Post-Experiment-Analysen der Tests FPT-1 und FPT-2

Am PSI wurden mit Modellrechnungen unter Verwendung der Codes SCDAP/RELAP5, VICTORIA, CONTAIN und IMPAIR-3 in detaillierten Analysen verschiedene einzelne Aspekte des Tests FPT1 bearbeitet. Ausserdem wurde für gleichzeitige Simulierung aller in Betracht zu ziehenden Phenomena schwerer Störfälle, beginnend mit der Reaktorkern-Zerstörung, der Spaltproduktfreisetzung und der Wasserstoffbildung bis hin zum Aerosolverhalten im Containment der MELCOR Code eingesetzt. Der MELCOR Code besitzt das Potential, alle Aspekte eines Anlagenstörfalls integrierend zu modellieren und entspricht damit am effektivsten den Anforderungen der Operatoren der Schweizer KKW. Die Berechnung reproduziert erfolgreich das Transientenverhalten und erfasst nahezu alle sicherheitsrelevanten Phenomena mit ausreichend bis guter Genauigkeit. Insbesondere die thermische Rückkopplung des Brennstabündelverhaltens, der Wasserstoffbildung, der Gesamtfreisetzung an Edelgasen und flüchtigen Spaltprodukten sowie das thermo-hydraulische und Aerosol-Verhalten sind in guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

Eine erste Analyse des FPT2-Bündel Verhaltens wurde auch mit dem MELCOR Code durchgeführt. Ungeachtet der reduzierten Dampfeinleitung und der Periode des Dampf mangels in diesem Experiment wurde eine ähnlich gute Übereinstimmung erreicht.

Unterstützung der Planung des nächsten PHEBUS Tests FPT3

In Unterstützung der PHEBUS Projektarbeiten zur Testplanung wurden detaillierte Analysen mit Hilfe des PHEBUS Codes durchgeführt und die Ergebnisse der PHEBUS FP Projektleitung zur Verfügung gestellt. Die Berechnungsergebnisse zeigen, dass eine ausreichend lange Periode des Dampf Mangels und hinlänglich hohe Bündeltemperaturen entsprechend der Planung erreicht werden können.

Nationale Zusammenarbeit

Das Projekt wurde stets im engen Kontakt mit allen für die Sicherheit zuständigen Institutionen in der Schweiz durchgeführt. Die Resultate der Schweizer In-Kind Forschungsprojekte werden in regelmässigen Konsultationen mit Vertretern der HSK, aller schweizerischen Kernkraftwerke und des PSI vorgestellt und diskutiert. Das LWV ist ebenfalls mit eigenen Arbeiten direkt an den PSI-Projekten PROTEUS Phase II und LISOR/MEGAPIE beteiligt.

Internationale Zusammenarbeit

Die hier beschriebenen Forschungsbeiträge sind Bestandteile des international unterstützten **PHEBUS FP** Programms zur Reaktorsicherheit. Das LWV ist im laufenden EU-5 Programm mit eigenen Projekten **CONFIRM** [3] und **MICROMOX** [4] beteiligt. In einer engen Zusammenarbeit mit **JNC** (Japan) und **NRG** (Holland) (**Projekt FUJI**) [5] werden neue fortgeschrittene Brennstoffe für Bestrahlungsversuche entwickelt und hergestellt, welche zur Verbrennung des Plutoniums und Neptuniums in schnellen Brutreaktoren verwendet werden sollen.

Untersuchungen zur Iodrückhaltung im Sumpf des Containments während eines schweren Reaktorunfalls waren Gegenstand des im März 2003 abzuschliessenden Programms ICHEMM (Bestandteil des 5. EU-Rahmenprogramms zur Reaktorsicherheit, FIKS-CT1999-00009), einer Zusammenfassung von 7 nationalen Forschungsprojekten.

Das PSI konzentrierte sich in seinem Forschungsbeitrag auf die Zersetzung der am schwersten abzutrennenden organischen Iodverbindung, dem leichtflüchtigen Methyljodid.

Im Ergebnis des PSI-Beitrags konnten, ausgehend von einer Modellierung der Hydrolyse- und Radiolyseprozesse, Additives gefunden werden, die zu einer nahezu vollständigen Iod-Rückhaltung führen. Das entstehende nichtflüchtige Iodid wird an das Additiv gebunden, das strahlenbeständig und für eine Langzeitlagerung geeignet ist. Die Anwendung zur Verbesserung der Sicherheitsmassnahmen in einem Reaktorstörfall werden gegenwärtig geprüft.

Bewertung 2002 und Ausblick 2003

FPT4-PTA (LWV Task NO. 5)

Das FPT4-PTA Projekt sollte ursprünglich per Ende 2002 abgeschlossen sein. Die erste Lieferung von Proben hat sich vor allem wegen der Schwierigkeiten beim Transport stark verzögert. Die dann im November 2001 gelieferten Proben wurden beim Lieferanten (ITU) bedauerlicherweise so stark verdünnt, dass die Konzentrationen der meisten Elemente unter den Nachweisgrenzen lagen. Es wurde deshalb beschlossen, einen zweiten Transport mit konzentrierteren Probelösungen zu organisieren. Die neuen Proben wurden Ende Mai 2002 geliefert. Leider konnten diesmal nur sehr kleine Probenmengen transportiert werden. Mit der Projektleitung in Cadarache musste deshalb eine Priorisierung bei der Bestimmung von Nukliden gesetzt werden.

Generell zeigen die Analysen von Filter-Auslauglösungen das Element Cäsium als Hauptkomponente der freigesetzten Nuklide. Auf den sequentiell angeordneten Filtern bei einem Temperaturgradienten zwischen 250 und 450 °C konnten nur ca. 3.2 % (Filter 4AO-031) bzw. 1 % (Filter 4AO-042) der gesamthaft freigesetzten Mengen leicht flüchtigen Cäsiums gefunden werden.

An leicht flüchtigen Spaltprodukten konnten kleine Mengen des Nuklids ^{129}I gefunden werden ($2.18 \cdot 10^{-5}$ g bzw. $6.94 \cdot 10^{-5}$ g). Dabei muss berücksichtigt werden, dass das Iod wahrscheinlich unterbestimmt wurde, da ein Iod-Verlust während der Auslaugung nicht ausgeschlossen werden kann.

Ferner wurden kleine Mengen von Barium (0.024 g) und Antimon ($2.2 \cdot 10^{-5}$ g) nachgewiesen. Massenspektrometrische Isotopen-Analysen zeigten, dass es sich beim Barium und Cäsium eindeutig um Spaltprodukte handelt.

Die Freisetzung von schwer flüchtigen Komponenten des Brennstoffes (Actiniden) und der Strukturmaterialien (Re, W) erscheint klein. Von Komponenten des Brennstoffes konnte nur in geringen Mengen Uran ($4.8 \cdot 10^{-4}$ % des Bündelinventars) gefunden werden. Die Konzentrationen aller anderen Actiniden lagen unter der Bestimmungsgrenze.

Infolge diverser Vorkommnisse konnten leider nicht alle experimentellen Arbeiten 2002 abgeschlossen werden. Die restlichen Nuklide werden Anfang 2003 analysiert. Der Abschlussbericht wird bis spätestens Ende März 2003 erstellt.

FPT2-PTA (LWV Task NO. 6A)

Nachdem alle Filter geliefert wurden, musste in der Kapelle des Labors OHLA/202 hinter der 10 cm Bleiabschirmung eine Apparatur zur Auslaugung von Filtern aufgebaut und inaktiv getestet werden. In der Zeit zwischen Mai und September 2002 wurden mit allen drei Filtern Auslaugexperimente durchgeführt. Anschliessend wurden die γ -spektrometrische Messungen von Auslaug-Lösungen gemacht. Dabei konnten neben der Hauptkomponente Cäsium auch kleinere Mengen weiterer Spaltprodukte $^{110\text{m}}\text{Ag}$, ^{125}Sb , ^{129}I und ^{155}Eu bestimmt werden. Die massenspektrometrischen Analysen werden nun 2003 ausgeführt. Der Abschlussbericht soll bis Juni 2003 erstellt werden. Die Analysen von Sumpflösungen wurden aus dem Projekt sistiert. Dafür wurden wir gebeten, die Auslaug-Versuche und Analysen an zwei zusätzlichen Filtern, die bei AET (UK) analysiert werden sollten, am PSI durchzuführen. Diese Arbeiten sollen im Rahmen des FPT2-PTA (LWV) abgewickelt werden. Zur Zeit werden Transportformalitäten abgeklärt und ein neues Work Statement erstellt. Zwei Offerten für die PIE Untersuchungen von Proben von FPT2 und FPT4 Materialien wurden der PHEBUS-Projektleitung unterbreitet (EPMA und Abbrand). Der Transport von 5 Proben von Cadarache zum PSI wurde organisiert. Dieser Transport ist für Frühling 2003 vorgesehen.

Internationales Seminar zur Bewertung des PHEBUS FP Programms

Im Juni 2003 findet ein Internationales Technisches Seminar zum PHEBUS FP Programm in Aix-en-Provence statt. Es wird in der Regel im Abstand von 3 Jahren veranstaltet und steht allen interessierten Institutionen offen. In 6 Sektionen wird eine Übersicht über die bisherigen Testergebnisse gegeben sowie die Brennstabündel-Degradation, die Spaltproduktfreisetzung und ihr Transportverhalten sowie die Iodchemie behandelt. In Abstimmung mit den entsprechenden internationalen Organisationen werden die Resultate zum Vergleich der Datenauswertung des Test FPT1 (Internationalen Standard Problem, ISP-46) diskutiert und das Projekt Phebus-2K vorgestellt. Das PSI ist mit zwei eingeladenen Vorträgen zu den Ergebnissen des In-Kind Beitrags über die radiolytische Zersetzung des Silberiodids sowie über die Speziesanalyse des Iod vertreten.

Referenzen

- [1] R. Zeyen: **PHEBUS P.F. Information Meeting**, JRC/Institute for Energy Petten, March 20, 2002; Collection of Viewgraphs.
- [2] R. Restani, Z. Kopajtic, D. Gavillet; **“PHEBUS FPT4-PTA: Electron Probe Micro Analyses of Filter Cartridges”**, TM-43-01-15. December 2001.
- [3] CONFIRM, **„Preparation and Characterisation of Nitrides with Actinides as Candidate for ADS Fuel for Irradiation Tests in Studsvik-Reaktor”**, EU-FIKW-CT2000-00096.
- [4] MICROMOX, **„LWR MOX, High Burn-up Structure Programme“**, SIKS-2000-00030.
- [5] Projekt FUJI; JNC-NRG-PSI **„Co-operation in the Research and Development of Advanced Sphere-pac Fuel, Phase II”**