



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

Institut für Reaktorentwicklung

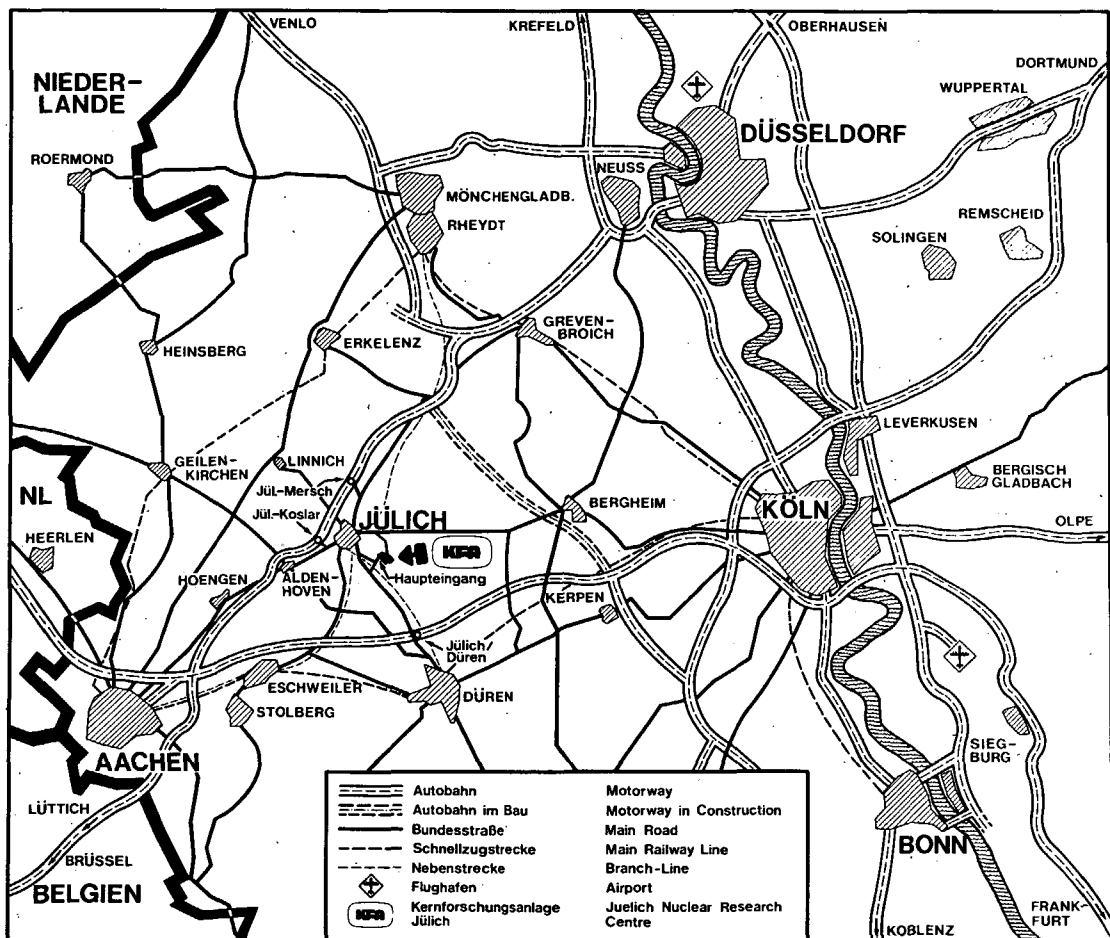
**Überblick über die neueren Arbeiten
auf dem Gebiet des Wasserstoff- und
Tritiumverhaltens
in Hochtemperaturreaktoren**

**Beiträge des Instituts für Reaktorentwicklung
zum II. Seminar über Wasserstoff- und Tritium-
verhalten in Hochtemperaturreaktoren,
gehalten am 8. März 1978**

**H. P. Buchkremer, H. J. Cordewiner, W. Diehl,
G. Esser, D. Fischmann, R. Hecker, M. Hishida,
J. Lambrecht, V. Malka, R. Raitz von Frenzt,
H. D. Röhrig, A. Tauber, J. Schaefer**

**Jül - 1497
März 1978**

ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 1497
 Institut für Reaktorentwicklung Jül-1497

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH,
 Jülich, Bundesrepublik Deutschland

**Überblick über die neueren Arbeiten
auf dem Gebiet des Wasserstoff- und
Tritiumverhaltens
in Hochtemperaturreaktoren**

**Beiträge des Instituts für Reaktorentwicklung
zum II. Seminar über Wasserstoff- und Tritium-
verhalten in Hochtemperaturreaktoren,
gehalten am 8. März 1978**

**H. P. Buchkremer, H. J. Cordewiner, W. Diehl,
G. Esser, D. Fischmann, R. Hecker, M. Hishida,
J. Lambrecht, V. Malka, R. Raitz von Frenzt,
H. D. Röhrig, A. Tauber, J. Schaefer**

SURVEY ON RECENT WORK IN THE FIELD
OF HYDROGEN AND TRITIUM BEHAVIOUR
IN HIGH-TEMPERATURE REACTORS

Contributions of the Institute of Reactor Development to the II. Seminar
on Hydrogen and Tritium Behaviour in HTRs,
Wednesday, March 8, 1978

H.P. Buchkremer, H.J. Cordewiner, W. Diehl, G. Esser
D. Fischmann, R. Hecker, M. Hishida, J. Lambrecht
V. Malka, R. Raitz von Frenzt, H.D. Röhrig, A. Tauber
J. Schaefer

ABSTRACT

This report comprises the contributions of members of the "Institut für Reaktor-Entwicklung" (IRE) to the "II. Seminar on Hydrogen and Tritium Behaviour in High Temperature Reactors", which was held March 8, 1978, at KFA Jülich.

At the beginning the problem is introduced and the investigations at IRE related to this area are presented in their context. Then follow the individual papers on the subjects mentioned.

At first the experiences with the operation of the experimental facility AUWARM and the newest results in the current testing program are discussed. Thereafter the model investigations with hydrogen and deuterium on the problem of hydrogen- and tritium permeation are reported and a computer program for balancing tritium in pebble-bed-HTRs is described. Last not least the studies on the behaviour of tritium in matrix graphite and the experiments on primary coolant purification by titanium gettering are shortly communicated.

The results given in this report are preliminary informations on the actual status of the current investigations.

ÜBERBLICK ÜBER DIE NEUEREN ARBEITEN AUF DEM GEBIET
DES WASSERSTOFF- UND TRITIUMVERHALTENS
IN HOCHTEMPERATURREAKTOREN

Beiträge des Instituts für Reaktorentwicklung zum II. Seminar über
Wasserstoff- und Tritiumverhalten in Hochtemperaturreaktoren,
gehalten am Mittwoch, den 8. März 1978

H.P. Buchkremer, H.J. Cordewiner, W. Diehl, G. Esser
D. Fischmann, R. Hecker, M. Hishida, J. Lambrecht
V. Malka, R. Raitz von Frenzt, H.D. Röhrig, A. Tauber
J. Schaefer

KURZFASSUNG

Dieser Bericht enthält die Beiträge, die anlässlich des II. Seminars über Wasserstoff- und Tritiumverhalten in Hochtemperaturreaktoren am 8. März 1978 von Mitarbeitern des Instituts für Reaktorentwicklung zu diesem Problemkreis gehalten wurde.

Der Problemkreis und die im IRE durchgeführten Arbeiten werden zunächst in ihrem Gesamtzusammenhang vorgestellt. Danach folgen die Beiträge zu den angesprochenen Themen in Einzeldarstellungen.

Als erstes werden die Erfahrungen beim Betrieb des Prüffeldes AUWARM und die neuesten Ergebnisse aus dem laufenden Versuchsprogramm diskutiert. Anschließend wird über die Modellversuche mit Wasserstoff und Deuterium zur Problematik der Wasserstoff- und Tritiumpermeation berichtet sowie über ein Rechenmodell zur Berechnung des Tritiumhaushaltes im Hochtemperaturreaktor mit Kugelhaufen-Core. Es folgen noch Beiträge aus den Experimenten zum Verhalten von Tritium in Matrixgraphit und über den Stand der Untersuchungen zur Primärgasreinigung mittels Titangetter.

Bei den hier mitgeteilten Ergebnissen handelt es sich um erste Informationen über den aktuellen Stand der laufenden Versuchsprogramme.

INHALT

SEITE

1. EINLEITUNG
VON R. HECKER 1
2. ÜBERLICK ÜBER DIE ARBEITEN IM IRE ZUR H- UND T-
PERMEATION UND ZUM TRITIUMVERHALTEN IN HTRs
VON H.D. RÖHRIG 5
3. TECHNISCHE VORGÄNGE UND EINZELNE ERFAHRUNGEN BEIM
BETRIEB DES PRÜFFELDES AUWARM
VON J. SCHAEFER, J. LAMBRECHT UND A. TAUBER 34
4. NEW EXPERIMENTAL RESULTS FROM THE TEST FACILITY
"AUWARM"
VON M. HISHIDA, W. DIEHL UND H.D. RÖHRIG 45
5. WASSERSTOFF-DEUTERIUM-MODELLVERSUCHE ZUR TRITIUM-
PERMEATION
VON H.P. BUCHKREMER UND H.G. ESSER 61
6. RECHENMODELL ZUR BERECHNUNG DES TRITIUMHAUSHALTES
IN KUGELHAUFEN HTRs
VON H.J. CORDEWINER 74
7. ADSORPTION UND DESORPTION VON TRITIUM AN GRAPHIT
VON V.J. MALKA UND R. RAITZ VON FRENTZ 83
8. VERSUCHE ZUR PRIMÄRGASREINIGUNG MITTELS TITAN-
GETTERN
VON D. FISCHMANN 89

1. EINLEITUNG

VON
R.HECKER

Der vorliegende Bericht enthält in gestraffter Form neue Informationen über Arbeiten des Instituts für Reaktorentwicklung auf dem Gebiet der Permeation von Wasserstoffisotopen durch hochlegierte Stähle, die für den Bau wärmetauschender Komponenten zukünftiger Prozeßwärmereaktoren in Frage kommen. Wir haben es für nützlich gehalten, diese von uns im Rahmen eines Seminars über Wasserstoffpermeation am 8.3.1978 in der KFA den Partnern des PNP-Projektes und anderen Interessenten gegebenen Informationen auch in Berichtsform zusammenzustellen. Dies erscheint einmal berechtigt und vernünftig, weil hier erstmalig eine Fülle neuer Ergebnisse präsentiert wird, und zum anderen, weil es uns Gelegenheit gibt, unsere Partner aus den verschiedenen HTR-Projekten umfassender zu informieren als dies in den üblichen Viertel-, Halb- oder Jahresberichten der Projekte geschehen kann.

Für Leser, die nicht mit den speziellen Gegebenheiten der Projektforschung vertraut sind, mögen folgende Bemerkungen nützlich sein: Das hier diskutierte Problem stammt aus dem Problemfeld eines technischen Großprojektes, und die Reaktorplaner erwarten von unseren Arbeiten so schnell wie möglich belastbare Aussagen, oder Vorschriften, die sie in ihre Planungen einfließen lassen können, etwa hinsichtlich der Dimensionierung der Gasreinigungsanlage. Diese projektbezogene Aufgabenstellung bedingt natürlich, daß wir manche Fragen der H_2 -Permeation nicht mit der Breite angehen können, die bei reiner zweckfreier Forschung wünschenswert und angemessen wäre. Wie gesagt, wir haben den Anlagenplanern Daten für ihre Planungen zu liefern, Planungen für die ganz konkreten Randbedingungen des PNP-Projektes. Daher ist es nützlich, sich diese Bedingungen nochmals ins Gedächtnis zu rufen:

Die bisherigen Planungen innerhalb des Projektes PNP sehen einen 500 MW_{th} Prozeßwärmereaktor vor mit drei Loops, die für die wesentlichsten Anwendungen der Prozeßwärme, wie wir sie heute sehen, stehen:

- 1) Hydrierende Vergasung von Kohle
- 2) Wasserdampfvergasung von Kohle
- 3) Nukleare Fernwärmeerzeugung

In allen drei Fällen werden die heliumbeheizten wärmetauschenden Aggregate - die uns hier primär interessieren - mit einem Wasserdampf/Methan-Gemisch wie 3:1 beschickt. Die folgende Tabelle zeigt eine typische Gaszusammensetzung für einen "Steamreforming process", wie von Kugler et al. angegeben.

Tabelle $H_2O/CH_4 = 3:1$ $T = 825^{\circ}C$ $p = 40 \text{ bar}$

H_2	CH_4	CO	CO_2	H_2O
42,4	6,7	6,7	5,8	38,4 Vol %

Wir haben es also bei allen uns interessierenden Fällen mit einer Gaskomposition zu tun, bei der die von uns untersuchten Metalle (Beispiel IN519 oder Incoloy 802) auf das angebotene Gasgemisch mit der Ausbildung eines Oxidfilms reagieren.

Um realistische Planungsunterlagen zu erhalten, mußten wir unsere Untersuchungen auf solche Bedingungen abstellen. Andererseits können selbstverständlich für das Projekt nur Stähle von Interesse sein, die auch bezüglich ihrer mechanischen sowie Korrosionseigenschaften innerhalb des PNP-Materialprogramms als aussichtsreiche Kandidaten in Betracht gezogen wurden. Die letzte Beschränkung läßt sich relativ leicht ertragen, weil festzustehen scheint, daß alle Stähle im untersuchten und interessierenden Temperaturbereich - gleich welche Legierungsbestandteile sie enthalten - ungefähr gleiches Permeationsverhalten aufweisen. Ich möchte diesen Sachverhalt - vielleicht etwas überspitzt formuliert - wie folgt festhalten und hoffe, daß er mittlerweile allgemein akzeptiert ist: Wir untersuchen hier weniger die Permeation von Wasserstoff durch Metalle, als deren Hemmung durch geeignete gewachsene oder gezüchtete Oxidschichten. Das Metall, die Legierung und ihre Bestandteile, sind für uns nur insofern wichtig, wie sie die Ausbildung von Oxidfilmen und deren Eigenschaften beeinflussen. Insofern sollten wir uns eigentlich einen neuen Arbeitstitel für unser Aufgabengebiet suchen, was Mißverständnisse vermeiden helfen könnte. Selbstverständlich erscheint, daß

unsere Versuche nicht nur unter PNP-Bedingungen stattzufinden haben, sondern ähnlich wie andere Materialuntersuchungen als Langzeitversuche anzusehen sind, Mindestuntersuchungsdauern von 2500 h erscheinen erforderlich.

Da wir also - wie oben gesagt - primär die Wirkungsweise von Oxidschichten auf die Wasserstoffpermeation studieren, wird klar, daß wir auf die Auffindung von Korrelationen zwischen deren Beschaffenheit und deren Beständigkeit und der Wasserstoffdurchlässigkeit aus sind. Bisher haben wir uns auf die hemmende Wirkung von "in situ" d.h. während des Prozesses gewachsenen Oxidfilmen alleine verlassen; in den später zu beschreibenden Untersuchungen ist jedoch klar geworden, daß auch speziell erzeugte Oxidfilme - z.B. in einer Vorbetriebsphase - sehr gute permeationshemmende Eigenschaften haben können. Unser Programm wird also in Zukunft auch diese Möglichkeit umfassen müssen.

Wir haben in einigen Versuchen mittels geeigneter Oxidhäute Schwächungsfaktoren für die Wasserstoffpermeation gegenüber der Permeation durch das blanke Metall von ca. 1000 oder gar höher erzielt; sollte es gelingen, Herstellungsbedingungen und Voraussetzungen, die das Material für die Ausbildung solcher Schichten erfüllen muß, in weiteren Experimenten abzusichern, so dürfte sowohl das Problem der Belastung der Gasreinigungsanlage durch die Diffusion des Wasserstoffs in den Primärkreis als auch das Problem der Tritiumpermeation aus dem Primärkreis in das Prozeßgas keine besonders aufwendigen Vorkehrungen für einen PNP-Reaktor erforderlich machen.

Obwohl wir noch nicht mit Bestimmtheit den Mechanismus der "Permeation" durch Metalle mit Oxidfilmen wissen und die Untersuchungen hier noch weitere Erkenntnisse bringen müssen, glauben wir doch heute annehmen zu dürfen, daß bei "gut" gewachsenen Oxidschichten im wesentlichen die Defekte die "Durchlässigkeit" ausmachen. Wir hoffen, daß uns die endgültige Klärung dieser grundsätzlichen Frage auch ein wesentliches Stück vorwärts bringt hinsichtlich der Technik, wie "gute Oxidhäute" hergestellt werden und unter Betriebsbedingungen "erhalten" werden können.

Unsere bisherigen Ausführungen galten nur dem Problem der Permeation; nun wird aber namentlich die Tritiumpermeation auch von einer Reihe anderer Faktoren bestimmt, deren Kenntnis für die Berechnung des "Tritiumhaushaltes" eines HTR's wesentlich ist. Erinnert sei hier nur an das Problem der Adsorption von Tritium an Graphit und deren Beeinflussung durch Wasserstoff. Hier spielen komplizierte Reaktionen eine Rolle, um deren Aufklärung wir ebenfalls im genannten Zusammenhang bemüht sein müssen.

Ziel der folgenden Beiträge soll es daher auch sein, den ganzen Umkreis der angesprochenen Problematik zu erhellen und unsere Lösungsansätze sichtbar zu machen.

2. ÜBERBLICK ÜBER DIE ARBEITEN IM IRE ZUR H- UND T-PERMEATION UND ZUM TRITIUMVERHALTEN IN HTRs

VON
H.D.RÖHRIG

1. Einleitung

Zur langfristigen Sicherung des Energiebedarfs eines so hoch industrialisierten Landes wie die Bundesrepublik Deutschland ist geplant, die noch reichlich vorhandene heimische Kohle unter Einsatz preisgünstiger nuklearer Wärme zu veredeln. Der Hochtemperaturreaktor ist in der Lage, diese Wärme mit dem erforderlichen hohen Temperaturpotential von 900°C und darüber zu liefern. Als Veredelungsform für die Kohle ist an die Erzeugung von Methan gedacht, das sich als Energieträger und Rohstoff für die Chemische Industrie bestens eignet. Eine weitere attraktive Variante für den Einsatz nuklearer Wärme ist die Energiefernübertragung über den Kreislauf der endothermen Methanreformierung und der exothermen Methanisierung.

Abb. 1 zeigt in starker Vereinfachung das Kreislaufschema einer nuklear beheizten Anlage, anhand dessen die verschiedenen Verfahren demonstriert werden können.

Bei der hydrierenden Kohlevergasung (HKV) beheizt das heiße Primärhelium aus dem Nuklearen Wärmesystem (NWS) zunächst einen Röhrenspaltofen (RSO) und gibt seine Restwärme im nachgeschalteten Dampferzeuger (DE) ab. Dann wird es über einen Kompressor wieder dem Reaktorcore zugeführt. Im Beipañ dazu arbeitet eine Gasreinigungsanlage (GR). Der Sekundärkreislauf besteht bei diesem Verfahren aus dem Röhrenspaltofen, in dem der zur Vergasung der Kohle erforderliche Wasserstoff erzeugt wird, dem Vergaser (VG), der das Produktgas (PG) liefert, und der Rückspeisung von etwa einem Drittel des erzeugten Methans. Ferner nutzt man die Restwärme des entspannten Dampfes (PD) hinter der Turbine (T), indem dieser im benötigten Umfang in den RSO eingespeist wird.

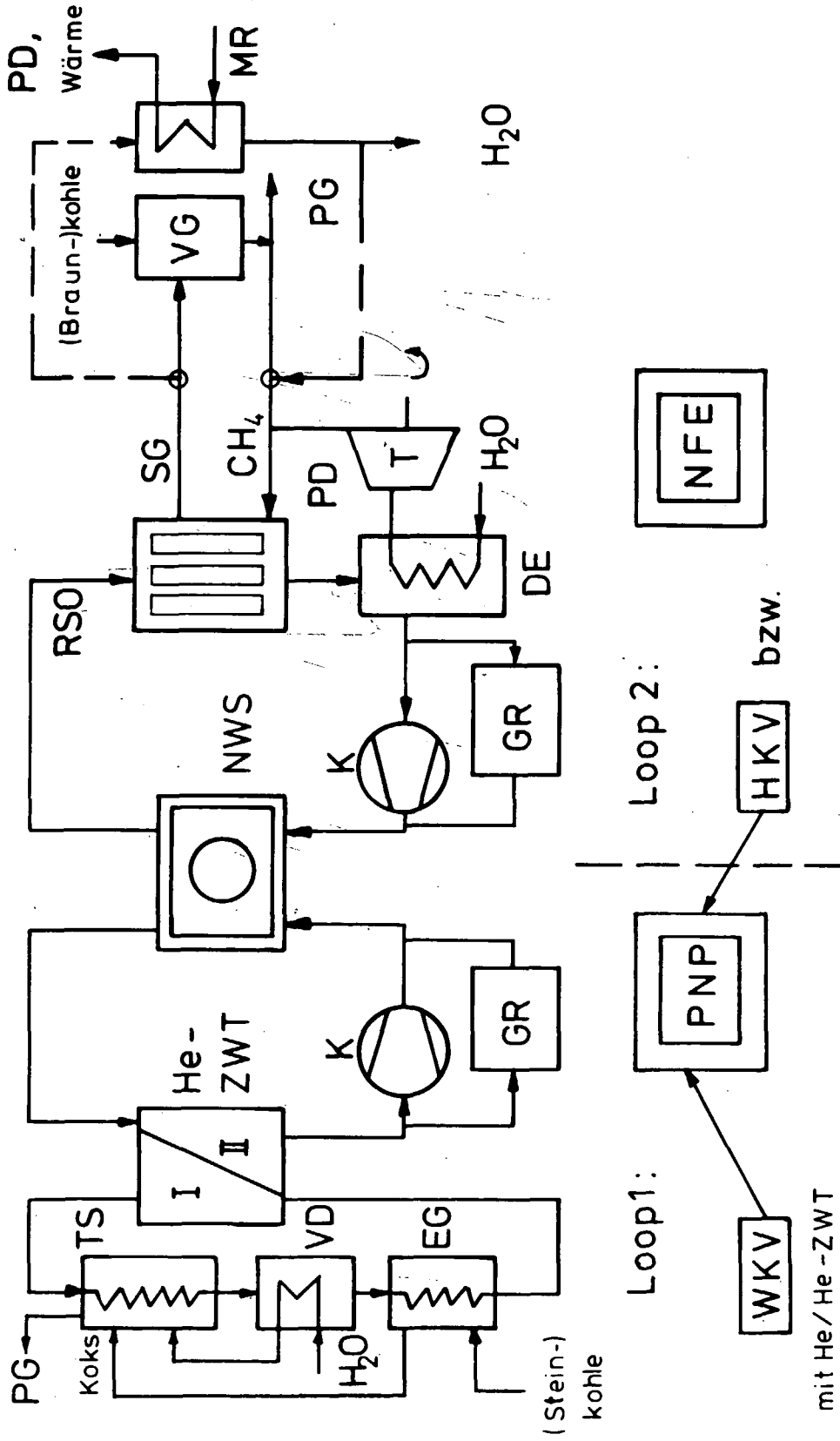


Abb. 1: Vereinfachtes Schema der Kreisläufe bei einer hypothetischen Prozesswärmanlage und Zuordnung zu den Projekten.
 PG: Produktgas; PD: Prozeßdampf; SG: Spaltgas; TS: Tauchsieder; VD: Verdampfer; EG: Entgaser;
 HE-ZWT: He/He-Zwischenwärmetauscher; K: Kompressor; GR: Gasreinigung; NWS: Nukleares Wärmesystem;
 RSO: Röhrenspaltofen; DE: Dampferzeuger; T: Turbine; VG: Vergaser; MR: Methanisierungsreaktor;
 WKV: Wasserdampfkohlevergasung; HKV: Hydrierende Kohlevergasung;
 PNP: Projekt Prototyp Nukleare Prozesswärme; NFE: Projekt Nukleare Fernenergie.

Bei der Wasserdampfvergasung (WKV) glaubt man, vorerst nicht auf einen He/He-Zwischentauscher (ZWT) verzichten zu können. Im übrigen ist dieser Primärkreis analog zum anderen Kreislauf aufgebaut. Im Zwischenkreislauf gelangt das heiße Helium in den Vergaser, der nach dem Tauchsiedeverfahren (TS) beheizt wird, und gibt dann seine Restwärme, wie in der Abb. 1 angedeutet, in verschiedenen Wärmetauschern zur Erhitzung und Verdampfung des Wassers (VD) und zur Vorbehandlung der eingesetzten Kohle (Entgaser EG) ab.

Neben diesen beiden Verfahren, die im Projekt PNP verfolgt werden, ist das im Projekt NFE entwickelte Verfahren der Methanisierung parallel zur HKV zu sehen. Das Spaltgas (SG) wird zum Ort des Fernwärmeverbrauches geleitet und gibt dort in Umkehrung der Reformierung seine Reaktionswärme in einem Methanisierungsreaktor (MR) ab. Das entstehende Methan wird über das Rohrleitungssystem zurückgeleitet, während der Wasseranteil am Ort des Verbrauchers ausgeschieden wird.

2. Problemstellung

Da die meisten der zur Verwendung vorgesehenen chemischen Prozesse etablierte großindustrielle Verfahren sind, da andererseits die nukleare Wärmequelle durch den erfolgreichen Betrieb bzw. den Bau von HTR-Demonstrations- und Prototypanlagen an der Schwelle zur Marktreife steht, sind für eine Nukleare Prozeßwärmanlage in erster Linie Problemstellungen zu betrachten, die mit der Einkopplung der Reaktorwärme in den jeweiligen chemischen Prozeß im Zusammenhang stehen.

Eines dieser Probleme resultiert aus der Eigenschaft von Wasserstoff, bei höheren Temperaturen metallische Werkstoffe durchdringen zu können (s. Sonderbl. S. 8). Diese Permeation führt im Prozeßwärmetauscher mit seinem hohen Gehalt an elementarem Wasserstoff im Sekundärsystem zu einer Wasserstoffkonzentration im Primärkreislauf, die im Gegensatz zu konventionell beheizten Prozessen nicht vernachlässigt werden darf, sondern mittels einer Gasreinigungsanlage abgebaut werden muß. Andernfalls würden die graphitischen Brennelemente und die Graphiteinbauten des Reaktorcores über den radiolytisch begünstigten Vorgang der Methanbildung langfristig erheblich korrodiert werden, während dieses Methan

HERLEITUNG DER PERMEATIONSGLEICHUNG

1. FICKSCHES GESETZ (STATIONÄR):

STROMDICHTER \sim KONZENTRATIONSGEFÄLLE

$$J = - D \cdot \text{GRAD } C$$

D: DIFFUSIONSKOEFFIZIENT

SIEVERTSSCHES GESETZ (GLEICHGEWICHT):

KONZENTRATION \sim PARTIALDRUCK
(DER H-ATOME IM METALL) (DER H₂-MOLEKÜLE IM GAS)

$$c = L \cdot \sqrt{P(\text{H}_2)}$$

L: LÖSLICHKEIT

FÜR EINE MEMBRAN GILT

$$|J| = D \cdot \frac{c_1 - c_2}{x_2 - x_1}$$

$$x_2 - x_1 = x$$

$$|J| = \frac{D}{x} (c_1 - c_2)$$

$$|J| = \frac{D \cdot L}{x} (\sqrt{P_1} - \sqrt{P_2})$$

$D \cdot L \equiv K$: PERMEATIONSKOEFFIZIENT

NÄHERUNG FÜR $P_2 \ll P_1$:

$$|J| = \frac{K}{x} \cdot \sqrt{P_1}$$

TEMPERATURABHÄNGIGKEIT:

$$D = D_0 \cdot \text{EXP} \left[- \frac{Q_D}{RT} \right]$$

$$L = L_0 \cdot \text{EXP} \left[- \frac{Q_L}{RT} \right]$$

$$K = \underbrace{D_0 L_0}_{K_0} \cdot \text{EXP} \left[- \frac{(Q_D + Q_L)}{RT} \right]$$

$$K = K_0 \cdot \text{EXP} \left[- \frac{Q}{RT} \right]$$

Q = AKTIVIERUNGSENERGIEN

wiederum durch Spaltung an anderer Stelle zu unerwünschten Kohlenstoffabscheidungen führen würde.

Ein weiteres Problem stellt der Übertritt des radioaktiven Wasserstoffisotops Tritium aus dem Primärkreis in den Sekundärkreis dar. Tritium wird durch ternäre Spaltung aus dem Brennstoff selbst und durch verschiedene Kernreaktionen der Neutronen mit dem He^3 -Isotop des Kühlgases, mit Lithium- und Borverunreinigungen des Graphits und dem Bor der Absorberkugeln bzw. der Regel- und Abschaltstäbe gebildet. Ein Großteil des mit dem Kühlgas zirkulierenden Tritiums wird ebenso wie Wasserstoff in der Gasreinigungsanlage ausgeschieden. Ein kleiner Teil jedoch permeiert über die verschiedenen Wärmetauscher in die Sekundärkreisläufe. Auf diese Weise gelangt Tritium ins Produktgas und kann dort mit vertretbarem Aufwand nicht mehr entfernt werden.

In Abb. 2 sind anhand einer HKV-Anlage die Tritiumpfade, die gestrichelt gekennzeichnet sind, grob schematisch dargestellt. Nicht unerheblich für die Tritiumkontamination des Sekundärsystems ist hierbei die Permeation im Dampferzeuger und die Rückspeisung des Turbinenkondensats als Prozeßdampf. Auf der Primärseite ist die Wechselwirkung des leichten Wasserstoffs, der gepunktet gekennzeichnet ist, mit Tritium, das im Coregraphit sorbiert ist, von Bedeutung. Maßnahmen zur Beherrschung des Tritium- und Wasserstoffproblems bei Prozeßwärmeanlagen haben anzusetzen am Ort der Freisetzung, des Übertritts und der Entfernung. Diese Komponenten sind in der Abbildung eingerahmt. Damit ist zugleich der Bereich abgesteckt, wo das IRE gemäß dem abgestimmten FE-Programm im Rahmen des PNP-Projektes Beiträge erbringt.

3. Untersuchungsprogramm im IRE

3.1 Untersuchung der Wasserstoffpermeation durch Reformermaterialien

Messungen an technisch in Frage kommenden Hochtemperaturlegierungen haben ergeben, daß der Durchtritt von Wasserstoff durch blanke Metallwände zu einer Verunreinigung des Primärkreislaufs führen würde, die wirtschaftlich mit der Gasreinigungsanlage nicht mehr beherrschbar wäre. Glücklicherweise haben

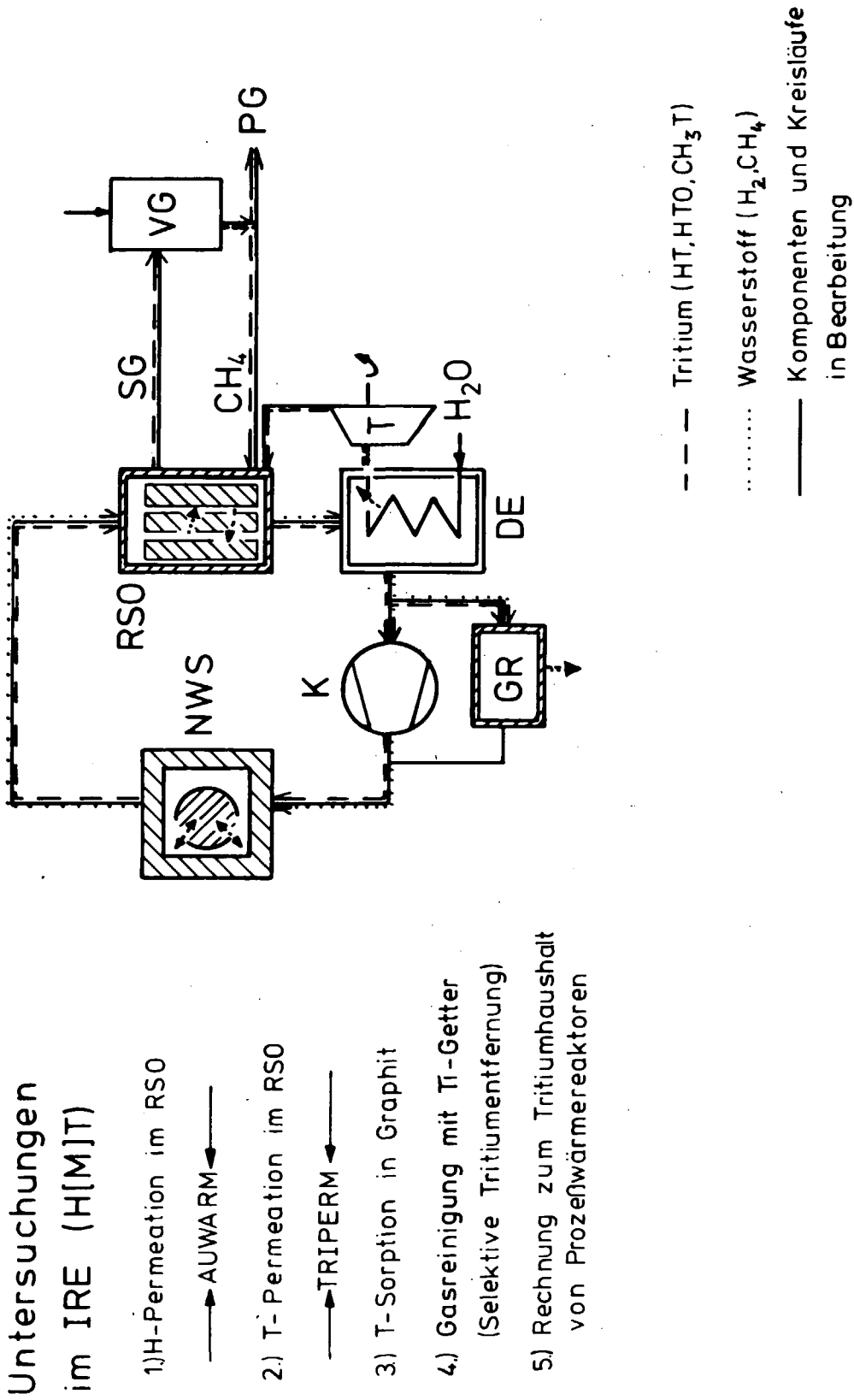


Abb. 2: Veranschaulichung des Tritium- und Wasserstoffproblems bei einer HKV-Anlage. Überblick über das Versuchsprogramm im IRE

die unter Prozeßgasatmosphäre von selbst aufwachsenden Oxidschichten eine stark hemmende Wirkung auf die Wasserstoffpermeation.

Das Ausmaß der Barrierenwirkung hängt von einer Reihe von Parametern ab, die nur im Experiment bestimmbar sind. Die wichtigsten Einflußgrößen sind Prozeßgaszusammensetzung, Druck, Temperatur und Werkstoff. Sie bestimmen, welche Art von Oxidschicht in welcher Zeit aufwächst, wie dick und kompakt diese Schicht ist, und wie sie sich unter wechselnder Belastung verhält. Nach allem, was wir bisher wissen, sollte dies auch wichtige Schlüsse bezüglich der Tritiumrückhaltung erlauben, obwohl das Problem der Extrapolation auf niedrigste Partialdrücke nach wie vor nicht eindeutig geklärt ist.

Zur Messung des Wasserstoffdurchtritts durch Reformermaterialien unter möglichst realistischen Bedingungen wurde die Versuchsanlage AUWARM erstellt, deren Zielsetzung und Konzeption schon an anderer Stelle beschrieben wurden /1/,/2/ (s. Abb. 3). Die Anlage ist mit dem ersten Probenstrang seit etwa 2 Jahren in Betrieb, der zweite Strang wurde kürzlich fertiggestellt. Über die Betriebserfahrungen wird in Kapitel 3 berichtet.

Bisher wurden an einer Anzahl Rohrproben aus Materialien der PNP-Referenzliste die Bedingungen im Röhrenspaltofen in der Temperaturzone um 650°C und 800°C für jeweils ca. 2500 h nachvollzogen; ein 950°C -Testlauf steht kurz vor dem Start. Neben den genannten Experimenten wurden Permeationstests mit reinem Wasserstoff und einige andere Versuche unter oxidierender Gasatmosphäre durchgeführt (Tabelle 1).

Im Anschluß an die laufenden Messungen sind Permeationstests geplant, bei denen speziell die Temperaturwechselbeständigkeit der Deckschichten untersucht werden soll. Weitere Versuchsläufe sind notwendig, um einerseits die bisher noch nicht berücksichtigten Werkstoffe zu erproben, andererseits um den Einfluß einer primärseitig den Verhältnissen im Helium-Kühlgas weitgehend entsprechenden Gasatmosphäre zu testen.

Bevor die bisherigen Erkenntnisse über das Permeationsverhalten der einzelnen Materialien in Langzeit-Permeationstests abgesichert werden sollen, gilt es, in weiteren Experimenten, die durch die vorliegenden Resultate neu aufgeworfenen Fragestel-

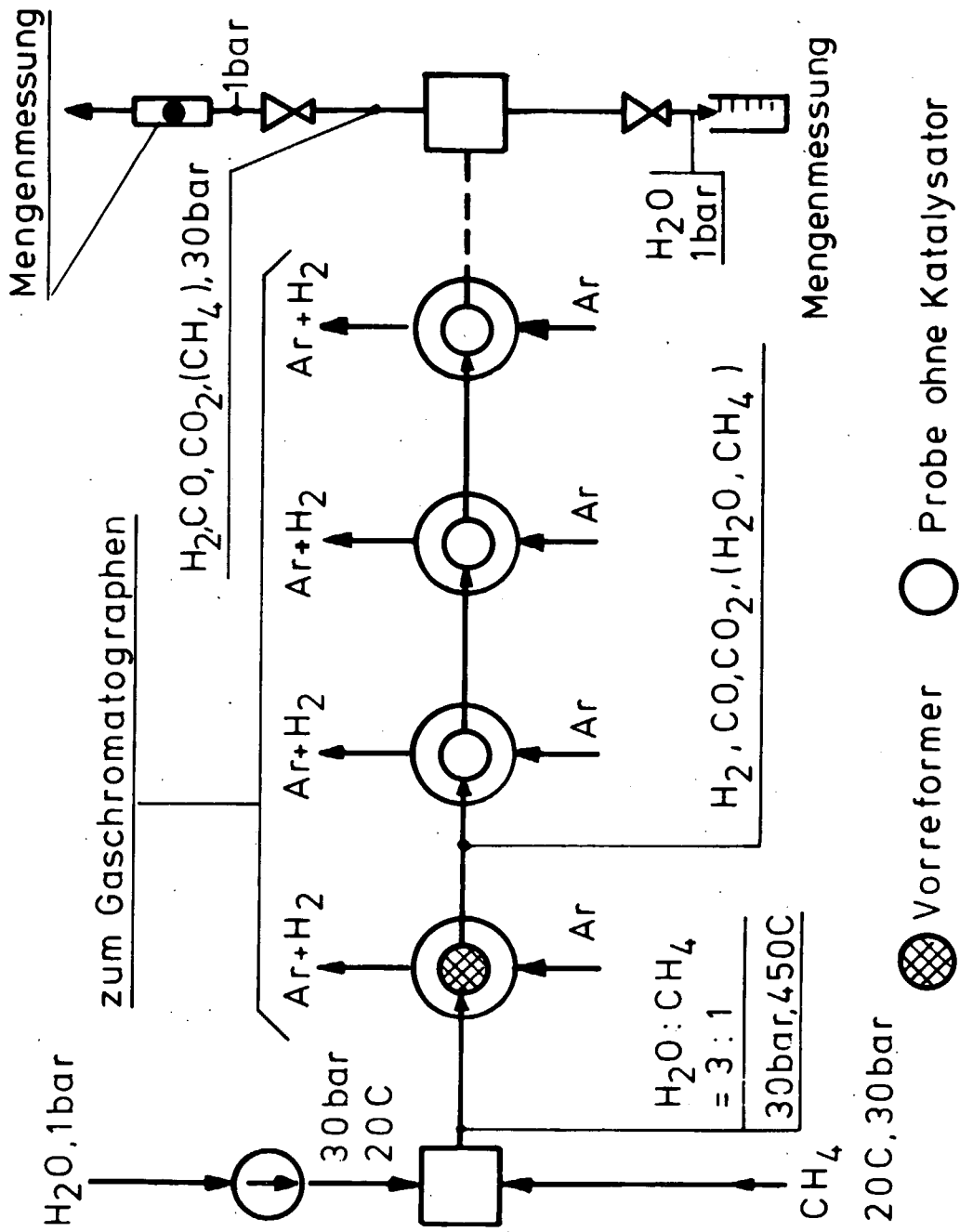


Abb. 3: Vereinfachtes Schema der Versuchsanlage AUWARM /2/

VERSUCHSPROGRAMM IN AUWARM (ZUM ZEITPUNKT 1.3.1978)

Nr.	Gasatmosph. sek.	prim.	Temp.	Dauer	Proben aus	Stand	Nachunters.
1	RSO-PG aus CH ₄ /H ₂ 3:1	Argon	800°C	2000 bis 3000 h	IN 519, 638 Inc. 800H, 802, 807	beendet	an ausgew. Proben
1a	TS-PG aus BF- Trockengas + H ₂ O	Argon	max. 950°C	ca. 1000 h	Incoloy 800	beendet	noch nicht
2	RSO-PG aus CH ₄ /H ₂ ≈ 3:1	Argon	650°C	2000 h bzw. läuft noch	IN 519, 638; Incoloy 800 H, 802, 807	beendet bzw. Sonder- progr.	Proben noch nicht ausgebaut
3	Erst Wasserstoff, dann PG wie oben	Argon	950°C	geplant: 2500 h	IN 519, 638, HK 40 800 H, 802, 807	30 bar/950°C Argon-Test	geplant
4	wie 3	Argon	800°C bzw. Transi- enten	max. 2500 h	Schleuderguß, Knet- legierung; Einfl. der Probenge- schichte	Proben- fertigung	
5	wie 3	Ar + HTR- Verunrei- nigungen	noch offen	wie 3	weitere PNP-Le- gierungen, Einfl. der Probenge- schichte	Proben- fertigung	
6	wie 3	wie 5	wahr- scheinlich 800°C	max 10 000 h	ausgewählte Legierungen	Planung	
7	wie 3	wie 5	wie 6	ca. 2000 h	Incoloy 802 voroxidiert	Planung	

Tabelle 1: Versuchsprogramm in AUWARM (Stand 1.3.1978)

lungen zu klären. An wichtigster Stelle ist hierbei der wahrscheinliche Einfluß des Proben-Ausgangszustands zu nennen. Im Rahmen der sich abzeichnenden Notwendigkeit, Schichten mit verbessertem Rückhaltevermögen und erhöhter Temperaturwechselbeständigkeit zu erzeugen, wurde bei Firmen mit speziellen Erfahrungen auf dem Materialsektor für nukleare Anwendungen ein Programm zur Aufbringung von Deckschichten durch gezielte Oxidation initiiert. Im Zusammenhang damit sind sowohl probebeschichtete Plättchen auf ihre verbesserte Permeationshemmung hin zu testen als auch durch Auslagerung in Prozeßgas bezüglich ihrer thermodynamischen Stabilität zu prüfen. Erfolgversprechende Beschichtungsbedingungen sollen dann auf komplette Rohrproben übertragen werden, die anschließend im Prüffeld AUWARM einem ca. 2000-stündigen Permeationstest unter Prozeßgasbedingungen unterworfen werden.

3.2 Untersuchung der Tritiumpermeation durch Reformermaterialien

Obwohl eine gute, permeationshemmende Deckschicht auf der Prozeßgasseite auch eine wirksame Barriere gegen einen Tritiumdurchtritt darstellt, die Resultate aus dem Prüffeld AUWARM also qualitativ übertragbar sind, erscheint uns eine quantitative Vorhersage der Tritiumpermeationsrate ohne experimentelle Absicherung nach wie vor problematisch. Der Grund hierfür liegt in dem extremen Unterschied der jeweiligen Partialdrücke. So herrscht auf der Angebotsseite für Wasserstoff ein Partialdruck von ca. 15 bar, auf der Angebotsseite für Tritium (also im Kühlgas) ein Partialdruck von ca. 10^{-9} bar.

Wenn die für defektfreie oxidische Materialien beobachtete Abhängigkeit der Permeationsrate proportional der ersten Potenz aus dem Angebotsdruck gültig ist, gelangt man durch Extrapolation auf die geringen zur Diskussion stehenden Tritiumpartialdrücke zu einer enorm wirksamen Permeationshemmung gegenüber der blanken Metalloberfläche. Wenn dagegen das \sqrt{p} -Gesetz gültig ist, bleibt der Schwächungsfaktor nur eben erhalten. Andererseits folgt aus dem Massenwirkungsgesetz bei Überschuß von leichtem Wasserstoff, daß die Gesamtpermeationsrate im wesentlichen durch $\sqrt{p(H_2)}$, d.h. die Wurzel aus dem Wasserstoffpartialdruck, bestimmt ist, und davon auf die Tritiumpermeation ein Anteil $p(HT)/p(H_2)$ entfällt. Formal erhält man für die beiden Fälle unterschiedliche

Permeationsgleichungen, die zu verschieden hohen Permeationsraten führen (s. eingeschobene Blätter Seite 16 und 17).

Bisherige Abschätzungen beruhen auf der ersten Gleichung der Seite 17. Sie ergeben kleinere Werte als nach der zweiten Beziehung, sind also jedenfalls konservativ. In diesem Zusammenhang soll nicht unerwähnt bleiben, daß neuere theoretische Ansätze unter Berücksichtigung einer endlichen Rekombinationsrate bei sehr niedrigen Partialdrücken auch fürs blanke Metall zu einem p-Gesetz führen /3/.

Es besteht somit zur Entschärfung der Tritiumproblematik und zum besseren physikalischen Verständnis ein erhebliches Interesse an belastbaren Messungen unter möglichst realistischen Bedingungen.

Aus diesem Grunde wurde als Beitrag des IRE zum abgestimmten PNP-Tritiumprogramm die Versuchsanlage TRIPERM konzipiert (Abb. 4), über deren Auslegung schon früher berichtet wurde /4/,/5/. Nachdem mit etwa 1-jähriger Verzögerung die erforderliche Umgangsgenehmigung erteilt wurde, kann für Ende 1978 mit der Fertigstellung und Inbetriebnahme der Anlage gerechnet werden.

Das Versuchsprogramm sieht kontinuierliche Messungen der Tritiumpermeation vom Außenraum in den Probeninnenraum gegen eine sekundärseitige Wasserstoffatmosphäre und gleichzeitige Messungen der Wasserstoffpermeation in den Außenraum vor. Später wird im Probeninnern, also sekundärseitig, eine oxidierende Atmosphäre mit einem Systemdruck von 30 bar eingestellt und die Abnahme der Permeationsraten verfolgt. Die Messungen der Konzentrationen von elementarem Wasserstoff werden mit einem Gaschromatographen erfolgen. Tritium wird anhand der Radioaktivität nachgewiesen, wobei eine Unterscheidung zwischen elementarem und wäßrigem Tritium durch Gaszählung und Flüssigszintillation ermöglicht wird.

EINFLUSS VON WASSERSTOFF-ÜBERSCHUSS
AUF DIE TRITIUM-PERMEATION

Henry-Gesetz: $c_T = L' \cdot p(T)$ führt über MWG:

$$T + T \rightleftharpoons T_2 ; \quad \frac{p(T) \cdot p(T)}{p(T_2)} = K_1 ; \quad p(T) = \sqrt{K_1} \cdot \sqrt{p(T_2)}$$

zum Sieverts-Gesetz: $c_T = L' \cdot \sqrt{K_1} \cdot \sqrt{p(T_2)}$

$$c_T = L \cdot \sqrt{p(T_2)}$$

Bei H_2 -Überschuß folgt c_T aus:

$$H + T \rightleftharpoons HT ; \quad \frac{p(H) \cdot p(T)}{p(HT)} = K_2 ; \quad p(T) = K_2 \cdot \frac{p(HT)}{p(H)}$$

mit $p(H)$ aus:

$$H + H \rightleftharpoons H_2 ; \quad \frac{p(H) \cdot p(H)}{p(H_2)} = K_3 ; \quad p(H) = \sqrt{K_3} \cdot \sqrt{p(H_2)}$$

Dann gilt:

$$c_T = L' \cdot \frac{K_2}{\sqrt{K_3}} \cdot \frac{p(HT)}{\sqrt{p(H_2)}}$$

Mit $L' \cdot \sqrt{K_2} \approx L' \cdot \sqrt{K_1} \equiv L$ und $\sqrt{\frac{K_2}{K_3}} = K^*$ folgt:

$$c_T = L \cdot K^* \cdot \frac{p(HT)}{\sqrt{p(H_2)}}$$

Die Permeationsstromdichte ist dann ($p_{\text{Sek}} \approx 0$):

$$J_T = \frac{D \cdot l}{x} \cdot c_T ; \quad DL = K$$

also:

$$J_T^{\text{Metall}} = \frac{K}{x} \cdot K^* \cdot \frac{p(HT)}{\sqrt{p(H_2)}}$$

EINFLUSS VON OXIDSCHICHTEN AUF DIE TRITIUM-PERMEATION BEI WASSERSTOFF-ÜBERSCHUSS

Der Isotopeneffekt wird als vernachlässigbar vorausgesetzt.
Die Permeation durch ein oxidbedecktes Metall wird physikalisch noch nicht richtig verstanden.

Zwei Fälle sind denkbar:

- a) Wenn die Wirkungsweise einer (fehlerhaften) Oxidschicht hinreichend durch weitgehende Abdeckung des Metalls beschreibbar ist, folgt mit:

$$f(p_0) = \frac{J_{\text{Oxid}}(p_0)}{J_{\text{Metall}}(p_0)}$$

(= Schwächungsfaktor, gemessen beim Druck p_0)

$$J_{\text{T}}(p) = f \cdot J_{\text{T}}^{\text{Metall}}(p) \quad (1)$$

d.h. f ist für alle Drücke gleich groß

- b) Dagegen wenn Permeation molekularen Wasserstoffs bzw. Tritium durch kompaktes Oxid geschwindigkeitsbestimmend ist, gilt bei formaler Beibehaltung eines Schwächungsfaktors f :

$$J_{\text{T}}(p) = f(p) \cdot J_{\text{T}}^{\text{Metall}}(p)$$

dabei vergrößert sich aber $f(p)$ gemäß:

$$f(p) = \sqrt{\frac{p}{p_0}} \cdot f(p_0)$$

Außerdem fällt der Einfluß des Überschuwasserstoffs weg, was formal berücksichtigt werden kann durch:

$$J_{\text{T}}^{\text{Metall}}(p) = \frac{K}{X} \cdot \sqrt{p(\text{HT})}$$

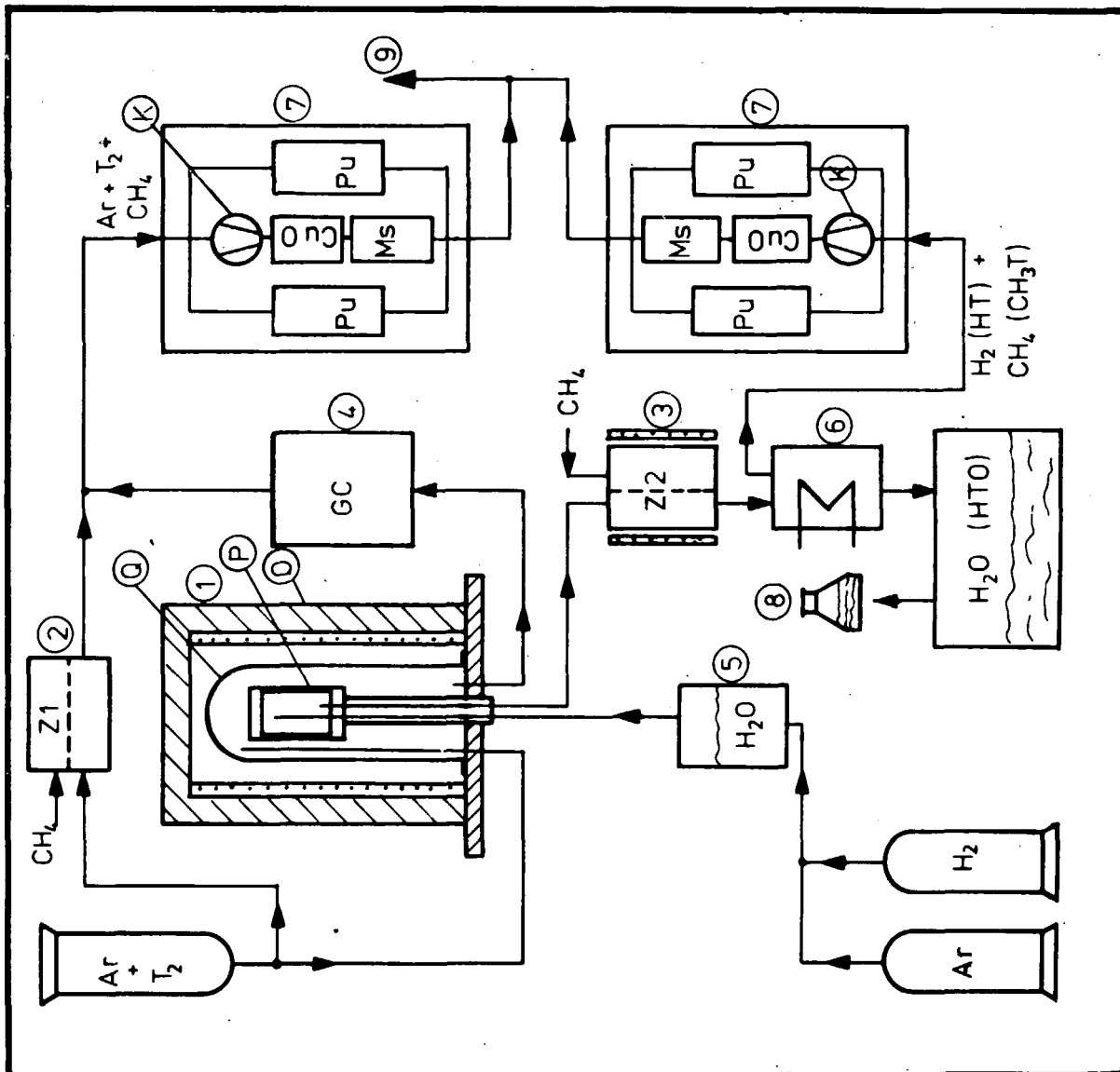
Es folgt:

$$J_{\text{T}}^{\text{Oxid}}(p) = f(p_0) \cdot \sqrt{\frac{p}{p_0}} \cdot J_{\text{T}}^{\text{Metall}}(p) \cdot \frac{1}{K^*} \cdot \sqrt{\frac{p(\text{H}_2)}{p}}$$

bzw.

$$J_{\text{T}}^{\text{Oxid}}(p) = f(p_0) \cdot J_{\text{T}}^{\text{Metall}}(p) \cdot \frac{1}{K^*} \cdot \sqrt{\frac{p(\text{H}_2)}{p_0}} \quad (2)$$

Abb. 4: Schema der Versuchsanlage
T R I P E R M



1 Permeationseinheit mit

0 Ofen

Q Quarzhaube

P Probe

2 Tritiumzählrohr primärseitig

3 Tritiumzählrohr sekundärseitig

4 Gaschromatograph

5 Dampferzeuger

6 Kondensator

7 Tritiumadsorptionsanlage mit

Pu Pufferbehälter

K Kompressor

CuO Katalytische Tritiumverbrennung

MS Molekularsieb

8 Probennahme für Flüssigszintillator

9 Abluft

3.2 a) Modellversuche zur Tritiumpermeation durch Verwendung von Deuterium

Zur Überbrückung der erheblichen Zeitverzögerungen in der Fertigstellung der TRIPERM-Anlage wurden an einer Versuchsanordnung ähnlichen Aufbaus Modellversuche mit Wasserstoff und Deuterium aufgenommen. Die Grundidee hierbei war, daß Deuterium im natürlichen Isotopengemisch zu nur 0,015 % vorkommt, und somit ein erhöhter Deuteriumpegel im Sekundärkreislauf, der beispielsweise aus einem Wasserstoff/Wassergemisch im Molverhältnis 1:1 besteht, auf Permeation von der Primärseite her zurückgeführt werden kann.

Aus der Permeationsgleichung für blanke Metalle:

$$\dot{V}_D = \frac{K \cdot F}{x} \cdot \sqrt{p_D}$$

wobei der Permeationskoeffizient für hochwarmfesten Stahl $K(\text{ca. } 800^\circ\text{C}) \approx 10^{-5} \text{ cm}_N^3 \text{ cm}^{-1} \text{ sec}^{-1} \text{ bar}^{-1/2}$ ist, und die üblicherweise bei uns verwendeten Proben eine Wandstärke von $x = 0,3 \text{ cm}$ und eine Fläche von $F = 200 \text{ cm}^2$ haben, folgt für einen Partialdruck an Deuterium ohne Wasserstoff von ca. 1 mbar auf der Primärseite ein Permeationsfluß von etwa $2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}_N^3 / \text{sec}$, der in einem Wasserstoff/Wasserdampf-Spülgasstrom von $10^{-1} \text{ cm}_N^3 / \text{sec}$ mittels eines Quadrupol-Massenspektrometers durchaus meßbar ist. Für oxidierte Proben müssen die Partialdrücke im Probeninnern entsprechend gesenkt werden, um die verringerte Deuteriumpermeationsrate noch nachweisen zu können. In jedem Falle sind auch die Wasserstoffpermeation in Gegenrichtung und ihre Rückwirkung auf die Deuteriumpermeation zu beachten.

Mit dem kurz skizzierten System sind erste Messungen durchgeführt worden, die schon interessante Ergebnisse gebracht haben. Darüber wird in Kapitel 5 berichtet.

3.3 Laboruntersuchungen zur Wechselwirkung von Tritium mit Graphit

Graphit hat die Eigenschaft, mit Gasen in vielfältiger Form zu reagieren. In Anwesenheit von Wasserdampf läuft an heißem Graphit die Wasserreaktion $\text{H}_2\text{O} + \text{C} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}$ ab. Eine weitere Reaktion,

die zur Graphitkorrosion beiträgt, ist die radiolytisch begünstigte Methanbildung $2\text{H}_2 + \text{C} \rightleftharpoons \text{CH}_4$. Neben diesen chemischen Reaktionen gibt es eine Reihe von physikalischen Wechselwirkungen, an deren Untersuchung das IRE insoweit mitarbeitet, wie es für die Erforschung des Tritiumverhaltens im Primärkreis von Interesse ist.

Im Core eines HTR leistet das im Graphit aus Li- und Bor-Verunreinigungen gebildete Tritium einen erheblichen Beitrag zur Tritiumgesamtproduktion. Die bisherigen konservativen Rechnungen gehen davon aus, daß im Gleichgewicht dieser Anteil völlig freigesetzt wird. Nach früheren hier im Hause und andernorts durchgeführten Laboruntersuchungen läßt sich die Freisetzung ins Vakuum bzw. in strömendes Inertgas im wesentlichen durch eine Volumendiffusion beschreiben /6/,/7/. Andererseits konnte aber festgestellt werden, daß Graphit bei entsprechendem Angebot im Gasraum ein beträchtliches Aufnahmevermögen für Wasserstoffisotope hat. Dieses läßt sich aufteilen in eine Chemisorption an den freien Oberflächen und eine Lösung im Gitter. Der Korrosionsgrad der Graphitproben beeinflußt ganz erheblich die Adsorption, die als Eingangsstufe für die Eindiffusion von Tritium wiederum die Aufnahme im Gitter mitbestimmen kann. Während über die Sorption von Tritium an den freien Oberflächen, die für das Verhalten bei kurzfristigen Störungen des stationären Reaktorbetriebs wie z.B. plötzliche Erhöhungen des Wasserstoffpegels oder Temperatur-Exkursionen von Bedeutung ist, die entsprechenden Messungen an anderer Stelle zur Zeit durchgeführt werden /8/, ist die Untersuchung der Löslichkeit von Tritium im Graphitgitter, die die eigentliche Pufferwirkung des Graphits ausmacht, ein Aufgabengebiet des IRE. Es wurden daher Apparaturen entwickelt, die diese Fragestellung zu lösen gestatten sollen. Gleichzeitig sollen hiermit auch ergänzende Messungen zur Kinetik der Tritiumaufnahme im niedrigen Partialdruckbereich und zu Wechselwirkungs- und Verdrängungsmechanismen bei HTR-Kühlgas-ähnlichen Gasatmosphären durchgeführt werden. Geklärt werden soll auch, ob die Art der Einbringung von Tritium in Graphit, also Neutronenaktivierung oder Eindiffundieren, Unterschiede bewirkt. Schließlich soll die Tritiumfreisetzung unter Störfallbedingungen, insbesondere bei erhöhtem Korrosionsangriff, näher untersucht werden.

Über den Aufbau der Apparatur und die ersten Messungen wird in Kapitel 7 berichtet werden.

3.4 Selektive Tritiumfreisetzung aus dem Kühlgas mittels Gettern

Als weiterer Punkt unserer experimentellen Arbeiten zur Wasserstoff- und Tritiumproblematik von Prozeßwärmereaktoren seien die Arbeiten an der Komponente genannt, die die Hauptsenke für Tritium und natürlich auch für Wasserstoff im Primärgaskreislauf darstellt. Es handelt sich um die Gasreinigungsanlage. In herkömmlicher Konzeption entfernt sie die Wasserstoffisotope durch katalytische Verbrennung in einem auf CuO-Basis arbeitenden Katalysatorbett, das auf 800°C aufgeheizt sein muß, damit auch Methan mit hinreichendem Wirkungsgrad verbrannt wird. Zur Ausscheidung des entstandenen Wassers sind anschließend relativ niedrige Temperaturen erforderlich /9/. Auf die Entfernung anderer gasförmiger Verunreinigungen soll hier nicht eingegangen werden. Nach derzeitiger Auslegung werden etwa 0,3% des Kaltgasstroms im Beipäß zum Verdichter über die Gasreinigungsanlage geschickt und dabei der kostspieligen Aufheizungs- und Abkühlungsprozedur unterworfen. Der für einen angestrebten Reinigungsgrad von mindestens 96% erforderliche Durchsatz von etwa 1-mal das gesamte Kühlgasinventar pro Stunde (1/h) geht nicht unerheblich in die Wirtschaftlichkeit des Gesamtsystems ein.

Schon im amerikanischen Demonstrations-HTR Peach Bottom war eine auf der Getterwirkung des Titans für viele Gase beruhende Gasreinigungsanlage eingebaut. Wir wissen nicht genau, warum die Firma GA bei der Auslegung des Hochtemperaturleistungsreaktors Fort St.Vrain von diesem Konzept wieder abgegangen ist, glauben aber, daß nach Bekanntwerden von Arbeiten aus dem MPI Garching über einen bemerkenswerten Isotopeneffekt bei der Desorption von Wasserstoffisotopen aus Titan /10/ dieses Material wieder außerordentlich attraktiv geworden ist. Die Vorteile eines Titangetterungssystems wären folgende:

- a) Getterung von Wasserstoff inclusive Tritium, Wasserdampf, Sauerstoff und Stickstoff.

- b) Günstiger Anwendungsbereich: Der Dampfdruck von Wasserstoff über Titan beträgt bei einer Kaltgastemperatur von 300°C nur noch 1 bis 2 μbar /11/. Durch den Wegfall von Heiz- und Kühlstrecken wäre eine Gasreinigung mit Titan wirtschaftlicher und eventuell mit höherem Reinigungsgrad realisierbar.
- c) Regenerierbarkeit des Titanbetts durch Ausheizen mit einem Trenneffekt zwischen Wasserstoff und Tritium. Falls die gewünschte Selektivität in der Abgabe von Wasserstoff und Tritium erzielbar ist, wäre dies nicht nur für die Tritiumentsorgung von Vorteil, sondern könnte eventuell in der Zukunft sogar einen Beitrag zur Belieferung von Fusionsreaktoren mit Tritium als Brennstoff leisten.

Das IRE hat in Zusammenarbeit mit der Firma GHT ein Untersuchungsprogramm aufgestellt, das in mehrere Schritte unterteilt werden kann. Die wichtigsten Punkte seien hier genannt:

- 1) Untersuchung der Adsorptions- und Desorptionskinetik mit reinem Wasserstoff in Abhängigkeit von der Temperatur.
- 2) Studium von Isotopeneffekten unter Verwendung von Wasserstoff/Deuterium-Gemischen.
- 3) Untersuchung der Passivierung des Titangetters durch Sauerstoff, Wasserdampf, Stickstoff und Methan über die Bildung von Deckschichten und womöglich durch Helium über die Verstopfung von Poren; Ansätze zur Überwindung dieser Probleme.
- 4) Laboruntersuchungen zur selektiven Tritiumgetterung unter realitätsnahen Bedingungen; Verwendung von Tritium.
- 5) Auslegung einer Gasreinigungsstrecke im Technikumsmaßstab unter Verwendung von Titangettern und Einbau in ein Kühlgasloop am AVR.

Es wurde eine UHV-Apparatur aufgebaut, mit der es gelang, die Probleme der Passivierung des Titangetters zu beherrschen und somit die unter Punkt (1) und (2) genannten Untersuchungen unter reinen Versuchsbedingungen in Angriff zu nehmen. Über den Stand der Messungen wird in Kapitel 8 berichtet werden.

3.5 Rechnungen zum Tritiumhaushalt von Prozeßwärmereaktoren

Die beschriebenen experimentellen Arbeiten sollen zu einem besseren Verständnis der Tritiumproblematik von Prozeßwärmereaktoren und zu einer Einengung der Fehlergrenzen bisheriger Abschätzungen beitragen. Bei genauerer Betrachtung der verwendeten Rechenmodelle zeigt sich jedoch, daß auch von theoretischer Seite her Verbesserungen notwendig sind, um die physikalischen und chemischen Phänomene insbesondere im Core, für die neue Daten erwartet werden, in geeigneter Weise zu berücksichtigen. Wenn bei den bisherigen Berechnungen im Gleichgewicht eine 10%ige Tritiumfreisetzung aus den Brennstoffteilchen und eine 100%ige Freisetzung aus dem Graphit angesetzt wird, so ergibt dies konservative, in der Größenordnung sicher richtige Zahlenwerte /12/. Belastbare Aussagen über den Tritiumanfall im Kühlgas und über die Kontamination des Produktgases während der Einbrennphase eines HTRs sind hiermit aber schwer zu treffen. Werden die anfänglich sehr hohe Tritiumproduktate und die noch blanken Metalloberflächen der Wärmetauscher zu einer unzulässig hohen Tritiumabgaberate in die Sekundärkreisläufe führen, oder wirkt der Coregraphit genügend lange als Puffer? Wie reagiert das System auf kurzzeitige oder längerfristige Temperaturänderungen? Welchen Einfluß haben langfristig die Coreregionen, die niedrigen Temperaturen und kleineren Neutronenflüssen ausgesetzt sind; wird dort Tritium langsam abgegeben oder aufgenommen?

Als Ansatz zur Lösung dieser Fragestellungen wurde vor ein paar Jahren vom ORNL ein auf den Blockreaktor zugeschnittenes Rechenprogramm namens TRITGO entwickelt, in dem der Weg des Tritiums, örtlich und zeitlich aufgegliedert, durch einen Satz linearer Differentialgleichungen beschrieben wird /13/. Wir haben die Grundzüge dieses Rechenalgorithmus übernommen und sind dabei, daraus ein auf die spezifischen Eigenschaften eines Kugelhaufenreaktors zugeschnittenes Programm zu erstellen. Die in dem Programm TRITGO enthaltene Physik soll in der ersten Phase des neuen Programms, dem wir den Namen TRIK gegeben haben, nicht grundlegend geändert werden. Vielmehr soll der AVR-Reaktor mit der Fülle der von ihm bekannten Meßdaten als Testfall für die Rechnung an Kugelhaufensystemen dienen und Ansatzpunkte für Verbesserungen vom Modell und von den Datensätzen her liefern.

Gerade der AVR und später der THTR stellen wegen der ständigen Kugelumwälzung besondere Anforderungen an das Berechnungsverfahren. Wie diese Schwierigkeiten gelöst werden können, und wie der Stand der Programmentwicklung ist, ist Teil des Beitrags in Kapitel 6.

3.6 Einige ausgewählte Ergebnisse und ihre Wertung

Aus dem Versuchsprogramm der Wasserstoff-Permeationsanlage liegen eine Reihe von Meßergebnissen vor. Einige von ihnen werden in Kapitel 4 behandelt werden. Außerdem wurden an einigen ausgewählten Meßproben umfangreiche metallkundliche Nachuntersuchungen in oberflächennahen Schichten in Auftrag gegeben, um Zusammenhänge zwischen dem Korrosionsverhalten der Materialdaten und der Verringerung des Wasserstoffdurchtritts zu erkennen und sowohl praktisch als auch theoretisch zu nutzen. (Über einen Teil dieser Nachuntersuchungen ist in einem Vortrag von F. Franck, EURATOM Petten, berichtet worden /14/).

Die wichtigsten Ergebnisse von Nachuntersuchungen an zwei Proben aus dem 800°C-Testlauf, die von der Firma MAN und NUKEM durchgeführt wurden /15/, /16/, seien hier wenigstens angedeutet:

- 1) Die Haftfestigkeit der Oxidschichten, die als Maß für ihre thermomechanische Stabilität gelten kann, erwies sich im Stirnzugversuch als außerordentlich gut.
- 2) Eine nennenswerte offene Porosität konnte weder in speziellen Auslagerungstests noch unter dem Mikroskop festgestellt werden.
- 3) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Querschliffen zeigten wenige μm dicke kompakte Schichten mit teilweise zweischichtigem Aufbau.
- 4) Energiedispersive Tiefenprofile zeigten eine starke Beteiligung des Chroms, teilweise auch des Mangans, an der chemischen Zusammensetzung der Korrosionsschichten.
- 5) Die Oxidschichten mit dem insgesamt besseren Gesamteindruck waren auf der Probe mit der größeren Permeationshemmung.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß in der Tendenz Zusammenhänge zwischen dem Permeationsverhalten der Proben und dem metallkundlichen Befund an ihren Oxidschichten erkennbar sind, daß hieraus

aber noch keine belastbaren Aussagen über die physikalische Wirkungsweise der Schichten als Permeationsbarrieren abgeleitet werden konnten.

Im folgenden sind einige neuere Permeationsmeßwerte aus dem 650°C-Testlauf den Daten aus dem früheren 800°C-Versuch gegenübergestellt.

Die Abb. 5 enthält die Permeationsmeßwerte von Schleudergußproben. Es wurde zwecks besserer Vergleichbarkeit eine normierte Darstellung gewählt, in der die Permeationsraten der oxidierten Proben auf die der blanken Proben bezogen wurden. Es zeigt sich deutlich, daß bei 650°C der Abfall der Permeationsrate erheblich langsamer verläuft als bei 800°C. Erst nach etwa 1000 Stunden wird ein Schächungsfaktor von 10 erreicht. Eine grobe Extrapolation führt in die Größenordnung von mehreren Monaten, um eine Permeationsschwächung um einen Faktor 100 zu erzielen. Für den Werkstoff IN-638 ergibt sich eine noch größere Korrosionsresistenz, die im Zusammenhang mit der Wasserstoffpermeation als nachteilig bezeichnet werden muß.

Im nächsten Bild (Abb.6) sind die Meßwerte an den Proben aus der Knetlegierung Incoloy 802 einander gegenübergestellt. Auch hier ist die normierte Darstellung gewählt. Eine prinzipielle Schwierigkeit ergibt sich hierbei allerdings dadurch, daß die Proben nicht alle die gleiche Wandstärke hatten. Es wurde daher bei den entsprechenden Proben einmal auf eine metallisch blanke Probe gleicher Dicke, zum anderen auch auf die Vergleichsprobe der andern Wandstärke normiert. Der letztere Fall impliziert, daß allein die Dicke der Oxidschicht ratenbestimmend ist. Die wahre Permeationskurve liegt irgendwo in der angegebenen Bandbreite.

Wenn wir nun die Kurven bei 800°C betrachten, können wir trotz aller Unsicherheiten und anfänglichen Unterschiede eine befriedigende Übereinstimmung feststellen. Demgegenüber liegt eine Meßkurve bei 650°C deutlich tiefer, die andere wesentlich höher, und zwar ähnlich wie die Schleudergußproben oder die voroxidierten Proben, auf die im späteren Beitrag 4 noch eingegangen wird.

Derart eklatante Unterschiede bei gleichen Versuchsbedingungen können nur durch einen erheblichen Einfluß unterschiedlicher Vorgeschichte oder Vorbehandlung der Proben gedeutet werden. In

800°C : Prozeßgas mit $H_2O/H_2 = 0.9$

650°C : " " " = 2

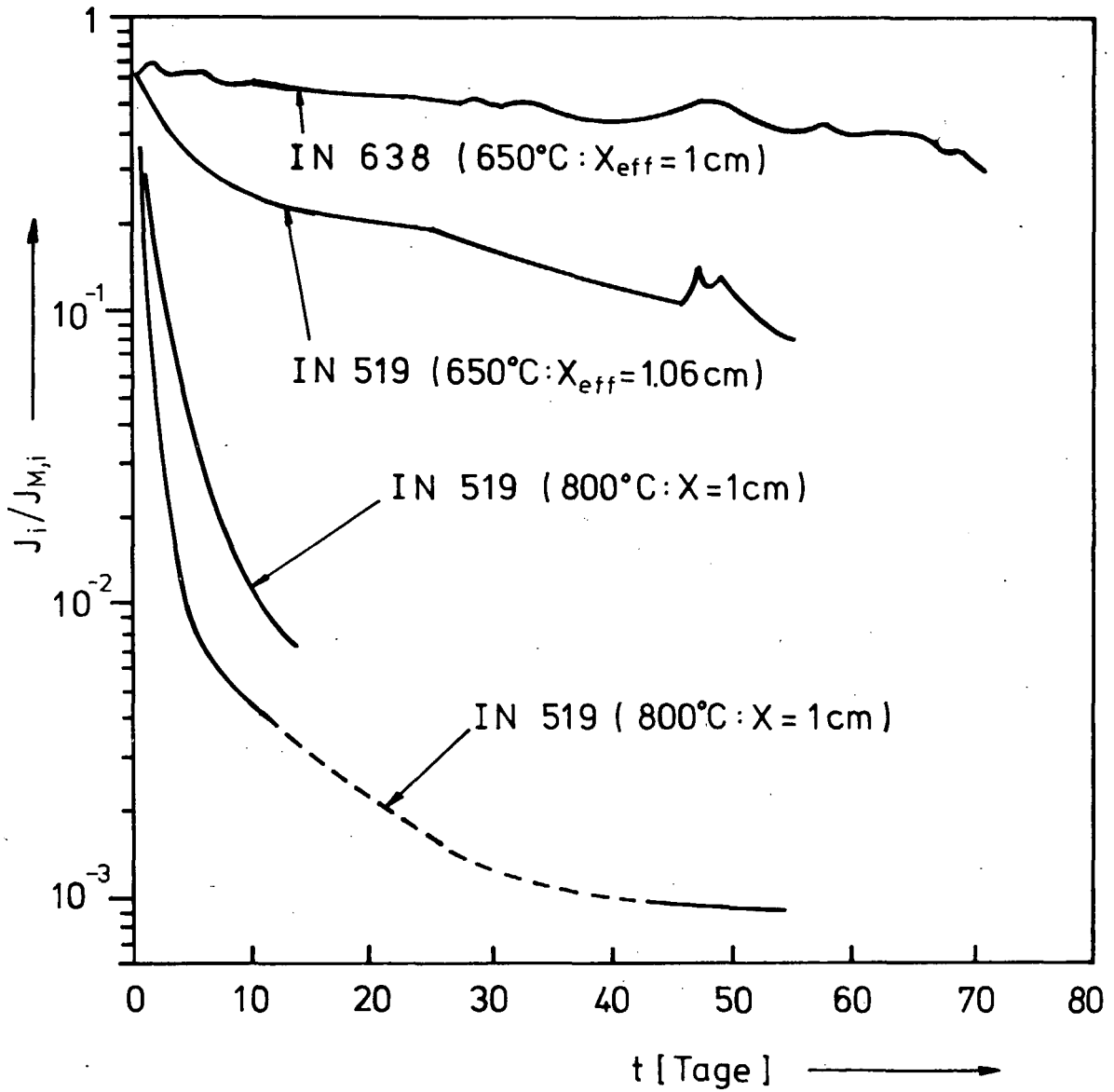


Abb. 5: Vergleich des Permeationsverhaltens von Schleuderguß in verschiedenen Temperaturzonen eines Röhrenspaltofens

800 °C : Prozeßgas mit $H_2O/H_2 = 0.9$

650 °C : " " " = 2

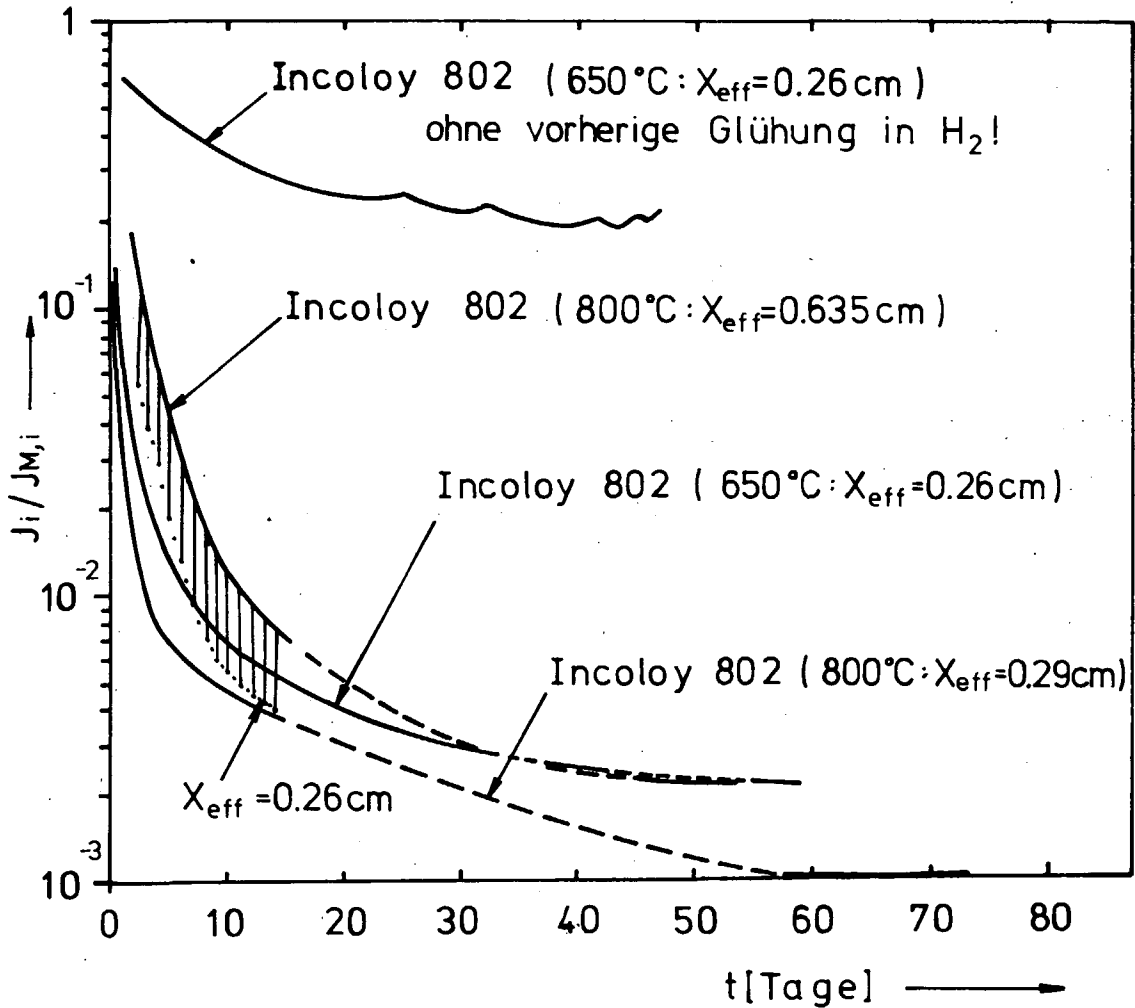


Abb.6: Vergleich des Permeationsverhaltens von Incoloy 802 in verschiedenen Temperaturzonen eines Röhrenspaltofens

der Tat war die zur oberen Meßkurve gehörende Probe wegen eines Risses in der Elektronenschweißnaht noch einmal ausgebaut und nachgeschweißt worden. Hierfür mußte die Probe neu gebeizt werden. Später wurde sie ohne die übliche Wasserstoffglühung in den Permeationstest hereingenommen. Es ist denkbar, daß dadurch eine die Hochtemperaturoxidation hemmende Passivierungsschicht erhalten blieb, die allerdings den Wasserstoffdurchtritt nur unzureichend verringerte. Der Testlauf 2 wurde mittlerweile in der Form beendet, daß ein Teil der Öfen in der üblichen Weise abgefahren wurde. An einigen ausgewählten Proben wurden jedoch Versuche angeschlossen, die mehr Aufschluß über die Wirkungsweise der Oxidschichten als Permeationsbarrieren bringen sollten. Hierzu wurden die Prozeßgasdrücke und damit auch die Wasserstoffpartialdrücke variiert. Die Ergebnisse sind im nächsten Diagramm zusammengestellt (Abb.7).

Schon aus früheren Versuchen war hervorgegangen, daß der nach längerer Prozeßgasbeaufschlagung mit einer Schwächung um einen Faktor 100 oder mehr noch meßbare Permeationsstrom praktisch vollständig auf Defekte in der Oxidschicht zurückgeführt werden muß. Die teilweise wesentlich geringeren Schwächungsfaktoren beim 650°C-Test dagegen gaben Anlaß zu der Vermutung, daß sie den Einfluß einer zwar kompakten, aber wegen ihrer geringen Dicke noch genügend durchlässigen Oxidschicht widerspiegeln könnten. Dies ist aber nach den im Diagramm wiedergegebenen Daten unwahrscheinlich geworden, denn alle Meßreihen ergeben innerhalb der Fehlergrenzen die gleiche Druckabhängigkeit p^n mit $n = 0,67$. Die Messungen sollen jetzt über einen noch größeren Partialdruckbereich fortgesetzt werden.

Zum Abschluß seien noch einige Ergebnisse zur Freisetzung von Tritium aus Graphit diskutiert. In der letzten Abbildung (Abb.8) sind die reduzierten Diffusionskoeffizienten aus verschiedenen älteren und unseren neueren Arbeiten einander gegenübergestellt. Dabei zeigen sich erhebliche Unterschiede sowohl in der absoluten Höhe der Werte als auch in den Aktivierungsenergien, die auf Unterschiede im Probenmaterial, in den Versuchsbedingungen und im Auswerteverfahren zurückgeführt werden müssen. Weitere Einflußgrößen werden im Einzelbeitrag 7 diskutiert. Bei den Messungen c) wurde ein Helium-Spülgasstrom verwendet /7/, während bei uns

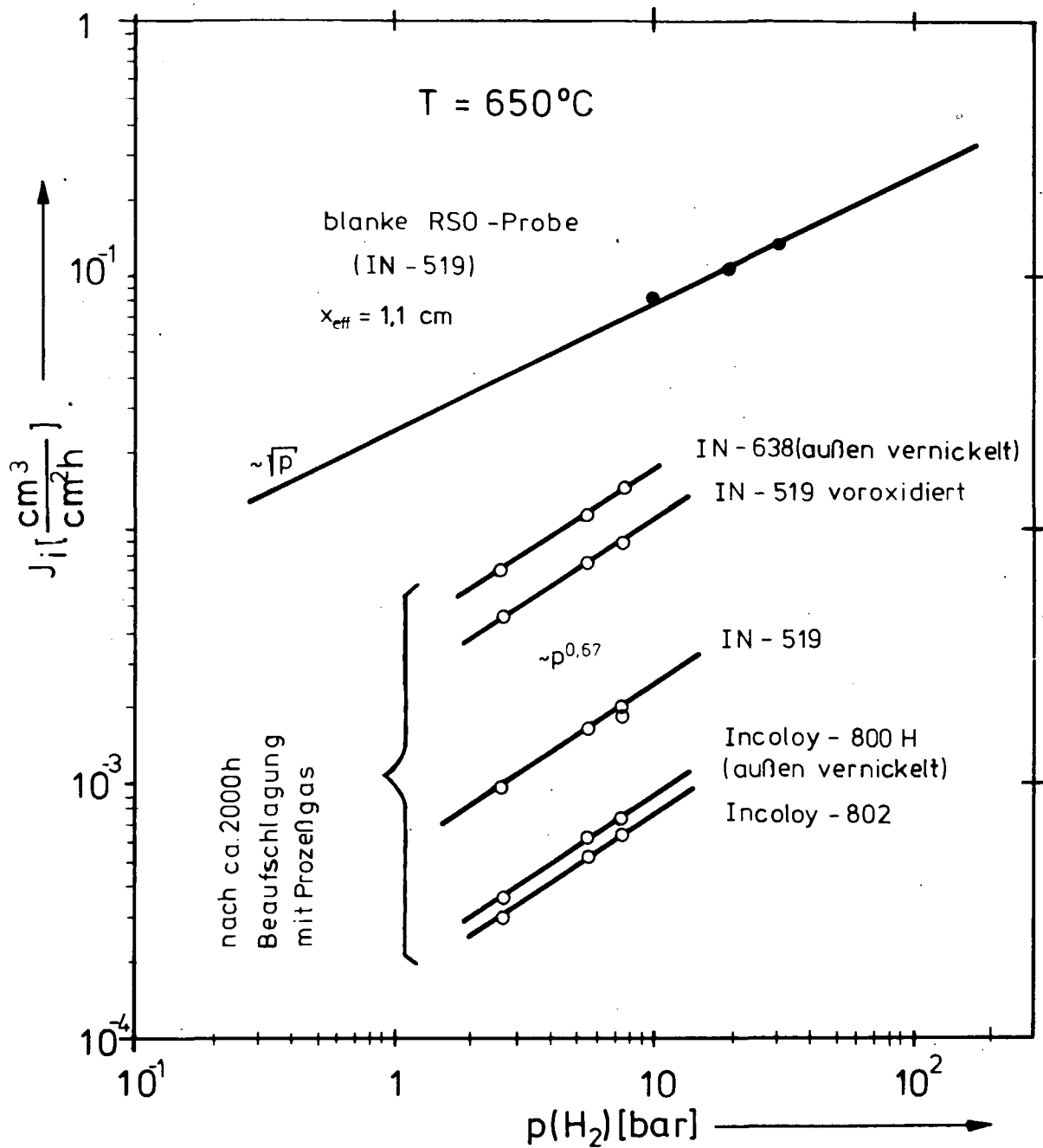


Abb.7: Studie der Partialdruckabhängigkeit der Wasserstoffpermeation durch oxidierte Proben mittels in situ - Variation des Prozeßgasdruckes

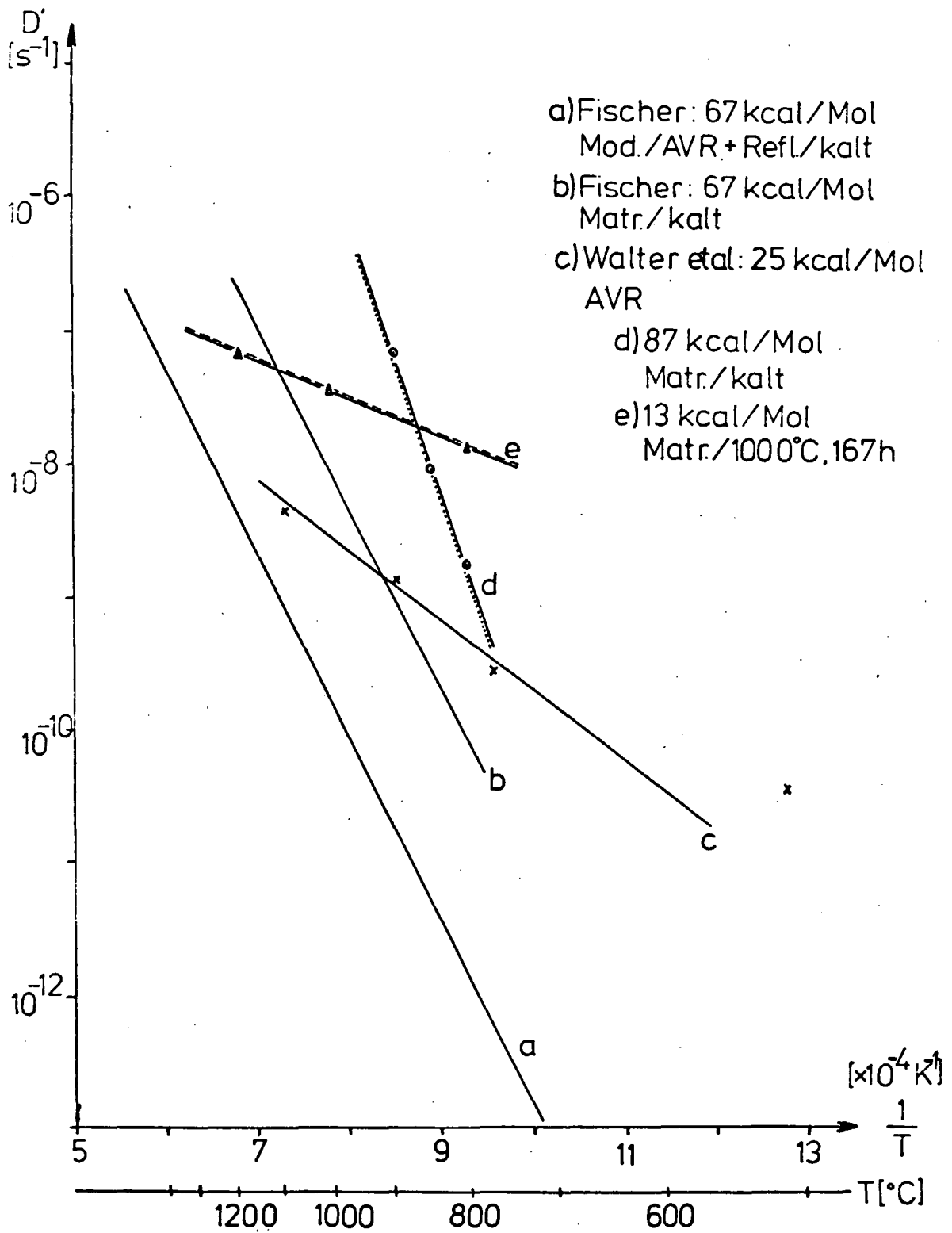


Abb. 8: Gegenüberstellung der reduzierten Diffusionskoeffizienten D' aus verschiedenen Messungen in Arrheniusdarstellung

die Freisetzung ins Vakuum gemessen wurde. Bei Fischer /6/ (Kurven a,b) dürfte das Vakuum allerdings schlechter gewesen sein. Von besonderem Interesse sind die Unterschiede in den Freisetzungskurven d) und e). Von den Aktivierungsenergien her ist zu vermuten, daß die Art der Einbringung des Tritiums (d=Bestrahlung, e = Beladung) mit gasförmigem Tritium von erheblichem Einfluß auf die Diffusionskinetik ist. Die geringe Aktivierungsenergie der Kurve e) spricht für Korngrenzen- oder Porendiffusion, während im Falle d) eine Volumendiffusion des bei der Bestrahlung durch Rückstoß ins Gitter eingeschlossenen Tritiums angenommen werden kann.

In der Konsequenz für den Reaktorbetrieb ist im heißen Corebereich mit einer noch schnelleren Gleichgewichtseinstellung der Tritiumverteilung zwischen Graphit und Gasraum zu rechnen, als bisher angenommen. Um den Beitrag der kühleren Coreregionen quantiativ zu erfassen, bedarf es weiterer Messungen.

4. Literatur

- /1/ H.D.Röhrig, J.Blumensaat, J.Schaefer
Experimental facilities for the investigation of hydrogen and tritium permeation problems involved with steam methane reforming by nuclear process heat.
BNES Conf. on the HTR and Process Appl. London 26.-28.Nov. 1974, Paper 50
- /2/ J.Blumensaat, J.Lambrecht, H.D.Röhrig, J.Schaefer
Einfluß von Oxidschichten auf die Wasserstoffdurchlässigkeit von Wärmetauschermaterialien unter nuklearen Prozeßbedingungen.
Reaktortagung Mannheim 1977 S.554-557
- /3/ I.Ali-Khan, J.Dietz, F.Waelbroeck, P.Wienhold
Wasserstoffpermeation durch Stähle.
Vortrag beim II.Seminar über Wasserstoff- und Tritiumverhalten in Hochtemperaturreaktoren am 8.3.1978 in der KFA Jülich (wird demnächst veröffentlicht)

- /4/ H.P.Buchkremer
Beschreibung der geplanten Versuchsanlage zur Bestimmung der Tritiumpermeation durch Wärmetauschermaterialien .
Vortrag beim I.Seminar über Wasserstoff- und Tritiumverhalten in Hochtemperaturreaktoren am 23.7. 1976 in der KFA Jülich. Auch erschienen als Interner Bericht KFA-IRE-IB-14/76
- /5/ K.Wegener, H.P.Buchkremer, G.Luthardt, H.D.Röhrig
Tritiumgerechtes Hantieren von Versuchseinrichtungen am Beispiel der Tritium-Permeationsanlage in Jülich.
Wird veröffentlicht in Kerntechnik 1978
- /6/ P.G.Fischer
Verhalten von Tritium in Reaktorgraphiten.
Jül-Rep-1238, Sept. 1975
- /7/ K.H.Walter, K.H.Kienberger, G.Lange
Untersuchungen zur Rückhaltung von Tritium in HTR-Brennelementen.
J.Nucl.Mater. 48 (1973), 287
- /8/ E.Hoinkis et al.
HMI Berlin
Persönliche Mitteilung 1977
- /9/ R.Gilli, J.Schoning, L.Werner, W.Weinheim
Die Helium-Reinigungsanlage.
AVR-Sondernummer der ATW (Mai 1966) 259-261
- /10/ H.Weichselgartner, J.Perchermeier
A model Experiment on Tritium Recovery.
SOFT-Treffen, Garmisch-Partenkirchen, Juli 1976
- /11/ E.Fromm
Gase und Kohlenstoff in Metallen.
Springer Verlag 1976

- /12/ W.Steinwarz, W.Thiele
Die Tritiumverteilung in einer nuklearen Prozeßwärmeanlage mit Hochtemperaturreaktor.
Reaktortagung Mannheim 1977 S.931-934
- /13/ E.L.Compere, S.H.Freid, C.W.Nestor
Distribution and Release of Tritium in High-Temperature Gas-Cooled Reactors as a Funktion of Design, Operational and Material Parameters.
Techn. Rep. ORNL-TM-4303, June 1974
- /14/ F.Frank
Metallkundliche Nachuntersuchungen an Stahlproben aus Permeationstests.
Vortrag beim II.Seminar über Wasserstoff- und Tritiumverhalten in Hochtemperaturreaktoren am 8.3.1978 in der KFA-Jülich
- /15/ NUKEM GmbH, Hanau, Mai 1977
Abschlußbericht zum KFA-Auftrag Nr.152/319127
- /16/ MAN-Neue Technologie, München, Juni 1977
Abschlußbericht zum KFA-Auftrag Nr. 152/405649

3. TECHNISCHE VORGÄNGE UND EINZELNE ERFAHRUNGEN BEIM BETRIEB DES PRÜFFELDES AUWARM

VON

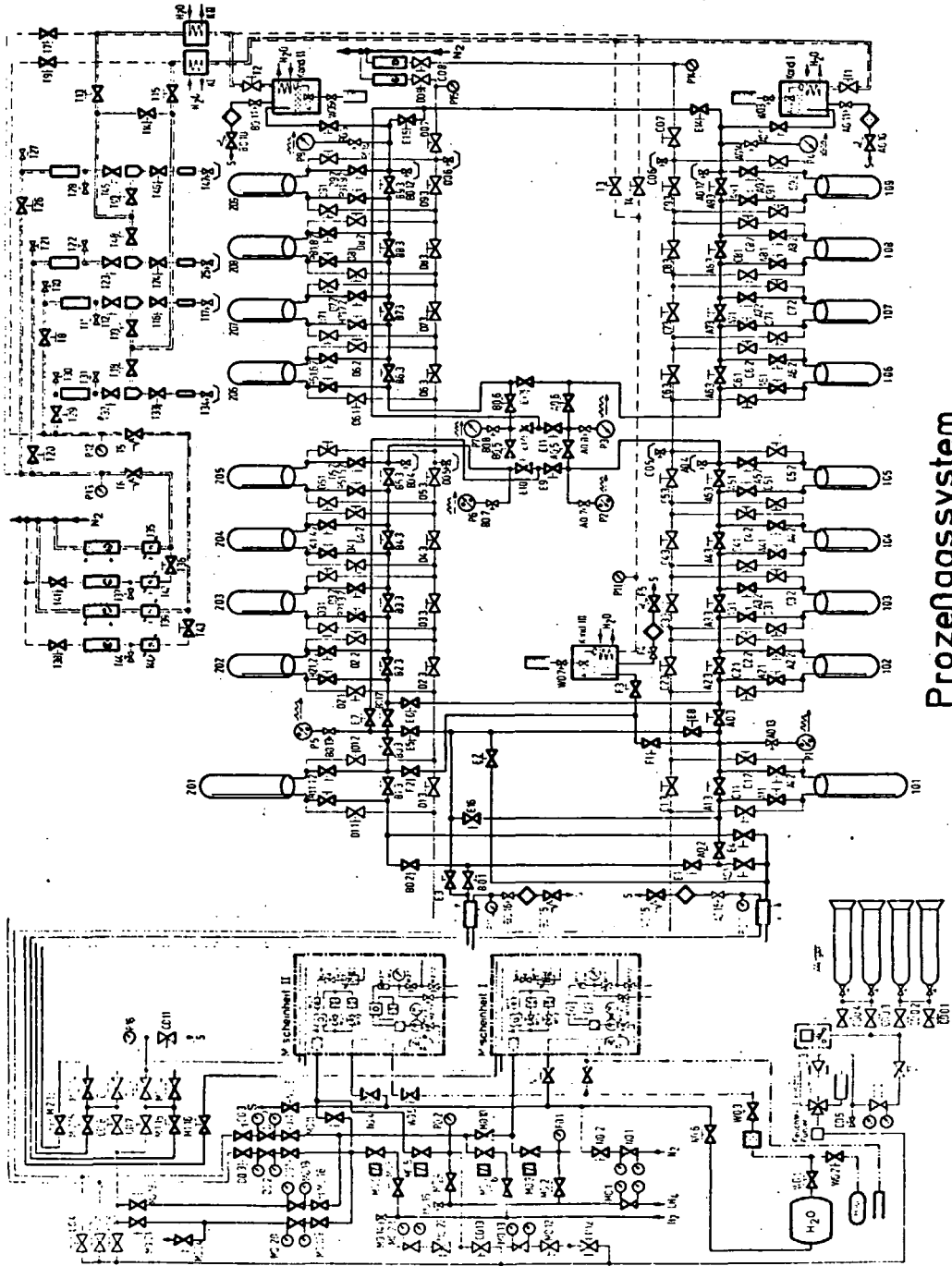
J. SCHAEFER, J. LAMBRECHT, A. TAUBER

Bereits im Verlauf des I. Seminars über das Wasserstoff- und Tritiumverhalten in HTR's wurde über den Aufbau, den Zweck und das Betriebskonzept der Anlage zur Untersuchung der Wasserstoffpermeation an Reformer-Materialien, abgekürzt AUWARM, berichtet. Anhand der Fließbilder soll noch einmal ein kurzer Überblick über das Betriebskonzept gegeben werden.

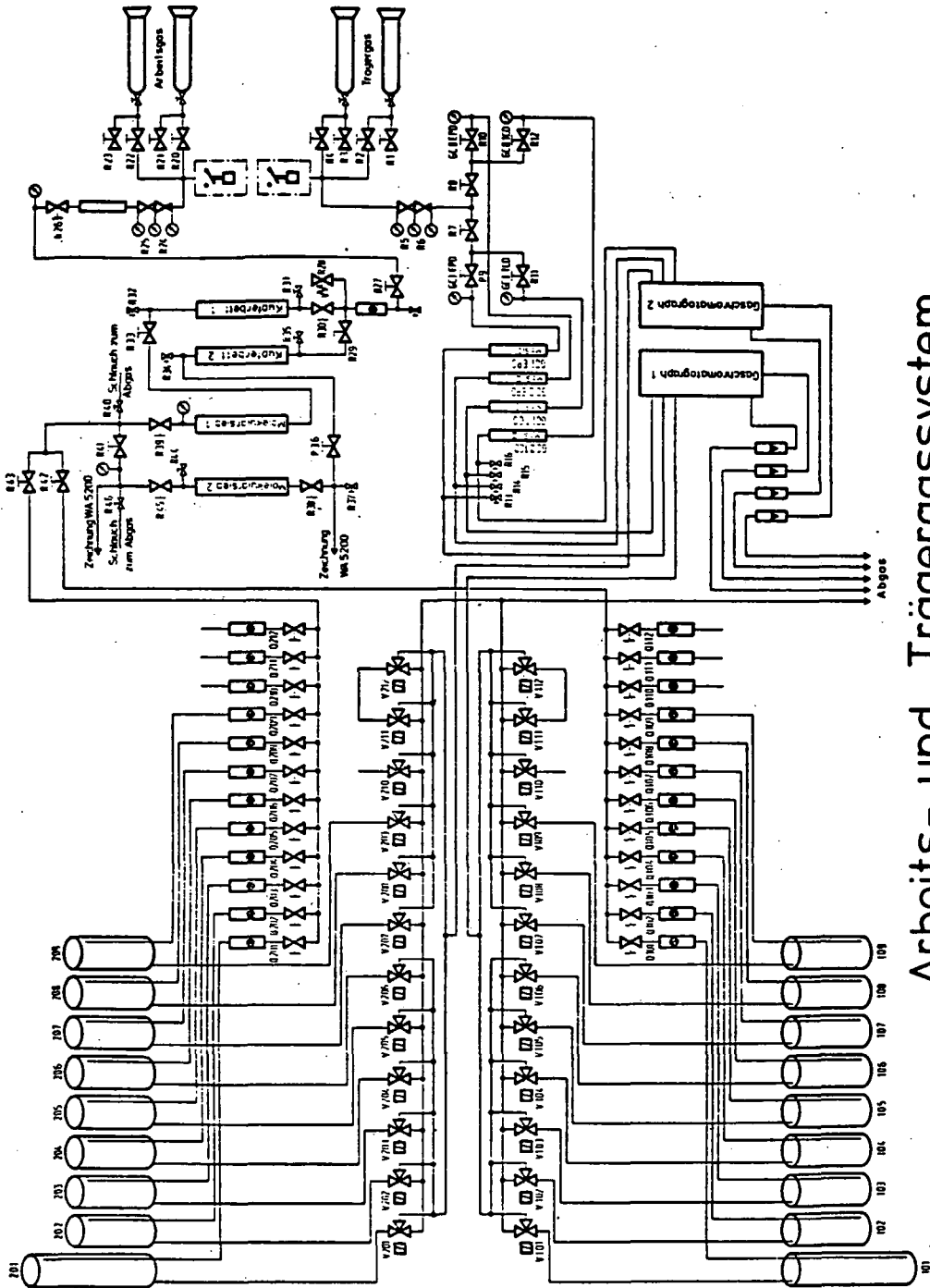
Die Anlage wird in 2 Versuchssträngen mit je einer sogenannten Reformerprobe und je 8 normalen Rohrproben betrieben. Die Stränge sind in der Versorgung mit Wasser und Methan, in der Sekundär- bzw. Prozeßgasführung sowie der Primär- oder sogenannten Arbeitsgasführung voneinander unabhängig. Sie können aber auch ganz oder in Teilen miteinander verbunden werden, wie es die entsprechenden Leitungssymbole im Bild erkennen lassen. Das in beiden Strängen zugeführte Arbeitsgas wird in Zweigströme aufgeteilt und so zu den einzelnen Meßzellen mit den eingebauten Proben geleitet. Die aus den Meßzellen kommenden Arbeitsgasströme, die nun Wasserstoff enthalten, werden kontrolliert und der Reihe nach in die jedem Versuchsstrang zugeordnete Meßeinrichtung dirigiert.

Der Prozeßgaserzeugung für den Versuchsbetrieb wurde die Methan-Wasserdampf-Reformierung zugrundegelegt. Das Molverhältnis Wasser zu Methan bestimmt die Gleichgewichtszusammensetzung des Prozeßgases und den Wasserstoff-Partialdruck im Versuchsstrang. Es wird durch entsprechende Dosierung der zur Reaktion geführten Volumenströme dieser Medien eingestellt.

Die Verdampfung des dosierten Wassers und seine homogene Vermischung mit dem Methanstrom erfolgt bei 400 - 600 °C in Vorheiz-Autoklaven vor den Reformerproben.



Prozenngassystem



Arbeits- und Trägergassystem

Gereinigtes Wasser aus einer Ionenaustauschanlage, sogenanntes Dejonat, hinterließ in engen Leitungs- und Ventilquerschnitten des Verdampfungsbereichs soviel Ablagerungen, daß Druckverluste und sogar totale Verstopfungen auftraten. Mit dem Einsatz von destilliertem Wasser konnten die Schwierigkeiten behoben werden. Ein weiteres Problem bei der Medienzuführung stellt die Kolbenabdichtung der Wasserdosierpumpen bei der relativ geringen Förderung von 3 - 10 ml/min dar. 10 verlorene Tropfen in der Minute können 10 - 20% weniger Dampf bei der Reformierung bedeuten. Laufende Verbesserungen des Materials und seiner Anordnung im Dichtungsbereich führten schrittweise zur Behebung der Schwierigkeiten.

Die Methandosierung erfolgt problemlos über ein Feinregulierventil.

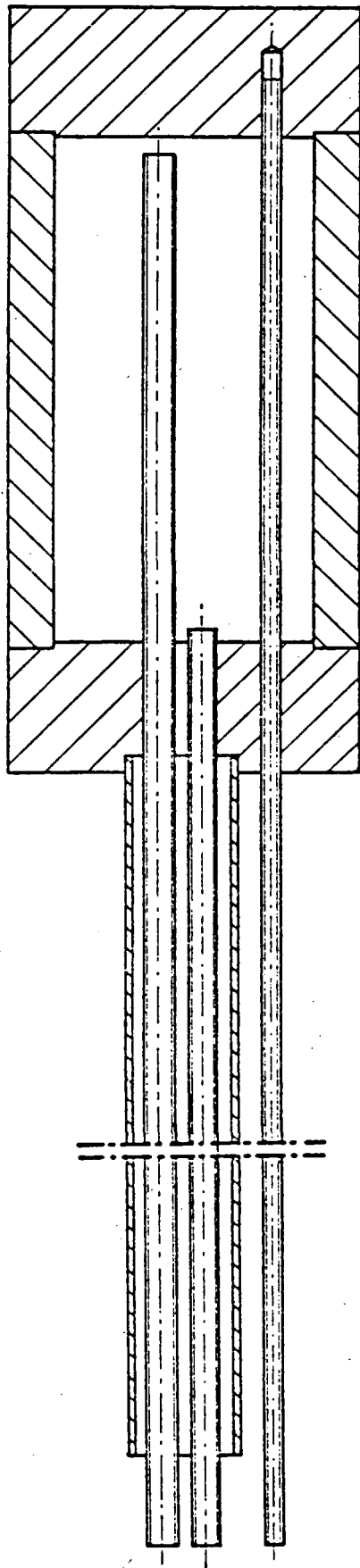
In die Reformierproben mit einer Schüttung des BASF-Katalysators aus 25% Nickeloxid, das vor dem ersten Einsatz durch Reduktion aktiviert wurde, strömt das Dampf-Methan-Gemisch von oben her ein. Beim maximalen vorgesehenen Durchsatz ist die Reaktion im unteren Drittel des Probekörpers beendet, so daß die nachfolgenden Proben von Prozeßgas durchströmt werden, das die den Reformierungsbedingungen entsprechende Gleichgewichtszusammensetzung besitzt.

Zur Aufnahme des ausreichenden Katalysatorvolumens von 1,25 l (= 1500 g) war bei der Reformierprobe eine Rohrlänge von 450 mm erforderlich. Die Heizleiterwicklung des jeweils zugeordneten Ofens wurde so angeordnet, daß der Temperaturgradient dieser Probe von unten bis zur Mitte auch beim endothermen Reaktionsablauf unbedeutend ist. Ein geringer Temperaturabfall von der Mitte aus nach oben mußte in Kauf genommen werden, um die Abstrahlung und damit die Energieaufnahme der Öfen in Grenzen zu halten (Energieverbrauch der 18 Meßzellenöfen insgesamt ca. 55 kW). Da die aktivierten Katalysatorschüttungen bei den programmgemäßen Versuchsläufen solange wie möglich im Einsatz bleiben sollen, werden für die Reformierprobe Rohrteile aus dem Werkstoff IN 643 verwendet, der eine gute Zeitstandsfestigkeit bei hohen Temperaturen aufweist.

Für den kontinuierlichen Abfluß des Prozeßgases zur Entspannung und die konstante Druckhaltung in den Strängen ist insoweit ein besonderer Betriebsaufwand erforderlich, als das Restwasser im Trockengas bis unter die Taupunktskonzentration entfernt werden muß. Dazu wird das Gas nach der Kondensation auf dem Wege zum Druckhalteventil unter 10 °C abgekühlt, durch fallende Leitungen in Tropfenabscheider und schließlich durch Molekularsiebe geführt. Auf diese Weise wurden Stauinflüsse durch Nachkondensation, die erhebliche Druck- und Strömungsveränderungen bewirken, eliminiert. Der Feuchtegehalt des Trockengases ist laufend zu überwachen. Das anfallende Restwasser muß täglich entfernt und ein Molekularsiebwechsel in festgelegten Zeitabständen durchgeführt werden.

Für die Auswahl der Rohrproben ist die Relevanz ihrer Werkstoffe im PNP-Programm maßgebend. Die Herstellung der einsatzfähigen Probekörper erfolgt nach unsererseits erstellten Fertigungsplänen aus Abschnitten der für den Einsatz in der Praxis vorgesehenen Spalt- und Pigtailrohre. Gemäß dem Schnittbild besteht ein Probekörper im wesentlichen aus dem zu testenden Rohrstück mit radial verschweißtem Boden und Deckel, dem Halterohr sowie den Gas-Aus- und Eintrittsrohren und Thermoelementtaschen aus Incoloy 800. Zur Gewährleistung einer vernachlässigbar geringen Permeationsrate haben die Böden und Deckel einheitlich eine Stärke von 30 mm. Die Länge der Rohrabschnitte und die Einbauhöhe der Proben wird dem Temperaturprofil des jeweiligen Zellenofens angepaßt, d.h. so gewählt, daß der Temperaturgradient in der Permeationszone so gering wie möglich ist.

Im einzelnen Versuchslauf findet normalerweise kein Probenwechsel statt. Die Sorten, Formen und Maße der eingesetzten WT-Materialien bleiben also in einer Testperiode unverändert. Bei konstanten Betriebsparametern (Gasdruck, Probentemperatur, Prozeßgaszusammensetzung und Wasserstoff-Partialdruck) sind allein die Oberflächenphänomene der Testmaterialien bestimmend für das Strom-Zeit-Verhalten der Wasserstoffpermeation. Änderungen einzelner Betriebsparameter können nur sinnvoll sein, wenn der Oberflächeneinfluß stetig und der Permeationszeitfaktor wenigstens nahezu konstant ist.



Probe

Die Proben Temperaturen werden mittels Thermoelementen und elektronischen Zweipunktreglern (Bitric M 2 A) eingestellt und konstant gehalten. Ihre Überwachung erfolgt automatisch durch Vielfach-Punktschreiber (Polycomp 2-K).

Ebenfalls automatisch registriert werden der Gesamtdruck des Prozeßgases, das abgeschiedene Kondensatvolumen (als Produkt aus einem Sammelvolumen und der Frequenz seiner Entleerungen) sowie die Volumenströme des abfließenden Trockengases und des zugeführten Wassers und Methans. Vollanalysen des Trockengases werden in festgelegten Zeitabständen erstellt. Für die kontinuierliche Messung des Wasserstoff- und Methangehalts im Trockengas ist die eingesetzte Apparatur (Caldos 4 T und Uras 2 T) in Kürze betriebsbereit.

Aus den Volumenströmen von Wasser und Methan, dem Kondensatvolumen und der Trockengasanalyse ergibt sich die Zusammensetzung des Prozeßgases und im Vergleich mit dem Gesamtdruck der Partialdruck des Wasserstoffs im Strang. In guter Näherung kann der herrschende Partialdruck auch aus dem Kondensatvolumen, dem Volumenstrom des Trockengases, dessen Wasserstoffgehalt und dem Gesamtdruck ermittelt werden.

Neben der automatischen Betriebsüberwachung werden bei täglichen Kontrollgängen die wichtigsten Einstell- und Anzeigedaten in vorbereiteten Prüflisten vermerkt. Außerhalb der üblichen Arbeitszeit ist ein Personaleinsatz in der Anlage normalerweise nicht erforderlich. Wenn die entsprechende Instrumentierung und die Verkabelung zum Digital-Converter fertiggestellt sind, wird auch die on-line-Erfassung der Parameterdaten für eine Versuchsauswertung im off-line-Betrieb durch den vorhandenen Prozeßrechner nach vorbereiteten Programmen möglich sein.

Im laufenden Rechnerprogramm werden die den Probenpositionen entsprechenden Permeations-Meßdaten, der Zeitpunkt der Messung und diverse Hilfsdaten erfaßt und über Spezial-Magnetbänder sowie Datendrucker ausgegeben. Für die Messung der Permeationsströme, d.h. des Volumengehalts an Wasserstoff im jeweiligen strömungskonstanten Arbeitsgaszweigstrom, steht für jeden der beiden Versuchsstränge ein Stromleitsystem und eine Gas-Chromatographie-

Apparatur mit automatischer Meßfolgesteuerung zur Verfügung. Die Leitsteuerung der einzelnen Transport- bzw. Arbeitsgas-Zweigströme erfolgt synchron mit dem Arbeitstakt der Meßfolgeautomatik. Auf diese Weise können die Meßzellen jedes Strangs der Reihe nach abgefragt und die dort entsprechend den jeweiligen Bedingungen anfallenden Wasserstoffkonzentrationen in einstellbaren Zeitabständen gemessen werden.

Das Problem einer Verschmierung aufeinanderfolgender Arbeitsgaszweigströme zum GC-Analysator konnte durch den Einsatz getrennt angeordneter Mehrwegeventile und eine Spülperiode nach jedem Umlitvorgang zufriedenstellend gelöst werden.

Die Einspülzeit der einzelnen Proben in das Meßsystem betrug bisher 1 min und die von der Retention in der Trennsäule der GC-Einheit abhängige Analysierzeit vorzugsweise 9 min. Zur Kontrolle der gas-chromatographisch erfassbaren Fremdgasgehalte in den Zweigströmen infolge möglicher Leckage oder ungenügender Reinheit des Arbeitsgases kann das gesamte in der eingestellten Meßzeit anfallende Analysenspektrum auf parallel angeschlossenen Potentiometer-Schreibern registriert werden. Verschiedene im Abfrage- und Meßturnus mitlaufende Kontrollgasgemische weisen auf Störungen oder Veränderungen im Meßsystem und danach gegebenenfalls erforderliche Kalibrierungen hin. Die automatisch dem jeweils zufließenden Zweigstrom entnommene Probe (15 ml) wird in der bereits erwähnten Trennsäule in Komponentenfraktionen aufgeteilt und so vom ebenfalls optimal gereinigten Trägergas durch zwei Detektoren geleitet. Im Einklang mit der jeweiligen Meßbereichscharakteristik werden vom Prozeßrechner bei Gehalten bis 1000 vpm H_2 die Meßsignale aus einem Hochfrequenz-Gasentladungs-Detektor und über 1000 vpm die Signale aus einem Wärme-Leitfähigkeits-Detektor erfaßt. Die im Oberschneidungsbereich von 100 bis 10000 vpm H_2 willkürliche Abgrenzung entspricht der speziellen Erfahrung im bisherigen Meßbetrieb.

Zur erwähnten Reinigung des als Transportmedium verwendeten Argons, das als Trägergas der Analysenprobe durch das Meßsystem und als permeierten Wasserstoff transportierendes Arbeitsgas (analog dem in der Praxis primärseitig verwendeten Heliumkühlgas) eingesetzt ist, ist folgendes zu bemerken:

Sie ist grundsätzlich erforderlich, weil in einzelnen Gasgebinden verschiedener Lieferanten, selbst in denen mit Zertifikat, erfahrungsgemäß Wasserstoff, Sauerstoff und Wasserdampf bis zu 50 vpm enthalten sein können. Es erscheint deshalb vorteilhafter, Argon von geringerer Qualität in einem Cu/CuO-Bett und einer nachfolgenden Molekularsiebschüttung zu reinigen, als hochreines Gas ohne Vorkehrungen einzusetzen. Durch die Reinigung wird nach jedem Wechsel von Vorratsgebinden ein gleichmäßig niedriger schädlicher Fremdgasgehalt gewährleistet. Mit Hilfe nachgeschalteter Oxisorb-Filter, d.h. einer chemisorptiven Sauerstoffbindung an mit Chromsäure ($\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O}$) getränktes Kieselgel, kann bei der minderen Gassorte eine Reinheit erzielt werden, die größer als bei qualifizierten Handelsgasen und vor allem erheblich zuverlässiger ist.

Wir halten es dagegen nicht für möglich, durch diese oder eine andere mit vertretbarem Aufwand durchgeführte Reinigung des primärseitigen Arbeitsgases den Sauerstoff- und Wasserdampf-Partialdruck soweit zu senken, daß im Testverlauf eine vollständige adsorptive Belegung der äußeren Probenoberfläche mit Sauerstoff und eine entsprechende Oxidationsaktivität verhindert werden kann. Nach der Oxisorb-Behandlung beträgt der O_2 -Partialdruck immer noch etwa 10^{-5} torr neben einem Wasserdampfdruck von ca. 10^{-6} torr hinter dem Molekularsieb. Nach unserer Information wurde auf chemisch reinen Metalloberflächen im abgeschlossenen Vakuumsystem bei 10^{-7} torr Luftdruck noch ein Auftreten von Anlauffarben beobachtet.

Eine wichtige Ergänzung der beim Betrieb getroffenen Maßnahmen zur Charakterisierung der Versuchsbedingungen stellt die Untersuchung des Oberflächenzustandes der Proben nach einer Testperiode dar. Für diese sogenannte Nachuntersuchung werden die ausgebauten Probekörper axial gemäß einem Aufteilungsplan zerlegt, wobei die Erhaltung des vorgefundenen Zustandes mit großer Sorgfalt angestrebt wird. Die Zerlegung erfolgt trocken unter Vermeidung starker Erwärmung und Erschütterung. Über das betreffende Untersuchungsprogramm und bisherige Ergebnisse wurde von Herrn Dr. Röhrig berichtet.

Für jeden Testlauf werden Betriebsanweisungen und Betriebszustandspläne auf der Basis des jeweiligen Versuchsprogramms erstellt, die alle vorgesehenen Operationen in der Versuchsperiode vorschreiben und den jeweils eingestellten Medienstrom veranschaulichen. Für ruhige und sichere Manipulationen besonders im Anfahrbetrieb und bei Parameteränderungen ist diese Praxis von Vorteil und sie läßt außerdem den Experimentator im Kurz- oder Langzeitversuch schnell eine genaue Übersicht über das relativ komplizierte Betriebssystem gewinnen.

Eine schnelle Übersicht ist besonders dann von Nutzen, wenn Störungen auftreten, die zu unfallträchtigen Gefahrenzuständen führen können. Über das vorhandene Sicherheitsvorsorgesystem wurde früher (bei der Darstellung des Prüffeldaufbaus) berichtet. Hier kann festgestellt werden, daß in den bisherigen Betriebsperioden die automatischen Warn- und Schaltfunktionen dieses Systems, wenn sie zur Prüfung oder im Störfalle ausgelöst wurden, erwartungsgemäß wirksam waren. Im einzelnen konnten z.B. bei gezielten, mit gebotener Vorsicht durchgeführten Manipulationen zur Eingrenzung kleinerer Störquellen (wie Druck- und Strömungsschwankungen) erwartete, örtlich die MAK-Grenze überschreitende CO-Konzentrationen vom installierten Warnsystem detektiert werden. Einige Male erfolgte die vorgesehene Abschaltung der Gas- und Wasserzufuhr infolge Überschreitung der eingestellten Volumenstromgrenze des Wassers, hervorgerufen durch Leckagen der bereits erwähnten Pumpendichtung. Normalerweise konnte die Störung durch jeweils stärkeres Anpressen der Dichtung behoben werden und nur im Falle ihrer notwendigen Erneuerung wurde eine stationäre Prozeßgasatmosphäre zwischen dem geschlossenen Eintritts- und Druckhalteventil aufrechterhalten. In einem Falle wurde auch die automatische Abschaltung eines Meßzellenofens infolge Thermoelementbruchs wirksam.

Die bisher bedeutendsten sicherheitsrelevanten Störfälle wurden durch ein teilweises Aufreißen der elektronenstrahl-geschweißten Decken- bzw. Bodenverbindungen bei 2 Probekörpern im höchsten Temperatur- und Druckbereich ausgelöst. Beide Fälle ereigneten sich während des Höchstbelastungs-Prüflaufs, der anweisungsge-

mäß allen Versuchsperioden vorausgeht und bei dem sich eine Argonatmosphäre im Prozeßgasraum befindet. Folgen waren (neben zerstörten Meßzellenhauben und Ofenabdeckungen) Druckabfall und Strömungszunahme im Strang. Dadurch wären bei der Beaufschlagung mit Prozeßgas die eingestellten Grenzkontakte der Manometer und der Strömungsanzeige über- bzw. unterschritten, die Sicherheits-Magnetventile in der Methanversorgungsleitung automatisch geschlossen und der Zufluß brennbarer Gase gestoppt worden.

Bei der Elektronenstrahl-Schweißung treten vorteilhafterweise weit geringer raumgreifende Veränderungen in den Schweißzonen der zu testenden Rohrabschnitte auf als bei konventionellen Verfahren. Trotzdem legen die genannten Störfälle den Verzicht auf dieses Schweißverfahren nahe, wenn seine zuverlässige Ausführung nicht entscheidend verbessert werden kann. Darüber hinaus empfehlen die hier gemachten Erfahrungen nachdrücklich ihre Berücksichtigung im weiteren Rahmen des PNP-Projektes.

4. NEW EXPERIMENTAL RESULTS FROM THE TEST FACILITY "AUWARM"

BY

M. HISHIDA,

W. DIEHL,

H. D. RÖHRIG

1. Introduction

This paper deals with experimental results of test run 1a and test run 2 in the facility "AUWARM" which was described in the paper 3. The objective of test run 1a was to study the hydrogen permeation through gasificating tubes of the steam gasificating plant. As the process gas in the gas generator is oxidizing atmosphere like the one in the reformer, we can expect that the oxide films are established on the gasificating tubes and that the established oxide layers reduce the permeation rate through the gasificating tubes to a large extent. However, few studies have been done on the hydrogen permeation through gasificating tubes. In test run 1a, we made the experiments on this problems. Test run 2 was the second one in a series of tests which had been plannd to observe the hydrogen permeation through the reforming tubes. In the test run, several cast and wroughtmaterials were tested at the temperature of 650⁰C. As the first attempt, the hydrogen permeation behaviour of the pre-oxidated samples were also observed.

2. Data acquisition system

Figure 1 shows the overall view of the instrumentation for the data acquisition via gas-chromatographs to the process computer. The primary gas of each test sample is analyzed by the gas-chromatograph. The analogue signals from the gas-chromatograph are converted to digital signals by the A-D converter and sent to the central processing unit (minicomputer). The mini-computer picks up the peak value of hydrogen gas and calculates the concentration of hydrogen gas in the primary Ar gas of each test

sample. The H₂ concentrations are printed out on the teletype (TTY) as well as the date. These data are also recorded on the magnetic tapes. The gas sampling by the gas-chromatograph is automatically switched from one test sample to another.

3. Experimental results

3.1 Experimental results with bare metals

In every test run, the hydrogen permeation rates through the bare metal were measured with pure hydrogen gas. It is important to know the permeation coefficient of bare metals. Because, it's a basic data in evaluating the effect of oxide film on the hydrogen permeation rate of reforming and gasificating tubes.

Figure 2 shows the comparison of hydrogen permeation coefficient of materials of IN and Incoloy series. The abscissa shows the reciprocal of the absolute temperature and the ordinate shows the permeation coefficient (for definition refer to the paper 2). The hydrogen permeation coefficients of Incoloy materials are somewhat larger than the ones of IN materials. The difference, however, is not so large for the practical purpose.

3.2 Experimental results under coal gasification conditions

The main objective of the test run 1a was to study the permeation through a coal gasificating tube in steam gasification concept. To answer this requirement, process gas simulating the coal gasification was used, as a testing gas. The composition of the gas is shown in Table 1.

Table 1. Composition of the testing gas

gas composition	percentage
CO	8.8-13%
CO ₂	4.3-6.5%
CH ₄	0.9-1.05%
H ₂	18-27%
H ₂ O	53-69%

The experiment was made in the pressure range from 5 to 10 bar and the temperature range from 450°C to 950°C, as shown in Figure 3. The second objective was to observe the permeation characteristics of an actual gasificating tube which had been operated in a gas generator. For this purpose, three test samples 107 to 109 were made from a gasificating tube which had been exposed to a process gas in a pilot plant. Material of the gasificating tube was Incoloy-800. For a comparison, test sample No 106 was made from a tube of bare Incoloy-800. The dimensions of all the test samples were the same.

The last objective was to study the effect of temperature change on the established oxide film. For this purpose the temperature was changed by many steps, in 7th day - 16th day. The hydrogen permeation flux increased with the temperature rise and after the temperature was kept at the constant value, it turned to decrease steeply.

It is difficult, however, to see the effect of temperature changes on the oxide film in figure 3. For the purpose of having a better and easier grasp of the effect of the temperature change on the oxide film, the measured permeation flux was compared with that of bare metal.

Figure 4 shows the hydrogen flux ratio of test samples 106 and 109. These test samples are the same like the former figure. The ordinate shows the ratio of measured hydrogen flux to the calculated flux through the bare metal of the same thickness. In calculating the flux ratio, the experimental data shown in fig. 2 were taken as the permeation coefficient of bare Incoloy-800. At the first step of the experiment, the hydrogen permeation rates were measured at 450°C. Hydrogen flux ratios of the both test samples reached constant values in a short time. After that, any noticeable decrease in the permeation rate was not recognized, because of the very slow oxidation speed at 450°C. The asymptotic flux ratio of the test samples No 107-109 lay in the range of 0.1-0.4. This means that the oxide layer had been established inside the test samples (No 107-109) by the preceding exposure to the process gas in the pilot plant. However, considering the fact that the flux ratios are not so small compared with the ones attained by the subsequent experiments at 800-950°C,

the pre-oxidated layer seemed to have been largely damaged in some procedures before the experiment (shut-down after exposure in the pilot-plant, cutting, welding). The flux ratio of the test sample 106 was about 0.9, which can be explained as follows: Before the beginning of the experiment, the test sample 106 had been exposed to Ar gas atmosphere at 450°C-950°C. The experimental fact that the flux ratio of 106 was a little less than 1 would be explained by a thin oxide film which had been built by a very small amount of O₂ in Ar gas.

At the next step of the experiment, the temperature was raised up to 800°C and 950°C. In both cases, the flux ratio decreased steeply. This is explained by the built up of an oxide film. By the operation at 800°C, the flux ratio decreased to around 10⁻² after 40 hours. And the additional 50 hours' operation decreased the flux ratio to an asymptotic value of 10⁻³-3x10⁻³.

As shown in Figure 3, when the temperature was raised up, the measured oxide flux increased greatly. And, it seems like bursts of the oxide layer. In Figure 4, however, it can be said that the steep increase in the measured flux was caused mainly by the temperature dependency of the permeation coefficient, that is, by the higher permeation coefficient at higher temperatures.

By the way, the oxidation behaviour of test sample 109 is almost the same as that of 106. It means that the permeation rate of 109 (as well as 107 and 108) was largely controlled by newly established oxide layers. In the next experimental step, the temperature was lowered to 500°C by 5 steps, and it was again increased to 950°C. The flux ratio of 106 decreased a little with the temperature drops, and it went back to almost the same asymptotic value as before, with the subsequent temperature rise. It seems to indicate that the oxide film of 106 was not damaged and that the apparent activation energy of the oxidated test sample 106 was almost the same as that of the bare metal (=15.5 kcal/mol). One can imagine the possibility that the activation energy is even higher than that of bare metal when the influence of thermal expansions of the metal is taken into account: A temperature decrease causes a shrinkage of the metal. It exerts compressive forces on the oxide scale, which can close pores in the oxide scale and diminish paths for direct access of hydrogen gas to the bare metal. This effect seems to be

reversible when the temperature is again increased.

On the other hand, the flux ratio of 10^9 became higher than the asymptotic value at 950°C by a factor of 10, when the temperature was lowered to 500°C . As the experimental conditions for all the test samples were the same, it is considered that the increase in the flux ratio of 10^9 indicates that the established oxide layer was damaged by the temperature drops. It is also supported by the fact that, in the subsequent temperature rise to 950°C , the flux ratio of 10^9 decreased to the same asymptotic value as before by an annealing effect or re-establishment of the damaged oxide layer.

Even when the damages occurred, the flux ratio was still less than 10^{-2} as shown in the figure. It leads to a beneficial conclusion that the naturally established oxide layer is effective for decreasing the hydrogen permeation rate.

As a comparison of several stages of the oxidation, the present experimental data are shown in Arrhenius plot (figure 5).

The highest curve represents the permeation flux of the bare metal. Several oxidation stages are demonstrated by the curves (I) - (V) and the group of data points (IV). By the exposure to the oxidation atmosphere of high temperature, the initial stage of the oxidation went down to the last stage, through the intermediate stage. And the permeation rate reached the value of about 10^{-3} times smaller than that of the bare metal. The last stage of the oxide layer was damaged by the several steps of temperature drop. And the permeation flux went up a little by the damages. But, the permeation flux was again decreased to almost same level as the last stage of the oxide layer, by the annealing effect or re-establishment of the oxide layer.

3.3 Experimental results under steam reforming conditions at 650°C

In the test run 1, before 1a, we tested the effect of oxidation behaviour on the hydrogen permeation through the reforming tube at the temperature of 800°C .

One object of the present test run No 2 is to study the effect of oxidation at the temperature of 650°C .

Although the test is continued for some special measurements, the first results can be described here. Table 2 shows the experimental conditions.

Table 2 Experimental conditions of test run 2

Sample No.	1o2, 1o3*, 1o4*	1o5	1o6,1o7*	1o8, 1o9
material	IN-519	IN-638	Incoloy-8ooH	Incoloy-8o2
inner radius	2.6-2.94 cm	2.73 cm	1.31 cm	2.14 cm
outer radius	3.91-3.94 cm	3.93 cm	2.11 cm	2.42 cm
thickness	1.0-1.3 cm	1.2 cm	0.8 cm	0.28 cm
$r_i \ln r_o / r_i$	0.85-1.05 cm	1.01 cm	0.62 cm	0.26 cm
length	15 cm	15 cm	15 cm	15 cm
temperature	65o°C (500°C - 750°C) 3o bar (1o - 3o bar) 7.71 bar (2.6 - 7.71 bar) process gas produced in a reforming tube. [CH ₄ :11-15%, CO ₂ : 5%, CO:1.4-1.6%] [H ₂ : 25-26%, H ₂ O : 52 - 57%]			
pressure				
H ₂ partial pressure				
testing gas				
remarks				
	1o4*; pre-oxidated (B)			

Figure 6 shows the measured hydrogen flux of wrought and cast materials. The horizontal axis is the testing time and the vertical axis is the measured hydrogen flux. The experiments were done at the pressure of 3o bar and at the temperature of 65o°C. Measured hydrogen fluxes of all the test samples decreased with time. This decrease is explained by the growth of oxide films. Now, when the oxide layer has no defects, as illustrated by the picture, permeation flux is controlled only by the oxide film. And it does not depend upon the thickness

of the metal. In this idealistic or hypothetical case, the measured data can be compared directly with one another, as mentioned before. (refer to the paper 2).

These data show that Incoloy materials are oxidized more rapidly than IN materials at the temperature of 650°C , while the oxidation speeds of IN material and Incoloy material were almost same at the temperature of 800°C . In case of Incoloy materials, oxide films nearly in equilibrium were attained by 40-60 days' operation. On the other hand, it took a long time for IN materials to get equilibrated oxide films. So, it is not so effective that the oxidation still continues with almost constant rate.

At 33rd and 47th day, hydrogen flux increased abruptly, by the damage in oxide film. The damage was caused by un-intentional temperature and pressure changes. In spite of the damage of the oxide layer, the permeation flux was less than the initial values. And the peak values of Incoloy sample were lower than that of IN samples.

By a comparison between 4 curves, we can say that the oxide layer of Incoloy samples was better than that of IN samples at the temperature of 650°C , in spite of the damages. This statement, however, applies not necessarily for the material itself. In the course of our investigations, we have found it very important to pay much attention to the initial surface conditions of the test specimens. In the present case, it cannot be excluded that the materials' behaviour was affected to some extent by passivating layers (conf. paper 2).

Another way of a comparison between measured data of 4 test samples is made in Figure 7, under the assumption that the established oxide layers are highly defective. When the established oxide layer includes many defects, such as fine paths, and cracks, the overall permeation behaviour is assumed to be controlled by the portions of the metal which are directly accesible for hydrogen gas through defects. In this case, it is better to compare measured data in terms of the flux ratio, as shown in Figure 7. In the present test, the main results obtained by this comparison were almost the same as that obtained in Figure 6.

The second objective of the test run was to study the permeation behaviour of the samples which were tentatively pre-oxidated at two companies in a controlled gaseous atmosphere. Two questions ought to be answered in this context:

- (1) hydrogen permeation reduction.
- (2) thermodynamical stability.

Figure 8 shows the comparison of measured data between pre-oxidated samples and non-pretreated sample. The inner surface of test sample No 1o4 was pre-oxidated by the company A. And the test sample No 1o3 was pre-oxidated on both surfaces by the company B. The test sample 1o2 was not pre-treated. The dimensions and material of all the samples were the same. The ordinates are the measured hydrogen flux and the flux ratio, respectively. The flux ratio of the pre-oxidated samples was 10^{-1} to 10^{-2} times smaller than that of bare metal. It cannot be said, however, that the decreasing factor of hydrogen permeation was improved by the pre-oxidation treatment. However, the oxidation slope of the pre-oxidated samples is very slow, comparing with the non-treated sample. It seems to indicate that the pre-oxidated layer was almost stable against the further oxidation. If it is possible to get the pre-oxidated layer less permeable than present ones, and yet stable like those, we can say that the pre-oxidation will be one of good methods to prevent the hydrogen permeation.

From these results, we have got to know again that the permeation rates are largely reduced by the oxide film. We have also learned, that the established oxide layer was sometimes rather sensitive against temperature changes. Therefore the attempts were made to get more stable oxide layers by the pre-oxidation treatment. But, permeation attenuation was not so large. In the future, we would like to study the stability of the naturally established oxide layer against the temperature and pressure changes as well as to find a good method of pre-treatment.

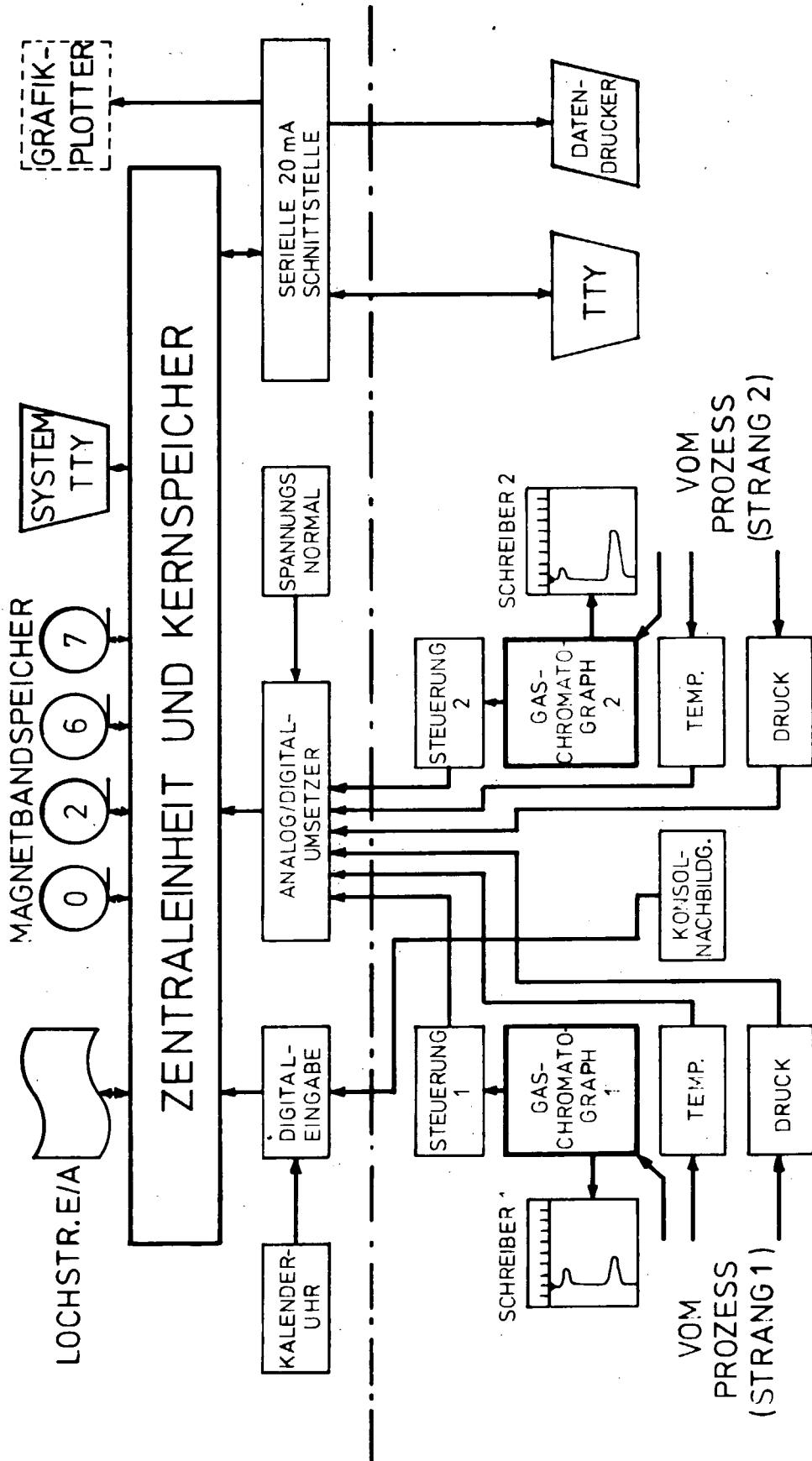


FIG.1: MESSWERTERFASSUNG

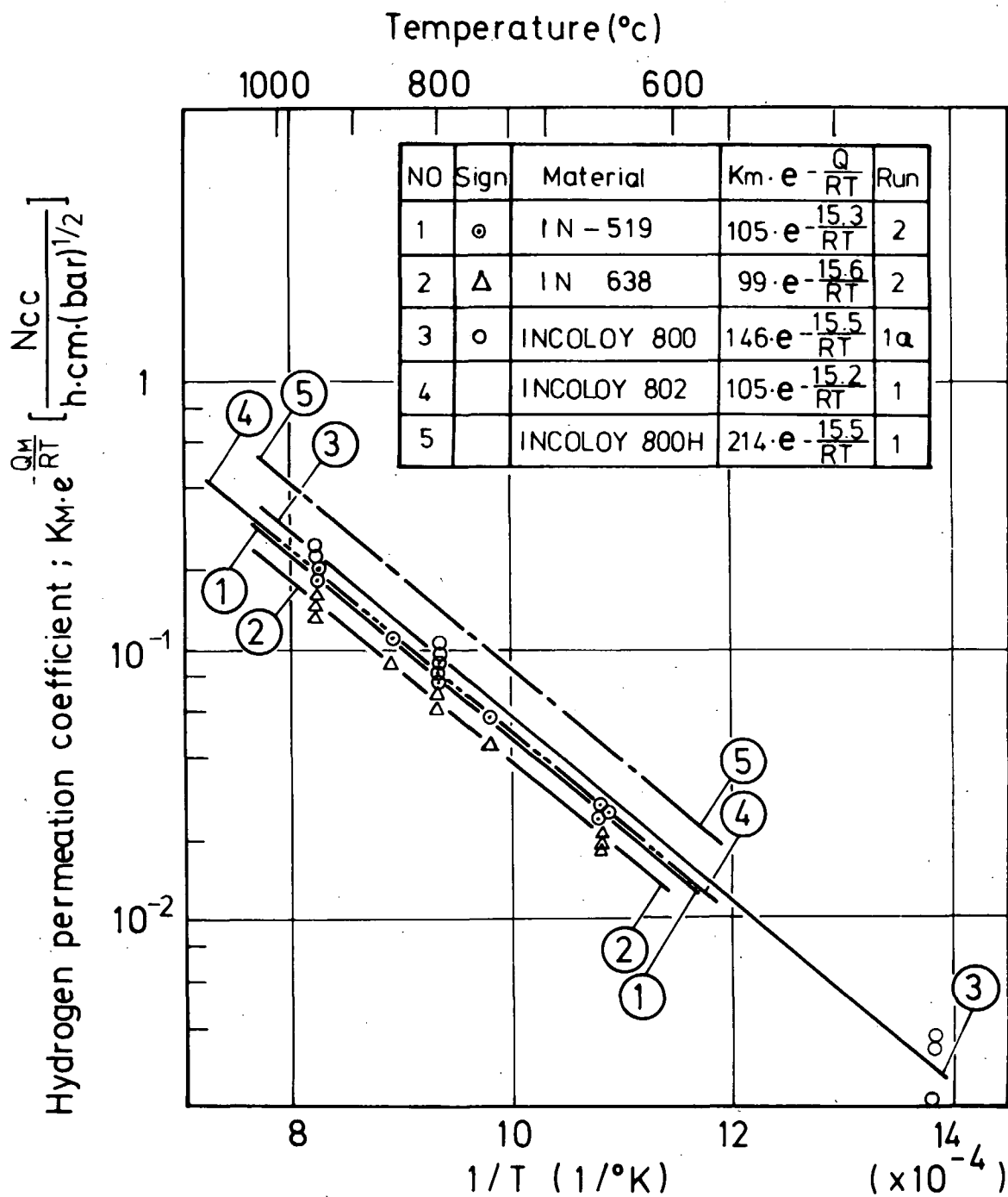


FIG. 2. HYDROGEN PERMEATION COEFFICIENT OF BARE METALS (ARRHENIUS-PLOT)

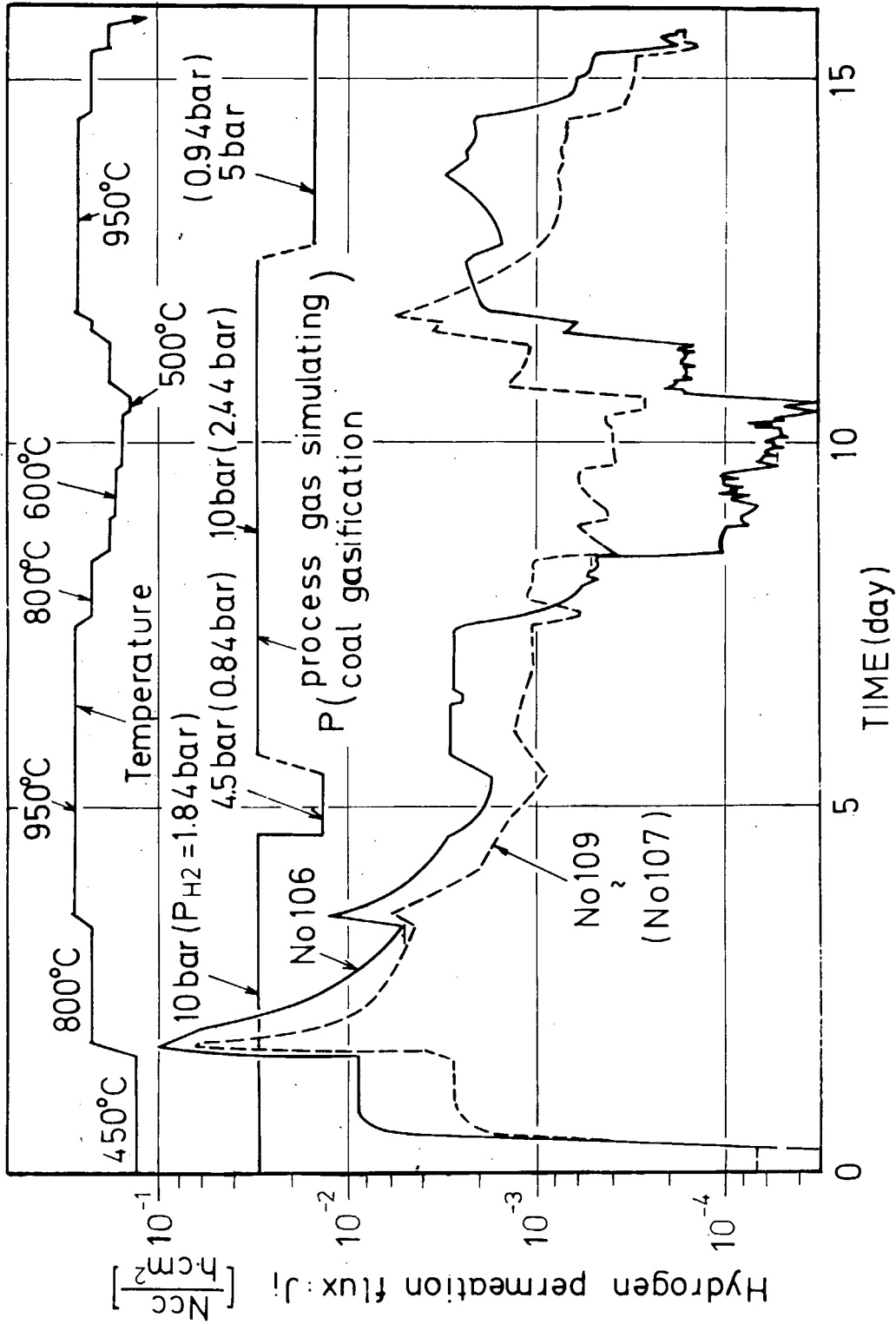


FIG.3. HYDROGEN PERMEATION FLUX MEASURED WITH TEST SAMPLE NO 106 AND NO 109 (Incoloy-800) TEST RUN 1a

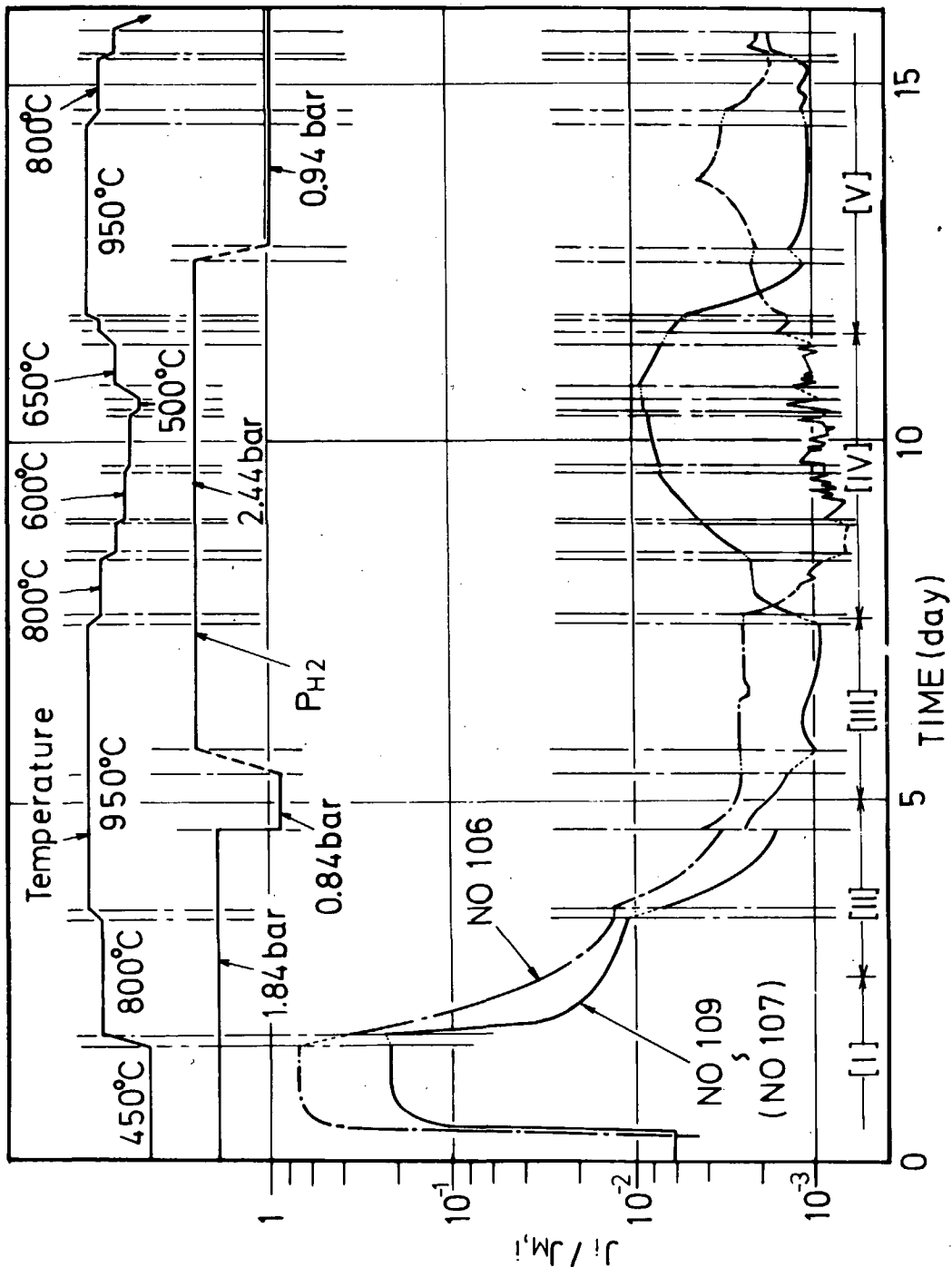
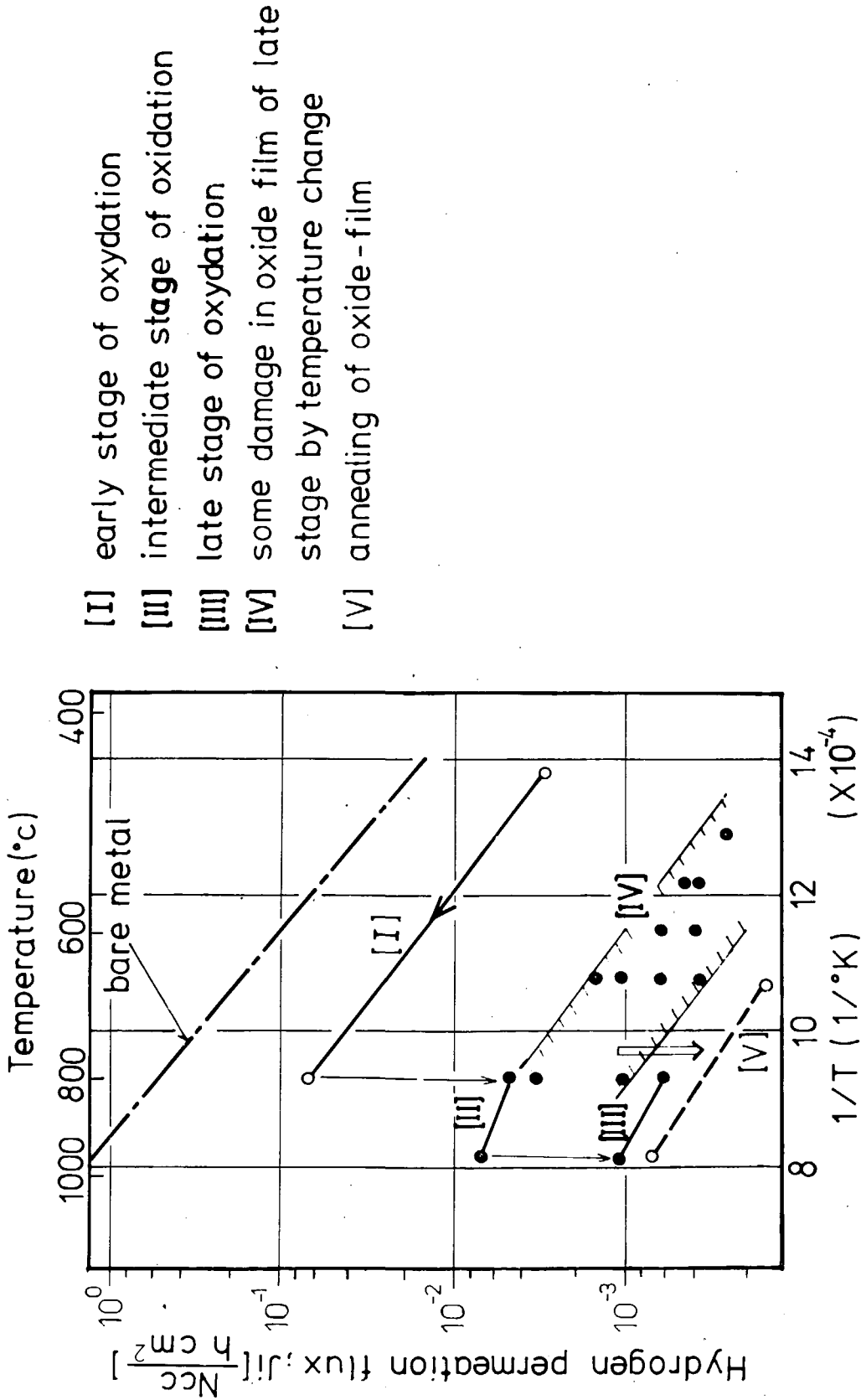


FIG. 4. HYDROGEN FLUX RATIO ; $J_i/J_{M,i}$ (TEST SAMPLE NO 106, NO 109)
TEST RUN 1a.



- [I] early stage of oxydation
- [II] intermediate stage of oxidation
- [III] late stage of oxydation
- [IV] some damage in oxide film of late stage by temperature change
- [V] annealing of oxide-film

FIG.5. THE EFFECT OF TEMPERATURE AND TIME DURING THE EXPOSURE TO THE PROCESS GAS (TEST SAMPLE NO 109)

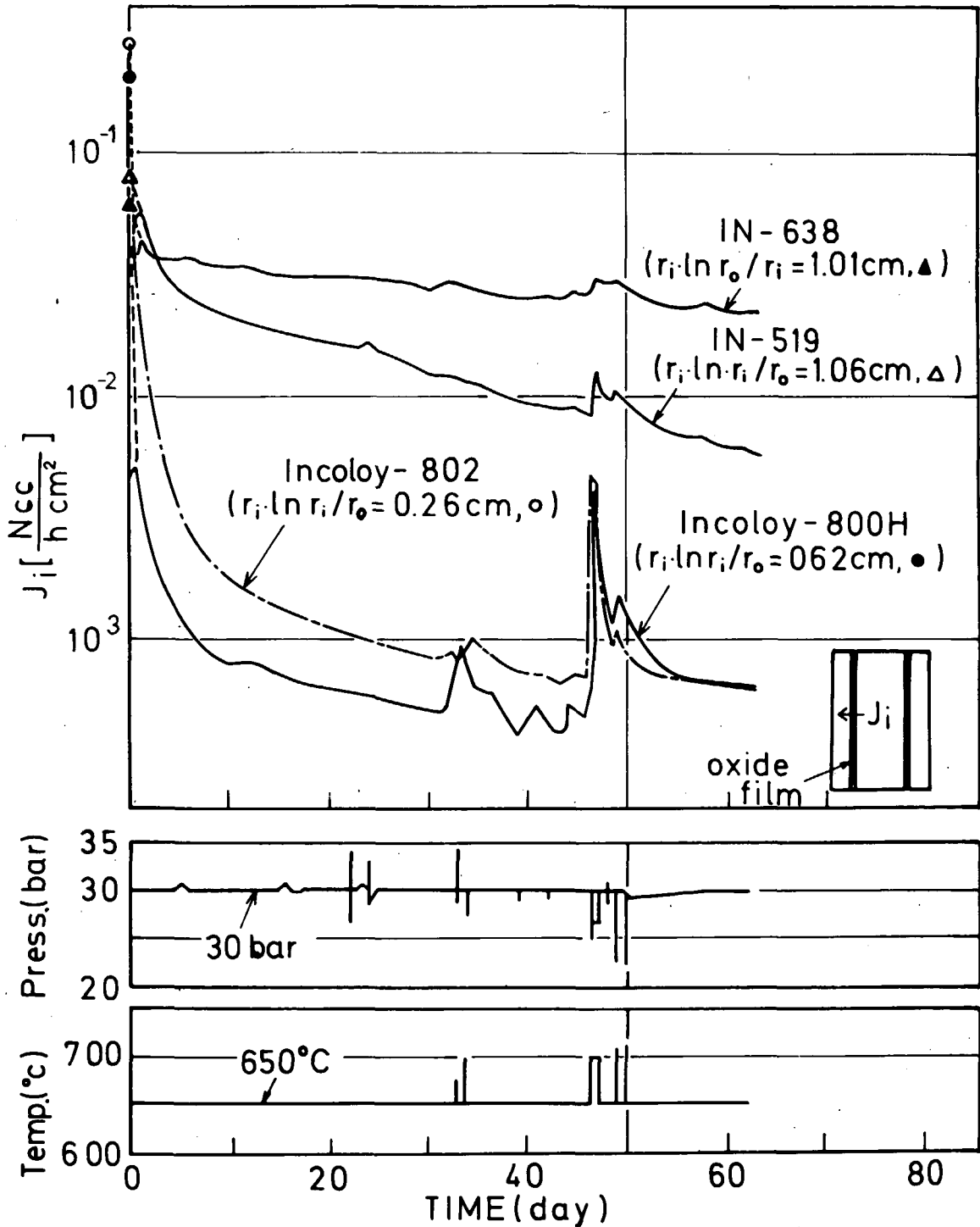


FIG.6. MEASURED HYDROGEN FLUX OF 4 TEST SAMPLES (TEMPERATURE=650°C) TEST RUN NO 2

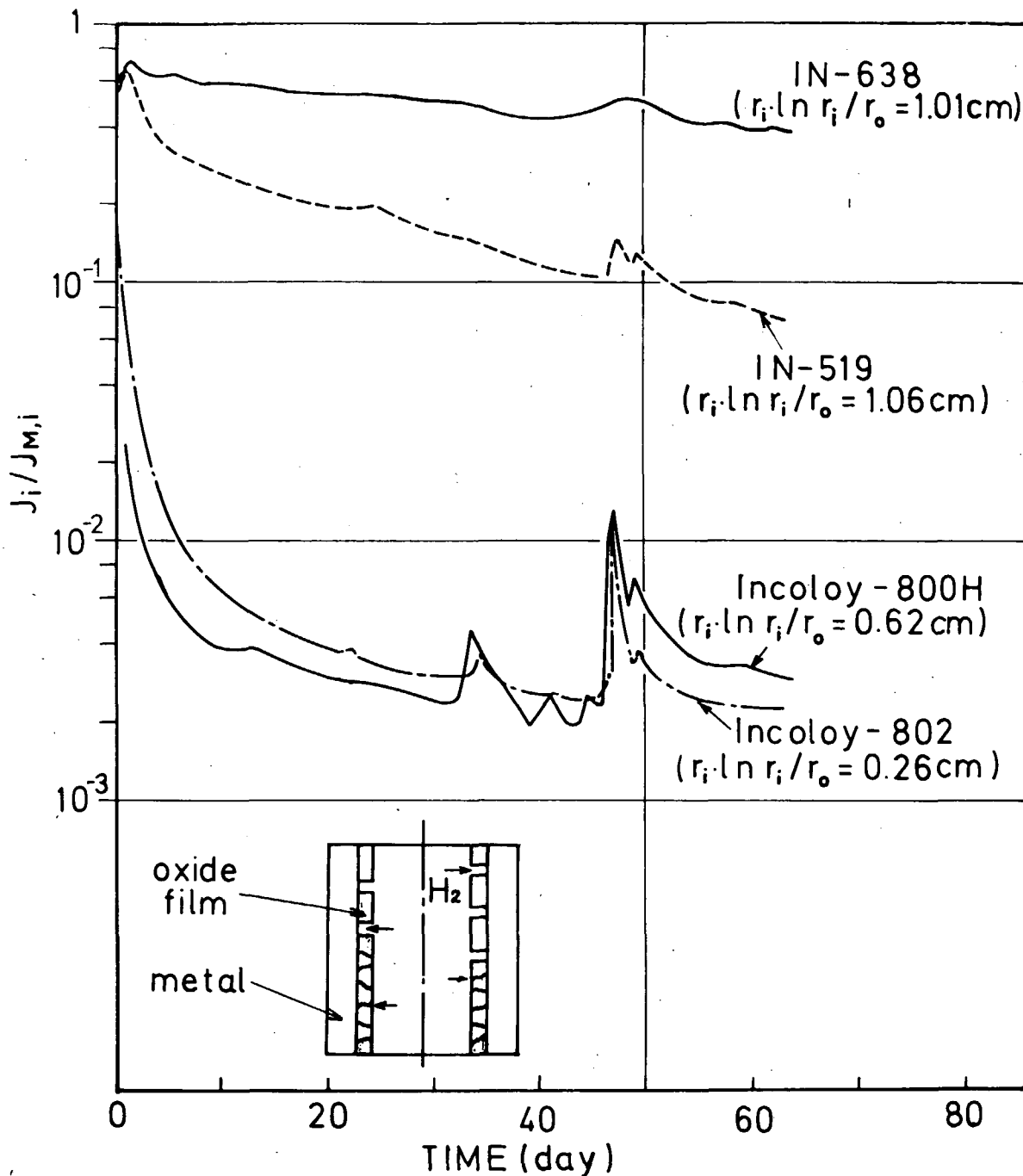


FIG.7. HYDROGEN FLUX RATIO, $J_i/J_{M,i}$, OF 4 TEST SAMPLES (TEMPERATURE = 650°C)

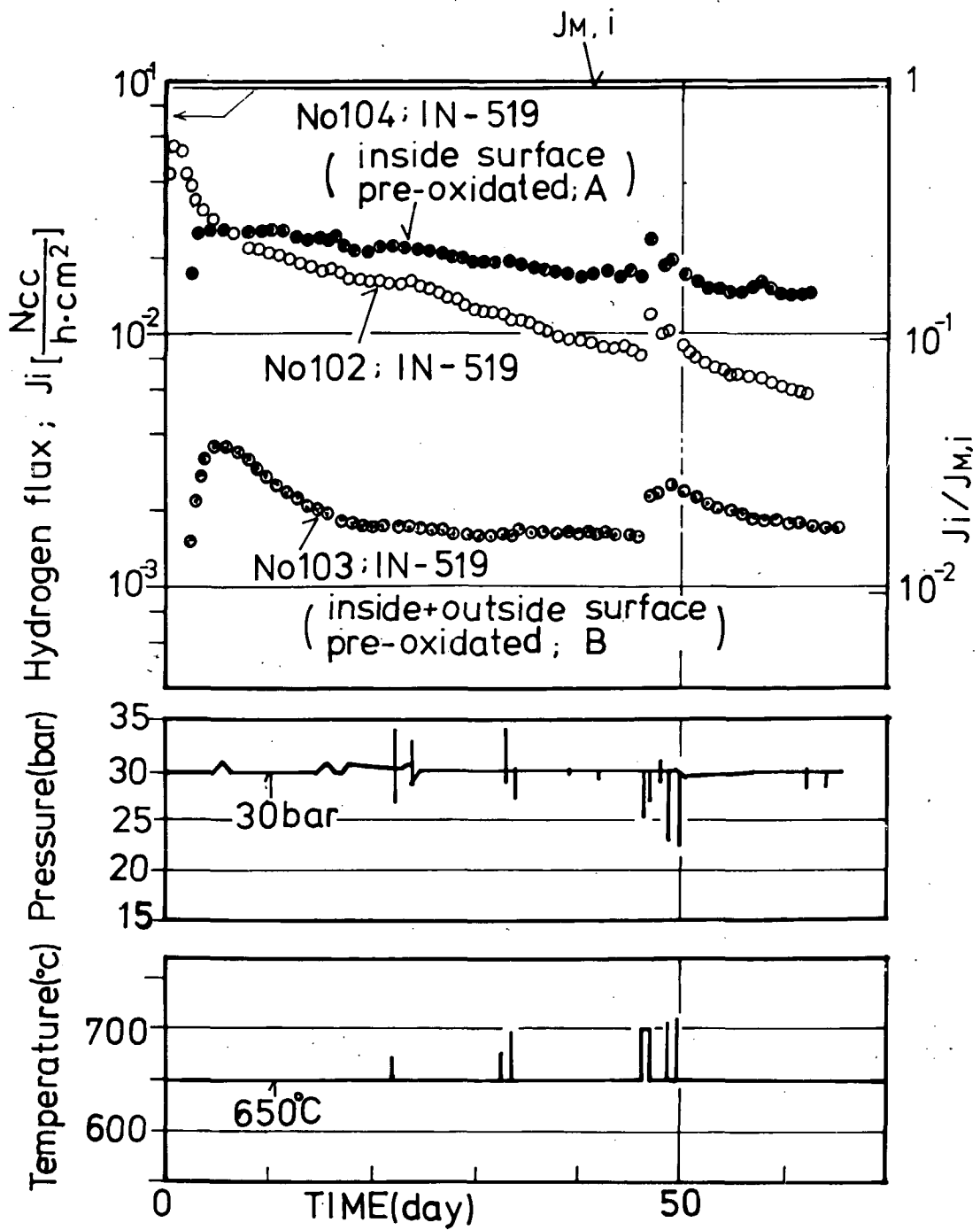


FIG.8. COMPARISON OF MEASURED HYDROGEN FLUX BETWEEN PRE-OXIDATED AND NON-PRE-OXIDATED SAMPLES (IN-519, $l=15cm$, $r_i = 2.6 - 2.9 cm$, $r_o = 3.9cm$)

5. WASSERSTOFF-DEUTERIUM-MODELLVERSUCHE ZUR TRITIUMPERMEATION

VON

H.P.BUCHKREMER

H.G.ESSER

1. Einleitung

Mit der H-D-Permeationsanlage soll der Durchgang von Wasserstoff und Deuterium durch Wärmetauscherwerkstoffe, sowie die Permeationshemmung von Oxidschichten untersucht werden.

Die Anlage wurde errichtet einerseits, zur Ergänzung und Erweiterung des Versuchsprogramms zur H₂-Permeation, andererseits als Vorstufe für eine in Bau befindliche T-Permeationsanlage. Es soll hierbei D₂ als Modellsubstanz für T₂ eingesetzt werden.

2. Aufbau der Versuchsanlage

Die Permeationsanlage läßt sich im wesentlichen in eine Versorgungs- eine Permeations- und eine Analyseneinheit unterteilen. (Bild 1)

2.1 Gasversorgung und Gasreinigung

Die Gasversorgung erfolgt über Gasflaschen mit hochreinen Gasen und Gemischen. Das H₂/H₂O-Gemisch des Sekundärkreises wird mittels einer Verdampfereinheit nach dem Sattdampfprinzip erzeugt.

Die Gase des Primärstranges werden zur Verhinderung von Oxidation mit Hilfe von Titan, Kupferoxid und Molekularsieb gereinigt. Dadurch sinkt der Partialdruck der Verunreinigungen auf $P_{\text{vges}} \leq 10^{-7}$ bar ($P_{\text{total}} \approx 1$ bar).

2.2 Permeationszelle

Sie enthält als wesentliche Bestandteile:

- den zwischen 20°C und 950°C regelbaren Rohrofen
- eine Quarzhaube (\emptyset 100 mm; Höhe 900 mm) als Permeationsbarriere zur Außenatmosphäre
- die Permeationsprobe aus dem zu untersuchenden Werkstoff. Das Innere der Probe wird als Sekundärseite bezeichnet, während außerhalb des Probekörpers von der Primärseite gesprochen wird.

Bild 2 zeigt die Skizze einer Rohrprobe. Darin ist angedeutet der Permeationsstrom von Deuterium aus dem Primär- in den Sekundärkreis und von leichtem Wasserstoff in die umgekehrte Richtung.

2.3 Gasanalyse

Zur Analyse können Teil- oder Gesamtströme aus dem Primär- bzw. Sekundärstrang (vor und hinter der Meßzelle) zur Analyse abgezweigt werden.

Dazu steht ein Gaschromatograph und ein Quadrupol-Massenspektrometer zur Verfügung.

Hiermit können die Wasserstoffisotope H und D in folgenden Konzentrationen nachgewiesen werden.

Gaschromatograph: $0,1 \text{ vpm} \leq C_H \leq 100\%$
 $0,1 \text{ vpm} \leq C_D \leq 100\%$
mit Gesamtladungsdetektor- und Wärmeleitfähigkeitsdetektor

Massenspektrometer: $10 \text{ vpm} \leq C_b \leq 100\%$
einige vpm $\leq C_D \leq 100\%$

3. Versuchsergebnisse

Es wurden bisher folgende Untersuchungen durchgeführt

- Messung des Isotopeneffektes bei der Permeation
- Beobachtung der Permeation beim Aufwachsen einer sekundärseitigen Oxidschicht
- Messung der Oxidschichtstabilität bei unterschiedlicher Permeationsrichtung

- Ermittlung der Barrierenwirkung von Oxidschichten

Nachfolgend werden die aufgeführten Messungen kurz erläutert.

3.1 Messung des Isotopeneffektes

Gemessen wurde an nicht oxidierte Rohrprobe. Die Permeation erfolgte von innen nach außen. Die Probe wurde innen mit hochreinen Argon-Wasserstoff(Deuterium)-Gemischen durchströmt ($\dot{V} \approx 100$ ml/min) während außen ein Trägergasstrom von nachgereinigtem Argon ($\dot{V} \approx 100$ ml/min) das Gas zur Analyseneinheit leitete.

$$\begin{aligned} 0,005 \text{ bar} &\leq p_{\text{H}_2}^1 \leq 0,04 \text{ bar} \\ p_{\text{D}_2}^1 &= 0,0098 \text{ bar} \\ p^1 &= 1 \text{ bar} \\ p^2 &= 1 \text{ bar} \end{aligned}$$

Temperatur: 450°C - 950°C

Für die H/D-Permeation gilt bei den vorliegenden Bedingungen:

$$\begin{aligned} \dot{V} &= K \cdot \frac{A}{x} \sqrt{p_2 - p_1} \\ \sqrt{p_1} &\ll \sqrt{p_2} \\ K &= K_0 \cdot \exp(-E_{\text{akt}}/RT) \end{aligned}$$

\dot{V} = Wasserstoff (Deuterium)-strom in cm^3/s

K = Permeationskoeffizient in $\text{cm}^3/\text{cm}\cdot\text{s}\cdot\text{bar}^{1/2}$

A = Permeationsfläche in cm^2

x = Wandstärke der Rohrprobe in cm

p_2 = Wasserstoff (Deuterium)-partialdruck in bar

E_{akt} = Aktivierungsenergie der Permeation in kcal/mol

R = Gaskonstante in kcal/mol

T = Temperatur in Kelvin

Bild 3 zeigt die nach den vorstehenden Formeln ausgewerteten Messungen.

Man findet folgenden Zusammenhang:

$$E_{\text{akt}}^{\text{H}_2} \approx E_{\text{akt}}^{\text{D}_2} \quad (\text{Steigungen der Geraden sind innerhalb der Meßgenauigkeit gleich})$$

$$K_{\text{H}_2} \approx 1,4 K_{\text{D}_2} \quad \text{Für die einzelnen Meßpunkte traten für } K_{\text{H}_2}/K_{\text{D}_2} \text{ Faktoren zwischen 1,27 und 1,51 auf.}$$

Bei den vorliegenden Bedingungen scheint also zu gelten:

$$\frac{K_{\text{H}_2}}{K_{\text{D}_2}} = \sqrt{\frac{M_{\text{D}}}{M_{\text{H}}}} \approx 1,4$$

M = Masse eines Wasserstoffisotops

Wenn man von diesen Ergebnissen auf die Verhältnisse bei der Tritiumpermeation schließt, so ist dabei zu erwarten:

$$E_{\text{akt}}^{\text{H}_2} \approx E_{\text{akt}}^{\text{D}_2} \approx E_{\text{akt}}^{\text{T}_2}$$
$$K_{\text{H}_2} : K_{\text{D}_2} : K_{\text{T}_2} = \frac{1}{\sqrt{M_{\text{H}_2}}} : \frac{1}{\sqrt{M_{\text{D}_2}}} : \frac{1}{\sqrt{M_{\text{T}_2}}}$$
$$\Rightarrow \frac{K_{\text{H}_2}}{K_{\text{T}_2}} \approx 1,7$$

In Bild 3 wurde die zu erwartende Tritiumkurve eingezeichnet (nicht gemessen).

3.2 Oxidation der Probeninnenfläche

Die Innenfläche der Rohrprobe wurde bei 800°C mit einem Argon-Wasserstoff-Wasserdampfgemisch oxidiert ($\dot{V}_{\text{ges}} \approx 100 \text{ ml/min}$). Der Primärkreis wurde dabei mit 100 ml/min Reinstargon durchströmt als Trägergas für den permeierten Wasserstoff. Die weiteren Versuchsbedingungen können Bild 4 und Bild 5 entnommen werden. Bei diesem Versuch sollte geprüft werden, ob sich die Oxidation durch ein bestimmtes Wachstumsgesetz (z.B. linear, kubisch, parabolisch) beschreiben läßt, weil man daraus u.U. zu interessanten Aussagen über die Schichtstruktur und die Porosität der Oxidhaut kommen könnte.

In Bild 4 ist der Abfall der Wasserstoffpermeation linear über der Zeit aufgetragen. Auffallend ist in dieser Darstellung der Knick in der Kurve nach 30 h Oxidationszeit. Hier tritt relativ plötzlich eine verstärkte Hemmwirkung für die Permeation ein. Wenn die Schicht nach einem der vorstehenden Gesetze aufwächst, so gilt der Ansatz

$$\begin{aligned} \dot{V}_{H_2} &\sim A \cdot t^n & t &= \text{Zeit} \\ \log \dot{V}_{H_2} &\sim B + n \cdot \log t & A &= \text{Konstante} \\ & & B &= \text{Konstante} \\ & & n &= \text{charakt. Exponent} \end{aligned}$$

Daraus folgt, daß sich in doppeltlogarithmischer Darstellung Geraden ergeben müßten, wenn der Ansatz erfüllt ist. Tatsächlich läßt sich die Oxidation durch 2 Geraden mit unterschiedlicher Steigung darstellen (Bild 5, Kurve I und II).

Nach 140 h Oxidationszeit wurde die Probe kurzzeitig in reinem Wasserstoff reduziert, was zu einem Anstieg der Permeation führte (Abbau der Schicht). Anschließend wurde wieder oxidiert (Kurve III). Auffallend ist dabei die gleiche Steigung von Kurve I und III zu Beginn der Oxidation.

Eine eindeutige Erklärung für das Abknicken der Kurven wurde bisher nicht gefunden. Es könnte sich evtl. um selektive Oxidation (Spinellisierung) bzw. Abbau von passivierenden Schichten handeln.

3.3 Oxidschichtstabilität bei unterschiedlicher Permeationsrichtung

Zum Testen der Schichtstabilität wurde eine unter Argon-Wasserstoff-Wasserdampf aufgewachsene Oxidhaut auf der Innenseite der Rohrprobe herangezogen. Dabei wurden entweder primär- oder sekundärseitig unterschiedliche H_2 -Partialdrücke eingestellt und auf der entgegengesetzten Seite der permeierte Wasserstoff in Reinstargon gemessen (Weitere Versuchsbedingungen siehe Bild 6).

Vorgehensweise:

Die oxidierte Probe wurde jeweils 24 h lang durch den permeierenden bzw. auftreffenden Wasserstoff reduziert. Der Permeations-

anstieg hierbei wurde registriert. Anschließend erfolgte wieder eine Oxidation bis zum ursprünglichen Permeationswert. Hiernach wurde erneut mit einem entsprechend höheren H_2 -Partialdruck reduziert. Jetzt folgt wieder Oxidation usw.

In Bild 6 kommt deutlich der große Unterschied im Schichtverhalten bei großen Wasserstoffpartialdrücken zum Ausdruck. Es ist für die Stabilität der Schicht wesentlich günstiger, wenn der Wasserstoff zunächst auf das Oxid trifft (Permeation von der Sekundärseite (innen) zur Primärseite (außen)). Aus Bild 6 folgt aber auch, daß der im HTR herrschende Tritiumpartialdruck von 10^{-9} bar keinen Einfluß auf die Stabilität der Schicht hat.

3.4 Ermittlung der Rückhaltefaktoren von Oxidschichten

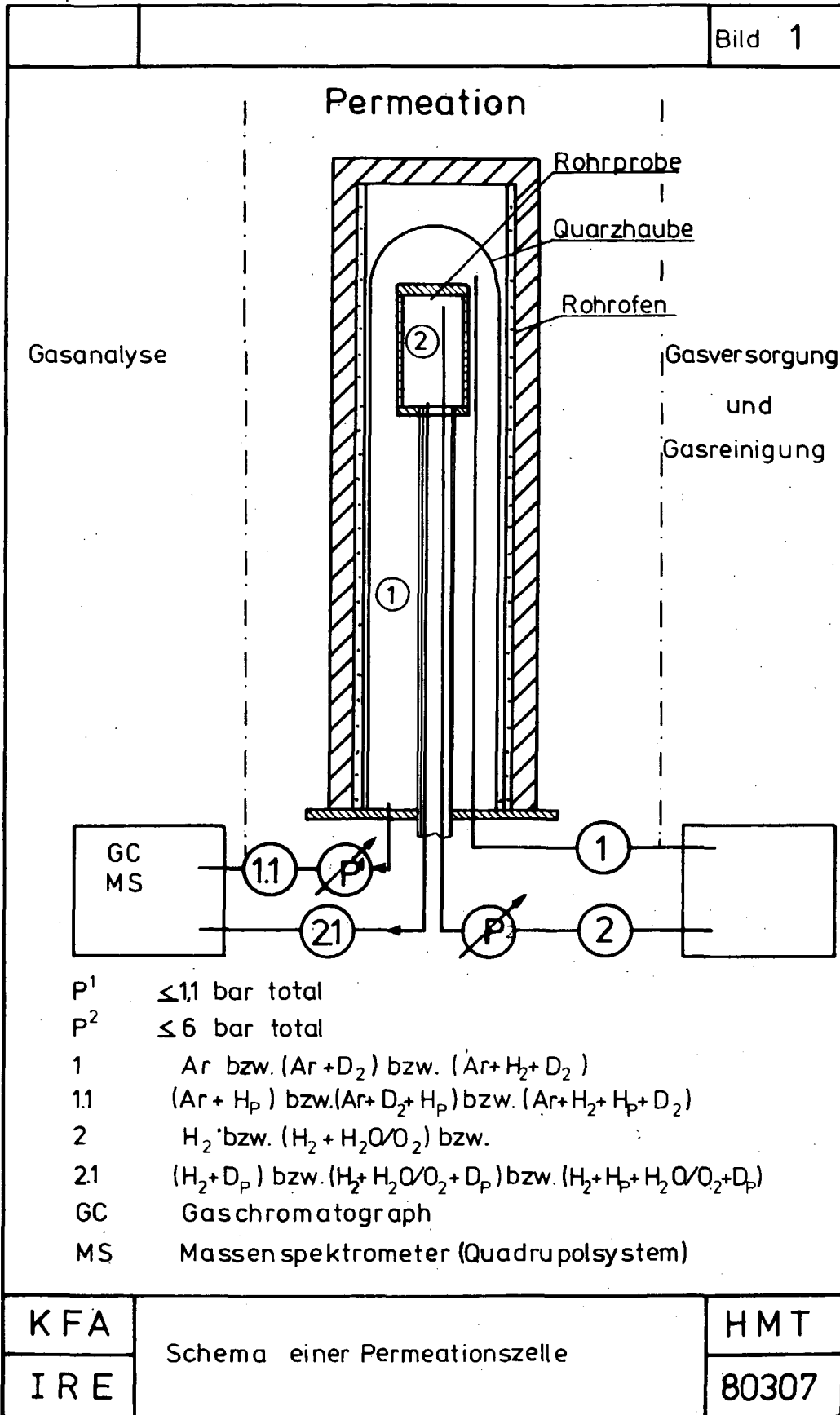
Unter Rückhaltefaktor soll hier das Verhältnis von Permeation ohne Oxid zur Permeation mit Oxidschicht verstanden werden.

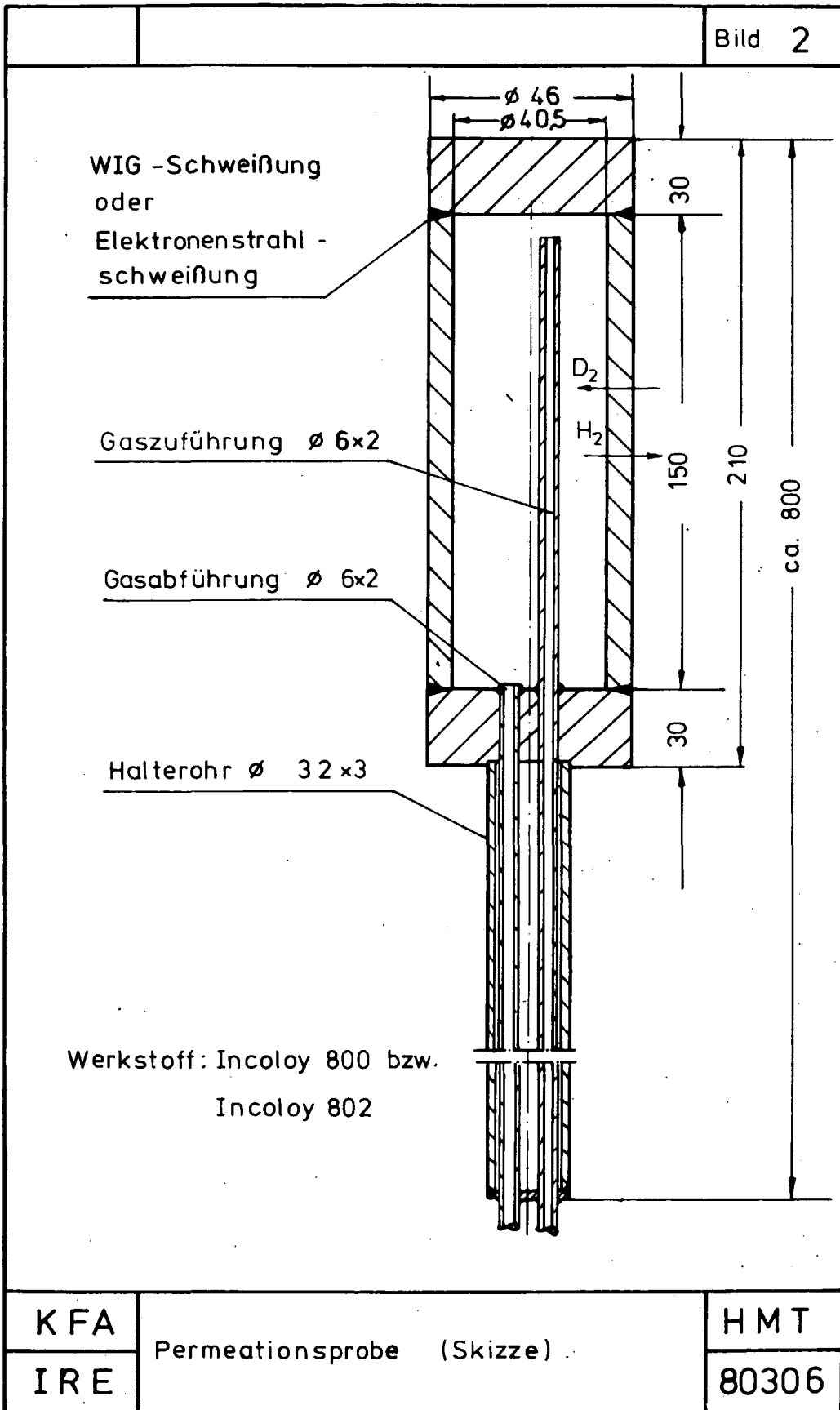
Zur Messung wurden die Proben innen mit einem $Ar/H_2/H_2O$ - bzw. H_2/H_2O -Gemisch beaufschlagt. Die Rohrprobe war außen von Reinstargon zur Aufnahme des permeierten Wasserstoffs umspült. Vorgehensweise:

Nach Beaufschlagung der Probe mit einem bestimmten H_2/H_2O -Gemisch wurde abgewartet bis die Permeation stationär war. Hiernach wurde wieder oxidiert und anschließend mit dem nächsten H_2/H_2O -Gemisch reduziert usw.

Bild 7 täuscht einen Anstieg des Rückhaltefaktors mit dem H_2 -Druck (bzw. H_2/H_2O -Verhältnis) vor. Die Steigerung ist jedoch wahrscheinlich auf die mit der Zeit fortschreitende Oxidation (Bildung schwer reduzierbarer Oxide; Spinellisierung) zurückzuführen. Versuchsdauer ≈ 1 Monat.

Man erkennt aus Bild 7, daß sich mit speziell erzeugten Schichten durchaus Rückhaltefaktoren von 1500 erzielen lassen. Diese Tatsache war u.a. Anlaß zur Initiierung eines Forschungsprogramms zur Erzeugung und Charakterisierung von Oxidschichten mit hohen Rückhaltefaktoren.





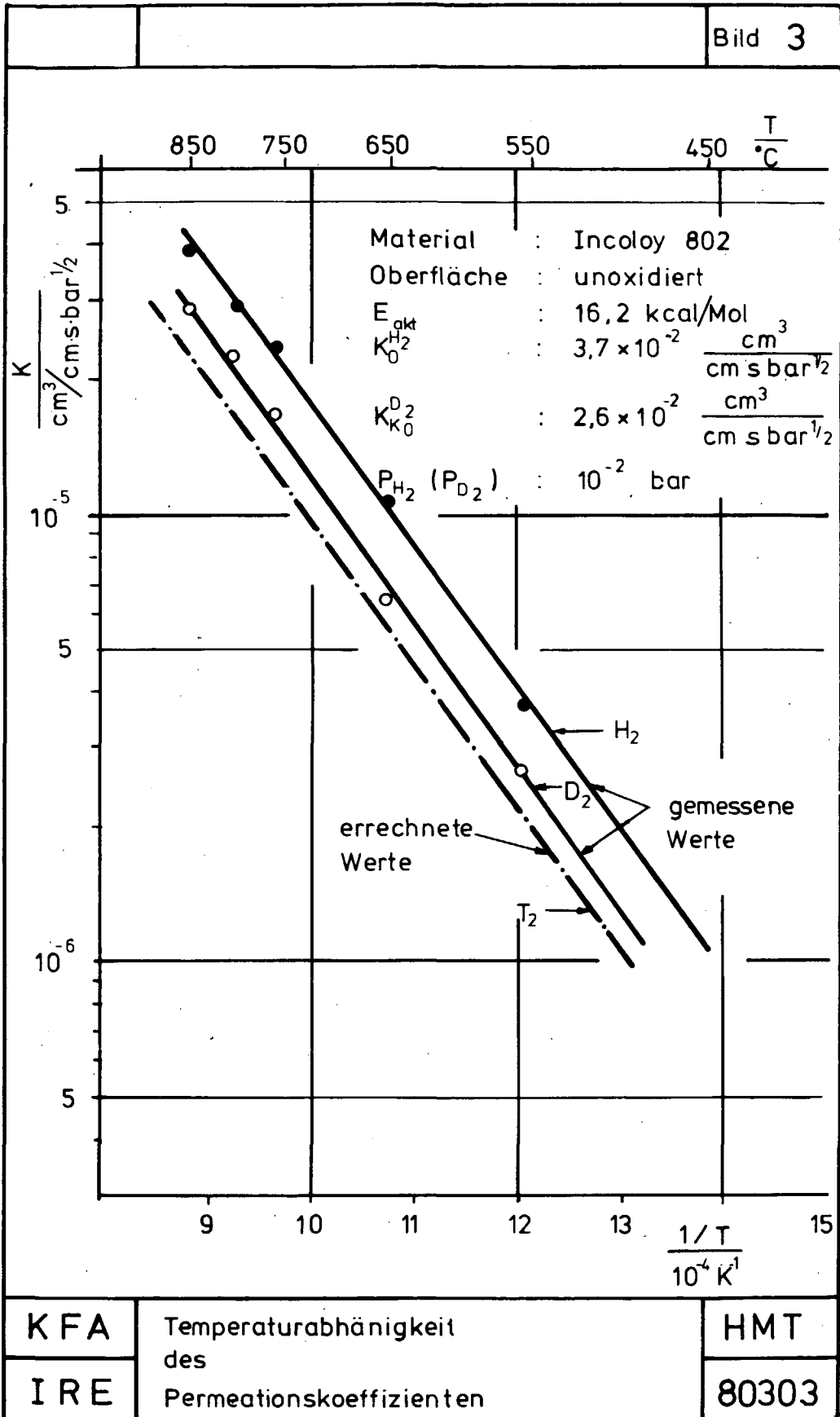
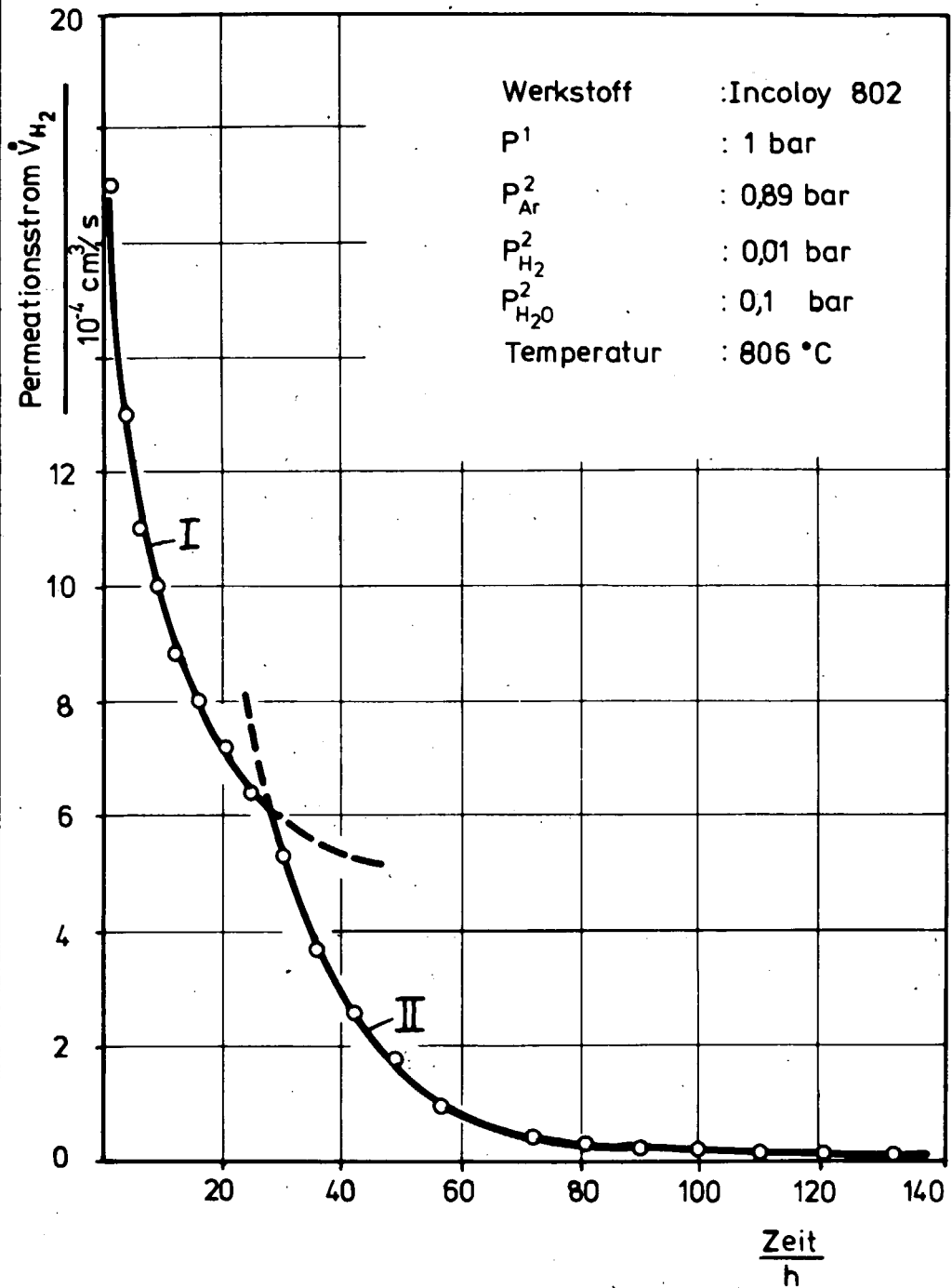


Bild 4



KFA

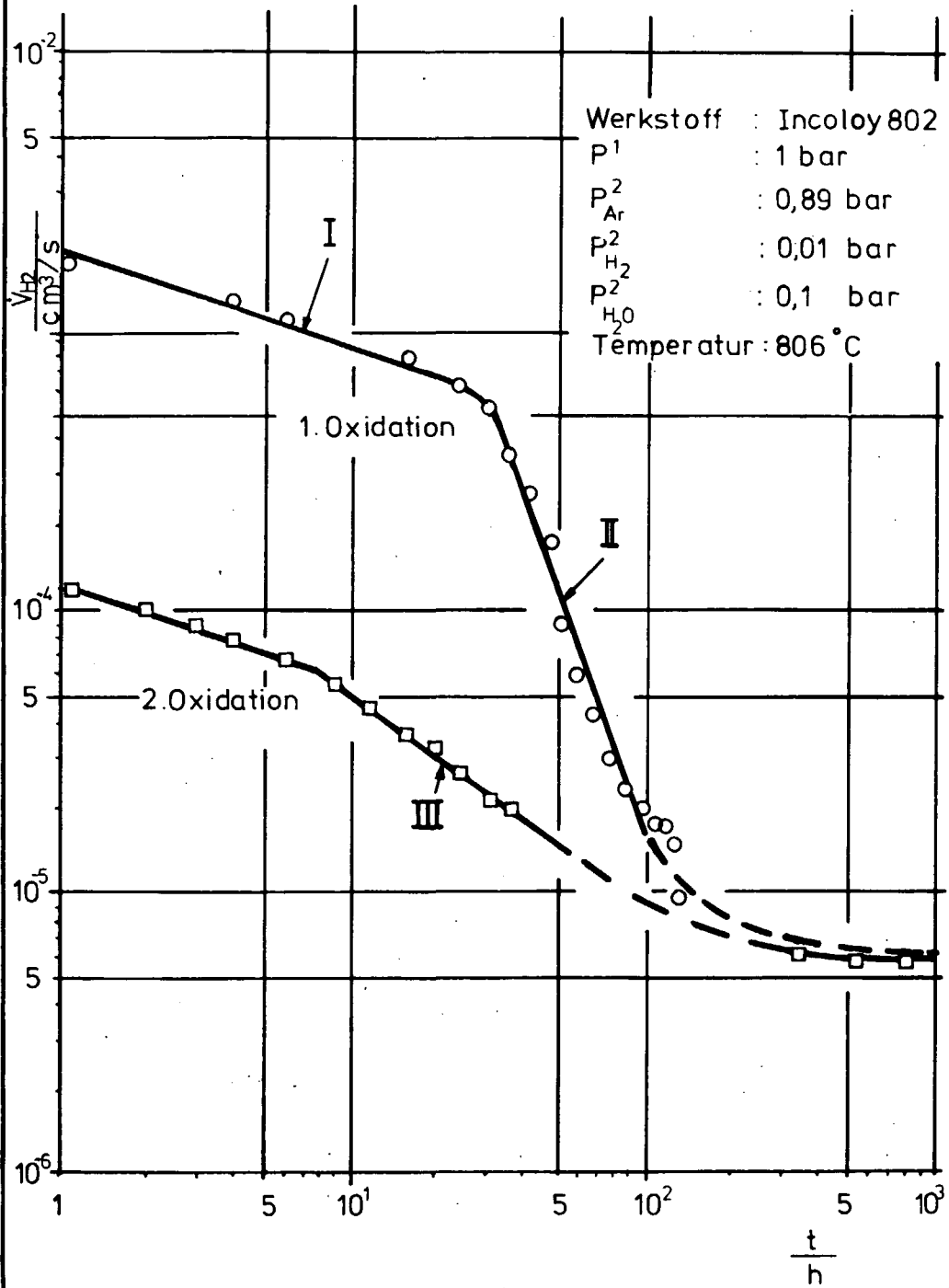
Permeationshemmung von Wasserstoff durch Aufbau einer Oxidschicht in der Rohrprobe

HMT

IRE

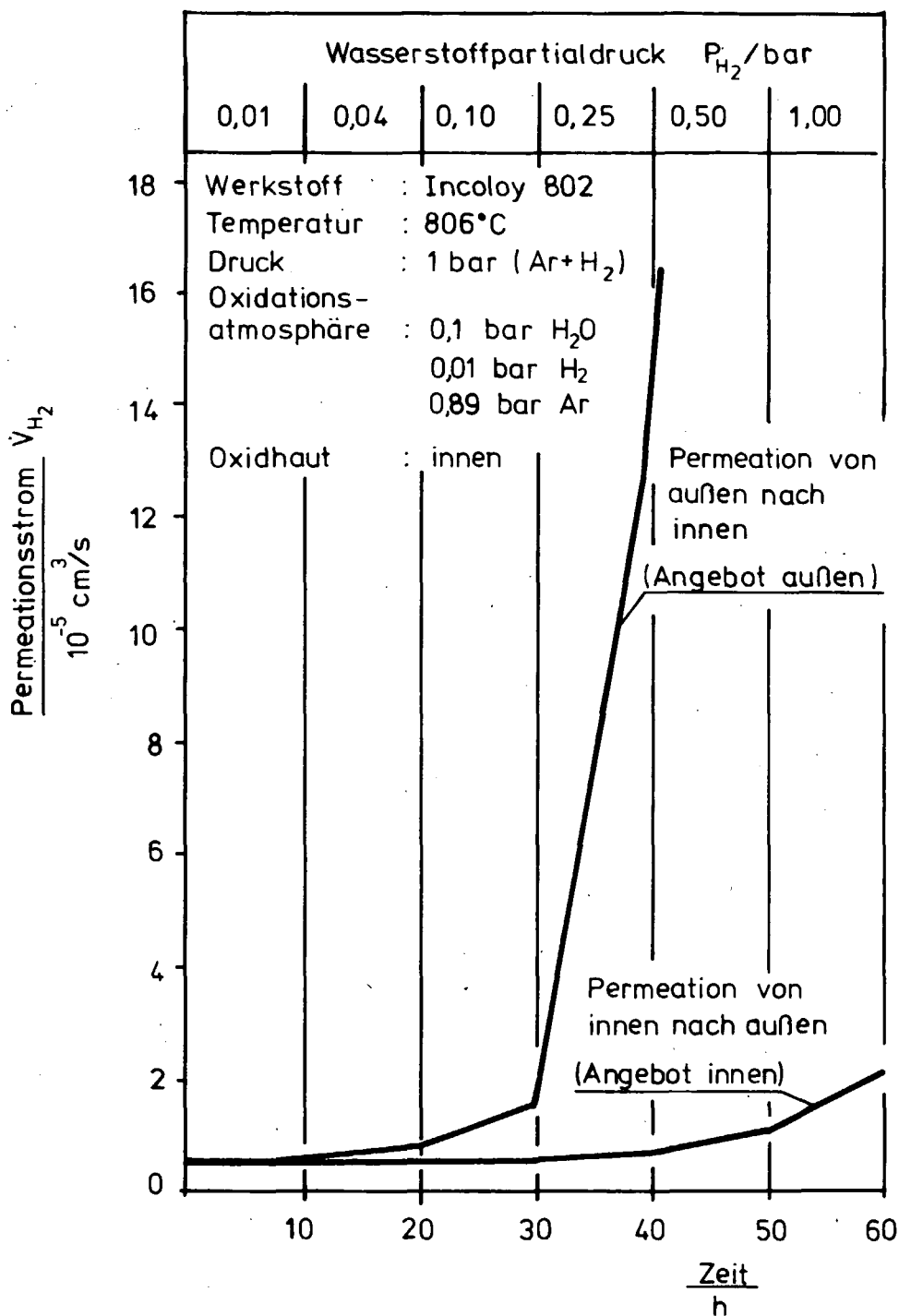
802 28

Bild 5



KFA	Permeationshemmung von Wasserstoff durch Aufbau einer Oxidschicht in der Rohrprobe	HMT
IRE		80301

Bild 6



KFA	Einfluß einer reduzierenden Atmosphäre auf die Permeation einer oxidierten Probe	HMT
I RE		80302

Bild 7

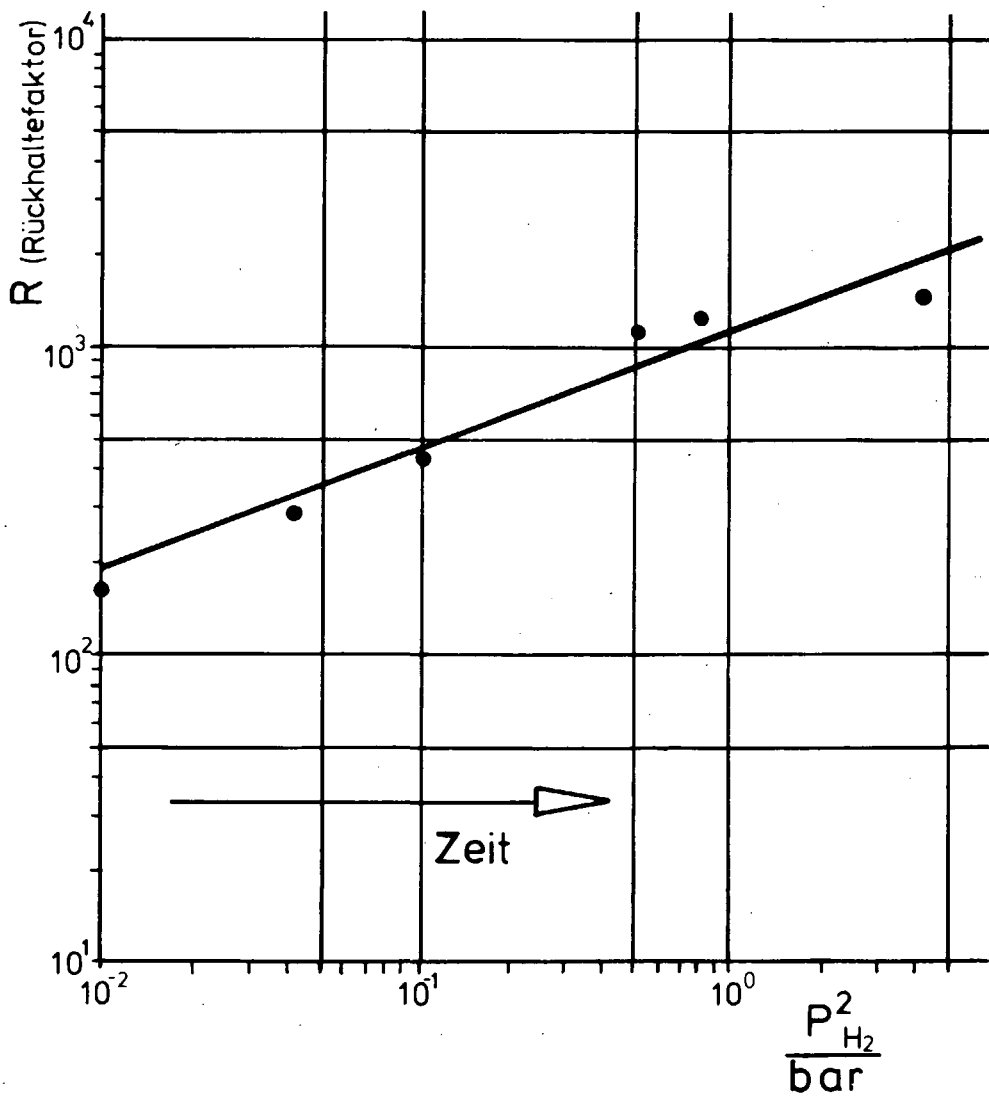
Werkstoff : Incoloy 802

Temperatur : 806°C

P^1 : 1 bar

P^2 : 1 ÷ 4 bar

$\frac{P^2_{H_2O}}{P^2_{H_2}}$: 10 ÷ 1/10



KFA

Bestimmung von Rückhaltefaktoren

HMT

IRE

bei unterschiedlichen H_2 -Drücken

802 27

6. RECHENMODELL ZUR BERECHNUNG DES TRITIUMHAUSHALTES IN KUGELHAUFEN HTRs

VON
H.J. CORDEWINER

Bei Kernkraftwerken und Hochtemperaturreaktoren nuklearer Prozeßwärmeanlagen spielt die Belastung der Umwelt, insbesondere die Kontamination des Produktgases durch Tritium eine entscheidende Rolle. Bisherige Abschätzungen unter konventionellen Annahmen sind mit großen Unsicherheiten behaftet /1/,/2/,/3/.

Zur Berechnung der Tritiumkontamination neu zu erstellender und vorhandener Anlagen wird gegenwärtig ein Rechnerprogramm entwickelt, das in Anlehnung an das vom Oak Ridge National Laboratory 1974 veröffentlichte Programm TRITGO eine Bilanz des Tritiums erstellt /4/. Die folgende Aufstellung zeigt die wichtigsten Anwendungsmöglichkeiten dieser Rechnungen.

VORAUSRECHNUNGEN

- Berechnung des Tritiuminventars neu zu erstellender Anlagen
- Optimierung der Auslegung
- Zu erwartende Tritium-Belastung beim Betrieb bestehender Anlagen
- Tritiumfreisetzung bei Störfällen

RÜCKRECHNUNGEN

- Nachrechnung von Experimenten und Interpretation der Ergebnisse
- Tritiumfreisetzung bei Störfällen

Bei den Neutronenreaktionen werden die folgenden Elemente bzw. Isotope berücksichtigt, die entweder gewollt als abbrennbare Gifte oder ungewollt als Verunreinigungen im Reaktor vorkommen:



Die bei der Berechnung verwendeten effektiven Wirkungsquerschnitte für Zweigruppen-Neutronenflüsse basieren auf ENDF/B-Daten unter Zugrundelegung eines homogenen Hochtemperaturreaktors. Für Tritium, das bei der ${}^3\text{He}$ -Reaktion im Kühlgas gebildet wird, ist die Recoil-Wirkung in die Bilanz einbezogen. Man geht hier davon aus, daß bei der Reaktion eine Energie von 0,2 MeV auf das Triton übertragen wird. In Abhängigkeit vom Druck und der Temperatur ergibt sich eine entsprechende Reichweite im Gasraum, und unter Berücksichtigung von Größe und Geometrie vorhandener Hohlräume, Spalte und Poren errechnet sich der in den Graphit gelangende Anteil. Die Produktionsrate aus der Spaltung ergibt sich aus der Ausbeute je Spaltung und der jeweiligen Reaktorleistung.

Die Adsorption des Tritiums im Bereich der Graphitoberflächen wird durch eine Temkin-Isotherme beschrieben /5/; der entsprechende Anteil ist somit proportional zum Logarithmus des Gaspartialdruckes.

Für die verschiedenen Wärmetauscherbereiche wird die Permeationsrate separat unter Zugrundelegung des \sqrt{p} -Gesetzes bestimmt. Geht man davon aus, daß ein dominierender Wasserstoffüberschuß gegenüber Tritium im Kühlgas besteht und setzt für beide gleiches chemisches und physikalisches Verhalten voraus, so kann den Rechnungen zur Adsorption und Permeation näherungsweise der Wasserstoffpartialdruck zugrunde gelegt werden. Normiert man das Ergebnis der Rechnung auf die angebotene Menge, so erhält man einen in erster Näherung für Wasserstoff und Tritium gültigen Ausdruck.

Einfluß des Kugelfließens am Beispiel des AVR

Für die rechnerische Erfassung des Reaktorbetriebes ist es erforderlich, das Kugelfließen zu beschreiben, um den "Abbrandzustand" der Tritiumlieferanten und somit die Produktionsraten ermitteln zu können. Der gekoppelte Vorgang des Kugelfließens und Abbrennens wird hierzu zeitlich entkoppelt. Die Abbildungen 2 und 3 zeigen die tatsächlichen Bahnkurven und Absinkprofile und das abgeleitete diskrete Kugelfließmodell /6/.

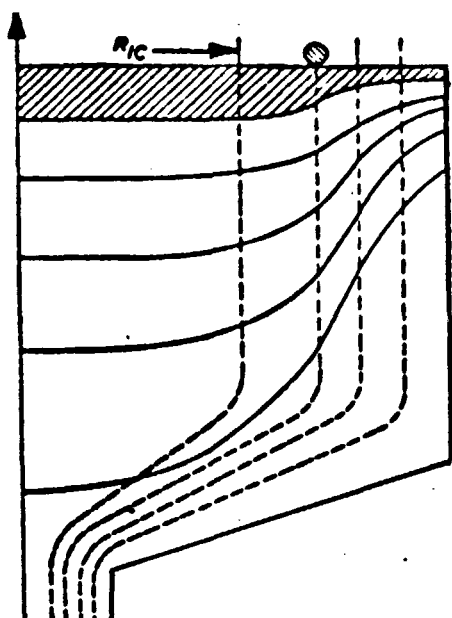


Abb.2: Gemessene Bahnkurven
und Absinkprofil

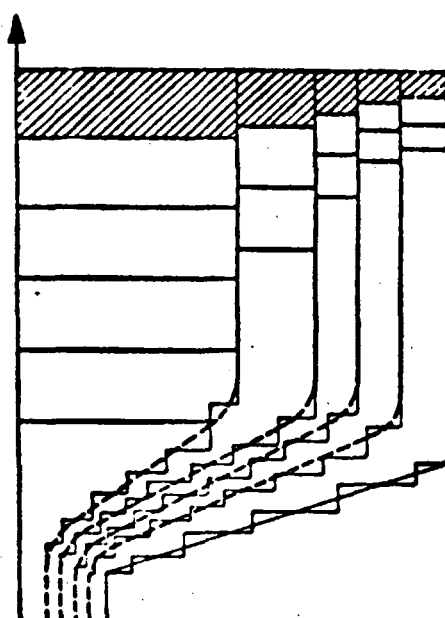


Abb.3: Diskretes Kugelfließ-
modell

Die Kugeln werden während eines bestimmten Zeitintervalls ortsfest mit konstantem Neutronenfluß abgebrannt. Die Kugelpakete einer Zone werden dann in die nächst tiefergelegene umgeladen. Dieses Verfahren wird bei den laufenden Betriebsrechnungen des AVR angewendet und liefert mittlere Neutronendosen in Abhängigkeit vom Kugeltyp und der Zeit.

Aufteilung des AVR-Cores in 8 Bereiche (Regionen)

Durch Zusammenfassung mehrerer Zonen mit ähnlichen $\phi(E)$ Verläufen in thermischen Energiebereichen werden Regionen gebildet. Abb. 4 zeigt die entsprechende Aufteilung des AVR-Cores.

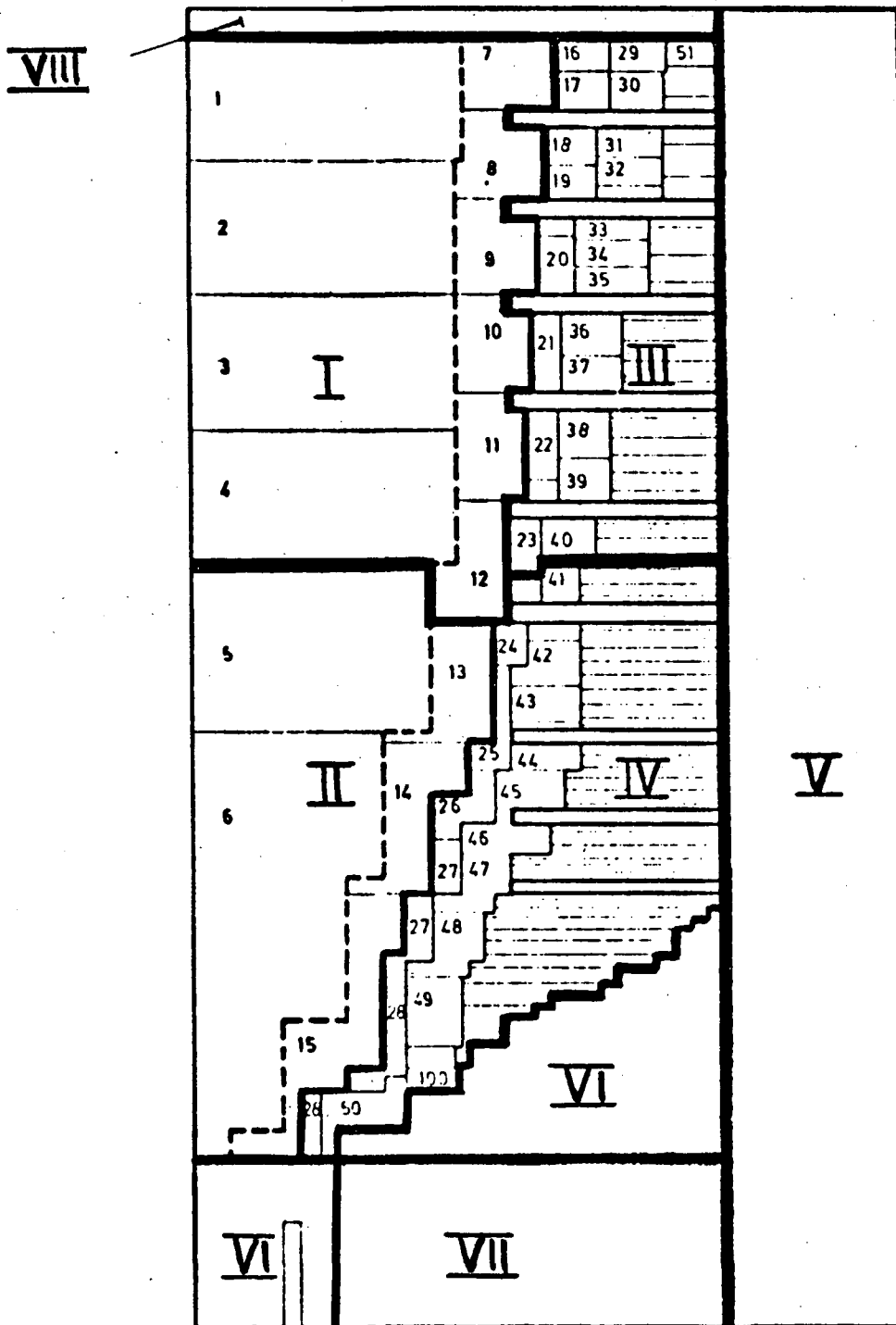


Abb.4: Aufteilung des AVR-Cores in 8 Regionen

Aus den Kugelzusammensetzungen und jeweiligen mittleren Neutronendosen ergibt sich die Anzahl noch vorhandener Tritium-Quell-Atome für die entsprechende Region zu einem bestimmten Zeitpunkt und über den regionalen Neutronenfluß kann die jeweilige Tritium-Quell-Rate bestimmt werden.

Programmablauf und Output-Beispiel

Das Programm verlangt eine sequentielle Eingabe von Daten, die gemeinsam mit den im Block-Data-Bereich zugewiesenen Werten verarbeitet werden. Abb. 5 gibt einen groben Überblick über den Ablauf des Programms.

Für den Fort Saint Vrain Reaktor ist in Abb.6 ein Rechner-Output des Tritiuminventars zum Ende des ersten Betriebsjahres wiedergegeben. Das Core wurde bei diesen Rechnungen, die von Compere, Freid und Nestor am Oak Ridge National Laboratory durchgeführt wurden, als 1 Region gewertet. Da innerhalb jeder Region der Transport des Tritiums von der Quelle zur Senke hin separat für jeden Tritiumlieferanten berechnet und aufgelistet wird, kann ein "verursachergerechter" Gesamtüberblick vermittelt werden.

Kurze Interpretation der Zahlenwerte:

Der Output zeigt, daß der Hauptanteil des im Corebereich bei der Spaltung gebildeten Tritiums bei intakten Partikeln durch die Umhüllung zurückgehalten wird. Einen großen Beitrag zum Gesamtinventar liefern die Neutronenreaktionen von He-3 und Li-6. Es ist zu erwarten, daß bei Kugelhaufen-Reaktoren B-10 im Zeitraum bis zur Gleichgewichtsphase eine größere Bedeutung als hier gezeigt haben wird.

Für das Verständnis der Tritiumverteilung ist es wichtig zu wissen, daß die hohen Permeationsraten und die entsprechend niedrigen Anteile der Reinigungsanlage auf einem Durchsatz von 0,15/h beruhen. Bei den in deutschen HTRs üblichen Gasreinigungsdurchsätzen der Größenordnung 1/h ergeben sich wesentlich höhere Abscheidungsraten in der Gasreinigungsanlage und demgemäß wesentlich geringere Tritiumkontaminationen der Sekundärkreisläufe.

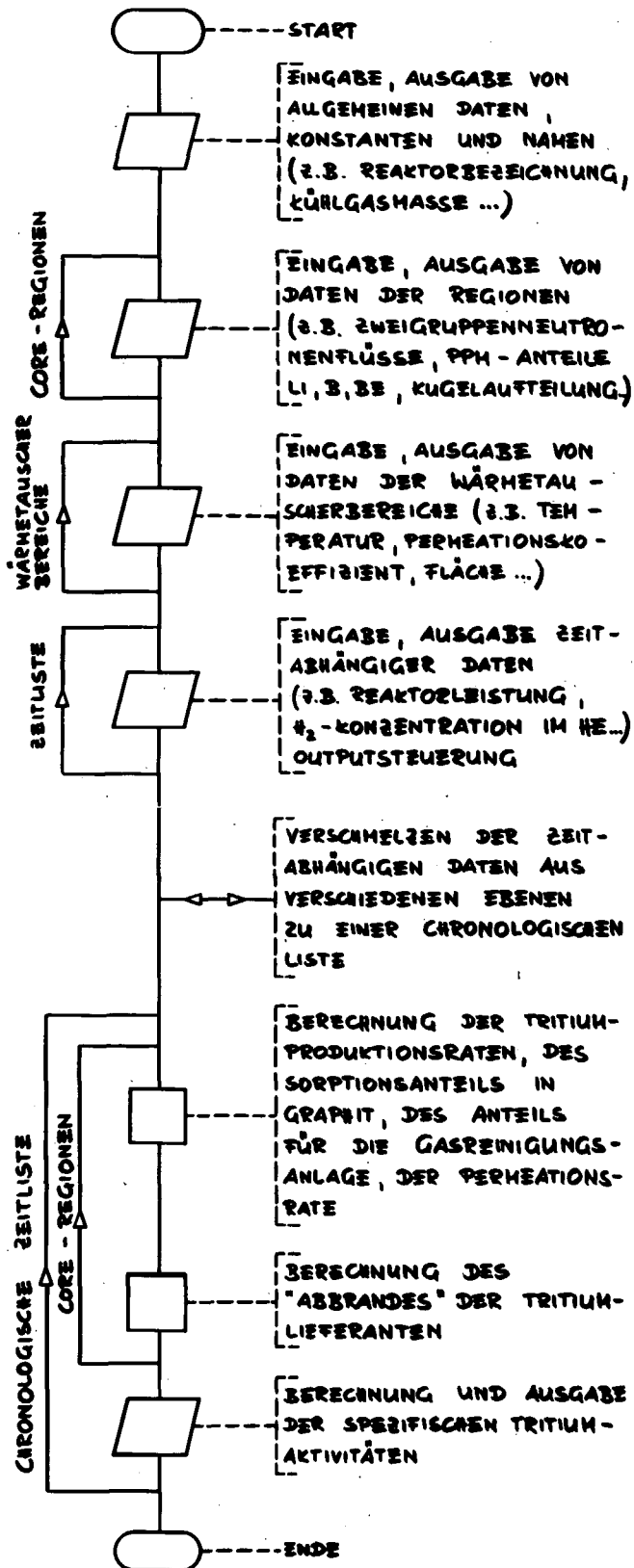


Abb. 5: Vereinfachte Darstellung des Programmablaufes

SOURCE -ATOMS		TRITIUM PRODUCTION	BOUND IN SOLIDS	ADSORBED ON GR.SURFACE
CORE				
FUEL		3119.852553	3088.653872	0.440144
HE-3	6.6187D 22	600.223413	302.447695	3.856420
FB-10	5.5437D 25	138.707856	137.320777	0.004684
SB-10	5.5437D 25	127.109075	125.837985	0.025837
LI-7	5.9957D 26	0.230863	0.228554	0.000033
C-12	9.2849D 30	0.078640	0.077853	0.000030
BE-9	1.2379D 24	0.000000	0.000000	0.000000
LI-6	3.2539D 22	1302.767023	1289.739353	0.134449
REGION TOTALS		5288.969424	4944.306089	4.461597

IN PRIMARY COOLANT	LEAKAGE FROM PRIMARY	PURIF*N PLANT	H2O IN STEAM GENERATOR	BLOWDOWN+LOSS STEAM GENERATOR
0.017420	0.000167	21.594919	0.000958	9.145074
0.152627	0.001596	206.364243	0.008396	87.392437
0.000185	0.000008	0.970970	0.000010	0.411222
0.001023	0.000007	0.874044	0.000056	0.370125
0.000001	0.000000	0.001598	0.000000	0.000677
0.000001	0.000000	0.000530	0.000000	0.000224
0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
0.005321	0.000070	9.053450	0.000293	3.834088
0.176578	0.001847	238.859754	0.009714	101.153846

Tritiuminventare in Ci

FB-10 Tritiumproduktion aus B-10 (schnelle Neutronen)

SB-10 Tritiumproduktion aus B-10 (thermische Neutronen)

Abb.6: Rechner-Output einer Vorausrechnung des Tritiuminventars des Fort Saint Vrain Reaktors nach dem ersten Betriebsjahr, veröffentlicht in /4/.

Literatur:

- /1/ Boehnert, R; Bonka, H.
Zu erwartende Tritiumverunreinigung durch Kernreaktoren
in der Luft und im Wasser bei homogener Verteilung bis zum
Jahr 2000
Jül-763-RG (1971)
- /2/ Clarke, D.A.
The Generation and Disposal of Tritium in Nuclear
Reaktor Systems
M.Sc.Thesis University of Surrey (1968)
- /3/ Fischer, P.G.; Stöver, D.
Der Tritiumkreislauf in Hochtemperaturreaktoren
Interner Bericht IRE-27-73
- /4/ Compere, E.L.; Freid, S.H.; Nestor, C.W.
Distribution and Release of Tritium in High Temperature
Gas Cooled Reactors as a Function of Design Operational
and Material Parameters Oak Ridge National Laboratory,
June 1974
- /5/ Wedler, G
Adsorption, Verlag Chemie Weinheim 1970
- /6/ Wagemann, R.
Aufbau und Auslegung eines numerischen Simulationsverfahrens
für Kugelhaufenreaktoren mit mehrfachem Kugeldurchlauf am
Beispiel des AVR.
AVR, Hauptabteilung T1, März 1974

7. ADSORPTION UND DESORPTION VON TRITIUM AN GRAPHIT

VON

V.J.MALKA, R.RAITZ VON FRENTZ

Ein beträchtlicher Anteil des in einem HTR produzierten Tritiums wird aus den Lithium- und Bor-Verunreinigungen des Graphits gebildet. In dieser Arbeit wird die Pufferwirkung des Matrixgraphits für Tritium sowie das Austauschverhalten bei Störfall-ähnlichen Gasatmosphären untersucht. Dazu wurden zwei Experimentreihen durchgeführt.

In der ersten Versuchsreihe wurde im Anschluß an die Arbeiten von P.G.Fischer /1/ das Freisetzungsverhalten von kalt bestrahlten (Bestrahlungstemperatur kleiner als 100°C , Neutronendosis $9 \cdot 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$, Verweildauer im Reaktor $2,6 \cdot 10^6 \text{ s}$) A3-Matrixgraphitproben bei Temperaturen von 800°C bis 900°C in einer Hochvakuum-Apparatur untersucht (Abb.1). Die Proben wurden hierbei in einem Widerstandsofen ausgeheizt, das freigesetzte Tritium über heißem CuO zu tritiiertem Wasser oxidiert, und dieses dann in P_2O_5 -Betten aufgefangen. Durch anschließende Flüssigszintillation wurde der Tritiumgehalt dieser P_2O_5 -Betten bestimmt. Aus den so gemessenen Freisetzungsisothermen (Abb.2) wurden die zugehörigen reduzierten Diffusionskonstanten D' nach einfacher Diffusionstheorie berechnet (Tab.1).

Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	D' [s^{-1}]
800	$1,72 \cdot 10^{-9}$
850	$9,09 \cdot 10^{-9}$
900	$6,89 \cdot 10^{-8}$
770/ O_2	$2,60 \cdot 10^{-7}$

Tab.1: Reduzierte Diffusionskonstanten D' für bestrahlten Graphit

Aus den Kurven (Abb.2) wird ersichtlich, daß ein von P.G.Fischer /1/ stets registrierter Desorptionsanteil keinen wesentlichen Beitrag liefert. Außerdem konnte an einer Probe das durch Graphit-Korrosion hervorgerufene Freisetzungsverhalten studiert werden. Die Anwesenheit von Sauerstoff beeinflußt deutlich erkenn-

bar die Freisetzung von Tritium. Der durch die Korrosion an dieser Probe hervorgerufene Gewichtsverlust betrug 33%. Eine einfache Rechnung über den Oberflächenabtrag zeigte, daß eine dadurch bewirkte Freisetzung zwar proportional zur Zeit t verläuft, die Abweichung von einer zu \sqrt{t} proportionalen Kurve (s. Abzisse in Abb.2) für den zu betrachtenden Zeitraum aber gering sind, und so durchaus eine normale Diffusion vorgetäuscht werden kann. Diese Rechnung ergab allerdings nur einen Gewichtsverlust von 23%. Zeichnet man die in Tab.1 genannten reduzierten Diffusionskonstanten in ein Arrhenius-Diagramm ein (Abb.3.●), so ergibt sich für die Tritium-Freisetzung aus Matrixgraphit eine Aktivierungsenergie von 364kJ/Mol; vergleichbare frühere Ergebnisse von P.G.Fischer /1/ sind ebenfalls in Abb.3 aufgeführt. Der in dieses Diagramm eingetragene zusätzliche Punkt (■) kennzeichnet eine wesentliche Erhöhung der scheinbaren reduzierten Diffusionskonstanten für die oxidierte Probe.

Die zweite Experimentreihe diente zur Beladung von A3-Graphit mit Tritium, d.h. das Tritium wurde in Gasform dem unbehandelten Graphit angeboten, sowie der Untersuchung dieser Beladung bei zusätzlicher Einspeisung von Wasserstoff (zukünftig auch Methan und Wasser) zur Simulation von Störfällen. Diese Experimente wurden in einer UHV-Apparatur durchgeführt (Abb.4). Hierbei wurde der Graphit mittels HF-Heizung auf 1000°C aufgeheizt, anschließend mit einem Zertrümmerungskörper die das Tritium beinhaltende Glasampulle geöffnet. Mit einem elektromagnetischen Hebemechanismus konnten die Graphitproben zu verschiedenen Zeitpunkten aus der geheizten Zone entfernt werden. Über einen angeschlossenen Gasprobenzieher konnten durch Abschmelzen von Glasampullen Gasproben entnommen werden, außerdem konnte hier das vorgesehene Austauschgas Wasserstoff eingespeist werden. Die Kinetik der Tritium-Aufnahme wurde über ein Absolutdruckmeßsystem verfolgt. Es wurden fünf Proben bei 980°C bis 1000°C für maximal 167 h einem ursprünglichen Tritiumangebot von 720 mCi ausgesetzt, gegen Ende der Beladung wurden $1,5 \cdot 10^{18}$ Moleküle Wasserstoff als Austauschgas in den Rezipienten eingelassen. Den registrierten Druckverlauf zeigt Abb.5. Zu Beginn der Beladung wurde das nach dem Zertrümmern der Tritiumampulle zu erwartende Druckmaximum bei 1,22 Torr nicht erreicht. Literaturstudien, die zeigen sollten, daß das inzwischen gebildete Helium-3 zum Teil

durch das Pyrexglas der Tritiumampulle permeiert sei, ließen Extrapolationen - da keine Meßdaten bei den hier interessierenden Temperaturen vorlagen - in dieser Richtung durchaus zu, jedoch zeigte sich bei der anschließenden Analyse aller Daten, daß eine Permeation des Heliums nicht zur Erklärung ausreichte. Zur Untersuchung des Verteilungskoeffizienten von Tritium im Gasraum und im Graphit wurden nach 23 Stunden sowie vor und nach der Wasserstoffeinspeisung Gasproben entnommen. Es zeigte sich jedoch bei der Untersuchung dieser Gasproben, daß das von den beteiligten Wänden desorbierende Tritium eine genaue Bestimmung des Verteilungskoeffizienten unmöglich machte. Nur eine grobe Abschätzung aus dem zeitlichen Verlauf der Tritiumabgabe aus den entnommenen Gasproben läßt auf einen Verteilungskoeffizienten in der Größenordnung von 1500 schließen, wobei dieser Wert eher eine untere Grenze angibt. Nach P.G.Fischer /1/ liegt der Verteilungskoeffizient bei entsprechenden Versuchen bei 500 bis 1200, für den AVR bei ca. 7000.

An den so behandelten Proben wurden anschließend in einer Apparatur analog zur ersten Versuchsreihe (s. Abb. 1) Freisetzungsmessungen durchgeführt; die gemessenen Isothermen zeigt Abb. 6. Das regelmäßige Pendeln der Meßpunkte um die angenommene normale Diffusionskurve läßt auf einen weiteren - bisher allerdings noch nicht ausreichend erklärbaren - Freisetzungsmechanismus schließen. Die aus diesen Kurven mit einfacher Diffusionstheorie berechneten reduzierten Diffusionskonstanten D' sind in der Tabelle 2 aufgeführt.

Temperatur [°C]	D' [s ⁻¹]
800	$1,44 \cdot 10^{-8}$
1000	$3,68 \cdot 10^{-8}$
1200	$6,54 \cdot 10^{-8}$
1200/O ₂	$5,90 \cdot 10^{-7}$

Tabelle 2: Reduzierte Diffusionskonstanten D' für beladenen Graphit

Sie sind ebenfalls in das Arrhenius-Diagramm (Abb. 3) eingetragen. Aus der so gewonnenen Geraden resultiert die erstaunlich niedrige Aktivierungsenergie von 52 kJ/Mol.

Auch hier wurde wiederum eine Probe bei den Freisetzungsmessungen einer Sauerstoff-Atmosphäre ausgesetzt. Der gemessene Gewichtsver-

lust betrug 13,8%, eine dem ersten Experiment entsprechende Rechnung ließ 16% erwarten. Die zugehörige scheinbare reduzierte Diffusionskonstante ist zusätzlich in Abb.3 als (∇) eingetragen. Das durch Verbrennung des Graphits gemessene Tritiuminventar betrug bei den Proben mit 27 h Beladedauer 30,8 mCi, bei denjenigen mit 143 h 31,7 mCi, woraus auf eine schnelle Aufnahme des Tritiums geschlossen werden kann.

Durch die Wasserstoff-Einspeisung von $1,5 \cdot 10^{18}$ H_2 -Molekülen in den Rezipienten wurden 10 bzw. 7,5 mCi Tritium (32% bzw. 24% des Inventars) nach nur 4 Stunden Einwirkungsdauer aus den Proben entfernt, d.h. die Freisetzung von Tritium durch Wasserstoff liegt in der gleichen Größenordnung wie die durch Korrosion bei $1200^\circ C$ hervorgerufene.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß bei dem kalt bestrahlten Matrixgraphit bei Temperaturen, wie sie im Betriebsfall im Reaktor vorliegen, eine Aktivierungsenergie für die Tritiumfreisetzung bestimmt wurde, die in etwa mit vorhandenen Daten übereinstimmt. Im Gegensatz dazu liegt die bei beladenen Proben ermittelte Aktivierungsenergie überraschend niedrig, so daß eine einheitliche Erklärung bisher noch nicht gelungen ist. Möglicherweise sind diese unterschiedlichen Aktivierungsenergien durch verschiedene Diffusionsmechanismen, die auf die verschiedenartige Einbringung des Tritiums in den Graphit und eine damit möglicherweise verbundene unterschiedliche Platzbesetzung zurückzuführen sind, zu erklären.

Der bei diesen Versuchen gefundene Verteilungskoeffizient liegt im Rahmen bisherige Werte. Die Experimente zur Freisetzung durch Oxidation bzw. Korrosion sind noch nicht abgeschlossen, jedoch zeigten die Messungen bei Anwesenheit von Sauerstoff, daß die dadurch hervorgerufene Freisetzung um Größenordnungen über der durch reine Diffusion bewirkten liegt.

Literatur:

- /1/ P.G.Fischer
Verhalten von Tritium in Reaktorgraphiten
Diss. RWTH Aachen 1975, Jül-1238, Sept. 1975

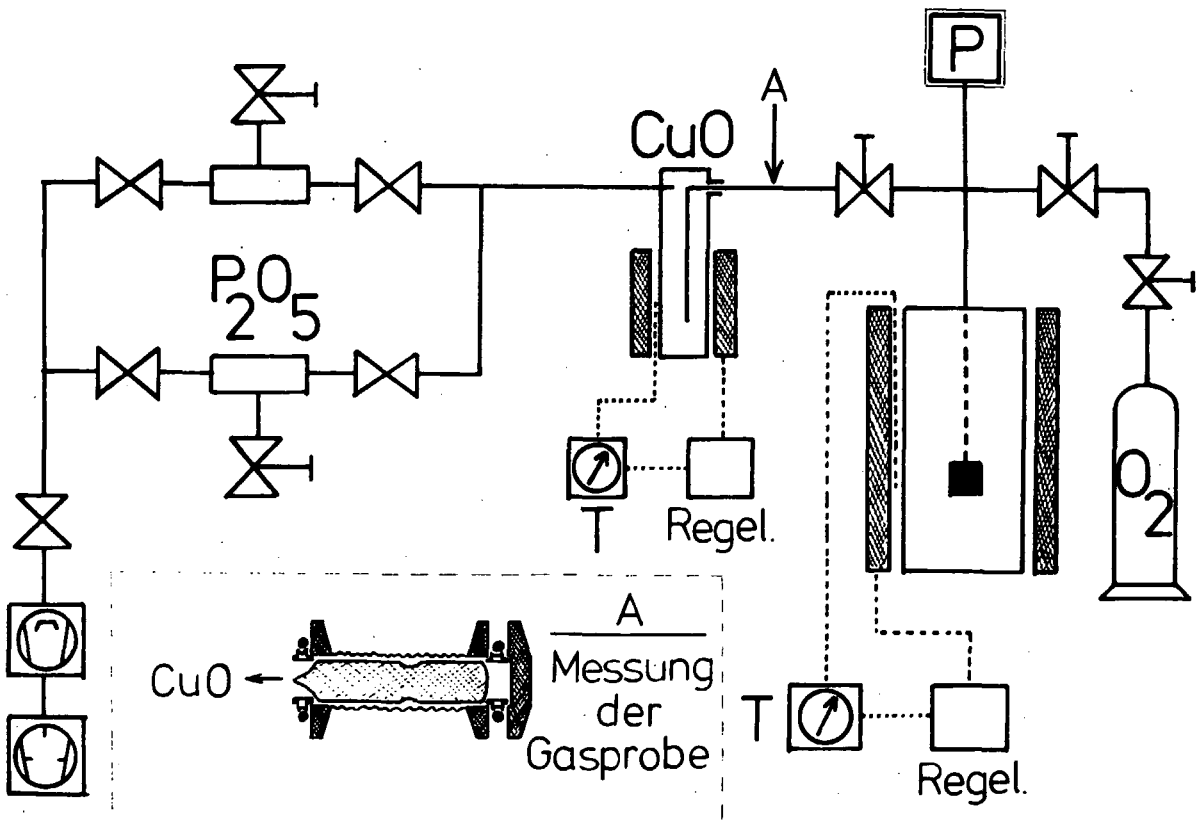


Abb.1: Hochvakuum-Freisetzungsapparatur

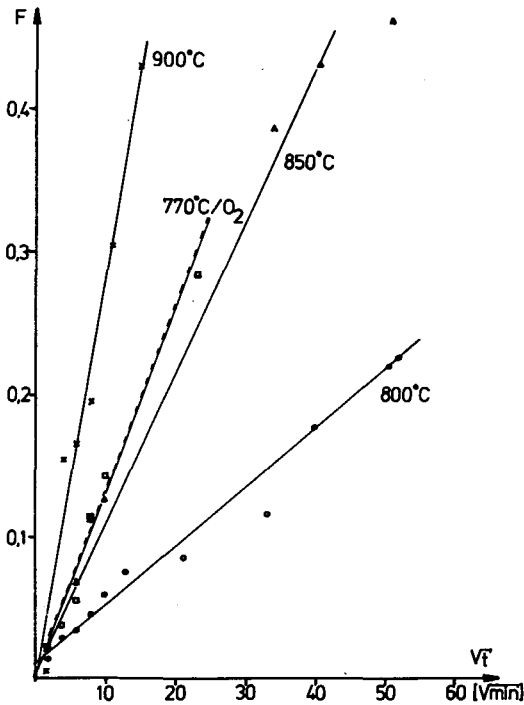


Abb.2: Freisetzungs-Isothermen für bestrahlten Graphit

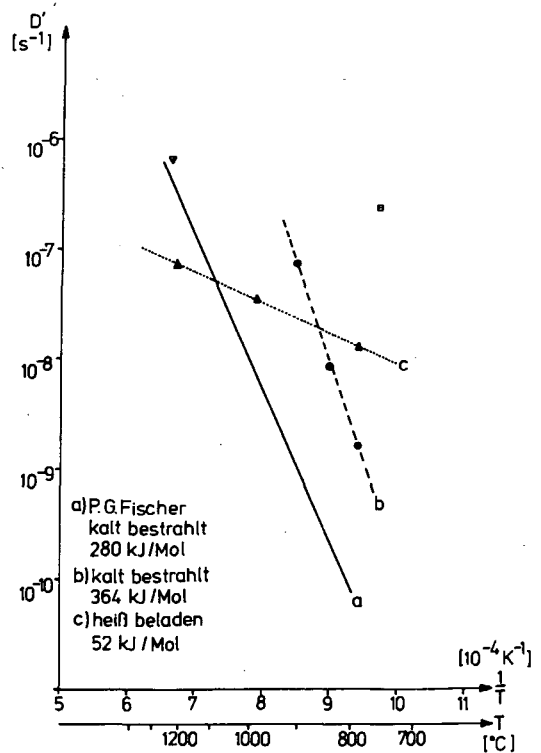


Abb.3: Arrhenius-Diagramm für Tritium-Freisetzung aus Graphit

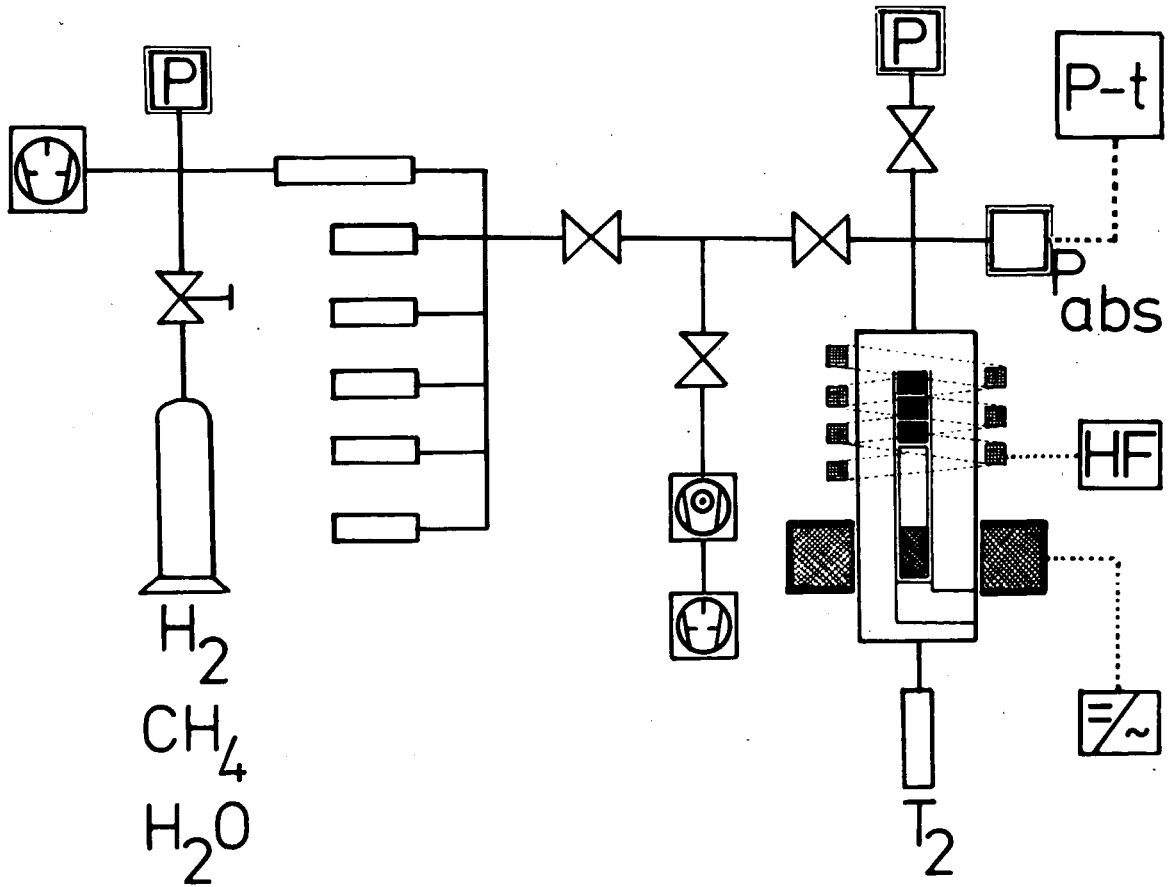


Abb.4: UHV-Beladeapparat

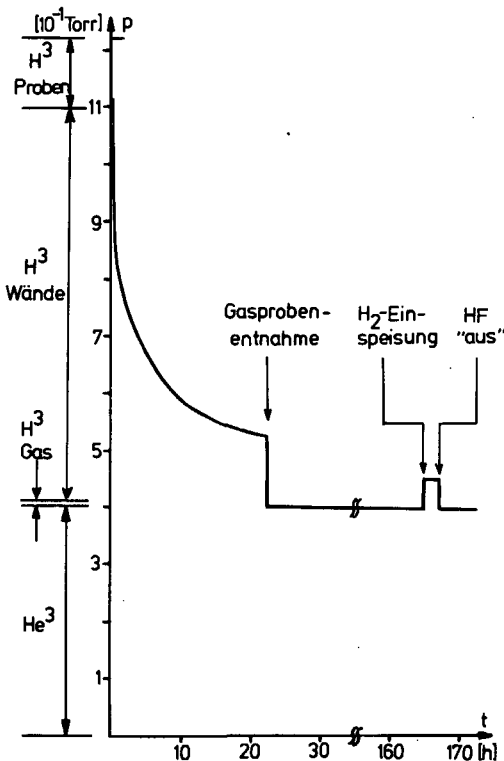


Abb.5: Druckverlauf beim Beladexperiment

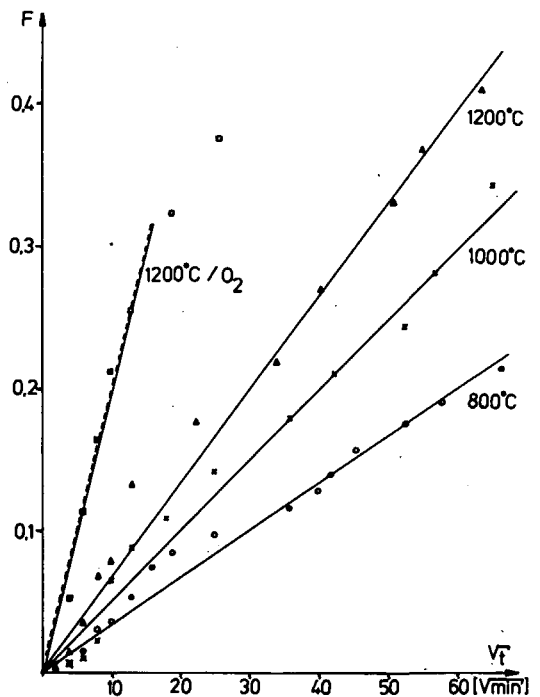


Abb.6: Freisetzungs-Isothermen für beladenen Graphit

8. VERSUCHE ZUR PRIMÄRGASREINIGUNG MITTELS TITANGETTERN

VON
D. FISCHMANN

Die Absorption von Wasserstoff und Tritium mittels Titangettern wird als Alternative zu den üblichen HTR-Gasreinigungsverfahren untersucht. Hierzu sind eine Reihe von Grundlagenuntersuchungen über die Kinetik der Wasserstoff-Absorption an Titan erforderlich.

Über die ungestörte Sorption von Wasserstoff an Titan und die hemmende Wirkung von Oberflächenbelegungen durch Sauerstoff und Stickstoff ist in neueren Arbeiten berichtet worden. Danach werden Titanoberflächen bei Temperaturen unter 400°C bei Sauerstoffpartialdrücken über 10^{-9} mbar irreversibel mit Sauerstoff-Sorptionsschichten belegt, die nach entsprechend langen Zeiten und je nach der Höhe des Sauerstoffpartialdruckes so dicht werden können, daß sich das Titan gegenüber Wasserstoff völlig inert verhält. Über die Wechselwirkung der im Primärhelium vorkommenden gasförmigen Verunreinigungen mit dem Titanschwamm ist wenig bekannt. Zweitens sollen Untersuchungen über den Isotopentrenneffekt bei der Wasserstoff-Sorption an Titanschwamm durchgeführt werden. Weichselgartner und Perchermeier vom MPI für Plasmaphysik in Garching haben beobachtet, daß Tritium aus einem Wasserstoff-Deuterium-Gemisch bei 300°C vorzugsweise Wasserstoff und bei 400°C vorzugsweise Deuterium gettert. Für Wasserstoff-Tritium-Gemische erwarten sie noch günstigere Trenneffekte. Hier ist nur das Phänomen als solches bekannt, man weiß jedoch noch nicht, wie es zustande kommt. Titanschwamm nimmt bis zu 3 Gew. % Wasserstoff auf. Deshalb sind bei der Sorption hohe Gewichtsänderungen zu beobachten und für die Messungen bietet sich die Verwendung einer magnetischen Mikrowaage an.

In einer ersten Versuchsreihe wurde eine Hochvakuumapparatur mit einer Leckrate von $5 \cdot 10^{-5}$ mbarl/sec benutzt. Unter diesen Bedingungen war die Titanoberfläche bis zu Temperaturen von 450°C blockiert für die Wasserstoff-Sorption. Nach Analysen-

ergebnissen wurden vom Titanschwamm fast 2000 Gew-ppm Sauerstoff und Kohlenstoff und ca. 700 ppm Stickstoff aus der Gasphase aufgenommen.

Zur Zeit werden Versuche mit einer verbesserten Apparatur durchgeführt, die in Abb.1 schematisch dargestellt ist.

Die Waage ist eingebaut in einem UHV-Rezipienten. Der Titanschwamm hängt in einem Nickeltiegel an einem langen Gehängehaken in einem Quarzrohr und kann bis 700°C aufgeheizt werden. Zur Druckmessung dienen zwei Ionisations-Manometer, die den Druckbereich von 10^{-10} bis 1 mbar überdecken. Ein zweiter Rezipient mit Titanschwamm ohne Waage dient als Quelle für hochreinen Wasserstoff. Zum Evakuieren dienen ein Hochvakuum-Pumpstand und eine starke Ionengetterpumpe. An dem verbindenden Rohrsystem ist ein kleines Massenspektrometer angebaut, mit dem Restgasanalysen durchgeführt und der Isotopentrenneffekt bei der Sorption an Titanschwamm gemessen werden soll. Die Apparatur ist aus UHV-Bauteilen aufgebaut, ausgenommen der Hochvakuum-pumpstand und dessen Verbindungsleitungen.

Vakuumtechnisch ist ein solcher Aufbau ungünstig. Die Leitungen und Ventile mit der Nennweite 30 mm und Leitungswegen bis zu einem Meter lassen nicht erwarten, daß niedrige Drucke und eine hohe Wandentgasung erreichbar sind. Die Waage selbst darf nicht über 110°C erhitzt werden und enthält viel organisches Isoliermaterial.

Erstaunlicherweise wurde nach einigen Tagen Ausheizzeit ein Vakuum von 10^{-8} mbar erreicht. Die Leckrate der Apparatur beträgt $\leq 10^{-9}$ mbar/sec und bei abgeschiebter Pumpe bleibt der Druck im Bereich 10^{-6} mbar einige 100 Stunden konstant, wenn die Titanschwammoberfläche durch kurzes Aufheizen auf 600° aktiviert wurde. Der Titanschwamm pumpt die eindringende Luft und die von den Wänden der Apparatur desorbierenden Moleküle. Mit dem Massenspektrometer konnte ein gleichmäßiger Argon-Druckanstieg beobachtet werden, der jedoch lange Zeit keinen meßbaren Beitrag zum Gesamtdruck leistet. Dieser Anstieg zeigt, daß die Apparatur eine meßbare Leckrate aufweist und daß der Titanschwamm die Anteile der eindringenden Luft außer den Edelgasen absorbiert.

Versuchsergebnisse

Es wurden mit dieser Apparatur zunächst mit Wasserstoff Meßreihen zur Kinetik der Absorption durchgeführt. Anschließend wurde Deuterium dazugegeben und mit Versuchen zum Nachweis des Isotopen-Trenneffektes begonnen. Die Messungen konnten noch nicht vollständig ausgewertet werden. Es ist vor allem notwendig, die spezifische Titanoberfläche zu ermitteln und die Kalibrierung der Druckmeßgeräte zu überprüfen. Ein Versuch, Wasserstoff- und Deuterium-Gleichgewichtsdrucke über dem Titan zu messen, führte zu abweichenden Ergebnissen von den Literaturdaten. Ein Hinweis auf den Isotopen-Trenneffekt wurde dabei auch noch nicht entdeckt. Im folgenden Diagramm sind die Literaturdaten und die eigenen Druck-Meßwerte dargestellt als Funktion der Temperatur. Wie ersichtlich, wurden niedrigere Drucke gemessen als in der Literatur angegeben. Die Partialdrucke von H_2 und HD lagen ca. um den Faktor 5 bis 10 höher als der Deuterium-Druck.

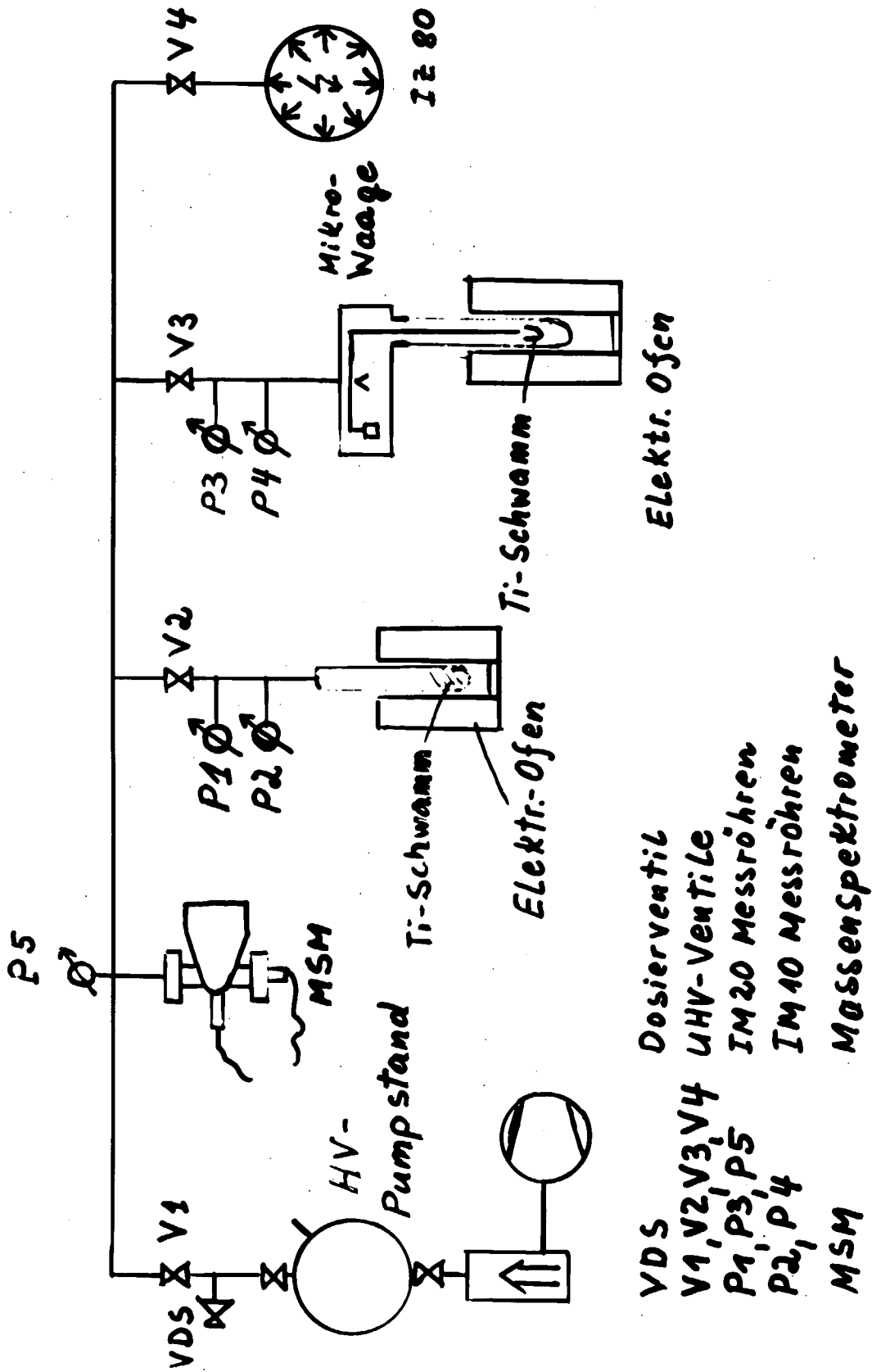


Abb.1: Schematische Darstellung der UHV-Apparatur mit einer magnetischen Mikrowaage

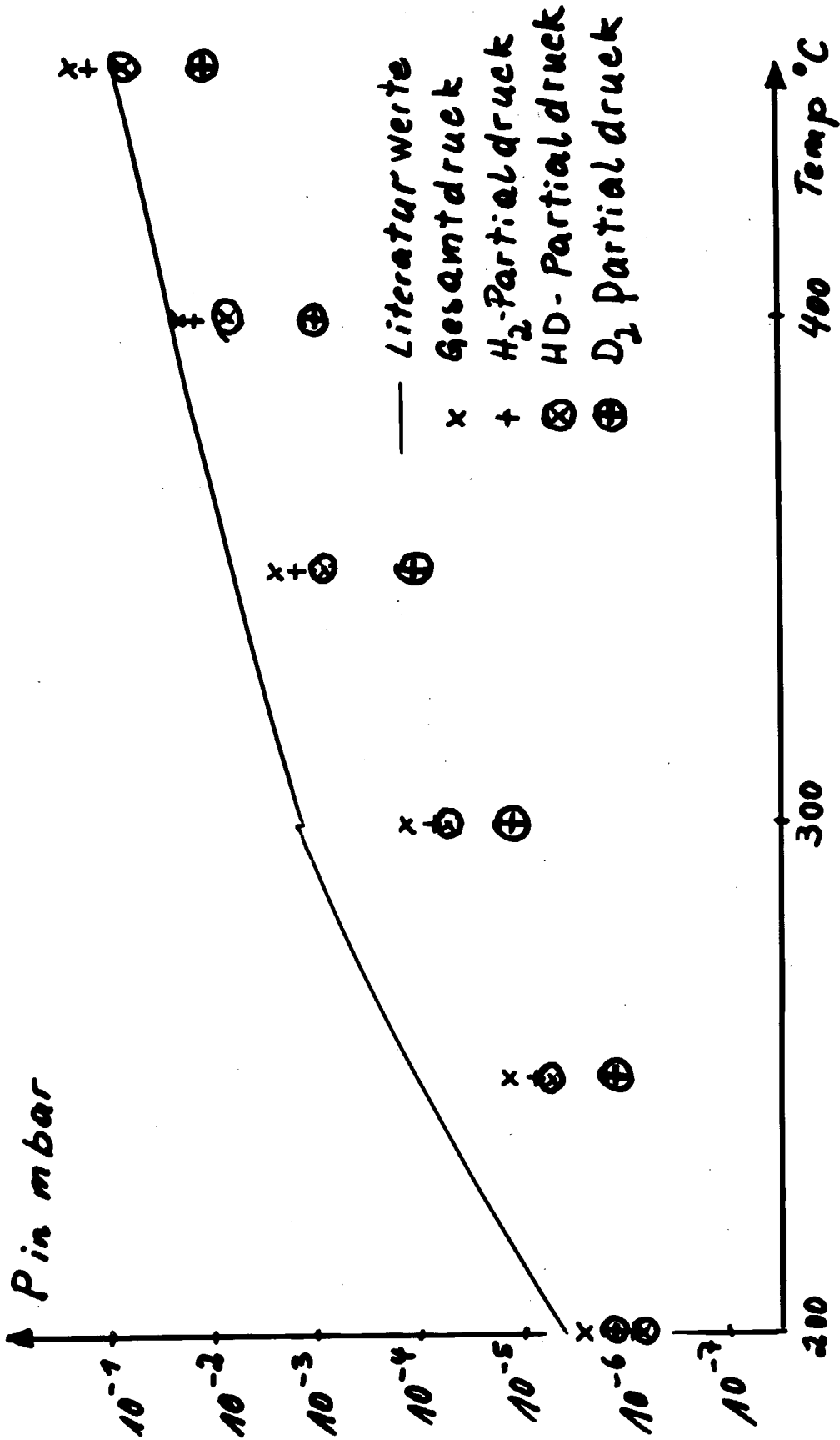


Abb.2: Erste Ergebnisse von Partialdruckmessungen bei Temperaturen zwischen 200 und 450 $^{\circ}\text{C}$

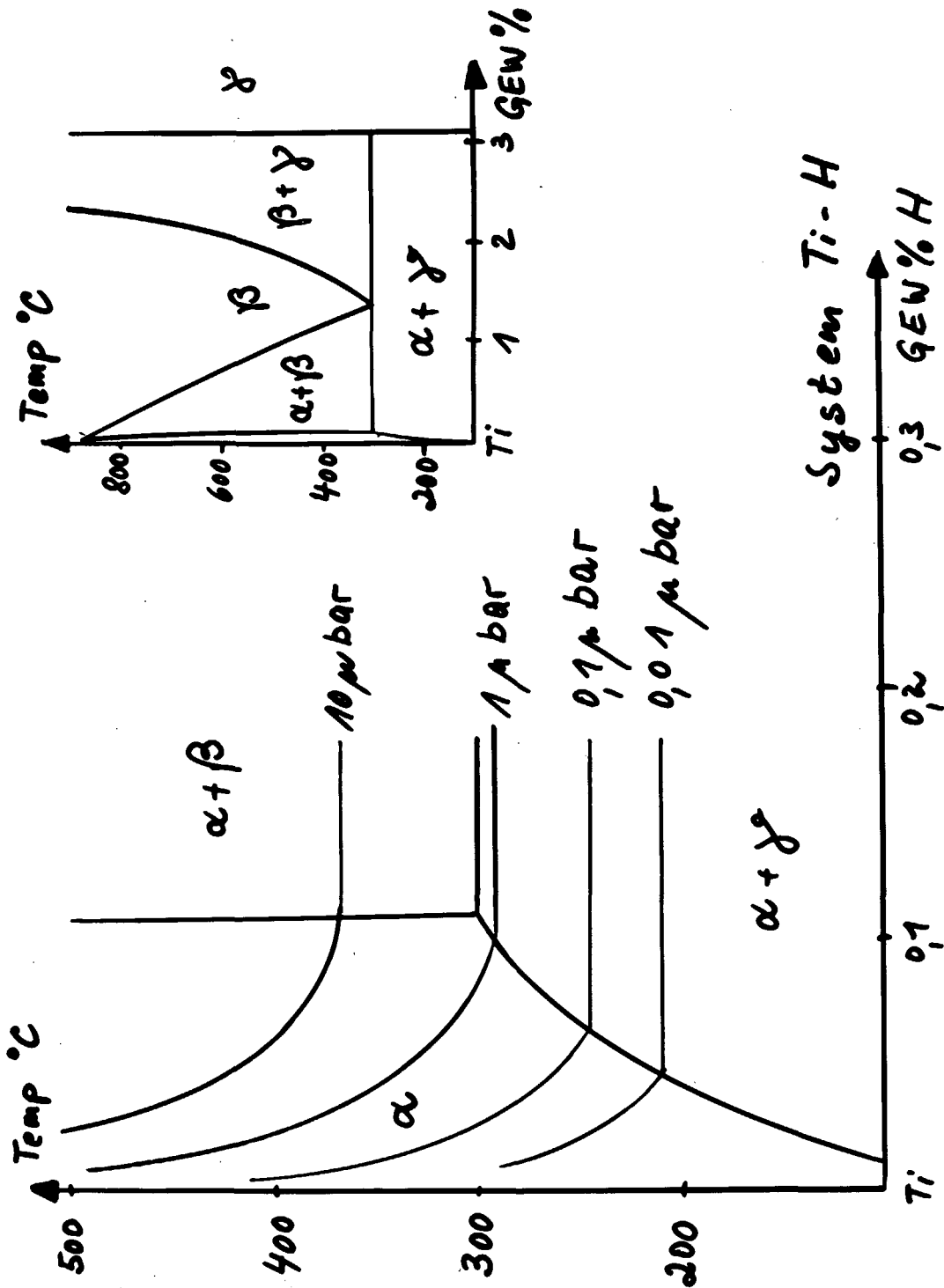


Abb.3: Ausschnitt aus dem Zustandsdiagramm des Systems Ti-H mit Isobaren

Wir danken allen, die uns bei der Vorbereitung und Durchführung des Seminars und bei der Erstellung dieses Berichtes geholfen haben. Insbesondere sei hier erwähnt Frau Chr.Sauer, Frau H.Schmitz, Frau H.Loevenich, Fr1.H.Hermanns und Fr1.U.Sausen.