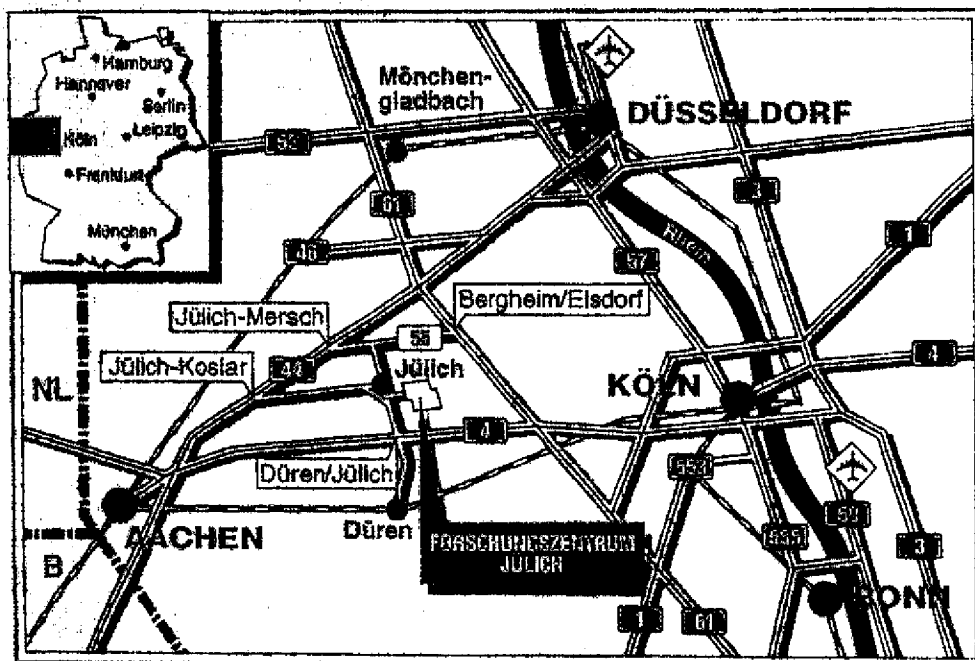


*Institut für Sicherheitsforschung
und Reaktortechnik*

**Experimentelle Untersuchungen
zur Graphitkorrosion und Aerosol-
entstehung beim Lufteinbruch
in das Core eines Kugelhaufen-
Hochtemperaturreaktors**

Jürgen Roes



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2956

ISSN 0944-2952

Institut für Sicherheitsforschung und Reaktortechnik JÜ1-2956

D 82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
Telefon: 024 61/61-61 02 · Telefax: 024 61/61-61 03 · Telex: 8 33 556-70 kfa d

**Experimentelle Untersuchungen
zur Graphitkorrosion und Aerosol-
entstehung beim Lufteinbruch
in das Core eines Kugelhaufen-
Hochtemperaturreaktors**

Jürgen Roes

Experimental Investigations of Graphite Corrosion and Aerosol Formation during Air Ingress into the Core of a High Temperature Pebble Bed Reactor

by
Jürgen Roes

Abstract

A High Temperature Reactor can be designed to remove the decay heat without using any active systems. For most accident scenarios a release of radioactive fission products can be excluded by design. However, during operation of a HTR some accidents are principally possible, which can result in a release of fission products out of the fuel elements and of the reactor system. One of these accidents is a hypothetical massive air ingress into the hot graphite reactor core. After a pressure drop caused by leakages in the primary circuit a gas mass flow may be able to stream through the core according to free natural convection leading to a corrosion of the graphite fuel elements and reflector structures.

With the VELUNA-experiment a testing device was installed, which allows to investigate the corrosion process on parts of a reactor core under real accident conditions. With regard to the experimental results already existing equations to calculate the chemical reaction rate in a pebble bed were modified and the applicability was demonstrated. These equations consider the chemical reaction in the porous graphite as well as diffusion processes to the graphite surface. Equivalent correlations were developed for different flow geometries and for the graphite material of the bottom reflector.

The corrosion process forms an aerosol, which consists of graphite particles and a reaction gas phase. The formatted aerosol was characterized concerning its chemical and physical properties. Because the aerosol particles can support the release of fission products, measurements of aerosol parameters like particle mass concentration and particle size distribution provide important information to estimate the radiologic consequences of such an hypothetical air ingress accident.

Experimentelle Untersuchungen zur Graphitkorrosion und Aerosolentstehung beim Lufteinbruch in das Core eines Kugelhaufen-Hochtemperaturreaktors

von
Jürgen Roes

Kurzfassung

Mit der Entwicklung des modularen Hochtemperaturreaktors wurde ein Reaktorsystem vorgestellt, bei dem die in der Kerntechnik sonst übliche, unbedingt erforderliche aktive Nachwärmeabfuhr ihre entscheidende Bedeutung verliert. Durch die geeignete Auslegung der Anlage kann eine gravierende Beschädigung, die eine Freisetzung radioaktiver Spaltprodukte nach sich ziehen könnte, für die meisten denkbaren Störfallszenarien ausgeschlossen werden. Jedoch sind auch beim Betrieb eines Hochtemperaturreaktors prinzipiell Störfälle denkbar, die zu einer Spaltproduktfreisetzung aus den Brennelementen und aus dem Reaktorsystem führen. Zu diesen Störfällen gehört der Lufteinbruch in das heiße graphitische Reaktorcore, der wegen seiner geringen Eintrittswahrscheinlichkeit allerdings zu den hypothetischen Störfällen gezählt wird. So kann es beim Auftreten von Leckagen an der Primärkreisumschließung nach der Druckentlastung zu einer selbsterhaltenden Durchströmung des Reaktorcores kommen. Der aufgrund von Naturkonvektionsvorgängen eindringende Luftmassenstrom führt zur Korrosion der graphitischen Strukturen, wobei die Korrosion der kugelförmigen Brennelemente, die den Spaltstoff in Form beschichteter Teilchen enthalten, von besonderer Bedeutung ist.

Mit dem VELUNA-Experiment ist eine Versuchsanlage aufgebaut worden, mit der Korrosionsversuche an Ausschnitten eines Reaktorcores unter weitgehend realitätsnahen Störfallbedingungen durchgeführt wurden. Anhand der experimentellen Untersuchungen wurden bereits bestehende Reaktionsratengleichungen für die Brennelementschüttung modifiziert und anschließend konnte ihre Anwendbarkeit nachgewiesen werden. Die so gewonnenen Umsatzraten berücksichtigen sowohl die eigentliche chemische Reaktion im Porengefüge des Graphits als auch den äußeren Stofftransport der gasförmigen Reaktanden aus der Anströmung zur Graphitoberfläche. Auf dieser Basis sind ähnliche Beziehungen auch für die unterschiedlichen Strömungsgeometrien und für die Graphitsorte des Bodenreflektors entwickelt worden.

Bei der Korrosion werden Graphitpartikeln freigelegt und zum Teil in die Gasphase dispergiert. Das dadurch entstehende Aerosol wurde bezüglich seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften charakterisiert. Da die Graphitpartikeln zu Trägern von Spaltprodukten werden können und so deren Freisetzung und Ausbreitung begünstigen, bilden die Messungen der Aerosolparameter Partikelmassenkonzentration und Partikelgrößenverteilung wichtige Grundlagen, die für eine Beurteilung der radiologischen Belastung durch das Aerosol notwendig sind.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Einführung in die Problemstellung	3
2.1	Der Kugelhaufen-Hochtemperaturreaktor	3
2.2	Der HTR-Modul	5
2.3	Sicherheitskonzepte von Kernkraftwerken	8
2.3.1	Klassifikation von Störfällen	8
2.3.2	Sicherheitskonzept eines Leichtwasserreaktors	9
2.3.3	Sicherheitskonzept des HTR-Moduls	11
2.4	Luft einbruch in das Core eines HTR-Moduls	13
2.4.1	Auslegungsstörfall mit Luft einbruch	14
2.4.2	Hypothetische Störfallszenarien	15
2.4.3	Massenströme beim Luft einbruch	18
2.4.4	Offene Fragestellungen	22
3	Reaktorgraphite und ihre Herstellung	24
3.1	Struktur und Eigenschaften von Graphit	24
3.2	Graphit als Reaktorwerkstoff	25
3.2.1	Der polykristalline Reaktorgraphit ASR-1RS	26
3.2.2	Das graphitische Matrixmaterial A 33	28
4	Versuchsanlagen und -ergebnisse	31
4.1	Modellbildung	31
4.1.1	Temperatur	32
4.1.2	Strömungsgeschwindigkeit	33
4.1.3	Geometrie und Werkstoff	33
4.2	Versuchsaufbauten	35
4.2.1	Bodenreflektorversuchsbehälter	35
4.2.2	VELUNA-Versuchsanlage	37
4.3	Versuchsdurchführung	42

4.3.1	Versuchsvorbereitung	42
4.3.2	Versuchsablauf	43
4.3.3	Versuchsnachbereitung und -auswertung	43
4.4	Ergebnisse der Bodenreflektorversuche	45
5	Ableitung von Reaktionsratengleichungen	50
5.1	Grundlagen der Kohlenstoffoxidation	50
5.1.1	Chemische Reaktionen	51
5.1.2	Korrosionsbereiche heterogener Reaktionen	53
5.2	Vereinfachtes Korrosionsmodell	55
5.2.1	Ansatz für Porendiffusion und chemische Umsetzung	57
5.2.2	Ansatz für den äußeren Stofftransport	57
5.2.3	Zusammenwirken von Chemie und Stofftransport	58
5.3	Modellanpassung	59
5.3.1	Meßwerte	59
5.3.2	Numerisches Verfahren	60
5.3.3	Sauerstoffoxidation in der Kugelschüttung	61
5.3.4	Sauerstoffoxidation im Bodenreflektor	64
5.3.5	Boudouard-Reaktion in der Kugelschüttung	68
5.4	Vergleich mit Messungen anderer Autoren	72
5.4.1	Ergebnisse der NOVA-Versuche	72
5.4.2	Vergleich der Reaktionsraten	75
6	Ergebnisse der Korrosionsversuche mit der VELUNA-Versuchsanlage	78
6.1	Messung der Gaszusammensetzung	78
6.2	Validierung der A 33-Reaktionsrate durch Versuche an Kugelschüttungen	79
6.2.1	Berechnung der Reaktionsraten und Masseverluste	80
6.2.2	Korrosion bei einer Starttemperatur von 800 °C	82
6.2.3	Kontrollversuch bei einer Starttemperatur von 800 °C	86
6.2.4	Korrosion bei Starttemperaturen von 900 und 1000 °C	89
6.3	Selektive Korrosion in einer Kugelschüttung	95
6.4	Versuch an einer Kombination aus Bodenreflektor und Kugelschüttung	97
6.4.1	Versuchsaufbau	97
6.4.2	Versuchsdurchführung	98
6.4.3	Versuchsergebnisse	99

7	Aerosolfreisetzung bei einem massiven Lufteinbruch	106
7.1	Partikelentstehung durch Graphitkorrosion	106
7.1.1	Wichtige Einflußgrößen	106
7.1.2	Partikelentstehung an der Graphitoberfläche	107
7.1.3	Partikeldispersierung	109
7.2	Charakterisierung des Störfallaerosols	109
7.2.1	Absolutstaubfilter	110
7.2.2	Impaktor	111
7.2.3	Bildauswertesystem	112
7.2.4	Sedimentationswaage	112
7.3	Partikelmassenkonzentration	113
7.3.1	Partikelmassenkonzentration am Bodenreflektorversuchsstand	114
7.3.2	Partikelmassenkonzentration am Versuchsstand VELUNA	115
7.4	Partikelgrößenverteilung	117
7.4.1	Analytische Beschreibung	117
7.4.1.1	Logarithmische Normalverteilung	118
7.4.1.2	Potenzverteilung	118
7.4.1.3	RRSB-Verteilung	119
7.4.2	Partikelgrößenverteilung am Bodenreflektorversuchsstand	120
7.4.3	Partikelgrößenverteilung am Versuchsstand VELUNA	121
7.5	Vergleich der Meßergebnisse	126
7.6	Untersuchungen zur Partikelform	129
7.6.1	Geometrischer Formfaktor	129
7.6.2	Dynamischer Formfaktor	130
7.6.3	Dynamischer Formfaktor einer Modellpartikel	131
7.6.3.1	Ergebnisse früherer Untersuchungen	132
7.6.3.2	Das Sphäroid als Modellpartikel	134
7.6.4	Messung des dynamischen Formfaktors	135
7.6.5	Geometrischer Formfaktor und spezifische Oberfläche	136
8	Bedeutung und Auswirkungen des Lufteinbruchs	138
8.1	Einfluß der Bodenreflektorgestaltung auf das Korrosionsverhalten	138
8.1.1	Beschreibung der Bodenreflektorkonzepte	138
8.1.2	Ergebnisse der Modellrechnung	139

8.2	Spaltproduktfreisetzung beim Lufteinbruchstörfall	143
8.2.1	Spaltproduktfreisetzung im Normalbetrieb	143
8.2.2	Spaltproduktfreisetzung bei einer Druckentlastung	144
8.2.3	Spaltproduktfreisetzung durch Graphitkorrosion	146
8.3	Aerosolfreisetzung aus dem Primärkreis	149
8.3.1	Diffusionsabscheidung	150
8.3.2	Thermophoretische Abscheidung	152
8.4	Maßnahmen gegen den Lufteinbruch	153
8.4.1	Einsatz korrosionsresistenter Brennelemente	154
8.4.2	Interventionmaßnahmen nach Störfalleintritt	155
8.4.3	Inertisierung der Primärzelle	156
8.4.4	Verwendung vorgespannter Behälter	157
9	Zusammenfassung	158
	Anhang	A1
A	Literaturverzeichnis	A1
B	Formelzeichen und Abkürzungen	A7

1 Einleitung

In der Bundesrepublik Deutschland wurden im Jahre 1988 insgesamt $390 \cdot 10^6$ t SKE Primärenergie umgesetzt. Davon entfielen etwa 12 % auf kerntechnische Anlagen. Die Brutto-Stromerzeugung betrug $430,5 \cdot 10^9$ kWh, der Anteil der Kernenergie, der im wesentlichen von Leichtwasserreaktoren bereitgestellt wurde, lag bei 33,7 % [1.1]. Somit stellt der Betrieb von Kernkraftwerken einen bedeutenden Wirtschaftsfaktor dar.

Der Leichtwasserreaktor ist der einzige Reaktortyp, der in der BRD wirtschaftliche Bedeutung erlangt hat. Die etablierte Technik dieses Reaktortyps arbeitet mit einem probabilistischen Sicherheitskonzept, welches in hypothetischen Störfällen ein Schmelzen des Reaktorkerns und eine Freisetzung von Spaltprodukten nicht grundsätzlich ausschließt. Der Begriff der Anlagensicherheit ist dabei eng mit dem Begriff des Risikos verbunden, welcher als Produkt aus Eintrittswahrscheinlichkeit eines Störfalles und des dabei verursachten Schadens definiert ist [1.2]. Stuft man die Eintrittswahrscheinlichkeit eines bestimmten Störfallszenarios als zu gering ein, wird dieser Störfallablauf in Risikostudien im allgemeinen nicht weiter untersucht. Man ordnet dieses Szenario damit in den Bereich der hypothetischen Störfälle ein und es wird nicht Gegenstand des Genehmigungsverfahrens.

Nicht zuletzt auch durch den Reaktorunfall von Tschernobyl bedingt, wird dieses Sicherheitsprinzip heute von vielen Menschen nicht mehr akzeptiert. Obwohl durch mehrfach redundante und diversitäre Notkühlmaßnahmen die Eintrittswahrscheinlichkeit eines Kernschmelzunfalls auf extrem geringe Werte abgesenkt werden kann, wird eine Steigerung der Akzeptanz in weiten Kreisen der Bevölkerung nur zu erreichen sein, wenn bestimmte Störfälle mit Sicherheit ausgeschlossen werden können.

Bei der Entwicklung der heliumgekühlten und graphitmoderierten Hochtemperaturreaktoren (HTR) stand zunächst das Ziel, mit hohen Kühlgastemperaturen auch hohe Dampftemperaturen und damit hohe thermodynamische Wirkungsgrade zu erreichen, im Blickpunkt des Interesses. Mit der Weiterentwicklung der Kerntechnik rückten jedoch immer mehr die besonders günstigen Sicherheitseigenschaften dieser Reaktorbaulinie in den Vordergrund. Beim deutschen Konzept des Kugelhaufen-Hochtemperaturreaktors kann durch entsprechende Auslegung der Anlage ein Schmelzen des Brennstoffs physikalisch ausgeschlossen werden.

Jedoch sind auch beim Betrieb eines Hochtemperaturreaktors im Prinzip Störfallabläufe möglich, die zu einer Spaltproduktfreisetzung zunächst aus den Brennelementen und dann aus dem Reaktorcore führen könnten. So kann es beim Auftreten von Leckagen zu einem Verlust des Kühlgases Helium und darüber hinaus beim Ausbleiben geeigneter Interventionsmaßnahmen zu einem Lufteintrag aufgrund von Naturkonvektionsvorgängen in das heiße graphitische Core kommen. Nach der Reaktorschnellabschaltung

wird sich das drucklose Core durch die Nachzerfallswärme aufheizen. Dem überlagert sind im Falle eines Lufteinbruchs die exothermen und endothermen Verbrennungs- und Vergasungsreaktionen mit dem Luftsauerstoff bzw. mit dem entstandenen Reaktionsgas. Die eindringenden Luftmengen können je nach Größe und Lage der Leckagen zu sicherheitsrelevanten Störfällen führen. So ist es denkbar, daß durch den Abbrand des Graphits Coreeinbauten und Brennelemente beschädigt werden und unter Umständen auch verstärkte Spaltproduktfreisetzungen erfolgen oder die Bildung zündfähiger Gasgemische begünstigt werden.

Im folgenden sollen die bei einem Lufteinbruch in das Core eines Kugelhaufen-Hochtemperaturreaktors auftretenden Teilprozesse Graphitkorrosion und Aerosolentstehung genauer analysiert werden. Hierzu wurden hypothetische Störfallszenarien, die einen Luftdurchzug durch das Reaktorcore aufgrund von Naturkonvektion zur Folge haben, im Experiment simuliert.

Bei den meisten denkbaren Leckageorten wird zunächst der graphitische Bodenreflektor von der eindringenden Luft durchströmt. Daher ist das Korrosionsverhalten des Bodenreflektors von großer Bedeutung für den Störfallablauf. So wurden experimentelle Untersuchungen zur Korrosion des Bodenreflektorgraphits ASR-1RS, der von der Firma SIGRI hergestellt wird, durchgeführt. Die Versuchsergebnisse dienen zur Entwicklung einer Reaktionsratengleichung, die sowohl die heterogene chemische Reaktion als auch den Stofftransport des Reaktanden zur Graphitoberfläche berücksichtigt und den Graphitumsatz in Abhängigkeit der wichtigsten Einflußgrößen, der Reaktionstemperatur, der Gaszusammensetzung und der Strömungsbedingungen berechenbar macht.

Es wurde eine Versuchsanlage aufgebaut, die experimentelle Untersuchungen an Kugelschüttungen bis zu einer Höhe von 3,6 m oder Kombinationen aus Schüttung und graphitischen Coreeinbauten wie z. B. Boden- und Deckenreflektor erlaubt. So konnten Abläufe von hypothetischen Lufteinbruchstörfällen weitgehend realitätsnah simuliert werden. Mit den gewonnenen experimentellen Daten wurden die Kenntnisse zu den Korrosionsraten im Kugelhaufen einer kritischen Prüfung unterzogen und vorhandene Reaktionsratengleichungen modifiziert. Diese Reaktionsraten ermöglichen die numerische Erfassung der korrosionsspezifischen thermischen Quellterme in großen Rechenprogrammen.

Bei der Korrosion mit Luft werden an den reagierenden Graphitoberflächen Partikeln freigelegt, die zum Teil in die Gasphase dispergiert werden. Die Wechselwirkung dieser Partikeln mit Spaltprodukten ist bislang zwar noch weitgehend unbekannt, jedoch sind in der konventionellen Kraftwerkstechnik starke Konzentrationserhöhungen von flüchtigen Bestandteilen der Kohle an Staubpartikeln nachgewiesen worden [1.3]. Die durchgeführten Experimente sollen einen Beitrag dazu leisten, das Gefährdungspotential eines hypothetischen Lufteinbruchs abschätzen zu können, indem die Aerosolparameter Partikelmassenkonzentration, Partikelgrößenverteilung und die Partikelform ermittelt werden, die als Grundlage für Adsorptions- und Ausbreitungsrechnungen notwendig sind.

2 Einführung in die Problemstellung

Auf die weltweite Nutzung der Kernenergie wird voraussichtlich nicht verzichtet werden können. Für die Zukunft werden jedoch Sicherheitseigenschaften hinsichtlich der Abschaltung, der Nachwärmeabfuhr und der Integrität der Spaltproduktbarrieren gefordert werden, die zur Zeit wohl nur ein Hochtemperaturreaktor (HTR) bei geeigneter Auslegung erfüllen kann. Im folgenden sollen zunächst die wesentlichen Charakteristika eines Kugelhaufen-Hochtemperaturreaktors erläutert werden. Dann wird der HTR-Modul der Firmengruppe KWU-INTERATOM, der der vorliegenden Arbeit als Referenzanlage dient, beispielhaft für dieses Reaktorkonzept vorgestellt. Anschließend werden die wesentlichen Randbedingungen eines Lufteinbruchstörfalls beschrieben.

2.1 Der Kugelhaufen-Hochtemperaturreaktor

Der Kugelhaufen-Hochtemperaturreaktor stellt eine fortgeschrittene Reaktorentwicklung dar, die zur Erzeugung von elektrischer Energie und zur Bereitstellung von Wärme dienen kann. Die wesentlichen Charakteristika dieses Reaktortyps [2.1], dessen prinzipieller Aufbau in Abb. 2.1 dargestellt ist, sind die Verwendung von Graphit als Moderator und Strukturmaterial im Core, die Verwendung von beschichteten Brennstoffteilchen in kugelförmigen Graphit-Brennelementen und der Einsatz von Helium als Kühlmittel.

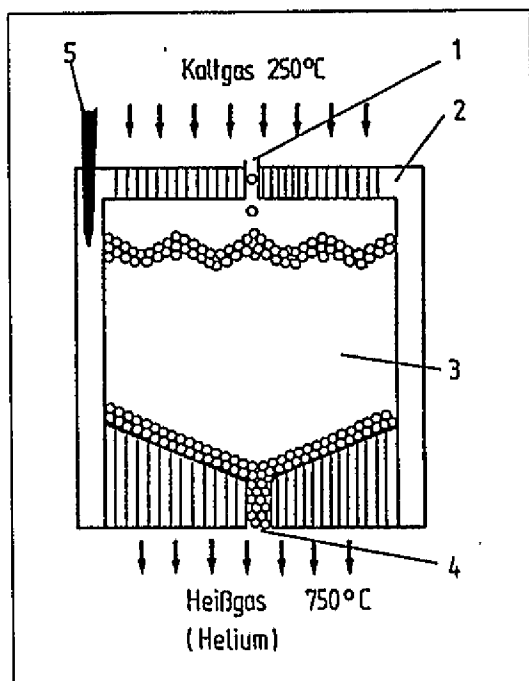


Abb. 2.1:
Prinzipieller Aufbau eines HTR-Cores:

- 1 Brennelementzugabe
- 2 Graphitreflektor
- 3 Kugelhaufencore
- 4 Brennelementabzug
- 5 Absorberstab im Reflektor

Im Vergleich zu anderen Reaktorkonzepten wie z. B. dem Druckwasserreaktor (DWR) mit einer Leistungsdichte von etwa 100 MW/m^3 oder dem Schnellen Brüter (SNR) mit 500 MW/m^3 weist ein HTR nur eine Leistungsdichte von 2 bis 6 MW/m^3 auf. Trotz der hohen Kühlmitteltemperaturen von 700 bis $950 \text{ }^\circ\text{C}$ treten daher im Normalbetrieb nur relativ niedrige Brennstofftemperaturen unterhalb von $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ auf. Im Zentrum der Brennstäbe eines DWR werden demgegenüber bis zu $2300 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht. Zum Vergleich sei hier die Schmelztemperatur des Brennstoffs UO_2 , die bei etwa $2800 \text{ }^\circ\text{C}$ liegt, mit angegeben. Der HTR ist wie der DWR und der Siedewasserreaktor (SWR) ein thermischer Reaktor. Beim Hochtemperaturreaktor sorgt das Moderator material Graphit für die Abbremsung der bei der Spaltung von U^{235} -Atomkernen frei werdenden schnellen Neutronen ($0,1\text{-}10 \text{ MeV}$) auf die thermische Energie von etwa $0,025 \text{ eV}$. Wegen des Coreaufbaus aus Graphit mit seinem geringen Neutronenabsorptionsquerschnitt sind relativ geringe Anreicherungsgrade des Spaltstoffs ausreichend.

Das aktive Reaktorkern wird von einer regellosen Schüttung aus graphitischen Brennelementkugeln mit einem Durchmesser von 60 mm gebildet, die den Spaltstoff Uran-dioxid in Form von beschichteten Teilchen, den sogenannten coated particles, enthalten. Etwa 10 000 bis 40 000 dieser Brennstoffpartikeln werden mit Matrixgraphit zu einem kugelförmigen Brennelement verpreßt. Eine coated particle ist zunächst von einer relativ weichen Schicht aus Graphit umgeben, die zur Aufnahme von Spaltprodukten dient. Als äußere Schale der Brennstoffpartikel fungiert eine harte Schicht aus pyrolytischem Kohlenstoff, die einen kleinen Druckkessel zum Einschluß der Spaltprodukte bildet. Dieser Partikeltyp wird auch als BISO-Partikel bezeichnet. Demgegenüber stellt die TRISO-Partikel hinsichtlich der Spaltproduktrückhaltung eine Weiterentwicklung dar. Hier wird zusätzlich eine dritte Schicht aus Siliziumcarbid aufgebracht, worauf eine vierte Schicht nochmals aus hartem pyrolytischem Kohlenstoff folgt. Diese Schutzschichten bilden die erste und wirksamste Spaltproduktbarriere in einem Hochtemperaturreaktor. Die Be- und Entladung der Brennelemente (BE) erfolgt kontinuierlich während des Betriebs, so daß ein Abschalten der Anlage, wie es bei einem Leichtwasserreaktor (LWR) notwendig ist, entfällt.

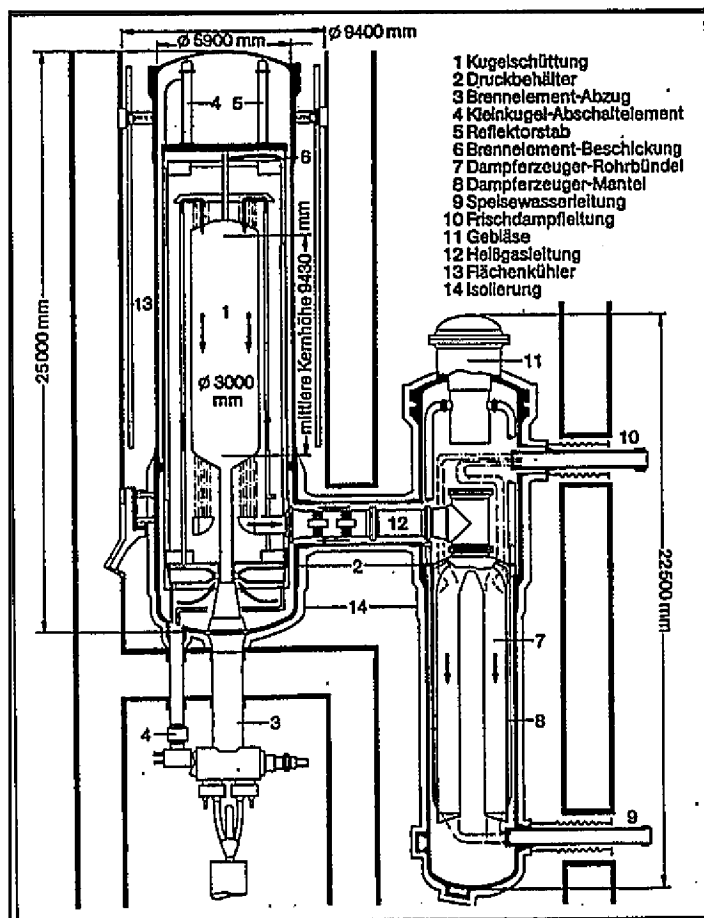
Als Kühlmittel wird in Hochtemperaturreaktoren das Edelgas Helium eingesetzt. Das unter hohem Druck stehende Helium ist chemisch inert, phasenstabil, hat gute Wärmeübertragungseigenschaften und beeinflußt aufgrund seines kleinen Wirkungsquerschnitts für Neutronen kaum die Neutronenökonomie im Reaktorkern. Helium bildet unter Bestrahlung keine stark radioaktiven Isotope, lediglich der äußerst geringe Anteil an He_3 kann zur Tritiumbildung beitragen. Außerdem wird im Falle eines Kühlmittelverlustes dem Kern keine Reaktivität zugefügt [2.2].

Neben der Anwendung zur Erzeugung elektrischer Energie mit Hilfe von Dampfkraftprozessen, bei denen aufgrund der hohen Heliumtemperaturen konventionell übliche Dampfzustände möglich sind, kann ein HTR auch zur Dampf- und Wärmebereitstellung für eine Reihe von Industrieprozessen Verwendung finden. Denkbar sind hier z. B. der Einsatz der Kraft/Wärme-Kopplung zur Abgabe von Fernwärme, die tertiäre Ölförderung, das untertägige Schwelen von Ölschiefer, die Meerwasserentsalzung oder die Wärmeauskopplung für Raffinerie- und Chemieprozesse.

2.2 Der HTR-Modul

Zur Erforschung und Erprobung der Technik des Kugelhaufenreaktors wurde 1967 in Jülich der AVR-Versuchsreaktor in Betrieb genommen, der durch seinen zwanzigjährigen erfolgreichen Testbetrieb die Vorzüge der HTR-Reaktorlinie demonstrierte [2.3]. Als großtechnische Prototypanlage wurde das THTR-300-Kernkraftwerk in Hamm-Uentrop gebaut und von 1985 bis 1988 im Leistungsbetrieb am Netz erprobt. Die SIEMENS AG und ihre Tochtergesellschaft INTERATOM GmbH entwickelten auf der Grundlage der so gewonnenen Erkenntnisse den HTR-Modul, einen aus standardmäßigen Grundeinheiten modular aufgebauten Kugelhaufenreaktor [2.4].

Mehrere Moduln mit einer Einheitsleistung von je 200 MW_{th} lassen sich nach einer Art Baukastensystem parallel kombinieren, um größere Anlagenleistungen zu erreichen. Dieses Konzept erlaubt die Anpassung an unterschiedliche Anforderungen und den Einsatz einzelner Blöcke als Industriereaktor. Die Anwendungsmöglichkeiten erstrecken sich aufgrund der verschiedenen Varianten der Wärmeauskopplung mit Dampferzeuger, Röhrenspaltöfen oder Helium/Helium-Zwischenwärmeaustauscher auf eine breite Palette der industriellen Nutzung und der kommunalen Energieversorgung. In Abb. 2.2 ist ein Schnitt durch den Primärkreis eines HTR-Moduls aufgezeigt, die Hauptdaten des nuklearen Wärmeerzeugungssystems sind in Tab. 2.1 zusammengestellt.



Tab. 2.1:
Technische Daten einer
HTR-Modul-Grundeinheit

Thermische	
Reaktorleistung	200 MJ/s
Kühlmittel	Helium
Primärgas- temperatur	250 °C (Eintritt) 700 °C (Austritt)
Kühlgasdruck	60 bar
Kerndurchmesser	3 m
Kernhöhe	9,6 m
Anzahl Brenn- elementkugeln	360 000
Durchmesser der Brennelemente	6 cm
Anreicherung von U^{235}	8,0 %
Reaktorausklei- dung (Reflektor)	Graphit

Abb. 2.2: Primärkreis eines HTR-Moduls [2.5]

Der Primärkreis eines HTR-Moduls besteht aus dem Reaktor und der Wärmeübertragungseinheit, die in Abb. 2.2 als Dampferzeuger ausgeführt ist. Ein besonderes Merkmal des HTR-Moduls ist die Zweibehälter-Bauweise. Die Anordnung von Reaktor und Wärmeaustauscher in getrennten Stahlbehältern soll bei einem Leck im Dampferzeuger den Einbruch von Wasser/Dampf-Gemischen in den Reaktorkern verhindern.

In Abb. 2.3 ist die Anordnung der Primärkreis-Komponenten im Reaktorgebäude dargestellt. Jeder Modul ist in einer separaten Betonzelle untergebracht, deren Wände den Druckbehälter abstützen. Die etwa 2,5 m dicken Betonwände übernehmen auch die Aufgabe des biologischen Schilts. Diese sogenannte Primärzelle beinhaltet ein Luftvolumen von ca. 2000 m³. Die äußere Umbauung soll den Schutz gegen Einwirkungen von außen sicherstellen. Das gesamte Reaktorgebäude umfaßt so ein Luftvolumen von etwa 50000 m³. Die Reihenbauweise bei einer Anlage mit mehreren Modulen soll anhand von Abb. 2.4 verdeutlicht werden. Im gezeigten Beispiel bilden zwei gleichartige HTR-Module eine Einheit.

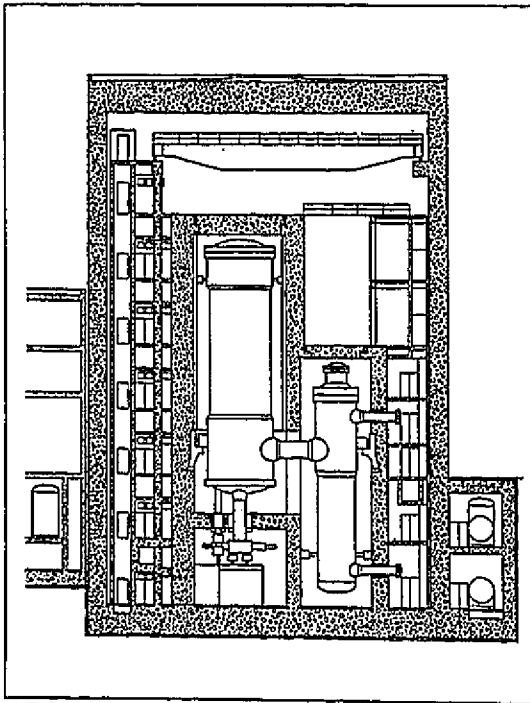


Abb. 2.3: Querschnitt des Reaktorgebäudes [2.5]

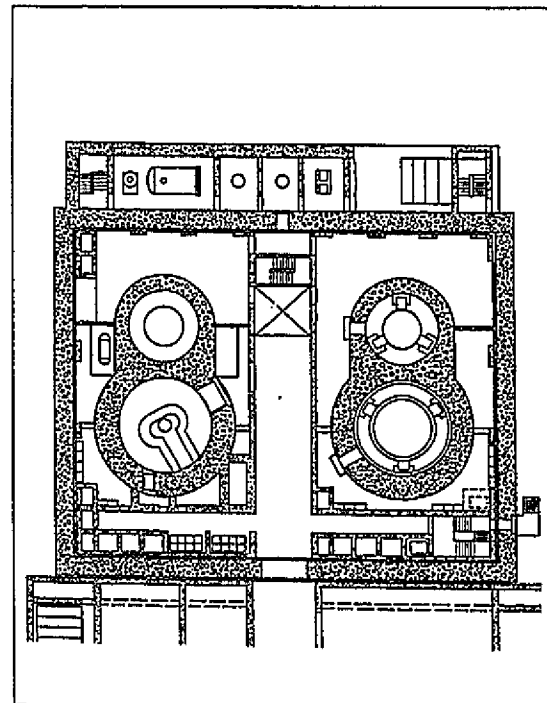


Abb. 2.4: Grundriß des Reaktorgebäudes [2.5]

Das den Kugelhaufen abwärts durchströmende Helium tritt mit 700 °C unten aus dem Reaktorkern, wird durch die horizontale Heißgasleitung dem Dampferzeuger zugeführt und durchströmt anschließend das Wendelrohrbündel ebenfalls von oben nach unten. Ein einstufiges Radialgebläse fördert das auf 250 °C abgekühlte Helium über den koaxial um den Heißgaskanal angeordneten Verbindungsdruckbehälter zum Kern zurück. Durch Bohrungen im graphitischen Seitenreflektor gelangt das Kaltgas wieder in den Bereich oberhalb der Kugelschüttung. Die Gasführung ist zum Schutz der Druckbehälterwänden so gestaltet, daß immer heißes Helium vom Kaltgas umschlossen wird. Der

gesamte Primärkreis ist gegen den Betriebsdruck von 60 bar ausgelegt, wobei die metallischen Behälterwerkstoffe durch die gewählte Strömungsführung des Kühlgases im Normalbetrieb nur Temperaturen von 250 °C erreichen [2.5].

Der Durchmesser des Kerns von etwa 3 m ergibt sich aus der Forderung, metallische Abschaltstäbe im Kugelhaufen zu vermeiden und nur mit frei im Seitenreflektor einfallenden Stäben auszukommen. Somit steuern sechs Absorberstäbe in vertikalen Bohrungen innerhalb des Seitenreflektors den Neutronenfluß und damit die Kettenreaktion. Ein zweites Absorbersystem, das sogenannte Kleinkugelabsorbersystem (KLAK), aus Graphitkugeln mit einem Durchmesser von 10 mm und einem Gehalt an B_4C von 10 % dient dazu, den Reaktor langfristig kalt unterkritisch zu halten.

Der Spaltstoff UO_2 mit niedriger Anreicherung von 8,0 % U^{235} befindet sich in Form von kleinen Partikeln mit 0,5 mm Durchmesser, die von einer TRISO-Beschichtung zu einer coated particle von 1 mm Durchmesser umschlossen werden, in den kugelförmigen Brennelementen. Jedes Brennelement enthält 11 600 dieser beschichteten Teilchen, die in einer graphitischen Matrix von 50 mm Durchmesser eingebettet sind [2.6]. Durch Umpressen dieser Matrix mit einer 5 mm dicken Schale aus dem gleichen Material entsteht das Brennelement, wie es in Abb. 2.5 zu sehen ist.

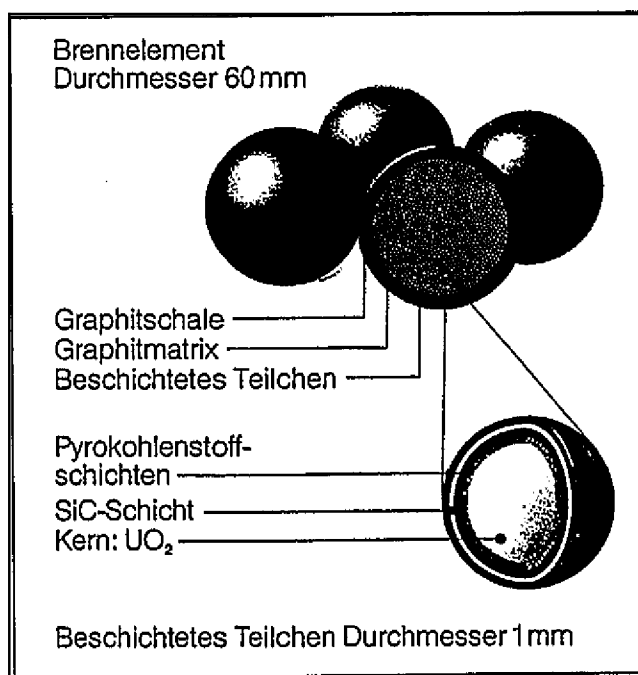


Abb. 2.5:
Aufbau eines HTR-Brennelementes
mit TRISO-Beschichtung

Die Brennelemente bewegen sich im Betrieb langsam unter dem Schwerkrafteinfluß durch das Core nach unten. Jedes Brennelement durchläuft so den Reaktor-kern im Laufe von 1007 Vollasttagen etwa 15mal bis zu einem Zielabbrand von 80 000 MWd/Mg Schwermetall. Dieser Mehrfachdurchlauf (MEDUL-Beschickung) vermeidet im Gegensatz zum Einfachdurchlauf eine Überhöhung der Leistungsdichte im oberen Corebereich und ermöglicht maximale Brennelementtemperaturen im Normalbetrieb unterhalb von 850 °C [2.1].

2.3 Sicherheitskonzepte von Kernkraftwerken

Das Ziel des Sicherheitskonzeptes von Kernkraftwerken ist ganz allgemein der zuverlässige Einschluß der Spaltprodukte im Reaktorgebäude auch bei extremen Störfällen. Somit hat die Reaktorsicherheitstechnik zwei zentrale Aufgaben zu lösen, zum einen die Abschaltung der nuklearen Kettenreaktion sowie die Gewährleistung des unterkritischen Zustands und zum anderen die Abfuhr der Nachzerfallswärme der radioaktiven Spaltprodukte aus dem Reaktorkern. Diese Aufgabenstellung wird je nach Reaktortyp zwar verschiedenartig angegangen, gemeinsam ist jedoch allen das Konzept der gestaffelten Barrieren zur Spaltproduktrückhaltung.

Zur Beurteilung der Sicherheit wurden früher zunächst rein deterministische Sicherheitsanalysen vorgenommen. Dies waren ingenieurtechnische Untersuchungen, die sich an einer Reihe wichtiger, vorab definierter Störfälle, den sogenannten **Auslegungstörfällen** orientierten. Sie dienten als Bemessungsgrundlage für die Auslegung eines Kernkraftwerks und müssen von der Anlage beherrscht werden.

In der Kerntechnik sind schon frühzeitig ergänzend zu dieser klassischen Sicherheitsanalyse auch Wahrscheinlichkeitsüberlegungen zur Sicherheitsbeurteilung herangezogen worden. Probabilistische Methoden wurden dazu verwendet, die Sicherheit einer Anlage genauer zu quantifizieren. Dies führte schließlich zu umfangreichen Risikoanalysen, die sich mit Ereignisabläufen befassen, bei denen Sicherheitssysteme versagen und Auslegungsgrenzen überschritten werden. Der Begriff des Risikos wird dabei als das Produkt aus Schadensumfang und Eintrittswahrscheinlichkeit eines bestimmten Störfalls definiert. Daher können auch hypothetische Störfälle mit extrem niedriger Eintrittswahrscheinlichkeit bei möglichen großen Auswirkungen sehr wohl erheblich zum Gesamtrisiko beitragen. Die Auswahl der analysierten Störfälle erfolgt in erster Linie so, daß von den denkbaren Ereigniskombinationen diejenigen behandelt werden, die charakteristisch und repräsentativ bezüglich möglicher Freisetzungen radioaktiver Stoffe und auch bezüglich der Belastungen von Komponenten und Systemen sind.

2.3.1 Klassifikation von Störfällen

Grundsätzlich lassen sich ungewollte Betriebsunterbrechungen und Störfälle mit ihren Auswirkungen auf die Reaktoranlage und die Umwelt in vier Kategorien einteilen. Dazu wird in [2.7] folgende Einteilung vorgeschlagen, die in einigen Punkten über den derzeit aktuellen Stand hinausgeht:

1. **Betriebsstörungen** sind Ereignisse, die zu einer kurzzeitigen Unterbrechung des normalen Anlagenbetriebs führen. Nach der Behebung des Fehlers kann der normale Anlagenbetrieb wieder aufgenommen werden. Über den Normalbetrieb hinausgehende radioaktive Freisetzungen erfolgen nicht.
2. **Störfälle** sind Ereignisse mit schweren Beschädigungen der Anlage, die erhebliche Reparatur- und Stillstandszeiten verursachen können. Es erfolgt aber keine Zerstörung der Anlage und keine über den Normalbetrieb hinausgehende radioaktive Freisetzung in die Umgebung.

3. **Schwere Störfälle** sind aus der Anlagenkonzeption ableitbare Ereignisse mit sehr geringer Eintrittswahrscheinlichkeit (z. B. $< 10^{-6}/a$) und können auch zu über den Normalbetrieb hinausgehenden radioaktiven Freisetzungen in die Umgebung führen. Die Strahlenbelastung überschreitet aber nicht die allgemein akzeptierten Grenzwerte einer unbedenklichen radioaktiven Dauerbelastung. Alle Schäden bleiben auf die Reaktoranlage beschränkt, die nach diesem Störfall auch unbrauchbar sein kann.
4. **Extreme Störfälle** werden durch nach menschlichem Ermessen nicht zu erwartenden und wissenschaftlich nicht begründbaren äußeren Einwirkungen ausgelöst. Sie können beispielsweise durch außergewöhnlich schwere Erdbeben, kriegerische Einwirkungen oder Sabotageakte verursacht werden. Eine mögliche Beschädigung läßt keine ausreichende, durch die Eigenschaften der Anlage bewirkte Spaltproduktrückhaltung mehr erwarten, so daß es als Folge zu einer gravierenden Freisetzung von Spaltprodukten kommen kann. Die Anlage sollte so konzipiert sein, daß dieser Vorgang jedoch möglichst langsam verläuft und die Folgen durch Interventionen eingegrenzt werden können.

Hierbei geht z. B. die Definition des Störfalls über die heute gebräuchliche Regelung hinaus, da keine zusätzliche Freisetzung von Radioaktivität zugelassen wird und ein Störfall in seinen Auswirkungen damit auf die Reaktoranlage selbst beschränkt bleibt. Desweiteren wird in dieser Klassifikation kein Unterschied mehr zwischen den sogenannten **Auslegungsstörfällen** und den **hypothetischen Störfällen** gemacht. Auslegungsstörfälle sind Störfälle mit einer Eintrittswahrscheinlichkeit von mehr als $10^{-4}/a$, deren Auswirkungen von der Konzeption der Anlage beherrscht werden müssen. Die Spaltproduktfreisetzung muß dabei unterhalb der Grenzwerte des § 28 Abs. 3 der Strahlenschutzverordnung liegen. Die derzeitige Genehmigungspraxis ordnet Störfälle mit einer Eintrittswahrscheinlichkeit von weniger als $10^{-4}/a$ den hypothetischen Störfällen zu. Jedoch gerade diese Störfälle, die zur Zeit nicht genehmigungsrelevant sind, können zu gravierenden Auswirkungen auf die Umwelt führen. Als extreme Störfälle werden in [2.7] heute noch unter die hypothetischen Unfälle eingeordnete äußere Einwirkungen auf die Reaktoranlage klassifiziert, die nach menschlichem Ermessen nicht zu erwarten sind und gegen die bei der Anlagenkonzeption keine sinnvolle Vorsorge getroffen werden kann. Als Beispiele dafür werden zum einen das Versagen der Notkühlung eines Druckwasserreaktors mit anschließendem Kernschmelzen und der Zerstörung der Sicherheitshülle oder zum anderen eine vollständige Unterbindung der passiven Nachwärmeabfuhr in Verbindung mit einem großen Leck im Primärkreis eines HTR-Moduls angeführt.

2.3.2 Sicherheitskonzept eines Leichtwasserreaktors

Das Sicherheitskonzept eines Leichtwasserreaktors soll hier beispielhaft anhand eines Druckwasserreaktors der 1 300 MW_{el}-Klasse, wie er von der Firmengruppe Siemens AG und KWU angeboten wird, kurz erläutert werden. Der Reaktor ist als 4-Loop-Anlage aufgebaut, so daß an den Reaktordruckbehälter je vier Ein- und Austrittsleitungen für die einzelnen Dampferzeugerkreisläufe angeschlossen sind. Der Primärkreislauf im stählernen Reaktordruckbehälter wird vollständig von einem Sicherheitsbehälter aus Stahlblech und dieser wiederum vom Reaktorschutzgebäude umschlossen.

Die bei der Kernspaltung entstehenden radioaktiven Spaltprodukte werden durch dieses System hintereinander gestaffelter Barrieren, wie Abb. 2.6 verdeutlicht, von der Umwelt ferngehalten. Das wesentliche Ziel der Sicherheitstechnik ist der Erhalt von mindestens einer der dargestellten Barrieren. Um dieses Ziel zu erreichen, arbeitet ein Leichtwasserreaktor mit mehrfach vorhandenen (redundanten) und verschiedenartig ausgeführten (diversitären) Sicherheitssystemen. Bei Störungen wird zunächst die Reaktorschnellabschaltung durch zwei voneinander unabhängige Systeme erfolgen, das Einfallen von Absorberstäben und das Einspeisen von Borsäure in das Primärkühlwasser. Die zuverlässige Abfuhr der Nachwärme aus dem Corebereich wird dann zu einer grundlegenden Anforderung, um eine Beschädigung der Brennelemente und eine Freisetzung von Spaltprodukten zu verhindern. Aufgrund der relativ hohen mittleren Kernleistungsdichte von etwa 100 MW/m^3 ist die Temperaturerhöhung im Kern bei gestörter Nachwärmeabfuhr so hoch, daß schon nach kurzer Zeit folgenschwere Schäden auftreten können.

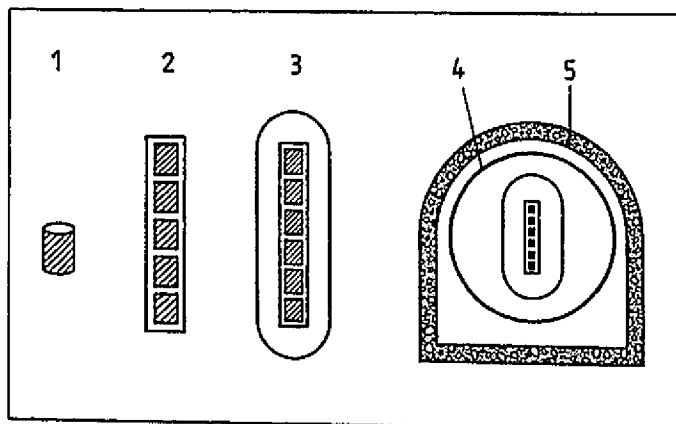


Abb. 2.6:

Spaltproduktbarrieren bei einem Druckwasserreaktor [2.7]:

- 1 UO_2 -Pellet
- 2 Brennstabhülle
- 3 Primärkreis
- 4 Sicherheitsbehälter
- 5 äußerer Betonmantel

Die freigesetzte Nachzerfallswärme kann zunächst mit Hilfe der Dampferzeugerkreisläufe abgeführt werden. Daneben sind Hochdruckeinspeisesysteme, Niederdruckeinspeisesysteme und Flutspeicher verfügbar. Diese Systeme kommen zum Einsatz, wenn aufgrund von Leckagen das Primärkühlwasser ausgetreten ist und eine Wiederbespeisung notwendig wird. Diese Notkühlketten bestehen im Prinzip immer aus Pumpen, Rohrleitungen, Wärmeaustauschern, Rückkühlkreisläufen und Armaturen. Für all diese Systeme, insbesondere aber für die, die Antriebsenergie benötigen, lassen sich rein rechnerisch bestimmte Nichtverfügbarkeiten angeben.

Trotz der diversitär und redundant installierten Sicherheitssysteme, die die durch einen Störfall hervorgerufene Spaltproduktfreisetzung aufhalten sollen, können auch bei modernen Leichtwasserreaktoren massive Freisetzungen in die Umwelt nicht grundsätzlich ausgeschlossen werden. Sie sind bedingt durch die Konzeption der Anlage prinzipiell möglich. Dem ordnungsgemäßen Arbeiten von Maschinen, dem regulären Zusammenwirken von aktiven Systemen zur Reaktorabschaltung und zur Nachwärmeabfuhr kommt dabei eine große Bedeutung zu.

Obwohl ohne Zweifel das berechnete Risiko, das vom Betrieb eines solchen Reaktors ausgeht, äußerst gering ist, wird mit dieser Sicherheitsphilosophie eine Steigerung der

Akzeptanz für die Kernenergienutzung in der Zukunft wahrscheinlich nicht zu erreichen sein. Dies gilt auch dann, wenn noch weitere Sicherheitseinrichtungen in das Reaktorsystem eingebaut würden und so die Eintrittswahrscheinlichkeit eines Störfalls noch weiter abgesenkt werden könnte. Ein Sicherheitskonzept dieser Art wird heutzutage von vielen Menschen nicht mehr akzeptiert. Eine mögliche Begründung hierfür liegt einerseits in der komplexen und kaum noch durchschaubaren Sicherheitstechnik, andererseits in den immer wieder in aller Welt auftretenden Betriebsstörungen und Störfällen bei kerntechnischen Anlagen bis hin zu Reaktorunfällen wie 1979 in Harrisburg (USA) oder 1986 in Tschernobyl.

2.3.3 Sicherheitskonzept des HTR-Moduls

Auch das Ziel der HTR-Sicherheitsforschung ist es, durch eine geeignete Auslegung und Gestaltung des Reaktors einen Verbleib der Spaltprodukte in allen denkbaren Störfallsituationen in der Anlage, wenn möglich jedoch bereits in den Brennelementen zu gewährleisten. Dazu lassen sich folgende sicherheitstechnische Anforderungen an das Reaktorkonzept für einen Störfall ableiten [2.8]:

- Die Abschaltung der nuklearen Kettenreaktion muß naturgesetzlich erfolgen.
- Die Nachzerfallswärme muß aus dem Reaktorcore passiv sicher abgeführt werden. Dabei muß die Temperatur der Brennelemente so niedrig bleiben, daß praktisch keine Spaltprodukte aus den Brennelementen austreten.
- Die Integrität der Spaltproduktbarrieren und der Kernstrukturen muß in allen Störfallsituationen erhalten bleiben.

Der HTR-Modul ist so konzipiert, daß sämtliche Auslegungsstörfälle allein aufgrund von inhärenten Eigenschaften, die ohne Anregung und ohne Hilfsenergie auf der Basis physikalischer Gesetzmäßigkeiten wirksam werden, beherrscht werden. Auch beim HTR-Modul soll der Austritt von Radioaktivität durch ein System gestaffelter Barrieren, das in Abb. 2.7 dargestellt wird, verhindert werden.

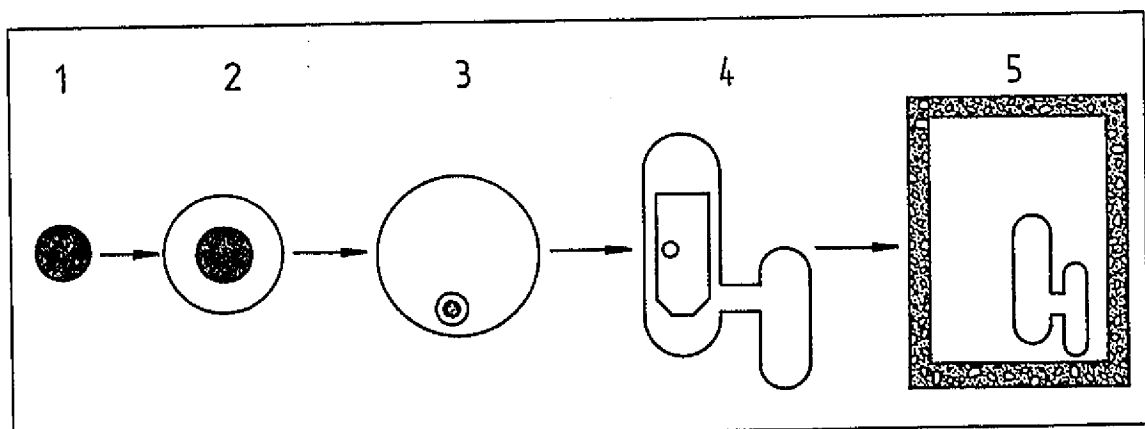


Abb. 2.7: Gestaffeltes Barriersystem beim HTR-Modul:

- | | | |
|-------------------|-------------------|----------------|
| 1 Brennstoff | 2 coated particle | 3 Brennelement |
| 4 Primärkreislauf | 5 Reaktorgebäude | |

Analog zum Leichtwasserreaktor stellt der Brennstoff die erste Barriere dar. Die zweite, die sich beim Betrieb von AVR und THTR bereits als sehr wirksam erwies, ist die mit einer TRISO-Beschichtung umgebene coated particle. Die dritte Barriere bildet die Graphitmatrix des Brennelements, die diffusionshemmend den Übertritt der Spaltprodukte in das Kühlgas verzögert. Der Reaktordruckbehälter stellt die vierte Barriere dar, während das Reaktorschutzgebäude die fünfte Barriere bildet. Die Spaltproduktfreisetzung aus den TRISO-Partikeln ist bei Temperaturen unterhalb von 1 600 °C gering [2.1]. Selbst bei einer Druckentlastung und einem Ausströmen des Primärkühlgases Helium sollen die freigesetzten Aktivitätsmengen tolerabel sein, so daß der Reaktoranbieter auf ein druckfestes Containment, wie es etwa bei einem LWR üblich ist, verzichtet.

Der Reaktor gewährleistet durch Aufbau und kernphysikalische Auslegung, daß die Brennelementtemperaturen selbst bei Störfällen mit Ausfall aller aktiven Einrichtungen zur Abschaltung und zur Nachwärmeabfuhr auf etwa 1 600 °C beschränkt bleiben. Durch die Ausnutzung der Temperaturspanne zwischen der maximalen Betriebstemperatur und der maximal zulässigen Brennelementtemperatur schaltet sich der Reaktor über den negativen Temperaturkoeffizienten der Reaktivität selbständig ab, bevor die erwähnte Grenztemperatur von 1 600 °C erreicht wird. Als Auslegungsstörfall für Reaktivitätsstörfälle wird das gleichzeitige Ausfahren aller Reflektorstäbe bei Vollast postuliert. Dies führt zu einer kurzfristigen Leistungszunahme und zu maximalen Brennelementtemperaturen von weniger als 1 050 °C, so daß es dabei nicht zu einer erhöhten Freisetzung von Spaltprodukten kommt [2.9].

Bei einem Kernaufheizstörfall, d. h. dem Ausfall aller aktiven Kernkühlmöglichkeiten, wird sich das Core durch die Nachzerfallswärme aufheizen. Durch die niedrige mittlere Leistungsdichte von 3 MW/m³, durch die schlanke Form des Cores mit seinem großen Oberfläche/Volumen-Verhältnis und den Einsatz entsprechender Werkstoffe wird sichergestellt, daß die Nachwärme allein durch physikalische Vorgänge wie Wärmeleitung, Wärmestrahlung, und Konvektion aus dem Reaktorkern abgeführt werden kann. Durch die große Graphitmasse im Kern weist der Modul darüber hinaus auch eine große Speicherfähigkeit für die Nachwärme auf. Der Reaktor ist dadurch thermisch träge, die Temperaturerhöhung beim Kernaufheizstörfall erfolgt im Laufe von über 30 Stunden, so daß außerdem Interventionsmaßnahmen ergriffen werden können. Ein Kernschmelzen ist aufgrund der verwendeten graphitischen Materialien im Core physikalisch ausgeschlossen. Die Begrenzung der maximalen Brennelementtemperaturen bei Ausfall der Zwangskühlung auf Werte unterhalb von 1 600 °C hat unmittelbar zur Folge, daß der Kernaufheizstörfall beim HTR-Modul stark an Bedeutung verliert. Dagegen rücken nun andere Störfälle in den Blickpunkt des Interesses.

Für den HTR-Modul sind in [2.9] folgende Ereignisse aufgrund ihrer geringen Eintrittswahrscheinlichkeit als hypothetisch eingestuft und vom Reaktoranbieter diskutiert worden:

- langfristiges Versagen der Kühlung über die Flächenkühler (Liner) bei Ausfall der Hauptwärmesenke,
- Fehlausfahren aller Stäbe und Absorber,
- Versagen der Gebläseabschaltung,

- Versagen der Speisewasserunterbrechung,
- Versagen der dampfseitigen Schnellschlußventile nach einem Heizrohrbruch,
- großer Wassereinbruch durch Versagen der Dampferzeugerschnellentleerung nach einem Heizrohrbruch,
- gleichzeitiger Abriß mehrerer Dampferzeugerrohre,
- gleichzeitiger Abriß mehrerer großer Anschlußleitungen an der Druckbehältereinheit,
- langfristiges Versagen der Unterdruckhaltung bzw. der Filterung bei einem Druckentlastungsstörfall,
- großer Lufteinbruch.

Für das Störfallverhalten des HTR-Moduls sind insbesondere Ereignisabläufe mit dem Eindringen von Fremdmedien wie Wasser und Luft in das Core von großer Bedeutung. In beiden Fällen kann es zu Graphitkorrosion, Aerosolentstehung und Bildung zündfähiger Gasgemische kommen. Beim Wassereinbruch ins Core muß darüber hinaus die Reaktivitätssteigerung durch die Moderationswirkung des Wassers berücksichtigt werden. Im Rahmen dieser Arbeit sollen Untersuchungen zum massiven Lufteinbruch vorgestellt werden. Dabei sind unter extremen Störfallbedingungen auch gravierende Freisetzungen von Spaltprodukten möglich.

2.4 Lufteinbruch in das Core eines HTR-Moduls

Im Gegensatz zu einem Wassereinbruch setzt ein massiver Lufteinbruch natürlich größere Beschädigungen am Primärkreiseinschluß voraus. Dies führt zunächst zu einem Ausströmen des Kühlgases Helium. Beim Ausströmvorgang treten je nach Größe der Leckage Drucktransienten auf, die zu Belastungen von Coreinbauten, Wärmeaustauschern und Isolationen führen. Der Druck im Reaktorgebäude steigt und es bildet sich eine Mischatmosphäre aus Helium und der im Gebäude vorhandenen Luft aus.

Die im Kühlgas vorhandene Aktivität, im wesentlichen Edelgase und Spaltprodukte, die auf den Brennelementen oder auf den Primärkreiskomponenten abgelagert sind, kann dabei ins Reaktorgebäude gelangen. Nach [2.1] muß dabei nach den Erfahrungen vom AVR in Jülich mit einer Freisetzung von etwa 1 Ci Edelgasaktivität pro MW thermischer Reaktorleistung gerechnet werden.

Durch die Nachwärmeproduktion wird sich das druckentlastete Reaktorcore nun aufheizen. Bei ungünstiger Lage der Leckageorte kann es darüber hinaus zu einem massiven Lufteinbruch durch Naturkonvektionsphänomene kommen. Der eindringende Luftsauerstoff reagiert mit den heißen Graphitstrukturen und den Brennelementen zu Kohlendioxid und Kohlenmonoxid. Insbesondere die Korrosion der Brennelemente kann zur Freisetzung der vorhandenen Matrixkontamination und zur Freilegung oder gar zur Beschädigung der coated particles führen. Die Reaktionsenthalpien der exothermen Verbrennungsreaktionen und der endothermen Vergasungsreaktionen beeinflussen dann das sich einstellende Temperaturprofil.

2.4.1 Auslegungsstörfall mit Lufteinbruch

Auch nach Abschaltung eines Kernreaktors und Beendigung der Wärmeerzeugung durch die Kernspaltung fällt in jedem Kernkraftwerk noch die Nachzerfallswärme durch den β - und γ -Zerfall der Spaltprodukte an. Diese Wärme wird nach der Abschaltung eines Reaktors normalerweise mit Hilfe von Kühlkreisläufen aus dem Core abgeführt.

Bei Störfällen mit eingeschränkter oder unterbrochener Nachwärmeabfuhr führt die Nachzerfallswärme zu einer Aufheizung des Reaktorkerns. Die Leistungsproduktion kann näherungsweise durch die in [2.10] von K. Way und E. P. Wigner angegebene Gleichung beschrieben werden. Die Parameter, die die Nachzerfallsleistung beeinflussen, sind im wesentlichen der Zeitpunkt nach Abschalten der Kettenreaktion, die Betriebszeit der Brennelemente vor dem Abschalten und die Leistungsdichteverteilung im Core. Diese ungewollte Wärme beträgt während der ersten Stunde nach Abschaltung der nuklearen Kettenreaktion im Mittel etwa 1,35 % der thermischen Nennleistung. Die Nachzerfallsleistung fällt exponentiell ab und weist nach 100 Stunden noch etwa 0,3 bis 0,4 % der thermischen Nennleistung auf.

Für den HTR-Modul ist kein besonderes Nachwärmeabfuhrsystem vorgesehen. Lediglich ein Flächenkühler umgibt den Reaktordruckbehälter, um im Normalbetrieb die Verlustwärme und bei Ausfall der Hauptwärmesenke den nach außen gelangten Anteil der Nachwärme abzuführen. Dieser Kühler soll die Betonstrukturen der Primärzelle vor unzulässig hohen Temperaturen schützen. Das System hat aber praktisch keinen Einfluß auf die Temperatur der Brennelemente im Core.

Die Nachzerfallswärme führt beim HTR-Modul unter dem Systemdruck von 60 bar bei Ausfall des Gebläses aufgrund der geringen Leistungsdichte von 3 MW/m^3 und der hohen Wärmespeicherefähigkeit des graphitischen Kerns zu einer Temperaturtransienten von weniger als 80 K/h [2.11]. Die dabei auftretenden Maximaltemperaturen im Core liegen bei etwa $1\,150 \text{ }^\circ\text{C}$ [2.6], so daß mit keiner erhöhten Freisetzung von Spaltprodukten zu rechnen ist. Die Nachzerfallswärme kann durch die naturgesetzlichen Wärmetransportmechanismen Leitung, Strahlung und auch Konvektion des Heliums aus dem Reaktorkern abgeführt werden.

Der Erwartungswert für die maximale Brennelementtemperatur beträgt beim Kernaufheizstörfall mit druckentlastetem Reaktor etwa $1\,530 \text{ }^\circ\text{C}$ [2.9]. Die Kombination eines Reaktivitätsstörfalls, hier z. B. dem Ausfahren aller Reflektorstäbe bei Vollast, mit einem gleichzeitigen Kernaufheizstörfall, bei dem eine Druckentlastung sowie der langfristige Ausfall der Hauptwärmesenke postuliert wird, führt selbstverständlich zu höheren Brennelementtemperaturen. In diesem Falle sind nach [2.9] Maximaltemperaturen von $1\,620 \text{ }^\circ\text{C}$ für einige Brennelemente zu erwarten.

Bei einer einzelnen Leckage am Primärkreiseinschluß mit einem Durchmesser von weniger als 10 mm wird das freigesetzte Helium über die Fortluftfilteranlage bzw. über die gesicherte Unterdruckhaltung des HTR-Moduls an die Umgebung abgegeben. So weisen z. B. die an den Primärkreis angeschlossenen Meßleitungen einen Durchmesser von 10 mm auf. Die dabei verwendete Abluftstrecke ist mit Vorfilter, Schwebstofffilter, Aktivkohlefilter und Nachfilter bestückt, so daß die Rückhaltung von Aerosolen und Jod gesichert ist.

Leckgrößen oberhalb von 10 mm Durchmesser führen zu lokalen Druckerhöhungen auf über 1,3 bar, dem Auslegungsdruck des Reaktorgebäudes. Nun tritt eine Druckentlastung ein, so daß das Gasgemisch über Druckentlastungsleitungen und Klappen ungefiltert in den Fortluftkamin gelangt [2.4].

Als Auslegungsstörfall für den Lufteinbruch in den HTR-Modul wird der Abriß einer einzelnen Anschlußleitung mit einer Nennweite von 65 mm, z. B. eines Brennelementbeschickungsrohres oder einer Druckausgleichsleitung postuliert. Dies führt zum größten anzunehmenden Leck der druckführenden Umschließung und damit ebenfalls zu einer Druckentlastung [2.9]. Das Ausströmen des Heliums erfolgt in wenigen Minuten bis der Umgebungsdruck erreicht ist. Der anfängliche Druckabfall beträgt dabei etwa 0,8 bar/s.

Der Stoffaustausch zwischen Primärzelle und dem Primärkreis ist experimentell und theoretisch untersucht worden [2.9], indem ein 3 m³ fassender, mit Helium gefüllter Behälter über ein 4 m langes senkrecht Rohrl mit einer Nennweite von 65 mm mit der Umgebung verbunden war. Durch Schwankungen der Umgebungstemperatur ergaben sich Zustandsänderungen der Behälteratmosphäre, die Einsaug- und Austreibvorgänge mit überlagerter Diffusion bewirkten. Eine Analyse des Versuchs zeigte, daß die Auswirkungen von Diffusionseffekten im hier betrachteten Fall vernachlässigt werden kann.

Das im Primärkreislauf mit 460 m³ gaserfülltem Volumen verbliebene, entspannte Helium wird sich beim Ausbleiben von Gegenmaßnahmen im Laufe von 95 Stunden zunächst im Mittel von 210 °C auf 290 °C erwärmen und sich anschließend wieder abkühlen, so daß nach etwa 500 Stunden 233 °C erreicht werden. Durch eine einfache Betrachtung wird in [2.9] gezeigt, daß in diesem Fall der Lufteintrag zu vernachlässigen ist und nur durch die Abkühlung des Gases im Primärkreis ein Luftzutritt von etwa 1,1 kmol ermöglicht wird. Geht man konservativ davon aus, daß nur reine Luft eingesaugt wird, können damit etwa vier bis fünf kg Graphit zu Kohlenmonoxid umgesetzt werden. Unterstellt man, daß alle durch diesen Störfall freigesetzten Spaltprodukte im Reaktorgebäude verbleiben, so würde sich dort eine Dosisleistung von 500 mrem/h ergeben [2.9]. Der weitere Luftzutritt kann unterbrochen werden, da die Anlage unter Vollsicherheit betreten werden kann. Daraus ist ersichtlich, daß die Graphitkorrosion im Auslegungsstörfall sowohl für den Störfallverlauf als auch für seine radiologischen Auswirkungen von untergeordneter Bedeutung ist.

2.4.2 Hypothetische Störfallszenarien

Dagegen sind jedoch Bruchstellen an speziellen Orten denkbar, die aufgrund von Naturkonvektionsvorgängen zu einem massiven Lufteintrag in den Kern, also zu einem hypothetischen Lufteinbruchstörfall führen können. Das Vorhandensein großer Luftmengen außerhalb des Reaktordruckbehälters ist die Voraussetzung für einen solchen massiven Lufteinbruch.

Das Volumen der Primärzelle eines HTR-Moduls, wie in Abb. 2.8 verdeutlicht wird, beträgt etwa 2000 m³, so daß damit je nach Umsatzgrad ca. 225 bis 450 kg Graphit zu Kohlendioxid oder einem Gemisch aus Kohlendioxid und Kohlenmonoxid umgesetzt werden können. Mit dem Luftvolumen des gesamten Reaktorgebäudes von 50000 m³

können 5600 bis 11000 kg Graphit abgebrannt werden. Ein darüber hinaus gehender Graphitabbrand setzt also nicht nur Öffnungen im Primärkreis, sondern auch einen Luftzutritt in das Reaktorgebäude voraus. Zum Vergleich sei an dieser Stelle angemerkt, daß die 360000 kugelförmigen Brennelemente des HTR-Modul-Cores eine Gesamtgraphitmasse von etwa 70000 kg darstellen, von der sich ca. 30000 kg in der äußeren brennstofffreien Zone befinden.

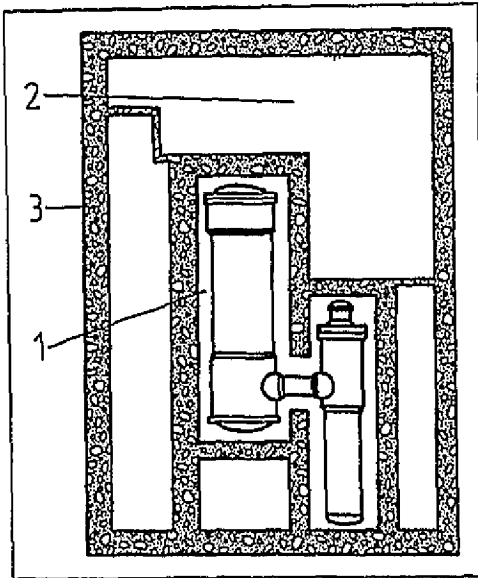


Abb. 2.8:

Übersicht über die im Reaktorgebäude vorhandenen Volumina:

- | | |
|---------------------------|------------------------------|
| 1 Primärzelle | ($V = 2\,000\text{ m}^3$) |
| 2 Reaktorhalle | ($V = 25\,000\text{ m}^3$) |
| 3 gesamtes Reaktorgebäude | ($V = 50\,000\text{ m}^3$) |

Grundsätzlich dürfen bei der Untersuchung von hypothetischen Störfällen Annahmen für Ursachen und Abläufe willkürlich aufgestellt werden. Sie sollten jedoch nicht Naturgesetzen widersprechen. Hierbei ist auch die Annahme von Störfallabläufen zulässig, denen eine äußerst geringe Eintrittswahrscheinlichkeit im Bereich von $10^{-6}/a$ bis $10^{-10}/a$ zugeschrieben wird.

Im wesentlichen sind folgende Lufteinbruchstörfälle vorstellbar oder in hypothetischen Szenarien annehmbar:

- Abriß von je einer Anschlußleitung oben und unten am Reaktordruckbehälter,
- Bruch des Verbindungsdruckbehälters,
- Bruch des Kugelabzugsrohres,
- Bersten des Dampferzeugerdruckbehälters,
- Bersten des Reaktordruckbehälters.

In Abb. 2.9 sind einige der prinzipiell möglichen Szenarien anschaulich dargestellt. Während die ersten vier aufgeführten Störfälle aus dem Betrieb der Anlage abgeleitet werden können, sind die Störfälle fünf bis acht nur durch Einwirkungen von außen, z. B. Erdbeben oder Sabotage erklärbar.

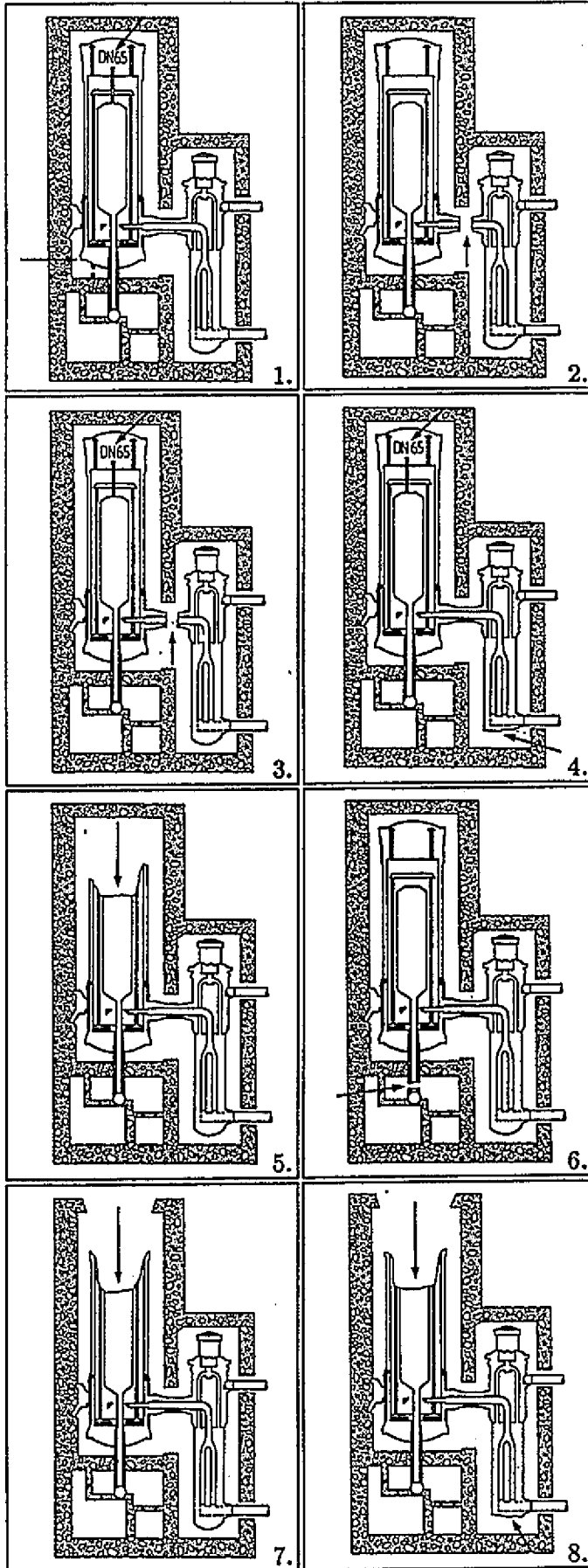


Abb. 2.9:
Hypothetische Störfallszenarien:

1. Abriß eines Brennelementbeschickungsrohres oberhalb des Reaktordruckbehälters und Leck am Kugelabzugsrohr,
2. 2F-Bruch des Verbindungsdruckbehälters,
3. Abriß eines Brennelementbeschickungsrohres oberhalb des Reaktordruckbehälters und kleines Leck am Verbindungsdruckbehälter,
4. Abriß eines Brennelementbeschickungsrohres oberhalb des Reaktordruckbehälters und Lecköffnung im unteren Bereich des Dampferzeugerdruckbehälters.
5. vollständige Zerstörung des oberen Bereiches des Reaktordruckbehälters.
6. vollständiger Abriß des Kugelabzugsrohres verbunden mit einem Ausfließen der Brennelemente in den unterhalb des Reaktordruckbehälters liegenden Raum,
7. vgl. 5., verbunden mit einem Leck im Confinement,
8. vgl. 7., verbunden mit einem großen Leck im unteren Bereich des Dampferzeugerdruckbehälters.

2.4.3 Massenströme beim Lufteinbruch

Die Umsatzgeschwindigkeit von Luftsauerstoff mit der graphitischen Matrix und den Graphitstrukturen des Reaktorkerns ist schon für relativ geringe Temperaturen von weniger als 600 °C erheblich. Es wird sich also praktisch der gesamte Luftsauerstoff umsetzen, der nach einem Störfall in den Reaktorkern eindringen kann. Die Auswirkungen eines Lufteinbruchstörfalls werden demnach ganz wesentlich von der eingedrungenen Luftmenge abhängen. Daher ist die Kenntnis des Konvektionsmassenstroms für alle theoretischen und auch experimentellen Untersuchungen zum Lufteinbruch, insbesondere für die unterstöchiometrisch ablaufenden Korrosions- und Vergasungsreaktionen sowie die dabei auftretende Aerosolentstehung eine der grundlegenden Ausgangsgrößen. Die diesbezüglichen folgenden Betrachtungen sollen zur Vereinfachung auf eine eindimensionale Naturkonvektionsströmung beschränkt bleiben.

Die Durchströmung des Reaktorsystems stellt sich allein infolge von Dichteunterschieden ein, wobei die Existenz eines Schwerfeldes natürlich eine weitere grundlegende Voraussetzung für eine freie Konvektionsströmung ist. Die treibende Kraft einer solchen freien Konvektionsströmung ist die Auftriebskraft, die durch die Randbedingungen hinsichtlich des Drucks, z. B. die geodätischen Höhen des Ein- und des Ausströmquerschnitts des betrachteten Bilanzsystems, und durch die Dichte des Fluides im System entlang des betrachteten Stromfadens bestimmt wird. Der Massenstrom stellt sich also bei vorgegebener Strömungsgeometrie aufgrund der z. B. durch zugeführte Wärmeleistung aufgeprägten Fluidichten derart ein, daß ein dynamisches Gleichgewicht zwischen dem Auftrieb und dem beim Durchströmen auftretenden Widerstand besteht. Eine sehr umfassende und grundlegende Darstellung dieser Zusammenhänge befindet sich in [2.12].

Um den bei verschiedenen Störfallszenarien aufgrund von Naturkonvektionsvorgängen in den HTR-Modul eindringenden Luftmassenströme abschätzen zu können, ist in [2.13] eine umfangreiche Parameterstudie auf der Basis eines eindimensionalen Programmsystems durchgeführt worden, deren Ergebnisse im folgenden kurz zusammengefaßt werden sollen. Darin wird der Primärkreis des HTR-Moduls durch eine Reihenschaltung eindimensionaler strömungstechnischer Bauteile als Strömungskanal abgebildet. Diese Abbildung läßt auch geometrisch ausgedehnte Gebilde zu, da eine Aufteilung des Massenstroms in parallele, gleichartige Geometrien möglich ist. Bauteile, die eine große Stromfadenlänge aufweisen, können wiederum in Unterelemente zerlegt werden, um die Änderung der Stoffdaten entlang des Stromfadens zu erfassen. Jedem Bauteil bzw. jedem Unterelement der Reihenschaltung werden daraufhin seine geometrischen Daten und die Zustandsgrößen des strömenden Fluides zugeordnet. Ausgehend von einem vorgewählten Startwert wird nun iterativ der Massenstrom ermittelt, der aufgrund von Naturkonvektion das System durchströmen würde, so daß sich das erwähnte dynamische Gleichgewicht einstellt. Dazu wird in der hier verwendeten stark vereinfachenden Betrachtungsweise der Gesamtauftrieb mit dem Gesamtdruckverlust, der sich aus der Summe der Einzeldruckverluste beim Durchströmen der Bauteile zusammensetzt, verglichen.

Der Einfluß von so wichtigen Störfallparametern wie Temperaturprofil und Größe der Leckagen läßt sich schon bei der Untersuchung eines sehr einfachen Strömungssystems

gut abschätzen. Betrachtet wird in diesem Fall ein System bestehend aus Bodenreflektor, Kugelschüttung und Deckenreflektor sowie einer unteren und einer oberen Lecköffnung, wie es in Abb. 2.10 dargestellt ist. Es wurde bei der Berechnung unterstellt, daß sich Luft mit einer Temperatur von $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einem Druck von $1\,013\text{ mbar}$ außerhalb des Systems befindet. Desweiteren wird angenommen, daß das gesamte betrachtete System eine konstante Innentemperatur T_i aufweist und keine chemische Reaktion bei der Durchströmung stattfindet.

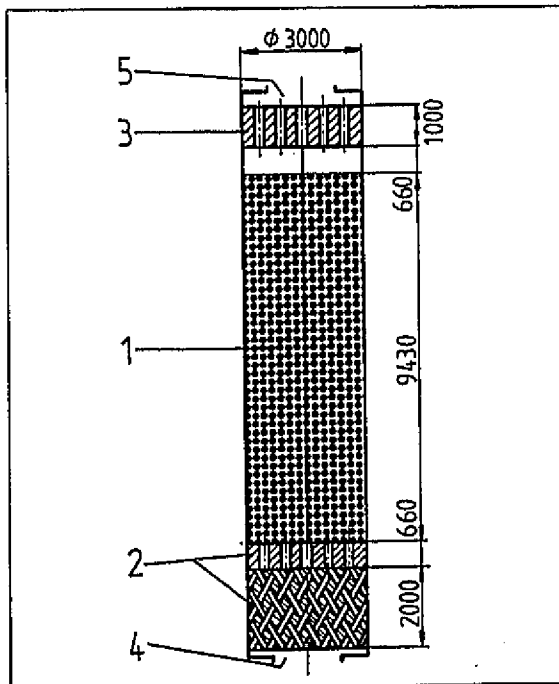


Abb. 2.10:

Vereinfachtes Strömungssystem:

1. Brennelementschüttung
2. Bodenreflektor
3. Deckenreflektor
4. untere Lecköffnung
5. obere Lecköffnung

In Abb. 2.11 ist der Verlauf des Konvektionsstroms bei Variation der Systeminnentemperatur dargestellt. Der Massenstrom steigt demnach nicht stetig mit der Innentemperatur und damit mit dem Auftrieb an, sondern weist einen ausgeprägten Maximalwert von etwa $0,8\text{ kg/s}$ auf.

Neben der Dichte des Fluides spielen auch andere temperaturabhängige Stoffgrößen wie die kinematische Zähigkeit ν eine ganz wichtige Rolle. Während bei Flüssigkeiten ν bekanntlich mit anwachsender Temperatur absinkt, steigt sie demgegenüber bei Gasen an. Dadurch kommt es bei Gasen und großen Aufheizspannen zu einem gänzlich anderen Konvektionsverhalten als bei Flüssigkeiten. Während bei Flüssigkeiten der Massenstrom monoton mit der eingebrachten Heizleistung und damit mit der aufgeprägten Temperaturerhöhung ansteigt, wächst der sich einstellende Massenstrom eines Gases nur bis zum Erreichen einer bestimmten kritischen Temperaturerhöhung an. Der Reibungswiderstand nimmt mit steigendem Temperaturniveau stark zu, während der Auftriebszuwachs entsprechend dem Dichteverhalten immer schwächer wird. Daher steigt zunächst bei kleinen Temperaturerhöhungen der Konvektionsmassenstrom kontinuierlich an, wobei das monotone Wachstum des Massenstroms mit der Innentemperatur durch die beschriebenen Effekte gebremst wird, ganz zum Stillstand kommt und schließlich bei noch stärkerer Aufheizung wieder abnimmt [2.12].

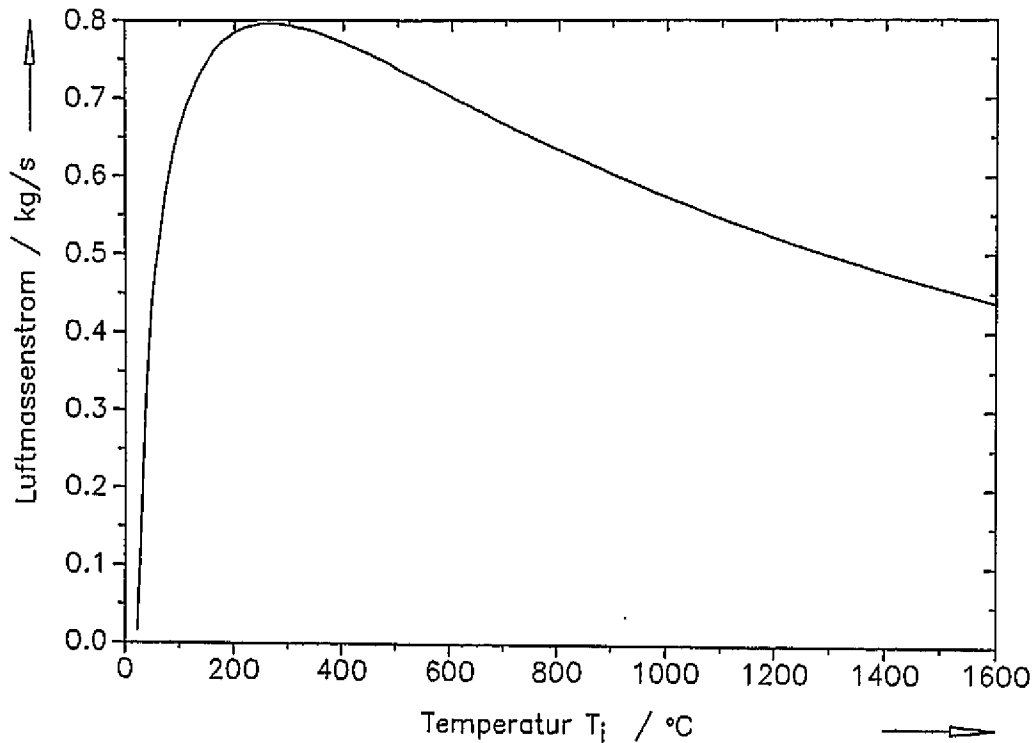


Abb. 2.11: Konvektionsluftmassenstrom als Funktion der Innentemperatur

Bei den hier beschriebenen Rechnungen tragen die Staudruckverluste beim Ein- und Ausströmen wegen der unterstellten sehr großen Lecköffnungen praktisch nicht zum Gesamtdruckverlust bei. Dort treten nur dann nennenswerte Druckverluste auf, wenn die Strömungsgeschwindigkeit im Öffnungsquerschnitt sehr hoch, die Leckquerschnitte also kleiner werden. In Abb. 2.12 ist der Luftmassenstrom durch das betrachtete System aus Bodenreflektor, Kugelschüttung und Deckenreflektor als Funktion der unteren Leckdurchmesser d_u für verschiedene obere Leckdurchmesser d_o dargestellt. Es werden dabei kreisförmige Leckagen und ein Temperaturprofil, wie es im Normalbetrieb an den Brennelementoberflächen auf der Kernachse vorliegt, angenommen. Man erkennt, daß in diesem Fall der maximal mögliche Massenstrom durch den Durchmesser der kleineren Öffnung begrenzt wird. Dieser Effekt ist jedoch erst bei Lecköffnungen mit einem Durchmesser von weniger als etwa 0,3 m signifikant, bei denen ca. ein Prozent des Corequerschnitts freigelegt wird.

Für die bisher beschriebenen Rechnungen wird das Vorhandensein unbegrenzter Luftmengen bei 20 °C und 1013 mbar außerhalb des Primärkreises vorausgesetzt. Die Lufttemperatur in der Primärzelle liegt dagegen im Normalbetrieb zwischen der Oberflächentemperatur des Flächenkühlers von 50 °C und der Oberflächentemperatur des Reaktordruckbehälters von 170 °C. Die Erhöhung der Außentemperatur führt zu einer Absenkung des Auftriebs und damit zu einer Verminderung des Konvektionsmassenstroms. Die Annahme einer Außentemperatur von 20 °C liefert hier also eine konservative Abschätzung des Luftmassenstroms. Dies gilt auch für die Berücksichtigung einer Mischatmosphäre im Reaktorgebäude aus der ursprünglich vorhandenen Luft und dem ausgeströmten Helium sowie der chemischen Umsetzung des Luftsauerstoffs zu

Kohlendioxid oder Kohlenmonoxid im Strömungssystem. Die Reaktionen beeinflussen den Konvektionsvorgang durch die Veränderung der Stoffdaten, insbesondere natürlich der zunehmenden Dichte des strömenden Reaktionsgases. Auch dies führt zu einer Verminderung des Auftriebs und damit des eintretenden Luftmassenstroms, so daß die hier vorgenommene Betrachtung einer reinen Luftströmung eine konservative Abschätzung im Sinne eines maximal möglichen Luftmassenstroms darstellt.

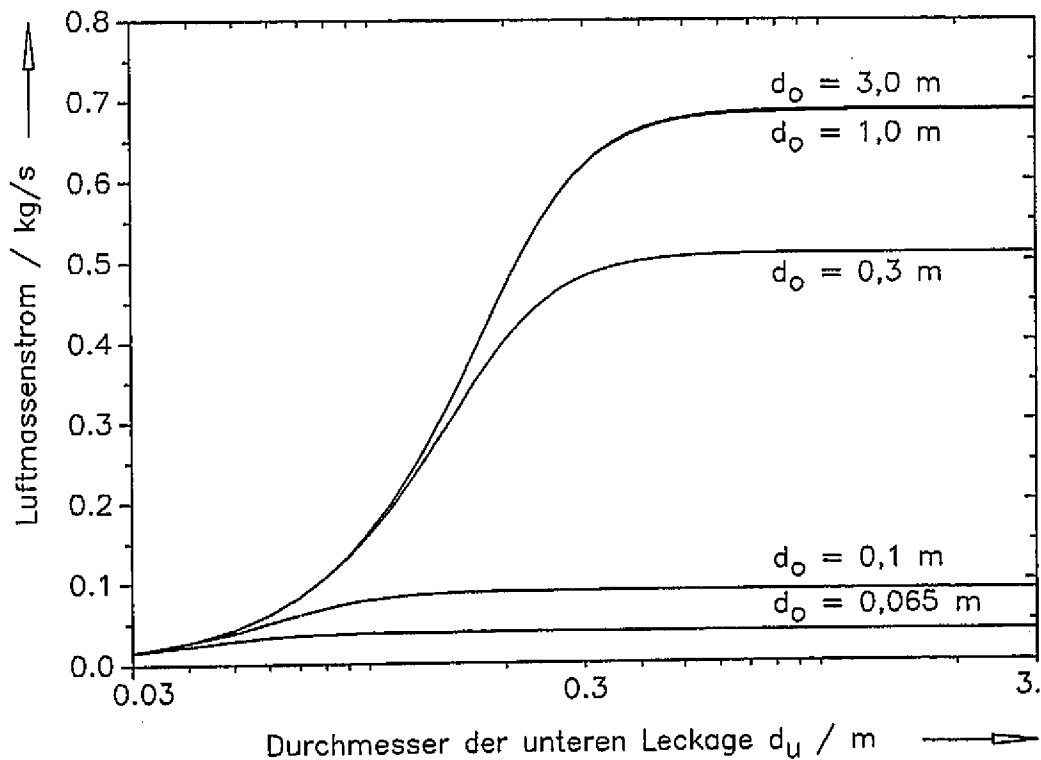


Abb. 2.12: Konvektionsmassenstrom als Funktion des unteren Leckdurchmessers

Bei einem postulierten 2F-Bruch des Verbindungsdruckbehälters (s. Abb. 2.9) wird der Reaktor Druckbehälter vom Dampferzeugerdruckbehälter getrennt. Dadurch erfolgt zunächst eine schnelle Druckentlastung des Primärkreises. In diesem Fall befinden sich der Einströmquerschnitt, der Heißgaskanal und der Ausströmquerschnitt, also die den Heißgaskanal koaxial umgebende Kaltgasleitung, auf einer geodätischen Höhe. Somit existiert auch kein treibender äußerer Druckgradient und der Auftrieb wird nur durch den Dichteunterschied entlang des Strömungsweges durch den Reaktorkern erzeugt.

Da Helium eine wesentlich geringere Dichte aufweist als Luft, kann sich nun im oberen Bereich des Reaktors eine Art Heliumpolster ausbilden, das den Naturzug durch das System behindert. Durch Diffusionseffekte, möglicherweise überlagert durch interne Naturkonvektionphänomene, wird sich die eingedrungene Luft mit dem Helium vermischen. Schließlich wird es dann zeitlich verzögert zum Einsatz des Konvektionsmassenstroms kommen. Ein unmittelbarer Luftzug durch das Core ist also nur möglich, wenn das Helium aus dem Primärkreis schnell und vollständig entweichen kann. Dazu reicht der Abriß einer Instrumentierungsleitung im oberen Bereich des Reaktor Druckbehälters jedoch aus, so daß dieser Sachverhalt für die folgende Abschätzung unterstellt wird.

Wird nun im Rahmen dieser Betrachtung für die dann sofort einsetzende Naturkonvektion ein axiales Temperaturprofil, wie es bei Normalbetrieb vorliegt, angenommen, so strömt Luft durch den Heißgaskanal und den Bodenreflektor in die Kugelschüttung ein. Die bei der Graphitkorrosion gebildeten Reaktionsgase verlassen die Kugelschüttung oben durch den Deckenreflektor, strömen durch die Bohrungen im Seitenreflektor abwärts und verlassen den Reaktor durch die Koaxialleitung. Eine Vermischung der austretenden Reaktionsgase mit dem eintretenden Luftstrom wird nicht zugelassen.

Aufgrund der steigenden Core- und Reflektortemperaturen steigen die Strömungsdruckverluste an. Der Konvektionsstrom, wie Abb. 2.13 zeigt, fällt in den ersten Stunden vom Maximalwert 0,3 kg/s rasch ab, da die Temperaturen im Seitenreflektor relativ schneller ansteigen als die mittleren Coretemperaturen.

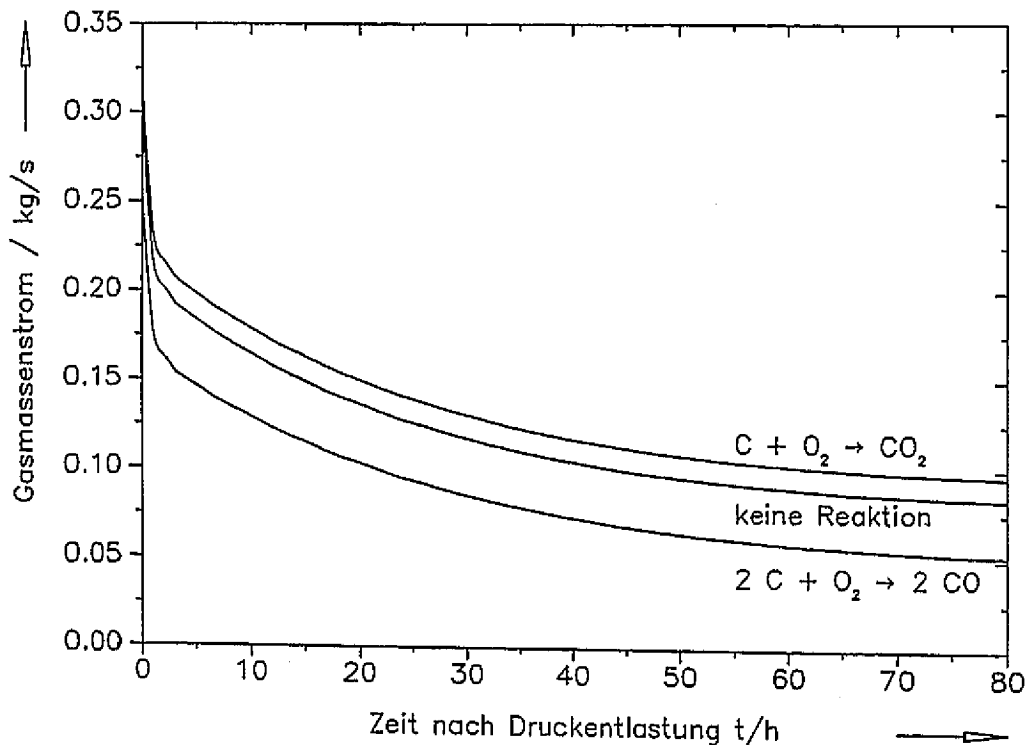


Abb. 2.13: Massenstrom als Funktion der Zeit bei einem 2F-Bruch des Verbindungsdruckbehälters

Der bei ausschließlicher Bildung von Kohlendioxid zu erwartende Konvektionsmassenstrom liegt deutlich über dem, der sich bei der Bildung von Kohlenmonoxid einstellt, da mit steigendem CO-Partialdruck die mittlere Dichte der abwärts strömenden Gase sinkt. Der sich real einstellende Konvektionsmassenstrom wird zwischen den in Abb. 2.13 dargestellten Grenzen liegen.

2.4.4 Offene Fragestellungen

Zum Verhalten des HTR-Moduls bei einem hypothetischen Lufteinbruch sind bereits eine Reihe von theoretischen und experimentellen Untersuchungen durchgeführt wor-

den. Die wesentlichen Teilschritte bei diesem Störfall sind die Ausbildung einer oder mehrerer Leckagen, die darauf folgende Druckentlastung durch das Ausströmen des Heliums, die einsetzende Naturkonvektion, die Graphitkorrosion durch Luftsauerstoff und die Graphitvergasung durch das dabei entstandene Kohlendioxid sowie die Aerosolentstehung im Core und die Aerosolfreisetzung aus dem Primärkreis.

Die Kenntnisse über die Luftstromraten beruhen im wesentlichen auf den oben beschriebenen eindimensionalen, theoretischen Betrachtungen. Die im Rahmen von Sicherheitsuntersuchungen durchgeführten mehrdimensionalen Rechnungen gehen zumeist nicht von Naturkonvektionsvorgängen, sondern von einem laufenden Heliumgebläse und damit festen, vorgegebenen Luftstromraten aus. Erste experimentelle Untersuchungen zum Naturzug durch eine kleine Kugelschüttung sind in [2.14] beschrieben. Übertragungen dieser Ergebnisse auf einen Kugelhaufen von 9,43 m Höhe sind jedoch problematisch, da die Ähnlichkeit der Strömungsbedingungen nicht gegeben ist. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente basieren deshalb auf den mit dem eindimensionalen Modell berechneten Luftstromraten.

Im weiteren sollen insbesondere die Teilprozesse Graphitkorrosion und Graphitvergasung sowie die Aerosolentstehung und -freisetzung näher untersucht werden. Es werden daher Beiträge zu den folgenden offenen Fragestellungen erarbeitet:

- Welche Reaktionsraten stellen sich bei der chemischen Reaktion zwischen dem Strukturgraphit, insbesondere dem Bodenreflektorgraphit und dem einströmenden Luftsauerstoff in Abhängigkeit der Temperatur, des Sauerstoffpartialdrucks, der Strömungsgeschwindigkeit und der Strömungsgeometrie ein?
- Wie groß sind die Umsatzraten bei der chemischen Reaktion zwischen den Brennelementen im Kugelhaufen und dem Luftsauerstoff bzw. dem entstandenen Kohlendioxid in Abhängigkeit von der Temperatur, dem Partialdruck des Reaktanden und der Strömungsgeschwindigkeit?
- Wie groß ist die Graphitpartikelmenge, die dispergiert in die Reaktionsgasphase den Kugelhaufen verlassen kann?
- Wie sind die bei der Korrosion emittierten Graphitpartikeln bezüglich Größe und Form beschaffen?
- Welche Folgerungen sind für das Reaktorkonzept aus den durchgeführten Untersuchungen zur Korrosion und Aerosolbildung zu ziehen?

3 Reaktorgraphite und ihre Herstellung

Die Eigenschaften des Werkstoffs Graphit, die ganz wesentlich durch seine Ausgangsprodukte und die Art des Herstellungsverfahrens bedingt werden, sind im Falle eines Lufteinbruchs sowohl bei den Korrosionsprozessen als auch bei der dadurch hervorgerufenen Aerosolentstehung von entscheidender Bedeutung. Daher sollen zunächst zwei der im Core eines HTR-Moduls verwendeten und in den experimentellen Untersuchungen eingesetzten, graphitischen Werkstoffe und ihre Herstellung vorgestellt werden.

Unter dem Begriff Graphit versteht man, dem allgemeinen technischen Sprachgebrauch folgend, eine Festsubstanz aus nahezu reinem Kohlenstoff, dessen typische kristalline Ordnung makro- oder mikroskopisch zu erkennen ist [3.1]. Graphit hat sich mit den Jahren zu einem interessanten Werkstoff entwickelt. Diese Entwicklung ist auf die besonderen physikalischen und chemischen Eigenschaften des Graphits, seine Hochtemperaturbeständigkeit, die elektrische Leitfähigkeit sowie Korrosionsfestigkeit zurückzuführen. Neben dem weniger bedeutsam gewordenen Naturgraphit spielen heute künstlich hergestellte, polykristalline Graphite und Pyrographit eine wesentliche Rolle. Dabei hat auch ein Vorprodukt der Graphitherstellung, Kohlestein oder auch Hartbrandkohle genannt, technische Einsatzgebiete gefunden. So wird im HTR-Modul borierter Kohlestein zur Abschirmung und thermischen Isolierung z. B. im äußeren Bereich des Seitenreflektors eingesetzt.

3.1 Struktur und Eigenschaften von Graphit

Kohlenstoff kommt elementar in der Natur in den beiden Modifikationen Diamant und Graphit vor. Der Diamant ist für technische Anwendungen von geringerer Bedeutung. Jedes seiner Kohlenstoffatome ist tetraedrisch durch kovalente Bindungen mit vier Nachbaratomen verbunden [3.1]. Dagegen ist das Kristallgitter beim Graphit charakterisiert durch drei äquivalente Bindungorbitale, die jedes Kohlenstoffatom unter einem Winkel von 120° innerhalb einer Ebene durch starke homöopolare Bindungen mit den drei nächsten Nachbaratomen verbindet, wodurch die typischen hexagonalen Schichtebenen gebildet werden. Zwischen den Ebenen wirken schwache, sogenannte π -Bindungen, die den Zusammenhalt der Ebenen hervorrufen.

In Abb. 3.1 ist der Gitteraufbau von Graphit aufgezeigt. Deutlich ist in der Darstellung die Schichtfolge (ABAB...) zu erkennen, die als hexagonale Modifikation bezeichnet wird. Der doppelte Gitterabstand a beträgt dabei etwa 0,67 nm. Daneben enthält Naturgraphit bis zu 30 % einer rhomboedrischen Modifikation mit der Schichtfolge (ABCABC...). Durch mechanische Verformung, z. B. Mahlen, kann dieser rhomboedrische Anteil erhöht werden, beim Erhitzen jedoch bildet sich die hexagonale Modifikation

wieder zurück. Daher enthält künstlich hergestellter, polykristalliner Graphit wegen der erforderlichen abschließenden Wärmebehandlung nur die hexagonale Modifikation.

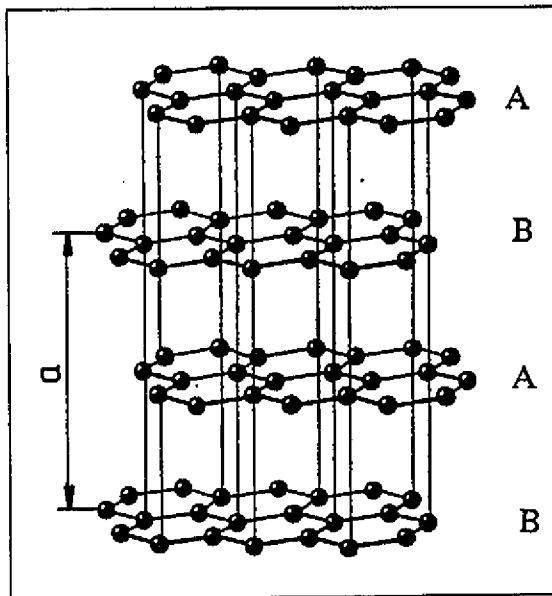


Abb. 3.1:
Kristallgitter der hexagonalen Graphit-
modifikation

Der Graphiteinkristall weist wegen seiner sehr unterschiedlichen Bindungen parallel und senkrecht zu den Schichtebenen eine ausgeprägte Anisotropie der Eigenschaften auf. Insbesondere ist hier die Richtungsabhängigkeit der Wärmeausdehnung, der Wärmeleitfähigkeit, der elektrischen Leitfähigkeit aber auch der mechanischen Eigenschaften zu nennen. Im Zustandsdiagramm des Kohlenstoffs liegt der Tripelpunkt Graphit/Schmelze/Gas bei 4020 ± 50 K und 110 - 140 bar. Somit sublimiert Graphit bei Drücken unterhalb von 110 bar. Die Sublimationstemperatur wird mit 3895 - 4020 K angegeben [3.1].

Künstlicher Graphit wird im allgemeinen durch Erhitzen graphitisierbarer Kohlenstoffkörper auf 2500 - 3000 °C, also durch thermische Graphitierung hergestellt. Nicht jede kohlenstoffhaltige Substanz lässt sich verfahrenstechnisch zu Graphit umwandeln. Grundsätzlich ist nur solcher Kohlenstoff graphitisierbar, der eine größere inter- und intrakristalline Vorordnung aufweist. Die Herstellung graphitischer Formkörper erfolgt unter Berücksichtigung der an das Werkstück gestellten Anforderungen wie z. B. Festigkeit, Reinheit und Grad der Anisotropie. Infolgedessen existiert eine Vielzahl von Verfahren, die sich allerdings in den wesentlichen Produktionsschritten gleichen [3.1].

3.2 Graphit als Reaktorwerkstoff

Der Hochtemperaturreaktor ist für Reaktorgraphit das bei weitem wichtigste Anwendungsgebiet. Der Reaktorkern besteht, abgesehen von Brenn- und Brutstoffen sowie Absorptionszusätzen nahezu vollständig aus Graphit. Aufgrund der herstellungsbedingten Variationsbreite der Eigenschaften graphitischer Materialien dienen sie beim Einsatz

im Hochtemperaturreaktor als Moderator, Reflektor, Brennelement-Matrixmaterial, hochtemperaturstabiler Konstruktionswerkstoff, Abschirmmaterial, Füllung von Regel- und Abschaltstäben sowie als Hüllwerkstoff für den Kernbrennstoff bei den coated particles in Form von pyrolytischem Kohlenstoff [3.2]. Graphit erfüllt eine Reihe von Anforderungen, die an Moderator- und Reflektormaterialien gestellt werden:

- geringer Neutronenabsorptionsquerschnitt,
- großer Neutronenstreuquerschnitt,
- gutes Moderationsverhältnis,
- gute Dimensionsstabilität bei hoher Strahlenbelastung,
- ausreichende mechanische Festigkeit bis zu hohen Temperaturen,
- hohe Temperaturwechselbeständigkeit,
- gute Wärmeleitfähigkeit auch nach Neutronenbestrahlung,
- geringer thermischer Ausdehnungskoeffizient,
- gute mechanische Bearbeitbarkeit.

Alle wichtigen Materialeigenschaften können durch die Herstellungsparameter in gewissen Grenzen gesteuert werden. Auch die durch den Einfluß der schnellen Spaltneutronen hervorgerufenen Veränderungen können während des Herstellungsprozesses berücksichtigt werden. Bei Bestrahlungstemperaturen unterhalb von 300 °C schrumpft Graphit parallel zur Kornausrichtung und expandiert senkrecht dazu. Bei Temperaturen oberhalb von 300 °C schrumpft Graphit sowohl parallel als auch senkrecht zur Kornausrichtung mit zunehmender Fluenz, seine Dichte wird größer, der Graphit wird härter. Bei hohen Fluenzen erreichen die Dimensionen einen Punkt, von dem aus sie mit steigender Fluenz wieder zu steigen beginnen, Dichte und Festigkeit des Graphits sinken dadurch. Die Schrumpfung und die Lage des Umkehrpunktes hängen wesentlich von der Anisotropie des Graphits, von der Bestrahlungstemperatur und der Flußdichte ab.

Die hohen Reinheitsanforderungen an Nukleargraphite sind eine Folge der extrem hohen Absorptionsquerschnitte für thermische Neutronen von einigen in gewöhnlichen Elektrographiten vorhandenen Verunreinigungen. Hier ist z. B. Bor mit 755 barn und Gadolinium mit 46 000 barn zu nennen, während Kohlenstoff selbst nur 0,0034 barn aufweist. Eine meist ausreichende Reinheit wird durch die Verwendung hochreiner Petrolkokse erreicht, allerdings müssen bei allen Fertigungsschritten sehr saubere Bedingungen gewährleistet sein, was einen wesentlichen Anteil der Herstellungskosten ausmacht. Desweiteren kann während der Graphitierung oder auch danach eine thermische oder chemisch-thermische Reinigung durchgeführt werden.

3.2.1 Der polykristalline Reaktorgraphit ASR-1RS

Für den inneren Reflektor spielen das Bestrahlungsverhalten, eine möglichst geringe Schrumpfung und die Festigkeit eine ganz wesentliche Rolle bei der Sortenauswahl. Als

wichtigste technische Forderungen, die ein stark neutronenbelasteter Reaktorgraphit erfüllen muß, gelten daher eine hohe Reinheit und eine geringe Anisotropie. Bei der Entwicklung des Reflektorgraphits ASR-1RS, der diesen Anforderungen genügen sollte, wurden von der Firma SIGRI wegen ihrer Verfügbarkeit die heimischen Rohstoffe Pechkoks als Füller und Steinkohlenteerpech als Binder verwendet. Die wichtigsten Eigenschaften dieses Reflektorgraphits sind in Tab. 3.1 zusammengefaßt.

Tab. 3.1: Charakteristische Daten des Reflektorgraphits ASR-1RS [3.4]

Parameter	Wert	Bemerkung
Anisotropie	1,04	
Dichte	1,78 g/cm ³	bei 20 °C
Wärmeausdehnung	4,9 · 10 ⁻⁶ 1/K	20 bis 500 °C
Wärmeleitfähigkeit	125 W/mK	bei 40 °C
Aschegehalt	390 ppm	
E-Modul	1,0 · 10 ⁴ MN/m ²	
E-Modul ⊥	0,92 · 10 ⁴ MN/m ²	
Zugfestigkeit	26 MN/m ²	bei 20 °C
Zugfestigkeit ⊥	23 MN/m ²	bei 20 °C
Druckfestigkeit	67,1 MN/m ²	bei 20 °C
Druckfestigkeit ⊥	63,1 MN/m ²	bei 20 °C
Biegefestigkeit	14,9 MN/m ²	bei 20 °C
Biegefestigkeit ⊥	13,5 MN/m ²	bei 20 °C

Zur Herstellung dieses Reaktorgraphits wird ein anisotroper Pechkoks mit einer maximalen Korngröße von 120 µm durch Vermischen mit Steinkohlenteerpech als Bindemittel in einer Vibrationspresse zu großen Formkörpern verpreßt. Diese werden bei Temperaturen oberhalb 1100 °C gebrannt und dann in einem neuen, wesentlichen Schritt wieder bis zu einer maximalen Korngröße von 1 mm aufgemahlen. Auf diese Weise erhält man ein annähernd isotropes Kokskorn mit hoher Dichte, ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften und einem niedrigen Gehalt an Asche und flüchtigen Bestandteilen. Dieser Sekundärkoks wird noch einmal mit Steinkohlenteerpech unter Zugabe von 20 % eines aufgemahlenen, isotropen Reaktorgraphits vermischt, um das Verhalten beim Verkoken und Graphitieren zu verbessern. Auch diese Mischung wird wieder in einer Vibrationspresse verdichtet [3.3]. Die Verwendung der Vibrationspresse stellt eine beachtliche Verbesserung bei der Graphitherstellung dar. Die Preßwirkung wird durch vertikale Schwingungen der Form gegen die träge Abdeckmasse hervorgerufen. Durch die sorgfältige Wahl von Schwingungsfrequenz und -amplitude erhält man eine gleichmäßig zunehmende Verdichtung und damit homogene Formkörper. Eine zusätzliche Verbesserung von Dichte und Homogenität wird durch Evakuieren des Pressgutes erzielt.

Die so erhaltenen grünen Blöcke werden bei 1050 °C gebrannt und danach zur Verbesserung der Dichte und Festigkeit einmal mit Steinkohlenteerpech imprägniert. Auf das nochmalige Brennen erfolgt schließlich die Graphitierung bei etwa 2800 °C. Auf diese Weise erhält man einen sehr homogenen, festen Graphit mit geringer Anisotropie. Der

Anisotropiefaktor, das Verhältnis der linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten senkrecht und parallel zur Lage der Vorzugsrichtung der Füllerkörner, beträgt lediglich 1,04. Die Anisotropie der Dimensionsänderungen unter Bestrahlung wird ebenfalls günstig beeinflußt [3.3].

3.2.2 Das graphitische Matrixmaterial A 33

An die Brennelemente von Hochtemperaturreaktoren wird eine Reihe von Forderungen gestellt, wie z. B. eine hohe Dichte der Matrix, gute mechanische Festigkeitseigenschaften, gute Wärmeleitfähigkeit, Korrosionsbeständigkeit gegen Verunreinigungen im Kühlgas und hohe Stabilität bei Neutronenbestrahlung. Ein gepreßtes Brennelement muß diese Bedingungen erfüllen, obwohl der Graphitierungsprozeß oberhalb von 2700 °C entfallen muß, um die Kontamination des Matrixmaterials möglichst gering zu halten. Bei den genannten Temperaturen diffundiert soviel Uran aus den Brennstoffkernen durch die Hüllschichten in die Graphitmatrix, daß das Brennelement zu stark kontaminiert würde. Außerdem verändert der in den Hüllschichten verwendete Pyrokohlenstoff bei Temperaturen oberhalb von 2000 °C seine Struktur so sehr, daß die beschichteten Teilchen während des Reaktorbetriebes ihre mechanische Integrität verlieren könnten.

Um gepreßte Brennelemente im Reaktor einsetzen zu können, war somit die Entwicklung eines Matrixmaterials notwendig geworden, dessen Herstellung ohne nachträglichen Graphitierungsprozeß erfolgen konnte. Es wurde daher ein Fertigungsverfahren für den sogenannten A 33-Matrixgraphit entwickelt, das im wesentlichen aus drei Schritten besteht, dem Herstellen eines Graphitpulver-Binder-Gemisches, dem Pressen der kugelförmigen Brennelemente und einer darauf folgenden Wärmebehandlung unterhalb von 2000 °C [3.5].

Verschiedene Bestrahlungstests hatten ergeben, daß ein gutes Bestrahlungsverhalten der Brennelemente eine möglichst isotrope Graphitmatrix hoher Kristallinität voraussetzt. Das FP-Naturgraphitpulver, das gegenüber sonst üblichen Petrolkoksen eine sehr hohe Kristallinität besitzt, stellt daher den Hauptbestandteil des Preßpulvers für die Matrixherstellung dar. Um eine Rißbildung durch gasförmige Crackprodukte bei der anschließenden Wärmebehandlung zu vermeiden, wird dem Naturgraphit ein relativ schwer kompressibler graphitierter Petrolkoks zugesetzt. Diese Zusatzkomponente, deren Anteil im Preßpulvergemisch 20 Gew. % beträgt, soll dem Preßkörper die erforderliche Permeabilität verleihen. Die Abbildungen 3.2a und 3.2b zeigen Fotografien der beiden Ausgangsmaterialien, die unter dem Rasterelektronenmikroskop aufgenommen wurden. Deutlich sind in beiden Aufnahmen die durch den Mahlvorgang bei der Herstellung des Graphitpulvers entstandenen Körner zu erkennen, wobei auch kleinere schuppen- bzw. plättchenartige Strukturen vorliegen. Überwiegend haften diese noch an den groben Graphitkörnern, vereinzelte plättchenartige Partikeln treten nur in geringem Umfang auf. Die plättchenförmigen Partikeln können durch die geringeren Bindungskräfte senkrecht zu den Schichtebenen des Graphits erklärt werden, die unter dem Einfluß der mechanischen Bearbeitung aufgetrennt wurden.



Abb. 3.2a: Naturgraphit (FP)

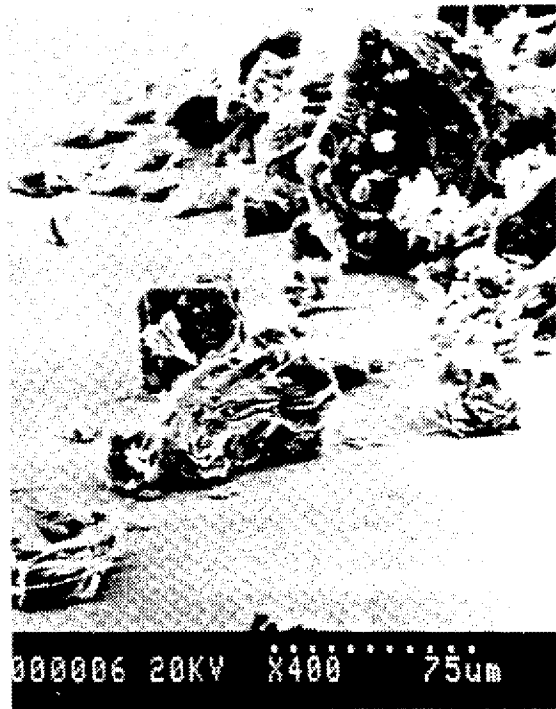


Abb. 3.2b: Elektrographit (KRB)

Das Ergebnis einer eigenen Siebanalyse der graphitischen Ausgangsmaterialien gibt in Abbildung 3.3 einen Eindruck von der Größenverteilung der jeweils untersuchten Fraktion.

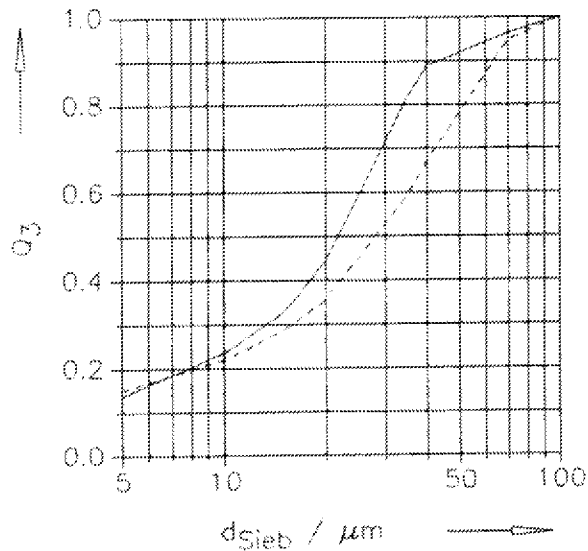


Abb. 3.3:
Siebanalyse der beiden Ausgangsmaterialien:

- FP-Naturgraphit
- - KRB-Elektrographit

Besondere Beachtung verdient die Breite der massebezogenen Größenverteilung sowie der relativ hohe Feinstaubanteil der Graphitpartikeln von etwa 15 %, so daß beide Ausgangsmaterialien als sehr polydispers bezeichnet werden müssen. Große Partikeln

sind jeweils nur in geringer Anzahl in den Fraktionen vorhanden, sie tragen jedoch überproportional zur Gesamtmasse bei, da der Durchmesser bei der Bestimmung der Masse mit der dritten Potenz eingeht.

Im Anschluß an die guten, in Vorversuchen erzielten Ergebnisse mit Phenolformaldehydharzen, die unter Einwirkung von Wärme und Kondensationsmitteln hergestellt werden, wurde das Harz H 118 als Binder ausgewählt. Die wesentlichen physikalischen Eigenschaften der drei Ausgangsmaterialien sind in Tab. 3.2 zusammengestellt.

Tab. 3.2: Eigenschaften der Ausgangsmaterialien von A 33-Matrixgraphit [3.5]

Füllerkörner	FP-Naturgraphit	graphit. Petrolkoks KRB 0,06
Schüttdichte	0,4 g cm ⁻³	0,6 g cm ⁻³
Rütteldichte	0,6 g cm ⁻³	0,95 g cm ⁻³
Korndichte	2,26 g cm ⁻³	2,2 g cm ⁻³
Kristallitgröße	1000 Å	600 Å
mittl. Korndurchmesser	10 - 20 µm	20 - 30 µm
BET-Oberfläche	2 m ² g ⁻¹	1,6 m ² g ⁻¹
Aschegehalt	200 ppm	10 ppm
Binder	Phenolharz H 118	
Molekulargewicht	690 g mol ⁻¹	
Erweichungspunkt	101 °C	
Koksausbeute	50 Gew. %	
Löslichkeit in Methanol	99,97 Gew. %	
Aschegehalt	160 ppm	

Die beiden trocken vorgemischten Ausgangspulver werden durch Kaltkneten mit einer methanolischen Binderharz-Lösung bei Raumtemperatur vermischt. Die so entstandene Masse wird daraufhin in einem Vakuumtrockenschrank bei etwa 100 °C getrocknet und anschließend in einer Hammermühle bei einer Siebeinstellung von 1 mm grob gemahlen. Zur Verbesserung der Isotropie der physikalischen Eigenschaften wird eine weitgehend isotrope, dreidimensionale Verdichtung des Preßpulvers angestrebt. Dies wird durch eine Gummiform erreicht, deren Werkstoff Silikonkautschuk sich unter hohen Drücken wie eine Flüssigkeit verhält. Das Preßpulver wird nun mit den Brennstoffteilchen gemischt und nach dem semihydrostatischen Verfahren in den Silikonkautschukformen bei einem Preßdruck von etwa 30 bar zum Kugelnkern verdichtet. Nach dem Vorpressen wird der Kugelnkern allseitig mit dem Preßpulver umgeben und unter dem Druck von 3000 bar fertiggepreßt.

Im Anschluß an das Pressen in der Gummiform werden die Preßlinge zum Verkoken des Binderharzes nach einem festgelegten Aufheizprogramm im Stickstoff-Schutzgasstrom auf 800 °C erhitzt. Daran schließt sich ein Vakuumglühen bei einer Temperatur von 1800 °C an. So erhält die Graphitmatrix die Festigkeits- und Leitfähigkeitseigenschaften eines bei 3000 °C graphitierten Reaktorgraphits. Die einzelnen Brennelemente werden zum Abschluß noch mechanisch durch Abdrehen bearbeitet. Nach Abschluß aller Herstellungsschritte besitzt das Brennelement eine Dichte von $\rho_{BE} = 1,7 \text{ g/cm}^3$.

4 Versuchsanlagen und -ergebnisse

Im folgenden Kapitel soll zunächst die bei den experimentellen Untersuchungen verwendete Versuchsanlage beschrieben werden. Diese kann zum einen mit einem Behälter zur Aufnahme von Bodenreflektorstrukturen und zum anderen mit dem sogenannten VELUNA-Versuchsbehälter betrieben werden. Der VELUNA-Behälter kann eine 3,6 m hohe Kugelpackung aber auch Kombinationen aus Bodenreflektor und Schüttung aufnehmen. Anschließend wird die Versuchsdurchführung und -auswertung erläutert.

Die Experimente gliedern sich im wesentlichen in zwei Gruppen. Die isothermen Versuche, bei denen die Versuchsparameter so weit möglich konstant gehalten werden, dienen zur Charakterisierung des jeweils freigesetzten Aerosols (s. Kap. 7) und beim Bodenreflektor darüber hinaus zur Gewinnung von Meßdaten, die die Grundlage zur Aufstellung von Reaktionsratengleichungen bilden. Die diesbezüglichen Meßergebnisse sind am Ende dieses Kapitels zusammengefaßt. Bei den Versuchsreihen mit Temperaturtransienten steht dagegen das Korrosionsverhalten des Graphits in Abhängigkeit von Temperatur, Gaszusammensetzung und Strömungsgeschwindigkeit und damit die Validierung der in Kap. 5 abgeleiteten Umsatzraten im Vordergrund.

4.1 Modellbildung

Bei den im Fachgebiet Energietechnik der Universität -GH- Duisburg durchgeführten experimentellen Untersuchungen ist die grundsätzliche Vorgehensweise von dem Bestreben geprägt, den Lufteinbruch in das Core eines Hochtemperaturreaktors möglichst realitätsnah zu modellieren. Dazu wird in den Versuchsständen jeweils ein kleiner Ausschnitt des realen Reaktorcores nachgebildet. Im Experiment werden diese Reaktorauschnitte dann -soweit versuchstechnisch möglich- Bedingungen ausgesetzt, wie sie auch bei einem hypothetischen Lufteinbruchsstörfall auftreten können. Da ein solcher Störfall immer eine Druckentlastung voraussetzt, sind die Experimente nur in der Nähe des Umgebungsdrucks sinnvoll.

Der Korrosionsvorgang und die damit verbundene Aerosolentstehung hängen nicht nur von der Temperatur der graphitischen Strukturelemente, der Strömungsgeschwindigkeit, dem Korrosionsfortschritt sowie den Zustandsgrößen des Reaktionsgases ab, sondern in ganz entscheidendem Maße auch von der Art des verwendeten Graphits und den Strömungsbedingungen infolge der geometrischen Gegebenheiten im Reaktor. Hier sind insbesondere der Durchmesser der kugelförmigen Brennelemente, der Aufbau des Cores als statistische Kugelschüttung und auch Form, Abmessungen und Anordnung der Gasdurchtritte im Bodenreflektor von Bedeutung.

4.1.1 Temperatur

Graphit beginnt bereits bei relativ niedrigen Temperaturen von etwa 300 °C mit Luftsauerstoff zu reagieren. Schon bei den im Nennbetrieb im Core eines HTR-Moduls vorliegenden Temperaturen zwischen 300 °C und 800 °C ist davon auszugehen, daß eindringender Sauerstoff vollständig umgesetzt wird. Im Fall eines hypothetischen Lufteinbruchs resultiert die zeitliche Entwicklung des axialen und des radialen Temperaturprofils im Reaktorkern im wesentlichen aus der Überlagerung der Nachwärmeproduktion und der exothermen Verbrennungsreaktion von Graphit mit Sauerstoff sowie der endothermen Vergasung mit dem entstandenen Kohlendioxid.

In Abb. 4.1 sind axiale Graphittemperaturprofile auf der Kernachse eines HTR-Moduls für verschiedene Störfallzeitpunkte dargestellt. Diese durch eine Simulationsrechnung mit dem Programm THERMIX-KONVEK [4.1] bestimmten Temperaturprofile bilden sich bei einem Druckentlastungsstörfall ohne Lufteinbruch aufgrund der Nachwärmeproduktion und der passiven Wärmeabfuhr aus.

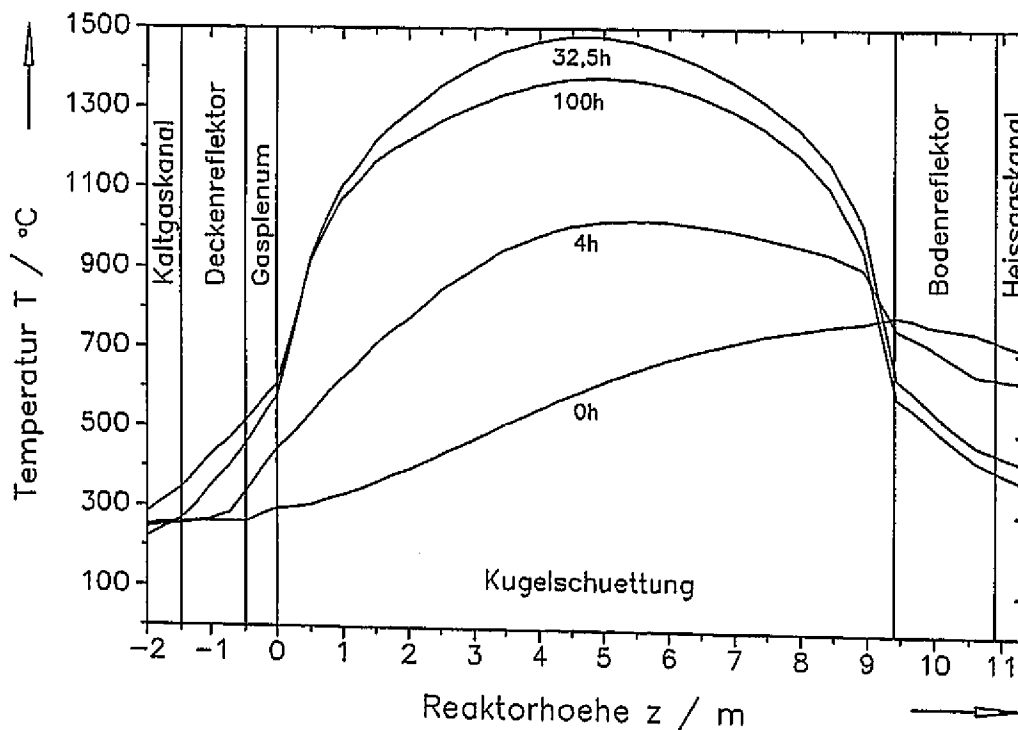


Abb. 4.1: Axiale Temperaturprofile zu verschiedenen Zeitpunkten bei einem Druckentlastungsstörfall [4.1]

Ausgehend von dem bei Vollast vorliegenden Normalbetriebstemperaturprofil mit einem Maximum von ungefähr 800 °C im unteren Schüttungsbereich entwickeln sich mit fortschreitender Störfalldauer die abgebildeten Temperaturprofile. Während sich der Bodenreflektor abkühlt, tritt die maximale Kerntemperatur von etwa 1500 °C in der Simulation nach 32,5 Stunden im oberen Corebereich auf. Mit der Zeit sinken auch

hier die Graphittemperaturen wieder ab. Das wesentliche Korrosionsgeschehen bei einem hypothetischen Lufteinbruchsstörfall wird ausgehend vom dargestellten Normalbetriebstemperaturprofil überwiegend im Bereich oberhalb von 600 °C ablaufen. Die Versuchsreihen zur Graphitkorrosion sind daher sowohl am Bodenreflektorversuchsstand als auch an der VELUNA-Versuchsanlage im Temperaturbereich zwischen 600 °C und 1100 °C durchgeführt worden. Die obere Grenze des Temperaturbereichs von 1100 °C mußte aus versuchs- und materialtechnischen Gründen eingehalten werden.

4.1.2 Strömungsgeschwindigkeit

Wie bereits in Kap. 2 erläutert wurde, wird der Konvektionsmassenstrom \dot{m}_{Luft} bei der Durchströmung des Reaktorkerns durch den Druckverlust, der sich in den einzelnen Reaktorkomponenten abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit und damit von der Massenstromdichte \dot{m}_{Luft}/A einstellt, begrenzt. Um die Korrosionsuntersuchungen bei realistischen Strömungsbedingungen durchführen zu können, müssen die im Experiment verwendeten Massenstromdichten von den in Kap. 2 vorgestellten Luftmassenströmen abgeleitet werden. Durch Einführen einer fiktiven Größe, der Normgeschwindigkeit v_{Norm} , läßt sich die Strömungsgeschwindigkeit unabhängig von den Zustandsgrößen der einströmenden Luft bzw. des Reaktionsgases angeben. Diese Normgeschwindigkeit stellt sich definitionsgemäß bei der Durchströmung des freien Corequerschnitts $A_{Core, frei}$ bzw. des freien Strömungsquerschnitts des Bodenreflektors $A_{BR, frei}$ mit Luft von $T_{Norm} = 0$ °C und $p_{Norm} = 1,01325$ bar und einer Zusammensetzung von 21 % Sauerstoff und 79 % Stickstoff ein:

$$v_{Norm} = \frac{\dot{m}_{Luft}}{\rho_{Luft, Norm} \cdot A_{i, frei}} \quad (4.1)$$

Die in Kap. 2 zusammengefaßten Parameterstudien zu Konvektionsmassenströmen haben für den HTR-Modul einen maximalen Massenstrom von etwa $\dot{m}_{Luft} = 0,8$ kg/s ergeben. Da nicht der gesamte mögliche Bereich für Luftmassenströme im Experiment erfaßt werden kann, wurden drei Referenzmassenströme und damit drei Normgeschwindigkeiten ausgewählt, die in der Tab. 4.1 für die Kugelschüttung und den Bodenreflektor zusammengestellt sind.

Tab. 4.1: Gegenüberstellung der Normgeschwindigkeiten

	HTR-Modul \dot{m}_{Luft}	Kugelpackung v_{Norm}	Bodenreflektor v_{Norm}
Referenz 1	0,11 kg/s	0,012 m/s	-
Referenz 2	0,21 kg/s	0,023 m/s	0,198 m/s
Referenz 3	0,42 kg/s	0,046 m/s	0,384 m/s

4.1.3 Geometrie und Werkstoff

Zur realitätsnahen Modellierung der Kugelschüttung im Experiment gehört zum einen die Verwendung von Graphitkugeln, die sowohl im Durchmesser als auch bezüglich des

Aufbaus aus A 33-Matrixgraphit den Originalbrennelementen entsprechen. Dies gewährleistet die richtige Nachbildung des einzelnen Brennelementes. Durch eine speziell ausgebildete, bereits in [4.2] verwendete regelmäßige Kugelpackung (Abb. 4.2) werden die folgenden experimentellen Nachteile vermieden:

- Der konstante Lückengrad entspricht dem mittleren Lückengrad einer unendlich ausgedehnten, statistischen Kugelschüttung, so daß eine bevorzugte Umströmung in Wandnähe ausgeschlossen ist.
- Ein großer Teil der metallischen Wände ist mit Graphit belegt, so daß eventuelle Wechselwirkungen des Reaktionsgases mit den Wänden vermindert werden.
- Die Graphitelemente lassen sich bestimmten Positionen zuordnen, so daß der Korrosionsverlauf in der Kugelpackung nicht nur lagenweise, sondern für jede einzelne Kugel analysierbar wird.

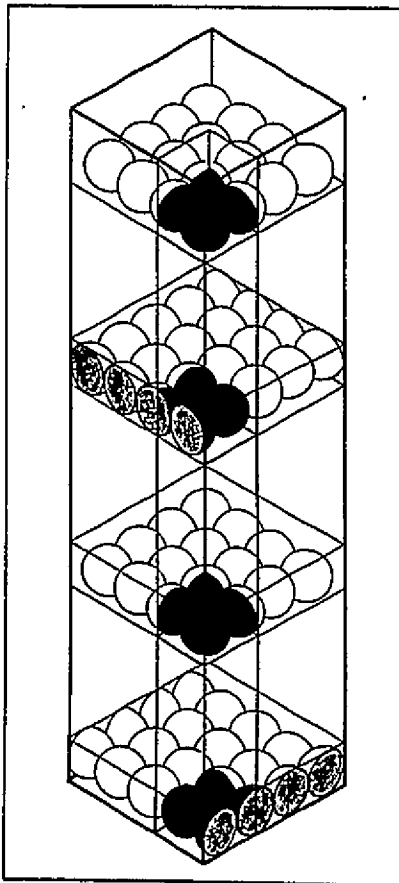


Abb. 4.2:
Aufbau einer regelmäßigen Kugelpackung mit dem Lückengrad einer unendlich ausgedehnten statistischen Kugelschüttung von $\epsilon = 0,395$ [4.2]

Zur Untersuchung des Korrosionsgeschehens im Bodenreflektorbereich wird in analoger Weise verfahren, in dem aus dem Originalwerkstoff ASR-1RS, der vom Hersteller SIGRI zur Verfügung gestellt wurde, ein Ausschnitt des oberen Bereichs des HTR-Modul-Bodenreflektors nachgebildet wird.

4.2 Versuchsaufbauten

Zur Durchführung der Korrosionsversuche wurden zwei Versuchsbehälter aufgebaut, die in eine in großen Teilen identische Meßstrecke eingesetzt werden können. In Abb. 4.3 sind die wichtigsten Elemente dieser Meßstrecke schematisch dargestellt. Im wesentlichen besteht der experimentelle Versuchsaufbau aus einer Luftbefeuchtungsstrecke zur definierten Befeuchtung der eingespeisten trockenen synthetischen Luft, dem Versuchsbehälter zur Aufnahme des nachgebildeten graphitischen Reaktorausschnittes und dem Gaskühler. Daran schließt sich die in Kap. 7 näher erläuterte Staubmessung an. Ein Teilstrom des Reaktionsgases wird einer kontinuierlich arbeitenden Gasanalysestation zur Messung der Gaszusammensetzung zugeführt, während der Hauptstrom den Laborraum durch einen Kamin verläßt. Zur Meßdatenerfassung werden die Daten von zwei 30-Kanal A/D-Wandlern an einen Personal-Computer zur Speicherung weitergeleitet.

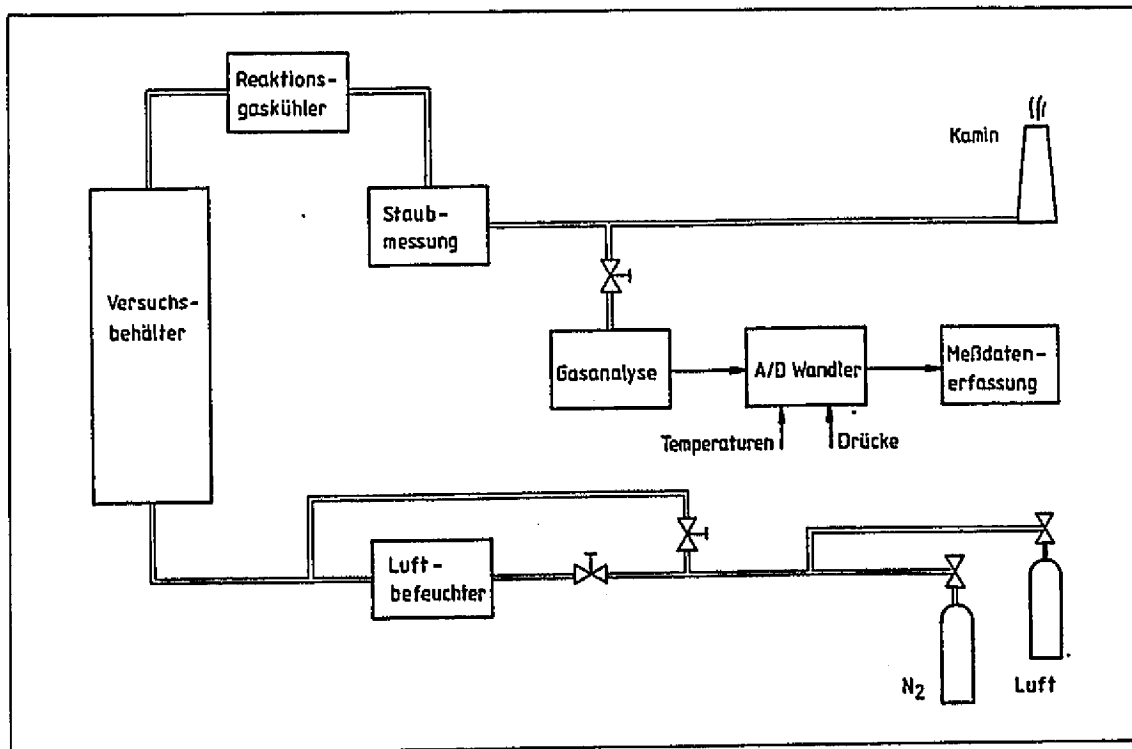


Abb. 4.3: Schematische Darstellung der Meßstrecke

4.2.1 Bodenreflektorversuchsbehälter

Der bei den Korrosionsuntersuchungen des Bodenreflektorgraphits eingesetzte Versuchsbehälter (Abb. 4.4) basiert auf dem bereits in [4.2] verwendeten Kugelpackungsversuchsstand. So konnte auf den wassergekühlten Doppeldeckel und die elektrische Widerstandsheizung mit der dazugehörigen Temperaturregelung zurückgegriffen werden. Der gasdichte Behälter mußte zur Aufnahme des Bodenreflektormodells lediglich

geringfügig umgebaut werden. Es wurde eine neu konstruierte Bodenplatte eingeschweißt, die mit einer umlaufenden Nut zur Einpassung eines Ofeneinsatzes versehen ist. Bodenplatte und Ofeneinsatz bestehen aus dem gleichen hochhitzebeständigen Stahl X15CrNiSi 25 20 (Werkstoffnummer 1.4841) wie der Versuchsbehälter selbst. Der Ofeneinsatz mit seinem quadratischen Querschnitt nimmt den graphitischen Bodenreflektorausschnitt auf.

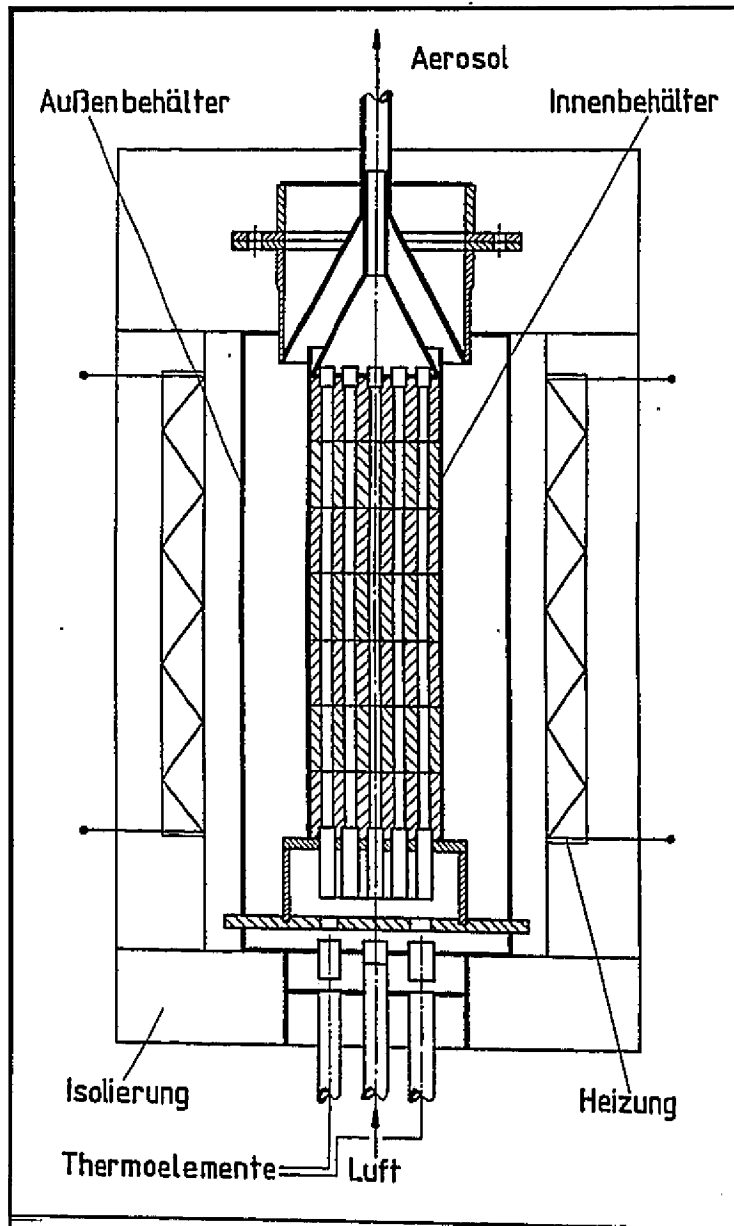


Abb. 4.4:
Darstellung der Behälter-
konstruktion mit Graphit-
säule

Der Bodenreflektorausschnitt wird durch eine Graphitsäule nachgebildet, die aus einem Stapel von sieben Graphitblöcken aus dem Reflektorgraphit ASR-1RS besteht. Jedes einzelne Graphitelement hat einen quadratischen Querschnitt mit einer Kantenlänge von 168 mm und einer Höhe von 80 mm. Die Elemente sind mit 19 hexagonal angeordneten Bohrungen mit je 16 mm Durchmesser versehen, die fluchtend übereinander

liegen und so die Strömungskanäle für die eingespeiste Luft bzw. das durchströmende Reaktionsgas bilden. Die Bohrungen entsprechen damit in Durchmesser und Anordnung dem Bohrungsraster im oberen Bodenreflektorbereich des HTR-Moduls.

Um zu gewährleisten, daß die Luft vollständig durch die 19 Kanalbohrungen der Graphitsäule strömt, wird das untere Element mit einer an der unteren Außenkante umlaufenden Nut zur Aufnahme einer Dichtschnur versehen. Der obere und der untere Graphitblock erhalten in den Bohrungen Zapfenaussparungen, in die 19 Rohrführungen eingepaßt werden. Diese Rohrführungen mit einem Innendurchmesser von ebenfalls 16 mm verlängern die graphitischen Strömungskanäle nach oben und unten. Im unteren Bereich erlaubt das Rohrbündel die Ausbildung eines laminaren Geschwindigkeitsprofils vor dem Eintritt in die Graphitsäule und stellt eine gezielte, gleichmäßige Einströmung der eingespeisten Luft in die Strömungskanäle sicher. Im oberen Bereich wird das ausströmende Reaktionsgas durch das Rohrbündel in eine kleine Sammelkammer geleitet, um eine Korrosion der oberen Deckfläche mit Restsauerstoff oder eine Vergasung mit dem entstandenen Kohlendioxid zu vermeiden. Von der Sammelkammer aus verläßt das Reaktionsgas den Versuchsbehälter.

In einer zusätzlichen leicht exzentrischen, nicht durchströmten Bohrung von 7 mm Durchmesser werden sieben NiCrNi-Thermoelemente zur Messung des axialen Temperaturprofils durch die Graphitsäule geführt, die jeweils in einem der sieben Blöcke endend kontinuierlich die Graphittemperatur anzeigen.

4.2.2 VELUNA-Versuchsanlage

Auch das Konzept für den VELUNA-Versuchsbehälter basiert auf den langjährigen Erfahrungen aus experimentellen Untersuchungen zur Graphitkorrosion. Dieser Versuchsbehälter kann wahlweise eine bis zu 3,6 m hohe Kugelpackung oder eine Kombination aus Kugelpackung und anderen graphitischen Coreinbauten wie z. B. einem Bodenreflektorausschnitt aufnehmen. Der VELUNA-Versuchsbehälter ist mit seinen wichtigsten Baueinheiten in Abb. 4.5 schematisch dargestellt.

Er besteht aus einem metallischen Innenbehälter aus hitzebeständigem Stahl mit der Werkstoffnummer 1.4841, der auch schon für den Bodenreflektorversuchsstand verwendet wurde. Der Innenbehälter weist einen quadratischen Querschnitt bei einer Kantenlänge von 240 mm auf. Die Wandstärke beträgt 4 mm. Zur Stabilisierung und zur Erhöhung der Standsicherheit wird dieser quadratische Querschnitt von einem Rohr mit 360 mm Durchmesser und 3 mm Wandstärke aus dem gleichen hitzebeständigen Material umgeben. Im quadratischen Innenteil wird die in Kap. 4.1.3 beschriebene regelmäßige Kugelpackung mit dem Lückengrad von $\varepsilon = 0,395$ aufgebaut, so daß die Beladung des Versuchsstandes von Hand erfolgen muß. Aufgrund dieser Vorgehensweise muß der Innenbehälter teilbar ausgeführt sein und kann nicht gasdicht gestaltet werden. Er ist daher in fünf Schüsse unterteilt. Der untere weist dabei eine Höhe von 900 mm auf, die anderen jeweils 700 mm, so daß sich zusammengesetzt eine Gesamthöhe von 3700 mm ergibt. Im unteren Schuß sind zwischen dem quadratischen Innenteil und

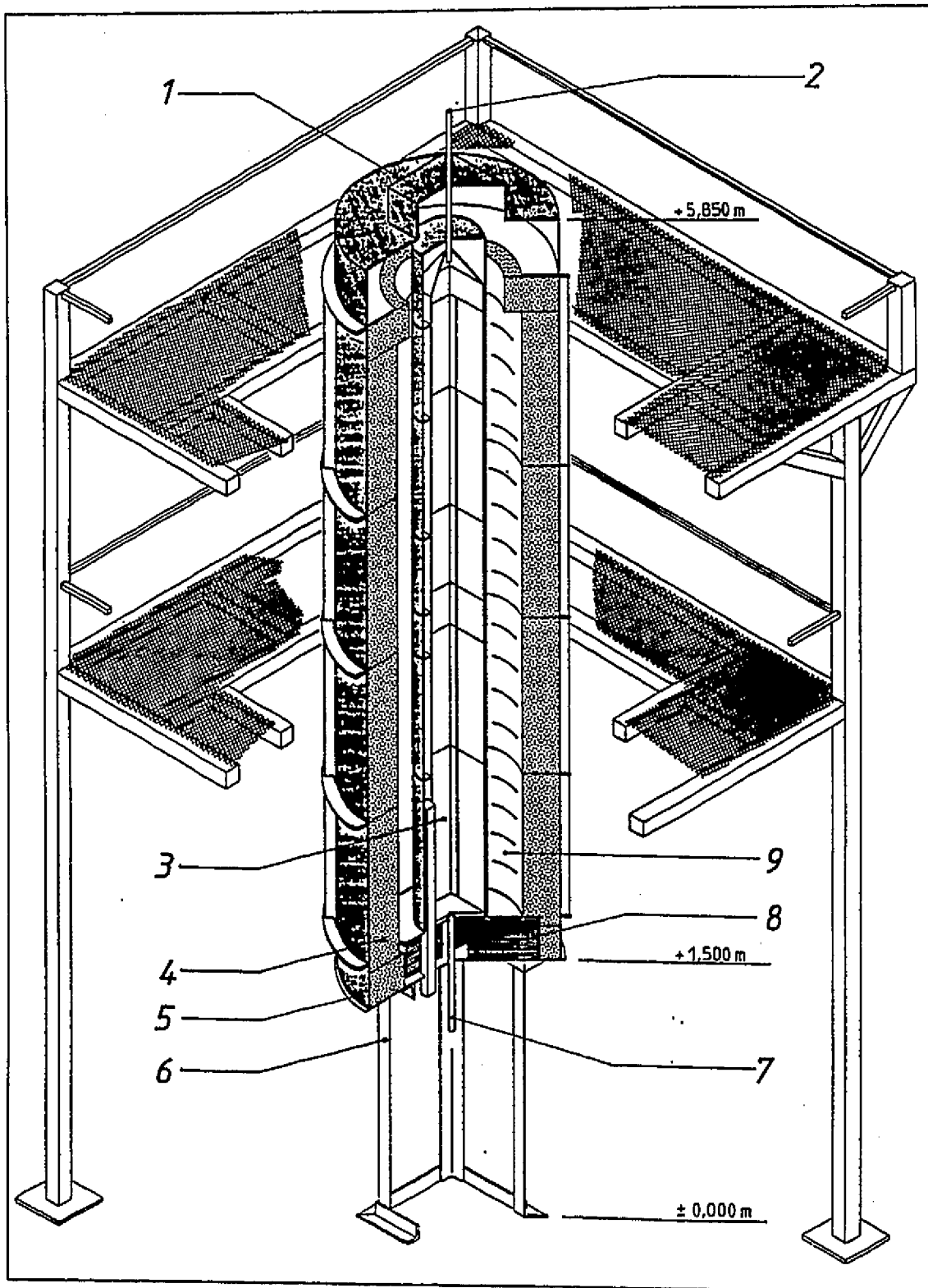


Abb. 4.5: Perspektivische Darstellung des VELUNA-Versuchsbehälters:

- | | | |
|--------------|---------------------|-----------------|
| 1 Deckel | 2 Gasentnahme | 3 Innenbehälter |
| 4 Isolation | 5 Außenbehälter | 6 Untergerüst |
| 7 Luftzufuhr | 8 Feuerleichtsteine | 9 Heizung |

dem umgebenden Rohr vier gasdichte, von außen zugängliche Kanäle eingelassen, um durch Einblasen von Preßluft in diese Kanäle eine eventuelle Überhitzung des Versuchstandes zu vermeiden oder durch die Abfuhr der Reaktionswärme isotherme Versuchsbedingungen zu ermöglichen.

Das untere Innenbehälterelement ist auf eine 8 mm starke Bodenplatte geschweißt, die ebenfalls aus dem Stahl 1.4841 besteht. Darauf liegt eine weitere Stahlplatte, die mit 25 Bohrungen von unterschiedlichen Durchmessern versehen ist und für eine gleichmäßige Verteilung der eingespeisten Luft im Versuchsquerschnitt sorgt. Unter der Bodenplatte sind zur Isolierung vier Lagen Feuerleichtsteine angeordnet. Durch das Bodenblech werden zur Temperaturmessung in den unteren acht Kugellagen auch entsprechend acht NiCrNi-Thermoelemente eingeführt. Über der gesamten Höhe wird für 15 weitere Thermoelemente auf der Außenseite des quadratischen Innenteils ein Kanal geführt. Von diesem Kanal aus können die Thermoelemente in verschiedenen Höhen in die Kugelpackung eingebracht werden, so daß das axiale Temperaturprofil an insgesamt 23 Meßstellen aufgenommen wird.

Der Innenbehälter wird von einem Edelstahlaußenbehälter von 1 106 mm Durchmesser aus dem Werkstoff 1.4301 umgeben, der ebenfalls teilbar aus vier Schüssen aufgebaut ist und die vier Heizungslagen der elektrischen Widerstandsheizung mit einer Höhe von jeweils 900 mm aufnimmt. Die Regelung der Heizwendeltemperaturen erfolgt unabhängig voneinander mit Hilfe von PI-Reglern, so daß unterschiedliche Temperaturprofile im Innenbehälter eingestellt werden können. Durch eine zusätzlich vorhandene Leistungsregelung kann darüber hinaus eine störfallrelevante Nachzerfallwärme simuliert werden. Mit diesem Heizungskonzept sind Graphittemperaturen bis etwa 1 200 °C erreichbar. Zwischen der Heizwendel und dem äußeren Stahlbehälter befindet sich zunächst eine 150 mm starke keramische Isolierung und dahinter eine weitere 50 mm starke Isolierschicht aus Steinwolle, so daß sich eine Gesamtisolierstärke von 200 mm ergibt.

Der äußere Stahlbehälter umgibt den inneren Versuchsbehälter auch im Boden- und Deckenbereich und bildet somit den gasdichten Abschluß zur Umgebung. Jede dieser Außenschalen besteht aus zwei Halbschalen aus Edelstahlblech mit einer Wandstärke von 3 mm, die in der Vertikalen über Winkelprofile und in der Horizontalen über angeschweißte Flansche miteinander verschraubt werden. Mit entsprechendem Dichtungsmaterial wie z. B. wärmeresistentem Silikon kann dieser Außenbehälter an den Verschraubungen gasdicht ausgeführt werden.

Der Versuchsbehälter steht auf einem Untergerüst von 1,5 m Höhe aus Winkelprofilen. Damit ist der Versuchstand auch von unten zugänglich, um z. B. Thermoelemente einzubringen oder Preßluft in die Kühlkanäle einzublasen. Der gesamte Versuchsbehälter ist von einem begehbaren Gerüst umgeben, das die Beladung des Innenbehälters und den Zusammenbau des Außenbehälters in den unterschiedlichen Höhen ermöglicht.

In Abb. 4.6 ist die Einbindung des VELUNA-Versuchsbehälters in den gesamten experimentellen Aufbau zusammen mit den wichtigsten Baueinheiten und den Meßstellen dargestellt.

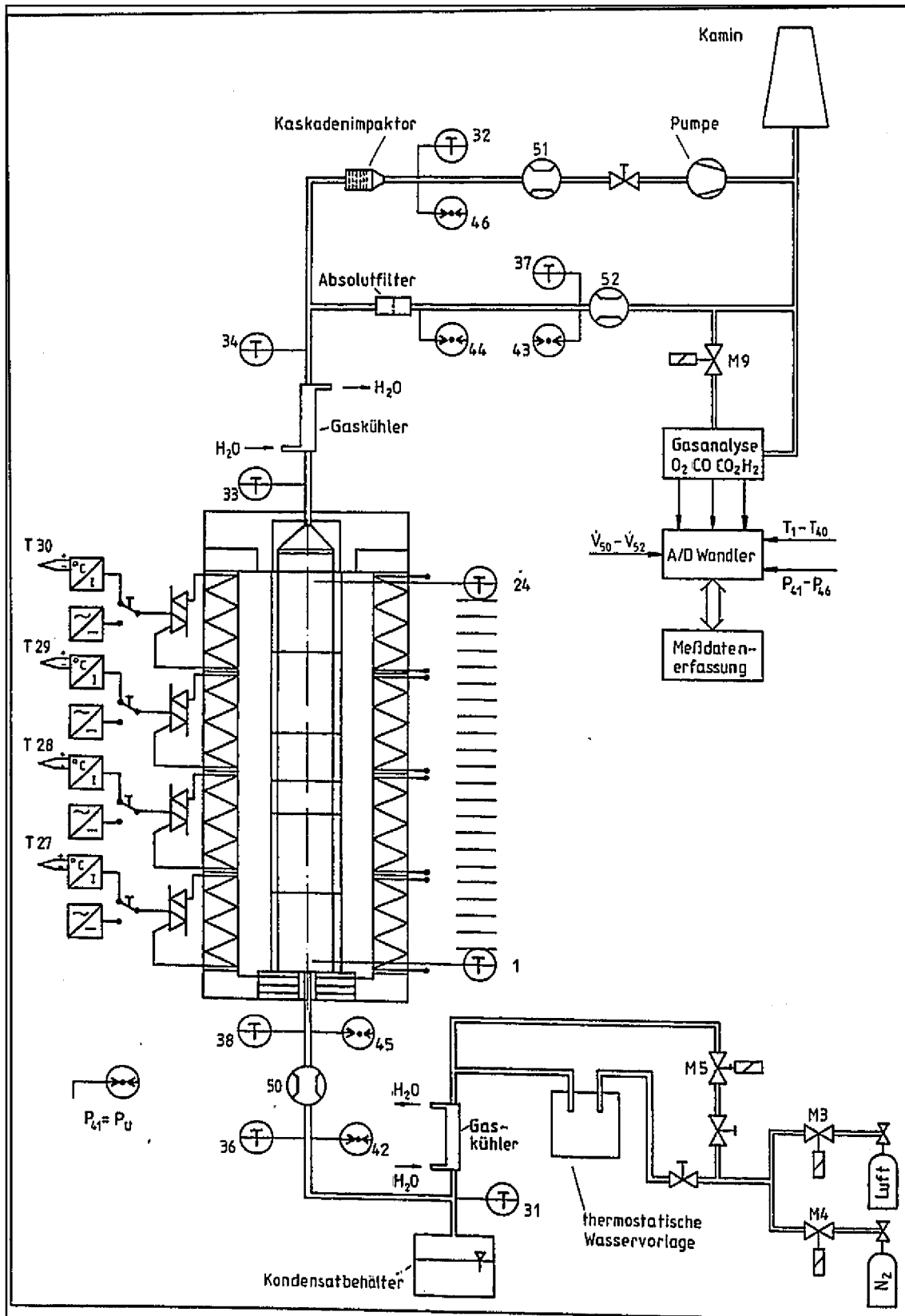


Abb. 4.6: Experimenteller Aufbau des VELUNA-Versuchsstands

Zur Analyse des Reaktionsablaufes des Graphits mit der eingespeisten Luft und zur Einstellung reproduzierbarer Versuchsbedingungen sind an den entsprechenden Stellen Meßpunkte zur Druck- und Temperaturmessung sowie zur Bestimmung der Massenströme angebracht. Die eingesetzten Druckaufnehmer arbeiten nach dem kapazitiven Prinzip, wobei durch eine Druckbeaufschlagung eine Keramikmembran verformt wird, die Teil einer kapazitiven Brücke ist. Die Verformung wird von einer integrierten Elektronik in eine druckproportionale Spannung umgeformt, die an den Druckaufnehmern abgegriffen werden kann. Die Temperaturmessung erfolgt unter Verwendung von NiCrNi-Thermoelementen, wie sie auch im Versuchsbehälter zur Ermittlung des Graphittemperaturprofils eingesetzt werden. Die Massenströme der eingespeisten, definiert befeuchteten Luft sowie des freigesetzten Reaktionsgases werden mit Hilfe von Schwabekörperdurchflußmessern bestimmt. Da das feuchte Reaktionsgas vor dem Eintritt in die Gasanalyse getrocknet wird, kann die Masse des nicht bei der Reaktion umgesetzten Wassers gravimetrisch bestimmt werden.

In der Gasanalysestation sind die Gasmeßgeräte zusammengefaßt, die die Volumenanteile der Reaktionsgaskomponenten CO, CO₂, CH₄, O₂, H₂ und den Anteil an Gesamtkohlenwasserstoff C_nH_m bestimmen. Die vorhandenen Querempfindlichkeiten der einzelnen Gasmeßgeräte auf die jeweils nicht zu detektierenden Reaktionsgaskomponenten werden durch programmierte Ausgleichskurven bei der Versuchsauswertung berücksichtigt. Den einzelnen Meßgeräten liegen die im folgenden aufgeführten Meßprinzipien zugrunde.

- Die Volumenanteile der Reaktionsprodukte CO, CO₂ und CH₄ werden aufgrund ihrer konzentrationsabhängigen, gasspezifischen Absorption von Wärmestrahlung bestimmt. Eine Heizwendel erzeugt zwei IR-Strahlenbündel gleicher Intensität, die eine aus Mess- und Vergleichsseite bestehende Analysen-Küvette durchlaufen. Die Strahlung aus Mess- und Vergleichsseite wird anschließend in eine intensitätsproportionale Spannung umgesetzt (IR-Detektor der Firma Leybold-Heraeus).
- Unter den paramagnetischen Gasen nimmt Sauerstoff wegen seiner großen Suszeptibilität eine Sonderstellung ein. Sauerstoffmoleküle werden in ein stark inhomogenes Magnetfeld gezogen und üben dabei Kräfte auf einen beweglichen hantelförmigen Drehkörper aus. Die auftretenden Drehmomente können als selektives Signal zur Messung des Sauerstoffvolumenanteils genutzt werden (Magnetischer Sauerstoffanalysator der Firma Hartmann und & Braun).
- Der bei der Wasserspaltung entstehende Wasserstoff kann durch die Messung der Änderung der Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches, die eine Funktion des H₂-Volumenanteils ist, bestimmt werden. Ein heizbares Drahtelement wird frei im Meßgasstrom aufgehängt. Eine bestimmte zugeführte elektrische Heizleistung ergibt eine Drahttemperatur, die von der Wärmeleiteigenschaft des umgebenden Gases abhängt. (Wärmeleitmessgerät der Firma LFE).
- Das Gesamtkohlenwasserstoffgerät bestimmt den Volumenanteil im Meßgas nach dem Vergleichsprinzip mit Hilfe eines Flammenionisationsdetektors. An eine reine Was-

serstoffflamme, die unter Zufuhr von kohlenwasserstofffreier Luft brennt, wird ein elektrisches Feld gelegt. Werden dieser Flamme mit dem Meßgas Kohlenwasserstoffe zugeführt, so fließt ein meßbarer Ionenstrom. Dieses Meßsignal ist proportional der nicht voroxidierten Kohlenstoffatomkonzentration (Flammenionisationsdetektor der Firma Bernath Atomic).

Alle eingesetzten Meßgeräte besitzen einen analogen Spannungsausgang, so daß die Signale der NiCrNi-Thermoelemente, der kapazitiven Druckaufnehmer, der Schwabekörperdurchflußmesser und der Gasanalysestation in zwei 30-Kanal Punktdruckern der Firma Yokogawa mit eingebauten A/D-Wandlern kontinuierlich aufgezeichnet werden können. Nach der Digitalisierung stehen die Daten an einem Personal-Computer zur Verfügung. Dieser speichert die Rohdaten ab und erlaubt gleichzeitig die Kontrolle des Versuchsablaufes, indem die physikalischen Größen unter Berücksichtigung der zuvor aufgenommenen Geräte Kennlinien auf dem Bildschirm angezeigt werden. Zur weiteren Auswertung kann nach dem Versuch eine graphische Datenaufbereitung der gespeicherten Rohdaten durchgeführt werden.

4.3 Versuchsdurchführung

Die Versuchsdurchführung erfolgt sowohl bei Einsatz des Bodenreflektorversuchsbehälters in der Meßstrecke als auch mit dem VELUNA-Versuchsbehälter auf analoge Weise. Das Vorgehen gliedert sich unabhängig vom eingesetzten Behälter in eine Vorbereitung der Versuchsanlage, die eigentliche Versuchsdurchführung und eine Nachbereitung mit anschließender Auswertung der Meßdaten.

4.3.1 Versuchsvorbereitung

Vor dem Beginn eines Experiments sind einige Arbeitsgänge zur Vorbereitung des Reaktionsbehälters, der jeweils zu untersuchenden Graphitstrukturen und der eingesetzten Meßtechnik erforderlich. So müssen die Reflektorgraphitblöcke gesägt, auf Maß abgedreht und mit dem hexagonalen Bohrungsraster und der zusätzlichen Bohrung zur Aufnahme der Thermoelemente versehen werden. Die zum Aufbau der Kugelpackung benötigten Halbkugeln werden gesägt und die Bohrungen für die Thermoelemente angebracht. Die Graphitblöcke bzw. die Graphitkugeln werden anschließend gewogen und in dem entsprechenden Versuchsbehälter aufgebaut. Die Thermoelemente werden dabei zur Messung der Graphittemperaturen in die dafür vorgesehenen Bohrungen eingebracht. Der Versuchsbehälter wird nun verschlossen und anschließend einer Dichtigkeitsprüfung unterzogen.

Durch Beaufschlagen der Gasmeßgeräte mit entsprechenden Prüfgasen werden die Kennlinien vor jedem Versuch kontrolliert und gegebenenfalls korrigiert. Die zuvor präparierten (s. Kap. 7.2) Impaktorsammelscheiben und der Absolutstaubfilter werden mit einer Präzisionswaage eingewogen.

Der Versuchsbehälter wird mit N_2 inertisiert und bei einer leichten Stickstoffdurchströmung auf die gewünschte Versuchstemperatur bzw. das gewünschte Temperaturprofil aufgeheizt. Durch das Vorspülen des Versuchsbehälters mit Stickstoff wird eine unkontrollierte Graphitkorrosion ausgeschlossen und die Gasmeßgeräte erhalten vor dem eigentlichen Versuchsbeginn ein stabiles Nullsignal.

4.3.2 Versuchsablauf

Zur realitätsnahen und reproduzierbaren Versuchsdurchführung wird bei den Meßreihen trockene, synthetische Luft mit einer Zusammensetzung von etwa 21 % O_2 und 79 % N_2 verwendet. Ein Teilstrom der synthetischen Luft wird zunächst beim Durchströmen einer thermostatisierten Wasservorlage undefiniert befeuchtet und anschließend dem Hauptstrom wieder zugemischt. Der feuchte Luftstrom wird nun in einem koaxialen Rohrwärmeaustauscher auf eine Taupunkttemperatur von etwa 13 °C abgekühlt. Das dabei auskondensierte Wasser wird durch einen Tropfenabscheider vom Luftstrom getrennt, der bei der Taupunkttemperatur gesättigt die Befeuchtungsstrecke verläßt. Durch diese Vorgehensweise läßt sich eine typische relative Luftfeuchte von etwa 60 % bei einer Temperatur von 20 °C einstellen. Die so aufbereitete synthetische Luft wird anschließend in den Versuchsbehälter eingespeist.

Während der Lufteinspeisung wird bei den isothermen Versuchsreihen durch die manuelle Einstellung der Heizwendeltemperatur und durch Einblasen von Preßluft in die Kühlkanäle die gewünschte Reaktionstemperatur eingestellt und so weit möglich konstant gehalten. Bei den Versuchen mit Graphittemperaturtransienten wird dagegen bei konstanter Heizwendeltemperatur oder konstanter Leistungseinspeisung nicht weiter in den Versuchsablauf eingegriffen. Durch eine vorher festgelegte Zeitsteuerung über den Personal-Computer wird der Versuchsablauf durch Schalten von Magnetventilen kontrolliert. Nach Beendigung der Lufteinspeisung wird durch Nachspülen der Meßstrecke mit Stickstoff ein vollständiges Austreiben der Reaktionsgase aus der Meßstrecke erreicht.

4.3.3 Versuchsnachbereitung und -auswertung

Der Versuchsbehälter muß nach Ablauf eines Versuchs mit der Dauer t_V unter leichter Stickstoffdurchströmung abkühlen, um ein Eindringen von Luftsauerstoff in den Innenbehälter und damit eine undefinierte Korrosion zu verhindern. Nach dem Abkühlvorgang wird der Behälter geöffnet und die Graphitkugeln bzw. die Graphitblöcke können dem Behälter entnommen werden. Sie werden nun erneut gewogen, so daß der Masseverlust $\Delta m = m(0) - m(t_V)$ gravimetrisch bestimmt werden kann. Damit läßt sich für jedes Graphitelement oder auch für jede Kugellage der auf die ursprünglich vorhandene vom Reaktanden benetzte Oberfläche bezogene Endabbrand

$$Abbr(t_V) = \frac{\Delta m}{A_0} \quad (4.2)$$

berechnen. Somit steht nun das axiale Abbrandprofil innerhalb der Graphitsäule bzw. der Kugelpackung zur Verfügung. Nach Versuchsende werden auch die Impaktorsammelscheiben und der Absolutstaubfilter ausgewogen, um die niedergeschlagene Staubmenge und die Größenverteilung der Graphitpartikeln zu bestimmen.

Zur anschließenden Versuchsauswertung gehört neben der Erstellung eines ausführlichen Versuchsprotokolls mit Hilfe der abgespeicherten Rohdaten eine integrale Kontrolle des Versuchsablaufes, indem der gemessene eintretende Luftmassenstrom und der gemessene austretende Reaktionsgasmassenstrom über die Versuchsdauer aufsummiert werden und so die insgesamt eingespeiste Luftmasse $m_{Luft,e}$ bzw. die insgesamt ausgetretene Reaktionsgasmasse m_{RG} bestimmt werden. Damit kann die umgesetzte Graphitmasse $\Delta m_{C,ges}$ unabhängig von der Wiegung auch näherungsweise mit Hilfe der gemessenen Gaszusammensetzung ermittelt werden.

Zur Ableitung von Reaktionsratengleichungen werden die Meßdaten der isothermen Versuche als Funktion der über der Versuchsdauer gemittelten Versuchsparameter in der Form

$$Abbr = f(T_{Gr}, v_{Norm}, p_{O_2}, p_{CO_2}, t_V) \quad (4.3)$$

benötigt. Die Meßdaten repräsentieren also den Abbrand *Abbr* eines Graphitelements, den dieses während der Versuchsdauer t_V erfährt, in Abhängigkeit der Graphittemperatur T_{Gr} , der Strömungsgeschwindigkeit v_{Norm} und des Sauerstoffpartialdrucks p_{O_2} sowie des Kohlendioxidpartialdrucks p_{CO_2} . Die Partialdrücke stellen dabei jeweils den Eintrittszustand in eine Kugellage bzw. in ein Graphitelement dar, da hier die entsprechenden Werte direkt berechnet werden können, wie im folgenden noch gezeigt wird. Die Verwendung von Partialdrücken in der Mitte des jeweils betrachteten Bereiches würde demgegenüber iterative Rechenverfahren erforderlich machen, da dieser mittlere Lagenpartialdruck selbst eine Funktion der Reaktionsrate ist.

Geht man vereinfachend einerseits von einem trockenen System aus und berücksichtigt andererseits für die Verbrennung mit Luftsauerstoff Kohlendioxid als einziges Korrosionsprodukt, können die Partialdrücke am Eintritt in die *i*te Kugellage bzw. in den *i*ten Graphitblock $p_{O_2,i}$ und $p_{CO_2,i}$ über einfache stöchiometrische Beziehungen berechnet werden:

$$p_{O_2,i} = p_{O_2,e} \cdot \left(1 - \frac{M_{O_2}}{M_C} \frac{\sum_0^{i-1} \Delta m_{C,j}}{m_{O_2,e}} \right) \quad (4.4)$$

Darin stellt $m_{O_2,e}$ die insgesamt während der Lufteinspeisung in den Versuchsbehälter eingebrachte Sauerstoffmasse dar. Diese wird unter Verwendung des jeweils gemessenen Sauerstoffmassenanteils der synthetischen Luft $\xi_{O_2,e}$ und des eingespeisten Luftmassenstroms $\dot{m}_{Luft,e}$ über

$$m_{O_2,e} = \int_0^{t_V} \xi_{O_2,e} \cdot \dot{m}_{Luft,e} dt \quad (4.5)$$

ermittelt. Das entsprechende Partialdruckprofil des CO_2 kann mit der vereinfachenden Annahme, daß O_2 und CO nicht gleichzeitig in der Gasphase auftreten, wegen der

äquimolaren Umsetzung leicht mit der Beziehung

$$p_{\text{CO}_2,i} = p_{\text{O}_2,e} - p_{\text{O}_2,i} \quad (4.6)$$

bestimmt werden, wobei $p_{\text{O}_2,e}$ dem Eintrittspartialdruck des Sauerstoffs in den Versuchsstand entspricht. Damit stehen die Abbranddaten in der gewünschten Form als Funktion der Versuchsparameter zur Ableitung der Reaktionsratenbeziehung bei der Verbrennung mit Sauerstoff zur Verfügung.

Die Versuche zur Vergasung über die Boudouard-Reaktion sind mit einer synthetischen Mischung aus 20 % CO_2 und 80 % N_2 , die ebenfalls definiert befeuchtet wurde, durchgeführt worden. Entsprechend der hier verwendeten vereinfachenden Betrachtungsweise kann von einer solchen Gaszusammensetzung ausgegangen werden, nachdem der Luftsauerstoff durch die Verbrennung vollständig zu CO_2 umgesetzt worden ist. Die eingespeiste Kohlendioxidmenge kann auch in diesem Fall aus der Integration des eingebrachten Gasmassenstroms über die Versuchsdauer gewonnen werden. Der Eintrittspartialdruck des Kohlendioxids in die i te Kugellage $p_{\text{CO}_2,i}$ wird dann analog zur Gl. 4.4 berechnet, wobei in diesem Fall noch die Molzahlerhöhung durch die Boudouardreaktion zu berücksichtigen ist. Der Partialdruck des Reaktionsproduktes CO beim Eintritt in die entsprechende Lage i ergibt sich zu

$$p_{\text{CO},i} = 2 \cdot \frac{(p_{\text{CO}_2,e} - p_{\text{CO}_2,i})}{1 + p_{\text{CO}_2,e}/p_{\text{ges}}} \quad (4.7)$$

Damit liegen auch die Meßwerte für die Graphitvergasung analog zu Gl. 4.3 zur Ableitung einer Reaktionsratengleichung vor:

$$\text{Abbr} = f(T_{\text{Gr}}, v_{\text{Norm}}, p_{\text{CO}_2}, p_{\text{CO}}, t_V) \quad (4.8)$$

4.4 Ergebnisse der Bodenreflektorversuche

In den Abb. 4.7 bis 4.12 sind die Abbrandprofile und die berechneten, über die jeweilige Versuchsdauer gemittelten Sauerstoffpartialdruckprofile für die Korrosionsversuche am Bodenreflektorgraphit im Temperaturbereich von 600 °C bis 1100 °C dargestellt. Für die experimentellen Untersuchungen sind die in Tab. 4.1 aufgeführten Referenzmassenströme von 0,21 kg/s und 0,42 kg/s beim HTR-Modul ausgewählt worden. Hieraus ergeben sich die Normgeschwindigkeiten von 0,192 m/s und 0,384 m/s.

Um bei diesen Versuchen die Temperaturdifferenz zwischen der eingespeisten Luft und den Graphitelementen, deren Temperaturen mittels eingebrachter Thermoelemente gemessen wurden, möglichst gering zu halten und auch eine Abkühlung der unteren Elemente der Graphitsäule zu vermeiden, wurde die feuchte Luft vor dem Behältereintritt mit einem Glaskolbenheizer auf 300 °C aufgeheizt.

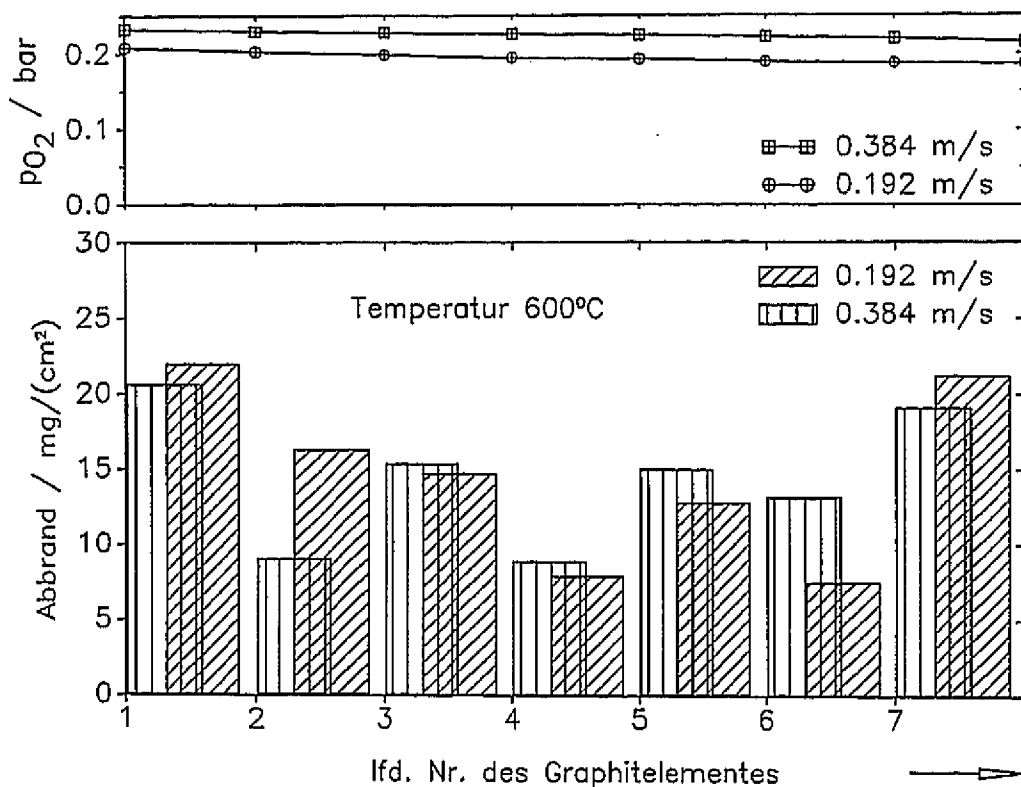


Abb. 4.7: Sauerstoffpartialdruck- und Abbrandprofile bei $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($t_V = 2\text{ h}$)

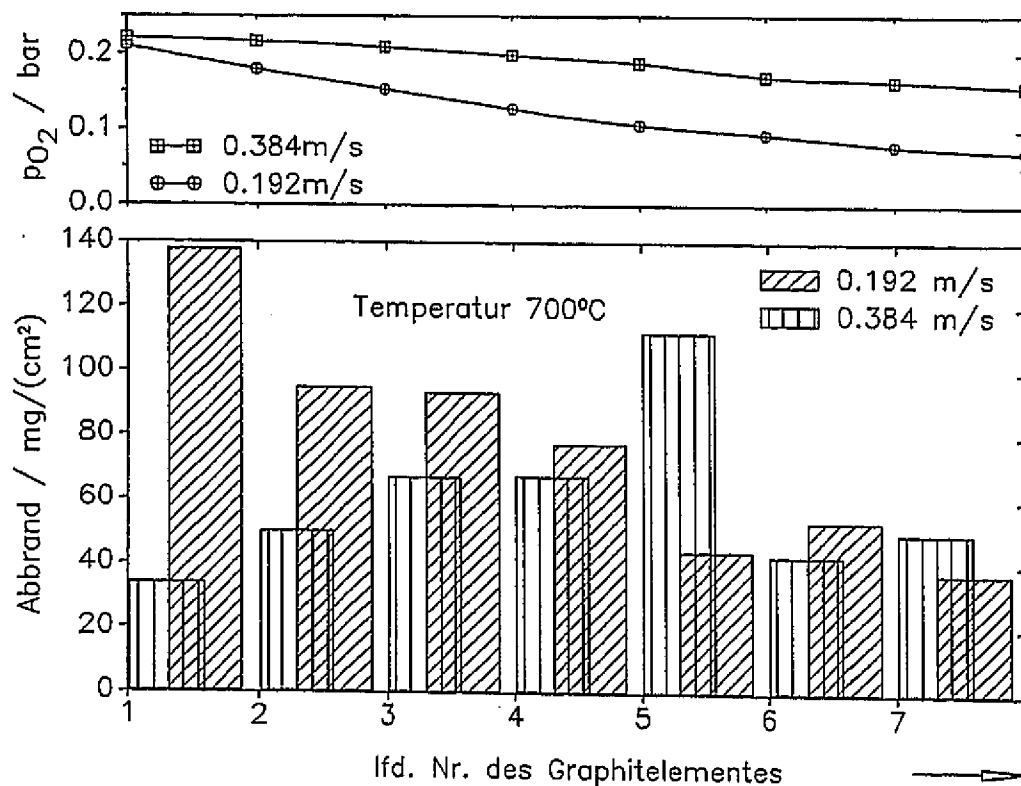


Abb. 4.8: Sauerstoffpartialdruck- und Abbrandprofile bei $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($t_V = 2\text{ h}$)

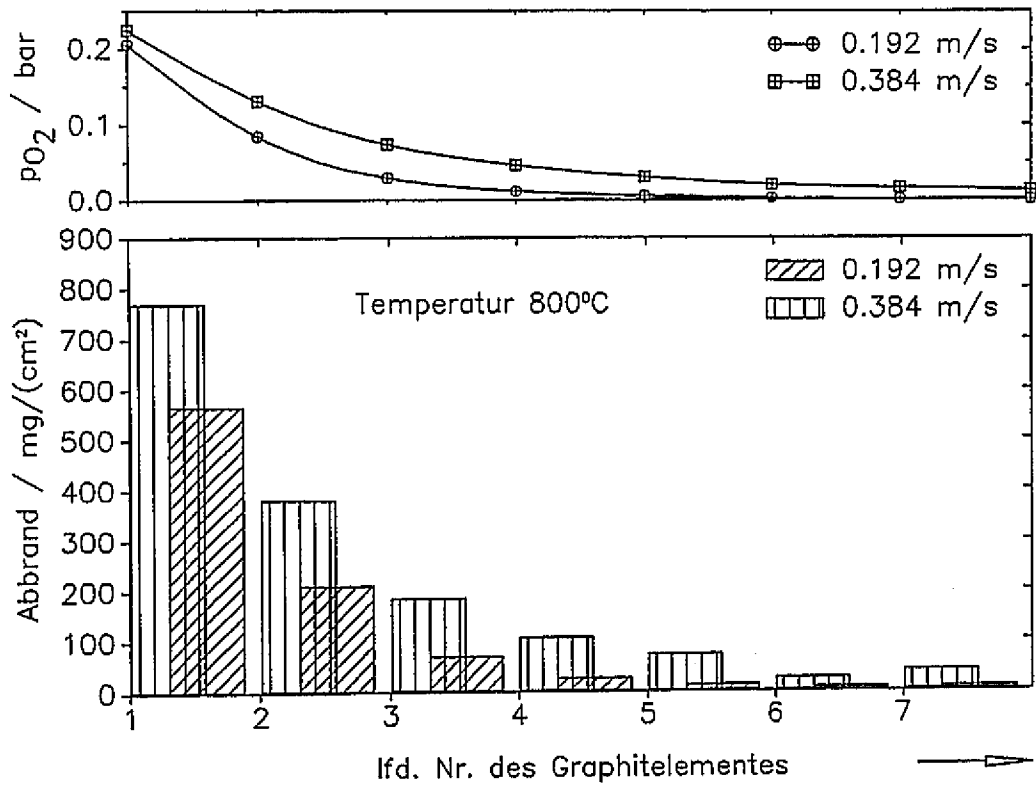


Abb. 4.9: Sauerstoffpartialdruck- und Abbrandprofile bei $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$ ($t_V = 2\text{ h}$)

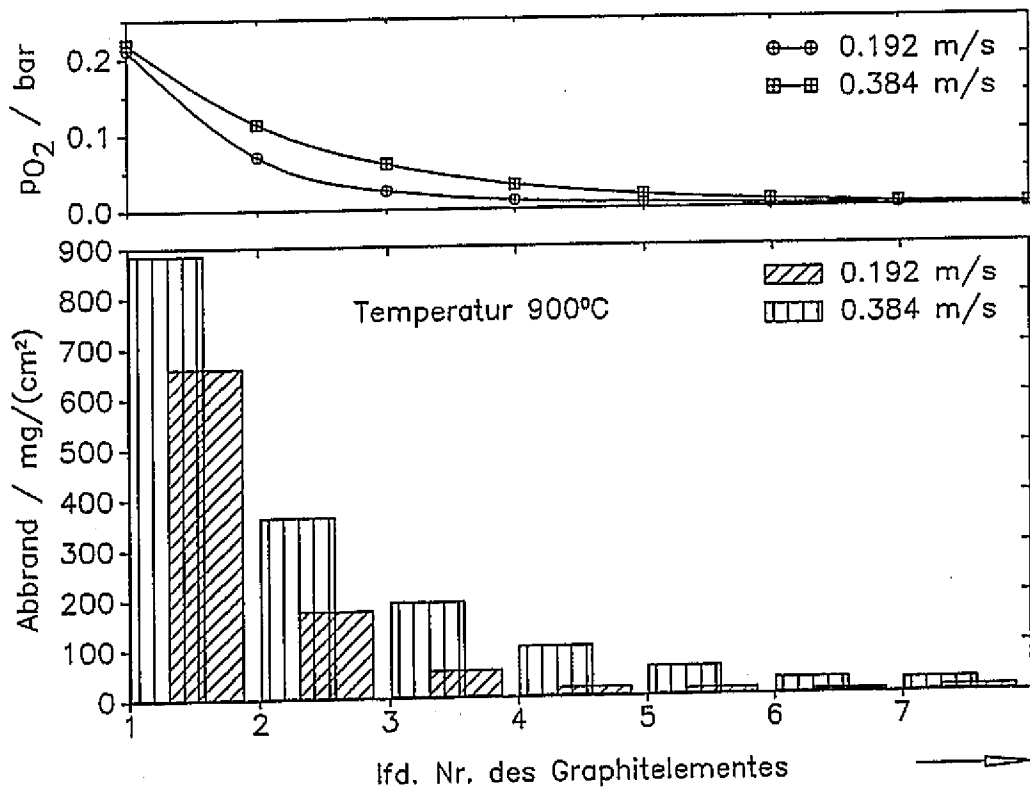


Abb. 4.10: Sauerstoffpartialdruck- und Abbrandprofile bei $T = 900\text{ }^\circ\text{C}$ ($t_V = 2\text{ h}$)

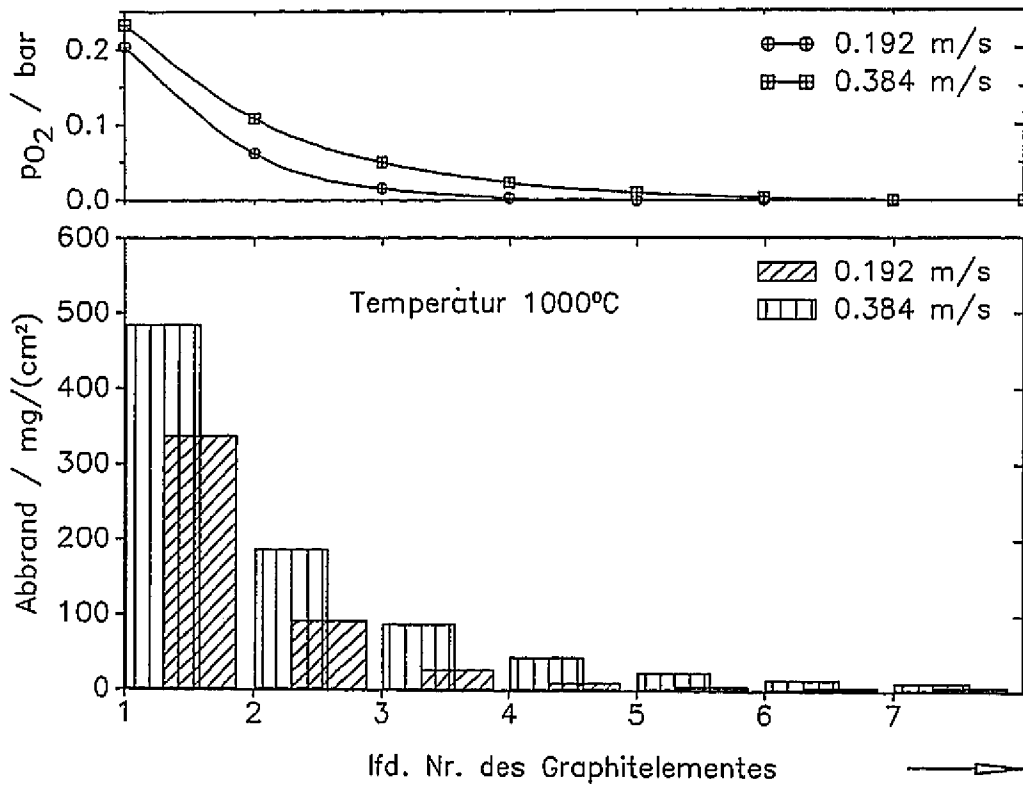


Abb. 4.11: Sauerstoffpartialdruck- und Abbrandprofile $T = 1000\text{ °C}$ ($t_V = 1\text{ h}$)

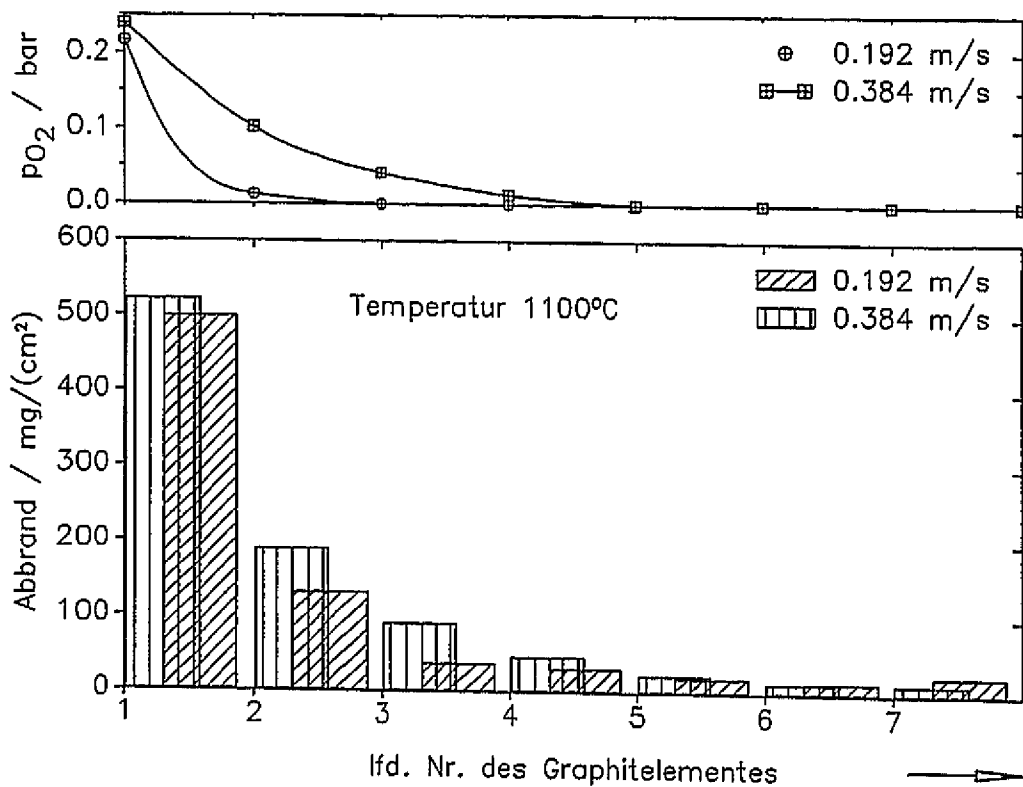


Abb. 4.12: Sauerstoffpartialdruck- und Abbrandprofile bei $T = 1100\text{ °C}$ ($t_V = 1\text{ h}$)

Anhand des Abbrands und des Sauerstoffpartialdruckprofils sowie durch einfaches Betrachten der korrodierten Graphitblöcke lassen sich einige Aussagen zum Korrosionsablauf ableiten:

- $T_{Gr} = 600 \text{ °C}$ (Abb. 4.7): Der Sauerstoffpartialdruck bleibt für beide Strömungsgeschwindigkeiten über der Höhe der Graphitsäule nahezu konstant. Es werden deutlich weniger als 20 % des eingespeisten Sauerstoffs umgesetzt. Demzufolge sind auch die umgesetzten Graphitmengen nur gering. Das Maximum der Abbrände findet sich zwar in den ersten Graphitelementen, wo naturgemäß auch der höchste Sauerstoffanteil vorliegt, jedoch streuen die Meßwerte ganz erheblich.
- $T_{Gr} = 700 \text{ °C}$ (Abb. 4.8): Die Graphitabbrände sind nun etwa fünfmal so hoch wie bei 600 °C . Für die kleinere Strömungsgeschwindigkeit $v_{Norm} = 0,192 \text{ m/s}$ zeigt sich dadurch eine eindeutige Tendenz der Abnahme der Umsätze und des Sauerstoffpartialdrucks mit der Säulenhöhe. Bei der größeren Strömungsgeschwindigkeit steigen die Abbrände bis zum vierten Element an, was im wesentlichen auf das bei diesem Versuch eingestellte Temperaturprofil zurückzuführen ist.
- $T_{Gr} = 800 \text{ °C}$ (Abb. 4.9): Die Sauerstoffpartialdruckprofile zeigen nun für beide Strömungsgeschwindigkeiten einen deutlich stärker abnehmenden Verlauf. Dem folgen auch die Abbrandprofile, die Umsätze sinken mit der Säulenhöhe. Der Sauerstoff wird bei der kleineren Strömungsgeschwindigkeit $v_{Norm} = 0,192 \text{ m/s}$ erstmals nahezu vollständig innerhalb der Graphitelemente umgesetzt.
- $T_{Gr} = 900 \text{ °C}$ (Abb. 4.10): Die bei Graphittemperaturen von 900 °C gewonnenen Ergebnisse zeigen das gleiche Verhalten wie die Versuche bei $T_{Gr} = 800 \text{ °C}$. Die Umsätze sind insgesamt etwas höher, so daß der Sauerstoff bei beiden Strömungsgeschwindigkeiten fast vollständig innerhalb der Graphitsäule umgesetzt wird.
- $T_{Gr} = 1000 \text{ °C}$ (Abb. 4.11): Die Reaktionsgeschwindigkeit ist nun so hoch, daß mehr als 50 % des Gesamtumsatzes im unteren Graphitelement stattfinden. Daher wurde die Versuchsdauer auf eine Stunde reduziert, um einen zu hohen Abbrand im unteren Block zu vermeiden. Der Sauerstoff wird vollständig innerhalb der Graphitsäule umgesetzt. Dies ist bei der kleinen Strömungsgeschwindigkeit bereits nach dem vierten Element der Fall, so daß der geringe Umsatz in den oberen Blöcken auf die bei hohen Temperaturen einsetzende Boudouard-Reaktion zurückgeht.
- $T_{Gr} = 1100 \text{ °C}$ (Abb. 4.12): Die Umsatzgeschwindigkeit liegt hier auf noch etwas höherem Niveau als bei 1000 °C , so daß wiederum eine Stunde als Versuchsdauer gewählt wurde. Der Sauerstoffumsatz ist bereits im dritten bzw. im fünften Element erfolgt, so daß der auf die Graphitvergasung zurückzuführende Abbrand in den oberen Elementen nun noch wesentlich deutlicher zu Tage tritt.

5 Ableitung von Reaktionsraten- gleichungen

Bei der Betrachtung von hypothetischen Luftenbruchstörfällen in das Core eines Hochtemperaturreaktors kommt der Verbrennung des Graphits mit dem eindringenden Luftsauerstoff und der Graphitvergasung mit dem bei der Verbrennung entstehenden Kohlendioxid eine wichtige Rolle zu. Durch diese Korrosionsreaktionen können z. B. Beschädigungen an den Brennelementen und am Strukturgraphit im Reflektorbereich auftreten, die Austragung kontaminierter Stäube und radioaktiver Spaltprodukte ermöglicht sowie die Bildung explosibler Gasgemische begünstigt werden.

Zur Beschreibung der Korrosionsprozesse werden einfach zu handhabende Reaktionsratenbeziehungen benötigt, um den Graphitumsatz in Abhängigkeit der wichtigsten Störfallparameter berechenbar zu machen. Diese Störfallparameter sind die Temperatur, die Gaszusammensetzung und die Strömungszustände der eindringenden Luft bzw. des entstandenen Reaktionsgases. Im folgenden sollen daher ausgehend von einer Analyse der bei der Korrosion beteiligten Teilprozesse einfache empirische Gebrauchsformeln zur Berechnung des Graphitumsatzes abgeleitet werden. Für die Brennelementschüttung wird dabei das vorhandene Datenmaterial durch eigene experimentelle Untersuchungen zur Verbrennung und Vergasung ergänzt. Darüber hinaus soll für den Bodenreflektor eine ähnlich strukturierte Reaktionsratengleichung bezüglich der Verbrennung mit Luftsauerstoff unter Berücksichtigung der dort vorliegenden Strömungsgeometrie entwickelt werden. Die gewonnene Reaktionsratenbeziehung für den Matrixgraphit A 33 wird im Anschluß mit den Ergebnissen anderer Autoren verglichen.

5.1 Grundlagen der Kohlenstoffoxidation

Die Graphitkorrosion ist ein komplexer Vorgang, bei dem homogene und heterogene Reaktionen simultan ablaufen. Während bei homogenen Reaktionen die Reaktionspartner in einer Phase vorliegen und die Reaktionen über das gesamte betrachtete Volumen verteilt sein können, laufen heterogene Reaktionen dagegen an Oberflächen ab und die Reaktionspartner liegen in unterschiedlichen Phasen vor [5.1]. Im vorliegenden Fall der Graphitkorrosion stellt die Graphitoberfläche die Phasengrenzfläche dar, an der diese Reaktionen ablaufen. Bei heterogenen Reaktionen an festen Oberflächen ist neben der eigentlichen chemischen Reaktion noch zusätzlich der Stofftransport der gasförmigen Reaktanden zur Phasengrenzfläche und der Abtransport der Reaktionsprodukte aus der Reaktionszone von Bedeutung. Bei porösen Materialien, zu denen auch Graphit gezählt wird, muß als weiterer Teilprozeß die Porendiffusion und damit eine Korrosion

an inneren Oberflächen berücksichtigt werden.

Im Gegensatz zur Kinetik homogener Gasreaktionen, bei denen man die umgesetzte Stoffmenge n häufig auf das gegebene Volumen bezieht, wird bei heterogenen Reaktionen die umgesetzte Feststoffmasse oftmals auf die reagierende Oberfläche bezogen:

$$R = -\frac{1}{A} \frac{\partial m}{\partial t}, \quad [R] = \frac{\text{g}}{\text{s m}^2} \quad (5.1)$$

Dabei hat es sich zur Beschreibung der Brennelementkorrosion eingebürgert, als Bezugsfläche die ursprünglich vor Korrosionsbeginn vorliegende äußere Oberfläche A_0 zu verwenden, da die im porösen Gefüge während des Korrosionsvorgangs tatsächlich genutzten inneren und äußeren Oberflächen in der Praxis nicht meßbar sind und die jeweils aktuell vorhandene äußere Oberfläche kontinuierlich abnimmt. Diese vereinfachte Definition zur Berechnung von Reaktionsraten ist für geringe Gewichtsverluste sicher ausreichend.

Der Abbrand $Abbr$ soll im folgenden als der auf die Ausgangsoberfläche A_0 bezogene Masseverlust Δm definiert sein, der während der Versuchsdauer t_V durch Korrosion verursacht wird. Er wird durch

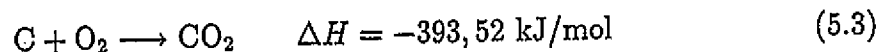
$$Abbr = \frac{\Delta m}{A_0} = \int_0^{t_V} R(t) dt \quad (5.2)$$

berechnet und kann z. B. für eine Einzelkugel oder als Mittelwert für eine Kugellage angegeben werden.

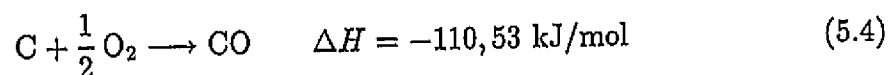
5.1.1 Chemische Reaktionen

Die Kohleverbrennung ist einer der ältesten von Menschen durchgeführten chemischen Prozesse. Die Kenntnisse über den Ablauf der dabei auftretenden Reaktionen sind bei der Korrosion von reinem Kohlenstoff mit graphitischem Gefüge am weitesten vorangeschritten. In [5.2] werden vier grundsätzliche Möglichkeiten für den Mechanismus der Kohlenstoffkorrosion formuliert.

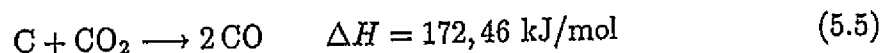
- Vollständige Verbrennung von Graphit mit Luftsauerstoff:



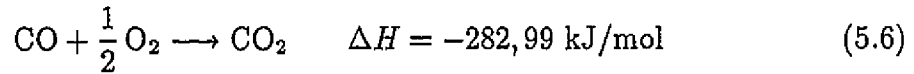
- Partielle Oxidation von Graphit mit Luftsauerstoff:



- Vergasung von Graphit mit dem bei der Verbrennung entstandenen Kohlendioxid entsprechend der Boudouard-Reaktion:



- Das bei der partiellen Oxidation bzw. der Vergasung entstandene CO kann, sofern im Reaktionsgas noch Sauerstoff vorhanden ist, durch die homogene Reaktion



im Gasfilm in der Nähe der Graphitoberfläche zu Kohlendioxid nachverbrannt werden.

Nach diesem vereinfachten Modell läuft die Korrosion von Kohlenstoff über drei heterogene Reaktionen sowie eine nachgeschaltete homogene Reaktion in der Grenzschicht ab. In Abb. 5.1 sind die in Gl. 5.3 bis 5.6 aufgeführten Reaktionen anschaulich dargestellt. Bei niedrigen Temperaturen laufen überwiegend die vollständige Verbrennung von Graphit mit Sauerstoff zu Kohlendioxid und die partielle Oxidation unter der Bildung von Kohlenmonoxid an der Phasengrenze mit anschließender Nachverbrennung ab. Bei hohen Temperaturen stellt sich dagegen ein anderer, zweistufiger Reaktionsmechanismus ein, nämlich Vergasung mit CO_2 an der Phasengrenzfläche und anschließend Nachverbrennung von CO mit Sauerstoff in der Gasphase, so daß unabhängig von den jeweils ablaufenden Elementarreaktionen und Reaktionsschemata im hier untersuchten Temperaturbereich zwischen 600 °C und 1200 °C Kohlendioxid das weitaus wichtigste Reaktionsprodukt ist. Das Zusammenwirken der unterschiedlichen Reaktionen mit dem Stofftransport der gasförmigen Reaktanden resultiert dann in der Ausbildung der in Abb. 5.2 dargestellten qualitativen Partialdruckprofile [5.3].

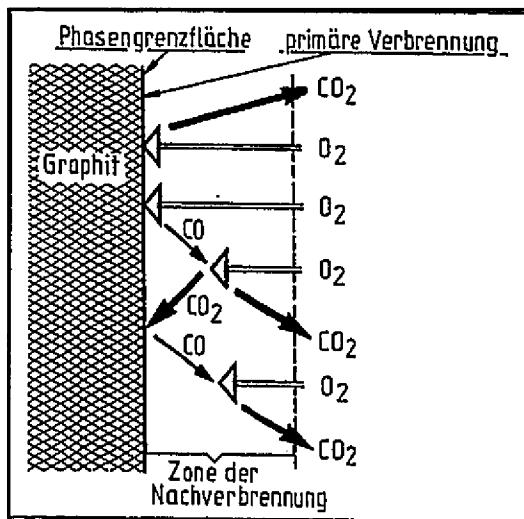


Abb. 5.1: Mechanismen bei der Kohlenstoffverbrennung mit Sauerstoff

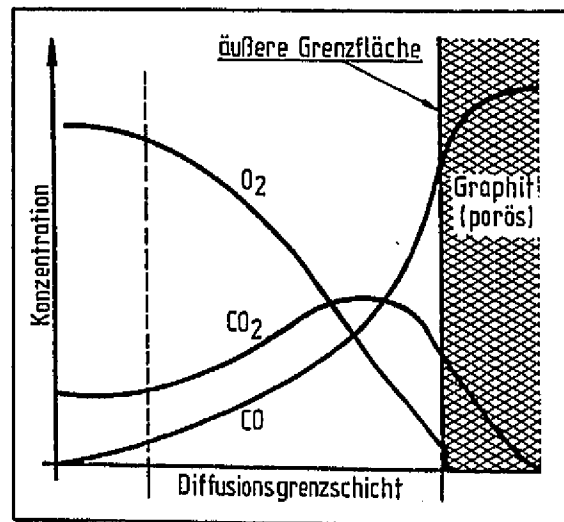


Abb. 5.2: Schematische Darstellung der Konzentrationsprofile vor einer verbrennenden Graphitoberfläche

Schon verhältnismäßig früh wurde die Fragestellung untersucht, ob an der Graphitoberfläche primär CO oder CO_2 als Reaktionsprodukt auftritt. In den ersten Experimenten konnte jedoch aus meßtechnischen Gründen nur CO_2 und kein CO in der Flamme nachgewiesen werden. So wurde vermutet, daß die Kohlenstoffverbrennung in erster Linie

nach Gl. 5.3 stattfindet. Bei Versuchen zur Erfassung der Primärprodukte müssen also Folgereaktionen weitgehend unterdrückt werden. In [5.4] werden dazu verschiedene Methoden vorgestellt und deren Ergebnisse zusammengetragen. Demnach liegt im Bereich von etwa 500 bis 1100 °C die gleichzeitige Bildung von CO₂ und CO vor, wobei der Anteil an Kohlendioxid mit steigender Temperatur exponentiell abnimmt und oberhalb 900 °C praktisch vernachlässigt werden kann. Solange noch Sauerstoff im Reaktionsgas vorhanden ist, wird das primär entstandene CO jedoch schnell zu CO₂ weiterreagieren. In [5.5] wurde darüber hinaus festgestellt, daß schon Spuren von Wasserdampf die homogene Nachverbrennung des Kohlenmonoxid stark katalysieren. Daher kann nach [5.2] angenommen werden, daß bei einer technischen Verbrennung, bei der immer Feuchtigkeit im Brennstoff bzw. in der Verbrennungsluft vorhanden ist, das CO schon nah an der Graphitoberfläche über die Zwischenreaktion nach Gl. 5.6 zu CO₂ umgesetzt wird. Das nicht umgesetzte Primärkohlenmonoxid kann nur nachgewiesen werden, wenn die Nachverbrennung durch einen zu niedrigen Sauerstoffgehalt im Reaktionsgas, durch zugefügte Inhibitoren oder durch zu niedrige Temperaturen im Gasfilm behindert wird.

Ziel der eigenen Korrosionsuntersuchungen ist jedoch nicht die Betrachtung der genannten Primärprozesse, die an der Phasengrenzfläche, im Porengefüge des Graphits und in der Gasphase ablaufen, sondern eine makroskopische Beschreibung des Korrosionsvorgangs. Die zu entwickelnden Gleichungen sollen den Graphitumsatz pro Zeiteinheit in Abhängigkeit leicht meßbarer oder berechenbarer Parameter wie Graphittemperatur, Partialdruck der Reaktanden und Strömungsgeschwindigkeit angeben. Dazu ist eine stark vereinfachende Betrachtungsweise des Korrosionsvorgangs notwendig. Da bei einem hypothetischen Lufteinbruch immer auch Wasser in Form von Luftfeuchtigkeit zur Katalyse mit in das Reaktorcore eingetragen wird und da CO bei der feuchten Oxidation sehr schnell zu CO₂ weiterreagiert, treten bei der konvektiven Durchströmung des heißen Reaktorcores Sauerstoff und Kohlenmonoxid praktisch nicht gemeinsam in der Gasströmung auf. Die axialen Partialdruckprofile von O₂ und CO überschneiden sich daher kaum. Der Korrosionsvorgang kann demnach vereinfacht als vollständige Verbrennung von Graphit nach Gl. 5.3 zu CO₂ aufgefaßt werden, an die sich dann bei entsprechend hohen Temperaturen im weiteren Strömungsverlauf eine Vergasung nach der Boudouardreaktion Gl. 5.5 anschließt. Durch die Vergasung mit Kohlendioxid ist noch einmal der gleiche Graphitumsatz möglich wie durch die Sauerstoffoxidation.

5.1.2 Korrosionsbereiche heterogener Reaktionen

Im chemischen Gleichgewicht eines Systems aus C, N₂, O₂, CO und CO₂ kommt im hier interessierenden Temperaturbereich oberhalb von 400 °C Sauerstoff praktisch nicht mehr vor und die Gaszusammensetzung wird im wesentlichen durch die Gleichgewichtskonstante der Boudouard-Reaktion bestimmt. Durch die starke Temperaturabhängigkeit dieser Gleichgewichtskonstanten ist unterhalb von 400 °C nahezu ausschließlich CO₂ zu erwarten, oberhalb von 800 °C liegt dagegen fast nur CO als Korrosionsprodukt im Gleichgewichtszustand vor. Bei den an den Versuchsständen gemessenen Reaktionsgaszusammensetzungen handelt es sich jedoch ausschließlich um chemische

Ungleichgewichte, so daß nicht die Frage nach der Thermodynamik, sondern nach der Kinetik und damit nach der Reaktionsgeschwindigkeit in den Vordergrund tritt. Für die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion, die aus mehreren simultan ablaufenden Teilschritten besteht, ist die Geschwindigkeit des langsamsten Teilvorgangs maßgeblich. Diese Teilprozesse der Graphitkorrosion, die in der Strömungsgrenzschicht, im Porensystem des Graphits und an der Phasengrenzfläche ablaufen, lassen sich in vier Teilvorgänge unterteilen:

- Diffusion durch die Strömungsgrenzschicht,
- Gaspermeation im porösen Feststoff,
- eigentliche chemische Umsetzung,
- Abtransport der Reaktionprodukte aus der Reaktionszone.

Der vierte genannte Teilprozess ist für chemische Umsetzungen von Bedeutung, bei denen die entstehenden Reaktionsprodukte die weitere Reaktion inhibieren, indem sie reaktionsfähige Oberflächenplätze besetzen und so den Reaktionsfortschritt behindern. Dies ist z. B. bei der Boudouard-Reaktion der Fall.

Die Temperaturabhängigkeit der chemischen Reaktionen übersteigen diejenige des Stofftransportes bei weitem. Im Bereich niedriger Temperaturen sind die chemischen Umsetzungen und im Bereich höherer Temperaturen die Stofftransportprozesse für den Kohlenstoffumsatz verantwortlich. Es hat sich im einschlägigen Schrifttum eingebürgert, die Temperaturbereiche jeweils nach dem in diesem Intervall umsatzbestimmenden langsamsten Teilprozeß zu bezeichnen [5.6].

- **Bereich I (Chemischer Bereich)**

Der chemische Bereich bei Temperaturen unterhalb von etwa $T_I = 650 \text{ °C}$ ist dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des gasförmigen Reaktanden im gesamten porösen Gefüge nahezu gleich der Konzentration im Gasstrom ist. Die chemische Umsetzung erfolgt so langsam, daß der Reaktand durch Diffusion tief in das Porengefüge eindringen kann. In einem Kohlenstoffkörper, der eine bestimmte Zeit den Bedingungen des chemischen Bereiches unterworfen wird, nimmt mit zunehmender Verweildauer seine Porosität zu und seine Dichte demzufolge ab. Bei einem Schnitt durch das Gefüge zeigen sich jedoch keine Unterschiede dieser Größen über den Querschnitt. Die äußere Form des korrodierten Körpers bleibt erhalten.

- **Bereich II (Porendiffusionsbereich)**

In dem sich anschließenden Temperaturbereich bis etwa $T_{II} = 1000 \text{ °C}$ sind die Stofftransportprozesse im Porengefüge gegenüber der chemischen Reaktion nicht mehr vernachlässigbar. Die Porendiffusion und die chemische Reaktion bestimmen gemeinsam den Gesamtumsatz. Der Einfluß des Stofftransportes führt zu einem ausgeprägten Konzentrationsprofil des Reaktanden im Gefüge und damit auch zu einem Dichteprofil im Graphitkörper.

- Bereich III (Grenzschichtdiffusionsbereich)

Im Grenzschichtdiffusionsbereich oberhalb von etwa 1 000 °C findet die Reaktion unmittelbar an der äußeren Phasengrenzfläche statt. Die chemische Umsetzung läuft dabei so schnell ab, daß alle die Graphitoberfläche erreichenden Moleküle des Reaktanden sofort reagieren und nicht mehr bis in das Porengefüge gelangen. Die Gesamtumsatzrate wird fast ausschließlich durch die Stofftransportvorgänge aus der Anströmung durch die Grenzschicht mit der Dicke δ zur Graphitoberfläche bestimmt.

In Abb. 5.3 sind diese Zusammenhänge anhand der qualitativen Darstellung eines Porenlängsschnitts veranschaulicht. Die drei Teilabbildungen machen ersichtlich, daß die Konzentration des Reaktanden $n(x)$ über der Porentiefe mit steigender Temperatur abnimmt, wobei n_0 die Konzentration im vorbeistreichenden Gasstrom bezeichnet.

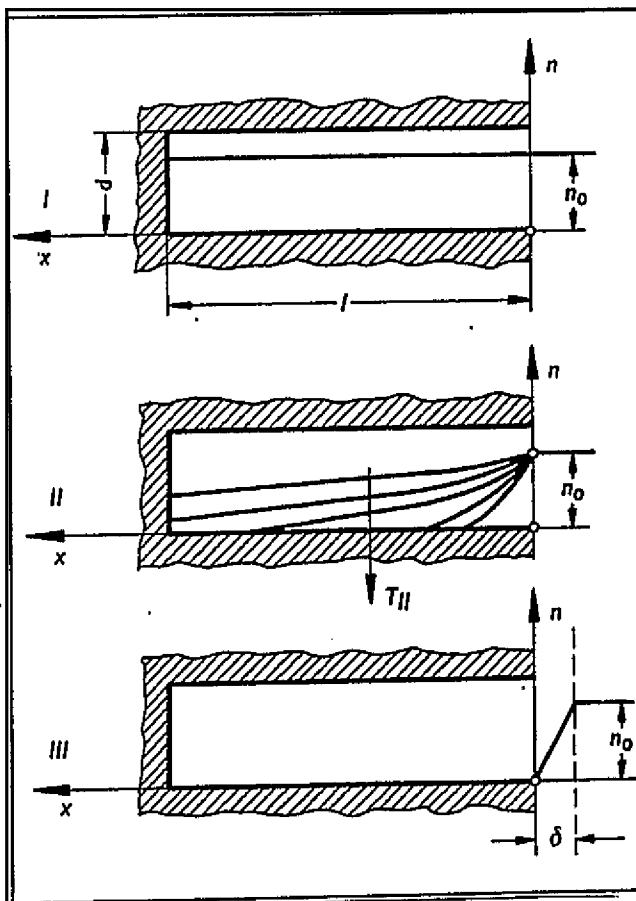


Abb. 5.3:
Qualitativer Porenlängsschnitt [5.6]

- I Chemischer Bereich
 $T < T_I$
 $n(x) = n_0$
- II Porendiffusionsbereich
 $T_I < T < T_{II}$
 $n(x) < n_0$
- III Grenzschichtdiffusionsbereich
 $T > T_{II}$
 $n(x) \approx 0$

5.2 Vereinfachtes Korrosionsmodell

Die an der Phasengrenzfläche zwischen Graphit und Reaktionsgas sowie in der Strömungsgrenzschicht ablaufenden Reaktionen bestimmen also gemeinsam mit den Stofftransportprozessen in der Anströmung und im porösen Gefüge den Umsatz des festen Kohlenstoffs. Die im Experiment gemessenen Abbrände resultieren letztlich aus

dem Zusammenwirken der beschriebenen Teilprozesse. Ein analytisches Modell zur Beschreibung der Graphitkorrosion muß somit die Kopplung dieser Teilvorgänge vornehmen.

In [5.6] wird zum besseren Verständnis der Wechselwirkung von Stofftransport und chemischer Reaktion das Modell einer Reihenschaltung elektrischer Widerstände herangezogen. Die Gesamtspannung U als treibende Kraft verteilt sich in Form der Spannungsabfälle U_i auf die ohmschen Widerstände W_i . Ersetzt man in dieser Darstellung die elektrische Spannung durch die Sauerstoffkonzentration in der Anströmung n_∞ und die drei ohmschen Widerstände durch den äußeren Diffusionswiderstand W_D , den Porendiffusionswiderstand W_P und den Reaktionswiderstand W_R , so wird gemäß Abb. 5.4 eine Analogie zwischen dem elektrischen Strom I und dem bei der Korrosion umgesetzten Stoffstrom \dot{n} hergestellt. Dabei gilt:

$$I = \frac{U}{W_1 + W_2 + W_3} \quad \Leftrightarrow \quad \dot{n}_{O_2} = \frac{n_\infty}{W_D + W_P + W_R} \quad (5.7)$$

I	elektrischer Strom
U	Spannung
W_i	ohmsche Widerstände
\dot{n}	umgesetzter Molenstrom
p_{O_2}	Sauerstoffpartialdruck
W_R	Reaktionswiderstand
W_P	Porendiffusionswiderstand
W_D	Diffusionswiderstand

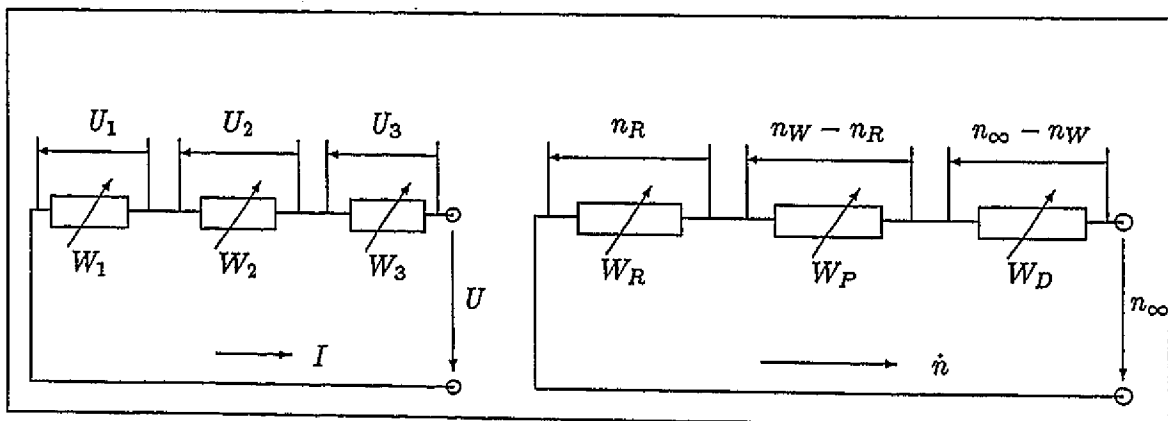


Abb. 5.4: Elektrische Reihenschaltung und analoges Stofftransportmodell

Die Analogie zwischen elektrischer Schaltung und Stofftransportmodell erfordert die grundlegende Bedingung, daß im stationären Zustand bei den gegebenen Reihenschaltungen der Strom I bzw. auch der Molenstrom \dot{n} in den hintereinandergeschalteten Widerständen jeweils gleich groß sein muß. Das bedeutet für das Zusammenwirken der genannten Teilprozesse, daß der Stoffstrom, der aus der Anströmung angetrieben durch die Konzentrationsdifferenz $n_\infty - n_W$ durch Diffusion zur äußeren Graphitoberfläche gelangt, von dort aufgrund der Konzentrationsdifferenz $n_W - n_R$ in das Porengewebe eindringt und schließlich an der Phasengrenzfläche mit n_R umgesetzt wird.

5.2.1 Ansatz für Porendiffusion und chemische Umsetzung

Eine vollständige theoretische Erfassung des Korrosionsvorgangs in Verbindung mit der Porendiffusion ist bislang noch nicht möglich. Die orts- und zeitabhängigen korrosionsbedingten Änderungen der inneren Graphitstruktur entziehen sich bisher einer genauen Beschreibung. Daher wird in [5.7] vorgeschlagen, die Teilprozesse Porendiffusion und chemische Umsetzung gemeinsam mit Hilfe eines Hinshelwood-Langmuir ähnlichen Ansatzes zu beschreiben, wobei als Konzentrationsmaß der Partialdruck gewählt wurde. Dieser Ansatz soll im folgenden als chemische Reaktionsrate R_R bezeichnet werden.

Untersuchungen zur Kinetik der Kohlenstoffoxidation [5.8] haben ergeben, daß dieser chemische Anteil bei der Verbrennung mit Sauerstoff im wesentlichen von der Reaktions-temperatur und der Konzentration des Sauerstoffs an der Phasengrenzfläche abhängt. Um das Zusammenwirken der verschiedenen Einflüsse bei der chemischen Umsetzung übersichtlich zu erfassen, ist es erforderlich, einen verhältnismäßig einfachen Ansatz für den chemischen Reaktionsratenanteil R_R zu verwenden. Als solcher hat wurde hier gewählt:

$$R_R = M_C \cdot K \cdot p_{O_2,W} \quad (5.8)$$

In Gl. 5.8 tritt der Sauerstoffpartialdruck in erster Potenz auf, so daß der chemische Umsatz direkt proportional zu $p_{O_2,W}$ ist. Eine solches Reaktionsschema wird als Reaktion erster Ordnung bezeichnet. Die starke Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten K wird mit der Arrhenius-Beziehung beschrieben:

$$K = k \cdot \exp\left(-\frac{E}{R_0 \cdot T}\right) = k \cdot \exp\left(-\frac{A}{T}\right) \quad (5.9)$$

k	Frequenzfaktor
E	Aktivierungsenergie
A	Aktivierungstemperatur
R_0	universelle Gaskonstante
T	Temperatur

Für die bei der Verbrennung an der Graphitoberfläche stattfindenden chemischen Vorgänge sind die einfachen Ansätze in Gl. 5.8 und Gl. 5.9 praktisch im gesamten interessierenden Temperaturbereich anwendbar. Da die Graphitoxidation nicht durch die primären Reaktionsprodukte CO und CO₂ inhibiert wird, ist auch kein Term zur Berücksichtigung dieses Effektes erforderlich. Die Annahme einer Reaktion erster Ordnung ist gerechtfertigt, da sich erst bei sehr niedrigen Temperaturen unterhalb von 600 °C ein Übergang zu einer Reaktion nullter Ordnung bemerkbar macht, der auf die Sättigung adsorbierter Schichten in der Graphitoberfläche zurückzuführen ist [5.8].

5.2.2 Beschreibungsansatz für den äußeren Stofftransport

Der Stofftransport der gasförmigen Reaktanden aus der Anströmung zur äußeren Graphitoberfläche kann durch das Fick'sche Diffusionsgesetz beschrieben werden. So gilt

für den Stofftransportanteil R_D bei der Graphitverbrennung mit Sauerstoff

$$\begin{aligned} R_D &= M_C \cdot \beta \cdot (n_{O_2,\infty} - n_{O_2,W}) \\ &= M_C \cdot \frac{\beta}{R_0 \cdot T} \cdot (p_{O_2,\infty} - p_{O_2,W}) \end{aligned} \quad (5.10)$$

M_C	Molmasse von Graphit
β	Stoffübergangskoeffizient
R_0	universelle Gaskonstante
T	Temperatur
$p_{O_2,\infty}$	Sauerstoffpartialdruck in der Anströmung
$p_{O_2,W}$	Sauerstoffpartialdruck an der Oberfläche
$n_{O_2,\infty}$	Sauerstoffkonzentration in der Anströmung
$n_{O_2,W}$	Sauerstoffkonzentration an der Oberfläche

Damit kann der Stofftransportanteil aus dem Partialdruckgefälle des Reaktanden Sauerstoff zwischen der Anströmung und der Graphitoberfläche charakterisiert werden. Der Stoffübergangskoeffizient β erfaßt dabei die geometrischen und stoffdatenspezifischen Randbedingungen. Er läßt sich mit

$$\beta = \frac{Sh \cdot D_{O_2,RG}}{d_h} \quad (5.11)$$

aus der dimensionslosen Sherwood-Zahl Sh , dem Diffusionskoeffizienten des Reaktanden O_2 im Reaktionsgas und einer noch näher zu definierenden charakteristischen geometrischen Größe d_h berechnen.

5.2.3 Zusammenwirken von Chemie und Stofftransport

Der Analogie zur elektrischen Schaltung folgend, muß der Sauerstoffstrom, der aus der Anströmung durch Diffusion zur äußeren Graphitoberfläche gelangt, im stationären Zustand dort bzw. im Porengefüge des Graphits auch umgesetzt werden. Aus dieser Randbedingung kann der Graphitumsatz pro Zeiteinheit R mit Hilfe von Gl. 5.8 und Gl. 5.10 ermittelt werden:

$$R = \frac{p_{O_2,\infty}}{\frac{p_{O_2,W}}{R_R} + \frac{(p_{O_2,\infty} - p_{O_2,W})}{R_D}} \quad (5.12)$$

R	Gesamtreaktionsrate
R_R	chemischer Anteil
R_D	Stofftransportanteil
$p_{O_2,W}$	Sauerstoffpartialdruck an der Graphitoberfläche
$p_{O_2,\infty}$	Sauerstoffpartialdruck in der Anströmung

Eine solche Gleichungsstruktur ermöglicht durch die Kopplung des temperaturabhängigen chemischen Anteils R_R mit dem strömungs- und temperaturabhängigen Stofftransportanteil R_D eine Beschreibung des Graphitumsatzes vom chemischen Bereich über den Porendiffusionsbereich bis zum Grenzschichtdiffusionsbereich. Die Analogie, die

hier anhand der Verbrennung mit Sauerstoff dargestellt wurde, gilt prinzipiell auch für die Vergasung von Graphit mit Kohlendioxid über die Boudouard-Reaktion.

Desweiteren resultiert aus dieser Modellvorstellung, daß jeder der beiden oben angeführten Teilprozesse, der chemische Anteil R_R und der Stofftransportanteil R_D den Gesamtumsatz R vollständig beschreibt:

$$R = M_C \cdot k \cdot \exp\left(-\frac{A}{T}\right) \cdot p_{O_2,W} \quad (5.13)$$

$$= M_C \cdot \frac{\beta}{R_0 \cdot T} \cdot (p_{O_2,\infty} - p_{O_2,W}) \quad (5.14)$$

Für den hier angenommenen Fall der chemischen Reaktion erster Ordnung kann also der zunächst unbekannte Sauerstoffpartialdruck an der äußeren Graphitoberfläche $p_{O_2,W}$ durch Gleichsetzen von Gl. 5.8 und Gl. 5.10 leicht berechnet werden.

5.3 Modellanpassung

Die Aufgabe der Modellanpassung besteht darin, zunächst innerhalb der in Gl. 5.12 vorgegebenen Struktur freie Parameter zu formulieren und diese anschließend mit Hilfe einer numerischen Optimierung so zu bestimmen, daß der Gesamtfehler zwischen den experimentell gewonnenen Meßwerten und den berechneten Funktionswerten minimal wird. Als wesentliche Randbedingung ist dabei zu beachten, daß die freien Parameter häufig physikalische Größen wie z. B. Aktivierungstemperaturen repräsentieren und daher innerhalb bestimmter Größenordnungen liegen müssen.

5.3.1 Meßwerte

Im Fachgebiet Energietechnik an der Universität -GH- Duisburg sind Versuchsreihen zur Graphitverbrennung mit Luftsauerstoff im Temperaturbereich zwischen 600 °C und 1200 °C für drei Strömungsgeschwindigkeiten am sogenannten Einkanalversuchsstand und am Kugelpackungsversuchsstand [5.10] sowie an einem Bodenreflektorausschnitt (s. Abschn. 4.4) für zwei Strömungsgeschwindigkeiten durchgeführt worden. Zur Vergasung von Graphit mit Kohlendioxid über die Boudouard-Reaktion liegen Messungen im Bereich zwischen 900 °C und 1200 °C in der Kugelschüttung ebenfalls für zwei Strömungsgeschwindigkeiten aus [5.10] vor, die durch eigene Versuche ergänzt wurden. Für den Bodenreflektor existieren die in Abschn. 4.4 zusammengefaßten experimentellen Daten.

Alle Meßwerte stellen den jeweils für eine Kugellage oder einen Graphitblock ermittelten integralen Endabbrand dar, also den gravimetrisch bestimmten Masseverlust bezogen auf die ursprünglich vorhandene äußere Oberfläche. Im Fall der Brennelementschüttung ist dies die vor Korrosionsbeginn vorliegende Oberfläche einer Kugellage und für den Bodenreflektor die von der Gasströmung benetzte Oberfläche der Bohrungen oder Kanäle eines Graphitblockes. Die Meßwerte werden als Funktion der über die Versuchsdauer

t_V gemittelten unabhängigen Variablen, also der gemessenen Graphittemperatur T_{Gr} , der Strömungsgeschwindigkeit, charakterisiert durch die in Abschn. 4.1.2 eingeführte Normgeschwindigkeit v_{Norm} , sowie der Partialdrücke der Reaktanden und der Reaktionsprodukte O_2 , CO_2 bzw. CO angegeben.

5.3.2 Numerisches Verfahren

In [5.11] wird ein FORTRAN 77-Programm vorgestellt, das die Anpassung der freien Parameter in einer vom Nutzer zu definierenden Gleichungsstruktur an Meßdaten erlaubt. Ziel dieser numerischen Optimierung ist es, die Gesamtabweichung zwischen den Meßwerten und den berechneten Funktionswerten zu minimieren. Dabei stellt die Summe der Quadrate der Differenzen aus den Meßwerten y_i und den entsprechenden Funktionswerten $y_{cal,i}$ über alle q Meßpunkte

$$S = \sum_{i=1}^q (y_i - y_{cal,i})^2 \quad (5.15)$$

die Zielfunktion dar. Die Meßdaten liegen als Funktion von unabhängigen Variablen vor, die in dem Vektor \vec{x} zusammengefaßt werden. Für die mit der verwendeten Gleichungsstruktur berechneten Funktionswerte $y_{cal,i}$ muß im folgenden zunächst noch eine Darstellung der Form

$$y_{cal,i} = f(\vec{a}, \vec{x}) \quad (5.16)$$

abgeleitet werden, wobei \vec{a} die zu bestimmenden freien Parameter enthält. Mit der Gewichtung $w_i = y_i^{-2}$ liefert die Fehlerquadratsumme Gl. 5.15 die relativen Abweichungen zwischen Meß- und Funktionswerten

$$S = \sum_{i=1}^q w_i \cdot (y_i - f(\vec{a}, \vec{x}_i))^2 \quad (5.17)$$

und damit die Zielgröße der numerischen Optimierung. Die damit zu berechnende empirische Standardabweichung

$$U = \sqrt{\frac{S}{q-1}} \quad (5.18)$$

beschreibt schließlich recht anschaulich die Approximationsgüte der so gewonnenen Funktion an die q Meßwerte.

Im vorliegenden Fall stellt die mit Gl. 5.12 definierte Beziehung einen analytischen Beschreibungsansatz der Reaktionsrate dar, die aufgrund der physikalisch vorgegebenen Gesetzmäßigkeiten eine nichtlineare Funktion mehrerer Variablen ist. Die Meßwerte liegen entsprechend Abschn. 5.3.1 als integrale Abbrände ebenfalls in Abhängigkeit dieser während des Experiments so weit möglich konstant gehaltenen Versuchsbedingungen, der unabhängigen Variablen Graphittemperatur, Strömungsgeschwindigkeit und Gaszusammensetzung vor, so daß für einen Meßwert *Abbr* gilt:

$$Abbr = \int_0^{t_V} R(T, v_{Norm}, p_i, p_j) dt \quad , \quad (5.19)$$

wobei p_i und p_j die Partialdrücke der entsprechend des betrachteten Korrosionsvorgangs, Verbrennung oder Vergasung, einzusetzenden Reaktanden und Reaktionsprodukte darstellen.

5.3.3 Sauerstoffoxidation in der Kugelschüttung

In das Gesamtmodell entsprechend Gl. 5.12 soll für den chemischen Anteil der Reaktionsrate der einfache oberflächenspezifische Ansatz nach Gl. 5.8 und Gl. 5.10 eingesetzt werden:

$$R_R = k_1 \cdot \exp\left(-\frac{A_1}{T}\right) \cdot p_{O_2,W} \quad , \quad (5.20)$$

wobei der Frequenzfaktor k_1 und die Aktivierungstemperatur A_1 als freie Parameter zur Anpassung an die Meßwerte dienen. Für den Stofftransportanteil nach Gl. 5.14 und 5.13 kann zur Beschreibung der Sherwood-Zahl Sh näherungsweise der Potenzansatz

$$Sh = C \cdot Re_{RG}^\alpha \quad (5.21)$$

verwendet werden. Damit läßt sich der Verlauf im Bereich kleiner Reynoldszahlen $10 < Re < 500$ bei Naturkonvektion gut charakterisieren, da die normalerweise ebenfalls benötigte Schmidt-Zahl Sc im betrachteten Temperaturintervall von 600 bis 1200 °C nahezu konstant ist. Die Reynoldszahl ist darin als

$$Re_{RG} = \frac{d_{BE} \cdot v_{RG} \cdot \rho_{RG}}{\eta_{RG}} \quad (5.22)$$

d_{BE}	Durchmesser eines Brennelementes
v_{RG}	Strömungsgeschwindigkeit des Reaktionsgases
ρ_{RG}	Dichte des Reaktionsgases
η_{RG}	Viskosität des Reaktionsgases

definiert. Die Stoffdaten, die in die Berechnung der Reynoldszahl und des Stoffübergangskoeffizienten β eingehen, sind sowohl von der Temperatur als auch von der Gaszusammensetzung abhängig. Der Einfluß des mit der fortschreitenden Reaktion zunehmenden CO_2 -Partialdrucks auf die Stoffdaten und damit auf den Stofftransport ist jedoch gering. Der Hauptbestandteil der Luft bzw. des Reaktionsgases ist Stickstoff, der an den betrachteten chemischen Umsetzungen nicht beteiligt ist. In [5.10] wird wegen des nur geringen Fehlers im Bereich $0 \text{ bar} < p_{CO_2} < 0,2 \text{ bar}$ zu einer übersichtlichen Beschreibung des O_2 -Stoffüberganges empfohlen, die CO_2 -Partialdruckabhängigkeit nicht zu berücksichtigen. Die Strömungsgeschwindigkeit und die benötigten Stoffdaten lassen sich dann als reine Temperaturfunktionen darstellen:

$$v_{RG}(T) = v_{Norm} \cdot \frac{T}{T_{Norm}} \quad , \quad (5.23)$$

$$\rho_{RG}(T) = \rho_{Norm} \cdot \frac{T_{Norm}}{T} \quad , \quad (5.24)$$

$$\eta_{RG}(T) = \eta_{Norm} \cdot \left(\frac{T}{T_{Norm}}\right)^{0,63} \quad , \quad (5.25)$$

wobei die Daten für Luft im Normzustand bei $p_{Norm} = 1013$ mbar und $T_{Norm} = 273$ K zu verwenden sind. Für den Diffusionskoeffizienten $D_{O_2, RG}$ von Sauerstoff im Reaktionsgas, das im wesentlichen aus Stickstoff besteht, kann ebenfalls unter Vernachlässigung des bei der Verbrennung entstehenden Kohlendioxids näherungsweise geschrieben werden:

$$D_{O_2, RG} = D_{Norm} \cdot \left(\frac{T}{T_{Norm}} \right)^{1,75} \quad (5.26)$$

Durch Einsetzen dieser Näherungsgleichungen in den Ansatz für den Stofftransportanteil R_D aus Gl. 5.14 läßt sich der folgende Ausdruck ableiten:

$$R_D = k_2 \cdot v_{Norm}^a \cdot T^{(0,75-0,63a)} \cdot (p_{O_2, \infty} - p_{O_2, w}) \quad (5.27)$$

in dem sämtliche festen Werte in der Konstanten k_2 zusammengefaßt werden und der Parameter a die Geschwindigkeitsabhängigkeit des Stoffübergangs charakterisiert.

Setzt man die gewählten Ansätze für R_R und R_D in Gl. 5.12 ein, so erhält man eine Beziehung zur Beschreibung des Graphitumsatzes durch Luftsauerstoff im Kugelhaufen in Abhängigkeit der Temperatur, der Strömungsgeschwindigkeit und des O_2 -Partialdrucks in der Kernströmung $p_{O_2, \infty}$ am Eintritt in die Kugellage:

$$R_{O_2} = \left[\left(\underbrace{k_1 \cdot \exp(-A_1/T) \cdot p_{O_2, \infty}}_{\text{Chemischer Anteil}} \right)^{-1} + \left(\underbrace{k_2 \cdot v_{Norm}^a \cdot T^{0,75-0,63a} \cdot p_{O_2, \infty}}_{\text{Stofftransportanteil}} \right)^{-1} \right]^{-1} \quad (5.28)$$

In erster Näherung wird hier die im Experiment nicht meßbare Fluidtemperatur mit der gemessenen Feststofftemperatur des Graphites gleichgesetzt, was aufgrund des sehr guten Wärmeübergangs im Kugelhaufen und der insgesamt äußerst geringen Temperaturabhängigkeit des Stofftransportes zulässig ist. Ausgehend von Gl. 5.28 erfolgt nun eine fehlerminimierende Anpassung der Parameter k_1, k_2, A_1 und a an die 82 Meßwerte aus [5.10]. Die auf diese Weise numerisch bestimmte Gleichung

$$R_{O_2} = \left[\left(\underbrace{7,2 \cdot 10^9 \cdot \exp(-16140/T) \cdot p_{O_2, \infty}}_{\text{Chemischer Anteil}} \right)^{-1} + \left(\underbrace{770 \cdot v_{Norm}^{0,65} \cdot T^{0,34} \cdot p_{O_2, \infty}}_{\text{Stofftransportanteil}} \right)^{-1} \right]^{-1} \quad (5.29)$$

Reaktionsrate	$[R_{O_2}]$	=	$\text{mg cm}^{-2} \text{h}^{-1}$
Graphittemperatur	$[T]$	=	K
O_2 -Partialdruck am Lageneintritt	$[p_{O_2, \infty}]$	=	bar
Strömungsgeschwindigkeit	$[v_{Norm}]$	=	m s^{-1}

approximiert die Meßwerte mit einer empirischen Standardabweichung U von 18,6 %. Sie stellt eine zugeschnittene Größengleichung dar, in die die Variablen in den angegebenen Einheiten einzusetzen sind. In Abb. 5.5 ist diese Reaktionsratenbeziehung als Funktion der Temperatur mit den experimentell ermittelten Meßpunkten normiert auf einen Sauerstoffpartialdruck von $p_{O_2, \infty} = 0,2$ bar für die drei gewählten Strömungsgeschwindigkeiten dargestellt.

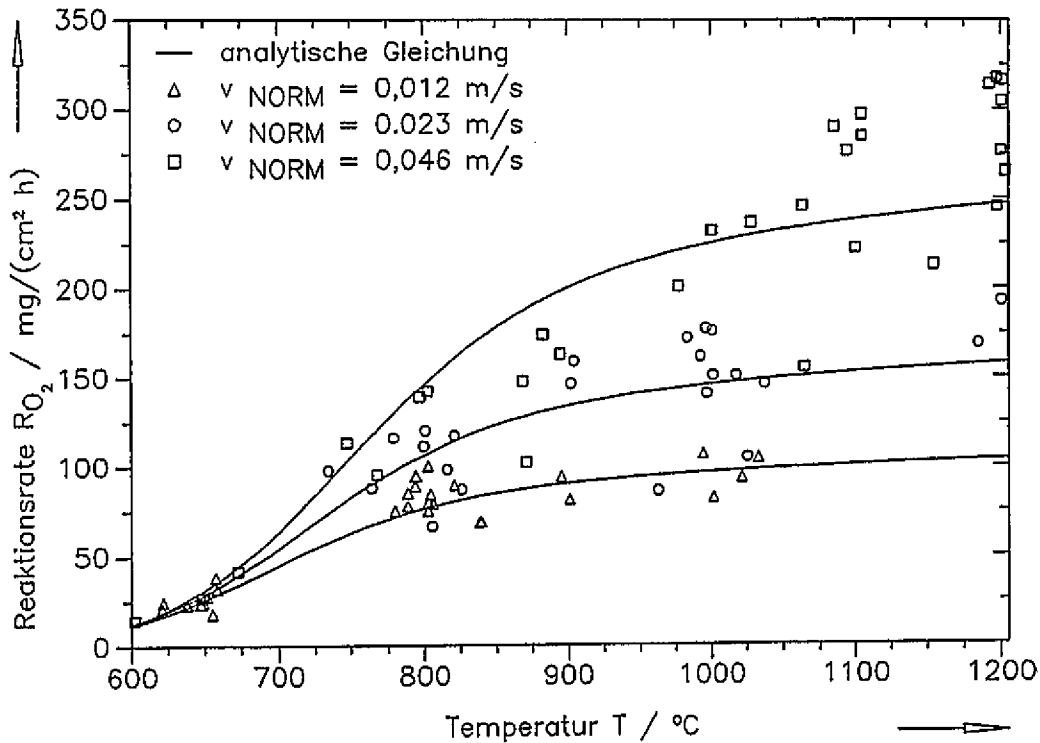


Abb. 5.5: Reaktionsrate der Brennelementgraphitverbrennung mit Luftsauerstoff als Funktion der Temperatur bei einem O_2 -Partialdruck von 0,2 bar für verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten

Der Parameter $A_1 = 16\,140\text{ K}$ repräsentiert eine Aktivierungstemperatur, die entsprechend [5.6] für unterschiedliche Kohlenstoffarten im Bereich von etwa 15 000 bis 30 000 K liegen kann. In [5.6] wird diesbezüglich für verschiedene Kohlesorten eine Spanne von ca. 10 000 bis 20 000 K angegeben, wobei Graphit im allgemeinen als reaktionsträger Kohlenstoff gilt und damit im oberen Bereich anzusiedeln ist. Die Aktivierungstemperatur bestimmt zusammen mit dem Frequenzfaktor k_1 im chemischen Bereich den Graphitumsatz. Diese Parameter können als Brennstoffkonstanten angesehen werden, deren Zahlenwerte von der jeweiligen Kohlenstoff-Modifikation und deren physikalischen und technologischen Eigenschaften abhängen.

Mit zunehmender Korrosionstemperatur wird der Stofftransporteinfluß und damit der Diffusionsanteil R_D immer bestimmender für die Reaktionsrate. Infolge des geringen Anstieges des Diffusionskoeffizienten mit steigender Temperatur ($D_{O_2, RG} \sim T^{1,75}$) ist der Stofftransportanteil mit $R_D \sim T^{0,34}$ nur schwach temperaturabhängig. Diese Zusammenhänge sind in Abb. 5.6 für die drei ausgewählten Strömungsgeschwindigkeiten dargestellt, wobei als Grenzkurven R_R für $p_{O_2, w} = 0,2\text{ bar}$ nach Gl. 5.20 und R_D für $(p_{O_2, \infty} - p_{O_2, w}) = 0,2\text{ bar}$ nach Gl. 5.27 mit eingetragen sind.

Bei niedrigen Temperaturen unterhalb von 700 °C ist der Stofftransport nahezu bedeutungslos für den Graphitumsatz, der eigentliche chemische Umsatz bestimmt die Reaktionsrate. Die Gesamtreaktionsrate schmiegt sich in diesem Bereich unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit an die Grenzkurve des chemischen Anteils R_R an.

Bei hohen Temperaturen legen die Diffusionsprozesse den Graphitumsatz fest, die Reaktionsrate nähert sich dann den durch den Stofftransport vorgegebenen Grenzkurven.

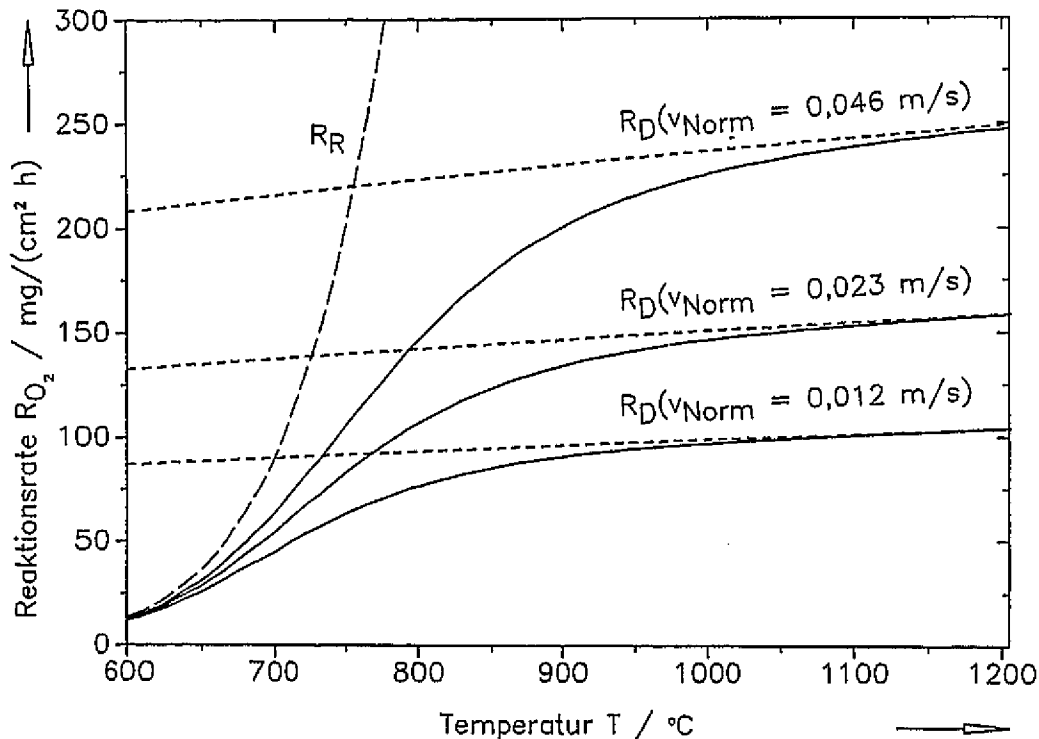


Abb. 5.6: Gesamtreaktionsrate und Reaktionsratenanteile R_R und R_D als Funktion der Temperatur bei einem Sauerstoffpartialdruck von 0,2 bar für die ausgewählten drei Strömungsgeschwindigkeiten

5.3.4 Sauerstoffoxidation im Bodenreflektor

Wie bereits in Abschn. 5.3.3 durchgeführt, kann auf die gleiche Weise auch für andere Graphitsorten und andere Strömungsgeometrien eine Reaktionsratenbeziehung abgeleitet werden. Dies soll im folgenden für den Reflektorgraphit ASR-1RS anhand der Strömungsgeometrie des hexagonalen Bohrungsrasters im oberen Bodenreflektorbereich des Modul-Konzeptes von 1984 [2.4] durchgeführt werden. Die dabei zugrunde gelegten Meßdaten entstammen den in Kap. 4 erläuterten Experimenten am Bodenreflektorversuchsstand.

Durch die numerische Anpassung müssen gegenüber Gl. 5.29 zum einen die Stoffkonstanten des chemischen Anteils wegen des unterschiedlichen graphitischen Werkstoffs und zum anderen der Stofftransportanteil wegen der völlig andersgearteten Strömungsverhältnisse modifiziert werden. Während für den chemischen Anteil R_R wiederum der Arrheniusansatz nach Gl. 5.8 und Gl. 5.9 verwendet werden kann, muß der Stofftransportanteil R_D den für die vorliegende laminare Rohrströmung spezifischen Stoffübergang berücksichtigen. Unter Anwendung der Analogie zwischen Wärme- und Stoffübertragung kann die über die gesamte Rohrlänge gemittelte Sherwood-Zahl nach [5.12]

durch die Beziehung

$$Sh_m = \sqrt[3]{3,66^3 + 1,61^3 \cdot Re \cdot Sc \cdot \frac{d_h}{l}} \quad (5.30)$$

ausgedrückt werden, die im Bereich $0,1 < Re \cdot Sc \cdot d_h / l < 10^4$ mit sehr geringen Abweichungen gültig ist. Für kleine Werte von $Re \cdot Sc \cdot d_h / l$ strebt die mittlere Sherwood-Zahl gegen die Asymptote 3,66. Im vorliegenden Fall ist für l die Höhe der beim Experiment korrodierten Graphitsäule mit 0,56 m verwendet worden. Durch Einsetzen der Definition der Schmidt-Zahl als Quotient aus kinematischer Viskosität ν und Diffusionskoeffizient D sowie der Gl. 5.23 bis Gl. 5.26 in Gl. 5.14 läßt sich für den Stofftransportanteil R_D analog zu Gl. 5.27 der Ausdruck

$$R_D = \frac{k_2 \cdot T^{0,75}}{d_h} \sqrt[3]{3,66^3 + 1,61^3 \cdot 3,8 \cdot 10^6 \cdot \frac{d_h^2 \cdot v_{Norm} \cdot T^{-0,75}}{l}} \cdot (p_{O_2,\infty} - p_{O_2,w}) \quad (5.31)$$

ableiten, in dem sämtliche festen Werte in der Konstanten k_2 zusammengefaßt sind, die dann als freier Parameter zur Anpassung an die Meßwerte dienen soll.

Wie schon für den Fall der Kugelschüttung in Abschn. 5.3.3 werden die Ansätze für R_R und R_D in das Gesamtmodell nach Gl. 5.12 eingesetzt, daß so analog zu Gl. 5.28 eine Beziehung zur Beschreibung des Graphitumsatzes mit Luftsauerstoff im Bohrungsraster des Bodenreflektors entsteht. Die fehlerminimierende numerische Anpassung der freien Parameter k_1 , k_2 , und A_1 an die 45 Meßwerte aus den in Kap. 4 beschriebenen Experimenten liefert dann die Gleichung:

$$R_{O_2} = \left[\underbrace{\left(8,5 \cdot 10^{12} \cdot \exp(-23440/T) \cdot p_{O_2,\infty} \right)}_{\text{Chemischer Anteil}} \right]^{-1} + \left[\underbrace{\left(\frac{0,033 \cdot T^{0,75}}{d_h} \sqrt[3]{3,66^3 + 1,61^3 \cdot 3,8 \cdot 10^6 \cdot \frac{d_h^2 \cdot v_{Norm} \cdot T^{-0,75}}{l}} \cdot p_{O_2,\infty} \right)}_{\text{Stofftransportanteil}} \right]^{-1} \quad (5.32)$$

Reaktionsrate	$[R_{O_2}]$	=	$\text{mg cm}^{-2} \text{h}^{-1}$
Graphittemperatur	$[T]$	=	K
O ₂ -Partialdruck am Blockeintritt	$[p_{O_2,\infty}]$	=	bar
Strömungsgeschwindigkeit	$[v_{Norm}]$	=	m s^{-1}
hydraulischer Durchmesser	$[d_h]$	=	m
Rohrlänge	$[l]$	=	m

In Abb. 5.7 ist diese zugeschnittene Größengleichung für die beiden bei den Experimenten eingesetzten Strömungsgeschwindigkeiten $v_{Norm} = 0,192 \text{ m/s}$ und $0,384 \text{ m/s}$, die Lufteintrittsmassenströmen beim HTR-Modul von $0,21 \text{ kg/s}$ bzw. $0,42 \text{ kg/s}$ entsprechen, mit den auf einen Sauerstoffpartialdruck $p_{O_2} = 0,2 \text{ bar}$ normierten Meßwerten als Funktion der Temperatur dargestellt. Die Reaktionsratengleichung approximiert die Meßwerte mit einer empirischen Standardabweichung U von 17,1 %.

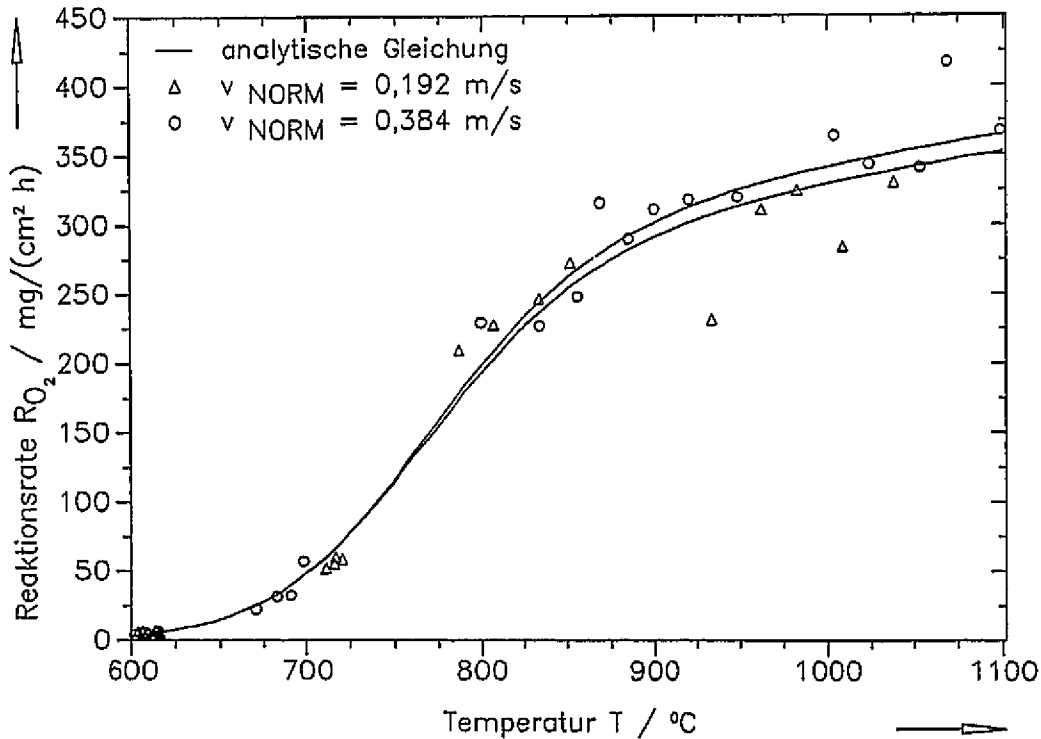


Abb. 5.7: Reaktionsrate der ASR-1RS-Graphitverbrennung in Röhrringeometrie mit Luftsauerstoff als Funktion der Temperatur bei einem O_2 -Partialdruck von 0,2 bar für verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten

Vergleicht man die Reaktionsraten für die Kugelschüttung in Abb. 5.5 und den Bodenreflektor in Abb. 5.7, so fallen zum einen die bei höheren Temperaturen größeren Graphitumsätze im Bodenreflektor und zum anderen die nur geringe Abhängigkeit der Reaktionsrate von der Strömungsgeschwindigkeit bei der laminaren Rohrströmung auf. Obgleich der Stoffübergang in einer regellosen Schüttung gegenüber einer laminaren Rohrströmung im allgemeinen besser ist, führen in diesem Fall die hohen Strömungsgeschwindigkeiten und der kleine Bohrungsdurchmesser des hexagonal angeordneten Rasters von 0,016 m zu guten Stofftransportverhältnissen im Bodenreflektor und damit zu den hohen gemessenen Reaktionsraten. Die insgesamt nur geringe Abhängigkeit des Graphitumsatzes von der Strömungsgeschwindigkeit wird durch die Beziehung nach Gl. 5.30 vorgegeben.

Weil die Graphitverbrennung im Porendiffusionsbereich oberhalb von 650 °C wegen des geringen Porennutzungsgrades nicht volumenproportional, sondern proportional zur äußeren Oberfläche abläuft, kann die so gewonnene Reaktionsrate auf die von der Strömung benetzte Oberfläche andersgearteter Bodenreflektorstrukturen umgerechnet werden. Da das Design des Bodenreflektors eines HTR-Moduls noch nicht endgültig festgelegt ist und beide bisher bekannten Konzepte von 1984 [2.4] und 1988 [2.6] auch Kanalstrukturen mit unterschiedlichen rechteckigen Querschnitten aufweisen, muß in Gl. 5.32 dann noch der dort vorliegende Stoffübergang berücksichtigt werden, um eine Übertragung auf diese Geometrie zu ermöglichen und den Graphitumsatz im gesamten Bodenreflektor abschätzen zu können. Dies ist jedoch nicht unproblematisch, da

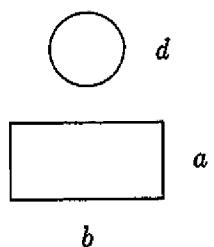
die dazu in der Literatur angegebenen Sherwood-Beziehungen im allgemeinen über die Kanallänge gemittelte Größen in Abhängigkeit von $Re \cdot Sc \cdot d_h / l$ darstellen und somit keine lokalen Werte für Sh wiedergeben. Die im folgenden vorgeschlagene Übertragung der Gl. 5.32 auf Kanalstrukturen mit rechteckigem Querschnitt ist also lediglich als Näherungslösung zu betrachten. Dies sollte bei der Bewertung damit bestimmter Reaktionsraten berücksichtigt werden.

In [5.13] wird ein Ansatz für die dimensionslose Sherwood-Zahl angegeben, der für verschiedene Querschnittsverhältnisse von Breite a zu Länge b des entsprechenden Rechteckkanals angewendet werden kann:

$$Sh = Sh_{\infty} + B \cdot Re \cdot Sc \cdot \frac{d_h}{l} \quad (5.33)$$

Die Parameter Sh_{∞} und B dienen zur Anpassung der Sherwood-Zahl an unterschiedliche Kanäle mit rechteckigem Querschnitt. Diese sind in Tab. 5.1 für verschiedene Seitenverhältnisse angegeben und müssen in Gl. 5.33 eingesetzt werden.

Tab. 5.1: Parameter Sh_{∞} und B für verschiedene Querschnittsverhältnisse



b/a	d_h	Sh_{∞}	B
	d	3,66	Rohrgl. 5.30
1	a	2,98	0,055
2	$1,33 \cdot a$	3,39	0,060
4	$1,60 \cdot a$	4,44	0,070
8	$1,78 \cdot a$	6,60	0,092

Durch Einsetzen dieser Sherwood-Relation wird aus Gl. 5.32, die den Graphitumsatz bei laminarer Strömung in kreisrunden Rohrquerschnitten beschreibt, die Beziehung

$$R_{O_2} = \left[\underbrace{\left(8,5 \cdot 10^{12} \cdot \exp(-23\,440/T) \cdot p_{O_2,\infty} \right)}_{\text{Chemischer Anteil}} \right]^{-1} + \left[\underbrace{\left(\frac{0,033 \cdot T^{0,75}}{d_h} \cdot \left(Sh_{\infty} + B \cdot 3,78 \cdot 10^6 \cdot \frac{v_{Norm} \cdot T^{-0,75} \cdot d_h^2}{l} \right) \cdot p_{O_2,\infty} \right)}_{\text{Stofftransportanteil}} \right]^{-1} \quad (5.34)$$

Reaktionsrate	$[R_{O_2}]$	=	$\text{mg cm}^{-2} \text{h}^{-1}$
Graphittemperatur	$[T]$	=	K
O_2 -Partialdruck am Blockeintritt	$[p_{O_2,\infty}]$	=	bar
Strömungsgeschwindigkeit	$[v_{Norm}]$	=	ms^{-1}
hydraulischer Durchmesser	$[d_h]$	=	m
Rohrlänge	$[l]$	=	m

mit der die Reaktionsrate in Kanälen mit rechteckigem Querschnitt abgeschätzt werden kann. Die Variablen T , v_{Norm} und $p_{O_2,\infty}$ sind auch in diese zugeschnittene Größengleichung in den angegebenen Einheiten einzusetzen.

5.3.5 Boudouard-Reaktion in der Kugelschüttung

Geht man entsprechend des in Abschn. 5.1 beschriebenen einfachen Korrosionsmodells davon aus, daß beim Lufteinbruch in das heiße graphitische Core eines Hochtemperaturreaktors der eingedrungene Sauerstoff zunächst vollständig zu Kohlendioxid umgesetzt wird, so wird bei entsprechend hohen Graphittemperaturen im nachfolgenden Corebereich die Boudouard-Reaktion nach Gl. 5.5 als nahezu einzige Reaktion zur Graphitkorrosion beitragen. Unter der Annahme, daß bei Umgebungsdruck $p_U \approx 1013$ mbar durch Naturkonvektion feuchte Luft mit einem Sauerstoffvolumenanteil von etwa 20 % in das Reaktorcore eindringt, wird es entlang des Strömungsweges eine bestimmte Corehöhe geben, in der eine Mischung aus CO_2 , N_2 und geringen Mengen an H_2O vorliegt. Der Startpartialdruck $p_{\text{CO}_2,0}$ für die Vergasung beträgt nach der äquimolaren Umsetzung des Luftsauerstoffs dann etwa 0,2 bar.

Auch für die Vergasung von Graphit, die im Vergleich zur Graphitkorrosion durch Luftsauerstoff bei gleicher Temperatur jedoch mit deutlich niedrigeren Umsatzraten abläuft, soll im folgenden auf analoge Weise anhand der vorliegenden Meßwerte eine Reaktionsratenbeziehung abgeleitet werden. Grundsätzlich kann auch bei dieser heterogenen Reaktion die bereits in Abschn. 5.3.3 und 5.3.4 verwendete Gleichungsstruktur zugrunde gelegt werden, jedoch sind bei der Boudouard-Reaktion einige Besonderheiten zu berücksichtigen, die eine Modifikation des bisher angewandten Ansatzes für R_R notwendig machen. Dazu zeigen die experimentellen Ergebnisse aus [5.14] folgende wichtige Partialdruckabhängigkeiten auf:

- Die Reaktionsordnung, die bisher bei der Verbrennung mit Luftsauerstoff zu eins angenommen wurde, ist bei der Vergasung mit Kohlendioxid kleiner als eins. Die dabei zugrundegelegten Messungen erstrecken sich jedoch über einen relativ großen Druckbereich von $0,1 \text{ bar} < p_{\text{CO}_2} < 1 \text{ bar}$, wobei für die hier interessierenden Partialdrücke $p_{\text{CO}_2} < 0,2 \text{ bar}$ wieder mit guter Näherung eine Reaktionsordnung von eins angenommen werden kann.
- Das Reaktionsprodukt Kohlenmonoxid setzt durch seine starke inhibierende Wirkung die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich herab. Zur formalen Darstellung dieses Effekts wird in [5.14] eine $k \cdot \exp(-A/T) \cdot \sqrt{p_{\text{CO}}}$ -Abhängigkeit vorgeschlagen.

Der Ansatz für den chemischen Anteil der Reaktionsrate R_R der Boudouard-Reaktion läßt sich somit zusammenfassen zu:

$$R_R = \frac{k_1 \cdot \exp(-A_1/T) \cdot p_{\text{CO}_2,W}}{1 + k_2 \cdot \exp(-A_2/T) \cdot \sqrt{p_{\text{CO}_\infty}}} \quad (5.35)$$

k_i	Frequenzfaktoren
A_i	Aktivierungstemperaturen
T	Graphittemperatur
$p_{\text{CO}_2,W}$	CO_2 -Partialdruck an der Graphitoberfläche
p_{CO}	CO -Partialdruck

Diese Gleichungsstruktur kann zur Beschreibung des chemischen Anteils der Boudouard-Reaktion verwendet werden, wenn sich die Reaktionsgeschwindigkeit mit fortschreitendem Abbrand nicht verändert. Die Vergasungsgeschwindigkeit hängt jedoch außer von den CO_2 - und CO -Partialdrücken auch von strukturellen Eigenschaften des Graphits ab, die sich während der Korrosion ändern können. Tatsächlich läßt sich bei der Vergasung eine mit dem Abbrand zunehmende und sich einem Grenzwert nähernde Umsatzrate feststellen. Dieser auch im Experiment deutlich nachweisbare Effekt [5.10] kann durch das Freibrennen von ursprünglich verschlossenen Poren und damit durch die Zunahme der an der Reaktion beteiligten aktiven, d. h. reaktionsfähigen Oberflächenplätze erklärt werden. Aufgrund der experimentellen Daten aus [5.10] wird zur Charakterisierung der Abbrandabhängigkeit des chemischen Anteils R_R ein Term der Form

$$R_R/R_{R,\infty} = 1 - k_3 \cdot \exp\left(-\frac{\text{Abbr}_{\text{Boud}}(t)}{A_3}\right) \quad (5.36)$$

gewählt, worin $R_{R,\infty}$ dem Grenzwert, der extrapolierten Reaktionsgeschwindigkeit bei unendlich großem Abbrand und $\text{Abbr}_{\text{Boud}}(t)$ dem bis zu diesem Zeitpunkt t vorliegenden Abbrand durch die Boudouardreaktion entspricht. Dieser Effekt existiert grundsätzlich natürlich auch bei der Graphitverbrennung mit Sauerstoff, eine Berücksichtigung eines entsprechenden Terms in Gl. 5.29 bzw. Gl. 5.32 erbrachte jedoch bei der numerischen Optimierung keinen signifikanten Einfluß auf die Reaktionsrate. Der Ansatz für den chemischen Anteil bei der Boudouard-Reaktion lautet schließlich insgesamt

$$R_R = \frac{k_1 \cdot \exp(-A_1/T) \cdot p_{\text{CO}_2,\infty}}{1 + k_2 \cdot \exp(-A_2/T) \cdot \sqrt{p_{\text{CO}_\infty}}} \cdot \left[1 - k_3 \cdot \exp\left(-\frac{\text{Abbr}_{\text{Boud}}}{A_3}\right)\right] \quad (5.37)$$

Da die Dichte ρ_{RG} und die Viskosität η_{RG} des Reaktionsgases und der Diffusionskoeffizient $D_{\text{CO}_2,RG}$ die gleichen Temperaturabhängigkeiten aufweisen wie bei der Sauerstoffoxidation, wird hier für den Stofftransport in der Kugelschüttung nach einer vollkommen analogen Argumentation der gleiche Näherungsansatz wie schon bei der Verbrennungsreaktion verwendet:

$$R_D = k_4 \cdot v_{\text{Norm}}^a \cdot T^{(0,75-0,63a)} \cdot (p_{\text{CO}_2,\infty} - p_{\text{CO}_2,w}) \quad (5.38)$$

wobei v_{Norm} wiederum die Strömungsgeschwindigkeit des Reaktionsgases im Normzustand darstellt. Ausgehend von diesen gewählten Ansätzen kann die Reaktionsrate R_{CO_2} bei der Graphitvergasung durch die Boudouardreaktion zusammengefaßt werden zu:

$$R_{\text{CO}_2} = \left[\left(\underbrace{\frac{k_1 \cdot \exp(-A_1/T) \cdot p_{\text{CO}_2,\infty}}{1 + k_2 \cdot \exp(-A_2/T) \cdot \sqrt{p_{\text{CO}_\infty}} \times \left[1 - k_3 \cdot \exp\left(-\frac{\text{Abbr}_{\text{Boud}}}{A_3}\right)\right]}_{\text{Chemischer Anteil}} \right)^{-1} + \left(\underbrace{k_4 \cdot v_{\text{Norm}}^a \cdot T^{0,75-0,63a} \cdot p_{\text{CO}_2,\infty}}_{\text{Stofftransportanteil}} \right)^{-1} \right]^{-1} \quad (5.39)$$

Ausgehend von dieser Gleichung erfolgt nun die fehlerminimierende Anpassung der freien Parameter $k_1, k_2, k_3, k_4, A_1, A_2$ und a an 21 Meßwerte, die im wesentlichen experimentellen Untersuchungen aus [5.10] entstammen. Die Meßwerte liegen als integraler Abbrand $Abbr_{Boud}(t_V)$ und damit als Integration der Reaktionsratenbeziehung Gl. 5.39 über der Versuchsdauer t_V vor:

$$Abbr_{Boud}(t_V) = \int_0^{t_V} R_{CO_2}(T, v_{Norm}, p_{CO_2, \infty}, p_{CO_{\infty}}, Abbr_{Boud}(t)) dt \quad (5.40)$$

Auch hier entsprechen die angegebenen Partialdrücke von CO_2 und CO wiederum den rechnerisch leicht zugänglichen Werten in der Anströmung beim Eintritt in die jeweils betrachtete Kugellage. Der Partialdruck des Kohlenmonoxids $p_{CO_{\infty}}$ ist dann nach Gl. 4.7 direkt an den Partialdruck des Kohlendioxids gekoppelt und damit stöchiometrisch festgelegt.

Die innere Integration zur Berechnung des jeweils bis zum Zeitpunkt t vorliegenden Abbrandes $Abbr_{Boud}(t)$, der zur Beschreibung der Abbrandabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit erforderlich ist, erfolgt dabei in 25 äquidistanten Zeitschritten, in denen dann jeweils die Reaktionsrate als konstant angenommen wird. Damit erhält man schließlich die Reaktionsratengleichung

$$R_{CO_2} = \left[\underbrace{\left(\frac{1,15 \cdot 10^{12} \cdot \exp(-29\,000/T) \cdot p_{CO_2, \infty}}{1 + 10 \cdot \exp(-250/T) \cdot \sqrt{p_{CO_{\infty}}}} \times \left[1 - 0,553 \cdot \exp\left(-\frac{Abbr_{Boud}}{20}\right) \right] \right)}_{\text{Chemischer Anteil}} \right]^{-1} + \left[\underbrace{\left(230 \cdot v_{Norm}^{0,65} \cdot T^{0,34} \cdot p_{CO_2, \infty} \right)}_{\text{Stofftransportanteil}} \right]^{-1} \quad (5.41)$$

Reaktionsrate	$[R_{CO_2}]$	=	$mg\,cm^{-2}\,h^{-1}$
Graphittemperatur	$[T]$	=	K
CO_2 -Partialdruck am Lageneintritt	$[p_{CO_2, \infty}]$	=	bar
CO -Partialdruck am Lageneintritt	$[p_{CO_{\infty}}]$	=	bar
Strömungsgeschwindigkeit	$[v_{Norm}]$	=	ms^{-1}
Abbrand	$[Abbr_{Boud}]$	=	mg/cm^2

Damit lassen sich die 21 Meßwerte mit einer Standardabweichung von etwa 15 % analytisch beschreiben. In Abb. 5.8 ist die Reaktionsratengleichung Gl. 5.41 als Funktion der Temperatur mit den Meßpunkten, normiert auf einen Kohlendioxidpartialdruck von 0,2 bar, bei unendlich großem Abbrand dargestellt. Hier ist die gute Übereinstimmung der analytischen Funktion mit den experimentellen Daten verdeutlicht.

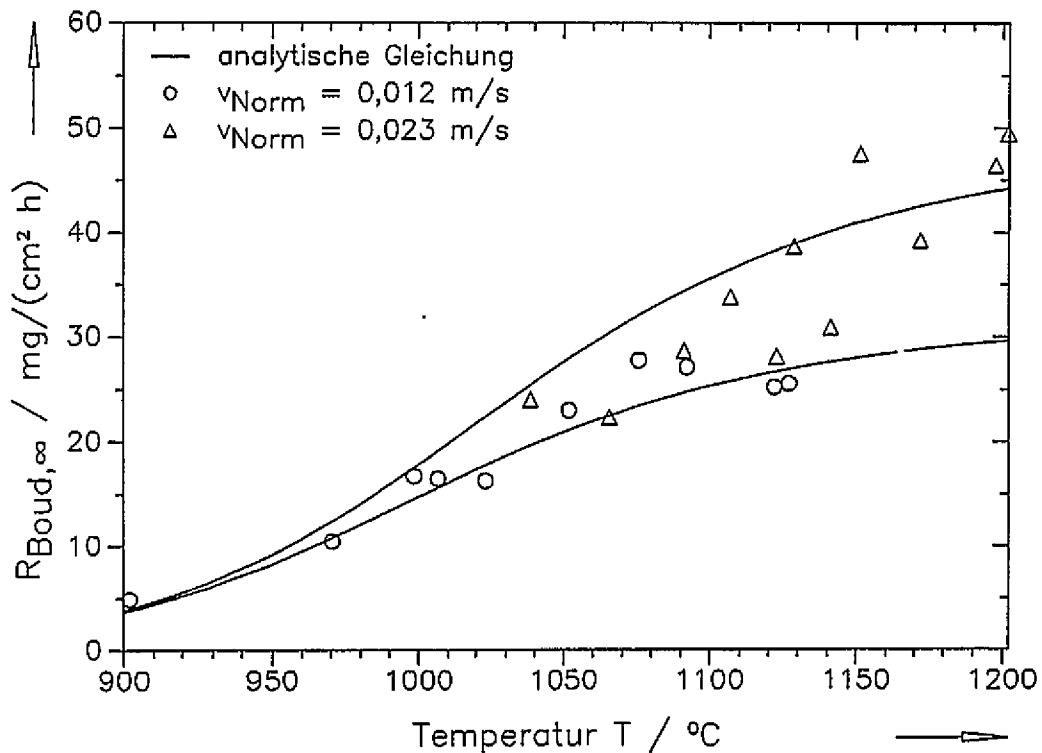


Abb. 5.8: Reaktionsrate der Boudouard-Reaktion als Funktion der Temperatur bei einem CO_2 -Partialdruck von 0,2 bar und unendlich großem Abbrand ($\text{Abbr}_{\text{Boud}} \rightarrow \infty$) für verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten

Bei der Vergasung sind die Graphitumsätze in der Kugelschüttung insgesamt wesentlich niedriger als bei der Verbrennung mit Sauerstoff. So betragen die maximal gemessenen Reaktionsraten bei 1200 °C hier nur etwa 20 % der Werte bei der Sauerstoffoxidation.

In Abb. 5.9 ist die Abbrandabhängigkeit des chemischen Anteils der Reaktionsrate der Vergasung dargestellt. Hier ist die Funktion entsprechend Gl. 5.36 aufgetragen, also das Verhältnis des aktuellen chemischen Anteils R_R zu dem bei unendlich großen Abbränden auftretenden Anteil $R_{R,\infty}$. Demnach verdoppelt sich die Reaktionsrate durch die Zunahme der an der Reaktion beteiligten inneren Oberfläche. Der Grenzwert $R_{R,\infty}$ wird allerdings schon bei relativ geringen Abbränden von etwa 40 mg/cm² nahezu erreicht.

Der bedeutsame Einfluß der Inhibierung durch das Reaktionsprodukt Kohlenmonoxid auf den chemischen Anteil R_R wird in Abb. 5.10 verdeutlicht. Zum Vergleich ist hier eine Reaktion erster Ordnung mit eingetragen, wie sie ohne Inhibierung ablaufen würde. Die Abbildung veranschaulicht den im Experiment und in der numerischen Optimierung signifikanten Effekt unter den für Lufteinbruchstörfälle gegebenen stöchiometrischen Randbedingungen, bei denen nur bestimmte Partialdruckverhältnisse $p_{\text{CO}_\infty}/p_{\text{CO}_2,\infty}$ auftreten können. Der Darstellung ist zu entnehmen, daß mit abnehmendem CO_2 -Partialdruck und damit zunehmendem CO-Gehalt die Reaktionsgeschwindigkeit infolge der starken Hemmung sehr schnell abfällt.

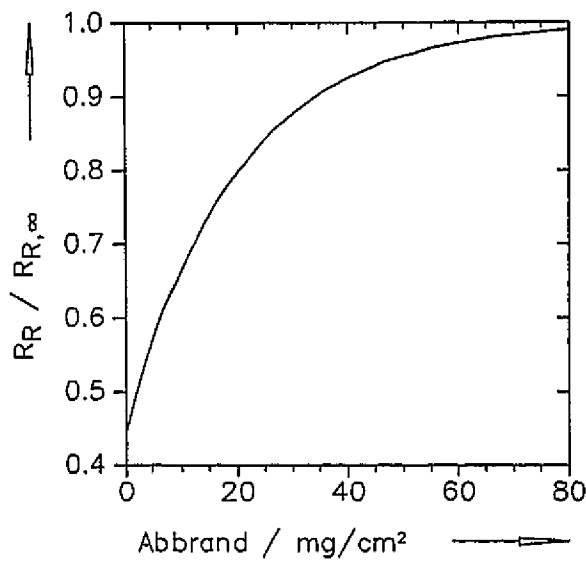


Abb. 5.9: Abbrandabhängigkeit des chemischen Anteils der Reaktionsrate der Vergasung

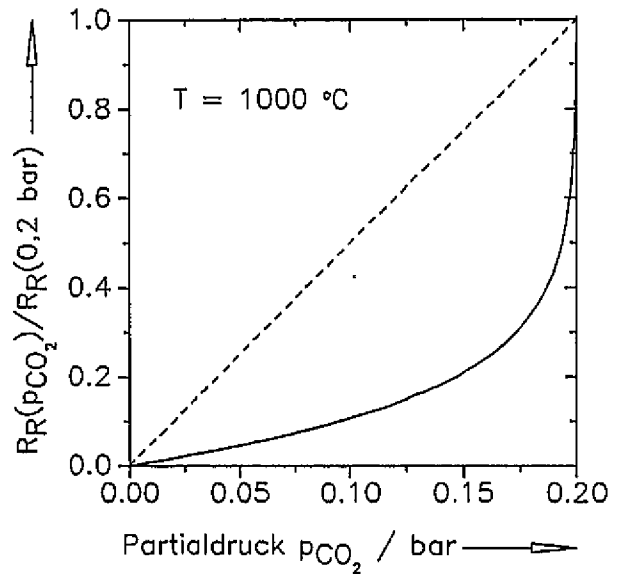


Abb. 5.10: Einfluß der Inhibierung durch das Reaktionsprodukt CO auf die Reaktionsrate der Vergasung bei $T = 1000 \text{ °C}$

5.4 Vergleich mit Messungen anderer Autoren

Im Zuge von Untersuchungen zu extremen Lufteinbruchstörfällen in Hochtemperaturreaktoren sind auch im Forschungszentrum Jülich experimentelle Arbeiten zur Kinetik der Reaktionen von unbestrahlten graphitischen Reaktormaterialien mit Sauerstoff durchgeführt worden [5.7, 5.15, 5.16]. Mit den dabei an der sogenannten NOVA-Versuchsanlage gewonnenen Ergebnissen im Porendiffusionsbereich bei Temperaturen zwischen 680 °C und 930 °C und Sauerstoffpartialdrücken zwischen $0,015 \text{ bar}$ und $0,15 \text{ bar}$ wurden Reaktionsratenbeziehungen in Hinshelwood-Langmuir-ähnlichen Korrelationen zusammengefaßt. Wegen der Verwendung der völlig anders konzipierten Versuchsanlage mit dadurch bedingten andersgearteten Strömungsbedingungen ist jedoch ein direkter Vergleich der Ergebnisse mit den eigenen Messungen nicht möglich. Im folgenden soll daher die in [5.16] angegebene Reaktionsrate für Matrixgraphit A 33 mit den Stoffübergangsverhältnissen in einem Kugelhaufen bei Naturkonvektion gekoppelt werden, um die so bestimmten Graphitumsatzraten mit der in Abschn. 5.3.3 abgeleiteten Beziehung Gl. 5.29 vergleichen zu können.

5.4.1 Ergebnisse der NOVA-Versuche

Der im Forschungszentrum Jülich für die reaktionskinetischen Experimente eingesetzte Versuchskreislauf NOVA (Niederdruckoxidationsversuchsanlage) beinhaltet als zentrales Element ein 350 mm langes Rohr aus dem jeweils zu untersuchenden Graphit mit einem Innendurchmesser von 6 mm und einer Wandstärke von 4 mm , welches die

Meßstrecke darstellt. Diese Meßstrecke wird aus mit konischen Enden versehenen Einzelrohren gebildet, die aufeinander gesteckt werden. Das Graphitrohr wird bei den Experimenten im direkten Stromdurchgang elektrisch auf die gewünschte Versuchstemperatur aufgeheizt, die über ein Regelpyrometer eingestellt und konstant gehalten werden kann. Innerhalb der Probensäule bildet sich dabei ein axiales Temperaturprofil mit einem breiten Temperaturplateau im Bereich des zentralen Einzelrohres der Meßstrecke aus.

Vor Beginn der eigentlichen Versuchsreihe wird die Meßstrecke bei 1300 °C ausgeheizt und dabei bereits mit dem Heliumnenndurchsatz durchströmt. Nach Erreichen der Versuchstemperatur wird eine vorgegebene, angefeuchtete Sauerstoffmenge in den Heliumstrom eingespeist und der Versuchskreislauf nun von einem O₂/He-Gemisch bei einem Gesamtdruck von 1,5 bar durchströmt. Als Meßstreckennenndurchsatz wird für die meisten Versuche 100 l_{Norm}/min gewählt, um einen Sauerstoffkonzentrationsabfall von weniger als 5 % der mittleren Sauerstoffkonzentration über der Meßstreckenlänge zu gewährleisten und damit eine eventuelle Änderung der Reaktionsordnung vermeiden zu können.

Während eines Versuches werden die abnehmende Sauerstoffkonzentration sowie die entsprechend zunehmenden Konzentrationen der Reaktionsprodukte CO und CO₂ mit einem Massenspektrometer bestimmt. Desweiteren wird die Gastemperatur vor und hinter der Meßstrecke sowie die Feuchte gemessen. Der Versuchslauf wird beendet, sobald der Sauerstoffanteil im Versuchskreislauf auf einen vorgegebenen Wert abgefallen ist. Nach Reinigung des Kreislaufs und neuer Beladung der Meßstrecke mit einem O₂/He-Gemisch der ursprünglichen Anfangskonzentrationen wird der nächste Versuchslauf gestartet. Der Vorgang wird solange wiederholt, bis sich die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen zwei Versuchsläufen nicht mehr ändert. Durch diese Vorgehensweise können abbrandabhängige kinetische Daten ermittelt werden.

Die Meßwerte dienen in Verbindung mit der durch Wägung ermittelten Gewichtsabnahme der Einzelrohre als Basis für die Ableitung von Reaktionsraten. Mittels eines Computer-Codes ist eine von den Autoren gewählte Hinshelwood-Langmuir-ähnliche Funktion

$$R_{O_2} = \frac{k_1 \cdot p_{O_2}}{1 + k_2 \cdot p_{O_2}^{0,5}} \cdot \left(\frac{D}{D_0}\right)^{0,5} \quad (5.42)$$

an die experimentellen Daten angepaßt worden, wobei D_0 der binäre Diffusionskoeffizient unter Standardbedingungen ist, d. h. in diesem Fall bei einem Gesamtdruck von 1,5 bar im Inertgas Helium. Die Temperaturabhängigkeit der Koeffizienten k_1 und k_2 wird durch eine Arrheniusfunktion

$$k_i = k_{0,i} \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{R_0 \cdot T}\right) \quad (5.43)$$

beschrieben. Durch die Vorgabe dieser theoretisch erarbeiteten Lösungsstruktur und der anschließenden Anpassung der freien Parameter an die Meßwerte wird zunächst die folgende Reaktionsratengleichung für den Matrixgraphit A 33 als zugeschnittene

Größengleichung angeben:

$$R_{O_2} = \frac{2,34 \cdot \exp(-12850/T) \cdot p_{O_2,\infty}}{1 + 0,00399 \cdot \exp(1569/T) \cdot p_{O_2,\infty}^{0,5}} \quad (5.44)$$

Reaktionsrate	$[R_{O_2}]$	=	$\text{mg cm}^{-2} \text{s}^{-1}$
Graphittemperatur	$[T]$	=	K
O ₂ -Partialdruck in der Kernströmung	$[p_{O_2,\infty}]$	=	Pa

in die die Variablen in den angegebenen Dimensionen einzusetzen sind. Die angegebene Reaktionsrate bezieht sich auf die zu Versuchsbeginn vorliegende geometrische Oberfläche der Graphitproben, die von der Gasströmung benetzt wird.

Die Gleichung stellt die näherungsweise abbrandunabhängige Korrosionsrate dar, die sich theoretisch bei unendlich großen Abbrandwerten einstellen würde. Wie die Untersuchungen in [5.7] zeigen, wird diese quasistationäre Reaktionsrate de facto bereits bei Abbränden von etwa 30 - 40 mg/cm² erreicht. Damit liegt die Abbrandabhängigkeit der Verbrennung in der gleichen Größenordnung, wie sie laut Gl. 5.41 auch bei der Vergasung festgestellt wurde. Die folgenden Betrachtungen sollen jedoch auf die stationären Reaktionsraten beschränkt bleiben.

In Gl. 5.44 ist der Partialdruck des Sauerstoffs in der Kernströmung einzusetzen. Bei einer späteren, erneuten Auswertung der Experimente ist jedoch festgestellt worden, daß diese Beziehung den Stofftransport, der mit zunehmender Temperatur immer bedeutsamer für den Graphitumsatz wird, nicht ausreichend berücksichtigt und daher die Abweichungen immer größer werden. In [5.16] sind daher mit Hilfe des Programmsystems REACT/THERMIX die bei den Versuchsreihen herrschenden Strömungsbedingungen (turbulente Rohrströmung) nachgerechnet worden, um den Sauerstoffpartialdruck an der Feststoffoberfläche $p_{O_2,w}$ dabei iterativ mittels eines Newton-Raphsen-Verfahrens zu bestimmen. Mit dem so berechneten Wandpartialdruck des Sauerstoffs sind anschließend neue Koeffizienten der Reaktionsratengleichung ermittelt worden. Die überarbeitete Beziehung nimmt dann die Form

$$R_{O_2} = \frac{45,59 \cdot \exp(-15370/T) \cdot p_{O_2,w}}{1 + 0,037 \cdot p_{O_2,w}^{0,5}} \quad (5.45)$$

Reaktionsrate	$[R_{O_2}]$	=	$\text{mg cm}^{-2} \text{s}^{-1}$
Graphittemperatur	$[T]$	=	K
O ₂ -Partialdruck an der Feststoffoberfläche	$[p_{O_2,w}]$	=	Pa

an, wobei hier der Sauerstoffpartialdruck an der Phasengrenzfläche $p_{O_2,w}$ zu verwenden ist. Dadurch spielen die Strömungszustände und die Geometrie in dieser Gleichung keine Rolle mehr. Die Gl. 5.45 ist nach Angabe der Autoren gültig im Porendiffusionsbereich bei Temperaturen von 680 - 930 °C, so daß ihre Anwendung in einem anderen Temperaturbereich als Extrapolation zu verstehen ist.

5.4.2 Vergleich der Reaktionsraten

Um die mit Gl. 5.45 beschriebene Reaktionsrate mit der durch Gl. 5.29 definierten Umsatzrate für eine Schüttung von kugelförmigen Brennelementen aus A 33 Matrixgraphit vergleichen zu können, muß zunächst mit Hilfe der entsprechenden Stoffübergangsverhältnisse der Sauerstoffwandpartialdruck $p_{O_2,w}$ rechnerisch bestimmt werden.

Unter der Voraussetzung, daß der konvektiv zur Phasengrenzfläche transportierte Sauerstoffmolenstrom dort auch umgesetzt wird, kann dessen Partialdruck an der Feststoffoberfläche $p_{O_2,w}$ dann mit Hilfe der Beziehung

$$\frac{45,59 \cdot \exp(-15370/T) \cdot p_{O_2,w}}{1,2 \cdot (1 + 0,037 \cdot p_{O_2,w}^{0,5})} = \frac{\beta}{R_0 \cdot T} \cdot \Delta p_{O_2,in} \quad (5.46)$$

iterativ durch ein Newton-Verfahren berechnet werden. Hierbei setzt die logarithmische Partialdruckdifferenz des Sauerstoffs

$$\Delta p_{O_2,in} = \frac{p_{O_2,e} - p_{O_2,a}}{\ln \left(\frac{p_{O_2,w} - p_{O_2,e}}{p_{O_2,w} - p_{O_2,a}} \right)}, \quad (5.47)$$

$p_{O_2,w}$	Sauerstoffpartialdruck an der Feststoffoberfläche
$p_{O_2,e}$	Sauerstoffpartialdruck am Kernströmungseintritt
$p_{O_2,a}$	Sauerstoffpartialdruck im Kernströmungsausritt

einen entlang des jeweils betrachteten Strömungsabschnitts, der im folgenden der Höhe einer Brennelementkugellage entsprechen soll, konstanten Partialdruck $p_{O_2,w}$ an der Graphitoberfläche voraus. Da der Sauerstoffpartialdruck jedoch naturgemäß örtlich variiert, kann der so ermittelte Wert bei der hier durchgeführten Diskretisierung lediglich einen Mittelwert darstellen, der dann für die jeweilige Kugellage repräsentativ sein soll.

Der mittlere Stoffübergangskoeffizient β in Gl. 5.46, der entsprechend Gl. 5.11 berechnet werden kann, muß hier unter Ausnutzung der Analogie zwischen Wärme- und Stoffübertragung mittels einer geeignet zu wählenden Sherwood-Beziehung, die selbst im wesentlichen von der durchströmten Geometrie, der Reynolds-Zahl und der Schmidt-Zahl abhängt, bestimmt werden. Für eine durchströmte Kugelschüttung werden von verschiedenen Autoren unterschiedliche Korrelationen angegeben, die letztendlich auch zu unterschiedlichen Ergebnissen führen [5.17 - 5.19].

Die von Brauer [5.18] aufgestellte Sherwood-Relation basiert auf Untersuchungen an Füllkörperschichten, wobei die grundlegenden Betrachtungen des Stoffüberganges an ruhenden und auch wirbelnden Kugelschichten durchgeführt wurden. Daraus wurde eine Bestimmungsgleichung für eine mittlere Sherwood-Zahl Sh_m in Abhängigkeit von $f_L \cdot Re \cdot Sc$ in der Form

$$Sh_m = 1,24 \cdot (f_L \cdot Re \cdot Sc)^{1/3} \quad (5.48)$$

abgeleitet. Die Reynolds-Zahl wird in diesem Fall definiert durch

$$Re = \frac{1}{1 - \varepsilon} \cdot \frac{v \cdot d_{BE}}{\nu}, \quad (5.49)$$

wobei v der Strömungsgeschwindigkeit im leer gedachten Behälterquerschnitt entspricht. Die Lückengradfunktion f_L wird dabei im mittleren Bereich $0,25 < \varepsilon < 0,75$ durch die einfache Gleichung

$$f_L^{1/3} = 3 \cdot (0,12 + \varepsilon) \quad (5.50)$$

angenähert. Damit läßt sich der Stoffübergang in Kugelschichten mit regelloser Verteilung im Bereich $0,1 < Re < 100$ gut beschreiben. Aus weiteren Meßdaten verschiedener Autoren leitete Brauer dann die Korrelation

$$Sh_m = Re \cdot Sc^{1/3} \cdot (0,12 + \varepsilon) \cdot \left(\frac{3,72}{Re^{2/3}} + \frac{1,06}{30 + Re^{1/3}} \right) \quad (5.51)$$

ab, deren Gültigkeitsbereich mit $0,1 < Re < 10^4$ auf ein wesentlich größeres Intervall von Reynolds-Zahlen ausgedehnt ist. Der zweite, additive Term in der Klammer der Gleichung wird erst oberhalb von $Re = 10^2$ bedeutsam, für kleine Reynoldszahlen geht Gl. 5.51 in Gl. 5.48 über.

Da die Berechnung der Reaktionsrate nach Gl. 5.45 nur durch eine iterative Bestimmung des unbekanntenen Sauerstoffpartialdruckes an der Feststoffoberfläche erfolgen kann, wurde ein Rechenprogramm erstellt, das die angegebene Reaktionsrate, die den chemischen Anteil repräsentiert, mit dem Stofftransport des Reaktanden zur Feststoffoberfläche koppelt. Die dazu notwendige Bestimmung des Stoffübergangskoeffizienten β erfolgt mit der Sherwood-Korrelation nach Brauer [5.18]. Der so ermittelte Wert des Wandpartialdruckes $p_{O_2,w}$ dient dann zur Berechnung der Reaktionsrate.

Im Gegensatz zu Gl. 5.45, die durch die Verwendung des Wandpartialdruckes von der jeweiligen Geometrie und den Strömungsvorgängen entkoppelt ist, berücksichtigt Gl. 5.29 sowohl den Stofftransport als auch die eigentliche chemische Umsetzung. Die Gesamtreaktionsrate kann damit unmittelbar durch Einsetzen der Graphittemperatur T , der Strömungsgeschwindigkeit v_{Norm} und des Sauerstoffpartialdruckes in der Anströmung $p_{O_2,\infty}$ berechnet werden. Definitionsgemäß wird dabei der Partialdruck beim Eintritt in die Kugellage verwendet. Durch Gleichsetzen des chemischen Anteils

$$R_R = 7,2 \cdot 10^9 \cdot \exp(-16140/T) \cdot p_{O_2,w} \quad (5.52)$$

mit dem Stofftransportanteil

$$R_D = 770 \cdot v_{Norm}^{0,65} \cdot T^{0,34} \cdot (p_{O_2,\infty} - p_{O_2,w}) \quad , \quad (5.53)$$

die jeder für sich die Reaktionsrate vollständig beschreiben, kann der Sauerstoffwandpartialdruck $p_{O_2,w}$, der dann entsprechend der gewählten Diskretisierung am Eintritt in die Kugellage vorliegt, leicht ermittelt werden.

In Abb. 5.11 sind die Reaktionsraten nach Gl. 5.45 und Gl. 5.29 für die drei im Experiment verwendeten Normgeschwindigkeiten als Funktion der Temperatur bei einem Eintrittspartialdruck in die Kugellage von $p_{O_2,\infty} = 0,2$ bar dargestellt. Wie der Abbildung zu entnehmen ist, sind die qualitativen Kurvenverläufe der berechneten Reaktionsraten gleich. Bei Temperaturen unterhalb von 700 °C, wenn der chemische Anteil

die Reaktionsrate dominiert, zeigt sich die limitierende Wirkung der chemischen Umsetzung bei beiden Beziehungen in gleicher Weise. Der Graphitumsatz ist dann für beide Gleichungen nahezu identisch. Mit zunehmender Temperatur und damit zunehmendem Einfluß des Stofftransportes sind die mit Gl. 5.45 berechneten Reaktionsraten für alle drei Strömungsgeschwindigkeiten größer als die nach Gl. 5.29 ermittelten. Dies läßt sich mit der verwendeten Sherwood-Beziehung nach Brauer erklären, die größere Werte liefert als die durch den Koeffizientenvergleich aus Gl. 5.29 bestimmten Sherwood-Zahlen. Die Abweichungen sind jedoch immer geringer als 20 %, so daß insgesamt bei den Reaktionsraten eine zufriedenstellende Übereinstimmung festgestellt werden kann.

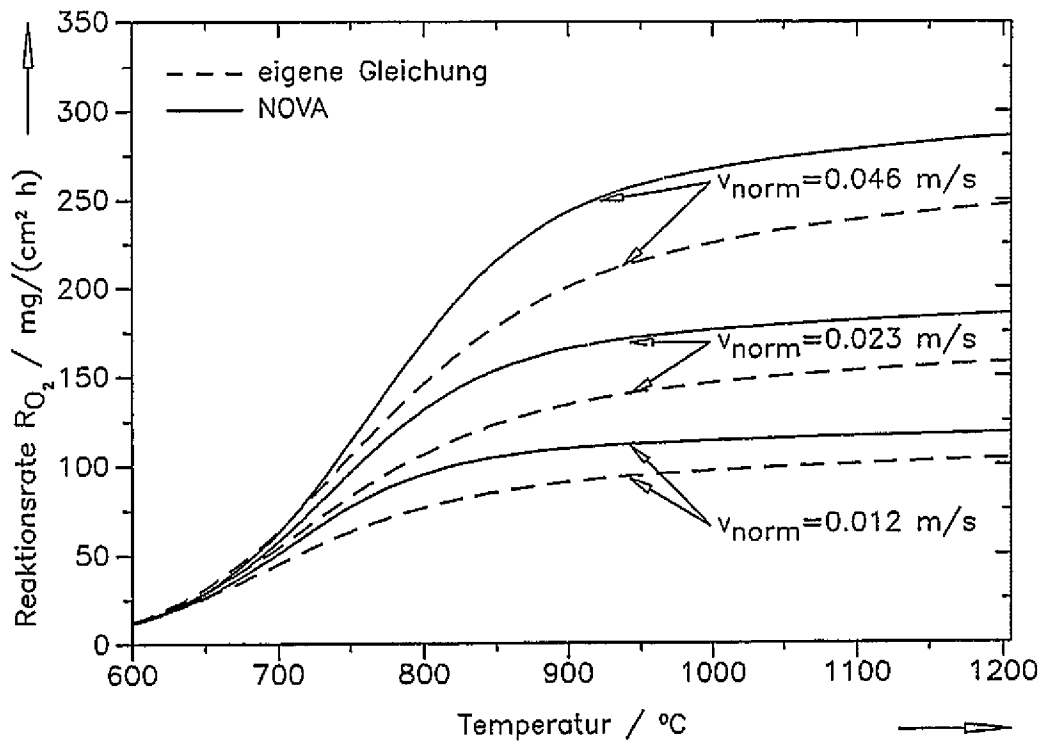


Abb. 5.11: Vergleich der Reaktionsraten als Funktion der Temperatur

6 Ergebnisse der Korrosionsversuche mit der VELUNA-Versuchsanlage

Im Fachgebiet Energietechnik an der Universität -GH-Duisburg ist die in Abschn. 4.2.2 beschriebene VELUNA-Versuchsanlage unter folgenden grundsätzlichen Zielsetzungen aufgebaut worden:

- Validierung der Reaktionsratengleichungen durch Korrosionsversuche an 3,6 m hohen Kugelpackungen oder Kombinationen aus Reflektorstrukturen und Kugelschüttung durch Versuche mit Temperaturtransienten,
- Charakterisierung des freigesetzten Aerosols durch Messungen an hohen Kugelschüttungen (s. Kap. 7),
- Validierung mehrdimensionaler Rechenprogramme durch Simulationsrechnungen des Versuchsstandes, wie dies z. B. in [4.1] geschehen ist.

Im folgenden sollen die experimentellen Ergebnisse, die in den Korrosionsversuchen an der VELUNA-Versuchsanlage gewonnen wurden, vorgestellt werden.

6.1 Messung der Gaszusammensetzung

Um einen Überblick über die Reaktionsgaszusammensetzung am Austritt einer Kugelschüttung von 3,6 m Höhe zu erhalten, wurde der VELUNA-Versuchsbehälter von der Umgebungstemperatur bis auf etwa 1 030 °C aufgeheizt. Währenddessen durchströmte ein konstanter Luftmassenstrom die Kugelpackung mit einer Strömungsgeschwindigkeit von $v_{Norm} = 0,012$ m/s. Die wichtigsten dabei gemessenen Bestandteile der Reaktionsgaszusammensetzung, Sauerstoff, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid sind in Abb. 6.1a als Funktion der über der Höhe gemittelten Graphittemperatur dargestellt.

Bei Temperaturen unterhalb von 300 °C durchströmt die eingespeiste Luft die Kugelpackung, wobei fast keine Verbrennungsreaktion stattfindet. Oberhalb von 300 °C wird der Sauerstoff zunehmend zu Kohlendioxid und Kohlenmonoxid umgesetzt. Das lokale Maximum des CO bei etwa 550 °C weist auf primär an der Graphitoberfläche gebildetes Kohlenmonoxid hin, daß aufgrund der geringen Temperaturen in der Kugelschüttung nicht vollständig zu CO₂ nachverbrannt werden kann. Zwischen 600 °C und 800 °C wird der Luftsauerstoff dann nahezu vollständig innerhalb der Kugelschüttung zu Kohlendioxid umgesetzt. Oberhalb von etwa 800 °C nimmt der Kohlenmonoxidanteil im Reaktionsgas wieder zu. Durch die Boudouard-Reaktion setzt nun die Vergasung des Graphits mit dem entstandenen Kohlendioxid ein.

Bei Erreichen einer mittleren Graphittemperatur von 1030 °C wurde anschließend die Reaktionsgaszusammensetzung als Funktion der Strömungsgeschwindigkeit gemessen. Dazu wurde die Normgeschwindigkeit von 0,012 m/s langsam auf 0,05 m/s erhöht. Die dabei gemessenen Volumenanteile an Kohlendioxid und Kohlenmonoxid im Reaktionsgas sind in Abb. 6.1b dargestellt.

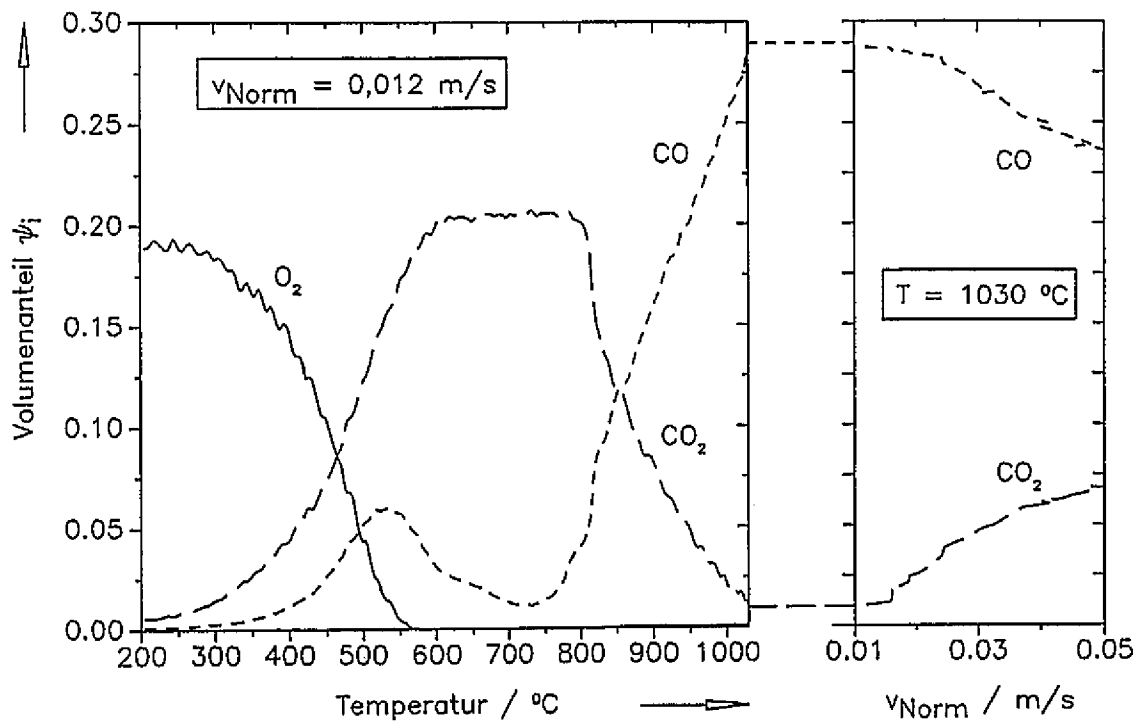


Abb. 6.1a: Gemessene Reaktionsgaszusammensetzung als Funktion der mittleren Graphittemperatur bei einer Strömungsgeschwindigkeit von $v_{Norm} = 0,012 \text{ m/s}$

Abb. 6.1b: Gemessene Reaktionsgaszusammensetzung als Funktion der Strömungsgeschwindigkeit

Mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit nimmt der CO-Gehalt wegen der geringer werdenden Verweilzeit des Reaktionsgases in der Kugelpackung ab. Während bei 1030 °C und $v_{Norm} = 0,012 \text{ m/s}$ die Verweildauer ausreicht, die Vergasung fast vollständig ablaufen zu lassen, führt eine Steigerung der Normgeschwindigkeit wieder zu größeren Kohlendioxidanteilen. Dies zeigt deutlich, daß es sich bei den gemessenen Gaszusammensetzungen um chemische Ungleichgewichte handelt.

6.2 Validierung der A 33-Reaktionsrate durch Versuche an Kugelschüttungen

Im vorangegangenen Kapitel 5 sind empirische Reaktionsratengleichungen auf der Basis von Meßwerten abgeleitet worden. Die Meßdaten stammen aus Versuchsreihen, bei denen die Versuchsparameter Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit so weit möglich

konstant gehalten wurden. Die auf diese Weise bestimmten Umsatzraten können in mehrdimensionalen Rechenprogrammen [4.1] implementiert werden und ermöglichen so die Simulation von Lufteinbruchsstörfällen in Hochtemperaturreaktoren durch die Erfassung der Graphitkorrosion und der dadurch bedingten thermischen Quellterme. Dies ist nicht Gegenstand dieser Arbeit, jedoch soll im weiteren eine experimentelle Überprüfung der Reaktionsraten anhand von Versuchen mit zeitlich variablen axialen Temperaturprofilen erfolgen.

Um die mit Gl. 5.29 definierte Reaktionsrate von kugelförmigen HTR-Brennelementen aus A33-Matrixgraphit mit Luftsauerstoff zu validieren, sind an der VELUNA-Versuchsanlage mehrere Experimente an Kugelschüttungen von 3,6 m Höhe bei Starttemperaturen von etwa 800 °C, 900 °C und 1000 °C durchgeführt worden. Ist nach dem inertem Aufheizen der Kugelpackung die gewünschte Starttemperatur und ein weitgehend stationäres Temperaturverhalten erreicht, beginnt die Einspeisung des definiert befeuchteten Luftmassenstroms, der während der zweistündigen Versuchsdauer konstant gehalten wird. Im vorliegenden Fall ist für die Versuche ein Massenstrom von 6,12 kg/h gewählt worden. Dies entspricht der mittleren der drei ausgewählten Strömungsgeschwindigkeiten von $v_{Norm} = 0,023$ m/s im freien Behälterquerschnitt oberhalb der Kugelpackung.

Während der Lufteinspeisedauer wird kein Einfluß auf das sich ausbildende Temperaturprofil in der Kugelpackung genommen, die eingestellten Heizwendeltemperaturen der Versuchsstandsbeheizung werden nicht mehr verändert. Sämtliche Meßwerte (vgl. Abb. 4.6) wie z. B. der axiale Temperaturverlauf in der Kugelpackung und die Zusammensetzung des Reaktionsgases werden mit einer Taktzeit von 80 s zeitlich gemittelt und dann auf der Festplatte des angeschlossenen Personal-Computer abgespeichert. Die Graphitkugeln werden zur Bestimmung des Abbrandprofils vor und nach dem Versuch gewogen.

6.2.1 Berechnung der Reaktionsraten und Masseverluste

Um anhand der im Experiment gewonnenen Masseverluste der einzelnen Kugellagen die Reaktionsratenbeziehung Gl. 5.29 zu überprüfen, ist ein FORTRAN-Programm erstellt worden, dessen Ablaufschema in Abb. 6.2 dargestellt ist.

In diesem Programm wird der Masseverlust Δm der ersten zehn Kugellagen, in denen die Graphitverbrennung mit Luftsauerstoff nahezu vollständig abläuft, in Abhängigkeit der gemessenen zeitlich variablen Graphittemperaturen, der Strömungsgeschwindigkeit v_{Norm} und des jeweils zu berechnenden Sauerstoffpartialdrucks $p_{O_2, ein}$ beim Eintritt in eine Kugellage mit Hilfe von Gl. 5.29 berechnet. Die Verwendung dieser Gleichung setzt entsprechend Kap. 5.2 vereinfachend voraus, daß bei der Verbrennung zunächst nur Kohlendioxid als Reaktionsprodukt entsteht. Eine anschließende Vergasung des Graphits mit dem entstandenen CO₂ wird nicht berücksichtigt. Der so rechnerisch bestimmte Graphitmasseverlust kann anschließend mit den durch die Wiegung ermittelten Meßwerten verglichen werden.

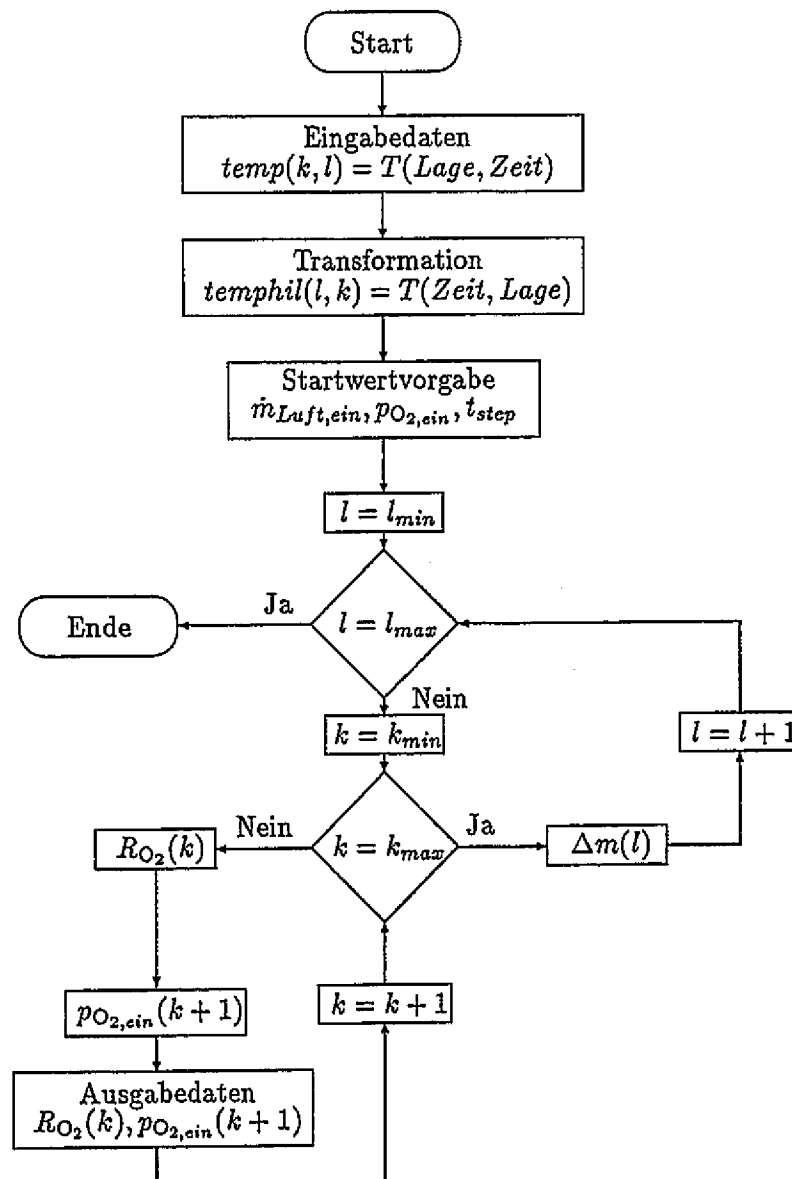


Abb. 6.2: Programmablaufplan des Fortran-Programms zur Validierung der Reaktionsratengleichung für den Matrixgraphit A 33

Zunächst werden die im Versuch gemessenen und alle $t_{step} = 80$ s abgespeicherten Graphittemperaturen als Funktion der Kugellage k und des Zeitschritts l unter der Annahme eingelesen, daß die Meßwerte während des betrachteten Zeitintervalls von 80 s annähernd konstant sind. Über die Vorgabe des gemessenen Eintrittsluftmassenstroms $\dot{m}_{Luft,ein}$ und damit unmittelbar auch der Strömungsgeschwindigkeit v_{Norm} sowie des ebenfalls gemessenen Sauerstoffpartialdrucks am Eintritt in den Versuchsstand kann die Reaktionsrate $R_{O_2}(1)$ in der ersten Kugellage im ersten Zeitschritt mit Hilfe von

Gl. (5.29) berechnet werden. Daraus ergibt sich der Masseverlust mit der zu Versuchsbeginn vorliegenden äußeren Oberfläche A_0

$$\Delta m(1) = R_{O_2}(1) \cdot t_{step} \cdot A_0 \quad . \quad (6.1)$$

Der Austrittspartialdruck $p_{O_2,aus}(1)$ der ersten Kugellage

$$p_{O_2,aus}(1) = p_{O_2,ein}(1) \cdot \left(1 - \frac{M_{O_2}}{M_C} \cdot \frac{\Delta m(1)}{m_{O_2,ein}} \right) \quad (6.2)$$

mit der während des Zeitschritts von 80 s eingespeisten Sauerstoffmenge

$$m_{O_2,ein} = t_{step} \cdot \dot{m}_{Luft,ein} \cdot \frac{M_{O_2}}{M_{Luft}} \cdot \frac{p_{O_2,ein}(1)}{p_{ges}} \quad (6.3)$$

wird dann als Eintrittspartialdruck $p_{O_2,ein}(2)$ für die zweite Kugellage verwendet. Durch dieses sukzessive Vorgehen werden die Masseverluste der ersten zehn Kugellagen im ersten Zeitschritt berechnet. Im Anschluß wird auf analoge Weise der Masseverlust der einzelnen Kugellagen in den folgenden Zeitschritten mit den jeweils zugehörigen gemessenen Temperaturen bestimmt. Die Masseverluste Δm werden nach jedem Zeittakt aufsummiert, so daß schließlich der integrale Gesamtmasseverlust in jeder Kugellage für einen unmittelbaren Vergleich mit den Meßwerten zur Verfügung steht.

6.2.2 Korrosion bei einer Starttemperatur von 800 °C

In den folgenden Abbildungen sind die wichtigsten Ergebnisse des Versuchs bei einer Starttemperatur von 800 °C zusammengefaßt. Die Dauer der eigentlichen Lufteinspeisung beträgt zwei Stunden bei einer Normgeschwindigkeit von 0,023 m/s. Vor und nach der Korrosionszeit wird der Versuchsbehälter je vier Minuten mit Stickstoff gespült. Zum einen werden so definierte Ausgangsbedingungen eingestellt und zum anderen werden nach der Lufteinspeisung die restlichen Reaktionsgase ausgetrieben. Der Volumenanteil des Sauerstoffs der eingespeisten synthetischen Luft von 19,26 % ergibt bei einem Gesamtdruck im Versuchsbehälter von 1,059 bar einen Sauerstoffpartialdruck von 0,204 bar. Die während des Versuchs konstant gehaltene Heizwendeltemperatur lag in allen vier Heizungslagen bei etwa 820 °C.

In Abb. 6.3 ist das gemessene axiale Temperaturprofil in der Kugelschüttung zu verschiedenen Zeitpunkten wiedergegeben. Die ebenfalls gemessenen Volumenanteile der Reaktionsgaskomponenten Kohlendioxid und Kohlenmonoxid sind als Funktion der Versuchsdauer in Abb. 6.4 dargestellt. Ein Vergleich der gemessenen und der mit Gl. 5.29 berechneten Masseverluste nach einer zweistündigen Versuchsdauer zeigt Abb. 6.5 für die ersten zehn Kugellagen, wo der gesamte Sauerstoffumsatz erfolgt.

Die jeweils aktuelle Reaktionsrate ist eine Größe, die nicht unmittelbar als Meßwert vorliegt. Um dennoch eine Vorstellung von der Abhängigkeit der Umsatzgeschwindigkeit von dem sich entwickelnden Temperaturprofil zu erhalten, sind die mit dem Programm berechneten Reaktionsraten zu Versuchsbeginn, nach einer Stunde und zum Ende der Lufteinspeisung nach zwei Stunden in Abb. 6.6 dargestellt.

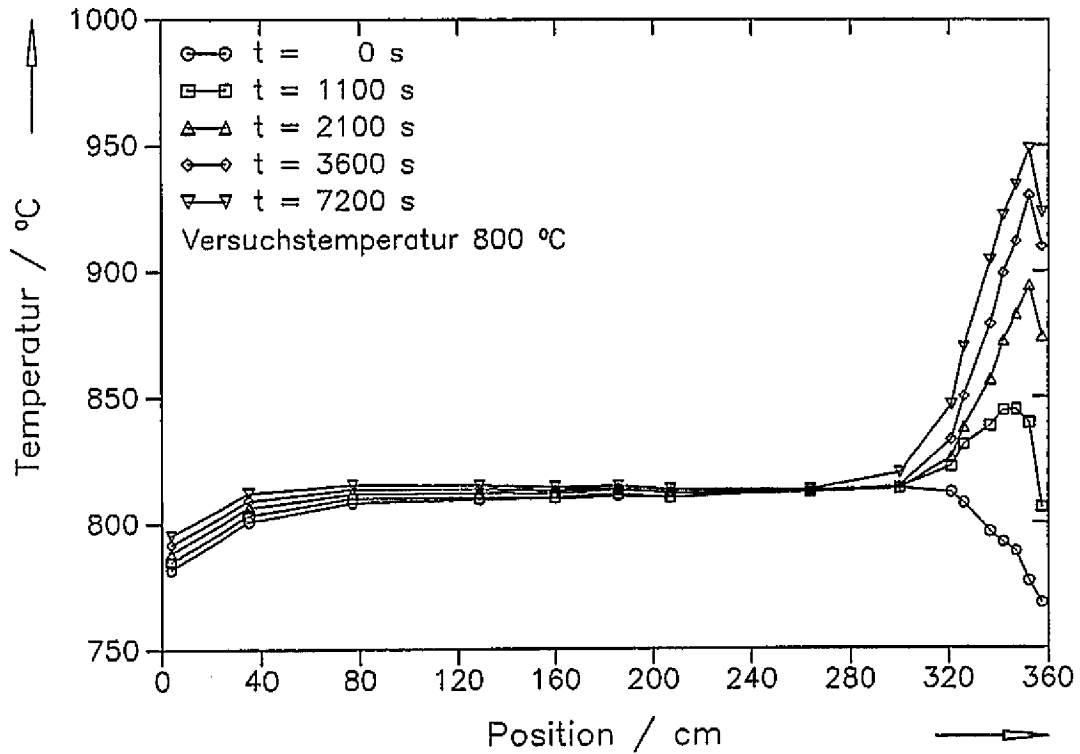


Abb. 6.3: Gemessener axialer Temperaturverlauf über der Höhe des Versuchsstands zu verschiedenen Zeitpunkten beim 800 °C-Versuch

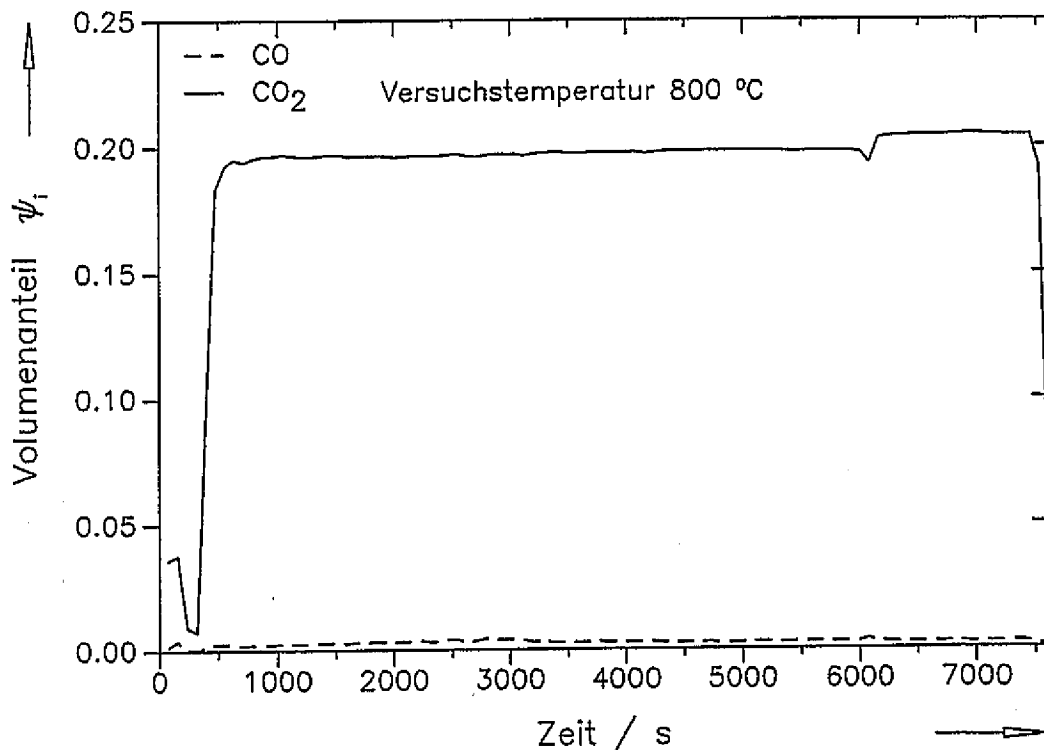


Abb. 6.4: Gemessene Gaszusammensetzung am Austritt des Versuchsstands als Funktion der Versuchsdauer beim 800 °C-Versuch

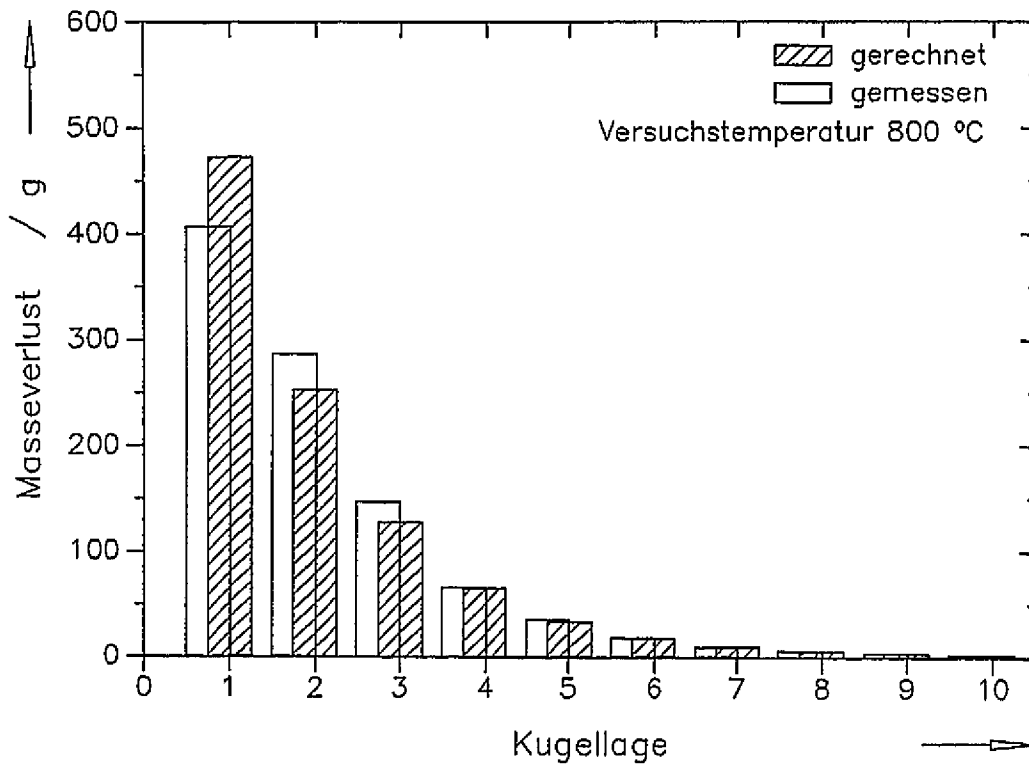


Abb. 6.5: Vergleich der gemessenen und der gerechneten Masseverluste in den ersten 10 Kugellagen nach einer Versuchsdauer von 2 h bei 800 °C

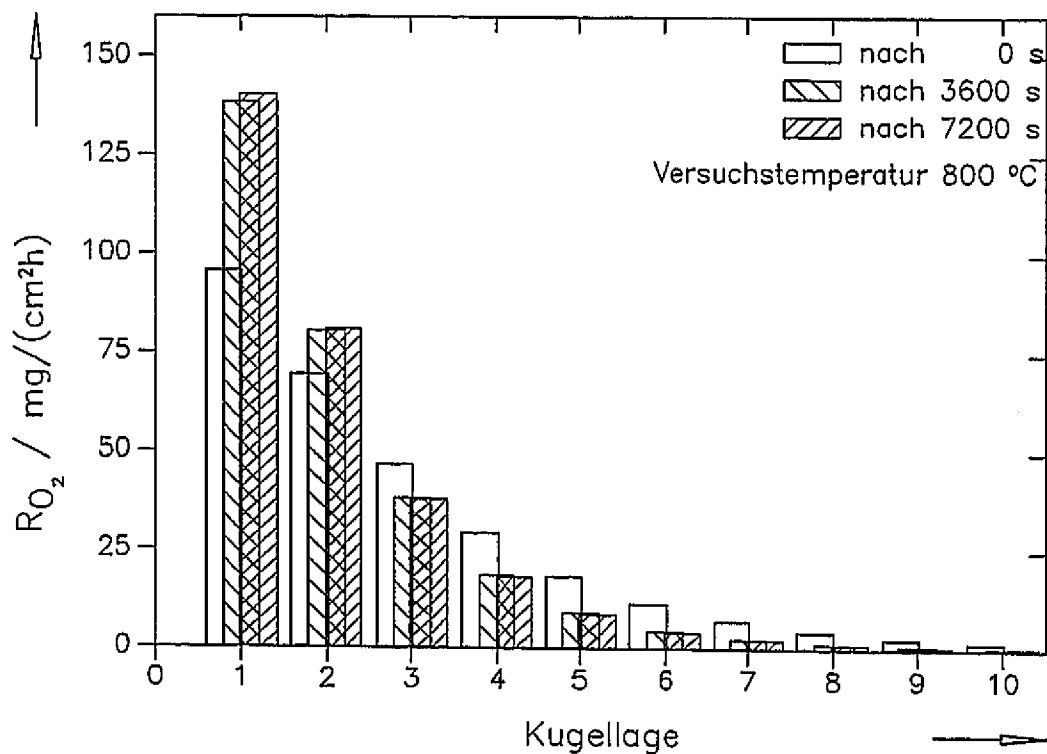


Abb. 6.6: Gerechnete Reaktionsraten in den ersten 10 Kugellagen zu verschiedenen Zeitpunkten beim 800 °C-Versuch

Die in Abb. 6.3 dargestellten Temperaturverläufe zeigen zu Versuchsbeginn im oberen und im unteren Bereich der Kugelpackung Abweichungen von der gewünschten Graphitstarttemperatur, die auf die in diesen Bereichen schlechtere Wärmeisolierung des Versuchsstands zurückzuführen ist. Die durch die exotherme Graphitverbrennung mit dem eingespeisten Luftsauerstoff freigesetzte Reaktionswärme führt jedoch schnell zu einer Aufheizung der unteren Kugellagen. Anhand dieser Temperaturentwicklung ist deutlich zu erkennen, daß die Korrosion im wesentlichen auf die ersten zehn Kugellagen beschränkt bleibt. Hier wird der Sauerstoff praktisch vollständig umgesetzt. Die Temperaturen bleiben in den oberen Lagen während der gesamten Versuchszeit nahezu konstant. Die größte Temperaturtransiente tritt in der zweiten Kugellage innerhalb der ersten Stunde der Lufteinspeisung auf. Dort stellt sich nach zweistündiger Versuchsdauer auch die Maximaltemperatur von etwa 950 °C ein. Der insgesamt nur noch geringe Temperaturanstieg in der zweiten Stunde ist auf die mit zunehmender Temperatur ebenfalls steigenden Wärmeverluste zurückzuführen, die die Verbrennungswärme kompensieren.

Die Reaktionsgaszusammensetzung (Abb. 6.4) ist beim 800 °C-Versuch näherungsweise konstant. Mit Beginn der Lufteinspeisung stellt sich rasch eine Gaszusammensetzung ein, bei der der eingespeiste Sauerstoff fast vollständig zu CO₂ umgesetzt ist. Diese Gaszusammensetzung ändert sich während des Versuchs praktisch nicht. Bei etwa 5 800 s ist eine Unstetigkeit im Verlauf der Volumenanteile zu erkennen. Hier mußte eine Gasflasche ausgetauscht werden, wobei die nun angeschlossene synthetische Luft geringfügig mehr Sauerstoff enthielt als die zuerst verwendete. Dies wird auch durch die leichte Zunahme des CO₂-Anteils deutlich. Die Boudouard-Reaktion, die zu einer Vergasung des Graphits mit dem entstandenen CO₂ führt, bewirkt bei den hier vorliegenden Temperaturen lediglich einen CO-Gehalt von 0,28 %.

Während der zweistündigen Lufteinspeisung sind in den 69 Kugellagen insgesamt 997 g Graphit umgesetzt worden. Davon entfallen auf die unteren zehn Lagen mit 977 g etwa 98 % des gesamten Masseverlustes. Die mit Gl. 5.29 berechneten Werte, die zum Vergleich in Abb. 6.5 mit den gemessenen eingetragen sind, ergeben im betrachteten Schüttungsbereich einen Graphitumsatz von 985 g. Auch die berechnete Verteilung zeigt bereits eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den gemessenen Werten. Die größte Abweichung tritt dabei in der ersten Kugellage auf, in der noch keine homogene Anströmung vorliegt. Die Reaktionsratengleichung 5.29 setzt allerdings homogene Strömungsverhältnisse voraus, so daß dadurch der Unterschied in der unteren Kugellage erklärt werden kann. Im VELUNA-Versuchsbehälter ist auf dem Behälterboden eine Stahlplatte mit 16 Bohrungen unterschiedlicher Durchmesser installiert worden, um eine gleichmäßige Verteilung des eintretenden Luftstroms über dem Versuchsquerschnitt zu erreichen. Wie Messungen der Strömungsgeschwindigkeit mit einem Hitzdrahtanemometer zeigten, kann auch bereits in der zweiten Kugellage von einer solchen homogenen Strömung ausgegangen werden. In der ersten Lage jedoch wird durch die Bodenplatte bedingt nicht die gesamte Oberfläche der Graphitkugeln umströmt. Demzufolge steht auch nicht die vollständige Graphitoberfläche für die Korrosion zur Verfügung und es werden daher nur etwa 85 % des berechneten Masseverlustes gemessen. Daraus resul-

tiert im Versuch unmittelbar ein höherer Sauerstoffeintrittspartialdruck in die zweite Kugellage, so daß der gemessene Masseverlust jetzt größer ist als der berechnete Wert.

Das Berechnungsprogramm bietet im Gegensatz zum Experiment die Möglichkeit, interessierende Größen wie z. B. die Reaktionsrate auch während des Versuchs innerhalb der Kugelpackung anzugeben. In Abb. 6.6 ist dies für drei ausgewählte Zeitpunkte geschehen. Die Reaktionsrate nimmt mit der Schüttungshöhe ab, da immer weniger Luftsauerstoff zur Verfügung steht. Dadurch wird auch die durch die exotherme Verbrennung freigesetzte Wärmemenge reduziert. Zu Beginn ist die Reaktionsrate in den ersten Kugellagen deutlich niedriger als nach einer Stunde Versuchsdauer, in der zweiten Stunde ändert sich die Reaktionsgeschwindigkeit jedoch kaum noch. Dies ist auf die Temperaturentwicklung zurückzuführen, da sich auch das Temperaturprofil im wesentlichen in der ersten Stunde ausbildet und sich anschließend nur noch wenig ändert.

6.2.3 Kontrollversuch bei einer Starttemperatur von 800 °C

In Kap. 5 wird für die Reaktionsratengleichung 5.29, die den Umsatz von A 33-Matrixgraphit beschreibt, eine empirische Standardabweichung von 18,6 % angegeben. Der Vergleich der gemessenen und der berechneten Masseverluste beim 800 °C-Versuch liefert also bei einer Maximalabweichung von etwa 15 % in der ersten Kugellage bereits zufriedenstellende Ergebnisse. Die Tatsache, daß die größte Abweichung jedoch im Bereich einer noch nicht ausgebildeten Strömung zu finden ist, macht eine genauere Betrachtung dieses Effekts sinnvoll. Um also die aufgetretenen Abweichungen in der ersten Kugellage zwischen Experiment und Berechnung mit Gl. 5.29 weiter zu untersuchen, ist ein zweiter Versuch bei dieser Starttemperatur durchgeführt worden. Die unteren beiden Lagen der Kugelschüttung sind in diesem Fall aus Stahlkugeln aufgebaut worden, um eine homogene Anströmung der ersten graphitischen Kugellage zu gewährleisten. Darüber befindet sich wiederum eine Packung von nunmehr 67 Lagen aus A 33-Graphitkugeln. Da somit keine Verbrennungswärme in den unteren zwei Kugellagen freigesetzt werden kann, ist die befeuchtete synthetische Luft vor dem Eintritt in den Versuchsbehälter mit einem Glaskolbenheizer auf etwa 400 °C aufgeheizt worden. Dadurch sollte eine Abkühlung der unteren Stahlkugellagen vermieden werden.

Die sonstigen Versuchsbedingungen entsprechen weitgehend denen des oben beschriebenen Experiments. Nachdem das Starttemperaturprofil bei inertem Aufheizen erreicht ist und das Temperaturverhalten bei Heizwendeltemperaturen von 820 °C nahezu stationär geworden ist, wird für eine Dauer von zwei Stunden Luft mit einer Normgeschwindigkeit von 0,0226 m/s eingespeist. Der Sauerstoffpartialdruck am Versuchsstandseintritt beträgt in diesem Fall 0,198 bar.

In Abb. 6.7 ist das bei diesem Versuch gemessene Temperaturprofil für verschiedene Zeitpunkte dargestellt. Die Volumenanteile der wichtigsten Reaktionsgaskomponenten Kohlendioxid und Kohlenmonoxid sind über der Versuchsdauer in Abb. 6.8 wiedergegeben. Der Vergleich der nun gemessenen Masseverluste mit den berechneten Werten ist in Abb. 6.9 gezeigt. Die unteren beiden Lagen aus Stahlkugeln sind in dieser Darstellung nicht enthalten, so daß die Abbildung mit der ersten Graphitkugellage beginnt.

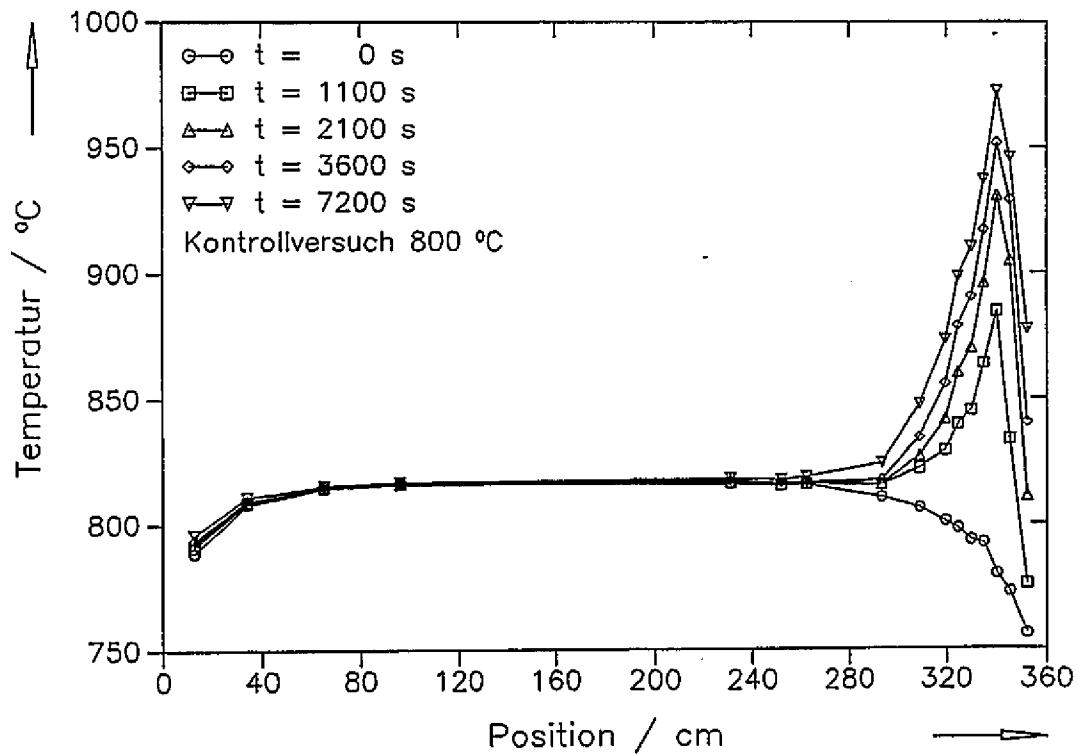


Abb. 6.7: Gemessener axialer Temperaturverlauf über der Höhe des Versuchstands zu verschiedenen Zeitpunkten beim 800 °C-Kontrollversuch

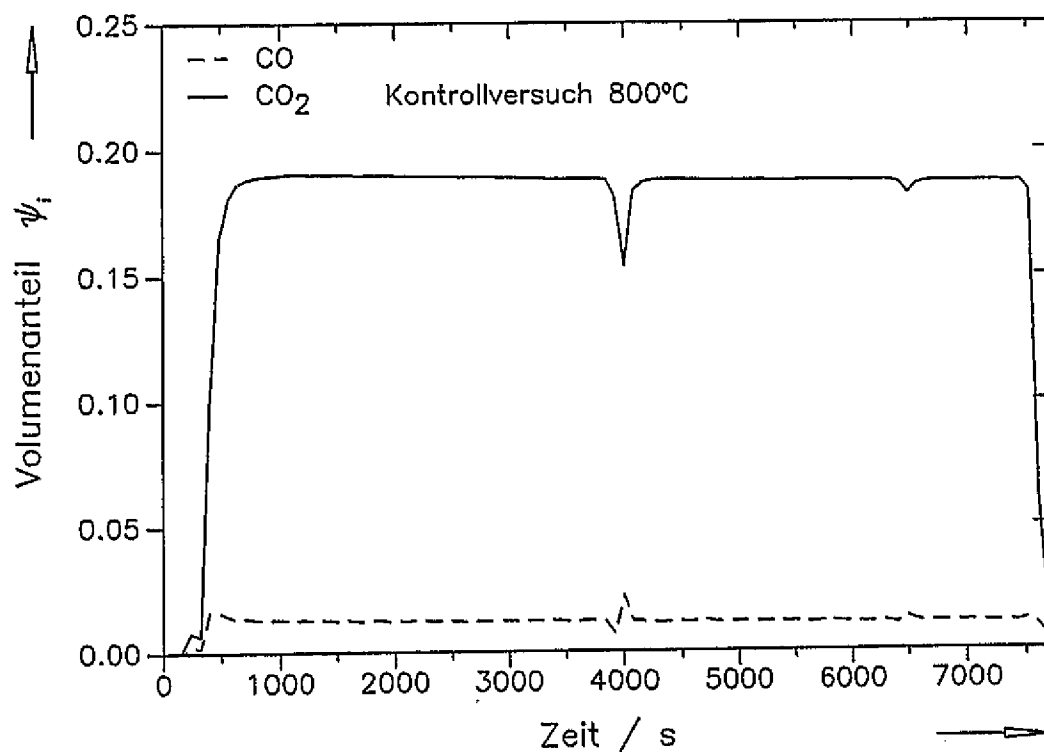


Abb. 6.8: Gemessene Gaszusammensetzung am Austritt des Versuchstands als Funktion der Versuchsdauer beim 800 °C-Kontrollversuch

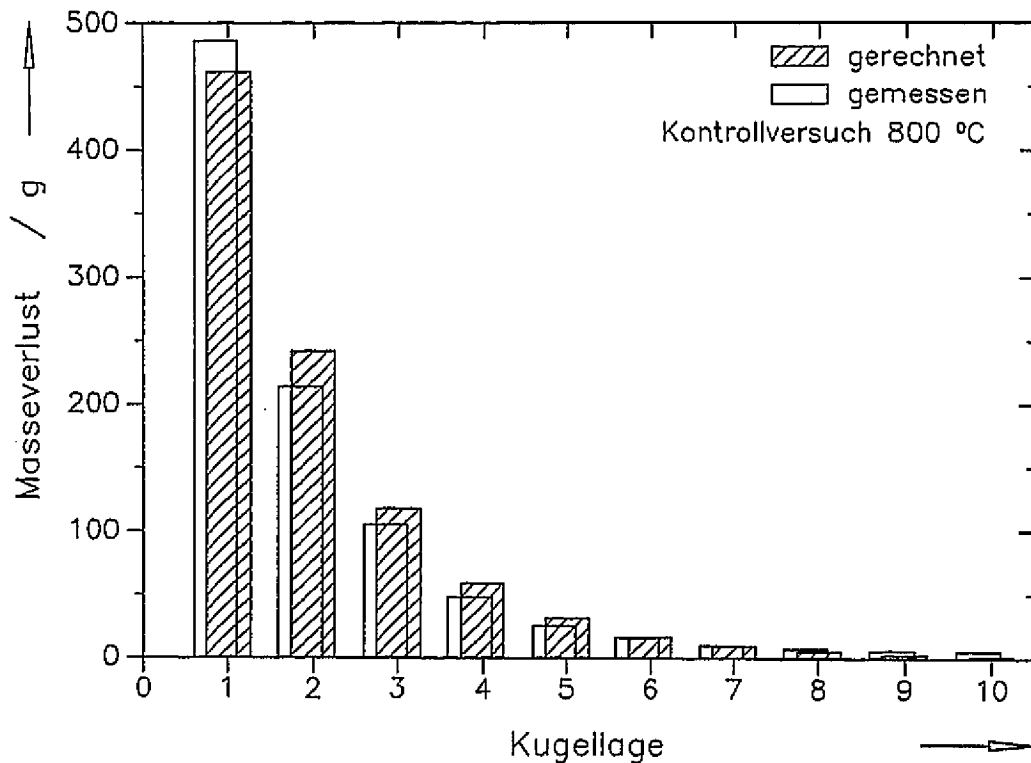


Abb. 6.9: Vergleich der gemessenen und der gerechneten Masseverluste in den ersten 10 Kugellagen nach einer Versuchsdauer von 2 h

Ausgehend vom Starttemperaturprofil, das wiederum im oberen und unteren Schüttungsbereich wegen der dort größeren Wärmeverluste von der Solltemperatur abweicht, bilden sich mit der Versuchsdauer die in Abb. 6.7 dargestellten Temperaturprofile aus. Dabei befindet sich das unterste, in der Abbildung ganz rechts gezeigte Thermoelement in der ersten Stahlkugellage, während das zweite, links daneben dargestellte Thermoelement in die dritte Lage, also in die erste Graphitkugellage eingebracht ist. Wegen der fehlenden Reaktionswärme sind die Temperaturen in den beiden unteren Lagen naturgemäß niedriger, darüber stellt sich jedoch der gleiche Verlauf wie schon beim ersten 800 °C-Versuch ein. In der ersten Stunde der Lufteinspeisung wird wieder die größte Temperaturtransiente in den ersten beiden Graphitlagen gemessen. In der zweiten Stunde ändert sich das Profil nur noch wenig. Das Temperaturmaximum von etwa 970 °C, das zum Versuchsende in der zweiten Graphitkugellage auftritt, liegt hier wegen der Luftvorwärmung um 20 °C höher.

Auch die Reaktionsgaszusammensetzung (Abb. 6.8) zeigt das gleiche Verhalten wie es schon beim ersten 800 °C-Versuch gemessen worden ist. Wiederum wird der eingespeiste Sauerstoff im wesentlichen zu Kohlendioxid umgesetzt, dessen Volumenanteil im Reaktionsgas ca. 18,4 % beträgt. Allerdings liegt bei diesem Experiment der Kohlenmonoxidgehalt im Mittel bei 1,2 %. Wie Vorversuche zeigten, variiert der CO-Anteil, der im wesentlichen durch die Boudouard-Reaktion vorgegeben wird, selbst bei scheinbar gleichen Versuchsbedingungen ganz erheblich. So spielen neben der Temperatur auch die Strömungsgeschwindigkeit (im vorliegenden Fall mit $v_{Norm} = 0,0226$ m/s et-

was niedriger als beim ersten Versuch mit 0,023 m/s) und damit die Verweilzeit des Reaktionsgases in der Kugelschüttung sowie der Vorkorrosionsgrad der verwendeten Graphitkugeln eine entscheidende Rolle. Darüber hinaus können auch die Meßwerte für den Graphitabbrand durch die Boudouard-Reaktion ganz erheblich streuen, wie die Einspeisung eines Gasgemisches aus 80 % Stickstoff und 20 % Kohlendioxid in eine Kugelpackung von 900 °C verdeutlichte. Hier waren innerhalb einer Kugellage Unterschiede beim Masseverlust bis zu einem Faktor 20 festzustellen.

Während des ebenfalls zweistündigen Versuchs ist ein Masseverlust von 918 g Graphit in den ersten zehn Kugellagen gemessen worden. Wie Abb. 6.9 aufzeigt, stellt die mit Gl. 5.29 berechnete Verteilung wiederum eine gute Näherung der gemessenen Werte dar. Der berechnete Masseverlust beträgt insgesamt 942 g. Die Abweichung beläuft sich in der ersten Kugellage nun auf etwa 5 % gegenüber 15 % beim ersten 800 °C-Versuch. In der zweiten Lage bleibt die Abweichung jedoch mit etwa 12 % in der bereits zuvor festgestellten Größenordnung. Die darüber angeordneten Kugellagen zeigen ebenfalls weiterhin eine gute Übereinstimmung. Somit läßt sich bei einer homogenen Anströmung der ersten Kugellage auch dort der Graphitumsatz mit Gl. 5.29 mit guter Genauigkeit berechnen.

6.2.4 Korrosion bei Starttemperaturen von 900 und 1 000 °C

Zur Validierung von Gl. 5.29 sind zwei weitere Versuche bei Starttemperaturen von 900 °C und 1000 °C durchgeführt worden. In den folgenden Abbildungen sind die wichtigsten Ergebnisse dieser Experimente dargestellt. Die Dauer der Lufteinspeisung beträgt jeweils zwei Stunden bei einer Normgeschwindigkeit von 0,0231 m/s. Der Sauerstoffpartialdruck der eingespeisten synthetischen Luft beläuft sich auf 0,205 bar beim 900 °C-Versuch und 0,204 bar beim 1 000 °C-Versuch. Die Heizwendeltemperatur wurde während der Lufteinspeisung auf 900 °C bzw. 1 020 °C eingestellt.

In Abb. 6.10 und 6.14 sind die gemessenen axialen Temperaturprofile in der Kugelschüttung zu ausgewählten Zeitpunkten wiedergegeben. Die im jeweiligen Reaktionsgas gemessenen Volumenanteile an Kohlendioxid und Kohlenmonoxid sind in Abb. 6.11 für eine Starttemperatur von 900 °C und in Abb. 6.15 für eine Starttemperatur von 1 000 °C als Funktion der Versuchszeit dargestellt.

Ein Vergleich der durch Wiegung bestimmten und mit Hilfe von Gl. 5.29 berechneten Masseverluste der Kugellagen veranschaulichen Abb. 6.12 und 6.16 wiederum für die ersten zehn Kugellagen. Da die im folgenden beschriebenen zwei Experimente ohne Stahlkugellagen durchgeführt wurden, lag keine homogene Anströmung der ersten Graphitkugellage vor. Daher ist der Masseverlust in der ersten Lage jeweils mit dem Faktor 0,85 bewertet worden, der sich bereits beim 800 °C-Versuch aus der konstruktiven Gestaltung der Bodenplatte ergeben hatte und die Abweichung infolge der nicht vollständig umströmten Oberfläche berücksichtigen soll. Die jeweils berechneten Reaktionsraten in den ersten zehn Kugellagen sind wieder zu Versuchsbeginn, nach einer Stunde und zum Versuchsende in Abb. 6.13 bzw. in Abb. 6.17 dargestellt.

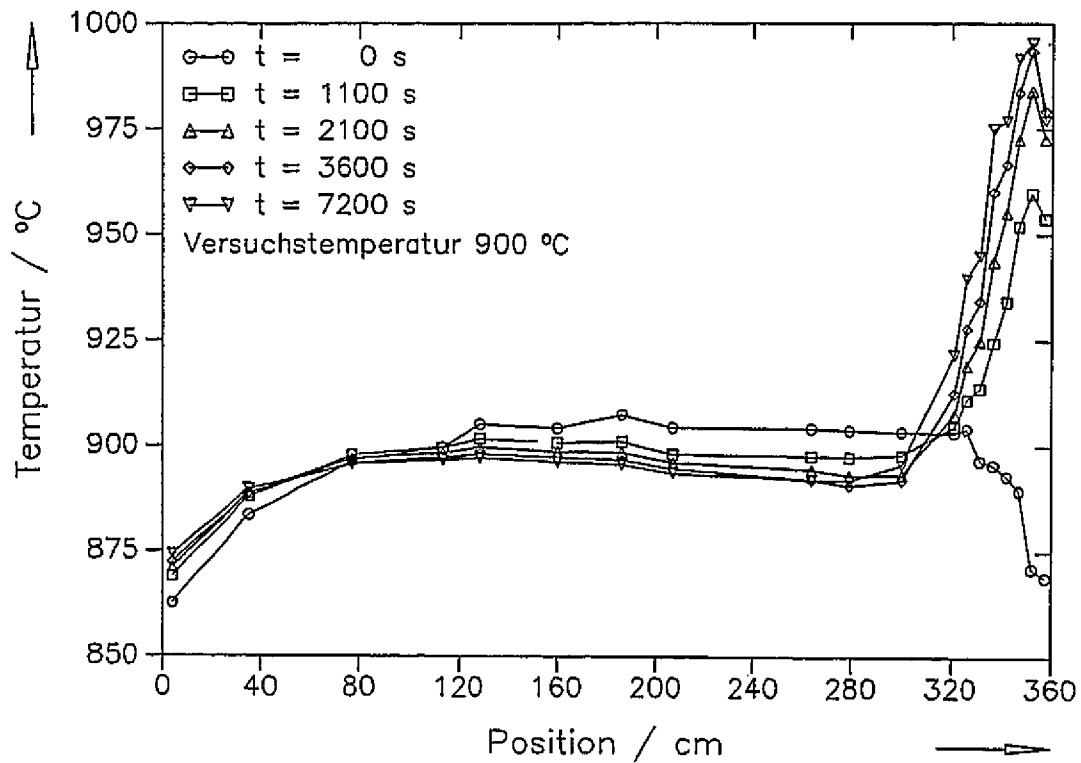


Abb. 6.10: Gemessener axialer Temperaturverlauf über der Höhe des Versuchsstands zu verschiedenen Zeitpunkten beim 900 °C-Versuch

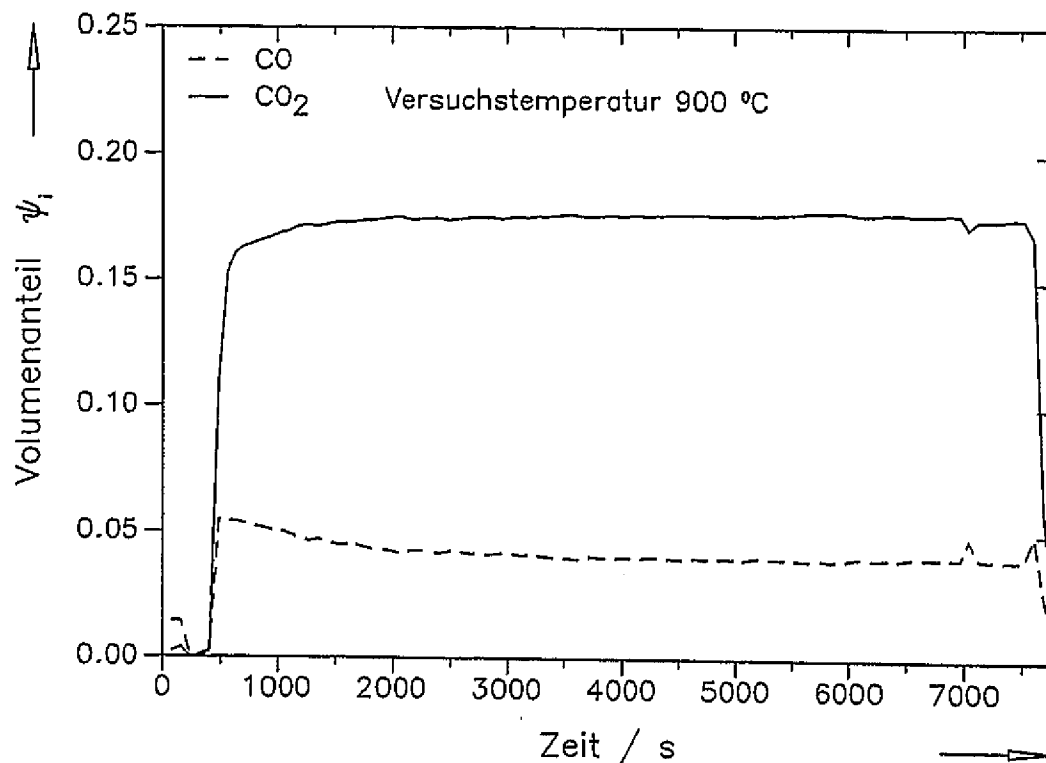


Abb. 6.11: Gemessene Gaszusammensetzung am Austritt des Versuchsstands als Funktion der Versuchsdauer beim 900 °C-Versuch

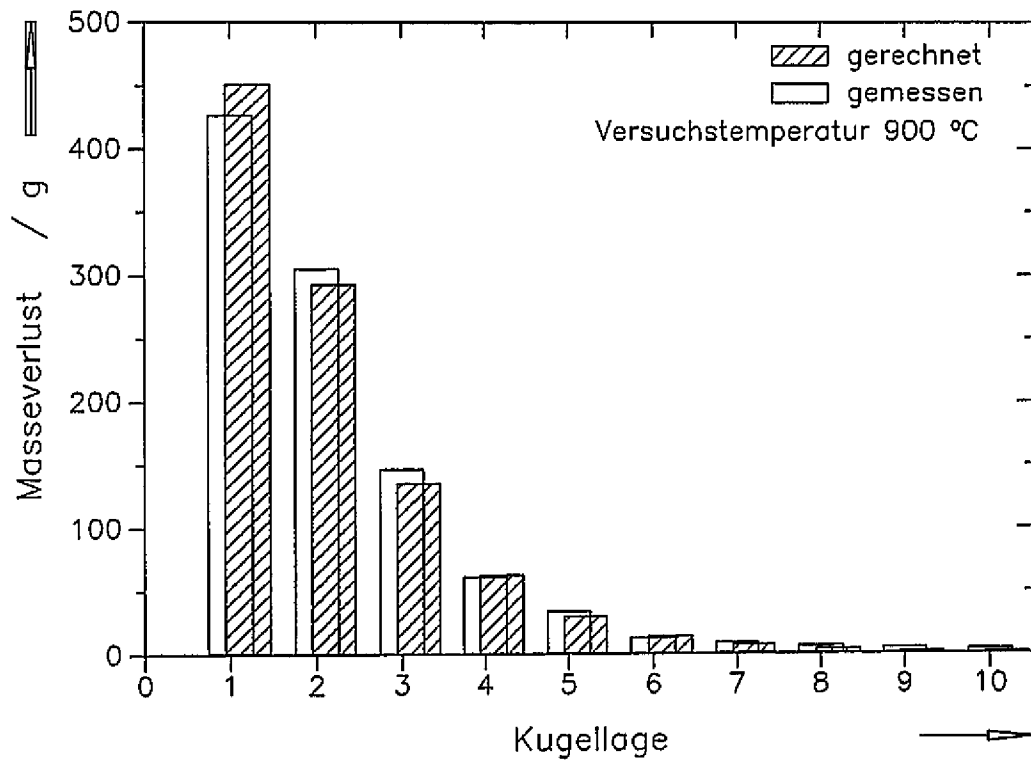


Abb. 6.12: Vergleich der gemessenen und der gerechneten Masseverluste in den ersten 10 Kugellagen nach einer Versuchsdauer von 2 h bei 900 °C

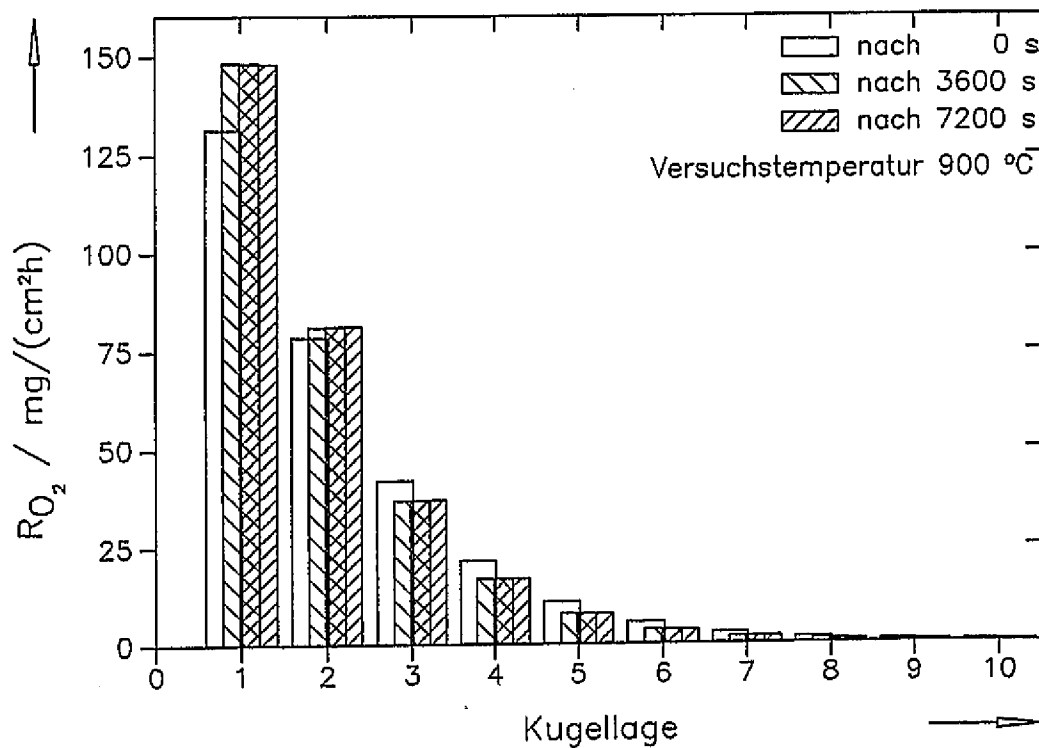


Abb. 6.13: Gerechnete Reaktionsraten in den ersten 10 Kugellagen zu verschiedenen Zeitpunkten beim 900 °C-Versuch

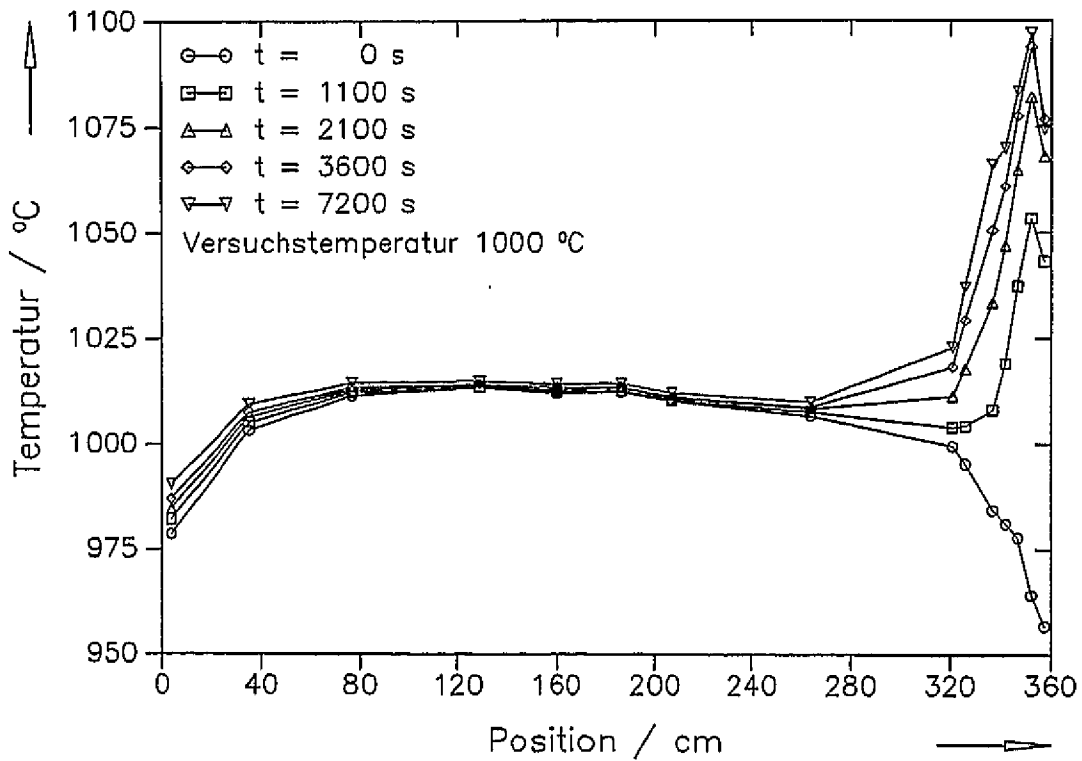


Abb. 6.14: Gemessener axialer Temperaturverlauf über der Höhe des Versuchsstandes zu verschiedenen Zeitpunkten beim 1000 °C-Versuch

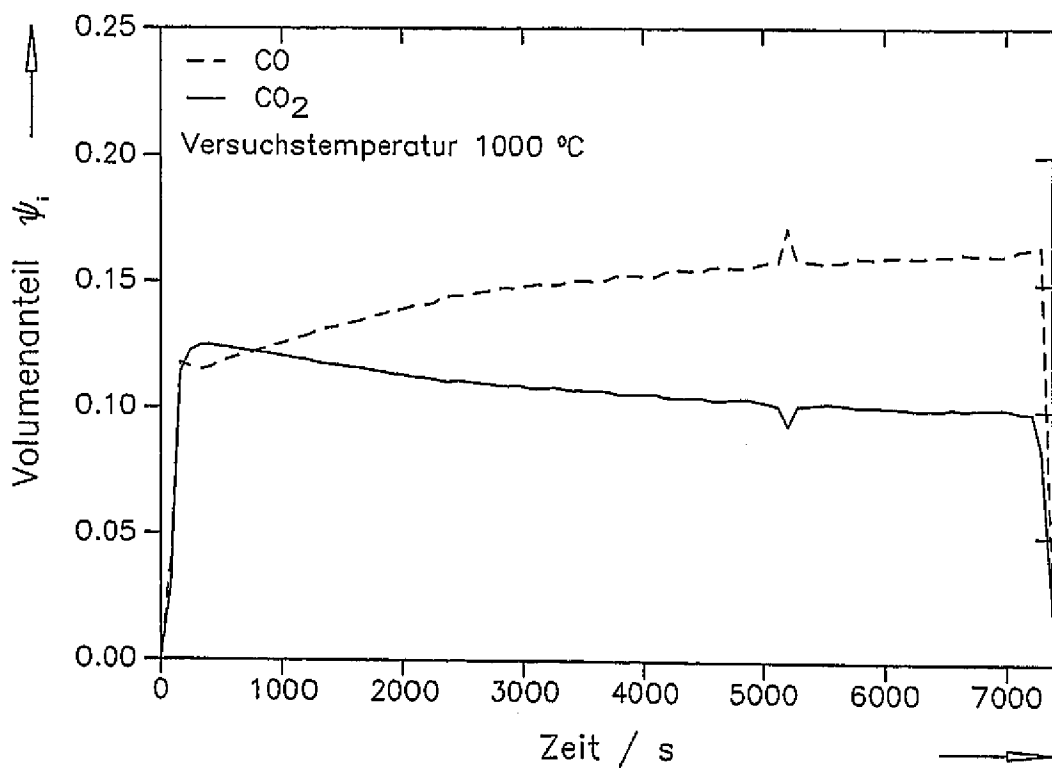


Abb. 6.15: Gemessene Gaszusammensetzung am Austritt des Versuchsstandes als Funktion der Versuchsdauer beim 1000 °C-Versuch

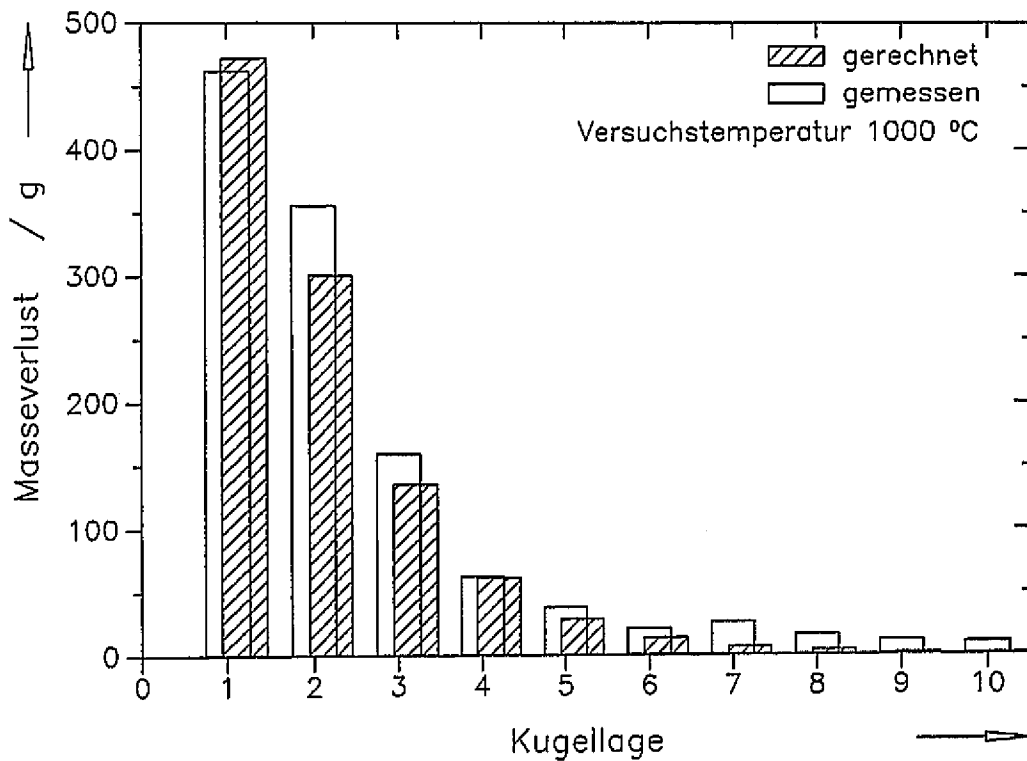


Abb. 6.16: Vergleich der gemessenen und der gerechneten Masseverluste in den ersten 10 Kugellagen nach einer Versuchsdauer von 2 h bei 1000 °C

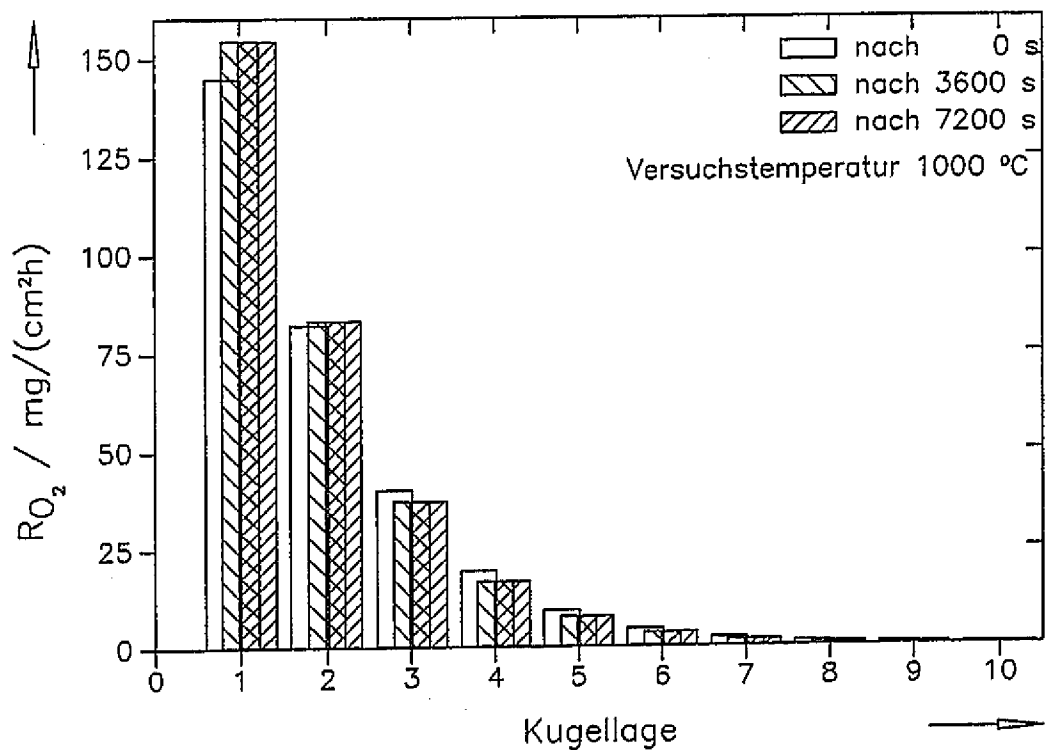


Abb. 6.17: Gerechnete Reaktionsraten in den ersten 10 Kugellagen zu verschiedenen Zeitpunkten beim 1000 °C-Versuch

Die Temperaturprofile beim 900 °C-Versuch in Abb. 6.10 bilden sich wie schon zuvor bei den beiden Experimenten bei 800 °C aus. Innerhalb der ersten Stunde stellt sich rasch der schon bekannte Temperaturverlauf in der Kugelschüttung ein, während der zweiten Stunde steigen die Temperaturen im unteren Schüttungsbereich nur noch wenig an. Der Maximalwert von 996 °C tritt wieder in der zweiten Kugellage auf. Im oberen Bereich der Kugelpackung sinken die Temperaturwerte im Laufe der Zeit leicht ab, da die vorgegebenen Heizwendeltemperaturen von 900 °C nicht ausreichen, die endotherme Reaktionswärme der nun merklicher ablaufenden Boudouard-Reaktion zu kompensieren. Dies zeigt auch die gemessene Reaktionsgaszusammensetzung am Austritt des Versuchsstands in Abb. 6.11. Bei etwa 17,3 % Kohlendioxid können nun bereits ca. 4,2 % Kohlenmonoxid nachgewiesen werden. Der Vergleich der gemessenen und der berechneten Masseverluste weist auch beim 900 °C eine gute Übereinstimmung von Experiment und Rechnung aus.

Der größte Masseverlust tritt in der ersten Lage auf und nimmt in den darüber angeordneten Lagen aufgrund des fallenden Sauerstoffpartialdrucks ab. Insgesamt wird ein Masseverlust von 1 002 g gemessen, die Rechnung ergibt 994 g in den unteren zehn Kugellagen. So kann Gl. 5.29 auch mit diesem Versuch bestätigt werden. Die gerechneten Reaktionsraten in Abb. 6.13 zeigen wieder zu Versuchsbeginn in den unteren Kugellagen wegen der noch niedrigen Temperaturen auch geringere Umsatzraten. Der Anstieg der Reaktionsrate, die nach einer Stunde von anfänglich 131 mg/(cm²h) bereits auf den Maximalwert von 148 mg/(cm²h) gestiegen ist, fällt jedoch weniger deutlich aus als dies bei den 800 °C-Versuchen der Fall war. Dies ist zum einen auf den insgesamt geringeren Temperaturanstieg und zum anderen auf die geringere Sensitivität der Reaktionsrate bei höheren Temperaturen zurückzuführen.

Auch beim 1 000 °C-Versuch zeigt sich das gleiche prinzipielle Temperaturverhalten (Abb. 6.14). Der Maximalwert befindet sich mit 1 097 °C zum Versuchsende in der zweiten Lage. Die eingestellte Heizwendeltemperatur von 1 020 °C reicht in diesem Fall wieder aus, die endotherme Reaktionswärme der Boudouard-Reaktion zu kompensieren. Aufgrund der Abbrandabhängigkeit der Boudouard-Reaktion ist die in Abb. 6.15 gezeigte Zunahme des Kohlenmonoxidanteils von anfänglich 12 % auf ca. 16 % zum Ende des Versuchs bei gleichzeitiger Abnahme des Kohlendioxidgehalts von 12,4 % auf 10 % zu erklären.

Beim Vergleich der Masseverluste (Abb. 6.16), die ebenfalls eine zufriedenstellende Übereinstimmung aufweisen, treten ab der siebten Lage größere Abweichungen der gemessenen von den berechneten Werten auf. Diese sind auf die Boudouardreaktion zurückzuführen, die nun merklich zum Graphitumsatz beiträgt, im Berechnungsprogramm jedoch nicht berücksichtigt wurde. Die Reaktionsrate (Abb. 6.17) ändert sich trotz eines Temperaturanstiegs in den ersten beiden Lagen von über 120 °C nur wenig im Laufe der Lufteinspeisung. Dies geht auf den Stofftransporteinfluß zurück, der im Grenzschichtdiffusionsbereich den Graphitumsatz maßgeblich bestimmt und dann mit $R_D \sim T^{0,34}$ nur schwach temperaturabhängig ist.

6.3 Selektive Korrosion in einer Kugelschüttung

Bei den bisher beschriebenen Versuchsergebnissen und auch bei den Meßwerten, die als Basis für die Ableitung der Reaktionsraten verwendet wurden, ist immer ein quasi homogen verteilter Masseverlust unterstellt worden. Der angegebene Abbrand stellt jeweils einen über eine Kugellage gemittelten Wert dar. In der Tat variieren die gemessenen Masseverluste innerhalb einer Kugellage erheblich und auch die Verteilung des Abbrandes auf die äußere Oberfläche eines einzelnen Brennelementes ist sehr ungleichmäßig.

Auch bei den Korrosionsversuchen mit der VELUNA-Versuchsanlage sind deutliche Unterschiede zwischen den Abbränden einzelner Kugeln in einer Lage aufgetreten und es konnte dabei eine Streubreite von $\Delta m_{max}/\Delta m_{min} \approx 3$ festgestellt werden. Da die selektive Korrosion zur Ausbildung von Oberflächenprofilen, dem sogenannten Shaping führt, kann es wesentlich früher zu einer Freisetzung von Spaltprodukten kommen, als dies bei einem homogenen Korrosionsangriff der Fall ist. Im folgenden werden die wichtigsten Ergebnisse einer systematischen Untersuchung der korrosionsbedingten Formänderung zusammengefaßt [4.1].

Die systematische Vermessung von korrodierten Graphitkugeln ist mit einer eigens dazu aufgebauten Kugelmeßvorrichtung durchgeführt worden. Die damit vermessenen Graphitkugeln entstammen den Experimenten aus [5.9], wobei je zwei Graphitkugeln pro Lage verstiftet wurden. Da an der Verstiftungsstelle wegen des dort stagnierenden Reaktionsgases praktisch keine Korrosion stattfindet, kann diese Bohrung auch zur Aufnahme und Fixierung der Graphitkugeln auf dem Aufnahmedorn der Meßvorrichtung dienen. Die Kugelmeßvorrichtung erlaubt es, den Radius r eines korrodierten Brennelementes in Abhängigkeit der Winkelkoordinaten ϕ und θ computergesteuert an 720 Meßpunkten zu bestimmen. Diese Meßwertetripel $r = f(\phi, \theta)$ ermöglichen nun die Berechnung der Oberfläche O und des Volumens V des zu untersuchenden Elements. Mit dem daraus zu bestimmenden volumetrischen Radius r_{vol} sowie dem ursprünglichen Radius $r_0 = 3$ cm und dem kleinsten gemessenen Radius r_{min} kann ein Shaping-Faktor δ definiert werden

$$\delta = \frac{r_0 - r_{min}}{r_0 - r_{vol}}, \quad (6.4)$$

der ein Maß für die Größenordnung des Shaping-Effekts ist und die Abweichung von einem homogenen Korrosionsangriff beschreibt. Weist ein korrodiertes Brennelement noch Kugelform auf, so gilt $\delta = 1$, mit zunehmender Formänderung wird der Wert für δ dann größer.

In Tab. 6.1 sind einige Ergebnisse der Kugelvermessung zusammengefaßt. Die Tabelle erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit, sie enthält mit sechs Fallbeispielen nur einen kleinen Anteil der insgesamt vermessenen Graphitkugeln. Sie soll jedoch einige wichtige Zusammenhänge aufzeigen. Dazu sind die Meßwerte von Brennelementen ausgewählt worden, die bei Temperaturen von etwa 800 °C bzw. 1000 °C und drei unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten korrodiert wurden.

Tab. 6.1: Ausgewählte Meßwerte der Kugelmeßvorrichtung

Temperatur $T / ^\circ\text{C}$	Normgeschwindigkeit $v_{Norm} / (\text{cm/s})$	Masseverlust $\Delta m / \text{g}$	Volumen V / cm^3	Radius		δ
				r_{min} / mm	r_{vol} / mm	
838,7	1,25	16,35	103,12	25,91	29,10	4,52
826,0	2,33	16,89	102,91	26,80	29,08	3,47
870,8	5,60	18,90	102,16	27,04	29,00	2,97
1021,2	1,26	10,05	108,36	25,23	29,58	11,28
1037,1	2,35	10,05	107,20	26,54	29,47	6,58
1007,6	5,01	16,98	102,80	25,19	29,06	5,15

Bei Temperaturen unterhalb von $650\text{ }^\circ\text{C}$ läuft die Brennelementkorrosion im chemischen Bereich und damit im porösen Gefüge des Graphits ab. Der Korrosionsangriff ist fast gleichmäßig auf das Kugelvolumen verteilt, so daß der ursprüngliche Durchmesser der Kugel auch nach dem Versuch erhalten geblieben ist. Der Strömungszustand des Reaktionsgases und somit auch die Stoffübergangsverhältnisse haben keinen Einfluß auf die Reaktion. Für eine so korrodierte Graphitkugel wird $\delta \approx 1$ gelten.

Die Tabelle zeigt die mit steigender Temperatur zunehmende Bedeutung des jeweiligen Korrosionsbereiches auf den Shaping-Effekt. Bei $T \approx 800\text{ }^\circ\text{C}$ läuft die Korrosion im Porendiffusionsbereich ab und der Einfluß des Stofftransports führt bereits zu einer merklich ungleichmäßigen Korrosion des Brennelements. Die Werte für δ liegen hier etwa im Bereich von 3 - 5, wobei sie mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit abnehmen.

Bei $T \approx 1000\text{ }^\circ\text{C}$ findet die Korrosion im Grenzschichtdiffusionsbereich statt und die chemische Reaktion läuft unmittelbar an der äußeren Oberfläche der Graphitkugel ab. An der stark veränderten Form ist auch die starke Ungleichförmigkeit des Stoffübergangs, der jetzt die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt, zu erkennen. Der Shaping-Faktor δ , der nun im Bereich von 5 - 12 liegt, nimmt wiederum mit steigender Normgeschwindigkeit ab.

Die Bedeutung der Strömungsgeschwindigkeit für den Shaping-Effekt kann aus einer Betrachtung der Strömungsform abgeleitet werden, die in Kugelschüttungen nur für sehr kleine Reynolds-Zahlen streng laminar ist. Mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit und damit auch steigender Reynolds-Zahl wird der Turbulenzgrad der Strömung größer. Dadurch nimmt die Inhomogenität der Strömung ab, denn der Massenstrom wird durch die nun auftretenden Verwirbelungen gleichmäßiger über den zur Verfügung stehenden Querschnitt verteilt. Dies führt zu einer Abnahme der selektiven Korrosion.

Die drei in Abb. 6.18 gezeigten Graphitkugeln veranschaulichen noch einmal den oben beschriebenen wichtigen Einfluß der Korrosionstemperatur auf den Shaping-Effekt. Mit steigender Temperatur werden die ungleichmäßigen Stofftransportverhältnisse, die durch die inhomogene Strömungsverteilung verursacht werden, immer bedeutsamer für den Korrosionsprozeß, so daß damit auch der Shaping-Effekt zunimmt. Die abgebildeten Brennelemente weisen jeweils einen Abbrand von etwa 300 mg/cm^2 auf und wurden bei einer Strömungsgeschwindigkeit von $v_{Norm} = 0,012\text{ m/s}$ korrodiert. Während die bei $650\text{ }^\circ\text{C}$ korrodierte Graphitkugel noch nahezu kugelförmig ist, weist das einer

Temperatur von 840 °C ausgesetzte Element schon eine deutliche Formänderung auf. Demgegenüber verstärkt sich der Shaping-Effekt noch mit zunehmender Temperatur, wie das dritte bei 1030 °C korrodierte Brennelement verdeutlicht.

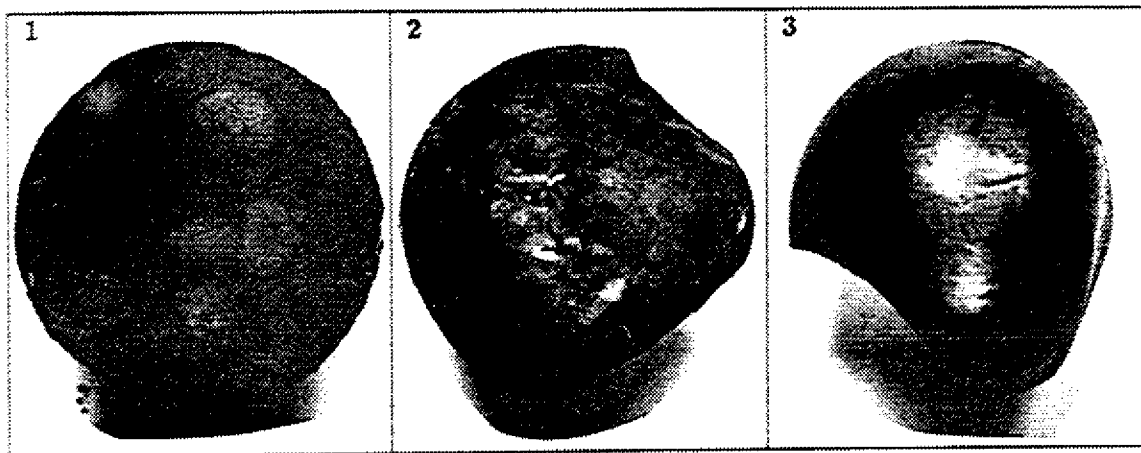


Abb. 6.18: Korrodierte Brennelemente: 1 bei 650 °C, 2 bei 840 °C, 3 bei 1030 °C

6.4 Versuch an einer Kombination aus Bodenreflektor und Kugelschüttung

Die VELUNA-Versuchsanlage bietet neben den Korrosionsversuchen an Kugelschüttungen bis zu einer Höhe von 3,6 m auch die Möglichkeit, das Korrosionsverhalten von Kombinationen aus Reflektorstrukturen und Kugelpackung bei einem Lufteinbruch zu untersuchen. So ist ein Experiment durchgeführt worden, in dem ein Modell des Bodenreflektors zusammen mit einer Kugelpackung im Versuchsbehälter eingesetzt wurde. Diese Kombination ist einer mehrstündigen Lufteinspeisung unter weitgehend realitätsnahen Bedingungen ausgesetzt worden.

6.4.1 Versuchsaufbau

Die im Kap. 4 beschriebenen Versuchsergebnisse, die Experimenten am Reflektorgraphit ASR-IRS entstammen, sind an Graphitelementen mit einem hexagonal angeordneten Bohrungsraster gewonnen worden. Das Konzept des HTR-Moduls von 1984 [2.4] sah dieses Raster mit einem Bohrungsdurchmesser von 16 mm um einem Lochmittenabstand von 30 mm in Anlehnung an den THTR-300 in Hamm-Uentrop für den oberen Bereich des Bodenreflektors vor. Das neue Design den HTR-Moduls von 1988 [2.6] weist dagegen radial angeordnete Schlitze mit nahezu rechteckigem Querschnitt auf.

Im VELUNA-Innenbehälter, dessen quadratische Grundfläche eine Seitenlänge von 240 mm hat, ist ein Modell dieses neuen Bodenreflektorkonzeptes aufgebaut worden, wie es in Abb. 6.19 schematisch dargestellt ist.

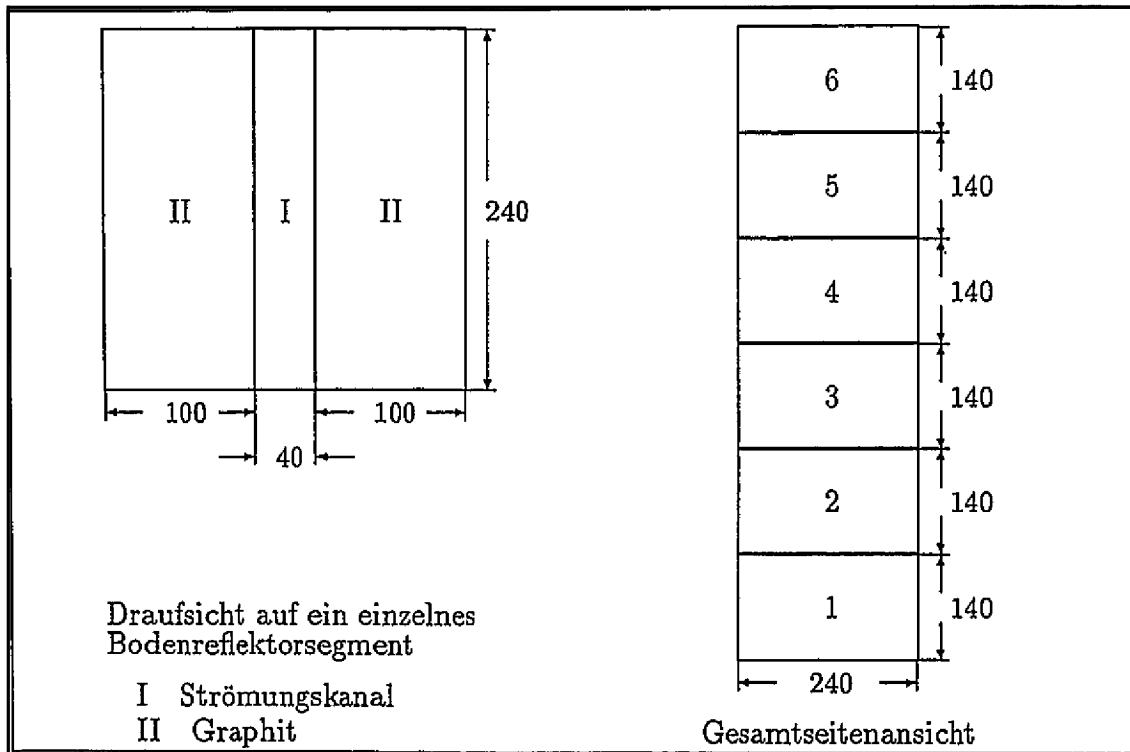


Abb. 6.19: Schematische Darstellung der Bodenreflektorstruktur im VELUNA-Versuchsbehälter

Das Modell bestand aus insgesamt 12 Graphitblöcken mit einer Höhe von 140 mm, von denen jeweils sechs übereinander gestellt wurden. Die beiden dadurch entstandenen Graphitsäulen von 840 mm Höhe wurden im Versuchsquerschnitt derart aufgestellt, daß dazwischen ein Strömungskanal von 40 mm Breite verblieb. Je zwei gegenüberliegende Graphitblöcke bildeten dabei ein Segment. Über dem Reflektormodell wurde eine aus 53 Lagen bestehende regelmäßige Kugelpackung in den Versuchsbehälter eingebracht, so daß auch diese Versuchsanordnung wiederum eine Gesamthöhe von etwa 3,6 m aufwies.

Die Messung des axialen Temperaturprofils erfolgte in diesem Fall an zwanzig Positionen, wobei in jedem der sechs Segmente des Bodenreflektors und in den ersten sechs Kugellagen jeweils ein NiCrNi-Thermoelement angebracht wurde. Die verbleibenden acht Temperaturmeßstellen sind auf den oberen Bereich der Kugelschüttung verteilt worden. Um eine gleichmäßige Anströmung des Strömungsquerschnitts im Bodenreflektor von 40 mm × 240 mm zu ermöglichen, ist ein gleichgroßes Blech mit fünf Bohrungen von unterschiedlichen Durchmessern zur Luftverteilung eingebaut worden.

6.4.2 Versuchsdurchführung

Der Versuchsstand wurde zunächst bei leichter Stickstoffdurchströmung auf ein Starttemperaturprofil aufgeheizt, welches näherungsweise dem in Abb. 4.1 dargestellten

Betriebstemperaturprofil des HTR-Moduls (s. Temperaturprofil 0 h) im unteren Kugelschüttungsbereich bzw. im oberen Bereich des Bodenreflektors entsprach. Während der nun folgenden dreistündigen Versuchsdauer wurde ein Luftmassenstrom von $\dot{m}_{Luft,ein} = 6,13 \text{ kg/h}$ in den Versuchsbehälter eingespeist, der nicht vorgeheizt wurde und so mit Umgebungstemperatur in den Behälter einströmte. Dies führt in der Kugelschüttung wieder zu einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa $v_{Norm} = 0,023 \text{ m/s}$. Im Bodenreflektor dagegen entspricht dieser Massenstrom bei dem vorliegenden freien Strömungsquerschnitt von $A_{BR,frei} = 0,0096 \text{ m}^2$ gemäß Gl. 4.1 einer Strömungsgeschwindigkeit von

$$v_{Norm} = \frac{\dot{m}_{Luft,ein}}{\rho_{Luft,Norm} \cdot A_{BR,frei}} = 0,138 \text{ m/s} \quad (6.5)$$

Der Volumenanteil des Sauerstoffs der eingespeisten synthetischen Luft, die wiederum definiert befeuchtet wurde, betrug 20,15 %. Bei einem Gesamtdruck im Versuchsbehälter von 1,053 bar ergibt sich somit ein Sauerstoffeintrittspartialdruck von 0,212 bar.

Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Experimenten an Kugelpackungen, bei denen die vier Heizwendeltemperaturen geregelt und während der Lufteinspeisung zumeist konstant gehalten worden waren, wurde bei diesem Versuch eine vorgegebene Heizleistung eingespeist. Damit sollte die Nachwärmeproduktion in der Kugelschüttung simuliert und das sich dadurch ausbildende Temperaturprofil aufgenommen werden. Die vier Heizungslagen des VELUNA-Versuchsstandes können unabhängig voneinander geregelt werden. So wurde die untere Heizungslage, die sich in Höhe des Bodenreflektormodells befand, nach Erreichen der gewünschten Starttemperatur des Reflektors zu Versuchsbeginn abgeschaltet, da in diesem Bereich keine Nachzerfallswärme freigesetzt wird. Die aktuelle Nachzerfallsleistung hängt im wesentlichen entsprechend Gl. 2.1 vom Zeitpunkt nach Abschalten der Kettenreaktion, von der Betriebszeit der Brennelemente vor dem Abschalten und der Leistungsdichteverteilung im Core ab. Die Leistungsdichte nimmt in der Kugelschüttung eines HTR-Moduls mit der Höhe zu und erreicht ihr Maximum im oberen Bereich des Kugelhaufens. In Anlehnung an diese Verteilung der Nachwärmeproduktion ist dem zweiten Heizungssegment eine Leistung von 3,0 kW, der dritten Heizungslage 3,75 kW und der vierten Heizungslage 4,5 kW zugeführt worden. Die genannten Heizleistungen sind allerdings während der dreistündigen Lufteinspeisung aus versuchstechnischen Gründen konstant gehalten worden, während die Nachzerfallswärme bei einem realen System mit der Zeit abnimmt.

6.4.3 Versuchsergebnisse

Im folgenden werden die Meßergebnisse des Experiments an der Kombination aus Bodenreflektor und Kugelpackung zusammengetragen. In Abb. 6.20 sind die axialen Temperaturprofile zu verschiedenen Zeitpunkten in Abhängigkeit von der Versuchsstandshöhe dargestellt. Dabei entspricht die Position 0 cm der obersten Kugellage und 360 cm der Position des Versuchsbehälterbodens. Das Modell des Bodenreflektors befand sich im Bereich des ersten Heizungssegmentes, welches in der Abbildung mit 1

gekennzeichnet ist. In den mit [2] bis [4] bezeichneten Bereichen der oberen drei Heizungslagen waren die Kugellagen angeordnet. Das Ausgangstemperaturprofil (0 s), das sich an das Normalbetriebstemperaturprofil des HTR-Moduls anlehnt, hat sein Maximum von etwa 770 °C im Übergangsbereich vom Bodenreflektor zur Kugelpackung. Der Abfall der Temperaturen im Deckel- und Bodenbereich ist wie schon bei den zuvor beschriebenen Versuchen auf die schlechtere Wärmedämmung zurückzuführen.

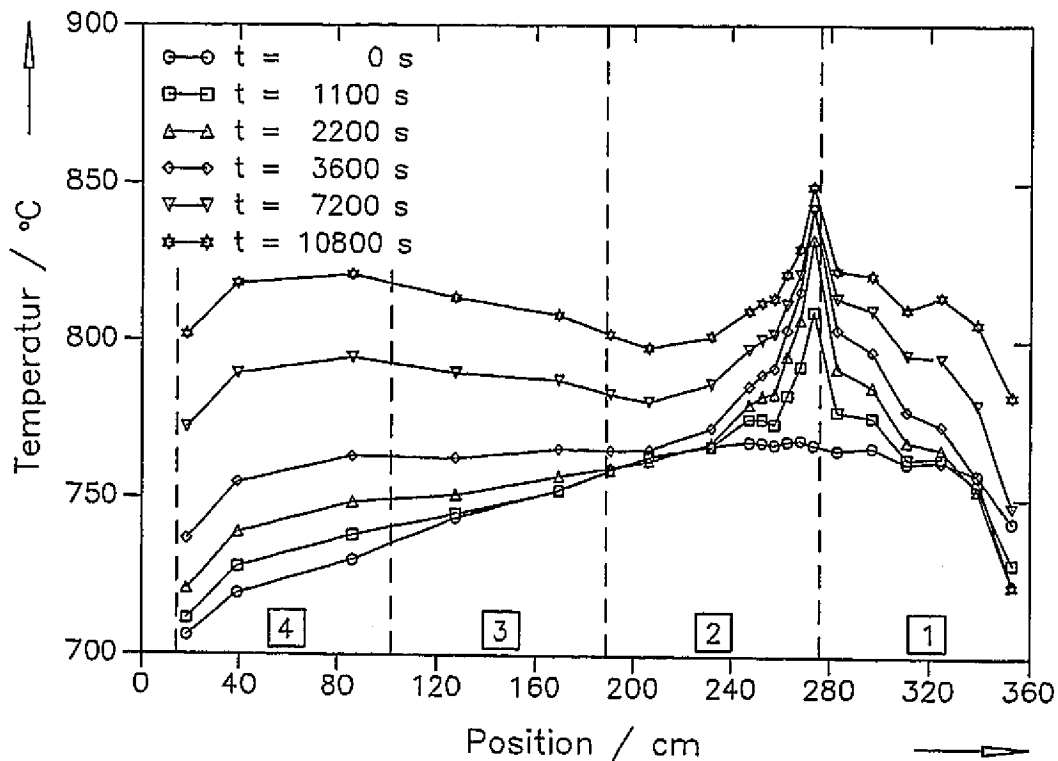


Abb. 6.20: Gemessene axiale Temperaturprofile als Funktion der Versuchsstandshöhe zu verschiedenen Zeitpunkten

Nach Beginn der Lufteinspeisung zeigt sich in den Segmenten des Bodenreflektors insgesamt ein Temperaturanstieg. Da im Bereich [1] während der Lufteinspeisung keine Heizleistung mehr zugeführt wird, ist diese Temperaturerhöhung auf die exothermen Verbrennungsreaktionen zurückzuführen. Dabei fällt in den unteren beiden Segmenten die Temperatur in der ersten Stunde zunächst leicht ab, die einströmende Luft kühlt also diesen Bereich. Danach führt die Wärmeleitung aus den oberen Segmenten, in denen die freigesetzte Reaktionswärme die Verlustwärme mehr als kompensiert und damit eine stetige Temperaturerhöhung bewirkt, zu allmählich steigenden Temperaturen auch im unteren Bereich des Bodenreflektors. Dieser Effekt wird durch die mit steigender Temperatur ebenfalls zunehmende Reaktionsgeschwindigkeit noch überlagert. In den über dem Bodenreflektor angeordneten ersten Kugellagen zeigt sich wieder ein ähnliches Temperaturverhalten, wie es zuvor schon bei den Experimenten an Kugelschüttungen beobachtet werden konnte, wobei hier das Maximum der Temperatur in der ersten Kugellage liegt. Darüber fällt die Temperatur wegen des zunehmenden Sauerstoffverbrauchs wieder ab. In den mit [2] bis [4] gekennzeichneten Bereichen der oberen

drei Heizungslagen ist der Einfluß der Leistungseinspeisung auf den Temperaturverlauf deutlich festzustellen. Die Temperaturen verbleiben nicht auf den zu Versuchsbeginn eingestellten Werten, sondern steigen mit der Zeit an.

Bei diesem Versuch waren von den 16 Graphitkugeln der ersten Kugellage, die auf dem Bodenreflektor angeordnet waren, acht Graphitkugeln der direkten Anströmung des Reaktionsgases ausgesetzt, das den Strömungskanal des Bodenreflektormodells verläßt. Daher war an dieser Stelle mit einem ausgeprägten radialen Temperaturgradienten zu rechnen. Im oberen Reflektorsegment ist daher die Graphittemperatur sowohl an der äußeren, der Isolierung zugewandten Seite als auch an der inneren, am Strömungskanal liegenden Seite des Graphitblocks gemessen worden. In der ersten Kugellage befand sich ein Thermoelement in einer Graphitkugel in der Anströmung und das andere in der daneben liegenden, nicht direkt angeströmten Kugel. In Abb. 6.21 sind die damit gemessenen Temperaturen dargestellt.

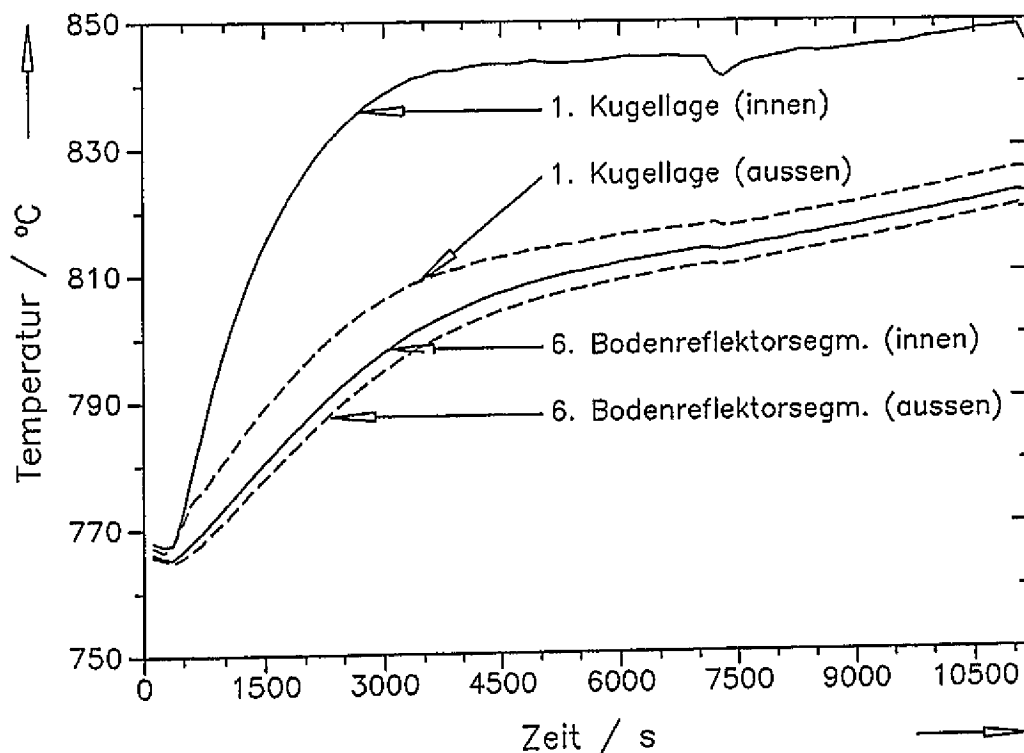


Abb. 6.21: Gemessene Temperaturen in der ersten Kugellage und im oberen Reflektorsegment

Die beiden gemessenen Temperaturen im Block des Bodenreflektorsegments steigen wegen der dort freigesetzten Reaktionswärme mit der Dauer der Luftspeisung in gleicher Weise an. Aufgrund der guten Wärmeleitfähigkeit unterscheiden sich die innerhalb des Graphitblocks gemessenen Temperaturen zu keinem Zeitpunkt um mehr als 5 °C. Dagegen nimmt die Temperatur der inneren Graphitkugel, die vom Reaktionsgas direkt angeströmt wird, deutlich schneller zu als die im äußeren Graphitelement. Durch die sehr unterschiedlichen Strömungsverhältnisse innerhalb der Kugellage bedingt, bildet sich rasch ein ausgeprägtes radiales Korrosionsprofil und damit auch ein

deutliches Temperaturprofil mit einer gemessenen Temperaturdifferenz von mehr als 30 °C aus, obwohl die beiden untersuchten Graphitkugeln direkt nebeneinander liegen. Für die Darstellung der axialen Temperaturprofile in Abb. 6.20 sind jeweils die inneren Thermolemente gewählt worden.

Die radiale Temperaturverteilung und die Anströmung wirken sich auch auf die Verteilung der Masseverluste innerhalb der Kugellagen aus, wie später noch gezeigt werden wird. Die Masseverluste in den beiden untersuchten Bereichen Bodenreflektor und Kugelpackung lassen sich nicht sinnvoll gemeinsam in einem Diagramm darstellen, so daß daher die Meßwerte auf die ursprünglich vorhandene äußere Oberfläche bezogen und damit in Abb. 6.22 der jeweils vorliegende Abbrand dargestellt wurde. Ein Bodenreflektorsegment aus zwei Graphitblöcken weist dabei eine äußere Oberfläche von 672 cm² und eine Kugellage aus 16 Brennelementen eine äußere Oberfläche von 1 809,6 cm² auf.

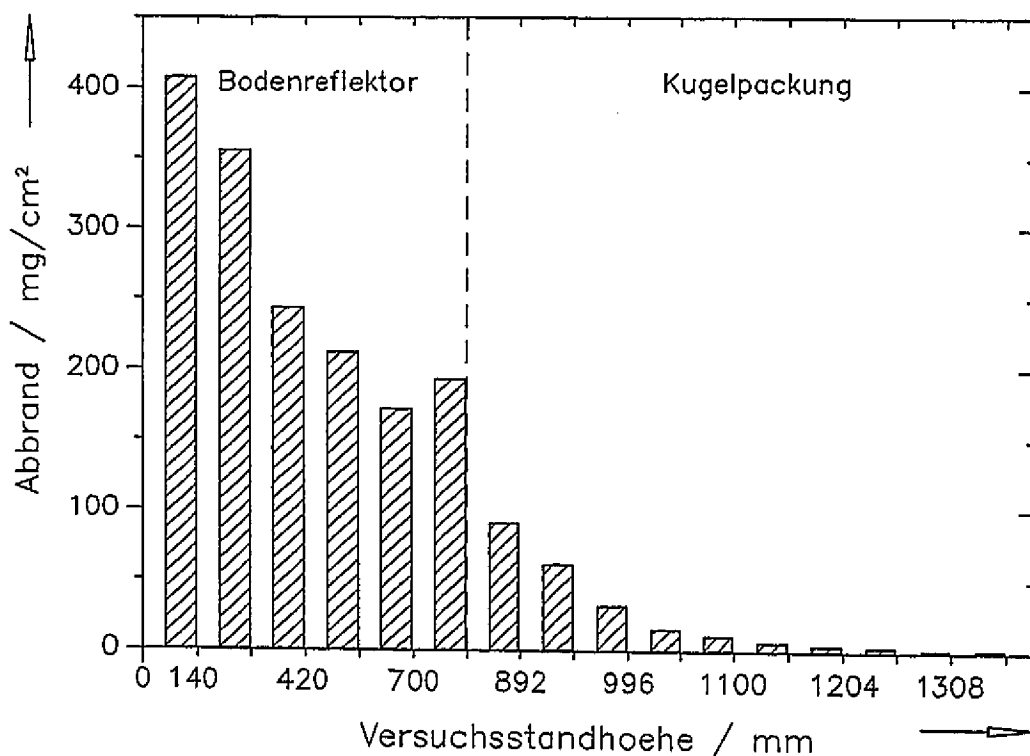


Abb. 6.22: Gemessener Abbrand nach der dreistündigen Versuchsdauer bei der Kombination aus Bodenreflektor und Kugelschüttung

Insgesamt sind bei der dreistündigen Luftspeisung 1 527,7 g Graphit umgesetzt worden, von denen 1 061,2 g, also mehr als zwei Drittel auf den Reflektorbereich entfallen. Der größte Abbrand liegt im unteren Segment vor; er nimmt mit der Höhe ab, was auf die Sauerstoffabnahme zurückzuführen ist. Im oberen Segment steigt der Abbrand wieder an, da die Verwirbelungen beim Austritt des Reaktionsgases aus dem Strömungskanal des Bodenreflektors auch zu einer Korrosion der oberen Deckflächen des Reflektorgraphits führen und so eine größere Oberfläche für die Reaktion zur Verfügung steht. Abbrand und Masseverlust in der Kugelpackung lassen sich wesentlich besser mit Hilfe

von Abb. 6.23 beurteilen, in der die Masseverluste der einzelnen Brennelemente ausgewählter Kugellagen dargestellt sind.

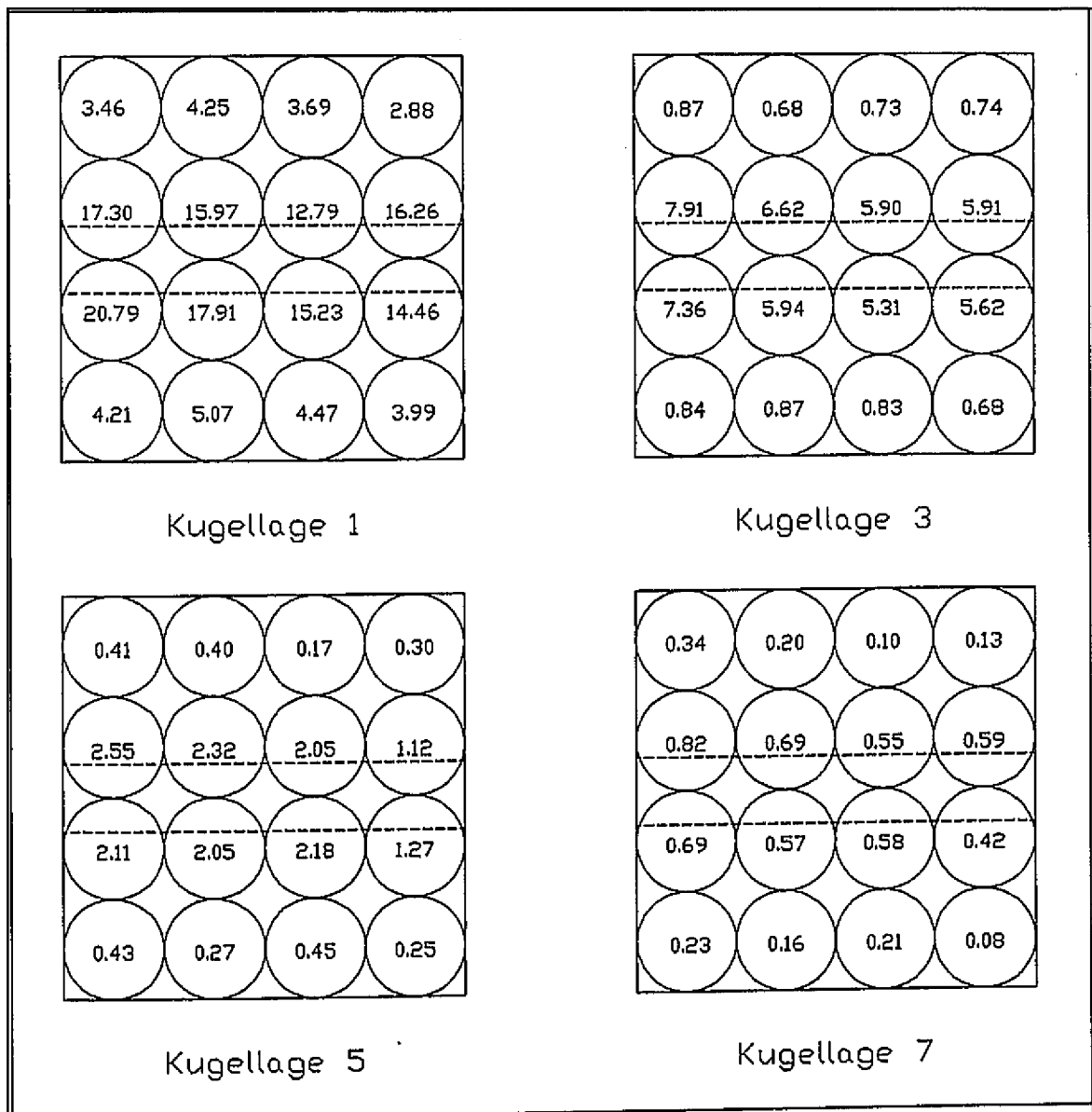


Abb. 6.23: Masseverluste der einzelnen Graphitkugeln in den verschiedenen Kugellagen

Diese Abbildung soll den bedeutsamen Einfluß der Anströmung auf die Verteilung des Masseverlustes veranschaulichen. Die Kreise symbolisieren jeweils die 16 ganzen Graphitkugeln der ausgewählten Lagen, der eingetragene Zahlenwert gibt den Masseverlust jeder Kugel in g nach der dreistündigen Lufteinspeisedauer wieder. Die beiden unterbrochenen Linien deuten die Lage des Strömungskanals des Bodenreflektors an. So weisen die unmittelbar über dem Strömungskanal angeordneten Graphitkugeln einen wesentlich höheren Masseverlust auf, als die nicht direkt angeströmten Kugeln. Zum Teil betragen die Masseverluste der inneren Elemente das zehnfache der äußeren Graphit-

kugeln. Es ist bemerkenswert, daß die inhomogene Verteilung der Korrosion, die hier bis zur siebten Kugellage dargestellt ist, sogar bis in die 11. Kugellage nachgewiesen werden kann, in der nahezu kein Sauerstoff mehr vorhanden ist. Demnach verteilt sich das Reaktionsgas, das den Bodenreflektor verläßt, nicht gleichmäßig über den Querschnitt des Versuchsbehälters. Der Restsauerstoff im Reaktionsgas wird in einem räumlich sehr begrenzten Bereich oberhalb des Austritts aus dem Strömungskanal des Bodenreflektors umgesetzt. Eine quantitative Betrachtung dieses Effektes läßt sich anhand eines einzelnen Experiments natürlich nicht durchführen, die möglichen Auswirkungen dieser neben dem bereits beschriebenen Shaping auftretenden inhomogenen Verteilung des Masseverlustes sollen jedoch noch in Kap. 8 diskutiert werden.

Abb. 6.24 zeigt den Verlauf der Volumenanteile der wichtigsten gemessenen Reaktionsgaskomponenten Kohlendioxid und Kohlenmonoxid.

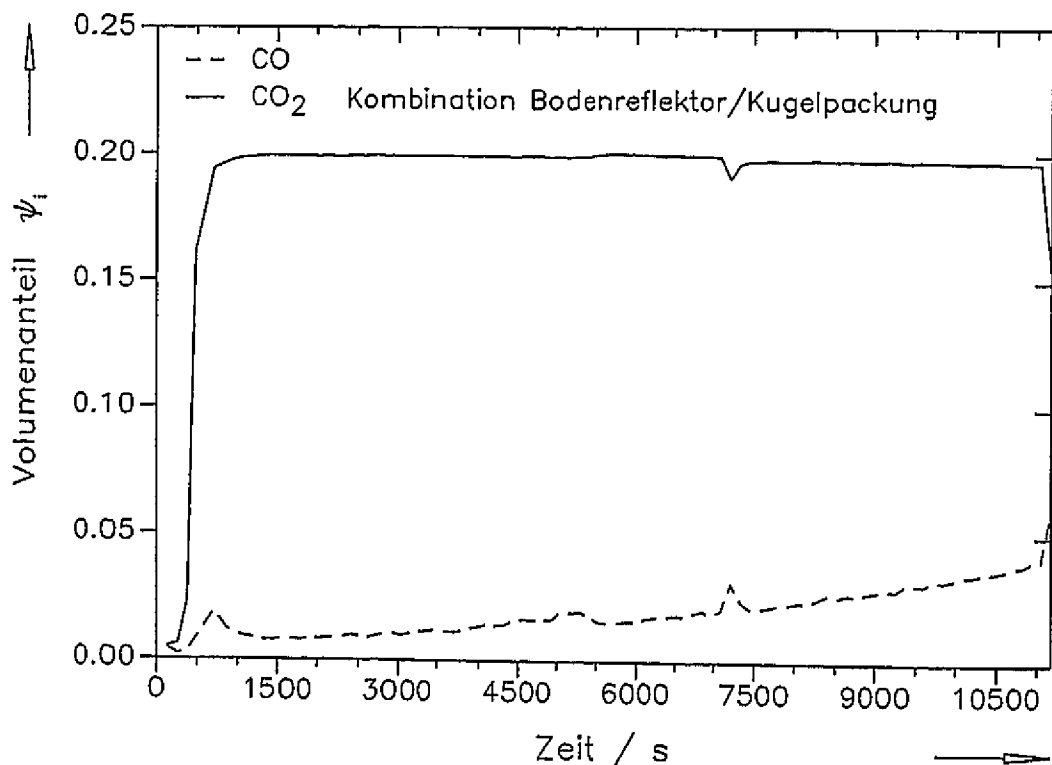


Abb. 6.24: Gemessene Gaszusammensetzung am Austritt des Versuchsstands als Funktion der Versuchsdauer beim Experiment an der Kombination aus Bodenreflektor und Kugelpackung

Der eingespeiste Luftsaauerstoff wird nahezu vollständig zu CO₂ umgesetzt, jedoch steigt mit zunehmender Versuchsdauer der Volumenanteil an CO im Reaktionsgas von anfänglich etwa 1 % auf ca. 4 % zum Versuchsende an. Dies ist auf die zunehmende Vergasung des Graphits durch die Boudouard-Reaktion zurückzuführen. Durch die Einspeisung einer konstanten Heizleistung in die oberen drei Heizungslagen, steigt die Temperatur in der Kugelpackung mit der Zeit an, so daß auch die Reaktionsgeschwindigkeit der Boudouard-Reaktion zunimmt.

Der für die Beurteilung der möglichen Störfallauswirkungen sehr wichtige Sauerstoffpartialdruck beim Verlassen des Bodenreflektors und damit am Eintritt in die Kugelpackung steht nicht unmittelbar als Meßwert zur Verfügung. Aufgrund der Verteilung des Graphitabbrandes kann jedoch davon ausgegangen werden, daß im Mittel etwa 30 % des eingespeisten Sauerstoffs, im vorliegenden Experiment also $p_{O_2} = 0,064$ bar, bis in die Kugelschüttung gelangen können. Zu Versuchsbeginn wird dieser Wert wegen der niedrigeren Temperaturen im Reflektor zunächst deutlich höher liegen. Im Laufe der Lufteinspeisung wird dann wegen der dort steigenden Temperaturen der Sauerstoff zunehmend bereits im Strömungskanal des Reflektors umgesetzt.

Eine Berechnung der Massenverluste in Bodenreflektor und Kugelpackung mit dem in Kap. 6.2.1 beschriebenen FORTRAN-Programm ist ebenfalls durchgeführt worden. Für den Reflektor ist dazu Gl. 5.34 an die geometrischen Verhältnisse des Versuchsstands (rechteckiger Strömungskanal) angepaßt worden und für die Kugelpackung ist wiederum Gl. 5.29 verwendet worden. Hier zeigten sich jedoch die Grenzen der genannten Gleichungen auf, die eine homogene und gleichmäßige Anströmung voraussetzen. Bei einem hydraulischen Durchmesser des Bodenreflektorströmungskanals von $d_h = 0,068$ m ergibt sich eine Lauflänge von etwa 0,4 m bis sich nach dem Austritt aus der Bodenplatte ein laminares Geschwindigkeitsprofil einstellt. Daher muß im unteren Einströmbereich mit turbulenten Verwirbelungen gerechnet werden, die den Stoffübergang deutlich verbessern und zu höheren Abbränden führen. So wurden auch gerade in den unteren drei Segmenten gegenüber dem Experiment viel zu niedrige Masseverluste berechnet. Die ungleichmäßige Anströmung der Graphitkugeln durch den Strömungskanal des Bodenreflektors bedingt, daß mit Gl. 5.29 auch die Masseverluste in der Kugelpackung nicht korrekt erfaßt werden können. Wie schon Abb. 6.23 aufzeigte, werden in erster Linie die direkt über dem Kanal angeordneten Graphitkugeln von der Korrosion erfaßt. Mit den in Kap. 5 abgeleiteten Reaktionsraten lassen sich die Graphitabbrände bei einer Kanaldurchströmung mit ausgebildeten laminaren Strömungsprofilen bzw. bei homogener Anströmung von Kugellagen berechnen. Zur Bestimmung von Masseverlusten, die durch lokal stark unterschiedliche Strömungsverhältnisse geprägt sind, müssen Beziehungen oder auch Korrekturfaktoren abgeleitet werden, die diesen Bedingungen Rechnung tragen.

Der hier beschriebene Versuch eignet sich nicht zu Aussagen über die Fragestellung, ob bei einem realen Lufteinbruch in das Core eines HTR-Moduls der eindringende Luftsauerstoff bereits vollständig im Bodenreflektor umgesetzt werden kann und damit nicht in die Kugelschüttung gelangt. Der Sauerstoffumsatz hängt von einer Vielzahl von Parametern ab, die im Experiment nicht alle in ihrer möglichen Bandbreite variiert werden können. In diesem Zusammenhang sind Massenstrom und Temperatur der eindringenden Luft, die zum Zeitpunkt des Lufteinbruchs vorliegenden Graphitemperaturen, die Wärmeisolationsverhältnisse und das Design des Reflektors und damit seine für die Korrosion zur Verfügung stehende Oberfläche zu nennen. So sind auch Parameterkombinationen denkbar, bei denen es zu einer konvektiven Kühlung des Bodenreflektors kommen kann und dann zunehmend Sauerstoff bis in die Brennelementschüttung gelangt.

7 Aerosolfreisetzung bei einem massiven Lufteinbruch

Bei der Graphitkorrosion im Falle eines massiven Lufteinbruchs in das Core eines Hochtemperaturreaktors können feste Bestandteile von den Graphitoberflächen abgelöst und von der Konvektionsströmung aus dem Reaktorkern transportiert werden. Da diese Partikeln unter Umständen Träger von Schwermetallen und Spaltprodukten sind, ist die Kenntnis von Menge, Größe und Beschaffenheit für die Beurteilung der Störfallauswirkungen und der Möglichkeiten zu Interventionen von großem Interesse. Ziel der im folgenden beschriebenen Experimente ist daher die Bereitstellung von Ausgangsdaten für Adsorptions- und Ausbreitungsrechnungen durch Messungen der Partikelmenge und Partikelgröße in Abhängigkeit der wichtigsten Einflußgrößen sowie durch Untersuchungen zur Partikelform.

7.1 Partikelentstehung durch Graphitkorrosion

Erste Untersuchungen zur Aerosolentstehung durch Graphitkorrosion mit Wasser oder Wasserdampf sind in [7.1] beschrieben worden. Um den Gefahren einer Kernaufheizung bei HTR-Konzepten zu begegnen, deren maximale Störfalltemperaturen nicht bei etwa 1600 °C limitiert sind, wurde hier eine gezielte Wassereinspeisung in den Kugelhaufen als Notkühlmaßnahme untersucht. Zur Aerosolentstehung bei der Brennelementkorrosion mit Luft sind bereits experimentelle Arbeiten an kleineren Versuchsständen mit Schüttungshöhen von 0,3 m und 0,7 m durchgeführt und in [7.2] ausführlich dargestellt worden. Im folgenden Kapitel sollen die Ergebnisse der eigenen Messungen zur Aerosolfreisetzung diskutiert werden, die an den in Kap. 4 beschriebenen Versuchsanlagen gewonnen wurden. Das betrachtete Aerosolsystem besteht dabei, wie auch schon in [7.1] und [7.2] festgelegt, aus dem durch Korrosion entstandenen Reaktionsgas und den darin dispergierten Graphitpartikeln.

7.1.1 Wichtige Einflußgrößen

Die wichtigsten Einflußparameter bei der Aerosolentstehung und -freisetzung sind die Graphittemperatur, die Strömungsgeschwindigkeit des Reaktionsgases und der Korrosionsfortschritt. Dabei ist der Korrosionsfortschritt von den drei genannten Parametern der am wenigsten bedeutsame. Er läßt sich nur mit aufwendigen Experimenten in relativ kleinen Versuchsbehältern meßtechnisch erfassen. Dazu ist es erforderlich,

an derselben Kugelpackung eine Reihe von Korrosionsversuchen durchzuführen, wobei die Parameter Graphittemperatur und Strömungsgeschwindigkeit bei den einzelnen Experimenten einer Versuchsreihe möglichst exakt übereinstimmen müssen. Anhand fünf ausgewählter Temperatur/Geschwindigkeitskombinationen wurde festgestellt, daß die Partikelmassenkonzentration mit dem Korrosionsfortschritt sinkt. Da die Korrosion nicht gleichmäßig über der gesamten Kugeloberfläche erfolgt, sondern bevorzugt in Bereichen, wo die Umströmungsgeschwindigkeit in den Lücken am größten und der Stoffübergang damit am besten ist, bilden sich mit zunehmendem Abbrand Strömungskanäle in der Kugelpackung aus. Durch diese selektive Korrosion werden die Maxima der Strömungsgeschwindigkeit abgebaut und somit auch weniger Partikeln von der Graphitoberfläche abgelöst [7.2]. In großen Versuchsanlagen, wie z. B. der VELUNA-Versuchsanlage, wird die Abbrandabhängigkeit in erster Linie durch das sich ändernde Temperaturprofil überlagert und ist dann nicht mehr signifikant. Daher wird im weiteren eine Beschränkung auf die zwei wesentlichen Einflußgrößen Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit stattfinden.

Die Aerosolentstehung und auch die Aerosolfreisetzung sind von folgenden Teilprozessen abhängig, die immer zusammenwirken und den Gesamtprozeß je nach Temperatur und Gasgeschwindigkeit unterschiedlich beeinflussen können:

- Entstehung von freiliegenden Partikeln an der Graphitoberfläche,
- Partikeldispersierung in die Gasphase,
- Aerosoltransport durch den Kugelhaufen,
- Vergasung und Verbrennung bereits dispersierter Partikeln.

7.1.2 Partikelentstehung an der Graphitoberfläche

Grundvoraussetzung für eine Partikelfreisetzung von der Graphitoberfläche in die Gasphase ist zunächst das Vorhandensein freiliegender Partikeln. Die Graphitkörner haften im unkorrodierten Zustand einerseits durch die Binderkohlenstoffbrücken andererseits durch Adhäsionskräfte an den Oberflächen. Zur Veranschaulichung zeigt Abb. 7.1 den schematischen Aufbau von Graphit aus Füllerkörnern und porösen Binderbrücken. Korrosionsbedingt verschwindet die Haftkraft durch den Binderkohlenstoff auf eine Graphitpartikel, da der Korrosionsprozeß sukzessiv fortschreitet und dabei bevorzugt im offenporigen Bindergerüst abläuft. Durch die ungleich größere spezifische Oberfläche des Binders ist ein Korrosionsangriff überwiegend entlang der Korngrenzen zu erwarten. Dies gilt im Prinzip für den gesamten hier untersuchten Temperaturbereich von 600 °C bis 1200 °C, also sowohl für den kinetischen Bereich als auch für den Grenzschichtdiffusionsbereich. So kommt es an den Oberflächen zu freiliegenden, nur noch durch Adhäsion haftenden Graphitkörnern. Diese Vorstellung wird auch in [7.3] zur Erklärung der Partikelbildung herangezogen.

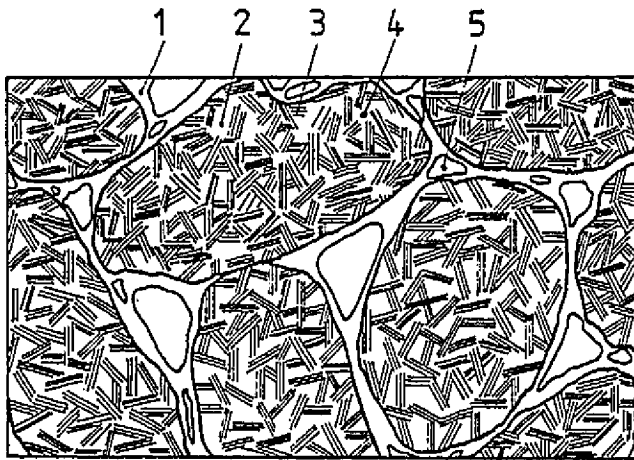


Abb. 7.1:

Prinzipische Skizze des Aufbaus eines polykristallinen Graphitformkörpers

- 1 Binderbrücke
- 2 Graphitkorn
- 3 Kristallit
- 4 Mikropore
- 5 Makropore

Der experimentelle Nachweis für diese Hypothese ist in [7.2] durch eine Nachuntersuchung von Brennelementen aus Korrosionsversuchen erbracht worden. So wurde der lose anhaftende Staubpelz von korrodierten Graphitelementen entfernt und gewogen. Bei Temperaturen unterhalb von 800 °C erfolgt die Korrosion im kinetischen Bereich und im Porendiffusionsbereich, also im porösen Gefüge des Graphits, so daß die Bildung des losen Staubbelages mit der Zeit fortschreitet und bei etwa 800 °C seinen Maximalwert erreicht. Mit steigender Temperatur nimmt der Staubbelag ab; der von der Sauerstoffdiffusion betroffene Graphitbereich wird kleiner und auch die Füllerkörner korrodieren mit zunehmender Geschwindigkeit. Etwa ab 950 °C läuft der Korrosionsprozeß im Grenzschichtdiffusionsbereich ab. Da der Reaktand O₂ nicht mehr in den Graphit eindiffundieren kann, sondern sofort an der äußeren Oberfläche reagiert und auch die Füllerkörner verbrennen, entsteht kein ausgeprägter Staubpelz mehr. Bei noch höheren Temperaturen oberhalb von 1 000 °C nimmt der Staubbelag durch die dann im kinetischen Bereich bzw. im Porendiffusionsbereich ablaufende Boudouardreaktion wieder zu. Beispielsweise wurden bei einem Gesamtmasseverlust von ungefähr 10 g für ein bei 800 °C korrodiertes Brennelement etwa 5 g Staubbelag ermittelt, während ein Element, bei 1 000 °C korrodiert, nur 100 mg lose anhaftenden Staub aufwies. Bis 1 200 °C Korrosionstemperatur nahm der Staubpelz dann wieder bis auf ca. 1 g zu.

Durch zwei einfache Untersuchungsmethoden wurde in [7.2] anschließend der von den korrodierten Brennelementen entfernte Staubpelz mit dem vom Hersteller verwendeten Ausgangsmaterial des A 33 Graphits, dem KRB-Elektrographit und dem FP-Naturgraphit, verglichen. So bestätigten sowohl die Messung der Schüttdichte als auch eine durchgeführte Siebanalyse, daß der auf den Kugeloberflächen freigelegte Staubbelag nahezu mit den genannten Ausgangsmaterialien identisch ist. Die Schüttdichte des korrosionsbedingten Graphitbelages liegt dabei zwischen den Schüttdichten der beiden Ausgangsstoffe, die in einer Mischung aus 80% Naturgraphit und 20% Elektrographit (s. Abschn. 3.2.2) bei der Herstellung eingesetzt werden. Bei der Siebanalyse handelt es sich um ein Ultraschallsiebgerät der Firma Retsch vom Typ USG. Die galvanisch hergestellten Siebböden mit quadratischen Sieböffnungen weisen Maschenweiten von 5 bis 70 µm auf. Auch die Ergebnisse der Siebuntersuchungen von korrosionsbedingtem Staubbelag und Naturgraphit sowie Elektrographit stimmen im Rahmen der Meßge-

nauigkeit gut überein und bestätigen die Annahme, daß an der Brennelementoberfläche die ursprünglich als Füller eingesetzten Graphitkörner durch die Korrosion freigelegt werden. Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang, daß der Feinstaubanteil beim Staubbelaag zumeist deutlich niedriger ausfällt als dies bei den Ausgangsmaterialien der Fall ist. Dies kann als Hinweis darauf gedeutet werden, daß bevorzugt die kleineren, bereits von den Graphitkörnern abgelösten Bestandteile in die Gasphase dispergiert werden.

7.1.3 Partikeldispergierung

Damit eine Partikel oder auch ein Fragment eines Graphitkorns abgelöst werden kann, müssen die Haftkräfte durch die Strömungskräfte überwunden werden. Die Berechnung der Adhäsionskraft F_{Ad} kann wohl nur für Spezialfälle analytisch erfolgen, da die für praktische Anwendungen erforderlichen Randbedingungen wie Reibungskoeffizienten, Anzahl der Berührungspunkte, Form der Partikel, Ladungszustand, Oberflächenstruktur und die Luftfeuchtigkeit nicht quantitativ bekannt sind. In [7.4] wird z. B. als einfache Abschätzung die zugeschnittene Größengleichung

$$F_{Ad} \approx 1 \cdot 10^{-9} \cdot d_P \quad \text{bis} \quad 2,5 \cdot 10^{-9} \cdot d_P \quad (7.1)$$

$$\begin{array}{ll} \text{Adhäsionskraft} & [F_{Ad}] = \text{N} \\ \text{Partikeldurchmesser} & [d_P] = \mu\text{m} \end{array}$$

für kugelförmige Partikeln in einem Staubbett angegeben. Damit übersteigt die Adhäsionskraft die Gewichtskraft um mehrere Größenordnungen. Wenn man hier unterstellt, daß auch die elektrostatischen Kräfte wegen der sehr guten elektrischen Leitfähigkeit von Graphit vernachlässigt werden können, so reduziert sich die Betrachtung der Ablösebedingung im wesentlichen auf die Adhäsionskraft und die von der Gasströmung aufgeprägte Widerstandskraft.

Der einfachen Modellvorstellung, daß die Partikeln dann schlagartig von der Oberfläche abgelöst werden, sobald die Strömungskräfte größer als die Haftkräfte sind, stehen allerdings Beobachtungen aus [7.4] gegenüber. Demnach ändert eine Partikel zunächst ihre Lage und beginnt auf der Oberfläche zu rutschen und sich zu drehen. Dies führt zur Verringerung der Berührungspunkte und damit zu einer Abnahme der Adhäsionskräfte. Erst wenn dadurch die Adhäsionskraft so weit abgesunken ist, daß die Strömungskräfte überwiegen, löst sich die Partikel langsam von der Oberfläche und dispergiert in den Gasstrom.

7.2 Charakterisierung des Störfallaerosols

Unter dem Begriff Aerosol versteht man ganz allgemein eine Mischung von Stoffen in verschiedenen Aggregatzuständen und zwar eine fein verteilte flüssige oder feste Phase in einer gasförmigen kontinuierlichen Phase. Die vollständige Charakterisierung eines

Aerosols umfaßt die Beschreibung von chemischen und physikalischen Eigenschaften. Neben den thermischen Zustandsgrößen und der chemischen Zusammensetzung der Gasphase werden auch die thermischen Zustandsgrößen der Partikelphase benötigt, wobei diese jedoch zumeist mit denen der Gasphase übereinstimmen. Zusätzlich sind Angaben zur Partikelmenge, -größe und -form sowie zur chemischen Zusammensetzung der dispergierten Phase und eventuell vorhandener elektrischer Ladungen erforderlich. Bei dem hier zu untersuchenden Aerosolsystem aus Graphitpartikeln und der Reaktionsgasphase sind experimentell die Aerosolparameter Partikelmassenkonzentration, Partikelgrößenverteilung, Partikelform und chemische Zusammensetzung des Reaktionsgases ermittelt worden, die für die Beurteilung der Störfallauswirkungen durch das Aerosol von wesentlicher Bedeutung sind.

Die zur Charakterisierung des Aerosols notwendige Meßtechnik wurde sowohl am Bodenreflektorversuchsstand als auch an der VELUNA-Versuchsanlage auf ähnliche Weise gehandhabt. So wurde an beiden Versuchsständen die bereits in Kap. 4 beschriebene Gasanalysestation zur Bestimmung der Gaszusammensetzung eingesetzt. Zur Messung der während der Lufteinspeisung im Aerosol enthaltenen Feststoffmasse diente ein Absolutstaubfilter im Hauptstrom, während ein Impaktor zur Bestimmung der Größenverteilung im Teilstrom verwendet wurde. Die Vorgehensweise mit Impaktor und Absolutstaubfilter hatte sich bereits in den in [7.2] beschriebenen Versuchsreihen bewährt. Da mit steigender Strömungsgeschwindigkeit auch der Anteil an größeren Partikeln außerhalb des Impaktormeßbereichs zunimmt, wurde der auf dem Absolutfilter gesammelte Graphitstaub zusätzlich mit einer Sedimentationswaage untersucht.

7.2.1 Absolutstaubfilter

Die Partikelmassenkonzentration gehört zu den wichtigsten Aerosolparametern, die zumeist mit Hilfe filternder Abscheider bestimmt wird. Bei dem hier eingesetzten Filtergehäuse aus Aluminium, das auch bei den Messungen aus [7.2] verwendet wurde, können verschiedene großflächige, poröse Filter eingesetzt werden, die das Aerosol in Richtung der Schwerkraft durchströmt.

Da der Druckverlust beim Durchströmen des Filters mit der Filterbeladung und daher mit der Versuchsdauer ansteigt, ist der rohgasseitige Druckaufbau eines der wichtigsten Kriterien bei der Auswahl eines geeigneten Filtermaterials. Um Beschädigungen der angeschlossenen Meßgeräte wie Druckmeßdosen oder Schwebekörperdurchflußmesser und der Dichtflächen der Versuchsstände zu vermeiden, sollte die Druckdifferenz zwischen Umgebungsdruck und dem Innendruck im Versuchsbehälter nicht mehr als 100 mbar betragen. So wurden an den Versuchsständen PTFE-Oberflächenfilter der Fa. Sartorius mit einem Durchmesser von 142 mm bei einer mittleren Porengröße von $1,2 \mu\text{m}$ eingesetzt. Das Filtermaterial Polytetrafluoräthylen ist hydrophob und chemisch inert gegenüber allen im Reaktionsgas zu erwartenden Substanzen. Die Partikeln werden überwiegend durch geometrische Blockierung und durch Massenwirkungskräfte an der Oberfläche des Membranfilters gebunden, so daß sie auch für weitere Untersuchungen, z. B. unter dem Rasterelektronenmikroskop oder in einer Sedimentationswaage zur

Verfügung stehen. Die Filter wurden sowohl vor dem Einwiegen zu Beginn des Versuchs als auch vor dem Auswiegen nach Versuchsende eine Stunde bei 105 °C im Trockenofen ausgeheizt, um eine Verfälschung der Meßergebnisse durch Feuchtigkeit aus dem Versuchsstand auszuschließen.

7.2.2 Impaktor

Zur Ermittlung der Größenverteilung von emittierten Partikeln bietet sich im Hinblick auf das Ausbreitungsverhalten eines Störfallaerosols die Messung mit einem Impaktor an, da dieser unmittelbar eine aerodynamische Fraktionierung der dispergierten Phase liefert. Die Partikeln werden dabei der Größe nach in den Impaktorstufen aufgrund des Trägheitsprinzips abgeschieden. Den unterschiedlich großen Partikeln von verschiedener Form und Dichte wird als aerodynamisches Partikelmerkmal der Durchmesser d_{ae} einer sinkgeschwindigkeitsgleichen Kugel mit der Dichte $\rho = 1\,000\text{ kg/m}^3$ zugeordnet.

Im wesentlichen besteht jede einzelne Impaktorstufe, von denen im verwendeten Kaskadenimpaktor ANDERSON Mark III sechs hintereinander geschaltet werden, aus einem Düse-Prallplatte-System [7.5]. Trifft nun ein mit Feststoffpartikeln beladener Gasstrom definierter Strömungsgeschwindigkeit, die durch verschiedene Düsendurchmesser realisiert wird, auf die Prallplatte in Form von Sammelscheiben, so sind die schwereren Partikeln wegen der größeren Massenträgheit nicht mehr in der Lage, ihre Bewegungsbahn noch rechtzeitig ändern zu können. Diese schlagen sich dann auf der mit einem Haftmittel beschichteten Prallplatte nieder, während der verbliebene Gasstrom mittels kleinerer Düsen auf eine höhere Geschwindigkeit beschleunigt wird, um in der folgenden Stufe die nächst kleinere Fraktion zu erfassen. Die in dieser Anordnung nicht impaktierten zu kleinen Partikeln werden hinter den Impaktorstufen in einem Endfilter gesammelt. Auf diese Weise liefert der Impaktor durch Wiegung der einzelnen Sammelplatten eine aerodynamische Fraktionierung in sieben Massenfraktionen.

Die einer Impaktorstufe zugeordnete charakteristische Größe ist der Trenndurchmesser $d_{ae,50}$, der im vorliegenden Fall etwa im Bereich von 0,5 – 13 μm liegt. Die Berechnung der Trenndurchmesser erfolgt für jeden Versuch unter Berücksichtigung des Massenstroms sowie der Zustandsgrößen des durchströmenden Gases und ist wegen der Verknüpfung der Cunningham-Korrektur mit dem zugehörigen Durchmesser ein iteratives Standardrechenverfahren, das beispielsweise auf der Grundlage der VDI-Richtlinie 2066 durchgeführt werden kann [7.5]. Es soll daher an dieser Stelle nicht explizit beschrieben werden. Wegen der relativ steilen Trennkurve der Impaktorstufen wird in der Praxis vereinfachend angenommen, daß alle Partikeln mit einem Durchmesser $d_{ae} \geq d_{ae,50}$ der entsprechenden Stufe abgeschieden werden. Durch diese Vereinfachung können die abgeschiedenen Partikelmassen bestimmten Korngrößenintervallen zugeordnet werden und es wird möglich, eine Korngrößenverteilung zu berechnen. Als Ergebnis werden häufig massebezogene Durchgangssummenkurven angegeben, die den Anteil der impaktierten Partikeln unterhalb des so bestimmten aerodynamischen Trenndurchmessers $d_{ae,50}$ beschreiben. Der Kaskadenimpaktor wurde bei allen Versuchen jeweils in

Verbindung mit einem Vorabscheider eingesetzt, in dem die Grobfraction von Partikeln mit $d_{ae} > 13 \mu\text{m}$ niedergeschlagen wird.

Die Messung der Größenverteilung erfolgt unter Verwendung metallischer Sammelscheiben, die mit Vaseline beschichtet werden, um Rückprallverluste zu vermeiden. Die Scheiben werden dazu in eine Lösung aus Vaseline und Methyldichlorid getaucht und anschließend im Trockenofen etwa eine Stunde bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ausgeheizt, wobei das Lösungsmittel Methyldichlorid vollständig verdampft. Die verbliebene dünne Vaselinschicht gewährleistet eine ausgezeichnete Haftung der impaktierten Partikeln.

Im vorliegenden Fall muß dem eingesetzten Impaktor ein konstanter Massenstrom von 1 kg/h zur Verfügung gestellt werden. Dazu wird dem strömenden Aerosol beim Verlassen des Gaskühlers ein repräsentativer Teilstrom entnommen. Die Absaugung des Probengasstromes muß dabei isokinetisch und isoaxial sowie unter Verwendung einer dünnwandigen Sonde erfolgen [7.5]. Für die drei im Experiment verwendeten Massenströme (s. Kap. 4) kann unter Verwendung des entsprechenden laminaren oder turbulenten Geschwindigkeitsprofils jeweils der entsprechende Wirkdurchmesser der Teilstromentnahmesonde bestimmt werden. Für praktische Anwendungen wird sich eine ideale isokinetische Absaugung schon allein durch Schwankungen in der Aerosolgeschwindigkeit nicht realisieren lassen. Daher wird in [7.5] eine bis um 5% zu hohe Absauggeschwindigkeit für den Teilstrom empfohlen, da dann die Zunahme des relativen Fehlers kleiner ist als bei zu niedrig gewählter Absauggeschwindigkeit.

7.2.3 Bildauswertesystem

An das dem Sonderforschungsbereich 209 *Stoff- und Energietransport in Aerosolen* an der Universität -GH- Duisburg zur Verfügung stehenden Rasterelektronenmikroskop Modell Hitachi S-520 kann ein halbautomatisch arbeitendes Bildauswertesystem angeschlossen werden. Isoliert und einzeln auf einem geeigneten Untergrund liegende Partikeln können damit analysiert werden. Das Bildauswertesystem besteht im wesentlichen aus einem Personal-Computer, einem Video-Interface und einer Bildspeicherkarte mit der entsprechenden Software. Das analoge Bildschirmsignal des Rasterelektronenmikroskops wird digitalisiert, so daß die einzelnen Partikeln als zusammenhängende Formation von weißen Bildpunkten auf schwarzem Untergrund erscheinen. Mit Hilfe des entstandenen Binärbildes kann der Computer verschiedene Parameter wie z. B. den Durchmesser des projektionsflächengleichen Kreises ermitteln, der bei kugelförmigen Partikeln dem volumenäquivalenten Durchmesser entspricht. Im vorliegenden Fall sind Partikeln aus dem Bodenreflektorgraphit ASR-1RS, deren Größe oberhalb des Impaktormessbereiches liegt, mit diesem System untersucht worden, um die Größenverteilung zumindest näherungsweise bestimmen zu können.

7.2.4 Sedimentationswaage

Das physikalische Partikelmerkmal, auf dessen Auswertung alle Sedimentationsuntersuchungen basieren, ist die stationäre Sinkgeschwindigkeit v_s , die von der Partikelgröße,

der Partikeldichte ρ_P , der Form, der Projektionsfläche und der Dichte ρ und Viskosität η des umgebenden Fluides abhängt [7.6]. Ausgangspunkt zur Ermittlung der Größenverteilung eines Partikelkollektivs ist die zu Beginn der Messung gleichmäßige Verteilung der Feststoffphase in einer Sedimentationsflüssigkeit. Es handelt sich hierbei um eine zunächst homogene Suspension, die im Verlauf der Analyse ihre Konzentration entlang der Flüssigkeitssäulenhöhe aufgrund der Schwerkraftwirkung verändert. Im Abstand h zur Suspensionsoberfläche ist eine Waagschale in der Meßebeane angeordnet, die die ausedimentierte Feststoffmasse auffängt und mit Hilfe einer Präzisionswaage in Abhängigkeit von der Zeit t erfaßt. Über eine Kopplung der Waage mit einem Personal-Computer erhält man so zunächst die Meßkurve $m(t)$.

Durch graphische oder numerische Differentiation kann aus der Meßkurve anschließend die zugehörige Rückstandssummenkurve $R(t)$ bzw. Durchgangssummenkurve $D(t)$

$$R(t) = 1 - D(t) = 1 - Q_3(t) = \frac{1}{m_\infty} \left(m(t) - t \frac{dm(t)}{dt} \right) \quad (7.2)$$

gebildet werden. Diese liefern nach [7.7] den massebezogenen Erwartungswert von Partikeln, die größer oder kleiner als eine bestimmte Partikelgröße sind. Die Feststoffmasse m_∞ kennzeichnet dabei die Masse, die sich nach unendlich langer Zeit auf der Waagschale theoretisch einstellen müßte.

Jedem Rückstands- bzw. Durchgangswert kann im Bereich kleiner Reynoldszahlen $Re \leq 0,25$ und damit im Gültigkeitsbereich des Stokes'schen Widerstandsgesetzes über die Verknüpfung mit der Sinkzeit, die für die vorgegebene Sedimentationshöhe benötigt wird, eine stationäre Sinkgeschwindigkeit und damit gemäß Gl. 7.3 eine definierte Partikelgröße zugeordnet werden:

$$d_{St} = \sqrt{\frac{18\eta}{g(\rho_P - \rho)} \cdot v_s} \quad (7.3)$$

Hierbei ist der Stokes-Durchmesser d_{St} der Äquivalentdurchmesser einer kugelförmigen Partikel gleicher Dichte ρ_P und gleicher Sinkgeschwindigkeit.

7.3 Partikelmassenkonzentration

Die im folgenden dargestellten und diskutierten Meßergebnisse zur Aerosolfreisetzung entstammen Versuchsreihen, bei denen die Versuchsparameter so weit wie möglich während der Lufteinspeisedauer konstant gehalten wurden. Im Versuchsstand VELUNA wurde eine Kugelpackung von 3,6 m Höhe aus A 33-Brennelementgraphit eingesetzt. Die gemessenen axialen Graphittemperaturprofile wurden hier sowohl für den Bodenreflektor als auch für die Kugelpackung über die Höhe gemittelt. Die während des Versuchs jeweils im Absolutstaubfilter aufgefangene Gesamtstaubmenge wurde zur Bestimmung der Partikelmassenkonzentration auf den Volumenstrom des Reaktionsgases im Normzustand ($p_{Norm} = 1013 \text{ mbar}$, $T_{Norm} = 0 \text{ }^\circ\text{C}$) bezogen.

7.3.1 Partikelmassenkonzentration am Bodenreflektorversuchsstand

In Abb. 7.2 ist die gemessene Partikelmassenkonzentration im Reaktionsgas am Austritt des Bodenreflektorversuchsstands als Funktion der Graphittemperatur dargestellt. Dazu ist in Tab. 7.1 die zugehörige, jeweils über die Versuchsdauer gemittelte Reaktionsgaszusammensetzung dokumentiert.

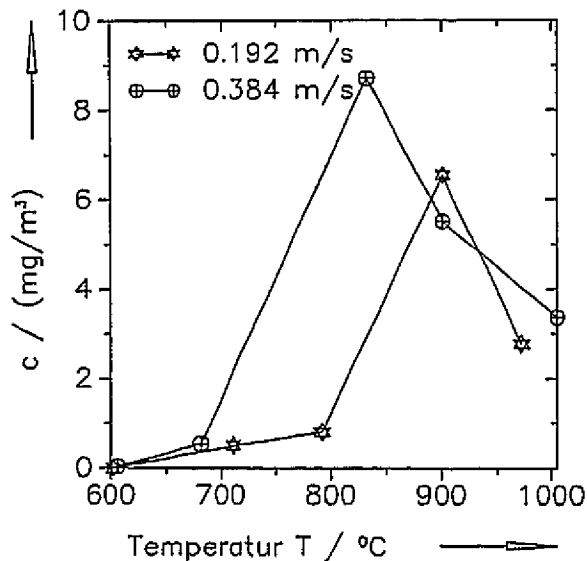


Abb. 7.2:

Partikelmassenkonzentration am Bodenreflektorversuchsstand als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten

Tab. 7.1: Reaktionsgaszusammensetzung am Bodenreflektorversuchsstand

T/°C	Volumenanteile $\psi_{O_2}, \psi_{CO}, \psi_{CO_2}, \psi_{H_2}$ / %							
	ψ_{O_2}	ψ_{CO}	ψ_{CO_2}	ψ_{H_2}	ψ_{O_2}	ψ_{CO}	ψ_{CO_2}	ψ_{H_2}
600	17,52	0,37	2,12	0,16	18,43	0,20	1,11	0,14
700	6,69	0,48	12,73	0,02	14,75	1,35	4,45	0,05
800	0,03	0,15	19,60	0	1,06	0,11	19,2	0
900	0	0,40	19,82	0,12	0,21	0,12	19,6	0,09
1 000	0	1,29	18,77	0	0	0,74	19,4	0,01
	0,192				0,384			
	v_{Norm} / m/s							

Die Gaszusammensetzung erlaubt Rückschlüsse auf eventuell ablaufende heterogene Reaktionen zwischen den dispergierten Graphitpartikeln und der Gasphase. Während der unter Umständen noch vorhandene Sauerstoff zur Verbrennung der Partikeln führt, bewirken Temperaturen oberhalb von 900 °C eine Vergasung der Graphitpartikeln durch die Boudouard-Reaktion. Unterhalb von 800 °C findet kein vollständiger Sauerstoffumsatz in der Röhrenstruktur der Graphitelemente statt, so daß noch Sauerstoff im

Reaktionsgas vorhanden ist. Der Verbrennungsvorgang selbst läuft im Porendiffusionsbereich ab, in dem der Reaktand Sauerstoff etwa 5 bis 8 mm radial in das Gefüge der Graphitelemente diffundieren kann und somit die Korrosion nicht unmittelbar zu einer Freilegung von Graphitpartikeln führt. Die gemessene Partikelmassenkonzentration bleibt daher auf einem sehr niedrigen Niveau, da das Angebot an freien Partikeln an der Graphitoberfläche gering ist und die wenigen abgelösten Partikeln durch den Restsauerstoff im Reaktionsgas auch noch korrodiert werden können. Für beide Strömungsgeschwindigkeiten liegen die Maxima der Massenkonzentration etwa zwischen 800 °C und 900 °C. Der einströmende Sauerstoff wird nahezu vollständig in der Röhrenstruktur des Bodenreflektors umgesetzt, eine Vergasung durch die Boudouardreaktion findet wegen der noch zu geringen Temperaturen praktisch nicht statt. Die Eindringtiefe des Sauerstoffs beträgt nun weniger als 1 mm, da die Verbrennung im Übergangsbereich zwischen Porendiffusion und Grenzschichtdiffusion stattfindet. Dies führt zu einem maximalen Angebot an freiliegenden Partikeln, die von der Strömung abgelöst und in die Gasphase dispergiert werden können. Die gemessenen Maximalwerte liegen für den Bodenreflektorgraphit jedoch immer unterhalb von 10 mg/m³.

Oberhalb von 900 °C findet der Verbrennungsvorgang fast nur noch direkt an der äußeren Graphitoberfläche statt. Dies führt auch zu einer zunehmenden Verbrennung der Füllkörner, während bei niedrigeren Temperaturen die Korrosion überwiegend im porösen Gefüge des Binderkohlenstoffs abläuft. Darüber hinaus setzt die Vergasung der dispergierten Partikeln durch die Boudouardreaktion ein. Die Partikelmassenkonzentration sinkt daher mit zunehmender Temperatur. Wasserstoff konnte bei keinem der beschriebenen Versuche in nennenswerter Menge nachgewiesen werden. Die Verweildauer im Versuchsbehälter war zu gering, so daß das in Form von Luftfeuchtigkeit in den Versuchsbehälter eingebrachte Wasser nur in geringem Maße über die heterogene Wassergasreaktion zu CO und H₂ reagieren konnte.

7.3.2 Partikelmassenkonzentration am Versuchsstand VELUNA

Der Verlauf der Partikelmassenkonzentration am Austritt der Kugelpackung mit 3,6 m Höhe ist als Funktion der gemittelten Graphittemperatur für die drei ausgewählten Massenströme in Abb. 7.3 dargestellt, die zugehörige Reaktionsgaszusammensetzung zeigt Tab. 7.2. Das charakteristische Verhalten von Gaszusammensetzung und Partikelmassenkonzentration mit einem ausgeprägten Maximalwert entspricht wiederum dem oben für den Bodenreflektorversuchsstand bereits beschriebenen Verlauf.

Bis 700 °C Graphittemperatur kommt es praktisch zu keiner nennenswerten Partikelfreisetzung. Zwar wird schon bei 600 °C der eingebrachte Sauerstoff innerhalb der Kugelschüttung nahezu vollständig umgesetzt, das Angebot an freiliegenden Partikeln ist durch den Korrosionsvorgang im Übergangsbereich vom chemischen Bereich zum Porendiffusionsbereich jedoch noch gering. Die wenigen dispergierten Graphitpartikeln lagern sich beim Aerosoltransport durch die heiße Schüttung auf den Oberflächen der weiter

oben befindlichen Kugellagen ab oder werden beim Transport durch den im Reaktionsgas noch vorhandenen Sauerstoff verbrannt.

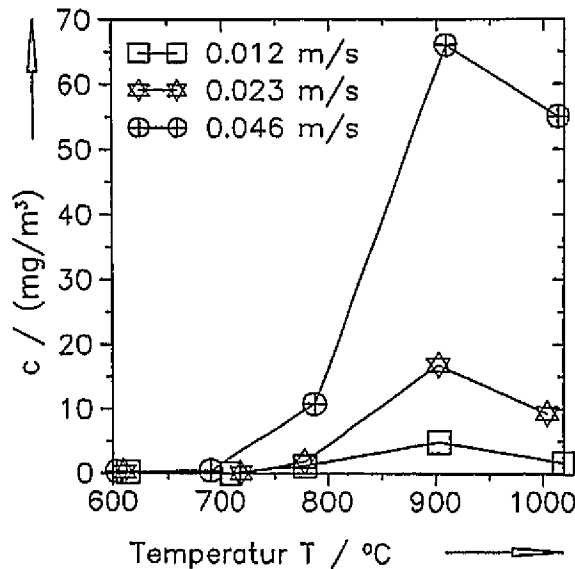


Abb. 7.3:

Partikelmassenkonzentration am Versuchsstand VELUNA als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten

Tab. 7.2: Gemessene Reaktionsgaszusammensetzung am Versuchsstand VELUNA

T/°C	Volumenanteile $\psi_{O_2}, \psi_{CO}, \psi_{CO_2}, \psi_{H_2}$ / %											
	ψ_{O_2}	ψ_{CO}	ψ_{CO_2}	ψ_{H_2}	ψ_{O_2}	ψ_{CO}	ψ_{CO_2}	ψ_{H_2}	ψ_{O_2}	ψ_{CO}	ψ_{CO_2}	ψ_{H_2}
600	0	3,52	18,33	0,07	0,06	3,06	18,69	0,03	1,51	3,87	16,37	0
700	0	1,01	19,70	0,12	0	0,43	20,26	0,01	0	1,30	19,53	0
800	0	3,68	18,63	0,09	0,01	2,17	19,46	0,07	0,16	1,05	20,40	0,01
900	0	12,96	12,00	0,44	0	8,57	15,93	0,38	0	5,30	18,50	0,28
1000	0	25,61	2,84	1,05	0	15,87	10,48	0,86	0	10,41	14,83	0,65
	0,012				0,023				0,046			
	$v_{Norm} / m/s$											

Bei etwa 800 °C werden die Korrosionsbedingungen für eine Partikeldispersierung günstiger. Wie auch schon beim Bodenreflektorgraphit wird nun die Eindringtiefe des Sauerstoffs in die Graphitmatrix der Brennelemente geringer. Dadurch steigt das Angebot an freiliegenden Partikeln bis zu einem Maximum, das für alle drei verwendeten Massenströme bei einer Graphittemperatur von 900 °C liegt. Bei der größten Strömungsgeschwindigkeit $v_{Norm} = 0,046$ m/s beträgt der gemessene Maximalwert etwa 65 mg/m³, bei der mittleren Strömungsgeschwindigkeit noch etwa 20 mg/m³. Die Tatsache, daß bei Graphittemperaturen von 900 °C je nach Strömungsgeschwindigkeit bis zu 13 % Kohlenmonoxid im Reaktionsgas vorhanden sind, ist auf die einsetzende Vergasung der Graphitkugeln und natürlich auch der Partikeln durch die Boudouardreaktion zurückzuführen. Da dennoch die Maximalwerte eindeutig bei 900 °C zu finden sind, legt dies den Schluß nahe, daß in diesem Temperaturbereich der Verbrennungsvorgang in den unteren Kugellagen und das dadurch entstandene Angebot an freien

Partikeln maßgeblich für die Partikelfreisetzung sind. Die Vergasung der Graphitpartikeln beim Aerosoltransport durch die Kugelschüttung hat in diesem Temperaturbereich noch keinen signifikanten Einfluß auf die Partikelmassenkonzentration.

Bei 1 000 °C jedoch nimmt die Massenkonzentration durch die zunehmende Verbrennung der Füllerkörner an den Oberflächen der unteren etwa zehn Kugellagen, wo die Korrosion mit dem Luftsauerstoff abläuft, und die nun ebenfalls verstärkt auftretende Partikelvergasung beim Aerosoltransport durch die heiße Kugelpackung wieder ab. Bei den Experimenten zur Partikelbildung an Graphitoberflächen durch Korrosion in [7.3] konnten ebenfalls diese ausgeprägten Maxima der Partikelmasse im gleichen Temperaturbereich festgestellt werden.

7.4 Partikelgrößenverteilung

Die einzelnen Partikeln einer dispersen Phase unterscheiden sich normalerweise hinsichtlich der Größe eines zu messenden, zunächst beliebigen Partikelmerkmals x . Die mathematische Behandlung setzt jedoch voraus, daß dieses Merkmal x eine charakteristische Teilchenlänge, meistens ein Äquivalentdurchmesser ist. Für die Beschreibung der Größenverteilung ordnet man dem Partikelmerkmal einen bestimmten Mengenanteil zu. Im allgemeinen wird bei der graphischen Darstellung dieser Größenverteilung das Merkmal x auf der Abszisse und der zugehörige Mengenanteil auf der Ordinate aufgetragen [7.7].

7.4.1 Analytische Beschreibung

Mengenanteile können als Verteilungssumme $Q_r(x)$ oder als Verteilungsdichte $q_r(x)$ dargestellt werden. Die zu einem bestimmten Merkmal x_i gehörige Verteilungssumme $Q(x_i)$ läßt sich dabei aus der Verteilungsdichtekurve $q_r(x)$ mit

$$Q_r(x_i) = \int_{x_{min}}^{x_i} q_r(x) dx \quad (7.4)$$

berechnen, sofern die Verteilungsdichte als stetige Funktion vorliegt. Es können dabei unterschiedliche Mengenarten verwendet werden, die durch den Index r gekennzeichnet sind. Zählt man die Einzelelemente gleicher Größe, so ist die Mengenart die Anzahl, die durch den Index $r = 0$ charakterisiert wird. Werden die Mengenanteile gewogen, dann ist die Masse die Mengenart. Dies wird mit dem Index $r = 3$ kenntlich gemacht. Im folgenden soll diese massebezogene Darstellung der Mengenanteile mit $q_3(x)$ oder $Q_3(x)$ Verwendung finden.

Zur näherungsweise analytischen Beschreibung von experimentell ermittelten Größenverteilungen dienen sogenannte Verteilungsfunktionen. Die bekanntesten analytischen Funktionen sind die Normalverteilungen mit linearer oder logarithmisch geteilter Achse, die Potenzverteilung und die RRSB-Verteilung. Diese sollen zunächst kurz vorgestellt

werden, wobei als Partikelmerkmal der aerodynamische Äquivalentdurchmesser d_{ae} , also der Durchmesser einer sinkgeschwindigkeitsgleichen Kugel der Dichte $\rho = 1\,000\text{ kg/m}^3$, gewählt wurde.

7.4.1.1 Logarithmische Normalverteilung

Von den Normalverteilungen soll hier nur die logarithmische Normalverteilung nach DIN 66 144 angeführt werden, die sich bereits zur analytischen Beschreibung der Impaktormessungen in [7.2] bewährt hat. Aus der Verteilungsfunktion

$$Q(d_{ae}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{d_{ae}} \exp\left(-\frac{1}{2}x^2\right) dx \quad (7.5)$$

des normalverteilten aerodynamischen Äquivalentdurchmessers d_{ae} entsteht durch Abzissensubstitution von x durch

$$x = \frac{1}{s} \ln\left(\frac{x^*}{d_{ae,50}}\right) \quad (7.6)$$

die logarithmische Normalverteilungsfunktion des aerodynamischen Äquivalentdurchmessers $Q(d_{ae})$

$$Q(d_{ae}) = \frac{1}{s\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\ln(d_{ae}/d_{ae,50})} \exp\left\{-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln(x^*/d_{ae,50})}{s}\right)^2\right\} d \ln\left(\frac{x^*}{d_{ae,50}}\right) \quad (7.7)$$

In einem Verteilungsnetz mit logarithmisch geteilter Abszissenachse und einer nach dem Gauß'schen Integral geteilten Ordinate ergibt die logarithmische Normalverteilungsfunktion eine Gerade [7.6]. Die logarithmische Normalverteilung wird charakterisiert durch den Medianwert $d_{ae,50}$, bei dem die Verteilungssumme den Wert 0,5 bzw. 50 % annimmt, und die Standardabweichung s , die sich mit

$$s = \ln\left(\frac{d_{ae,84}}{d_{ae,50}}\right) = \ln\left(\frac{d_{ae,50}}{d_{ae,16}}\right) \quad (7.8)$$

berechnen läßt. Medianwert und Standardabweichung werden als Feinheitsparameter bezeichnet und bestimmen eine logarithmische Normalverteilungsfunktion eindeutig.

7.4.1.2 Potenzverteilung

Folgt eine Korngrößenverteilung der Potenzfunktion nach DIN 66 143, so wird die Massenverteilungssummenkurve zu einer Geraden, wenn sie in einem Netz mit einer nach $\log Q_3(d_{ae})$ geteilten Ordinatenachse und einer nach $\log d_{ae}$ geteilten Abszissenachse aufgetragen wird. Die Potenzfunktion lautet im Definitionsbereich $0 \leq d_{ae} \leq d_{max}$

$$Q_3(d_{ae}) = \left(\frac{d_{ae}}{d_{max}}\right)^m \quad (7.9)$$

mit den Feinheitparametern d_{max} zur Kennzeichnung der Lage und m als Streuungsparameter. Mit diesen beiden Parametern wird eine Potenzfunktion eindeutig beschrieben. Im allgemeinen lassen sich experimentell ermittelte Verteilungen nur im mittleren Bereich der Verteilungssumme etwa zwischen $0,1 \leq Q_3(d_{ae}) \leq 0,9$ gut durch eine Potenzverteilung beschreiben. Oberhalb und unterhalb der genannten Summenwerte weichen die Meßwerte häufig von der Geraden ab [7.6].

7.4.1.3 RRSB-Verteilung

Im RRSB-Netz wird gemäß DIN 66 145 ebenfalls die Massenverteilungssummenkurve aufgetragen. Dazu lautet die Verteilungsfunktion

$$Q_3(d_{ae}) = 1 - \exp \left[- \left(\frac{d_{ae}}{d'_{ae}} \right)^n \right] \quad (7.10)$$

Durch Umformen und zweimaliges Logarithmieren von Gl. 7.10 erhält man für die graphische Darstellung

$$\log \log \left(\frac{1}{1 - Q_3} \right) = n \cdot \log d_{ae} - n \cdot \log d'_{ae} + \log \log e = n \cdot \log d_{ae} + \text{const} \quad (7.11)$$

In einem Netz mit einer nach $\log \log 1/(1 - Q_3)$ geteilten Ordinatenachse und einer nach $\log d_{ae}$ geteilten Abszisse ergibt die RRSB-Funktion eine Gerade. Sie wird durch die Steigung n und den Abszissenwert d'_{ae} eines bestimmten Punktes eindeutig gekennzeichnet. Für $d_{ae} = d'_{ae}$ wird $Q_3(d_{ae}) = 0,632$. Somit entspricht d'_{ae} dem Abszissenwert, der dem Summenwert 0,632 zugeordnet ist [7.6].

In Abb. 7.4 sind die drei vorgestellten Verteilungsfunktionen gemeinsam in einem Netz mit logarithmisch geteilter Abszisse und arithmetisch geteilter Ordinate qualitativ dargestellt.

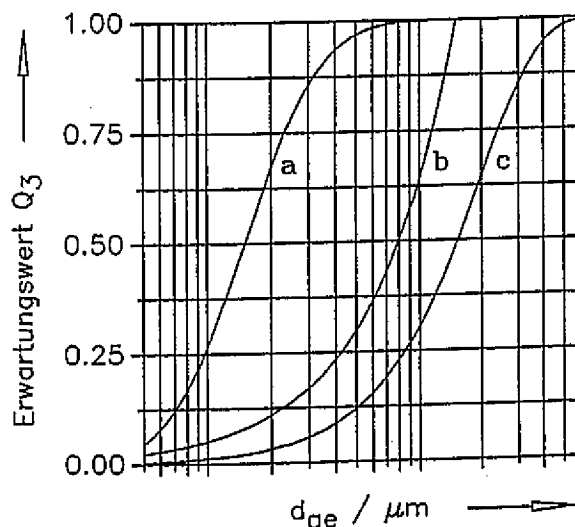


Abb. 7.4:
Qualitativer Verlauf der Verteilungsfunktionen mit arithmetisch geteilter Ordinate

- a Logarithmische Normalverteilung
- b Potenzverteilung
- c RRSB-Verteilung

Die RRSB-Verteilung (c) approximiert gemessene Verteilungen im Bereich großer Werte von $Q_3(d_{ae})$ häufig besser als die Potenzfunktion (b). Im Bereich kleiner Q_3 -Werte verhält sie sich jedoch wie eine Potenzverteilung.

7.4.2 Partikelgrößenverteilung am Bodenreflektorversuchsstand

Zur Ermittlung der Größenverteilung der in den Röhrenstrukturen des Bodenreflektorgraphits ASR-1RS durch Luftkorrosion freigesetzten Partikelphase wurde zunächst der sechsstufige Kaskadenimpaktor (s. Abschn. 7.2.2) eingesetzt. Partikeln mit einem aerodynamischen Äquivalentdurchmesser d_{ae} von mehr als $13 \mu\text{m}$ werden dabei schon vor den eigentlichen Impaktorstufen in einem Vorabscheider niedergeschlagen. Der Größenbereich des Impaktors erwies sich jedoch schnell als ungeeignet für den untersuchten Graphit. So befand sich nahezu die vollständige, niedergeschlagene Partikelmasse im Vorabscheider. Um dennoch zumindest eine näherungsweise Aussage über die Größenverteilung zu erhalten, wurden die Partikeln mit Hilfe des halbautomatischen Bildauswertesystems unter dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Die Untersuchungsmethode liefert die Größenverteilung des Durchmessers des projektionsflächengleichen Kreises d_{proj} , der bei kugelförmigen Partikeln dem volumenäquivalenten Durchmesser d_{vol} entspricht. Diese Vorgehensweise stellt sicher nur eine Näherungslösung dar, sie gibt jedoch wegen der in etwa kugelförmigen Partikeln aus ASR-1RS Reflektorgraphit (s. Kap. 7.5) eine ausreichende Vorstellung über deren Größenverteilung.

So wurden die Inhalte der Vorabscheider aus den Versuchen bei Graphittemperaturen von $800 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ und bei den beiden ausgewählten Strömungsgeschwindigkeiten analysiert. Eine signifikante Abhängigkeit der Größenverteilung von der Temperatur oder der Strömungsgeschwindigkeit konnte dabei nicht festgestellt werden. Da die gemessenen Verteilungen für alle Versuchsparameter im gleichen Größenbereich liegen und auch einen ähnlichen Verlauf aufweisen, soll hier als Beispiel nur die Größenverteilung des Experimentes bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ und $v_{Norm} = 0,192 \text{ m/s}$ in Abb. 7.5 angeführt werden.

Die gemessenen Größenverteilungen der Partikeln aus dem Bodenreflektorgraphit lassen sich durch die Potenzverteilung gemäß DIN 66 143 beschreiben. Die Feinheitparameter lauten für den dargestellten Versuch $m = 2,15$ und $d_{proj,max} = 200 \mu\text{m}$. Bemerkenswert sind in diesem Zusammenhang die außergewöhnlich großen Graphitpartikeln, die bei allen Messungen gleichermaßen aufgetreten sind. So beträgt der Medianwert $d_{proj,50}$ des dargestellten Beispiels über $150 \mu\text{m}$. Mehr als 95 % der Staubmasse ist an Partikeln mit einem Durchmesser $d_{proj} < 50 \mu\text{m}$ gebunden.

Dieser Sachverhalt hat im wesentlichen zwei Ursachen. Zum einen handelt es sich bei dem Bodenreflektorgraphit ASR-1RS, wie bereits in Kap. 3.2.1 erläutert wurde, um einen äußerst homogenen Reaktorgraphit mit nahezu isotropen Eigenschaften. Der als Ausgangsmaterial verwendete Pechkoks mit einer maximalen Korngröße von $120 \mu\text{m}$ wird nach einem Brennvorgang oberhalb von $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ erneut aufgemahlen. Der so entstandene Sekundärkoks, der als Basis für die weiteren Herstellungsschritte Verdichtung, Imprägnierung und Graphitierung dient, weist nun eine Korngröße von 1 mm

auf. Diese Füllerkörner werden durch die Korrosion, die bevorzugt im offenporigeren Binder abläuft, an den Oberflächen freigelegt. So läßt sich das Vorhandensein großer Partikeln leicht plausibel machen. Zum anderen herrschen bei der Durchströmung des Reaktorcores im Bodenreflektor aufgrund des geringen freien Strömungsquerschnitts mit Abstand die größten Strömungsgeschwindigkeiten. Die Geschwindigkeiten sind dabei mehr als dreimal höher als in der Kugelschüttung und etwa achtmal höher als im Gasplenum oberhalb des Kugelhaufens. Daraus resultiert eine Strömungskraft, die den Transport dieser großen Partikeln aus dem Bodenreflektor ermöglicht.

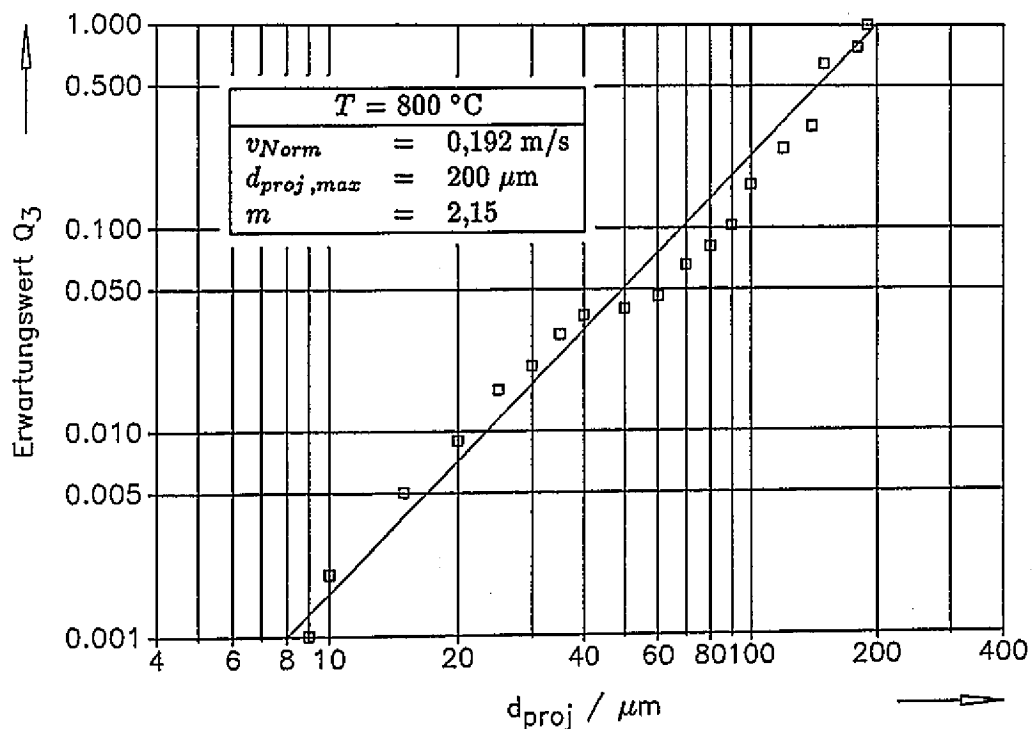


Abb. 7.5: Größenverteilung des projektionsflächengleichen Durchmessers d_{proj}

7.4.3 Partikelgrößenverteilung am Versuchsstand VELUNA

Die gemessenen Erwartungswerte $Q_3(d_{ae})$ der Impaktormessungen für die VELUNA-Versuchsanlage mit einer Kugelschüttung von 3,6 m Höhe sind in den folgenden Abbildungen 7.6 bis 7.8 zusammengestellt. Zur analytischen Beschreibung der gemessenen Größenverteilungen wurde hier die logarithmische Normalverteilung gewählt. Die zugehörigen Feinheitparameter Medianwert $d_{ae,50}$ und Standardabweichung s sind in den jeweiligen Abbildungen angegeben.

Die gemessenen Größenverteilungen des aerodynamischen Äquivalentdurchmessers am Austritt aus der Kugelschüttung zeigen ein charakteristisches Verhalten bezüglich der Abhängigkeit von Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit und lassen den Einfluß von Verbrennung und Vergasung erkennen.

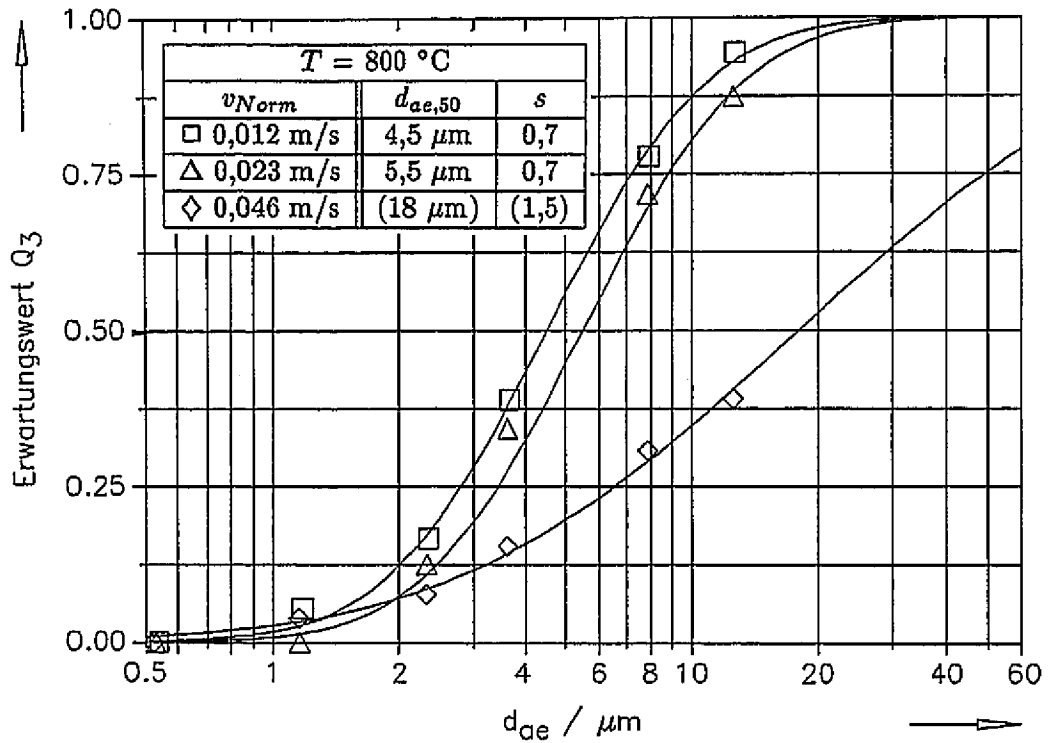


Abb. 7.6: Partikelgrößenverteilung des aerodynamischen Äquivalentdurchmessers d_{ae} bei einer mittleren Graphittemperatur von 800 °C

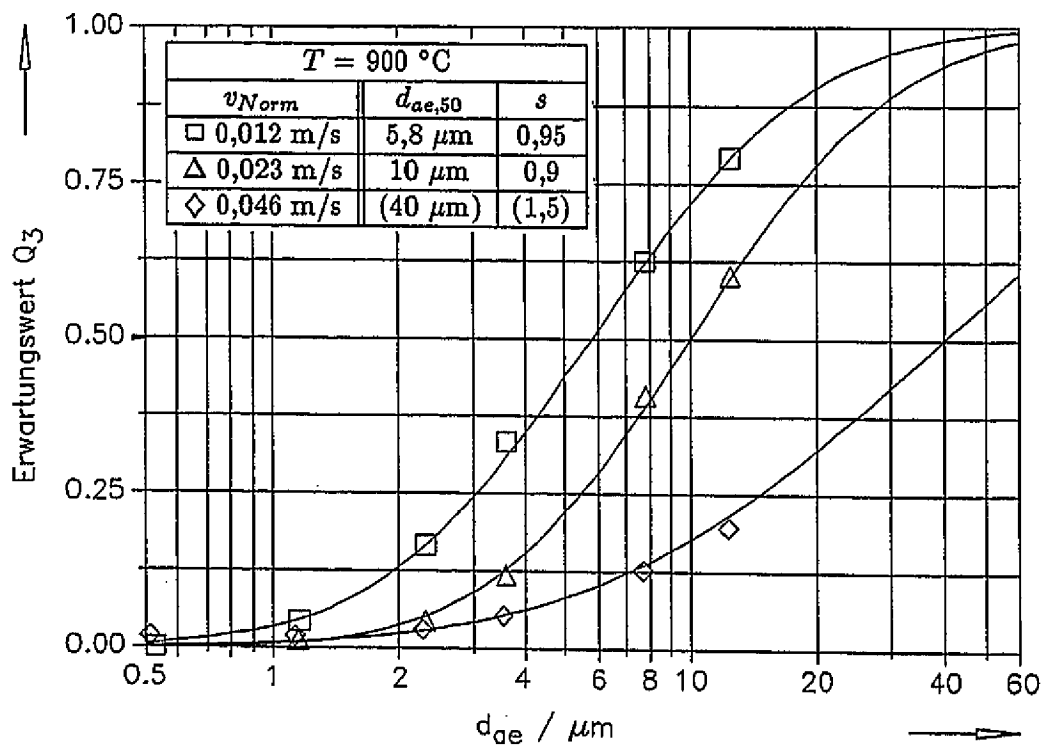


Abb. 7.7: Partikelgrößenverteilung des aerodynamischen Äquivalentdurchmessers d_{ae} bei einer mittleren Graphittemperatur von 900 °C

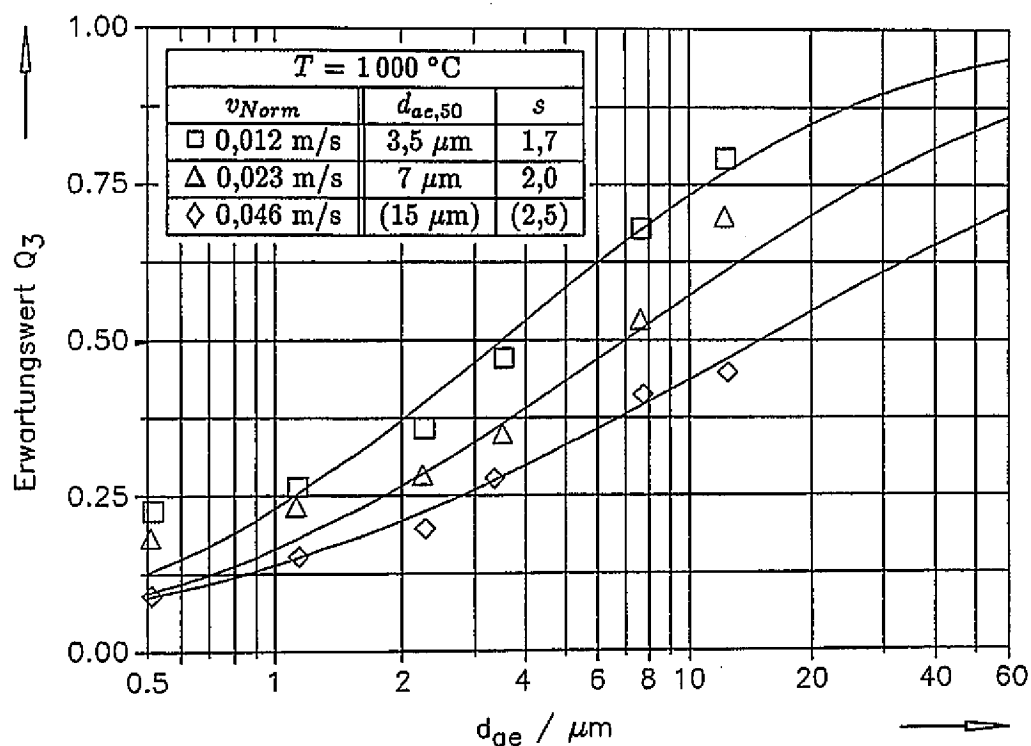


Abb. 7.8: Partikelgrößenverteilung des aerodynamischen Äquivalentdurchmessers d_{ae} bei einer mittleren Graphittemperatur von $1000 \text{ }^\circ\text{C}$

Mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit nimmt für alle drei Temperaturen naturgemäß die Partikelgröße zu. Im Stokes'schen Bereich für Partikeln mit $d_{ae} < 50 \mu\text{m}$ steigt die Widerstandskraft direkt proportional zur Strömungsgeschwindigkeit, so daß zunehmend größere Partikeln durch den Kugelhafen transportiert werden können. Die insgesamt größten Partikeln finden sich bei $900 \text{ }^\circ\text{C}$, wo auch der Maximalwert der Partikelmassenkonzentration liegt.

Bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ist für alle drei Geschwindigkeiten der Umsatz des Sauerstoffs zu Kohlendioxid nahezu vollständig abgeschlossen. Die Boudouardreaktion spielt noch keine wesentliche Rolle, so daß eine Verbrennung oder Vergasung der dispergierten Partikeln beim Aerosoltransport praktisch nicht stattfindet. Die Medianwerte sind geringfügig kleiner als die Werte, die bei $900 \text{ }^\circ\text{C}$ gemessen wurden. Obwohl bei $900 \text{ }^\circ\text{C}$ die Boudouardreaktion für $v_{Norm} = 0,012 \text{ m/s}$ bereits zu fast 13 % Kohlenmonoxid führt und demnach eine verstärkte Vergasung der Partikeln zu erwarten wäre, befindet sich hier der Maximalwert sowohl für die Partikelmassenkonzentration als auch für die Partikelgrößenverteilung. In diesem Temperaturbereich wird der Vorgang der Partikelfreisetzung eindeutig durch den Korrosionsprozeß dominiert. Der einströmende Sauerstoff wird schnell in den ersten Kugellagen umgesetzt und steht für eine Verbrennung der Partikeln auf dem Weg durch den Kugelhafen dann nicht mehr zur Verfügung. Die freigesetzten, dispergierten Graphitpartikeln werden zwar teilweise mit dem entstandenen CO_2 vergast, jedoch ist die Boudouardreaktion eindeutig noch nicht bestimmend für die Partikelfreisetzung. Bei $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ nimmt die Partikelgröße wie auch die Massenkonzen-

tration wieder ab. Es findet sich nun eine merkliche Feinstaubfraktion mit $d_{ae} < 0,5 \mu\text{m}$ auf dem Endfilter des Impaktors. Dies kann zum einen auf die zunehmende Korrosion auch der Füllerkörner im Grenzschichtdiffusionsbereich, zum anderen auf die nun deutlicher werdende Partikelvergasung beim Transport durch die Kugelschüttung zurückgeführt werden. Es ist davon auszugehen, daß sowohl Partikelmassenkonzentration als auch Partikelgröße mit weiter zunehmender Temperatur sinken werden. Dies haben schon die Messungen in [7.2] bestätigt, die bis zu Temperaturen von $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt wurden.

Generell ist die Temperaturabhängigkeit der Größenverteilung zumindest im hier verwendeten Temperaturbereich bis $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ deutlich weniger ausgeprägt als die der Partikelmassenkonzentration. Die Medianwerte der emittierten Graphitpartikeln weichen nur wenig voneinander ab. Vielmehr ist die Abhängigkeit der Partikelgröße von der Strömungsgeschwindigkeit signifikant. So führt bei $900 \text{ }^\circ\text{C}$ und $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ eine Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit von $v_{Norm} = 0,012 \text{ m/s}$ auf $v_{Norm} = 0,023 \text{ m/s}$ zu einer Verdopplung des Medianwertes.

Die Feinheitparameter der logarithmischen Normalverteilung sind für die große Strömungsgeschwindigkeit $v_{Norm} = 0,046 \text{ m/s}$ jeweils in Klammern angegeben. Hier kann weniger als die Hälfte der aufgefangenen Partikelmasse auf den Impaktorstufen nachgewiesen werden und der Medianwert $d_{ae,50}$ liegt außerhalb des Impaktormessbereichs. Der weitaus größte Massenanteil befindet sich dann in der Grobfraction, die im Vorabscheider niedergeschlagen wird. Daher ist bei der großen Strömungsgeschwindigkeit die mathematische Beschreibung der Größenverteilung mit Hilfe der logarithmischen Normalverteilung nicht mehr gerechtfertigt. Die Grobfractionen der Versuche bei der großen Strömungsgeschwindigkeit $v_{Norm} = 0,046 \text{ m/s}$ sind daher anschließend mit einer Sedimentationswaage (s. Kap. 7.2.4) weiter untersucht worden. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in den Abbildungen 7.9 bis 7.11 zusammen mit den Meßwerten der Feinfractionen durch die Impaktormessung aufgetragen.

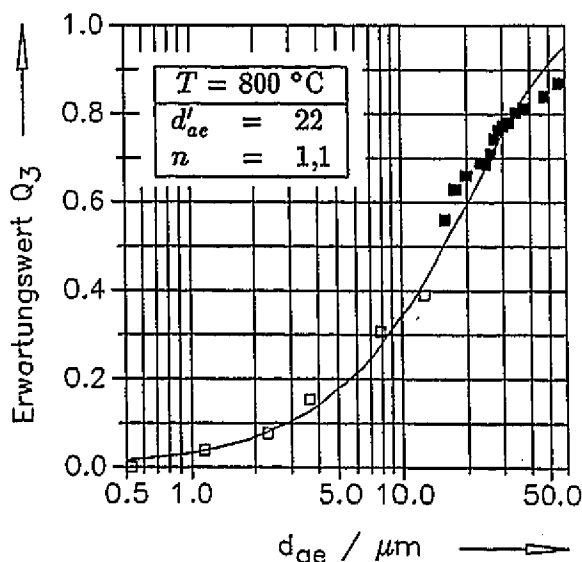


Abb. 7.9:

Partikelgrößenverteilung bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$:

- Impaktormessung (Feinfraction)
- Sedimentation (Grobfraction)
- RRSB-Verteilung

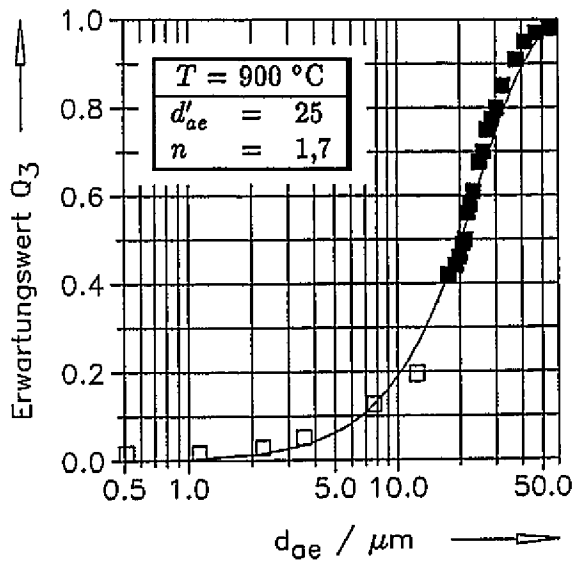


Abb. 7.10:

Partikelgrößenverteilung bei 900 °C:

- Impaktormessung (Feinfraktion)
- Sedimentation (Grobfraktion)
- RRSB-Verteilung

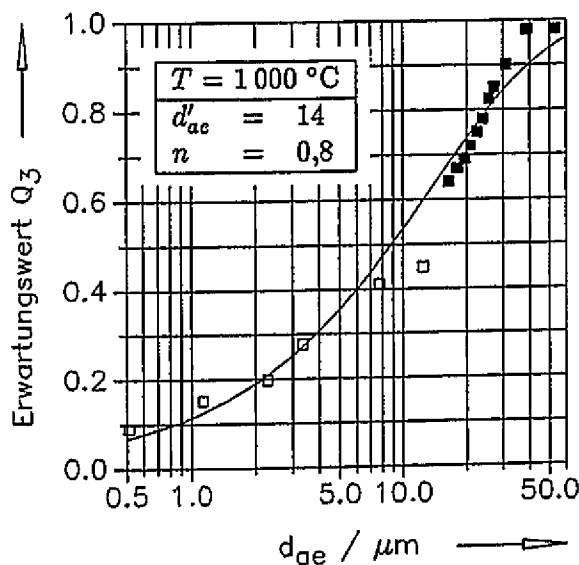


Abb. 7.11:

Partikelgrößenverteilung bei 1000 °C:

- Impaktormessung (Feinfraktion)
- Sedimentation (Grobfraktion)
- RRSB-Verteilung

Der Verlauf beider Meßverfahren kann sehr gut mit Hilfe einer Verteilungsfunktion beschrieben werden. Wie schon Abb. 7.4 veranschaulicht hat, eignet sich in diesem Fall die RRSB-Verteilung nach DIN 66 145. Diese analytische Verteilungsfunktion erlaubt hier die Beschreibung über einen weiten Größenbereich von 0,5 bis 60 μm mit einer einzigen mathematischen Beziehung. Die Feinheitparameter d'_{ae} und n , die die RRSB-Verteilung charakterisieren, sind dabei in den jeweiligen Abbildungen angegeben. Die Darstellungen belegen, daß Partikeln mit $d_{ac} > 60 \mu\text{m}$ praktisch nicht nachgewiesen werden können. Die gemessenen Größenverteilungen der Aerosolpartikeln bewegen sich damit im Größenbereich der als Ausgangsmaterial für den Kugelgraphit A 33 verwendeten Füllkörner.

Die Feinheitparameter der durchgeführten Versuche sind in Tab. 7.3 noch einmal zusammengestellt. Für die beiden kleineren Strömungsgeschwindigkeiten sind demnach

Medianwert $d_{ae,50}$ und Standardabweichung s der logarithmischen Normalverteilung und für $v_{Norm} = 0,046$ m/s die Steigung n und der Lageparameter d'_{ae} der RRSB-Verteilung angegeben.

Tab. 7.3: Gemessene Feinheitsparameter am Versuchsstand VELUNA

Versuchsstand VELUNA						
T	v_{Norm}					
	0,012 m/s		0,023 m/s		0,046 m/s	
	$d_{ae,50}$	s	$d_{ae,50}$	s	d'_{ae}	n
800 °C	4,5 μm	0,70	5,5 μm	0,7	22,0 μm	1,1
900 °C	5,8 μm	0,95	10,0 μm	0,4	25,0 μm	1,7
1000 °C	3,5 μm	1,70	7,0 μm	2,0	14,0 μm	0,8

7.5 Vergleich der Meßergebnisse

Vergleicht man zunächst die Meßergebnisse des Reflektorgraphits ASR-1RS vom Bodenreflektorversuchsstand mit denen des A 33-Brennelementgraphits, so fallen die starken Unterschiede bei der Partikelgröße sowie auch bei der freigesetzten Partikelmenge auf. Zur Veranschaulichung sind in Tab. 7.4 einige wichtige Meßergebnisse der beiden untersuchten Graphitsorten von Experimenten bei einer Graphittemperatur von 800 °C gegenübergestellt.

In diesem Fall wurde exemplarisch von einem Lufteintrittsmassenstrom in das Core eines HTR-Moduls von 0,42 kg/s ausgegangen. Da die Meßdaten der 0,56 m hohen Graphitsäule im Bodenreflektorversuchsstand nicht unmittelbar mit den Ergebnissen vom VELUNA-Versuchsbehälter mit einer Schüttungshöhe von 3,6 m vergleichbar sind, wurden hier auch die entsprechenden Werte vom Kugelpackungsversuchsstand aus [7.2] mit einer Schüttungshöhe von 0,67 m aufgenommen.

Tab. 7.4: Gegenüberstellung ausgewählter Meßdaten von drei Versuchsbehältern bei einer Versuchstemperatur von 800 °C

	Bodenreflektor	Kugelpackung [7.2]	VELUNA
Massenstrom beim Modul	0,42 kg/s		
Strömungsgeschwindigkeit v_{Norm}	0,384 m/s	0,046 m/s	0,046 m/s
Graphit	ASR-1RS	A 33	A 33
Partikelmassenkonzentration	8,7 mg/m ³	110 mg/m ³	10,79 mg/m ³
Partikelgröße $d_{ae,50}$	159 μm	25 μm	15 μm

Die Partikelmassenkonzentration ist beim Reflektorgraphit ASR-1RS trotz der im Bodenreflektor herrschenden hohen Strömungsgeschwindigkeiten im Vergleich zum Kugelpackungsversuchsstand [7.2] sehr gering. Der in der Tab. 7.4 aufgeführte Wert von

8,7 mg/m³ stellt dabei bereits das Maximum der gemessenen Partikelmassenkonzentrationen aller Versuche am Bodenreflektor dar. Dies hat im wesentlichen zwei Ursachen. Zum einen ist die Aerosolgeschwindigkeit in direkter Wandnähe bei dem ausgebildeten laminaren Geschwindigkeitsprofil, wie es in der Bohrungsstruktur des Bodenreflektors vorliegt, deutlich geringer als in der Mitte einer Bohrung, so daß auch die dadurch ausgeübte Widerstandskraft auf freigelegte Graphitpartikeln entsprechend geringer ausfallen dürfte. Zum anderen sind die durch Korrosion an der Phasengrenzfläche freigelegten Füllerkörner des Reflektorgraphits ASR-1RS, bei dem der Primärkoks Korngrößen bis zu 120 µm und der Sekundärkoks bis zu 1 mm aufweist (s. Kap. 3), so groß und schwer, daß sie zum überwiegenden Teil gar nicht erst in die Gasphase dispergiert werden können. Nachdem die Graphitkörner durch das sukzessive Fortschreiten der Korrosion des offenporigen Binderkohlenstoffgerüsts freigelegt worden sind, fallen sie zu einem Großteil aufgrund ihres Gewichtes auf den Boden des Versuchsstandes. So sammeln sich unterhalb der Reflektorbohrungen Anhäufungen von Graphitstaub an, die oft mehr als zehnmals so viel Graphitmasse enthalten wie der Absolutstaubfilter im Aerosolstrom. Damit können die geringen Partikelmassenkonzentrationen und auch die ungewöhnlich großen Partikelabmessungen im Aerosol mit einem Mediandurchmesser von $d_{ae,50} = 159 \mu\text{m}$ erklärt werden.

Bei den meisten denkbaren Störfallsituationen wird als erste graphitische Struktur der Bodenreflektor vom eindringenden Luftmassenstrom durchströmt. Das Aerosol, das im Bodenreflektor durch die Korrosion des Reflektorgraphits mit dem eindringenden Luftsauerstoff entsteht, erhält seine Bedeutung dadurch, daß der Zustand des Aerosols am Austritt des Bodenreflektors dem Eintrittszustand in die Brennelementschüttung entspricht. Die dispergierte Partikelphase kann dabei wegen der geringen Massenkonzentration und der Partikelgröße wohl vernachlässigt werden. Die wegen des größeren freien Strömungsquerschnitts wesentlich langsamere Reaktionsgasströmung im Kugelhafen ist nicht in der Lage, so große Partikeln durch die Schüttung zu transportieren. Dies zeigen auch die VELUNA-Versuche, bei denen praktisch keine Partikeln mit $d_{ae} > 60 \mu\text{m}$ nachgewiesen werden konnten. Dagegen ist die Gaszusammensetzung des Reaktionsgases, das den Bodenreflektor verläßt, für den Störfallablauf und die Störfallfolgen von großem Interesse. Der Sauerstoff, der bereits innerhalb des Bodenreflektors umgesetzt worden ist, steht für eine Korrosion der Brennelemente nicht mehr zur Verfügung. Dieser Sauerstoffgehalt hängt, wie in Kap. 8 noch gezeigt werden wird, ganz wesentlich von den vorliegenden Graphittemperaturen und der konstruktiven Gestaltung des Bodenreflektors ab.

Am Kugelpackungsversuchsstand, an dem der Prozeß der Aerosolentstehung bei der Korrosion des Brennelementgraphits A 33 mit Luft untersucht wurde [7.2], lag bei den hier betrachteten Versuchsbedingungen $T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ und $v_{Norm} = 0,046 \text{ m/s}$ mit etwa 110 mg/m³ ebenfalls der Maximalwert der gemessenen Partikelmassenkonzentration vor. Der zugehörige Medianwert der Partikelgrößenverteilung beträgt etwa 25 µm. Bei der Messung am VELUNA-Versuchsbehälter ergab sich unter diesen Versuchsbedingungen demgegenüber eine Partikelmassenkonzentration von 10,79 mg/m³ bei einem Medianwert von 15 µm. Diese deutliche Diskrepanz zwischen den Meßwerten läßt sich

mit dem Aerosoltransport durch die 3,6 m hohe heiße Kugelschüttung und den damit verbundenen Partikelverlusten erklären. Der weitaus größte Anteil der dispergierten Partikelphase, die im wesentlichen durch die Korrosion der unteren zehn Kugellagen freigesetzt wurden, lagern sich auf den weiter oben befindlichen Kugellagen aufgrund der sehr komplexen Strömung wieder ab.

In einer Schüttung lassen sich über die örtlich vorliegenden Strömungsverhältnisse keine definierten Aussagen machen, da wegen der häufig wechselnden Querschnitte und Strömungsrichtungen zwischen den Brennelementen Verwirbelungen auftreten, die den Strömungsvorgang nur in sehr summarischer Weise erfaßbar und die quantitative Berechnung von Partikelverlusten durch Diffusion oder Trägheitseffekte nahezu unmöglich machen. Um sich dennoch eine Vorstellung über die Größenordnung dieses Ablagerungseffektes machen zu können, ist bei einem Versuch ($T = 800\text{ °C}$, $v_{Norm} = 0,023\text{ m/s}$, Versuchsdauer 2 h) der Staubbelag, der sich deutlich sichtbar auf den einzelnen Graphitkugeln abgelagert hatte, entfernt und analysiert worden. Während auf dem Absolutstaubfilter im Aerosolstrom insgesamt nur 14,3 mg Graphitstaub gefunden wurden, was einer Partikelmassenkonzentration von $1,61\text{ mg/m}^3$ entspricht, befand sich auf den 59 oberen Kugellagen etwa 1600 mg aus der Strömung abgelagerter Graphitstaub. Die unteren zehn Kugellagen waren korrodiert und konnten daher nicht ausgewertet werden. Die Verteilung dieser Staubmasse über der Höhe des Versuchsstandes ist in Abb. 7.12 dargestellt. Die beim Aerosoltransport abgelagerte Staubmenge nimmt exponentiell mit der Schüttungshöhe ab, wie die zusätzlich eingetragene Ausgleichskurve veranschaulicht. Dabei halbiert sich die Staubmasse etwa alle zehn Kugellagen.

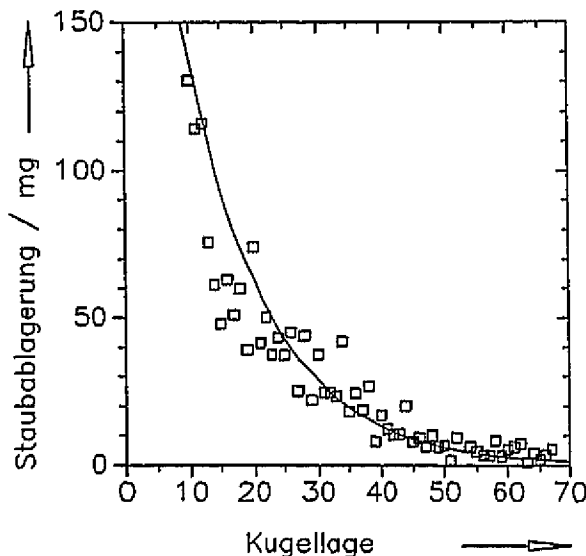


Abb. 7.12:
Staubbelag auf den 59 oberen Kugellagen des VELUNA-Versuchsbehälters

Auch sind die Graphitpartikeln, die aus einer Kugelschüttung von 3,6 m Höhe emittiert werden, mit $d_{ae,50} = 15\text{ }\mu\text{m}$ gegenüber $d_{ae,50} = 25\text{ }\mu\text{m}$ vom Kugelpackungsversuchsstand kleiner. Dies läßt darauf schließen, daß beim Partikeltransport durch den Kugelhaufen in überwiegenderem Maße die größeren von der Brennelementoberfläche freigesetzten Partikeln abgelagert werden. Der Staubbelag ist anschließend stichprobenartig

mit Hilfe einer Siebanalyse weiter untersucht worden. Diese Siebungen zeigten jedoch keine signifikante Abhängigkeit der Korngröße von der Versuchsstandshöhe. So lagen alle diese Messungen im Bereich der in Abb. 3.3 gezeigten Siebanalyse der Ausgangsmaterialien FP-Naturgraphit und KRB-Elektrographit. Auffallend war jedoch der geringe Feinstaubanteil mit $d_{Sieb} < 5 \mu\text{m}$, der den Schluß nahelegt, daß gerade die Feinfraktion den Kugelhaufen verlassen kann.

7.6 Untersuchungen zur Partikelform

Das hier betrachtete Störfallaerosol, bestehend aus Reaktionsgasphase und dispergierten Graphitpartikeln, kann zum Träger radioaktiver Spaltprodukte werden. Daher ist insbesondere das Ausbreitungsverhalten und die für die Adsorption der Spaltprodukte zur Verfügung stehende Oberfläche von Bedeutung. Der bisher zur Charakterisierung verwendete aerodynamische Äquivalentdurchmesser d_{ae} dient zur Beschreibung des aerodynamischen Partikelverhaltens, wie es z. B. beim Sedimentieren vorliegt, er läßt jedoch keine direkten Rückschlüsse auf die geometrischen Abmessungen oder die Form einer Partikel zu. Zur Beschreibung der Partikelform werden sowohl geometrische Formfaktoren, die ganz allgemein als Verhältnis charakteristischer Längen derselben Partikel definiert sind, als auch aerodynamische Formfaktoren verwendet, die das von der Kugelgestalt abweichende aerodynamische Verhalten dokumentieren.

7.6.1 Geometrischer Formfaktor

Auf Fuchs [7.8] geht eine Grobeinteilung für Aerosolpartikeln zurück, die diese bezüglich ihrer Form in drei Klassen einteilt. Dabei werden die relativen Dimensionen längs von drei zueinander senkrecht stehenden Achsen betrachtet. Fuchs unterscheidet:

- Partikeln mit ungefähr gleichen Abmessungen in allen drei Richtungen (kugelige oder regelmäßige vielflächige Formen und Partikeln, die diesen isometrischen Formen nahe kommen),
- Partikeln, die in zwei Achsen wesentlich ausgedehnter sind als in der dritten Richtung (Plättchen, Scheiben, Blätter),
- Partikeln, die in einer Achsrichtung eine große Ausdehnung aufweisen (Prismen, Fasern, Nadeln).

Ganz allgemein wird das Verhältnis zweier charakteristischer Längen einer betrachteten Partikel als Formfaktor bezeichnet. Es können deshalb mindestens ebenso viele Formfaktoren eingeführt werden, wie sich Paare von charakteristischen Abmessungen ermitteln lassen. Eine Zusammenstellung solcher Formfaktoren befindet sich in [7.9]. Ein häufig in der Partikelmeßtechnik verwendeter geometrischer Formfaktor ist die Oberflächen-sphärizität nach Wadell, die sich insbesondere auch zur Beschreibung der Oberfläche

von Partikeln oder Partikelkollektiven eignet:

$$\psi = \frac{\text{Oberfläche der volumengleichen Kugel}}{\text{Oberfläche der gegebenen Partikel}} \quad (7.12)$$

Diese soll daher im folgenden zur Abschätzung der spezifischen Oberfläche S_m , die als das Verhältnis von Gesamtoberfläche zu Gesamtmasse definiert ist, Verwendung finden.

7.6.2 Dynamischer Formfaktor

Das Sedimentationsverhalten von Partikeln verschiedener Form kann mit Hilfe des dynamischen Formfaktors κ auf das Sedimentationsverhalten einer kugelförmigen Partikel zurückgeführt werden. Fuchs [7.8] definiert den dynamischen Formfaktor indem er die Fluidwiderstandskraft auf eine unregelmäßig geformte Partikel ins Verhältnis zur Fluidwiderstandskraft auf eine kugelförmige Partikel gleichen Volumens und gleicher Geschwindigkeit setzt. Daraus entwickelte Stöber [7.10] für den Bereich $Re < 0,25$

$$\kappa = \frac{v_s}{v_{s,u}} = \frac{d_V^2 \cdot C(d_V)}{d_{St}^2 \cdot C(d_{St})} \quad (7.13)$$

Der Formfaktor κ kann vereinfacht als das Verhältnis der Sinkgeschwindigkeiten von volumenäquivalenter Kugel v_s und unregelmäßig geformter Partikel $v_{s,u}$ angesehen werden. Im Bereich der Kontinuumsströmung für kleine Knudsenzahlen nähert sich die Cunninghamkorrektur $C(d_V)$ bzw. $C(d_{St})$ dem Wert eins, was nach [7.11] bei Partikelgrößen von etwa $d_V > 1,3 \mu\text{m}$ in Luft bei Standardbedingungen der Fall ist. So kann die Ermittlung des dynamischen Formfaktors κ auf die meßtechnische Erfassung der aerodynamischen Partikelgröße d_{St} und der geometrischen Partikelgröße d_V reduziert werden. Der Stokes'sche Äquivalentdurchmesser d_{St} entspricht dabei dem Durchmesser einer sinkgeschwindigkeitsgleichen Kugel mit der gleichen Dichte ρ_P wie die unregelmäßig geformte Partikel. Er unterscheidet sich von dem in Kap. 7.2.2 eingeführten aerodynamischen Äquivalentdurchmesser d_{ae} nur durch die Verwendung der realen Partikeldichte.

Auf theoretischem Wege sind aerodynamische Formfaktoren bisher lediglich für Kugeln und Sphäroide, das sind Ellipsoide mit einer rotationssymmetrischen Achse, im Bereich der Kontinuumsströmung abgeleitet worden. Im Bereich kleiner Reynolds- und Knudsenzahlen hat Stokes den Impulssatz für die Kugelform analytisch gelöst (Stokes'sches Gesetz) und Oberbeck [7.12] hat 1876 theoretische Werte für dynamische Formfaktoren von Sphäroiden abgeleitet. Daher werden dynamische Formfaktoren unregelmäßig geformter Partikeln im allgemeinen mit Hilfe experimenteller Untersuchungen ermittelt. Dabei lassen sich zwei unterschiedliche Ansätze erkennen, die sich aus Gl. 7.13 ableiten lassen.

Beim ersten Ansatz werden die Untersuchungen des Partikelformeinflusses anhand von Sinkversuchen makroskopischer Modellkörper in Flüssigkeiten durchgeführt, um visuell und meßtechnisch das dynamische Verhalten, insbesondere natürlich die Sinkgeschwindigkeiten der unterschiedlich geformten Objekte beobachten zu können [7.13, 7.14]. Die

anschließende Übertragung der Ergebnisse auf mikroskopische Körper, wie sie eben Aerosolpartikeln darstellen, darf vollzogen werden, solange die dynamische Ähnlichkeit gewahrt bleibt. Voraussetzung hierfür ist die Identität der Reynoldszahl. Die Widerstandskraft auf Aerosolpartikeln beim Sedimentationsvorgang kann mit Hilfe makroskopischer Körper derselben Form ermittelt werden, indem die Materialdichte, die Fluiddichte und die Fluidviskosität entsprechend angepaßt werden. Durch derartige Maßnahmen kann der Gültigkeitsbereich des Stokes'schen Gesetzes ($Re < 0,25$) auch mit makroskopischen Objekten eingehalten werden. Die Qualität der Übertragung hängt auch davon ab, wie gut die für die Sinkversuche verwendeten Modellkörper (Prismen, Scheiben etc.) die realen Formen der Aerosolpartikeln approximieren.

Der zweite Ansatz stützt sich auf Messungen direkt an mikroskopischen Aerosolpartikeln, indem eine aerodynamische Partikelgröße wie d_{ae} oder d_{st} und die geometrische Partikelgröße d_V ermittelt werden [7.12, 7.15]. Die Messung von d_{ae} oder d_{st} kann dabei mit üblichen Meßverfahren wie Impaktoren oder Zentrifugen erfolgen, wobei sehr häufig ein sogenanntes Aerosolspektrometer, eine in einem engen Größenbereich sehr exakt messende Zentrifuge, verwendet wird. Dagegen stößt die experimentelle Bestimmung des volumenäquivalenten Durchmessers d_V auf meßtechnische Schwierigkeiten. Im allgemeinen gewinnt man derartige Daten aus der statistischen Auswertung des mittleren Volumens einer großen Anzahl von Partikeln gleicher Art und Größe mit Hilfe optischer Geräte wie Lichtmikroskope. Oft wird den Partikeln dabei ein geometrisches Ersatzmodell zugeordnet. Sind z. B. die Partikeln als Scheiben zu approximieren, so kann durch Vermessen von Dicke und Durchmesser näherungsweise das Partikelvolumen bestimmt werden.

7.6.3 Dynamischer Formfaktor einer Modellpartikel

Im weiteren Verlauf sollen nun die in der Kugelschüttung durch Luftkorrosion von A 33-Brennelementgraphit freigesetzten Partikeln betrachtet werden. Aufgrund der hexagonalen Gitterstruktur des Graphits ist zu erwarten, daß Partikeln aus diesem Material keine Kugelform aufweisen. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen der Graphitpartikeln haben gezeigt, daß je nach Herstellungsverfahren starke Unterschiede bestehen. In Abb. 7.13a und 7.13b sind deshalb typische Graphitpartikeln aus Korrosionsversuchen vom Bodenreflektorgraphit ASR-1RS und vom Kugelgraphit A 33 gegenübergestellt. Die unterschiedlichen Formen und Strukturen der beiden Graphitsorten sind deutlich erkennbar. Während der Kugelgraphit bei der Korrosion mit Luft kleine plättchenförmige Partikeln emittiert, werden vom Bodenreflektorgraphit grobkörnige, oftmals nahezu isometrische Bestandteile freigesetzt. Da diese aufgrund ihrer Größe nicht durch den Kugelhaufen transportiert werden können und, wie der Vergleich der Partikelmassenkonzentration aus Kap. 7.3 zeigt, auch von untergeordneter Bedeutung für die Aerosolfreisetzung bei einem hypothetischen Luftenbruchsstörfall sind, soll im folgenden lediglich die Form der Partikeln aus Kugelgraphit weiter untersucht werden.



Abb. 7.13a: Partikeln aus einem Korrosionsversuch mit Bodenreflektorgraphit ASR-IRS



Abb. 7.13b: Partikeln aus einem Korrosionsversuch mit Kugelgraphit A 33

7.6.3.1 Ergebnisse früherer Untersuchungen

Die in einem Impaktor fraktioniert abgeschiedenen Partikeln aus dem Kugelgraphit A 33 sind in [7.2] systematisch unter dem Rasterelektronenmikroskop vermessen worden. Zur Charakterisierung dienten die Partikeldicke t und die Projektionsfläche O_{proj} . Für die Ermittlung der Dicke wurden jeweils 30 Partikeln einer Impaktorsammelscheibe vermessen, während die Projektionsfläche auf gleiche Weise aus der Analyse von 240 Partikeln derselben Sammelscheibe resultierte. Die Auswertung der Kollektive der impaktierten Partikeln lieferte Erwartungswerte für Partikeldicke und -oberfläche der einzelnen Impaktorstufen. Die so entstandenen Treppenfunktionen kann man in guter Näherung durch logarithmische Normalverteilungen approximieren. Den mit einem Bildauswertesystem (s. Abschn. 7.2.3) bestimmten Projektionsflächen O_{proj} wurde der Durchmesser D des flächengleichen Kreises zugeordnet. Die Medianwerte dieses Kreisscheibendurchmessers D sind in Abb. 7.14 als Funktion der medianen Partikeldicke t dargestellt.

Ausgehend von dieser Untersuchung wurde zur näherungsweisen Beschreibung der unregelmäßigen Partikelform das geometrisch eindeutige Ersatzmodell **Kreisscheibe** gewählt. Die Form der Partikeln wird dann durch das Verhältnis des Scheibendurchmessers zur Scheibendicke $f_{D/t} = D/t$ quantifiziert. Der Mittelwert der vermessenen Partikeln aller Impaktorstufen konnte so mit $f_{D/t} \approx 13,4$ angenommen werden. Dabei sind in Abb. 7.14 die Geraden für $f_{D/t} = 10$ und $f_{D/t} = 20$ als Grenzwerte der Scheibenform mit eingetragen. Eine signifikante Abhängigkeit der Partikelform von Korrosi-

onstemperatur oder Strömungsgeschwindigkeit konnte dabei nicht festgestellt werden, so daß die Partikelform zumindest im Größenbereich des eingesetzten Impaktors durch eine flache Kreisscheibe mit $f_{D/t} = 13,4$ approximiert werden kann.

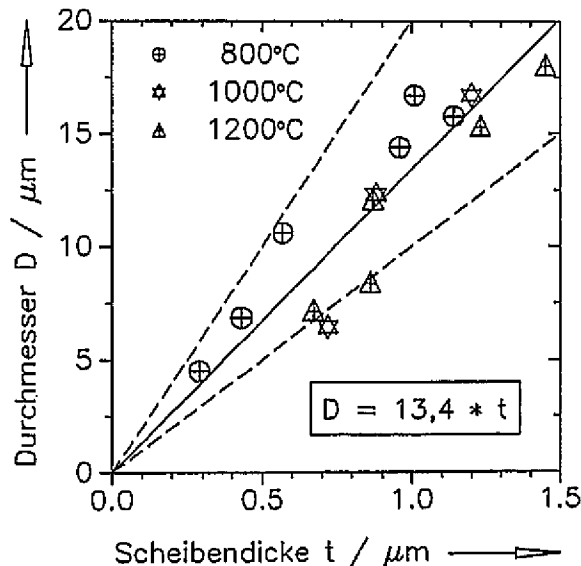


Abb. 7.14:

Mediandurchmesser D der projektionsflächengleichen Kreise als Funktion der medianen Scheibendicke t

Mit diesem Ersatzmodell Kreisscheibe läßt sich ein aerodynamischer Formfaktor abschätzen. Die in [7.14] dargestellten Messungen der Sinkgeschwindigkeit von Scheiben führen auf eine empirische Gleichung, mit der κ als Funktion von $f_{D/t}$ berechnet werden kann:

$$\kappa = 1,24 \cdot f_{D/t}^{0,145} \quad (7.14)$$

Diese Beziehung liefert für $f_{D/t} = 13,4$ einen dynamischen Formfaktor $\kappa = 1,81$. Die aus den Impaktormessungen vorliegenden aerodynamischen Äquivalentdurchmesser d_{ae} konnten nun mit Hilfe des dynamischen Formfaktors gemäß Gl. 7.13 in volumenäquivalente Durchmesser d_v umgerechnet und mit den Durchmessern verglichen werden, die eine Siebanalyse unter Berücksichtigung der quadratischen Sieblochform lieferte. Die im gemeinsamen Größenbereich gefundene gute Übereinstimmung beider Meßverfahren ließ die Annahme der Kreisscheibenform gerechtfertigt erscheinen. Es muß allerdings in diesem Zusammenhang angemerkt werden, daß in [7.14] lediglich mit Scheibenverhältnissen von $f_{D/t} < 10$ experimentiert wurde, die Übertragung auf die hier vorliegenden Graphitpartikeln mit $f_{D/t} = 13,4$ also eine Extrapolation darstellt. In der grundlegenden Abhandlung zur Aerosolmechanik [7.8] wird ferner darauf hingewiesen, daß in [7.14] keine Angaben zur Orientierung während des Sinkvorgangs gemacht werden und erhebliche Abweichungen zu Resultaten anderer Autoren bestehen. Es kann davon ausgegangen werden, daß die verwendeten Scheiben im Stokes'schen Bereich mit der maximalen Projektionsfläche in Bewegungsrichtung sanken. Diese Vorgehensweise vernachlässigt jedoch die von mehreren Autoren [7.10, 7.13, 7.16] vorgeschlagene Berücksichtigung der Brown'schen Molekularbewegung, die bei der Übertragung von Ergebnissen makroskopischer Experimente auf mikroskopische Systeme zu beachten ist.

7.6.3.2 Das Sphäroid als Modellpartikel

In [7.12] wird vorgeschlagen, langgestreckte und plattenartige Partikeln im Bereich kleiner Reynolds- und Knudsenzahlen durch das Sphäroidmodell anzunähern. Dabei unterscheidet man grundsätzlich an den Polen abgeflachte und langgestreckte Sphäroide. Als Näherungsmodelle für die plattenförmigen Graphitpartikeln bieten sich hier die abgeflachten Sphäroide an, während langgestreckte Sphäroide zur Beschreibung nadelartiger Partikeln, wie z. B. Asbestfasern, dienen. Für derartige Körperformen existieren die geschlossenen Lösungen von Oberbeck [7.12], die als Grenzformen dünne elliptische Platten und Zylinder mit unendlich großem Verhältnis von Länge zu Durchmesser einschließen. In Abb. 7.15 ist ein solches abgeflachtes Sphäroid mit den Halbachsen a und $b = c$ schematisch dargestellt.

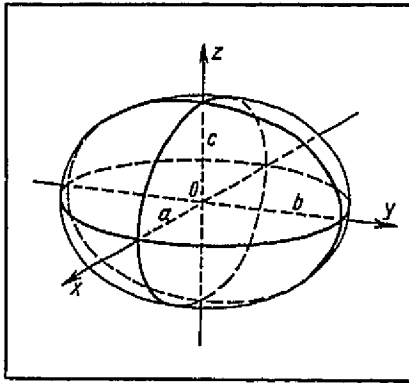


Abb. 7.15:
Abgeflachtes Sphäroid mit den Halbachsen a und $b = c$

Mit dem Längenverhältnis q aus kurzer Polarachse a und der langen Äquatorachse b gilt für das Volumen V_{Sp} eines abgeflachten Sphäroids nach [7.17]

$$V_{Sp} = \frac{4}{3} \pi a b^2 = \frac{4}{3} \pi q b^3 \quad (7.15)$$

und für die Oberfläche O_{Sp} mit der Exzentrizität $\varepsilon = \sqrt{b^2 - a^2} / b$

$$O_{Sp} = 2 \pi b^2 + \frac{2 \pi a^2}{\varepsilon} \cdot \log \left(\frac{b \cdot (1 + \varepsilon)}{a} \right) \quad (7.16)$$

Der dynamische Formfaktor eines abgeflachten Sphäroids, das sich in Richtung der Polarachse bewegt und ein Achsenverhältnis $q = f_{D/t}^{-1} = 13,4^{-1} = 0,746$ aufweist, kann gemäß [7.12] mit

$$\kappa_p = \frac{\frac{4}{3} \cdot (1 - q^2) \cdot q^{-1/3}}{\left(\frac{1 - 2q^2}{\sqrt{1 - q^2}} \right) \cdot \arccos q + q} = 2,02 \quad (7.17)$$

berechnet werden. Findet die Bewegung senkrecht zur Polarachse statt, wird der dynamische Formfaktor durch die Gleichung

$$\kappa_e = \frac{\frac{8}{3} \cdot (1 - q^2) \cdot q^{-1/3}}{\left(\frac{3 - 2q^2}{\sqrt{1 - q^2}} \right) \cdot \arccos q - q} = 1,43 \quad (7.18)$$

gekennzeichnet. In Tabelle 7.5 sind Werte dieser dynamischen Formfaktoren für weitere inverse Achsenverhältnisse q^{-1} abgeflachter Sphäroide zusammengetragen.

Tab. 7.5: Theoretische dynamische Formfaktoren abgeflachter Sphäroide

	Inverses Achsenverhältnis $q^{-1} = f_D/t$								
	1,5	2	3	4	5	8	10	20	100
κ_p	1,071	1,141	1,267	1,377	1,473	1,709	1,836	2,307	3,940
κ_e	0,989	0,999	1,038	1,083	1,128	1,250	1,321	1,601	2,649

Nach [7.10] findet zwar für größere Ellipsoide bzw. Sphäroide in zähem Fluid beim Sinkvorgang kein Orientierungswechsel statt, jedoch unterliegen kleine Aerosolpartikeln gegenüber makroskopischen Modellkörpern zusätzlich der Brown'schen Molekularbewegung, die sehr wohl zufällige Wechsel der Orientierung verursacht. Diesen Effekt berücksichtigt die Gleichung

$$\kappa_o = \frac{1}{3} \cdot \kappa_p + \frac{2}{3} \cdot \kappa_e . \quad (7.19)$$

Damit kann ein modifizierter dynamischer Formfaktor von $\kappa_o = 1,63$ für die Graphitpartikeln aus A 33 Kugelgraphit im Meßbereich des eingesetzten Impaktors von $0,5 \mu\text{m} < d_{ae} < 12 \mu\text{m}$ angegeben werden, der auf dem abgeflachten Sphäroid als Ersatzmodell basiert. Da dieser Formfaktor auch die naturgemäß vorhandene Brown'sche Bewegung berücksichtigt, kann er zur Beschreibung des aerodynamischen Verhaltens, also des Sink- und Ausbreitungsverhaltens herangezogen werden. Zum Vergleich sei hier angemerkt, daß für Talkpartikeln, die ebenso wie Graphitpartikeln näherungsweise als abgeflachte Sphäroide betrachtet werden können, in [7.12] ein mittlerer dynamischer Formfaktor $\kappa = 1,88$ ermittelt wurde. Der dynamische Äquivalentdurchmesser aus einer Messung mit einem Aerosolspektrometer wurde hier mit dem volumenäquivalenten Durchmesser, der einer statistischen Untersuchung des Partikelvolumens unter dem Mikroskop entstammt, verglichen.

7.6.4 Messung des dynamischen Formfaktors

Zur experimentellen Bestimmung eines dynamischen Formfaktors κ an einer realen Partikelfraktion muß entsprechend Gl. 7.13 der volumenäquivalente Durchmesser d_V auf eine aerodynamische Partikelgröße bezogen werden. Dazu kann z. B. der aerodynamische Äquivalentdurchmesser d_{ae} verwendet werden, der etwa mittels eines Impaktors oder einer Aerosolzentrifuge bestimmt wird. Dagegen liefert das Coulter-Verfahren als einziges Meßverfahren unmittelbar den volumenäquivalenten Durchmesser d_V [7.7].

Um den oben theoretisch abgeleiteten Formfaktor auch experimentell zu bestätigen, ist es erforderlich, eine Partikelfraktion mit beiden Untersuchungsmethoden sehr exakt zu analysieren. Wie eigene diesbezügliche Vorversuche mit Impaktor und Coulter Counter aufzeigten, sind dabei insbesondere der weite Größenbereich der im Aerosol auftretenden Graphitpartikeln und die Genauigkeit der eingesetzten Meßverfahren problematisch. Gegebenenfalls muß daher eine Fraktion von Partikeln, die in einem engen

Größenbereich liegt, mit Hilfe eines sehr genau messenden Aerosolspektrometers und des Coulter-Meßverfahrens untersucht werden.

7.6.5 Geometrischer Formfaktor und spezifische Oberfläche

Ein sehr wichtiger geometrischer Formfaktor in der Partikelmeßtechnik ist die bereits vorgestellte Oberflächensphärizität nach Wadell, die Abweichungen der Partikelform von der Kugelgestalt berücksichtigt. Für kugelförmige Teilchen gilt $\psi = 1$, weichen die Partikeln von der Kugelgestalt ab, so wird $\psi < 1$. Bei gleichem Volumen von Kugel und dem hier als Modellpartikel verwendeten abgeflachten Sphäroid wird der entsprechende Äquivalentdurchmesser mit Gl. 7.15 durch

$$d_V = 2b \sqrt[3]{q} \quad (7.20)$$

definiert. Mit dem Zusammenhang $q = f^{-1}$ und Gl. 7.16 kann dann die Oberflächensphärizität ψ für ein abgeflachtes Sphäroid angegeben werden mit

$$\psi_{sp} = \frac{2 \sqrt[3]{q^2}}{1 + \frac{q^2}{\sqrt{1-q^2}} \cdot \log \frac{1 + \sqrt{1-q^2}}{q}}, \quad (7.21)$$

deren Werte in Tabelle 7.6 für mehrere Halbachsenverhältnisse aufgelistet sind. Zum Vergleich sind die Werte der Oberflächensphärizität für das ursprünglich in [7.2] gewählte Kreisscheibenmodell mit aufgeführt.

Tab. 7.6: Oberflächensphärizität nach Wadell für die Modellpartikeln

$f = D/t$	d_V/D	$\psi_{Scheibe}$	d_V/b	$\psi_{Sphäroid}$
10	0,53	0,47	0,93	0,43
13,4	0,48	0,40	0,84	0,35
20	0,42	0,32	0,74	0,27

Dabei kann festgestellt werden, daß die Oberflächensphärizitäten beider Modellkörper von vergleichbarer Größenordnung sind. Zur Beschreibung der Oberflächen realer Graphitpartikeln, die sehr komplexe Strukturen annehmen können, eignen sich beide Modellvorstellungen jedoch nur sehr bedingt. Die praktische Anwendbarkeit beschränkt sich auf grobe Näherungsrechnungen der spezifischen Oberfläche freigesetzter Staubpartikeln.

Die gemessene Partikelgrößenverteilung kann im gesamten untersuchten Temperaturbereich bei den beiden kleinen Strömungsgeschwindigkeiten durch die logarithmische Normalverteilung approximiert werden. Nach DIN 66 144 wird dann die massenspezifische Oberfläche S_m mit Hilfe von

$$S_m = \frac{6 \cdot \exp(s^2/2)}{\psi \cdot d_{V,50} \cdot \rho_{Gr}} \quad (7.22)$$

berechnet. Hierbei ist $\rho_{Gr} = 2250 \text{ kg/m}^3$ die Dichte des FP-Naturgraphits, dem Hauptbestandteil der A 33 Brennelemente. Der Medianwert des volumenäquivalenten Durchmessers $d_{V,50}$ kann hier mit Hilfe der Gl. 7.13 nach

$$d_{V,50} \approx d_{ae,50} \cdot \sqrt{\kappa \cdot \frac{1000 \text{ kg/m}^3}{\rho_{Gr}}} \quad (7.23)$$

bestimmt werden, wenn für die plättchenförmigen Partikeln $\kappa = 1,63$ eingesetzt wird. Für die bei der großen Strömungsgeschwindigkeit gemessenen Größenverteilungen wurde die RRSB-Verteilung nach DIN 66 145 zur Beschreibung herangezogen. Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche ist in diesem Fall ein halbgraphisches Verfahren, bei dem mit Hilfe der Feinheitparameter d_v und n eine Oberflächenkennzahl im RRSB-Netz ermittelt wird, aus der dann die gewünschte spezifische Oberfläche S_m berechnet werden kann. In Tab. 7.7 sind die so bestimmten spezifischen Oberflächen aufgeführt.

Tab. 7.7: Berechnete spezifische Oberflächen bei verschiedenen Versuchsparametern

	$v_{norm} = 0,012 \text{ m/s}$	$v_{norm} = 0,023 \text{ m/s}$	$v_{norm} = 0,046 \text{ m/s}$
$T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$	$2,53 \text{ m}^2/\text{g}$	$2,07 \text{ m}^2/\text{g}$	$1,93 \text{ m}^2/\text{g}$
$T = 900 \text{ }^\circ\text{C}$	$2,41 \text{ m}^2/\text{g}$	$1,34 \text{ m}^2/\text{g}$	$0,71 \text{ m}^2/\text{g}$
$T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$	$10,8 \text{ m}^2/\text{g}$	$9,40 \text{ m}^2/\text{g}$	$11,6 \text{ m}^2/\text{g}$

In den Normen zur Darstellung von Korngrößenverteilungen wird darauf hingewiesen, daß nicht zu erwarten ist, daß aus Verteilungen berechnete Oberflächen mit solchen aus Oberflächenmessungen, z. B. durch Gasadsorption oder Permeabilimetrie, übereinstimmen. In Tab. 3.2 sind die mit Hilfe des BET-Verfahrens nach DIN 66 131 (Gasadsorptionsverfahren) bestimmten spezifischen Oberflächen der Ausgangsmaterialien des A 33-Graphits mit $2 \text{ m}^2/\text{g}$ für FP-Naturgraphit und $1,6 \text{ m}^2/\text{g}$ für den KRB-Petrolkoks angegeben. Die berechneten spezifischen Oberflächen stimmen für die Experimente bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ und $900 \text{ }^\circ\text{C}$ recht gut mit den gemessenen Werten der Ausgangsmaterialien überein. Bei $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ nimmt die spezifische Oberfläche S_m die größten Werte an, da hier die kleinsten Medianwerte und größten Standardabweichungen s im untersuchten Temperaturbereich vorliegen.

8 Bedeutung und Auswirkungen des Lufteinbruchs

In den folgenden Abschnitten soll die Bedeutung der im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse für den hypothetischen Lufteinbruch in das Core des HTR-Moduls diskutiert werden. Zunächst werden einfache eindimensionale Modellrechnungen zur Graphitkorrosion im Bodenreflektor vorgestellt. Anschließend wird der Einfluß der Graphitkorrosion auf die Spaltproduktfreisetzung aufgezeigt und die Partikelrückhalteigenschaften von Decken- und Seitenreflektor abgeschätzt. Zum Abschluß sollen unterschiedliche Maßnahmen vorgestellt werden, die entweder den Eintritt großer Luftmengen verhindern oder aber die Auswirkungen eines solchen Lufteinbruchs begrenzen.

8.1 Einfluß der Bodenreflektorgestaltung auf das Korrosionsverhalten

Bei den meisten denkbaren Störfallsituationen, die mit einem massiven Lufteinbruch einhergehen, wird zunächst der graphitische Bodenreflektor von der eindringenden Luft durchströmt. Luftsauerstoff, der bereits dort im wesentlichen zu CO_2 umgesetzt wird, steht für eine Reaktion mit den Brennelementen, die den überwiegenden Teil der radioaktiven Spaltprodukte beinhalten, nicht mehr zur Verfügung. Der Sauerstoffumsatz vor der Brennelementzone ist außer von den vorliegenden Temperaturen in hohem Maße auch vom Design des Bodenreflektors abhängig, wie die folgenden Modellrechnungen zeigen werden. Die in Kap. 5.3.4 abgeleitete Reaktionsratenbeziehung für das hexagonale Bohrungsraster aus dem Reflektorgraphit ASR-1RS (Gl. 5.32) wird dazu entsprechend Gl. 5.34 auf die jeweils vorliegenden Geometrien umgerechnet. Vereinfachend wird bei der Betrachtung angenommen, daß der eindringende Sauerstoff vollständig zu Kohlendioxid umgesetzt wird. Die Vergasung von Graphit über die Boudouard-Reaktion wird hier nicht berücksichtigt, zumal sie erst bei Temperaturen oberhalb von $900\text{ }^\circ\text{C}$ merklich zur Korrosion beiträgt.

8.1.1 Beschreibung der Bodenreflektorkonzepte

Seitens des Anbieters war für den HTR-Modul zunächst ein Bodenreflektorkonzept vorgesehen [2.4], bei dem das Heißgas im oberen Bereich des Bodenreflektors durch Bohrungen von 16 mm Durchmesser geleitet wird, die hexagonal in einem Rasterabstand von 30 mm angeordnet sind. Darunter befinden sich Gassammelräume, von denen aus das Helium zur besseren Durchmischung und zur Vermeidung von Temperatursträhnen

in den unteren Bereich, in 96 diagonal angeordnete Gasdurchtritte gelangt. Von diesen Gasdurchtritten sind jeweils vier mit unterschiedlichen rechteckigen Querschnitten in den 24 Segmenten des Bodenreflektors vorgesehen. Da der obere Bereich des Bodenreflektors an seinen äußeren Rändern wesentlich höher ist als in der Nähe des Kugelabzugsrohres, wird den insgesamt 4284 Bohrungen eine mittlere Länge von 0,63 m zugeordnet. Der untere Bereich des Bodenreflektors soll vereinfacht durch 96 rechteckige Einzelkanäle, die um 30° zu vertikalen Achse geneigt sind, approximiert werden. Damit ergibt sich bei einer Höhe des unteren Abschnitts von 1,85 m eine Strömungslänge der Kanäle von 2,08 m.

Auch bei der neuen Konzeption von 1988 [2.6] kann aufgrund der unterschiedlichen Strömungsgeometrien wieder eine Einteilung des Bodenreflektors in zwei Bereiche vorgenommen werden. Im Vergleich zum alten Konzept weist er jedoch eine deutlich geringere Bauhöhe auf und die Strömungskanäle sind anders geformt. Der obere Bereich besteht nun aus einem inneren und einem äußeren Kranz von jeweils 24 Kanälen mit rechteckigem Querschnitt von 0,04 m × 0,425 m, denen zur Modellbildung wieder eine mittlere Länge von 0,63 m zugeordnet wird. Der untere Bereich besitzt ebenfalls rechteckige Strömungskanäle, die in vier konzentrischen Kreisen angeordnet sind. Die Querschnitte der Kanäle sind dabei von Kreis zu Kreis unterschiedlich, so daß für die eindimensionale Modellrechnung ein mittlerer Strömungskanal definiert wurde, dessen Querschnittsfläche die Kantenlängen 0,12 m × 0,08 m aufweist.

Zum Vergleich sind in Tab. 8.1 die wichtigsten geometrischen Größen, insbesondere die von der Luft- bzw. Reaktionsgasströmung benetzten und für die Korrosion maßgeblichen äußeren Oberflächen aufgeführt.

Tab. 8.1 Übersicht der wichtigsten Modellgrößen der Bodenreflektorkonzepte

	Einheit	Altes Konzept		Neues Konzept	
		unterer Teil	oberer Teil	unterer Teil	oberer Teil
Kanalanzahl	-	96	4284	76	48
Höhe	m	1,85	0,63	1,00	0,63
Kanallänge	m	2,08	0,63	1,00	0,63
Oberfläche	m ²	80	136	30,4	28,12
Querschnitt $A_{BR, frei}$	m ²	1,08	0,86	0,73	0,82

8.1.2 Ergebnisse der Modellrechnung

Für die Modellrechnung wird ein Luftmassenstrom von 0,42 kg/s beim HTR-Modul angenommen, was einer Strömungsgeschwindigkeit von $v_{Norm} = 0,046$ m/s im freien Behälterquerschnitt oberhalb der Kugelschüttung entspricht. Die dadurch in den Bodenreflektorbereichen vorliegenden Normgeschwindigkeiten müssen entsprechend Gl. 4.1 mit dem jeweiligen in Tab. 8.1 angegebenen Strömungsquerschnitt berechnet werden. Als Sauerstoffeintrittspartialdruck in den Bodenreflektor wird $p_{O_2,0} = 0,21$ bar unterstellt. Bei der Berechnung von Reaktionsraten und Sauerstoffpartialdrücken wird

jeweils für beide Reflektorkonzepte der untere und der obere Teil getrennt betrachtet, wobei die Bereiche entsprechend den in Kap. 4.2.1 und Kap. 4.4 beschriebenen Versuchen in Abschnitte von etwa 0,07 m diskretisiert werden. Der O_2 -Partialdruck am Austritt eines Abschnitts $p_{O_2,a}$ wird gemäß Gl. 4.4 in Abschn. 4.3.3 berechnet und dient wiederum als Eintrittspartialdruck in den folgenden Abschnitt.

In den Abb. 8.1 bis 8.4 sind die so berechneten Reaktionsraten- und Partialdruckprofile für das alte und das neue Reflektorkonzept gegenübergestellt. Die isothermen Reaktionsraten und O_2 -Partialdrücke im Temperaturbereich von 600 °C bis 850 °C decken dabei einen für verschiedene denkbare Störfallsituationen interessanten Bereich ab. So liegen auch die Bodenreflektortemperaturen im Normalbetrieb und damit zu Beginn eines Lufteinbruchstörfalls in diesem Intervall.

Wie den Abbildungen zu entnehmen ist, spielt die vorliegende Graphittemperatur bei beiden Konzepten eine ganz entscheidende Rolle für den Umsatz an Luftsauerstoff. Bei Temperaturen unterhalb von 600 °C können die Reaktionsraten und damit auch der Sauerstoffumsatz praktisch vernachlässigt werden. Mit zunehmender Reflektortemperatur steigen die Reaktionsraten und der Sauerstoffumsatz an. Es ist zu erkennen, daß die Reaktionsraten in den unteren Bereichen aufgrund des allmählich abnehmenden Sauerstoffgehalts mit der Strömungslänge abnehmen.

Der sprunghafte Anstieg der Reaktionsraten am Übergang vom unteren zum oberen Bereich verdeutlicht den Einfluß der im oberen Teil wesentlich besseren Stofftransportverhältnisse auf die Graphitumsätze. Hier wirken sich die für den Stofftransport günstigen Strömungsgeschwindigkeiten, Strömungslängen, hydraulischen Durchmesser, die äußeren Oberflächen und auch die Formen der Strömungskanäle bei der Berechnung der Sherwood-Zahl Sh bzw. des Stoffübergangskoeffizienten β aus. Dieser Effekt wird auch von den O_2 -Partialdruckprofilen aufgezeigt. Aufgrund der in den oberen Bereichen größeren Reaktionsraten fällt der Sauerstoffpartialdruck dort auch wesentlich stärker ab.

Vergleicht man das Korrosionsverhalten der beiden Reflektorkonzepte so treten die wesentlichen Unterschiede im oberen Teil auf. So steigen zwar die Reaktionsraten in beiden Fällen auf vergleichbare Werte an, der Sauerstoffpartialdruck nimmt jedoch beim alten Konzept wegen der ungleich größeren äußeren Oberfläche im hexagonalen Bohrungsraster (s. Tab. 8.1) deutlich schneller ab. Während beim alten Konzept bei Temperaturen oberhalb von etwa 800 °C der Sauerstoff fast vollständig im Bodenreflektor verbraucht wird, gelangt beim neuen Konzept noch fast die Hälfte des eingedrungenen Sauerstoffs in die Kugelschüttung. Bei Temperaturen von 700 °C, der Heißgastemperatur des HTR-Moduls, erreichen bei der Reflektorausführung mit hexagonalem Bohrungsraster noch etwa 50 % des eintretenden Sauerstoffs die Brennelementschüttung, beim neuen Konzept werden sogar etwa 75 % in den Kugelhaufen gelangen. Aus den durchgeführten Modellrechnungen ist ersichtlich, daß die ursprüngliche Konzeption bei einem hypothetischen Lufteinbruch aufgrund seiner größeren für die Korrosion zur Verfügung stehenden Oberfläche wesentlich günstigere Eigenschaften aufweist. Demnach können die möglichen Auswirkungen eines Lufteinbruchs durch das Design des Bodenreflektors ganz erheblich beeinflusst werden.

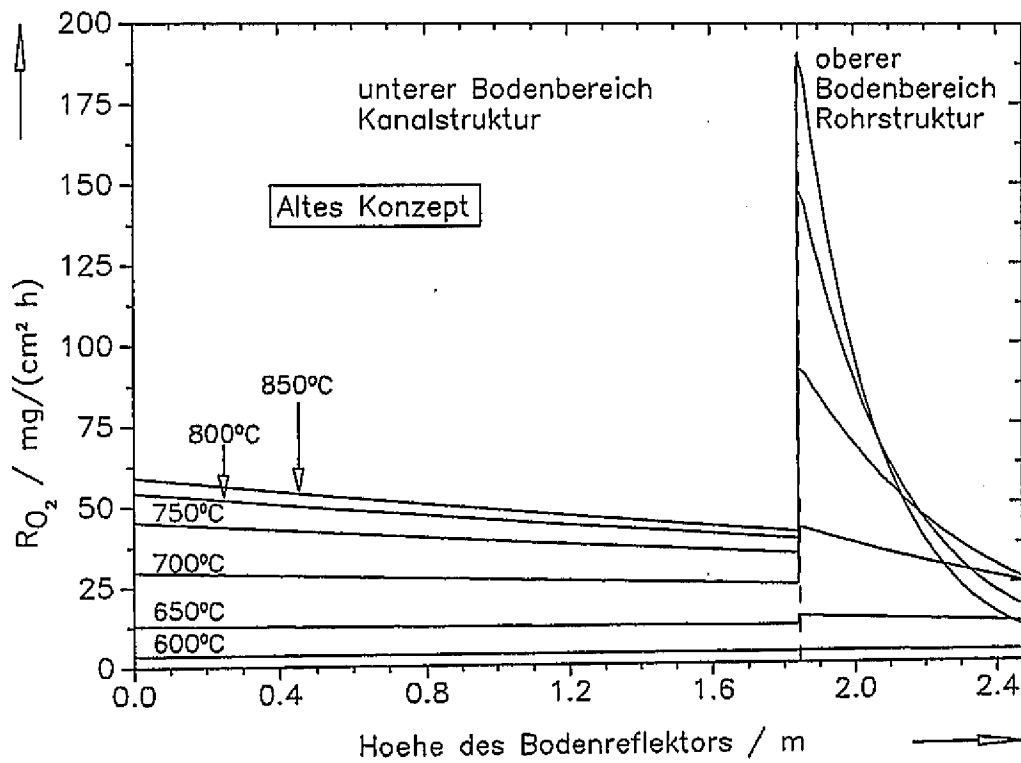


Abb. 8.1: Verlauf der Reaktionsrate als Funktion der Reflektorhöhe bei verschiedenen Temperaturen für das alte Konzept

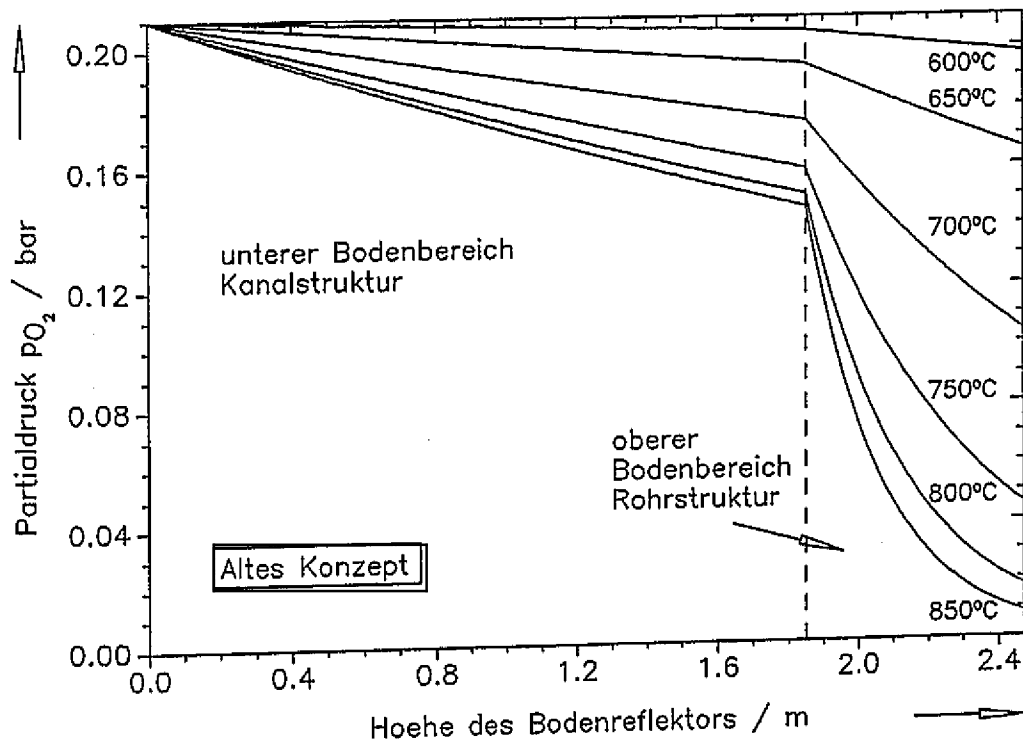


Abb. 8.2: Partialdruckprofil des Sauerstoffs bei verschiedenen Temperaturen für das alte Konzept

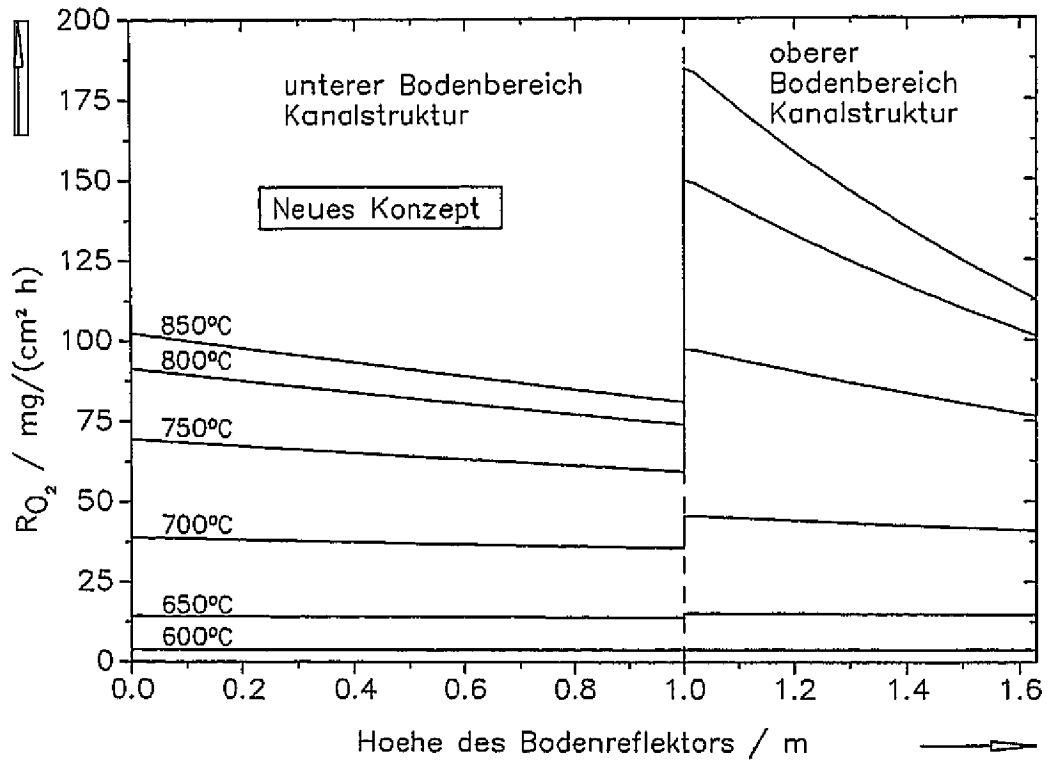


Abb. 8.3: Verlauf der Reaktionsrate als Funktion der Reflektorhöhe bei verschiedenen Temperaturen für das neue Konzept

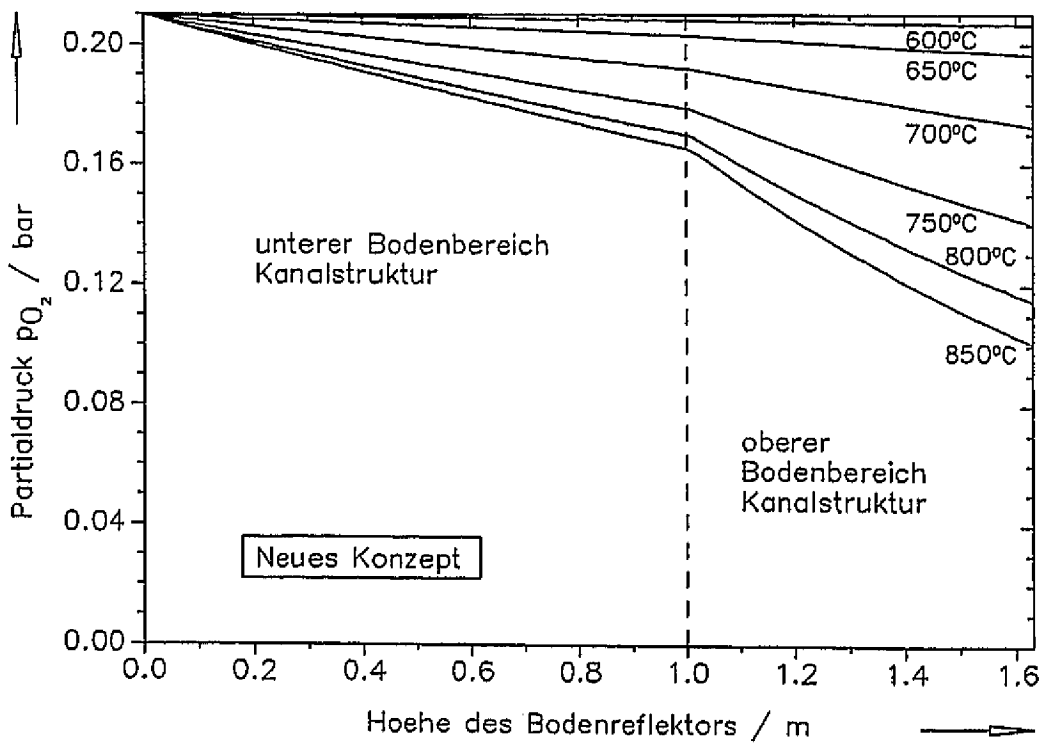


Abb. 8.4: Partialdruckprofil des Sauerstoffs bei verschiedenen Temperaturen für das neue Konzept

8.2 Spaltproduktfreisetzung beim Lufteinbruchstörfall

Im folgenden Abschnitt soll die Bedeutung der Graphitkorrosion für die Spaltproduktfreisetzung zusammenfassend dargestellt werden. Die Erfahrungen aus 20 Jahren AVR-Betrieb zeigen, daß die beschichteten Brennstoffteilchen unter den Bedingungen des Normalbetriebs ein ausgezeichnetes Rückhaltevermögen für Spaltprodukte aufweisen. Die Effekte, die dennoch eine geringe Freisetzung bewirken, werden zunächst kurz vorgestellt. Die zu erwartende Spaltproduktfreisetzung bei einem Druckentlastungsstörfall mit anschließender Kernaufheizung ist anhand von Ausheiztests an bestrahlten Brennelementen untersucht worden. Durch einen Lufteinbruch und die damit verbundene Korrosion kommen demgegenüber jedoch noch weitere Freisetzungsmechanismen hinzu.

8.2.1 Spaltproduktfreisetzung im Normalbetrieb

Bei jedem Spaltvorgang im Kernreaktor entstehen neben den erwünschten Produkten Energie und Spaltneutronen auch radioaktive Spaltprodukte. In Abb. 8.5 ist das Inventar eines HTR-Modul-Brennelements an einigen wichtigen Spaltprodukten als Funktion des Abbrands bis zum Zielabbrand von 80 MWd dargestellt. Man erkennt, daß das Spaltproduktinventar des auf 7,8 % angereicherten Brennelements, das 7 g Schwermetall enthält, mit fortschreitendem Abbrand für die gezeigten langlebigen Isotope zunimmt. Die sicherheitstechnisch wichtigen Nuklide sind besonders die Edelgase Kr^{85} und Xe^{133} , die bei höheren Temperaturen leichtflüchtigen Isotope J^{131} und J^{133} sowie die festen Spaltprodukte Sr^{89} , Sr^{90} , Ag^{110m} , Cs^{134} und Cs^{137} .

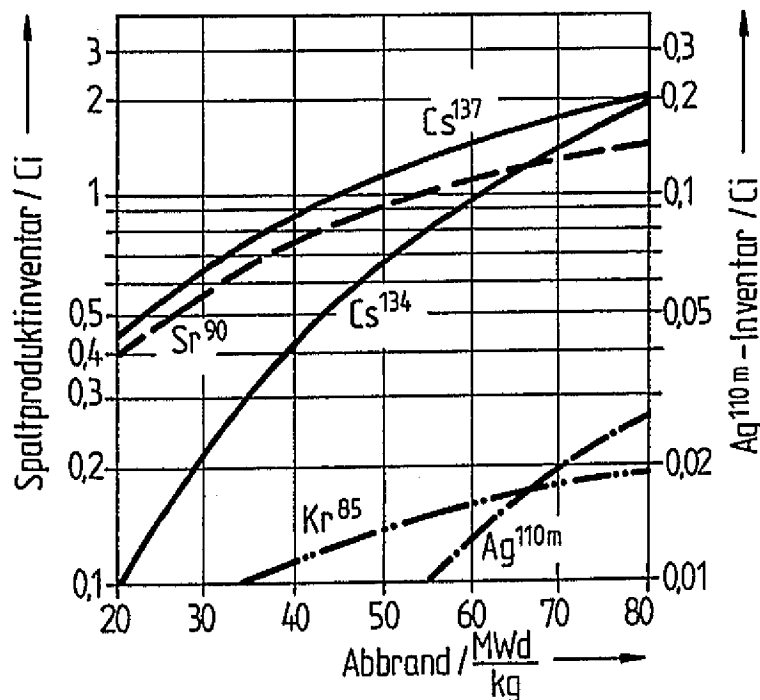


Abb. 8.5:
Aktivitätsinventar eines einzelnen Brennelements als Funktion des Abbrands für einige wichtige Spaltprodukte (LEU-Zyklus, 7 g SM/BE) [2.1]

Die Spaltprodukte entstehen zum weitaus größten Teil in den coated particles der Brennelemente, nur äußerst geringe Anteile von insgesamt etwa 10^{-4} bis 10^{-5} haben ihren Ursprung in der Spaltung der Urananteile, die herstellungsbedingt die Oberfläche der coated particles kontaminieren. Darüberhinaus führen Beschichtungsfehler zu einer wenn auch geringen Anzahl defekter coated particles, woraus Spaltprodukte natürlich wesentlich leichter freigesetzt werden können als aus intakten Brennstoffteilchen.

Die beschichteten Brennstoffteilchen weisen unter Normalbetriebsbedingungen ein ausgezeichnetes Rückhaltevermögen für die Spaltprodukte auf. So werden die Spaltedelgase durch die Pyrokohlenstoffschichten sowie die Siliciumkarbidschicht praktisch vollständig zurückgehalten, solange die Partikeln intakt sind. Die im Normalbetrieb zu erwartende äußerst geringe Edelgaskontamination des Kühlgases läßt sich auf die oben erwähnte herstellungsbedingte Urankontamination zurückführen. Die während des Reaktorbetriebs in den Primärkreis freigesetzten Spaltprodukte führen zu einer Kontamination der Primärkreis Komponenten. So können metallische Spaltprodukte in kälteren Corebereichen wieder abgelagert und an Graphitoberflächen adsorbiert werden. Beim Transport der Spaltprodukte zu weiteren Komponenten des Primärkreises, wie z. B. dem Dampferzeuger, werden dort wiederum metallische Spaltprodukte und auch Jod an den Oberflächen abgelagert [2.1].

8.2.2 Spaltproduktfreisetzung bei einer Druckentlastung

Die Druckentlastung des Primärkreises führt zu einer Kernaufheizung und damit zu einer Temperaturerhöhung der bestrahlten Brennelemente. Dies hat eine im Vergleich zum Normalbetrieb verstärkte Freisetzung von Spaltprodukten zur Folge. Daneben können Spaltprodukte auch durch temperaturbedingtes Versagen der als Druckkessel dienenden coated particles aus den Brennstoffteilchen entweichen. Die Freisetzung der Spaltprodukte aus einem Brennelement und die Verteilung der Spaltprodukte in der Brennelementmatrix hängen von dem Zustand während des Normalbetriebs und vom Störfallablauf selbst ab.

Zur realistischen Beurteilung der Spaltproduktfreisetzung sind seit 1977 im Institut für Reaktorwerkstoffe des Forschungszentrums Jülich Störfallsimulationstests an Kugelbrennelementen durchgeführt worden. Bei den vorliegenden Untersuchungen wurde der Störfallablauf durch ein Ausheizen von bestrahlten Brennelementen bei verschiedenen Temperaturen simuliert. Die eingesetzten Meßapparaturen ermöglichen die zeitabhängige Bestimmung der Freisetzunganteile der oben genannten radioaktiven Isotope aus den Brennelementen. Durch Nachuntersuchungen erhält man zusätzliche Informationen über die Spaltproduktverteilung in den geheizten Brennelementen und über mögliche Defekte der Beschichtung der coated particles. Die Ergebnisse dieser Experimente sind in [8.1] und [8.2] zusammengefaßt.

Beispielhaft aus der Vielzahl untersuchter Brennelemente soll an dieser Stelle das Bestrahlungsexperiment HFR-K3/1 herausgegriffen werden, dessen Bestrahlungsdaten mit denen eines abgebrannten HTR-Modul-Brennelements vergleichbar sind. Allerdings liegen die Bestrahlungstemperatur und der schnelle Neutronenfluß des im Materialtestre-

aktor HFR in Petten (NL) bestrahlten Testelement über den für den Brennelementeinsatz im HTR-Modul vorgesehenen Werten, so daß eine Übertragung der an diesem Brennelement gewonnenen Daten als konservativ anzusehen ist. Die Bestrahlungsdaten des betrachteten Testelement sind in Tab. 8.2 zusammen mit den geplanten mittleren Daten eines HTR-Modul-Brennelements aufgeführt. In Tab. 8.3 sind die Spaltproduktinventare einiger wichtiger Spaltprodukte des Testelement HFR-K3/1 und eines Modul-Brennelements beim Zielabbrand von 80 MWd gegenübergestellt.

Tab. 8.2: Bestrahlungsdaten des Modul-Brennelements und des Testelement [8.1]

	Abbrand % fima	Fluenz / m ⁻² ($E > 0,1 \text{ MeV}$)	Bestrahlungs- temperatur / °C	Vollast- tage / d
Modul	9,0	$2,0 \cdot 10^{25}$	< 800	1 007
HFR-K3/1	7,7	$3,9 \cdot 10^{25}$	1 000 ... 1 200	359

Tab. 8.3: Spaltproduktinventare in Ci des Modul-Brennelements beim Zielabbrand und des Testelement HFR-K3/1 ($1 \text{ Ci} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ Bq}$)

	Kr ⁸⁵	Ag ^{110m}	Cs ¹³⁴	Cs ¹³⁷	Sr ⁹⁰
Modul	0,20	0,020	2,0	2,0	1,5
HFR-K3/1	0,25	0,025	2,5	2,4	2,1

In Tab. 8.4 sind die Freisetzunganteile der wichtigsten Spaltproduktinventare bei der Ausheizung des Testelement HFR-K3/1 bei 1 600 °C nach 500 h aufgeführt. Darüber hinaus enthält Tab. 8.4 die Verteilung der Spaltproduktanteile auf Matrixgraphit und brennstofffreie Schale [8.1]. Die Freisetzunganteile sind mit Ausnahme von Ag^{110m}, dessen Freisetzunganteil ca. 2,7 % beträgt, sehr niedrig und zu einem Großteil auf die eingangs erwähnte herstellungsbedingte Schwermetallkontamination im Brennelement zurückzuführen [8.2].

Die Spaltproduktverteilung innerhalb der Brennelementkugeln zeigen die Rückhalteigenschaften der graphitischen Matrix und der äußeren Hüllschicht des Brennelements aus dem gleichen Material insbesondere für Cs¹³⁴, Cs¹³⁷ und Sr⁹⁰ bei Störfalltemperaturen auf.

Tab. 8.4: Freisetzunganteile und Spaltproduktanteile im Matrixgraphit sowie in der brennstofffreien Zone für das Testelement HFR-K3/1 nach einer Ausheizdauer von 500 h bei 1 600 °C

	Ag ^{110m}	Cs ¹³⁴	Cs ¹³⁷	Sr ⁹⁰
Freisetzunganteil aus dem Brennelement	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$8,3 \cdot 10^{-6}$
Spaltproduktanteil in der Matrix	$8,9 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$4,9 \cdot 10^{-3}$
Spaltproduktanteil in der Schale	—	$8,7 \cdot 10^{-5}$	$7,4 \cdot 10^{-5}$	$7,0 \cdot 10^{-5}$

Das Spaltproduktverhalten, die Freisetzung aus dem Brennelement und die Kontamination von Matrix und äußerer Graphitschale, kann demnach für einen Druckentlastungsstörfall wie folgt zusammengefaßt werden [8.1, 8.2]:

Ag^{110m}: Silber (Halbwertszeit 250 d) wird bereits bei Temperaturen oberhalb von 1 000 °C merklich selbst aus intakten coated particles aufgrund des guten Diffusionsvermögens der kleinen Atome freigesetzt. Es überwindet dann auch besonders schnell den Matrixgraphit, so daß die Rückhaltung im Brennelement bezogen auf den Freisetzunganteil gering ist. Wegen des relativ geringen Inventars und der frühzeitigen Freisetzung aus den Brennstoffpartikeln ist Silber allerdings lediglich für Betriebsfragen wichtig.

Kr⁸⁵: Das Edelgas Krypton (Halbwertszeit 11 a) ist als Edelgas für die Störfallbetrachtung unbedeutend. Seine Freisetzung bleibt bei den hier interessierenden Temperaturen sehr niedrig. Es dient allerdings als Indikator für temperaturbedingte Defekte von Brennstoffpartikeln, da der Graphit die Freisetzung gasförmiger Spaltprodukte nicht nennenswert verzögert.

Cs¹³⁴, Cs¹³⁷: Die Cäsiumisotope Cs¹³⁴ (Halbwertszeit 2,06 a) und Cs¹³⁷ (Halbwertszeit 30,1 a) sind bestimmend für die Langzeitauswirkungen auf Reaktoranlage und Umgebung. Auch die Freisetzung von Cäsium kann als Indikator für Partikeldefekte gewertet werden, da intakte coated particles Cäsium fast vollständig zurückhalten. Der daraus dann freigesetzte Anteil wird gut im Graphit zurückgehalten. So verbleiben mehr als 80 % des aus den coated particles freigesetzten Cäsiums allein in der Brennstoffzone.

Sr⁹⁰: Strontium (Halbwertszeit 28,5 a) wird im Vergleich zum Cäsium noch besser in den Brennstoffkernen eingeschlossen. Die dennoch aus den coated particles freigesetzte Strontiumaktivität verbleibt zum überwiegenden Anteil (mehr als 98 %) im Graphit der Brennstoffmatrix, weil Strontium sehr gut im Graphit festgehalten wird. Im wesentlichen zeigt Strontium ein ähnliches Verhalten wie Cäsium, sein Freisetzunganteil ist jedoch mit $8,3 \cdot 10^{-6}$ nach 500 h mehr als eine Größenordnung niedriger.

8.2.3 Spaltproduktfreisetzung durch Graphitkorrosion

Zum Einfluß der Graphitkorrosion auf die Spaltproduktfreisetzung gibt es derzeit noch keine experimentellen Ergebnisse. Auch die eigenen Untersuchungen sind mit A 33-Graphitkugeln ohne Brennstoffbeladung durchgeführt worden. Daher sind hier nur einfache Abschätzungen der korrosionsbedingten Spaltproduktfreisetzung, die die radiologischen Auswirkungen des Druckentlastungsstörfalls verstärken, möglich.

Bei der Graphitkorrosion sind im wesentlichen zwei Effekte zu beachten, die eine über den Kernaufheizstörfall hinausgehende Freisetzung bewirken können:

- Die Korrosion im chemischen Bereich findet hauptsächlich im offenen Porengefüge des Brennelements statt. Diese Bedingungen liegen bei der Verbrennung mit Luftsauerstoff bei Temperaturen unterhalb von 650 °C und bei der Vergasung über die Boudouard-Reaktion bis ca. 950 °C vor. Da die merklich im Graphit zurückgehaltenen Anteile der metallischen Spaltprodukte Cäsium und Strontium wohl bevorzugt im offenen Binderkohlenstoffgerüst zu finden sein werden, darf für eine Abschätzung der Spaltproduktfreisetzung nicht von einer mittleren Matrixkontamination ausgegangen werden. In diesem Temperaturbereich muß für eine konservative Berechnung vielmehr der bevorzugt korrodierende Binderkohlenstoff als Träger nahezu der gesamten Kontamination zugrunde gelegt werden. Die spezifische Kontamination des korrodierten Materials wird demnach um das Massenverhältnis $m_{BE}/m_{Binder} \approx 10$ zu erhöhen sein.
- Schon im Porendiffusionsbereich werden mit zunehmender Temperatur die Stoffübergangsverhältnisse immer bedeutsamer für den Korrosionsvorgang. Wie in Abschn. 6.3 beschrieben, bilden sich bei der Verbrennung dadurch charakteristische Brennelementformen (selektive Korrosion, Shaping) aus, die auch für die Spaltproduktfreisetzung von entscheidender Bedeutung sind. Eine Rechnung, die einen homogenen Korrosionsangriff unterstellt, wird immer eine zu geringe Aktivitätsfreisetzung ermitteln. Zum einen wird bei dieser Vorgehensweise zunächst nur der in der brennstofffreien Zone vorliegende niedrigere Spaltproduktanteil berücksichtigt. Zum anderen wird eine Freilegung der coated particles erst zu erwarten sein, wenn die brennstofffreie Schale, die immerhin mit 81 g etwa 42 % der Brennelementmasse beinhaltet, vollständig umgesetzt ist.

Dieser zweite angeführte Sachverhalt soll am Beispiel eines in Abb. 8.6 dargestellten Graphitelements verdeutlicht werden. Diese Graphitkugel war in einem Experiment aus [5.9] in der zweiten Kugellage angeordnet und bei etwa 1000 °C (Grenzschichtdiffusionsbereich) und einer Normgeschwindigkeit von 0,0126 m/s über eine Versuchsdauer von 3 h 15 min korrodiert worden. Dabei hat sie mit einem Masseverlust von $\Delta m_C = 36,7$ g etwa 20 % ihrer ursprünglichen Masse durch Korrosion verloren. Die Schnittdarstellung zeigt die Kugelebene, in der nach dem Versuch der kleinste Radius r_{min} vorliegt. Während eine homogen über die Elementoberfläche verteilte Korrosion bei dem hier gemessenen Masseverlust von 36,7 g nur zu einer Radienabnahme von 2,04 mm und damit zu einem volumenäquivalenten Radius von $r_{vol} = 27,96$ mm führt, beträgt der kleinste gemessene Radius $r_{min} = 17$ mm, so daß die abgebildete Graphitkugel nach Gl. 6.8 einen Shapingfaktor $\delta = 6,37$ aufweist. Es ist bereits deutlich eine bis in die Brennstoffzone reichende Korrosion zu beobachten. Die Vermessung des Elements mit der Kugelmeßvorrichtung [4.1] ergab, daß 4,9 g des Masseverlustes auf die Brennstoffzone entfallen. Daher würden, ausgehend von einer homogenen Verteilung der 11 600 coated particles in der Zone der Brennstoffmatrix, etwa 500 der beschichteten Brennstoffteilchen freigelegt. Da die stützende Wirkung der Graphitmatrix auf die Beschichtung der freigelegten coated particles entfällt, kann es nun zu einer erhöhten Versagensrate kommen. Zum Korrosionsverhalten von coated particles sind Versuche an unbestrahlten Brennstoffteilchen bei der Firma HOBEG [8.3] durchgeführt worden.

Demnach steigt der Partikeldefektanteil durch die Korrosion der äußeren Pyrokohlenstoffschicht deutlich an. Dieser Effekt dürfte sich bei bestrahlten coated particles wegen des Spaltgasinnendrucks weiter erhöhen.

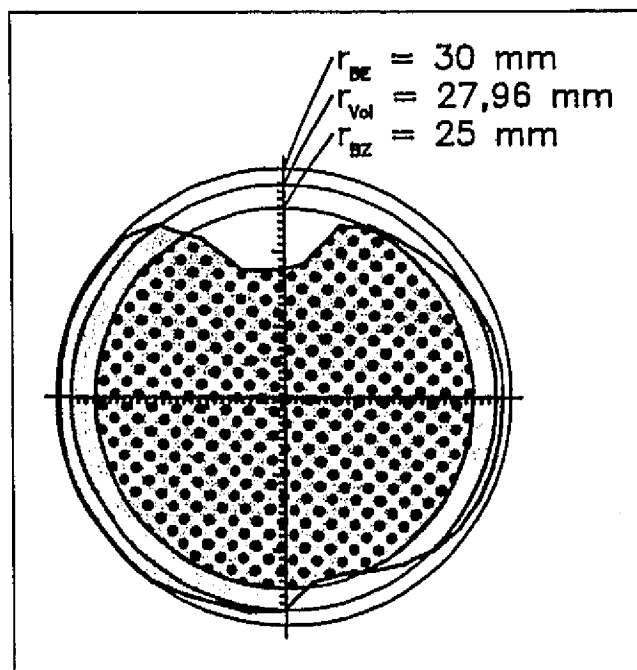


Abb. 8.6:

Schnitt durch eine A33-Graphitkugel nach einer Korrosionsdauer von 3 h 15 min bei 1000 °C und $v_{Norm} = 0,0126$ m/s

Legt man für das oben beschriebene Graphitelement die Verteilung der Spaltprodukte des Testelements HFR-K3/1 aus Tab. 8.4 zugrunde, kann der durch einen homogenen Korrosionsangriff zusätzlich freigesetzte Anteil eines Spaltprodukts $f_{i,hom}$ leicht mit Hilfe der Zahlenwerte $\Delta m_C = 36,7$ g und $m_{Schale} = 81$ g berechnet werden:

$$f_{i,hom} = \frac{\Delta m_C}{m_{Schale}} \cdot f_{i,Schale} \quad (8.1)$$

Bei dieser Betrachtungsweise liegt ein vermeintlicher Sicherheitsabstand von fast 3 mm zur brennstofftragenden Matrixzone vor. Das experimentell ermittelte Korrosionsprofil führt dagegen zu ganz anderen Ergebnissen. Damit errechnet sich der unter Berücksichtigung der inhomogenen Korrosion freigesetzte Spaltproduktanteil $f_{i,inhom}$ mit den Zahlenwerten $\Delta m_{C,Schale} = 31,8$ g, $\Delta m_{C,Matrix} = 4,9$ g, $m_{Schale} = 81$ g und $m_{Matrix} = 111$ g zu

$$f_{i,inhom} = \frac{\Delta m_{C,Schale}}{m_{Schale}} \cdot f_{i,Schale} + \frac{\Delta m_{C,Matrix}}{m_{Matrix}} \cdot f_{i,Matrix} \quad (8.2)$$

Für die Spaltprodukte Sr^{90} , Cs^{134} und Cs^{137} sind die so berechneten Werte in Tab. 8.5 zusammengefasst.

Tab. 8.5: Korrosionsbedingte Freisetzungsteile des Testelements HFR-K3/1

	$f_{i,Schale}$	$f_{i,Matrix}$	$f_{i,hom}$	$f_{i,inhom}$	$f_{i,inhom}/f_{i,hom}$
Sr^{90}	$7,0 \cdot 10^{-5}$	$4,9 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	7,6
Cs^{134}	$8,7 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{-5}$	$7,8 \cdot 10^{-5}$	2,0
Cs^{137}	$7,4 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$8,2 \cdot 10^{-5}$	2,4

Das beschriebene Beispiel veranschaulicht den gewichtigen Einfluß des inhomogenen Korrosionsangriffs auf die Spaltproduktfreisetzung. So liefert die Berücksichtigung des Shaping-Effekts im vorliegenden Beispiel einen fast achtmal höheren Wert für den Freisetzungsanteil von Strontium als dies bei einer homogenen Korrosion der Fall wäre. Beim Cs^{134} verdoppelt sich der Freisetzungsanteil und beim Cs^{137} erhöht er sich entsprechend um den Faktor 2,4.

Die Bedeutung der Korrosion bei einem Lufteinbruchstörfall liegt ganz wesentlich in der Tatsache begründet, daß kontaminierter Graphit umgesetzt wird und die darin enthaltenen Spaltprodukte in die Gasphase übergehen können. Für Strontium, das bei der inerten Ausheizung sehr gut im Graphit zurückgehalten wird, wird die Brennelementkorrosion ganz entscheidend zur Freisetzung beitragen. So entspricht der Abbrand der gesamten brennstofffreien Zone der Aktivitätsfreisetzung beim inerten Ausheizen von ca. acht Brennelementen über 500 h bei 1600 °C. Ist ein komplettes Brennelement wegkorrodiert, führt dies zu einer Strontiumfreisetzung, die beim Ausheizen von 600 Brennelementen auftritt. Hierbei wird noch unterstellt, daß keines der durch die Korrosion freigelegten coated particles versagt.

Beim Cäsium entspricht das Aktivitätsinventar der brennstofffreien Zone in etwa der Größenordnung der über 500 h Ausheizung freigesetzten Aktivität. Der vollständige Abbrand der äußeren Schale würde demnach die Cäsiumfreisetzung im Vergleich zur inerten Aufheizung verdoppeln. Der Abbrand eines ganzen Brennelements führte entsprechend zu einer etwa zehnfachen Cäsiumfreisetzung. Die Auswirkungen eines massiven Lufteinbruchs können somit weit über die einer inerten Aufheizung nach der Druckentlastung des Primärkreises hinausgehen.

8.3 Aerosolfreisetzung aus dem Primärkreis

Bei einem massiven Lufteinbruch in das Core erhält der konvektive Spaltprodukttransport ganz erhebliche Bedeutung für die Auswirkungen des Störfalls. Ein Teil der Spaltprodukte wird an die durch Korrosion in die Gasphase dispergierten Graphitpartikeln adsorbiert vorliegen, so daß ihr Ausbreitungsverhalten damit an das Transportverhalten dieser Trägerpartikeln gekoppelt ist. Daher soll an dieser Stelle eine Abschätzung der zu erwartenden Partikelfreisetzung aus dem Primärkreis erfolgen.

Es wird beispielhaft unter den vielen denkbaren hypothetischen Störfallszenarien der 2F-Bruch des Verbindungsdruckbehälters (s. Abb. 2.9) betrachtet. Dabei wird zu Beginn des Störfalls ein Luftmassenstrom von etwa 0,3 kg/s in das Reaktorcore einströmen. Das in der Verbrennungszone entstandene Aerosol, das den Kugelhaufen verläßt, muß zunächst den Deckenreflektor passieren, wird anschließend in der Kaltgassammelkammer umgelenkt und durchströmt dann den Seitenreflektor, bevor es durch den Heißgas kanal den Primärkreis verlassen kann. Im Rahmen dieser Abschätzung soll der Deckenreflektor nach dem Konzept des HTR-Moduls von 1984 [2.4] als Parallelschaltung von 792 Rohren von 1 m Länge mit einem Durchmesser von 50 mm betrachtet werden.

Der Seitenreflektor wird als Parallelschaltung von 72 Rohren von etwa 15 m Länge mit einem Durchmesser von 130 mm approximiert.

Der Prozeß des Aerosoltransports durch Decken- und Seitenreflektor kann unter den Bedingungen der Naturkonvektion näherungsweise als gekühlte laminare Rohrströmung aufgefaßt werden. In diesen Strömungen werden kleine submikrone Partikeln vorwiegend durch Diffusion und Thermophorese an den Wänden abgeschieden, während größere Partikeln dem Aerosolstrom durch Sedimentation und Trägheitseffekte verlorengelassen. Die betrachteten Strömungswege im Decken- und Seitenreflektor sind ohne Richtungsänderung vertikal angeordnet, so daß die Effekte Sedimentation und Trägheit dort vernachlässigt werden können. Wegen der sehr komplexen Strömungsformen bei den Umlenkungen in der Kaltgassammelkammer des Deckenreflektors und unterhalb des Bodenreflektors sind quantitative Aussagen zu den Partikelverlusten durch Sedimentation und Trägheit, die in diesen beiden Bereichen sehr wohl eine Rolle spielen dürften, nicht möglich. Daher muß die folgende Betrachtung auf die Diffusionsabscheidung und die thermophoretische Abscheidung beschränkt bleiben.

8.3.1 Diffusionsabscheidung

Eine mathematische Lösung zum diffusionsbedingten Durchdringungsgrad, definiert als das Verhältnis der Partikelanzahlkonzentration am Rohraustritt c_N bezogen auf die Konzentration am Rohreintritt c_{N_0} liegt für den einfachen Fall der hier betrachteten laminaren Rohrströmung vor [8.4]. Der Durchdringungsgrad wird dabei in Abhängigkeit eines dimensionslosen Parameters ψ angegeben

$$\psi = \frac{\pi \cdot D_P \cdot L}{\dot{V}} \quad , \quad (8.3)$$

der eine Funktion des Partikeldiffusionskoeffizienten D_P , der Rohrlänge L und des Volumenstroms durch das Rohr \dot{V} ist. Die graphische Auswertung der exakten Lösung ist in Abb. 8.7 dargestellt.

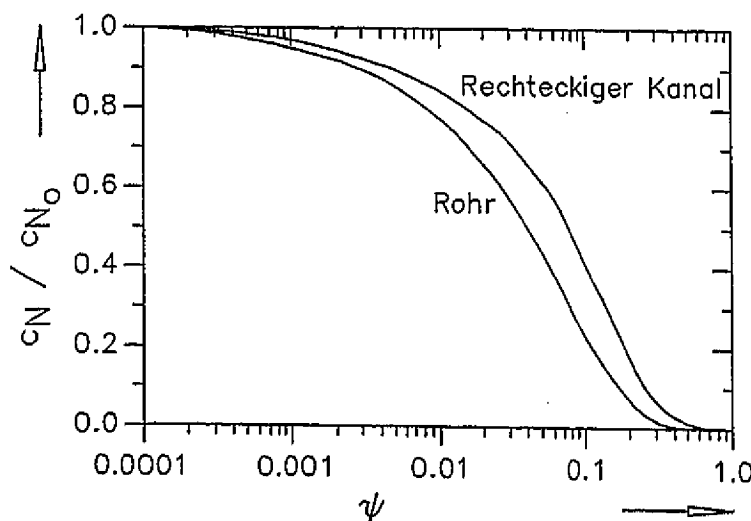


Abb. 8.7:
Partikelpenetration bei diffusionsbedingter Abscheidung in Rohren und Kanälen

Wie der Graphik zu entnehmen ist, können Partikelverluste für Werte von $\psi < 0,01$ in der Praxis vernachlässigt werden. Wenn dagegen $\psi > 0,3$ wird, werden nahezu alle Partikeln an den Rohrwänden abgeschieden.

Nun kann man dieses Verfahren sowohl auf den Deckenreflektor als auch auf den Seitenreflektor anwenden. Dazu setzt man in Gl. 8.3 für den Partikeldiffusionskoeffizienten

$$D_P = \frac{k \cdot T \cdot C(d)}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot d} \quad (8.4)$$

k	Boltzmann-Konstante $1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K
T	Temperatur
$C(d)$	Slipkorrektur
η	Viskosität
d	Partikeldurchmesser

ein. Damit kann für den vorgegebenen Massenstrom von $0,3$ kg/s der Parameter ψ in beiden Reflektoren berechnet werden. In den Abb. 8.8 und 8.9 sind die Ergebnisse dieser Rechnung jeweils für eine Gastemperatur von 250 °C und 800 °C als Funktion des volumenäquivalenten Partikeldurchmessers d_{vol} dargestellt.

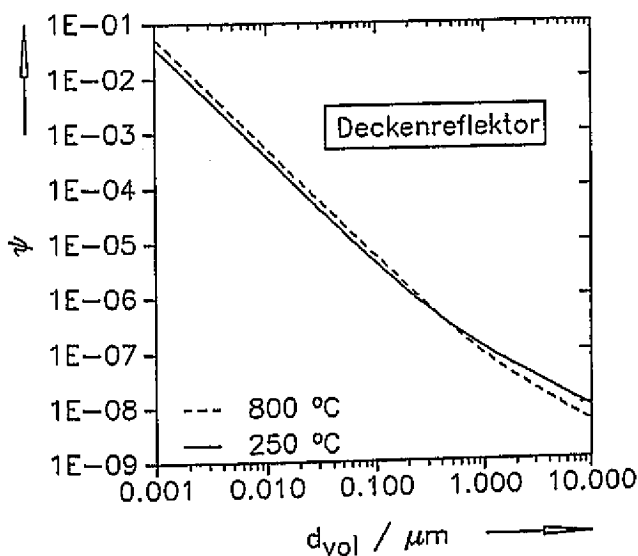


Abb. 8.8: Diffusionsbedingter Abscheidparameter als Funktion des Partikeldurchmessers für den Deckenreflektor

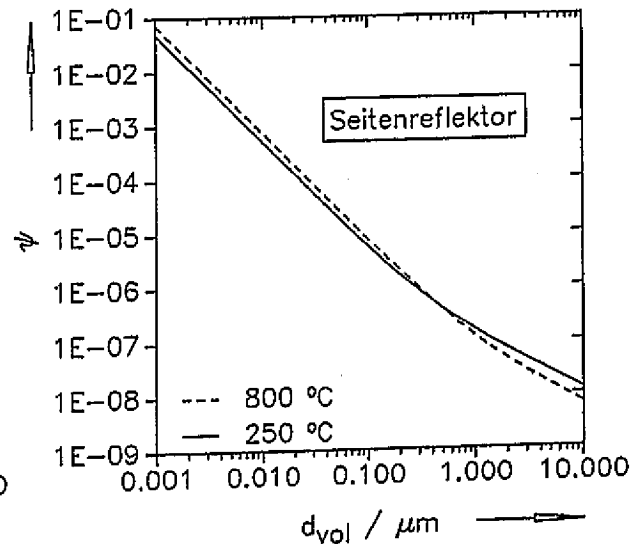


Abb. 8.9: Diffusionsbedingter Abscheidparameter als Funktion des Partikeldurchmessers für den Seitenreflektor

Die Abbildungen zeigen den geringen Einfluß der Stoffdaten auf die Diffusionsabscheidung, da sich die Kurven für die betrachteten Gastemperaturen 250 °C und 800 °C nur geringfügig unterscheiden. Auch die Strömungsgeometrie und die Länge des Strömungsweges ist von untergeordneter Bedeutung, wie der Vergleich zwischen Decken- und Seitenreflektor verdeutlicht. Die wesentliche Einflußgröße auf die diffusionsbedingte Abscheidung ist der Partikeldurchmesser. Wie Abb. 8.7 veranschaulicht, sind Diffusions-

prozesse für die in den eigenen Messungen nachgewiesenen Graphitpartikeln im μm -Bereich von keiner praktischen Bedeutung. Eine merkliche diffusionsbedingte Abscheidung wird nur für sehr kleine Partikeln mit $d_{vol} < 0,01\mu\text{m}$ auftreten.

8.3.2 Thermophoretische Abscheidung

Ein sehr wichtiger Partikeltransportmechanismus in gekühlten Rohrströmungen ist die Thermophorese. Bei Vorliegen eines Temperaturgradienten erfahren die dispergierten Partikeln eine thermophoretische Kraft in Richtung niedrigerer Temperaturen. Diese Kraft bewirkt die Abscheidung von Partikeln auf einer relativ zum Aerosol kälteren Oberfläche, so z. B. die Verschmutzung der Innenseiten von Windschutzscheiben in der kälteren Jahreszeit. In [8.5] ist ein Verfahren entwickelt worden, mit der die totale thermophoretische Abscheidung E_t berechnet werden kann. Dabei stellt E_t die maximale Abscheidung aufgrund von Thermophorese dar, nachdem sich das Temperaturprofil vollständig ausgeglichen und das Aerosol die Rohrwandtemperatur angenommen hat. Dem Modell liegen die Annahmen eines stationären Zustands, einer inkompressiblen laminaren Strömung, konstanter Stoffdaten, kugelförmiger Partikeln und großer Gas- und Partikel-Peclet-Zahlen ($Pe_{Gas}, Pe_P > 100$) zugrunde. Unter diesen Randbedingungen gilt nach [8.5] die Näherungsgleichung:

$$E_t = 1 - \exp(-0,845 \cdot \beta_{th}^{0,932}) \quad (8.5)$$

Darin ist der thermophoretische Parameter β_{th} eine Funktion der dimensionslosen Temperaturdifferenz Θ^* und dem Produkt aus Prandtl-Zahl Pr und thermophoretischem Koeffizient K_{th} :

$$\beta_{th} = \frac{Pr \cdot K_{th} + 0,025}{\Theta^* + 0,28} \quad (8.6)$$

Für den thermophoretischen Koeffizienten K_{th} ist hier aus der Vielzahl der in der Literatur ausgewiesenen Möglichkeiten die Gleichung von Taylor ausgewählt worden, die im gesamten Partikelgrößenbereich gültig ist und daher in [8.5] empfohlen wird:

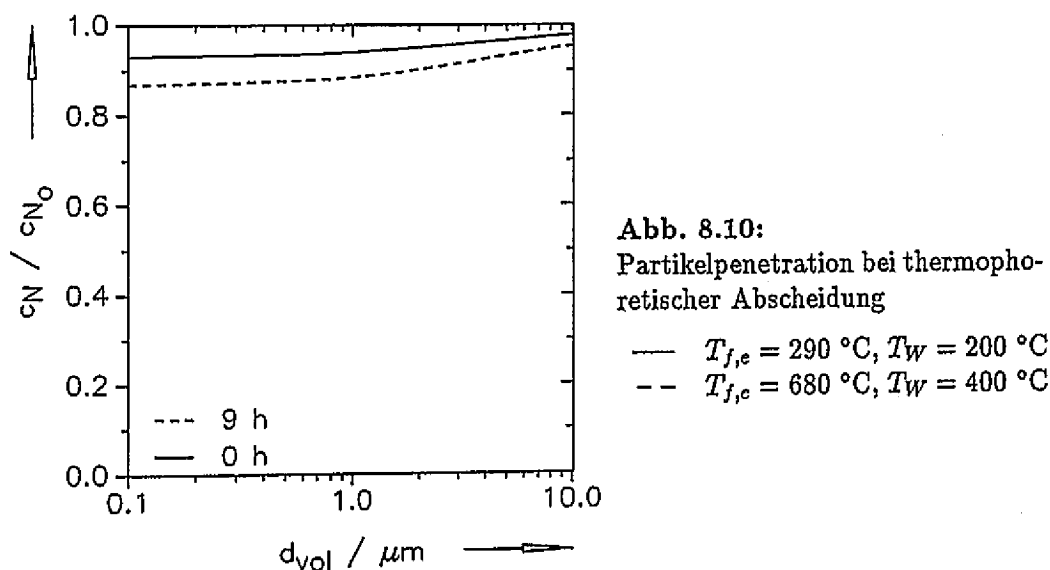
$$K_{th} = 2,294 \cdot C(d) \cdot \frac{\lambda_{Gas}/\lambda_P + 2,2 \cdot Kn}{(1 + 3,438 \cdot Kn) \cdot (1 + 2 \cdot \lambda_{Gas}/\lambda_P + 4,4 \cdot Kn)} \quad (8.7)$$

λ_{Gas}	Wärmeleitfähigkeit des Gases
λ_P	Wärmeleitfähigkeit der Partikel
$C(d)$	Slipkorrektur
d	Partikeldurchmesser
Kn	Knudsen-Zahl

Die dimensionslose Temperaturdifferenz Θ^* ist mit der Rohrwandtemperatur T_W und der Aerosoltemperatur beim Eintritt in das Rohr $T_{f,e}$ definiert als:

$$\Theta^* = \frac{T_W}{T_{f,e} - T_W} \quad (8.8)$$

Mit Hilfe dieser Gleichungen kann die totale thermophoretische Abscheidung E_t leicht berechnet werden. In Abb. 8.10 ist die Partikelpenetration $c_N/c_{N_0} = 1 - E_t$ als Funktion des volumenäquivalenten Durchmessers dargestellt. Diese Penetration liegt vor, nachdem sich die Aerosoltemperatur vollständig den Temperaturen im Seitenreflektor angepaßt hat. Bei dieser Rechnung ist zu Störfallbeginn (0 h) eine Aerosoltemperatur $T_{f,e} = 290 \text{ °C}$, mit der das Reaktionsgas den Kugelhaufen verläßt, und eine Rohrwandtemperatur $T_W = 200 \text{ °C}$ angenommen worden. Nach 9 Stunden weist der Aerosolstrom eine Temperatur von 680 °C und die Rohrwände etwa 400 °C auf. Die verwendeten Temperaturen sind dabei als Mittelwerte einer Störfallsimulation aus [4.1] entnommen.



Wie der Abbildung zu entnehmen ist, nimmt die Partikelpenetration mit dem Partikeldurchmesser zu. Wie auch schon bei der Diffusionsabscheidung (Abschn. 8.3.1) zu erkennen war, sind diese Abscheidemechanismen in erster Linie für submikrone Partikeln von Bedeutung. Für die nachgewiesenen Graphitpartikeln im μm -Bereich wird bei der Betrachtung eines Lufteinbruchstörfalls auch die Thermophorese in den meisten Fällen zu vernachlässigen sein. Zwar wird dieser Effekt mit zunehmender Störfalldauer wegen der steigenden Temperaturdifferenz zwischen Aerosol und Graphitreflektoren stärker, jedoch liegt die Partikelpenetration im hier interessierenden Größenbereich immer oberhalb von 90 %.

8.4 Maßnahmen gegen den Lufteinbruch

Da die Auswirkungen eines Lufteinbruchs in das Core eines HTR-Moduls, z. B. Beschädigungen der Brennelemente und Corestrukturen durch Korrosion und Ausstragen kontaminierter Stäube und Spaltprodukte ganz erheblich sein können, müssen

Maßnahmen ergriffen werden, die entweder die Auswirkungen eines solchen Störfalls begrenzen oder den Einbruch großer Luftmengen verhindern. Dazu bieten sich folgende Lösungen an [2.8]:

- Einsatz von korrosionsresistenten Brennelementen,
- Interventionsmaßnahmen nach Störfalleintritt,
- Inertisierung der Primärzelle,
- Verwendung vorgespannter Behälter für den Primärkreiseinschluß.

8.4.1 Einsatz korrosionsresistenter Brennelemente

Mit dem Einsatz korrosionsresistenter Brennelemente können die Auswirkungen eines Luftenbruchs ganz erheblich reduziert werden, da die Brennelementkorrosion mit dem Luftsauerstoff dann völlig bedeutungslos werden kann. Grundsätzlich gibt es drei Möglichkeiten, das Korrosionsverhalten der Brennelemente zu verbessern. Prinzipiell kommen die teilweise oder auch vollständige Fertigung der brennstofffreien Zone aus einem korrosionsbeständigen Material, das Füllen der Poren im Graphit mit einem korrosionsresistenten Werkstoff oder die Beschichtung herkömmlicher Brennelementkugeln mit einem korrosionsbeständigen Überzug von 100 μm Dicke in Frage. Bei einer Beschichtung mit einem diffusionshemmenden Werkstoff ist darüber hinaus auch für den normalen Betrieb mit günstigen Auswirkungen zu rechnen, da ein größerer Anteil der unvermeidlichen Matrixkontamination zurückgehalten wird und so auch der Kühlgaskreislauf der Anlage kontaminationsärmer gehalten werden kann. Ausgehend von den positiven Erfahrungen mit der SiC-Beschichtung der Brennstoffpartikeln wird derzeit die Beschichtung der Brennelemente mit diesem keramischen Werkstoff geprüft. Erste diesbezügliche Versuchsergebnisse sind in [2.13] zusammengefaßt.

Eine Beschichtung muß neben einer möglichst geringen Neutronenabsorption einer Vielzahl von Anforderungen genügen. Einige wesentliche Kriterien sollen hier aufgeführt werden [2.8]:

- Das Bestrahlungsverhalten der aufgetragenen Schichten muß untersucht werden. Dadurch auftretende Dimensionsänderungen können zu Abplatzungen führen, die die korrosionshemmende Wirkung der Beschichtung herabsetzen und unerwünschte Materialien in den Kreislauf einbringen würden. Dabei ist die Haftung der Schicht auf der Brennelementoberfläche von besonderer Bedeutung.
- Mechanische und thermische Spannungen, die durch unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten von Graphit und Beschichtungsmaterial hervorgerufen werden, müssen genauer analysiert werden.
- Die effektive Wärmeleitfähigkeit der Kugelschüttung kann z. B. durch geänderte Strahlungszahlen beeinflußt werden und so unter Umständen die passive Wärmeableitung aus dem Core beeinträchtigen.

- Abrieb und Kugelfließen können durch die geänderte Brennelementoberfläche beeinflusst werden.
- Die Fall- und Zerdrückfestigkeit der Beschichtung sollte durch Experimente überprüft und mit den Reaktoranforderungen abgestimmt werden.
- Das Zwischen- und Endlagerverhalten beschichteter Brennelemente muß untersucht werden.
- Es müssen Herstellungs- und Qualifizierungsverfahren für die Produktion beschichteter Brennelemente konzipiert werden.

Es liegt nahe, zunächst Stoffe wie Si und SiC zu untersuchen, da umfangreiche Kenntnisse bezüglich des Verhaltens unter Strahlungs- und Temperaturbelastung vorliegen. Desweiteren ist aus neutronenphysikalischen Berechnungen bekannt, daß der Einfluß von Si auf die Neutronenbilanz relativ gering ist. Erste Hochtemperaturversuche mit SiSiC beschichteten A33-Graphitkugeln zeigten bereits ermutigende Teilergebnisse. Während die unbeschichtete Kugel und auch die mit Al_2O_3 beschichtete Graphitkugel aufgrund von Ribbildung in der Beschichtung vollständig wegkorrodierten, überstand das mit SiSiC beschichtete Exemplar die Belastungen unbeschadet. Auch Abschreckversuche so beschichteter Graphitkugeln von 1400 °C in kaltem Wasser erbrachten ein sehr positives Ergebnis. Auch nach zehnmaligem Wiederholen von Aufheizung und Abschreckung blieb die Beschichtung unversehrt. Bei einer erfolgreichen Entwicklung derartiger korrosionsgeschützter Brennelemente wird der hypothetische Lufteinbruchstörfall in Zukunft wohl kein sicherheitsrelevantes Problem mehr darstellen.

8.4.2 Interventionsmaßnahmen nach Störfalleintritt

Im Rahmen des vom BMFT geförderten Forschungsvorhabens „Interventionen nach schweren Reaktorunfällen“ sind für ausgewählte Störfallabläufe beim Lufteinbruch in das Core eines Hochtemperaturreaktors Aussagen zu den zu erwartenden Randbedingungen wie Temperatur- und Druckverhältnisse im Reaktorschutzgebäude gemacht worden und einige denkbare aktive Interventionsmaßnahmen diskutiert worden [8.6]. Wenn aufgrund großer Leckquerschnitte und Schäden an den Strukturen des Reaktorschutzgebäudes extreme Störfallsituationen auftreten, ist an Stoffe zur Abdeckung des Kugelhaufens gedacht, um den Luftdurchzug möglichst rasch zu stoppen.

Durch die Wahl eines geeigneten, fließfähigen Granulats (z. B. Stahl- oder Borcarbidkugeln mit etwa 2 mm Durchmesser) mit neutronenabsorbierenden Eigenschaften, guter Wärmespeicherfähigkeit und Wärmeleitung kann nicht nur der Luftzug durch den Kugelhaufen verhindert werden, sondern diese Maßnahme bietet auch noch weitere Vorteile im Hinblick auf die Reaktorsicherheit. Die Brennelementtemperaturen, die sich während der Kernaufheizung durch die Nachwärmeproduktion einstellen, werden durch die erhöhte Wärmekapazität im Core reduziert. Stark neutronenabsorbierende Werkstoffe bewirken eine zusätzliche Abschaltsicherheit. Das eingebrachte körnige Material kann je nach erreichtem Temperaturniveau später wieder aus dem Core entfernt

werden. Zur Berechnung der radialen Wärmeableitung in der nun aus Graphitkugeln und Granulat bestehenden Zweikornschüttung und somit für die Beurteilung der Wirksamkeit dieser Interventionsmaßnahme ist die effektive Wärmeleitfähigkeit von großer Bedeutung. Sie umfaßt im wesentlichen den Wärmetransport durch Leitung und Strahlung. Während bei niedrigen Temperaturen die Wärmeleitung über die Kontaktstellen überwiegt, wird bei hohen Temperaturen die Lückenstrahlung dominierend. Durch die Granulateinspeisung wird zwar die Anzahl der Kontaktstellen deutlich erhöht, das Lückenvolumen jedoch stark vermindert. Daher wird die effektive Wärmeleitfähigkeit nur bei niedrigen Temperaturen über der der Einkornschüttung liegen.

Auch das Ziel der Betoneinspeisung in die Kugelschüttung ist es, den Luftdurchzug bei extremen Störfällen zu verhindern und eine Absenkung der Temperaturen des Kugelhaufens zu erreichen. Mit leistungsstarken Betonpumpen kann flüssiger Beton über große Entfernungen direkt in das Core gefördert werden. Die Kugelschüttung wird dabei mit dem Beton abgedeckt. Dadurch kommt es zur Abkühlung der oberen Kugellagen und zur Verdampfung des Wasseranteils der aufgebrauchten Betonmenge. Auf die Betonschicht kann jederzeit zusätzlich Wasser aufgegeben werden, so daß durch die Verdampfung dem Kugelhaufen zusätzlich Wärme entzogen wird. Die obere Kugelschüttungszone wirkt dabei als Wärmeaustauscher, von der aus die Wärme bei niedrigen Temperaturen abgeführt wird. Die Wärme aus den unteren heißen Zonen wird durch Wärmeleitung und -strahlung nach oben transportiert. So kann insgesamt eine Abkühlung der Kugelschüttung ohne nennenswerte Korrosion bei vernachlässigbaren Auswirkungen auf die Umwelt erreicht werden.

8.4.3 Inertisierung der Primärzelle

Bei fortgeschrittenen Siedewasserreaktoren ist die Inertisierung der Primärzelle, die auch bei einem HTR-Modul eine Möglichkeit zur weitgehenden Verhinderung der Graphitkorrosion mit Luftsauerstoff darstellt, bereits realisiert worden [8.7]. Bei Störfällen, die mit einem Kühlmittelverlust einhergehen, entstehen bei Leichtwasserreaktoren durch die Metall-Wasser-Reaktion größere Mengen Wasserstoff, die mit dem Sauerstoff der Sicherheitsbehälteratmosphäre reagieren können. Weil dadurch Druckspitzen entstehen können, die die Integrität des Sicherheitsbehälters gefährden, wird das Containment mit Stickstoff inertisiert, da eine Begehung während des Betriebes nicht erforderlich ist. Das Inertisierungssystem sollte die folgenden Anforderungen erfüllen:

- Sauerstoffgehalt von weniger als 4 % im Betrieb,
- Möglichkeit der separaten Inertisierung des Steuerstabantriebsraums,
- möglichst geringer Zeitbedarf zur Beseitigung des inertisierten Zustands,
- einfache Schaltung unter Benutzung vorhandener Einrichtungen,
- keine Rückwirkungen auf das bestehende Sicherheitskonzept.

Im wesentlichen besteht ein Inertisierungssystem aus dem Vorratstank, einem Verdampfer, einer Druckregelstation und der Einspeiseleitung mit zugehörigen Absperr- und Überwachungseinrichtungen. Der Behälter für die Stickstoffinertisierung der Primärzelle des HTR-Moduls könnte außerhalb des Reaktorschutzgebäudes angeordnet werden, so daß eine konventionelle Befüllung und Wartung möglich ist.

8.4.4 Verwendung vorgespannter Behälter

Bei den in der Technik am weitesten verbreiteten innendruckbelasteten Stahldruckbehältern erfolgt die Lastaufnahme durch Zugspannungen in der Behälterwand, die gleichzeitig auch als Trennung zwischen dem Behälterinneren und der Umgebung dient. Die Belastung wird dabei durch ein einziges Element, die Behälterwand, aufgenommen. Grundsätzlich ist hier wie bei jedem auf Zug belasteten Bauteil das spontane Wachsen eines vorhandenen Risses möglich, so daß der Druckbehälter seine Funktion nicht mehr erfüllt und große Leckquerschnitte auftreten können [2.7].

Bei der Wahl einer vorgespannten Behälterbauweise werden die beiden grundlegenden Funktionen, Einschluß und Lastaufnahme, getrennt. Die vom Innendruck hervorgerufene Belastung wird durch den als Trennwand zur Umgebung dienenden Behälterkörper auf das Spannsystem übertragen, das die Belastung schließlich als Zugspannungen aufnimmt. In der Behälterwand selbst herrschen jedoch wegen der axial und in Umfangsrichtung verlaufenden Spannelemente in allen Auslegungszuständen Druckspannungen, so daß folglich auch kein spontanes Rißwachstum, also kein Bersten möglich ist. Im Gegensatz zum Stahldruckbehälter besteht das Spannsystem des vorgespannten Druckbehälters aus vielen einzelnen Elementen, die von außen auf den Behälterkörper aufgebracht oder in einen dickwandigen Behälter integriert werden können. Die Spannelemente sind dabei zwar hoch belastet, jedoch nimmt jedes Element nur einen Bruchteil der Gesamtlast auf, so daß das Versagen einzelner Elemente nicht sicherheitsrelevant und damit tolerabel ist.

Nicht zuletzt wegen des großen realisierbaren Innenvolumens sind weltweit mehr als zwanzig solcher vorgespannten Behälter in ihrer Ausführungsvariante als Spannbetonbehälter für Reaktordruckbehälter im Einsatz. Die überwiegende Anzahl dient als Primärkreiseinschluß für Magnox- und AGR-Reaktoren in England, so daß heute bereits gute Erfahrungen aus vielen Betriebsjahren vorliegen. Auch die beiden gebauten Hochtemperaturreaktoren Fort St. Vrain (USA) und der THTR-300 in Hamm-Uentrop sind mit einem derartigen Spannbetonbehälter ausgerüstet.

Die Entwicklung vorgespannter Druckgußbehälter wurde Ende der 60er Jahre aufgenommen. Im Vergleich zum Spannbetonbehälter wird der Struktur beton durch Grauo- oder Sphäroguß ersetzt. Ein vorgespannter Druckgußbehälter ist 1978 für einen der beiden Steuergaslagerbehälter des Notabschaltsystems des THTR-300 konzipiert und in Betrieb genommen worden. Da der Druckbehälter das atomrechtliche Genehmigungsverfahren vollständig durchlaufen und in den Abnahmeversuchen das berechnete mechanische Verhalten bestätigt hat, kann er als Referenz für weitere eventuelle Genehmigungsverfahren dienen.

9 Zusammenfassung

Zur Deckung des zukünftig weiter ansteigenden weltweiten Energiebedarfs stellt die Nutzung der Kernenergie gerade vor dem Hintergrund der zu erwartenden Klimaprobleme infolge des zunehmenden Kohlendioxidausstoßes in die Atmosphäre eine wichtige Option dar. Allerdings stößt die Nutzung dieser Energiequelle in der Öffentlichkeit aus verschiedenen Gründen auf Ablehnung. Wesentliche Aspekte dafür sind einerseits das Gefährdungspotential durch die in einem Kernreaktor eingeschlossenen Spaltprodukte und andererseits die zum sicheren Einschluß notwendige äußerst komplexe und aufwendige Sicherheitstechnik, die ordnungsgemäßes Arbeiten von Maschinen und aktiven Systemen voraussetzt.

Es wurden daher in den vergangenen Jahren Reaktoren entwickelt, die inhärente Sicherheitseigenschaften für sich in Anspruch nehmen. So verfügt das Konzept des Kugelhaufen-Hochtemperaturreaktors bei geeigneter Auslegung über das Potential, auch in extremen Störfällen katastrophale Auswirkungen für die Umgebung zu vermeiden. Mit dem HTR-Modul wurde ein solches fortgeschrittenes Reaktorsystem vorgestellt, bei dem die klassischen Sicherheitssysteme zur Nachwärmeabfuhr ihre entscheidende Bedeutung verlieren, da die Abfuhr der Nachzerfallwärme allein aufgrund naturgesetzlich vorgegebener Wärmetransportmechanismen aus dem Reaktorkern erfolgen kann. Die Begrenzung der dabei auftretenden maximalen Brennelementtemperaturen auf Werte unterhalb von 1 600 °C bedeutet, daß ein Kühlmittelverlust mit anschließender Kernaufheizung als risikodominantes Ereignis entfällt.

Jedoch gewinnen bei einem Hochtemperaturreaktor Störfälle an Bedeutung, die durch Defekte am Primärkreiseinschluß ausgelöst werden und den Einbruch von Fremdmedien, insbesondere von Luft in das Reaktorcore zur Folge haben können. Bei Vorhandensein einer oder mehrerer Leckagen kann sich nach der Druckentlastung eine selbsterhaltende Durchströmung des Reaktorkerns aufgrund von Naturkonvektionsvorgängen einstellen. Obwohl die Eintrittswahrscheinlichkeit eines massiven Lufteinbruchs sehr gering ist und dieser Störfall deshalb den hypothetischen Störfallszenarien zugeordnet wird, kann die dadurch bedingte Graphitkorrosion Spaltprodukte im Bodenreflektor mobilisieren oder gar aus den Brennelementen freisetzen und so erhebliche Auswirkungen haben.

In den meisten denkbaren Störfallszenarien, die mit einem massiven Lufteinbruch einhergehen, werden zunächst die Bodenreflektorstrukturen von den eindringenden Luftmassen durchströmt und damit einem Korrosionsangriff ausgesetzt. Daher ist das Korrosionsverhalten des Bodenreflektors für den Störfallablauf von besonderer Bedeutung. Die Korrosionsgeschwindigkeit hängt dabei einerseits von der chemischen Umsetzung an der Phasengrenzfläche und andererseits vom Stofftransport aus der Strömung zur Graphitoberfläche sowie auch vom Stofftransport im porösen Gefüge des Graphits ab. So ist ausgehend von experimentellen Untersuchungen, bei denen ein Ausschnitt aus dem

Bodenreflektor eines HTR-Moduls unter definierten Bedingungen mit Luftsauerstoff korrodiert wurde, eine analytische Reaktionsratengleichung abgeleitet worden. Diese Gleichung, die chemische Reaktion und Stofftransport miteinander koppelt, ermöglicht die Berechnung des Graphitumsatzes durch Verbrennung in Abhängigkeit der Störfallparameter Temperatur, Strömungsgeschwindigkeit und Sauerstoffpartialdruck. Die Reaktionsrate kann bei entsprechender Anpassung des den äußeren Stofftransport beschreibenden Terms auch für andere Strömungsgeometrien verwendet werden.

Bereits bestehende analytische Reaktionsratenbeziehungen für die Verbrennungs- und Vergasungsreaktion in der Graphitkugelschüttung sind mit Hilfe neuerer experimenteller Daten modifiziert worden. Im Anschluß daran ist die neue Reaktionsratengleichung für die Verbrennung mit Luftsauerstoff anhand von Korrosionsversuchen mit Temperaturtransienten an einer Kugelschüttung von 3,6 m Höhe validiert worden. Dabei zeigte sich eine sehr gute Übereinstimmung der gerechneten integralen Masseverluste mit den im Experiment gemessenen Werten. Mit diesen Reaktionsratenbeziehungen und geeigneten Rechenprogrammen ist es möglich, den Lufteinbruchstörfall in das Core eines Hochtemperaturreaktors zu simulieren.

Durch die Korrosion werden Graphitpartikeln von den Oberflächen in die Gasphase dispergiert. Die Messungen von Partikelmassenkonzentration und Partikelgrößenverteilung zeigen die Abhängigkeit der Aerosolentstehung von den Korrosionsbedingungen einerseits und von Graphitsorte und Strömungsbedingungen andererseits. Da die Partikeln durch Scherkräfte von der Graphitoberfläche abgelöst werden, steigen sowohl die Partikelmassenkonzentration als auch die Medianwerte der Partikelgrößenverteilung mit der Strömungsgeschwindigkeit an.

Die Versuche an einem Bodenreflektorausschnitt aus dem Reflektorgraphit ASR-1RS weisen bei der laminaren Durchströmung des hexagonalen Bohrungsrasters nur sehr geringe Partikelmassenkonzentrationen aus, die unterhalb von 10 mg/m^3 liegen. Die dabei gefundenen außergewöhnlich großen Partikeln sind nicht plättchenförmig, wie aufgrund der hexagonalen Struktur von Graphit zu erwarten war, sondern überwiegend isometrisch geformt. Dies läßt sich durch den Herstellungsprozeß des Reflektorgraphits erklären. Für den Lufteinbruchstörfall werden die im Bodenreflektor dispergierten Partikeln wegen ihrer geringen Massenkonzentration von untergeordneter Bedeutung sein, zumal die Graphitpartikeln aufgrund ihrer Größe zwar den Bodenreflektor verlassen, nicht aber durch den Kugelhaufen transportiert werden können.

Die Korrosion des A 33-Kugelgraphits führt dagegen zu einer wesentlich bedeutsameren Aerosolentstehung. So wurde ein Maximalwert für die Partikelmassenkonzentration im Reaktionsgas von etwa 65 mg/m^3 bei $900 \text{ }^\circ\text{C}$ Korrosionstemperatur und der größten untersuchten Strömungsgeschwindigkeit $v_{Norm} = 0,046 \text{ m/s}$ gemessen. Die dispergierten Partikeln sind wesentlich kleiner als dies beim Bodenreflektor der Fall war. Die Medianwerte des aerodynamischen Äquivalentdurchmessers liegen bei den beiden kleineren untersuchten Strömungsgeschwindigkeiten, $v_{Norm} = 0,012 \text{ m/s}$ und $v_{Norm} = 0,023 \text{ m/s}$, unterhalb von $d_{ae} = 12 \text{ } \mu\text{m}$. Die Größenverteilung kann hier recht gut mit Hilfe der logarithmischen Normalverteilung beschrieben werden. Bei der größten Strömungsgeschwindigkeit approximiert die RRSB-Verteilung die gemessenen Größenverteilungen

wegen des zunehmenden Anteils an größeren Partikeln am besten.

Die von den Oberflächen der kugelförmigen Brennelemente freigesetzten Partikeln sind unregelmäßig geformt. Aufgrund rasterelektronenmikroskopischer Untersuchungen kann ihnen das rotationssymmetrische abgeflachte Sphäroid als mittlere Partikelform zugeordnet werden. Damit können sowohl das aerodynamische Verhalten, das für die Ausbreitung eines Aerosols maßgeblich ist, als auch die äußere Oberfläche, die für die Adsorption von Spaltprodukten zu Verfügung steht, zumindest näherungsweise charakterisiert werden.

Die Auswirkungen eines massiven Lufteinbruchs in das Core eines Hochtemperaturreaktors können die einer Druckentlastung mit nachfolgender Kernaufheizung bei weitem übersteigen. Bei der Graphitkorrosion, vor allem bei der Korrosion der Brennelemente wird kontaminiertes Material umgesetzt und dadurch Spaltprodukte freigesetzt. Hier ist insbesondere der inhomogene Korrosionsangriff infolge der lokal stark unterschiedlichen Stoffübergangsverhältnisse zu beachten. Dieser Effekt setzt bereits im Porendiffusionsbereich ein und steigt mit zunehmender Temperatur an. Aufgrund dieser sogenannten selektiven Korrosion kann es wesentlich früher zu einer Freilegung der brennstofftragenden coated particles kommen als bei einer homogenen Korrosion. Die dispergierten Graphitpartikeln unterstützen als mögliche Träger von Spaltprodukten deren Freisetzung aus dem Reaktorcore. Im Rahmen von konservativen Betrachtungen muß bei ungünstig angeordneten großflächigen Leckagen (z. B. 2F-Bruch des Verbindungsdruckbehälters) in erster Näherung davon ausgegangen werden, daß die Graphitpartikeln, die den Kugelhaufen mit Hilfe der Naturkonvektionsströmung verlassen können, auch aus dem Primärkreis freigesetzt werden.

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen die Notwendigkeit auf, einem massiven Luft-einbruch entweder rasch mit geeigneten Interventionsmaßnahmen (Granulat- oder Betoneinspeisung) zu begegnen, durch konstruktive Maßnahmen (vorgespannter Druckbehälter) einen solchen Störfall von vornherein auszuschließen oder aber die korrosionsbedingten Auswirkungen zu begrenzen. Dazu bietet sich die keramische Beschichtung der Brennelemente und der Reflektorstrukturen an, so daß deren Zerstörung durch Korrosion völlig ausgeschlossen werden kann. Bei der erfolgreichen Entwicklung eines derartigen Korrosionsschutzes kann das Problem des Lufteinbruchs wohl als gelöst betrachtet werden.

Anhang

A Literaturverzeichnis

Kapitel 1

- [1.1] H. W. Haefs:
Der Fischer Welt Almanach, Zahlen, Daten, Fakten 1990,
Fischer Taschenbuch Verlag, Frankfurt a. M. (1989)
- [1.2] W. Koelzer:
Lexikon zur Kernenergie,
Kernforschungszentrum Karlsruhe (1988)
- [1.3] M. Cioni, L. Bonfanti:
Characterisation of solid Emissions from coal-fired Power Plant,
Journal of Aerosol Science and Technology, Vol. 17, No. 3 (1986)

Kapitel 2

- [2.1] K. Kugeler, R. Schulten:
Hochtemperaturreaktortechnik,
Springer-Verlag, Berlin (1989)
- [2.2] D. Bedenig:
Gasgekühlte Hochtemperaturreaktoren,
Thiemig-Verlag AG, München (1972)
- [2.3] VDI - Gesellschaft für Energietechnik:
AVR - 20 Jahre Betrieb,
Tagungsband, Aachen (1989)
- [2.4] Fa. Siemens, Fa. Interatom:
Hochtemperaturreaktor-Modul-Kraftwerksanlage, Beschreibung des Referenzkonzeptes,
Interatom GmbH, Druckschrift 78.10191.1 (1984)
- [2.5] I. Weisbrodt:
Von der Kommune bis zur Dritten Welt,
Energiewirtschaftliche Tagesfragen, 36. Jg., Heft 3 (1986)
- [2.6] Fa. Siemens, Fa. Interatom:
Hochtemperaturreaktor-Modul-Kraftwerksanlage,
Interatom GmbH, Sicherheitsbericht (1988)

- [2.7] P. W. Phlippen:
Technische Konzepte für Anlagen zur passiv sicheren Kernenergienutzung,
Habilitationsschrift, Fakultät für Maschinenwesen, RWTH Aachen (1991)
- [2.8] R. Schulten, K. Kugeler, P. W. Phlippen:
Zur technischen Gestaltung von passiv sicheren Hochtemperaturreaktoren,
Forschungszentrum Jülich, Jül-2352 (1990)
- [2.9] Fa. Interatom:
Verhalten des HTR-Moduls bei hypothetischen Ereignisabläufen,
Interner Bericht (1987)
- [2.10] K. Way, E. P. Wigner:
Radiation from Fission Products,
Phys. Rev. Vol.70 (1946)
- [2.11] R. Swatoch:
Entwurf eines Kugelhaufen-Hochtemperaturreaktors mit plattenförmiger Coregeometrie unter besonderer Berücksichtigung inhärent sicherer Nachwärmeabfuhereigenschaften,
Dissertation, Fachbereich Maschinenbau, Fachgebiet Energietechnik, Universität -GH- Duisburg (1990)
- [2.12] J. Unger:
Konvektionsströmungen,
Teubner-Studienbücher/Mechanik, ISBN 3-519-03033-0, Stuttgart (1988)
- [2.13] C. Epping:
Der Lufteinbruch in das Core eines Kugelhaufen-Hochtemperaturreaktors,
Dissertation, Kap. 3, S. 17 - 43, Fachbereich Maschinenbau, Fachgebiet Energietechnik, Universität -GH- Duisburg (1990)
- [2.14] A. Hurtado:
Untersuchungen zum massiven Lufteinbruch in Hochtemperaturreaktoren,
Dissertation, Lehrstuhl für Reaktorsicherheit und -technik, RWTH Aachen (1990)

Kapitel 3

- [3.1] E. Bartholomé et al.:
Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie,
4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim (1977)
- [3.2] W. Delle, K. Koizlik, H. Nickel:
Graphitische Werkstoffe für den Einsatz in Kernreaktoren Teil II,
Thiemig-Verlag AG, München (1983)
- [3.3] G. Haag, D. Mindermann:
Bestrahlungsverhalten von Reaktorgraphit - Neuere Ergebnisse,
Forschungszentrum Jülich, Jül-Conf-50 (1985)
- [3.4] G. Haag, V. Maly, F. Putsch:
Herstellung, Erprobung und Qualifikation von Reaktorgraphiten,
Forschungszentrum Jülich, Jül-Conf-61 (1987)

- [3.5] M. Hrovat, H. Koizlik, K. Nickel:
Über die Entwicklung eines Matrixmaterials zur Herstellung gepresster Brennelemente für Hochtemperatur-Reaktoren,
Forschungszentrum Jülich, Jül-969-RW (1973)

Kapitel 4

- [4.1] P. Schreiner:
Untersuchung zur Thermohydraulik und Korrosion beim Lufteinbruch in das Core eines Hochtemperaturreaktors,
Dissertation, Lehrstuhl für Reaktorsicherheit und -technik, RWTH Aachen (1994)
- [4.2] C. Epping:
Der Lufteinbruch in das Core eines Kugelhaufen-Hochtemperaturreaktors,
Dissertation, Kap. 4.3, S. 63 - 87, Fachbereich Maschinenbau, Fachgebiet Energietechnik, Universität -GH- Duisburg (1990)

Kapitel 5

- [5.1] P. Roth:
Verbrennungslehre,
Manuscript zur Vorlesung, Universität -GH-Duisburg, Fachbereich Maschinenbau, Fachgebiet Verbrennung und Gasdynamik, Duisburg (1986)
- [5.2] J. Zelkowski:
Kohleverbrennung,
Band 8 der Fachbuchreihe Kraftwerkstechnik, VGB-Kraftwerkstechnik GmbH, Essen (1986)
- [5.3] E. Specht, R. Jeschar:
Reaktionsmechanismen und Abbrandgeschwindigkeit mit Luft angeströmter Kohlenstoffteilchen,
Steel Research, Verlag Stahleisen mbH, Düsseldorf (1986)
- [5.4] E. Wicke:
Primärprozesse beim Abbrand graphitischen Kohlenstoffs,
Zeitschrift für Elektrochemie, Bd. 56, Nr. 4 (1952)
- [5.5] E. Wicke, G. Wurzbacher:
Konzentrationsprofile vor einer im Sauerstoffstrom verbrennenden Kohlenstoffoberfläche,
Int. J. Heat Mass Transfer, Vol. 5, Pergamon Press (1962)
- [5.6] Ruhrkohlen-Beratung GmbH:
Ruhrkohlen-Handbuch,
Verlag Glückauf GmbH, Essen (1969)
- [5.7] H.-K. Hinssen, W. Katscher, R. Moormann:
Kinetik der Graphit/Sauerstoff-Reaktion im Porendiffusionsbereich, Teil 1: Matrixmaterialien A3-3 und A3-27,
Forschungszentrum Jülich, Jül-1875 (1983)

- [5.8] E. Wicke, K. Hedden, M. Roßberg:
Beiträge der reaktionskinetischen Forschung zur Technik der Vergasung und Verbrennung,
Brennstoff Wärme Kraft, Bd. 8, Nr. 6 (1956)
- [5.9] C. M. Tu, H. Davis, H. C. Hottel:
Combustion Rate of Carbon,
Ind. Engng. Chem. 26 (1934)
- [5.10] C. Epping:
Der Luftteinbruch in das Core eines Kugelhaufen-Hochtemperaturreaktors,
Dissertation, Kap. 4, S. 44 - 111, Fachbereich Maschinenbau, Fachgebiet Energietechnik, Universität -GH- Duisburg (1990)
- [5.11] F. J. Vega-Catalan:
A Nonlinear Curve Fitting Program for Functions with Separable Parameters,
Computers and Chemistry, Vol. 11, No. 3 (1987)
- [5.12] E. U. Schlünder:
Einführung in die Wärme- und Stoffübertragung,
Vieweg Verlag, Braunschweig (1972)
- [5.13] K. Lucas:
Wärme- und Stoffübertragung,
Manuscript zur Vorlesung, Universität -GH-Duisburg, Fachbereich Maschinenbau, Fachgebiet Thermodynamik, Duisburg (1982)
- [5.14] K. Hedden, A. Löwe:
Kreislaufapparaturen für kinetische Untersuchungen von Reaktionen gasförmig-fest,
Chemie-Ing.-Techn., Heft 8, 38. Jahrgang (1966)
- [5.15] H.-K. Hinssen, W. Katscher, R. Moormann:
Kinetik der Graphit/Sauerstoff-Reaktion im Porendiffusionsbereich, Teil 2: Graphite V483T, ASR-1RS, ASR-1RG und ATR-2E,
Forschungszentrum Jülich, Jül-2052 (1986)
- [5.16] H.-K. Hinssen, R. Moormann:
Kinetik der Graphit/Sauerstoff-Reaktion im Porendiffusionsbereich, Teil 3: Einfluß der Diffusion in der Strömungsgrenzschicht bei Messungen im Temperaturbereich von 970 K -1 170 K,
Forschungszentrum Jülich, Jül-2284 (1989)
- [5.17] Verein Deutscher Ingenieure:
VDI-Wärmeatlas, Wärmetübertragung Partikel-Fluid in durchströmten Haufwerken, Abschnitt Gh1,
5. Auflage, VDI-Verlag, Düsseldorf (1988)
- [5.18] H. Brauer:
Stoffaustausch einschließlich chemischer Reaktionen,
Sauerlaender Verlag, Frankfurt a. M. (1971)
- [5.19] J. E. Williamson, K. E. Bazaire, C. J. Geankoplis:
Liquid-Phase Mass Transfer at Low Reynolds Numbers,
Ind. Eng. Chem. Fundam. 2 (1963)

Kapitel 7

- [7.1] A. Stulgies:
Das Verhalten von Wasser im Kern von HTR-Anlagen,
Dissertation, Fachbereich Maschinenbau, Fachgebiet Energietechnik, Universität -GH-
Duisburg (1986)
- [7.2] C. Epping:
Der Luftteinbruch in das Core eines Kugelhaufen-Hochtemperaturreaktors,
Dissertation, Kap. 6, S. 124 - 156, Fachbereich Maschinenbau, Fachgebiet Energie-
technik, Universität -GH- Duisburg (1990)
- [7.3] A. Nacken:
Untersuchung der Partikelbildung beim Abbrand von polykristallinem Graphit,
Dissertation, Lehrstuhl für Mechanik, RWTH Aachen (1989)
- [7.4] G. M. Hidy, J. R. Brock:
Dynamics of Aerocolloidal Systems,
Pergamon Press Inc., Oxford (1970)
- [7.5] Verein Deutscher Ingenieure:
Messen von Partikeln, Staubmessung in strömenden Gasen,
VDI-Richtlinie 2 066, VDI-Verlag, Düsseldorf (1984)
- [7.6] Deutsches Institut für Normung e.V.:
Partikelmeßtechnik,
1. Auflage, ISBN 3-410-11127-1, Beuth Verlag, Berlin (1987)
- [7.7] K. Leschonski:
Grundlagen und moderne Verfahren der Partikelmeßtechnik,
Manuskript zum Kurs, Institut für mechanische Verfahrenstechnik, TU Clausthal
(1985)
- [7.8] N. A. Fuchs:
The Mechanics of Aerosols,
Pergamon Press Inc., Oxford (1964)
- [7.9] H. Rumpf et al.:
Zusammenstellung von Teilchenformbeschreibungsmethoden,
Sonderdruck aus *Aufbereitungs-Technik*, 14. Jahrg., Heft 5, 10 und 11 (1973)
- [7.10] W. Stöber:
Dynamic Shape Factors of Nonspherical Aerosol Particles,
Fundamentals, Applications and Implications to Inhalation Toxicity, S. 249 - 289,
Springfield (1972)
- [7.11] H. E. Hesketh:
Fine Particles in Gaseous Media,
Lewis Publishers Inc., Chelsea, Michigan (1986)
- [7.12] Y. S. Cheng et al.:
Dynamic Shape Factor of a Plate-Like Particle,
Journal of Aerosol Science and Technology, No. 8, S. 109 - 123 (1988)

- [7.13] D. L. Johnson et al.:
Drag on Nonspherical, Orthotropic Aerosol Particles,
Journal of Aerosol Science and Technology, Vol. 18, No. 1, S. 87 - 97 (1987)
- [7.14] J. Ludwig:
Sinkversuche mit Festteilchen verschiedener Gestalt in Flüssigkeiten,
Chemiker Zeitung, 79. Jahrg., Nr. 22, S. 774 - 777 (1955)
- [7.15] P. Kotrappa et al.:
Dynamic Shape Factors for PuO₂ Aerosols useful in Autoradiographic Particle Size Analysis,
Health Physics, Vol. 29, S. 701 - 704 (1975)
- [7.16] J. Happel, H. Brenner:
Low Reynolds Number Hydrodynamics,
Martinus Nijhoff Publishers, The Hague (1983)
- [7.17] W. I. Smirnow:
Lehrgang der höheren Mathematik, Teil I,
15. Aufl., Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1986)

Kapitel 8

- [8.1] W. Schenk, H. Nabielek:
Kugelbrennelemente mit TRISO-Partikeln bei Störfalltemperaturen,
Forschungszentrum Jülich, Jül-Spez-487 (1989)
- [8.2] W. Schenk, D. Pitzer, H. Nabielek:
Spaltproduktfreisetzungsvorlauf von Kugelbrennelementen bei Störfalltemperaturen,
Forschungszentrum Jülich, Jül-2091 (1986)
- [8.3] H. Huschka et al.:
Hochtemperatur-Sicherheitssofortprogramm,
Abschlußbericht zum BMFT-Vorhaben FuE-83007, Hobeg GmbH (1983)
- [8.4] H. Bartz:
Probennahme von Aerosolen,
Seminar Aerosolmeßtechnik, Fachgebiet Prozeß- und Aerosolmeßtechnik, Universität -GH- Duisburg (1985)
- [8.5] F. Stratmann:
Partikeltransport in einer gekühlten laminaren Rohrströmung durch gleichzeitige Konvektion, Diffusion und Thermophorese,
Dissertation, Fachbereich Elektrotechnik, Fachgebiet Prozeß- und Aerosolmeßtechnik, Universität -GH- Duisburg (1992)
- [8.6] A. M. Hurtado, K. Kugeler, P. Schmidlein, M. Schneider:
Interventionen nach schweren Reaktorunfällen,
II. Zwischenbericht, BMFT Förderungskennzeichen 03 UGD 306, Fachbereich Maschinenbau, Fachgebiet Energietechnik, Universität -GH- Duisburg (1989)
- [8.7] Hill:
N₂-Inertisierungssystem UP80 für das SWR-Kernkraftwerk KKI 1,
Siemens Ag, Unternehmensbereich KWU (1987)

B Formelzeichen und Abkürzungen

Formelzeichen

	Erläuterung	Einheit		Erläuterung	Einheit
<i>A</i>	Aktivierungstemperatur	K	<i>n</i>	Anzahl	-
<i>A</i>	Fläche	m ²	<i>n</i>	Steigung	-
<i>A</i>	freier Parameter	versch.	\dot{n}	Stoffstrom	mol s ⁻¹
<i>a</i>	Gitterabstand	nm	<i>O</i>	Projektionsfläche	m ²
<i>a</i>	freier Parameter	-	<i>O</i>	Oberfläche	m ²
<i>a</i>	Länge	m	<i>p</i>	Druck	bar
\bar{a}	freie Parameter	versch.	<i>Pr</i>	Prandtlzahl	-
<i>Abbr</i>	Abbrand	mg cm ⁻²	\dot{Q}	Wärmestrom	W
<i>B</i>	Parameter	-	<i>Q</i>	Erwartungswert	-
<i>b</i>	Länge	m	<i>q</i>	Längenverhältnis	-
<i>c</i>	Länge	m	<i>q</i>	Verteilungsdichte	versch.
<i>C</i>	Konstante	-	<i>q</i>	Anzahl der Meßwerte	-
<i>C</i>	Slip-Korrektur	-	<i>R</i>	allg. Gaskonstante	J mol ⁻¹ K ⁻¹
<i>D</i>	Diffusionskoeffizient	cm ² s ⁻¹	<i>R</i>	Reaktionsrate	mg cm ⁻² h ⁻¹
<i>D, d</i>	Durchmesser	m	<i>r, R</i>	Radius	m, cm, mm
<i>D</i>	Durchgangssumme	-	<i>R</i>	Rückstandssumme	-
<i>E</i>	Aktivierungsenergie	J mol ⁻¹	<i>Re</i>	Reynoldszahl	-
<i>F</i>	Kraft	N	<i>S</i>	Fehlerquadratsumme	-
<i>f</i>	Funktion	-	<i>s</i>	log. Standardab.	-
<i>f</i>	Faktor, Anteil	-	<i>S</i>	Oberfläche	m ² .
<i>f</i>	Achsenverhältnis	-	<i>Sc</i>	Schmidtzahl	-
<i>g</i>	Erdbeschleunigung	m s ⁻²	<i>Sh</i>	Sherwoodzahl	-
<i>Gr</i>	Grashofzahl	-	<i>T</i>	Temperatur	K, °C
<i>H, h</i>	Höhe	m	<i>temp</i>	Temperatur	K, °C
<i>H</i>	Enthalpie	kJ mol ⁻¹	<i>temp_{phil}</i>	Temperatur	K, °C
<i>I</i>	Strom	A	<i>T</i>	Reibspannungstensor	N m ⁻²
<i>K</i>	Konstante	versch.	<i>t</i>	Zeit	s, h, d
<i>K</i>	thermoph. Koeffizient	-	<i>t</i>	Dicke	µm
<i>Kn</i>	Knudsen-Zahl	-	<i>U</i>	Standardabweichung	-
<i>k</i>	Geschwindigkeitskonst.	cm s ⁻¹	<i>U</i>	Spannung	V
<i>k</i>	freier Parameter	versch.	<i>V</i>	Volumen	cm ³
<i>k</i>	Laufvariable	-	\dot{V}	Volumenstrom	m ³ /s
<i>k</i>	Frequenzfaktor	versch.	<i>v</i>	Geschwindigkeit	m s ⁻¹
<i>k</i>	Boltzmann-Konstante	J/K	<i>W</i>	Widerstand	Ohm
<i>l</i>	Laufvariable	-	<i>w</i>	Gewichtungsfaktor	versch.
<i>L</i>	Länge	m	<i>x</i>	Merkmal	versch.
<i>M</i>	Molmasse	g mol ⁻¹	<i>x</i>	Länge	m
<i>m</i>	Streuungsparameter	g	\bar{x}	unabh. Variablen	versch.
<i>m</i>	Masse	g	<i>y</i>	Meßwert	versch.
\dot{m}	Massenstrom	kg s ⁻¹	<i>z</i>	Höhenkoordinate	m
<i>n</i>	Konzentration	mol m ⁻³			

Griechische Formelzeichen

	Erläuterung	Einheit		Erläuterung	Einheit
β	Stoffübergangskoeffizient	cm s^{-1}	ν	kinematische Viskosität	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
β	thermophoretischer Parameter	-	π	Kreiszahl 3,141529...	-
δ	Shapingfaktor	-	ρ	Dichte	kg m^{-3}
Δ	Differenz	-	Σ	Summe	-
ε	Lückengrad	-	τ	Zeit	s, h, d
ε	Exzentrizität	-	ψ	geometrischer Formfaktor	-
η	dynamische Viskosität	Ns m^{-2}	ψ	Volumenanteil	-
Θ	dimensionslose Temperatur	-	ψ	Abscheideparameter	-
κ	dynamischer Formfaktor	-	φ	rel. Luftfeuchtigkeit	%
λ	Wärmeleitfähigkeit	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	ξ	Massenanteil	-

Abkürzungen

	Erläuterung
AVR	Arbeitsgemeinschaft Versuchsreaktor
BE	Brennelement
BISO	Zweifach beschichtet
DWR	Druckwasserreaktor
FIMA	Fission In Heavy Metal Atoms
HFR	Hochflußreaktor
HTR	Hochtemperaturreaktor
KLAK	Kleinkugelabsorbersystem
KTA	Kerntechnischer Ausschuß
KWU	Kraftwerkunion
LEU	Low Enriched Uranium
LWR	Leichtwasserreaktor
MEDUL	Mehrfachdurchlauf
NOVA	Niederdruckoxidationsversuchsanlage
SKE	Steinkohleneinheit (1 t SKE = 29 400 MJ)
SNR	Schneller natriumgekühlter Reaktor
SWR	Siedewasserreaktor
THTR	Thorium Hochtemperaturreaktor
TRISO	Dreifach beschichtet

Indices

	Erläuterung
<i>A</i>	Auftrieb
<i>Ad</i>	Adhäsion
<i>a</i>	Austritt
<i>ae</i>	aerodynamisch
<i>B</i>	Betrieb
<i>BE</i>	Brennelement
<i>Binder</i>	Binderkohlenstoff
<i>Boud</i>	Boudouard-Reaktion
<i>BR</i>	Bodenreflektor
<i>C</i>	Kohlenstoff, Graphit
<i>Cs¹³⁴</i>	Cäsiumisotop Cs ¹³⁴
<i>Cs¹³⁷</i>	Cäsiumisotop Cs ¹³⁷
<i>cal</i>	berechneter Wert
<i>Core</i>	Core
<i>CO₂</i>	Kohlendioxid
<i>CO</i>	Kohlenmonoxid
<i>D</i>	Diffusion
<i>D/t</i>	Durchmesser/Dicke
<i>e</i>	Eintritt
<i>e</i>	senkrecht zur Polarachse
<i>ein</i>	Eintritt
<i>el</i>	elektrisch
<i>ε</i>	Lückengrad
<i>f</i>	Fluid, Aerosol
<i>frei</i>	frei
<i>Gas</i>	Gas
<i>Gr</i>	Graphit
<i>ges</i>	gesamt
<i>h</i>	hydraulisch
<i>H₂</i>	Wasserstoff
<i>hom</i>	homogen
<i>i</i>	Laufvariable
<i>i</i>	innen
<i>inhom</i>	inhomogen
<i>j</i>	Laufvariable
<i>L</i>	Lückengrad
<i>ln</i>	nat. Logarithmus
<i>Luft</i>	Luft
<i>m</i>	massenspezifisch
<i>m</i>	mittel

	Erläuterung
<i>Matrix</i>	Brennstoffmatrix
<i>max</i>	maximal
<i>min</i>	minimal
<i>Norm</i>	Normzustand
<i>O₂</i>	Sauerstoff
<i>O₂</i>	Verbrennung
<i>o</i>	oben
<i>P</i>	Partikel
<i>p</i>	Polarachse
<i>proj</i>	Projektion
<i>R</i>	Reaktion
<i>r</i>	Mengenart
<i>RG</i>	Reaktionsgas
<i>Schale</i>	brennstofffreie Zone
<i>Scheibe</i>	Scheibe
<i>S, s</i>	Sink
<i>Sieb</i>	Siebung
<i>SM</i>	Schwermetall
<i>Sp</i>	Sphäroid
<i>Sphäroid</i>	Sphäroid
<i>St</i>	Stokes
<i>step</i>	Schrittweite
<i>Sr⁹⁰</i>	Strontiumisotop Sr ⁹⁰
<i>T</i>	Taupunkt
<i>t</i>	total
<i>th</i>	thermisch
<i>th</i>	theoretisch
<i>u</i>	unregelmäßig
<i>u</i>	Umgebung
<i>u</i>	unten
<i>V</i>	volumetrisch
<i>V</i>	Versuch
<i>vol</i>	volumetrisch
<i>W</i>	Wand, Oberfläche
<i>W</i>	Widerstand
<i>0</i>	Anfangszustand
<i>0</i>	Nennzustand
<i>3</i>	massebezogen
<i>50</i>	median
<i>∞</i>	unendlich

Jül-2956

August 1994

ISSN 0944-2952