


# 30 Jahre Institut für Heiße Chemie im Kernforschungszentrum Karlsruhe

Edmund Henrich, Nicolaus Dahmen\*, Stephan Pitter und Jörg Sauer

DOI: 10.1002/cite.202100064

 This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs License, which permits use and distribution in any medium, provided the original work is properly cited, the use is non-commercial and no modifications or adaptations are made.

## *In Gedenken an Herrn Prof. Dr. em. Franz Baumgärtner, 1929–2020 (†)*

Das Institut für Heiße Chemie IHCh wurde 1959 gegründet, um die Entwicklung der Technologie zur Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen zu unterstützen. Aufbauend auf dem sog. PUREX-Prozess wurden mögliche Varianten zur Abtrennung von noch nutzbarem Spaltmaterial durch Kombination verschiedenster Extraktions- und Redoxverfahren vom Labor- bis zum Pilotmaßstab entwickelt, bis dieser mit nur noch einem Extraktionszyklus auskam. Mit dem Ende der nuklearen Reaktorforschung wurden als Institut für Technische Chemie neue Themen aus der Umwelt- und Energieforschung aufgegriffen. In dieser Zeit wurde im Rahmen der internationalen Kollaboration GALLEX ein radiochemischer Sonnenneutrino-Detektor gebaut und erfolgreich betrieben.

**Schlagwörter:** GALLEX, Improved PUREX-Prozess, Kernbrennstoff, Kerntechnik, Sonnenneutrinos, Wiederaufarbeitung

*Eingegangen:* 12. Mai 2021; *akzeptiert:* 20. Mai 2021

## 30 Years Institute for Hot Chemistry at the Nuclear Research Center Karlsruhe

The Institute for Hot Chemistry in Karlsruhe was founded 1959, to support the development of a reprocessing process for spent nuclear fuel. Based on the PUREX process, variants and improvements for the combination of extraction and redox steps were investigated from laboratory to near-commercial pilot scale. By the end of nuclear reactor research, the re-named institute for technical chemistry turned to new topics in environmental and energy related research. During the transition period, the institute participated in the GALLEX collaboration, an international basic physics experiment with the construction and operation of a radiochemical solar neutrino detector.

**Keywords:** GALLEX, Improved PUREX process, Nuclear fuel, Nuclear technology, Reprocessing, Solar neutrinos

### 1 Hintergrund

Die zivile Nutzung der Kernenergie wurde nach dem zweiten Weltkrieg als unverzichtbare Zukunftstechnologie für eine sichere und wirtschaftliche, globale Energieversorgung angesehen. Politik, Forschung und Industrie in Deutschland befassten sich direkt nach der Wiedererlangung der Souveränität 1955 mit der Überwindung der kriegsbedingten Technologielücken. Die energieintensive deutsche chemische Industrie zeigte von Anfang an besonderes Interesse an der Kernenergie, dem Kernbrennstoffkreislauf und Anwendungen reiner Radioisotope und engagierte sich auch finanziell. Die Energiewirtschaft forderte wegen

der hohen Entwicklungskosten Unterstützung vom Staat. Daher wurde der Bau von Kernreaktoren und der dazu gehörige Kernbrennstoffkreislauf in den neuen staatlichen Großforschungseinrichtungen besonders gefördert. Ergebnis dieser Entwicklungen war der Bau und Betrieb von 24 kommerziellen Kernkraftwerken in Deutschland.

Anfang der 1970er Jahre wuchs in Deutschland die Kernenergie-Opposition, auch mit Aufklebern wie „Atomkraft nein danke“. So wurde 1979 der von der Industrie in Gorleben, Niedersachsen, geplante Bau einer großen Wiederaufarbeitungs-Anlage (WAA) für Kernbrennstoffe von der Landesregierung als politisch nicht durchsetzbar

abgelehnt. Zehn Jahre später, Ende 1989, wurde auch der seit 1985 in Wackersdorf, Bayern, begonnene Bau einer kleineren WAA von der Industrie aus wirtschaftlichen Gründen aufgegeben. Die Pilot-WAA der Industrie, WAK, in Karlsruhe stellte daraufhin den Betrieb ein. Insgesamt waren dort 200 t bestrahl-

---

Prof. Dr. Edmund Henrich,  
Prof. Dr. Nicolaus Dahmen,  
Dr. Stephan Pitter,  
Prof. Dr.-Ing. Jörg Sauer  
nicolaus.dahmen@kit.edu  
Karlsruher Institut für Technologie (KIT),  
Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76646 Eggenstein-Leopoldshafen, Deutschland.

ter Kernbrennstoff aufgearbeitet worden [1]. Am 1959 gegründeten Institut für Heiße Chemie (IHCh) des Kernforschungszentrums Karlsruhe, KfK, wurden 30 Jahre staatliche Forschung und Entwicklung (F+E) zur Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen beendet.

Ab 1990 rückten Themen aus der Umwelt- und Energietechnik und der physikalischen Grundlagenforschung in den Vordergrund der staatlichen Förderung. Das KfK wurde 1995 in Forschungszentrum Karlsruhe (FZK), Technik und Umwelt umbenannt und ging 2009 im neu gegründeten Karlsruher Institut für Technologie (KIT) auf. Vor diesem Hintergrund – weg von der Kernenergie, hin zu Umweltschutz, Energiewende und physikalischer Grundlagenforschung – vollzog sich die weitere Entwicklung. Der vorliegende Rückblick beschreibt die zentralen Forschungs- und Entwicklungslinien des ehemaligen IHCh bis in die zweite Hälfte der 1990er Jahre und umfasst den Zeitraum, während dessen kerntechnische, prozess-technische und radiochemische Kompetenzen bis hin zum Rückbau der radioaktiven Versuchsanlagen das wissenschaftliche Rückgrat des Instituts bildeten.

## 2 Aufbau der Heißen Chemie

In der Phase der Wiedererlangung der deutschen Souveränität wurde 1956 in Karlsruhe die Reaktorbau- und Betriebs-gesellschaft mbH mit starker Beteiligung der chemischen Industrie gegründet. Neben dem Bau eines Kernreaktors waren dort von Anfang an Laboratorien für Heiße Chemie, d. h. zur Wiederaufarbeitung bestrahlter Kernbrennstoffe, zur Behandlung radioaktiver Abfälle und für die Gewinnung reiner Radionuklide für technische Anwendungen vorgesehen. Diese Gesellschaft wurde 1959 in die von Bund und Land Baden-Württemberg neu gegründete Gesellschaft für Kernforschung (GfK), später ab 1978 Kernforschungszentrum Karlsruhe (KfK), eingegliedert. Für erste Arbeiten zur Kerntechnik wurden 1960 im Institut für Radiochemie einige radiochemische Gastlabors zur Verfügung



Abbildung 1. Rohbau des Instituts für Heiße Chemie (IHCh) 1962 auf dem Gelände der Gesellschaft für Kernforschung (GfK) in Karlsruhe. Die Gebäude im Hintergrund sind rechts die Technikumshalle, links das Lüftergebäude, im Vordergrund der Flachbau mit radiochemischen Laboratorien und Heißen Zellen.

gestellt. Gleichzeitig wurde unverzüglich mit der Planung und dem Neubau eines Instituts für Heiße Chemie mit Technikum begonnen. Abb. 1 zeigt den Rohbau Ende 1962.

Prof. Dr. Franz Baumgärtner (Abb. 2), ein Radiochemiker der Universität München, wurde 1964 auf den Lehrstuhl für Radiochemie der Universität Heidelberg und als Leiter des gerade fertig gestellten neuen Instituts für Heiße Chemie der GfK berufen. Aufgabe des IHCh war Forschung und Entwicklung zur Wiederaufarbeitung bestrahlter Kernbrennstoffe aus deutschen Kernreaktoren. Die Umgangsgenehmigung des IHCh für 5 kg Plutonium war die höchste in einem staatlichen Forschungsbetrieb. Als erster Institutsleiter des IHCh hat Prof. Baumgärtner die spezielle radiochemische und verfahrenstechnische Ausstattung für den Umgang mit großen Mengen verschiedener radioaktiver Stoffe, die Personalstruktur für bald über 100 Mitarbeitende und den kooperativen Stil des Hauses entscheidend geprägt.

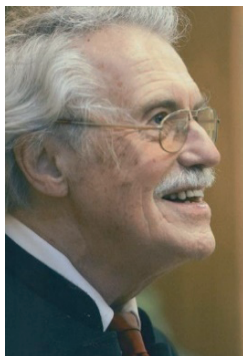


Abbildung 2. Prof. Dr. em. Franz Baumgärtner (1929–2020), der erste Institutsleiter am Institut für Heiße Chemie IHCh.

### 2.1 Handhabung radioaktiver Stoffe

Die Handhabung von reinen  $\alpha$ -Strahlern wie Uran oder von Transuranen, wie Neptunium, Plutonium, Americium und Curium, erfolgt in  $\alpha$ -dichten Handschuhboxen bei leichtem Unterdruck, um ein Austreten der  $\alpha$ -Strahler zu verhindern. Abb. 3 zeigt ein typisches Boxenlabor. Aufbau und Betrieb von Versuchseinrichtungen in Handschuhboxen sind erheblich komplizierter und zeitaufwendiger als in üblichen Chemielabors. Nach dem Erwerb einiger käuflicher Standardboxen wurden die weiteren Boxen in der eigenen Institutswerkstatt aus Plexiglas gefertigt. Für fast jede Operation wie Verdampfung, mehrstufige Gegenstrom-Extraktion, Kernbrennstoff-Auflösung, diverse Analyseverfahren, musste jeweils eine speziell für den Zweck konzipierte Spezialbox gebaut werden. Bei jedem Versuch wurde das in Kunststoffbeutel eingeschweißte radioaktive Material nacheinander in verschiedene Boxen ein- und ausgeschleust. Die zuverlässige Beherrschung der verschiedenen Transport- und Schleusentechniken gehörte zu den sicherheitstechnisch essenziellen Grundfertigkeiten und mussten von den Mitarbeitenden erlernt und intensiv geübt werden.

Die Handhabung von  $\gamma$ -Strahlern, wie den hochradioaktiven Spaltprodukten in bestrahlten Kernbrennstoffen, erfolgte damals wie heute durch Fernhandhabung mit mechanischen Manipulatoren in Heißen Zellen hinter meterdicken Betonabschirmungen mit Spezialglasfenstern. Der Aufbau und die Durchführung von Versuchen in Heißen Zellen ist

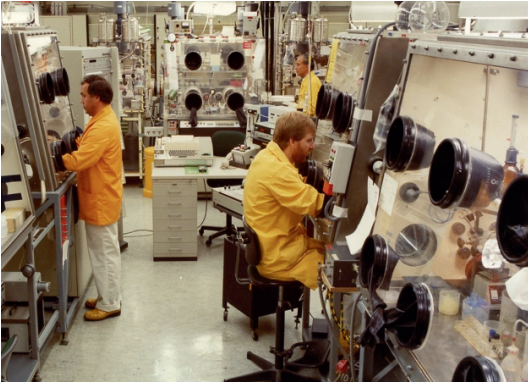


Abbildung 3. Radiochemisches Labor mit Handschuhboxen für Arbeiten mit reinen  $\alpha$ -Strahlern wie U, Pu und Transuranen.

noch aufwendiger als solche in Handschuhboxen und erfordert eine teilweise automatisierte, zuverlässige Spezialausrüstung, extrem sorgfältige Planung und erfahrenes und besonders geschultes Personal zum Betrieb.

Der Strahlenschutz mit der empfindlichen Strahlenmesstechnik ist neben Boxen und Heißen Zellen unverzichtbar für die sichere Handhabung von radioaktiven Stoffen. Mit Wischtests wurden alle Laboratorien bereits vor Arbeitsbeginn routinemäßig auf eine Kontamination überprüft und erst dann freigegeben. Im Laborbereich wurde außerhalb der Boxen und Heißen Zellen die Radioaktivität durch regelmäßiges Reinigen unterhalb des natürlichen Radioaktivitätspegels gehalten, damit auch geringste Kontaminationen schnell genug entdeckt und vor ihrer Verschleppung über weitere Areale beseitigt werden konnte. Die Ausbildung und Erziehung der Mitarbeiter zu einer derart disziplinierten, zuverlässigen und sorgfältigen Arbeitsweise und das Vertrauen der Arbeitskollegen untereinander sowie die Sicherheit, dass man sich aufeinander

verlassen kann, waren maßgeblich für die sichere und erfolgreiche Teamarbeit an den Versuchsanlagen und der Hauptgrund dafür, dass es nie größere Vorkommnisse oder Inkorporation von aktivem Material gab.

Die Arbeiten zur Abtrennung und Nutzung von Actiniden aus hochaktiven Kernbrennstoffen wurden von der GfK im Actiniden-Projekt zusammengefasst, an dem das IHCh mit seinem wichtigsten Forschungsinstrument, der zentralen Heißen Zellenanlage MILLI mitwirkte. Die MILLI (Abb. 4) war eine  $\alpha$ -dichte, für eine hohe Aktivität von  $10^{15}$  Bq abgeschirmte komplette PUREX-Miniatuur-WAA für  $1 \text{ kg d}^{-1}$  (MILLI-t) Brennstoffdurchsatz.

### 3 Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen

Die Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen aus Reaktoren zur Energiegewinnung unterscheidet sich deutlich von der Gewinnung von waffenfähigem Plutonium, vor allem durch:

- einen 100–1000-fach höheren Abbrand, d. h. Spaltproduktgehalt, Strahlung und Radioaktivität des bestrahlten Kernbrennstoffs,
- das Ziel, nicht nur Uran und Plutonium, sondern möglichst auch andere bei der Kernspaltung entstehende nützliche Nuklide in hoher Ausbeute und Reinheit zu gewinnen und
- die Ausrichtung der Arbeiten auf eine hohe Wirtschaftlichkeit und Verfügbarkeit der entwickelten Prozesse.

Die bis dato bekannten Verfahren wurden anhand dieser Kriterien verglichen [2]; vielversprechende Verfahren wurden stichprobenartig experimentell überprüft, darunter auch nicht-wässrige Verfahren, wie die selektive U,Pu-Abtrennung durch Verflüchtigung ihrer Fluoride. Eine einfache, schnelle und hochselektive Abtrennung der Spaltprodukte kann auch aufgrund der selektiven Bildung anionischer U- und Pu-Nitratokomplexe durch Adsorption an strahlenstabilen Anionen-Austauschern erreicht werden. Dabei verlagerte sich der Fokus der F+E-Arbeiten von Brennstoff aus Brutreaktoren auf solchen von Leichtwasserreaktoren (LWR), weil letztere vorher als Übergangstechnologie zur Pu-Produktion für den gewünschten Brüter gebraucht wurden.

Die Entscheidung für den PUREX-Prozess (Pu and U Recovery by Extraction) wurde nach ca. 3 Jahren getroffen. Die entscheidenden Argumente waren, dass der PUREX-Prozess sowohl für LWR-Brennstoff als auch für Brüterbrennstoff geeignet war und dafür die größte Erfahrung vorlag. Von verschiedenen selektiven organischen Komplexbildnern für Uran und Plutonium wurde das chemisch stabile Tributylphosphat (TBP) gewählt. Der in der Entwicklung am IHCh erprobte PUREX-Prozess mit TBP und seine Varianten werden heute weltweit in praktisch allen zivil und kommerziell betriebenen Wiederaufbereitungsanlagen für den üblichen  $\text{UO}_2$ ,  $\text{PuO}_2$ -Oxidbrennstoff von Leichtwasser- und Brutreaktoren angewendet [3].

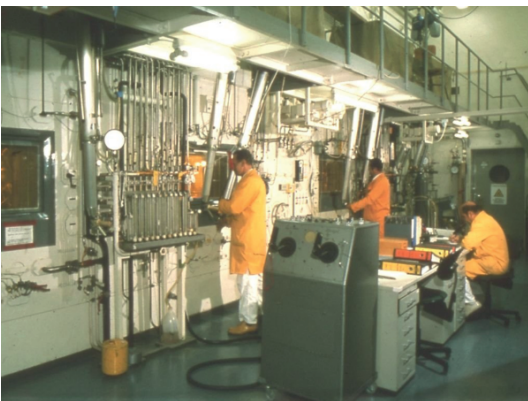


Abbildung 4. Bedienungsseite der MILLI-Heißen Zellenanlage im IHCh zur Wiederaufarbeitung von  $1 \text{ kg d}^{-1}$  Brennstoff.

### 3.1 Der PUREX-Prozess

Beim PUREX-Prozess werden die fingerdicken Brennstäbe der Brennelemente in 3–5 cm lange Stücke geschnitten und der  $\text{UO}_2$ -/ $\text{PuO}_2$ -Brennstoff mit konzentrierter ca. 6–7 molaren  $\text{HNO}_3$  herausgelöst. Die ausgelaugten Hüllrohrstücke aus Zirkonium (LWR) oder Edelstahl (Brüter) bleiben als radioaktiver Abfall zurück. Aus der salpetersauren Brennstofflösung mit ca.  $1 \text{ mol L}^{-1}$  Uran werden U(VI) und Pu(IV) zusammen in einem mehrstufigen Gegenstromextraktor mit einer 30-%igen TBP-Lösung in Dodecan durch selektive Komplexbildung quantitativ in die leichtere organische Phase extrahiert. Dodecan erniedrigt dabei die Dichte und Viskosität des TBP und erleichtert so die Phasentrennung. Die radioaktiven Spaltprodukte von über 30 verschiedenen Elementen bleiben in der wässrigen Phase zurück. Beim Eindampfen dieser hoch radioaktiven Abfalllösung wird die Salpetersäure zurückgewonnen. Die hoch radioaktiven Spaltproduktoxide im Rückstand werden zur sicheren Handhabung und Endlagerung in einer Konzentration von wenigen Prozent in Glasblöcke eingeschmolzen (Verglasung).

Zur U/Pu-Trennung wird zuerst das Pu(IV) in der organischen Phase zu nicht extrahierbarem Pu(III) reduziert und durch mehrstufige Gegenstrom-Extraktion in die wässrige Phase zurückextrahiert. Im nächsten Gegenstrom-Extraktor wird dann auch das U(VI) wieder vollständig in verdünnte Salpetersäure zurückgewaschen. Danach werden sowohl U als auch Pu separat, meist durch ein- oder zweimalige Wiederholung der Hin- und Rückextraktion mit TBP-Dodecan so weit feingereinigt, bis die Restaktivität der Spaltprodukte um mindestens sieben Größenordnungen verringert ist, so dass die Herstellung von Brennstäben in Handschuhboxen ohne teure Fernhandhabung in Heißen Zellen erfolgen kann.

Weil die Behandlung radioaktiver Abfälle aufwendig und teuer ist, wird auch das organische TBP-Dodecan Lösungsmittel gereinigt und wiederverwendet. Vor der Rückführung des organischen Lösungsmittels wird eine kleine Menge

störender, saurer Zersetzungsprodukte aus der Radiolyse und TBP-Hydrolyse durch eine alkalische Wäsche entfernt.

### 3.2 Radioaktive Versuchsanlagen im IHCh

Die zentrale Heißzellenanlage MILLI war eine Miniplant für die Wiederaufarbeitung nach dem PUREX-Prozess mit einem Brennstoffdurchsatz von 1 kg pro Tag. Sie war über eine Rohrpost mit einer weiteren, fast genauso großen Heißzellenanlage für die Analyse hoch radioaktiver Proben verbunden [4]. Beide Anlagen wurden im IHCh geplant, gebaut und von 1971–1989 „heiß“ für Fließschema-Untersuchungen des PUREX-Prozesses in vielen mehrwöchigen Kampagnen im Schichtbetrieb gefahren. Dabei wurde vor allem die von den Industriepartnern KEWA und DWK gewählte Fließschemavariante berücksichtigt. In der Anlage waren Kreisläufe zur Rückgewinnung, Reinigung und Rückführung von Salpetersäure und Lösungsmittel vorgesehen, um die Menge radioaktiver Abfälle zu reduzieren.

Um alle erforderlichen chemischen und verfahrenstechnischen Aspekte der Kernbrennstoff-Wiederaufarbeitung zuverlässig untersuchen zu können, waren weitere Versuchsanlagen vom Labor- bis in den Pilotmaßstab erforderlich. Eine Liste der im IHCh in der Zeit bis 1980 zügig gebauten und betriebenen Versuchsanlagen ist nachfolgend zusammengestellt. Nur MILLI und LABEX waren Laboranlagen, alle anderen waren Pilotanlagen von beachtlicher Größe. Die wichtigsten und aufwendigsten bei Bau und Betrieb waren die Heißzellen-Laboranlage MILLI mit den Heißzellenanlagen zur Analyse und die Pilotanlage PUTE mit Pulskolonnen in großen Handschuhboxen mit fast 5 kg Plutonium-Inventar.

– MILLI: Zentrale geometrisch kritikalitätssichere,  $\alpha$ -dichte Heißzellenanlage, mit Miniatur-WAA, für Fließschema-Untersuchungen des PUREX-Prozesses, Brennstoffdurchsatz  $1 \text{ kg d}^{-1}$ , Abschirmung: für  $3.7 \cdot 10^{15} \text{ Bq } \beta\gamma$ -Aktivität [4]. Dazu gehörte eine weitere große Heißzellen-

anlage mit Rohrpostverbindung zur Analytik heißer Proben.

- LABEX: Extraktionsanlage im Labormaßstab für reine  $\alpha$ -Strahler mit  $0,5 \text{ kg d}^{-1}$  Durchsatz
- TAMARA: Extraktionszyklus mit automatischer Steuerung, Durchsatz  $200 \text{ kg d}^{-1}$
- UTE: Pulskolonnen-Teststand für U mit  $200 \text{ kg d}^{-1}$  Durchsatz
- HET: Headend-Teststand mit Auflöser für 0,12 t  $\text{UO}_2$  und Reinigungsstrecke für Auflöserabgas
- KRETA: Krypton-Rückhalteanlage mit zwei Tieftemperatur-Rektifikationskolonnen für  $50 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$  Abgas
- EDELGASWÄSCHE: Pilotanlage zur Absorption von  $^{85}\text{Kr}$  und Xe aus Auflöserabgas mit Frigen R12,  $25 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$
- PUTE: Pulskolonnen-Teststand für einen Dauerbetrieb mit  $10 \text{ kg d}^{-1}$  Pu-Durchsatz, Extraktionszyklus mit gepulsten Siebbodenkolonnen und Pu(IV/III)-Elektroreduktion mit Anlagen zur Pu-Rückführung

*Apparative Ausrüstung:* Bei der Fernhandhabung mit Manipulatoren hinter dicken Strahlenschutzwänden spielen bei der Wahl der Operationen und apparativen Ausrüstung Einfachheit, Robustheit und Zuverlässigkeit eine große Rolle. Das Grundkonzept von PUREX geht davon aus, dass sich flüssige Prozessströme am einfachsten fernbedient handhaben lassen. Die Trennoperationen beruhen auf der unterschiedlichen Stoffverteilung zwischen zwei nicht mischbaren flüssigen Phasen. Die für den PUREX-Prozess typische mehrstufige Gegenstrom-Extraktion kann entweder stufenweise in Misch-Absetzern, kontinuierlich in Pulskolonnen oder in einer Serie kleiner kritikalitätssicherer Zentrifugal-Extraktoren erfolgen. Im IHCh wurden alle drei Extraktortypen im Labor-, Technikums- und Pilotmaßstab aufgebaut und erprobt. Ein geeigneter korrosions- und strahlungsresistenter Werkstoff für die salpetersauren Prozesslösungen ist Edelstahl, für teure Spezialzwecke kommen auch Zirkonium, Titan und Inconel in Frage.

Die Kritikalität wird üblicherweise durch die Apparategeometrie beherrscht. Anstelle großvolumiger Behälter wird

z. B. eine Serie flacher sog. „slab-tanks“ verwendet, wo ein größerer Anteil der Neutronen durch die größere Oberfläche entkommen kann und nicht mehr zur Kettenreaktion beiträgt. Die geometrische Beherrschung der Kritikalität wird häufig zusätzlich durch Neutronenabsorber (wie Gd, Cd, B, Hf, u. a.) und Konzentrationsbeschränkungen ergänzt. Im IHCh wurden z. B. große kritikalitätssichere gepulste Siebbodenkolonnen mit Hf-Böden konzipiert.

### 3.3 Verbesserungen des PUREX-Prozesses

Nach der Entscheidung für PUREX konzentrierten sich die F+E-Arbeiten im IHCh auf die von der Industrie geplante PUREX-Variante der WAA und auf Verbesserungen dieses Prozesses. Es bestand insofern ein Zeitdruck, weil für wenige Jahre später der Bau einer großen deutschen  $1400 \text{ t a}^{-1}$  WAA geplant war [5]. Beide, die MILLI im IHCh und die WAK, eine Pilot-WAA der Industrie mit einer Kapazität von  $35 \text{ t a}^{-1}$ , die ebenfalls auf dem Gelände des Forschungszentrums errichtet wurde, nahmen 1971 den heißen Betrieb auf. Die folgenden Beschreibungen der wichtigsten Verfahrensverbesserungen dokumentieren den erreichten technologischen Fortschritt dieser Periode. Von den diversen Verfahrensverbesserungen werden hier nur die wesentlichen, unter der Leitung von Prof. Franz Baumgärtner begonnenen und von Prof. Klaus Ebert fortgeführten und ergänzten Arbeiten umrissen [6, 7].

– Modellierung: Die mehrstufige Gegenstromextraktion wurde mithilfe von detaillierten U,Pu-Verteilungsdaten zwischen Salpetersäure und TBP/Dodecan auf leistungsfähigen Rechnern modelliert. Konzentrationsprofile in den Extraktoren konnten zuverlässig berechnet werden, z. B. kritikalitätsrelevante Pu-Akkumulationen bei nicht bestimmungsgemäßen Betriebsbedingungen. Aufwendige experimentelle Untersuchungen in der MILLI wurden so reduziert.

– Zur U-Feinreinigung wurde alternativ zur Extraktion die Uranylнитrat-Kristallisation in halbkonzentrierter Salpetersäure bei tiefen Temperaturen bis unter  $-30^\circ\text{C}$  entwickelt. Die Mutterlauge kann in die Brennstoffauflösung zurückgeführt werden, wobei kein zusätzlicher radioaktiver Abfall entsteht. Einer Abschätzung aus damaliger Zeit zufolge ergab sich für die analoge Feinreinigung von Plutonylnitrat, dass der PUREX-Prozess statt mit 3 (für LWR-Brennstoff) bzw. 5 Extraktionszyklen (für Brüterbrennstoff) drastisch vereinfacht mit nur einem einzigen Extraktionszyklus betrieben werden konnte.

– Die Pu-Elektroreduktion ist wahrscheinlich die wichtigste Verbesserung des PUREX-Prozesses. Zur U/Pu-Trennung muss das extrahierte Pu(IV) mit einem großen stöchiometrischen Überschuss an Reduktionsmittel wie Fe(II) (als  $\text{Fe}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$ ) oder U(IV) zu nicht extrahierbarem Pu(III) reduziert und aus der organischen in die wässrige Phase zurückextrahiert werden, während U(VI) in der organischen Phase verbleibt. Die Reduktionschemikalien sowie alle dem Prozess neu zugeführten Stoffe müssen am Ende aufwendig gereinigt oder als radioaktiver Abfall endgelagert werden. Die elektrolytische Pu-Reduktion wurde deswegen entwickelt, weil sie keine zusätzlichen Chemikalien benötigt und so keinen zusätzlichen Abfall erzeugt. Für die Pu-reichen Brüterbrennstoffe bedeutet dies eine massive Reduktion der Apparategröße, was die Beherrschung der Kritikalität erleichtert. Die Pu-Elektroreduktion wurde in den Misch-Absetzern der WAK im Pilotmaßstab erfolgreich heiß erprobt, im IHCh zudem auch in den gepulsten Siebbodenkolonnen der Pilotanlage PUTE.

– Zentrifugalextraktoren: Die WAA für Brüterbrennstoff wurde stets als Königsweg gesehen, weil in Brutreaktoren Uran rund 50-mal besser genutzt werden kann und die langlebigen Transuranisotope weitgehend abgebaut werden und kaum mehr in den hoch radioaktiven Abfall gelan-

gen. Wegen der hohen Pu-Gehalte, des hohen Abbrands und der kurzen Kühlzeit spielen bei Brüterbrennstoff die radiolytische Zersetzung des organischen Extraktionsmittels und das Kritikalitätsrisiko eine hervorgehobene Rolle. Dafür wurden Zentrifugalextraktoren entwickelt und erfolgreich erprobt [8]. Im Zentrifugalfeld bei ca. 100-facher Erdbeschleunigung erfolgt die Phasentrennung beschleunigt, so dass vorher effektiver und schneller gemischt werden kann. Wegen der gegenüber Misch-Absetzern mehr als 10-mal kürzeren Verweilzeit ergibt sich eine signifikant verminderte Radiolyse. Aufgrund der geringen Größe der Schnellextraktoren wird auch die Kritikalität einfacher beherrschbar.

– Rückhaltung der flüchtigen radioaktiven Spaltprodukte  $^{129}\text{I}$ ,  $^{85}\text{Kr}$  und Tritium: In militärischen Anlagen wurden diese flüchtigen Radionuklide meist über hohe Abluftkamine emittiert. Die Technik zu ihrer Rückhaltung musste daher neu entwickelt werden. Statt Spaltiod und Tritium wie bisher üblich über alle PUREX-Prozess- und Abluftströme einer WAA zu verschmieren, wurden Verfahrensweisen ausgearbeitet, um sie bereits in der Eingangsstufe zusammenzuhalten und abzutrennen, weil sonst die großen Abluftströme der Gesamtanlage kontaminiert werden und teure Rückhalteverfahren erforderlich sind. Durch geringe Fließschema-Modifikationen konnten  $^{85}\text{Kr}$  (Halbwertszeit  $t_{1/2}$ : 11 a) und das extrem langlebige Spaltiod  $^{129}\text{I}$  ( $t_{1/2}$ : 16 Millionen Jahre!) in der Eingangsstufe zusammengehalten, vollständig in den kleinen Auflöser-Abgasstrom geführt und dort wirtschaftlicher abgetrennt werden. Für das radioaktive  $^{85}\text{Kr}$  und Spalt-Xenon wurden eine Tieftemperatur-Rektifikation unter Druck, ähnlich wie bei der Luftzerlegung, sowie ein druckloses Tieftemperatur-Waschverfahren mit  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  (R12) entwickelt und in den Pilotanlagen KRETA und EDELGAS-WÄSCHE im automatisierten Dauerbetrieb über mehrere Wochen mehr-

mals erfolgreich getestet. Dabei wird das inaktive Spalt-Xenon von  $^{85}\text{Kr}$  getrennt und könnte technisch genutzt werden.

- Die Verschleppung von Tritium ( $t_{1/2}$ : 11 a) über die Gesamtanlage konnte mit einem zusätzlichen Gegenstrom-Extraktor verhindert werden. Das Tritium wird dabei bereits in der Eingangsstufe in einem kleinen Wasservolumen zusammengehalten und konzentriert und dann als spezieller Abfallstrom ausgeschleust. Dieser Tritiumwäscher wurde mit dem extremen Volumenfluss-Verhältnis von wässriger zu organischer Phase von 1:20 in Pulskolonnen erfolgreich bis in den Pilotmaßstab geprüft.

#### 4 Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

Um die F+E-Arbeiten im Kernbrennstoffkreislauf im KfK besser zu koordinieren und zu steuern, wurden sie ab 1978 im Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung (PWA) zusammengefasst. Die Projektleitung half, die politischen Vorgaben und die Wünsche der Industrie in den Instituten umzusetzen und organisierte die Kontakte mit Fachkollegen. Im Lauf der Jahre entstand eine intensive Zusammenarbeit insbesondere mit Fachkollegen aus den USA, Frankreich und UK. Erfahrenes Personal und Knowhow kam auch von der europäischen Pilot-WAA Eurochimic in Mol, Belgien, die ab 1957 gebaut und von 1967–1974 mit EU-Personal betrieben wurde.

Das IHCh hatte sich rasch zu einem eigenständigen und international beachteten Partner entwickelt. Es war das staatliche Institut mit der höchsten Umgangsgenehmigung von 5 kg Plutonium in Deutschland und wurde häufig für gutachterliche Aufgaben angefragt. Mit der Betreuung von Diplom- und Promotionsarbeiten zur Kerntechnik und der Mitarbeit von Gastwissenschaftlern aus dem In- und Ausland leistete das Haus auch Beiträge zur Ausbildung von Fachleuten in Kerntechnik. Außerdem wurde Grundlagenforschung zur Chemie der Transurane (5f-Elektronen)

betrieben. Beispielsweise wurden Herstellung und Eigenschaften einer Vielzahl metallorganischer Actiniden-Komplexe sowie ungewöhnliche Wertigkeiten, wie siebenwertiges Neptunium und Plutonium mit einer  $5f^0$  und Pu(VII) mit einer  $5f^1$ -Elektronenschale untersucht. Die stabilere  $5f^1$ -Elektronenschale legt nahe, dass auch achtwertiges Plutonium existiert, was bisher noch nicht zuverlässig nachgewiesen ist. Chemische Effekte nach Kernreaktionen (hot atom chemistry) waren ein weiteres Forschungsfeld des IHCh.

Prof. Baumgärtner übernahm 1980 die Leitung des radiochemischen Instituts in München-Garching, seinem früheren Arbeitsplatz. In Karlsruhe wurden die Arbeiten von Prof. Dr. Klaus Ebert, Lehrstuhlinhaber für Technische Chemie an der Universität Heidelberg, konsequent fortgeführt und erweitert. Das waren vor allem Fließschemauntersuchungen an der MILLI mit hoch abgebranntem Brennstoff aus Leichtwasserreaktoren bis zu einem Abbrand von  $40 \text{ GWd t}^{-1}$  (rund 4 Gew.-%) und Brüterbrennstoff bis  $60 \text{ GWd t}^{-1}$  Schwermetall. Hinzu kamen der heiße Betrieb der großen PUTE-Pilotanlage und Entwicklungsarbeiten zum Improved PUREX-Prozess [9]. Für weitere Untersuchungen und Verbesserungen des PUREX-Prozesses wurden die vorhandenen Versuchsanlagen ergänzt durch:

- MILTESSA: Extraktionszyklus mit Pulskolonnen statt Mischabsetzern für  $\alpha$ -Strahler mit Anschluss an MILLI
- MINKA: Miniatur-Pulskolonnen-Extraktionsanlage zur Untersuchung des Kritikalitätsrisikos verursacht durch Pu-Akkumulation bei Betriebsstörungen in einem Gegenstrom-Extraktor
- KOMET: Mess-Teststand für gepulste Siebbodenkolonnen mit bis  $4 \text{ t d}^{-1}$  U-Durchsatz.

Der Versuchsbetrieb der alten und neuen Anlagen wurde mit dem erfahrenen Betriebspersonal am Limit der Leistungsfähigkeit gefahren. Bei Kampagnen im heißen mehrwöchigen Dauerbetrieb wurde auch die hohe Umgangsgenehmigung des IHCh für 5 kg Pu voll ausgenutzt. Generell war der

Durchsatz vieler Pilotanlagen nicht mehr weit von dem der geplanten Betriebsanlage entfernt.

#### 5 Verzicht auf die Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen in Deutschland

Schon vor dem Reaktorunfall 1979 in Harrisburg, USA, und der Reaktorkatastrophe 1986 in Tschernobyl, UdSSR, nahm ab etwa 1975 die Unterstützung der Kerntechnik durch die Bevölkerung und Politik deutlich ab. Die früheren Prognosen eines hohen künftigen Bedarfs an elektrischer Energie stellten sich als übertrieben heraus. Die Inbetriebnahme einer großen kommerziellen deutschen Wiederaufarbeitungsanlage wurde immer weiter in die Zukunft verschoben und unter Fachleuten gab es bereits erhebliche Zweifel an deren Realisierung überhaupt. Im KfK schrumpfte der Anteil kerntechnischer Arbeiten ab Mitte der 1980er Jahre. Ende 1989 verkündete die deutsche Industrie den Verzicht auf eine eigene WAA aus wirtschaftlichen Gründen. Die Aufarbeitung in der französischen WAA (Cap de la Hague) und der englischen THORP (Sellafield) erwies sich als günstiger. Alle diesbezüglichen Entwicklungsarbeiten im IHCh und der WAK wurden daraufhin abrupt eingestellt. Die Erlöse des KfK aus Lizenz- und Knowhow-Verträgen brachen daraufhin drastisch ein. Zu dem Aus für die WAA in Wackersdorf kam kurze Zeit später 1991 auch das Aus für den Schnellen Brüter in Kalkar und den Brutreaktor KNK II im KfK [10]. Ohne Brutreaktoren und WAA wurde die kostengünstigere direkte Endlagerung abgebrannter LWR-Brennelemente wieder in Betracht gezogen.

#### 6 Rückbau der radiochemischen Versuchsanlagen und neue Arbeitsthemen

Ab 1990 war im IHCh ein erheblicher Teil der kerntechnisch erfahrenen Mannschaft nach dem Ausstieg aus dem WAA-Projekt in Wackersdorf und der

Beendigung des Betriebs der WAK damit beschäftigt, die vorher von ihnen geplanten, gebauten und betriebenen Versuchsanlagen wieder rückzubauen und zu verschrotten. Für den sicheren Rückbau der radioaktiven IHCh-Versuchsanlagen wurden die soliden radiochemischen Fachkenntnisse der Mitarbeiter dringend gebraucht.

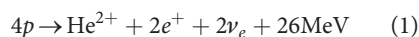
Der Rückbau der großen radiochemischen Versuchsanlagen im IHCh wie MILLI und PUTE erforderte einen längeren Zeitraum. Dieser musste zuerst technisch beschrieben, dann bei den Behörden beantragt und stufenweise genehmigt werden. So dauerte der Rückbau der PUTE bis 1996 und bei der MILLI bis fast 2000. Beide Rückbauten waren wegen der erforderlichen Strahlenschutzmaßnahmen und der Behandlung der radioaktiven Abfälle technisch aufwendig und teuer.

Nach dem Ausstieg aus der F+E zur Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen war die Umbenennung des Instituts in Institut für Technische Chemie (Bereich Chemisch-Physikalische Verfahren), ITC-CPV, ein sichtbares Zeichen der thematischen Neuausrichtung. Neue F+E-Themen waren vorausschauend schon einige Jahre früher begonnen worden. Sie griffen Fragestellungen des Umweltschutzes, insbesondere der Behandlung gefährlicher Abfallstoffe, auf. Beispiele sind Erfahrungen zur Zerstörung persistenter, halogener Schadstoffe durch Elektrooxidation in überkritischem Wasser mit  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ - und  $\text{Ag}^+/\text{Ag}^+$ -Mediatoren und die Abtrennung von Schadstoffen aus festem oder flüssigem Problemmaterial mit überkritischem  $\text{CO}_2$  als Lösungsmittel. Dafür konnte man auf Erfahrungen und Methoden zur sicheren Handhabung gefährlicher Stoffe zurückgreifen. Statt zur Untersuchung organischer Radiolyse-Produkte, diente die vorhandene, exzellente Massenspektrometrie weiterhin zur Aufklärung der chemischen Mechanismen bei der De-novo-Synthese der hoch toxischen, polyhalogenierten Dibenzo-Dioxine und Furane bei der Müllverbrennung, für die ein Standard-Analyseverfahren entwickelt wurde. In der Übergangsphase wurde beim Gallium-Experiment, GALLEX, auch

ein signifikanter Beitrag zur physikalischen Grundlagenforschung geleistet.

## 7 Das GALLEX-Experiment

Die im IHCh vorhandene Kombination von kern- und radiochemischen sowie verfahrenstechnischen Kenntnissen und Erfahrungen war für ein Vorhaben des Max-Planck-Instituts für Kernphysik (MPIK), Heidelberg, von Interesse. Schon 1984 – als bereits Zweifel an der Realisierung einer deutschen WAA aufkamen – hatte die IHCh-Institutsleitung dem MPIK ihre Mitarbeit bei GALLEX, einem großen physikalischen Grundlagenexperiment zur Messung der Sonnenneutrinos, zugesagt. Dabei sollten Informationen erstens über die Eigenschaften der Neutrinos und zweitens über die Kernreaktionen bei ihrer Entstehung in der Wasserstofffusion zu Helium im Sonnenkern gewonnen werden. Im Sonnenkern entstehen in einer Folge von Kernreaktionen über verschiedene Wege aus vier Protonen ( $p$ ) ein  $\text{He}^{2+}$ -Kern, zwei Positronen ( $e^+$ ) und zwei Elektron-Neutrinos ( $\nu_e$ ) unterschiedlicher Energie:



Die  $\nu_e$  können schon ab  $> 0.4 \text{ MeV}$  durch die Kernreaktion  $^{71}\text{Ga}(> 0.4 \text{ MeV } \nu_e, e^-)^{71}\text{Ge}$  Gallium in gut nachweisbares Germanium umwandeln und so nachgewiesen werden.

In der internationalen GALLEX-Kollaboration (Deutschland, Italien, Frankreich, USA und Israel) und unter Leitung des MPIK übernahm das IHCh Planung, Bau und Betrieb des radiochemischen Gallium-Neutrino-Detektors. Im damals gerade neu errichteten, weltgrößten Untergrundlabor, Laboratori Nazionali del Gran Sasso (LNGS), in der Mitte eines 11 km langen Autobahntunnels durch das Gran Sasso Massiv in den Abruzzen, Italien, wurde vom Istituto Nazionale di Fisica Nucleare (INFN) ein Platz zur Errichtung des Detektors zugesagt. Dort wurde 1988 nach Plänen des IHCh das GALLEX-Prozessgebäude (Abb. 5), aus Baustahl errichtet, weil beim Frischen von Eisen radioakti-



Abbildung 5. GALLEX-Prozessgebäude für die Detektortanks und die Chemieanlagen zur Ge-Abtrennung in Halle A des Gran Sasso Untergrundlabors, Italien.

ve Stoffe mit der Schlacke gründlich entfernt werden.

Sonnenneutrinos sind die häufigsten Neutrinos in unserer Umgebung; mit typischen Energien im Bereich um ein MeV haben sie eine rund  $10^{20}$ -mal geringere Wechselwirkung mit Materie als andere Elementarteilchen des Standardmodells. Zur zuverlässigen Registrierung der wenigen erwarteten  $^{71}\text{Ge}$ -Zerfallsereignisse im Zähler, im Mittel 1–2 pro Woche, sind daher extrem große sowie gut abgeschirmte und radiochemisch ultrareine Detektoren erforderlich. Wenn einzelne  $^{71}\text{Ge}$ -Atome zuverlässig gezählt werden sollen, muss dafür gesorgt werden, dass keine einzelnen  $^{71}\text{Ge}$ -Atome oder zähltechnisch davon nicht klar unterscheidbare fremde Radioatome von außen eingeschleppt werden oder durch Nebenreaktionen im Detektor selbst entstehen. Das Risiko, dass das Experiment durch unbemerktes Einschleppen von einzelnen fremden Radioatomen scheitert, ist extrem hoch. Schon die natürliche Radioaktivität der Umgebung stört und ist eine dominante Fehlerquelle. Planung, Bau und Betrieb solcher Versuchsanlagen sind daher eine

Herausforderung, sowohl für die Radio- und Kernchemie als auch für die chemische Verfahrenstechnik.

Der radiochemische Sonnenneutrino-Detektor bei GALLEX in Abb. 6 ist ein fast  $100\text{ m}^3$  großer, mit speziellen Glasfasern verstärkter Kunststofftank aus hochreinen, radioaktivitätsarmen Spezialwerkstoffen. Die  $101\text{ t}$  schwere Detektorlösung ( $54\text{ m}^3$ ) ist eine 2-molare salzsaure, radiochemisch ultrareine, hochkonzentrierte  $8,1$  molare  $\text{GaCl}_3$ -Lösung. Im Jahr 1990 entsprachen die darin enthaltenen  $30\text{ t}$  Gallium etwa einer Weltjahresproduktion. Die gewählte Zusammensetzung garantiert eine maximale Flüchtigkeit von  $\text{GeCl}_4$ .

Im Untergrundlabor in  $1,2\text{ km}$  Tiefe ist der Detektortank durch Uran- und Thorium-arme Kalk- und Dolomit-Felsen bis auf etwa ein Millionstel von der störenden kosmischen Strahlung abgeschirmt. Nur Sonnenneutrinos können den dicken Gesteinsschild – im Übrigen auch die ganze Erde und noch viel mehr – ungehindert durchdringen.

### 7.1 Neutrino-Nachweis im GALLEX-Experiment

Nach dem Standard-Sonnenmodell [11] treffen im Detektortank die auf der Erde überall präsenten  $66$  Milliarden Neutrinos ( $\nu$ ) pro  $\text{cm}^2$  und  $\text{s}$  ungeschwächt ein. Der  $\nu$ -Einfang in  $^{71}\text{Ga}$  ( $40\%$  Isotopenhäufigkeit) und die Emission eines Elektrons aus der Reaktion  $^{71}\text{Ga}(\nu, e^-)^{71}\text{Ge}$  erzeugt in der Tanklösung im Mittel  $1,18$   $^{71}\text{Ge}$ -Atome pro Tag, mit einer Halbwertszeit  $t_{1/2}$  von  $11,4\text{ d}$ . Nach übli-

cherweise vier Wochen Standzeit sind dann im Zerfallsgleichgewicht im Mittel rund  $16$   $^{71}\text{Ge}$ -Atome in der Detektorlösung vorhanden. Diese wurden zusammen mit  $1\text{ mg}$  eines als Ausbeuteindikator in zyklischem Wechsel homogen eingemischten stabilen  $^{70,72,73,74,76}\text{Ge}$ -Isotops mit  $2500\text{ m}^3$  reinem Stickstoffgas in  $12\text{ h}$  als flüchtiges  $\text{GeCl}_4$  zu über  $99,7\%$  desorbiert und durch Hydrolyse zu Germaniumsäure in  $25\text{ L}$  Wasser absorbiert. Dieses wurde danach mit hochreinem (electronic grade) Chlorwasserstoffgas stark auf  $> 30\%$   $\text{HCl}$  angesäuert.  $\text{Ge}$  bildet dabei wieder flüchtiges  $\text{GeCl}_4$  und wurde durch erneute Desorption mit  $4\text{ m}^3$  Stickstoff in  $1\text{ L}$  Wasser absorbiert [12, 13].

Die weitere Umwandlung zu  $0,3\text{ mL}$   $\text{GeH}_4$ -Gas erfolgte durch Partner in den USA mit ultrareinen, Tritium-freien Chemikalien. Im  $\text{GeH}_4$ -Gas wurden die  $^{71}\text{Ge}$ -Zerfälle vom MPIK mit speziellen Mini-Proportionalzählern gezählt.  $^{71}\text{Ge}$  zerfällt durch Elektroneneinfang mit  $11,4\text{ d}$  Halbwertszeit auf dem umgekehrten Bildungsweg wieder zu  $^{71}\text{Ga}$ . Erst nach einer langen Zählzeit von einem halben Jahr war der Zähleruntergrund jedes Zählers genau gemessen und wurde subtrahiert.

Die technische  $\text{Ge}$ -Desorption und die Operationen im Labor dauerten jeweils  $12\text{ h}$  und hatten jeweils  $2\%$   $\text{Ge}$ -Verlust, zusammen  $4\%$ . Während dieser Zeit von  $24\text{ h}$  zerfiel darüber hinaus  $4\%$  des  $^{71}\text{Ge}$ , so dass bei Zählbeginn nur noch  $92\%$  der gebildeten  $^{71}\text{Ge}$ -Atome im Zähler vorhanden waren. Die Zahl der registrierten  $^{71}\text{Ge}$ -Zerfallsimpulse im Zähler betrug dabei rund  $60\%$  der

in der Detektorlösung gebildeten  $^{71}\text{Ge}$ -Atome. Pro Versuchskampagne wurden nach vier Wochen Tankexposition im Mittel nur rund fünf  $^{71}\text{Ge}$ -Zerfälle registriert, zusammen rund  $60$  pro Jahr. Wegen der langen Zählzeit und der wenigen Zählimpulse konnte man erst nach etwa einem Dutzend Kampagnen, d.h. nach etwa einem Jahr, statistisch verlässlich beurteilen, ob Fehler gemacht wurden. Diese verzögerte Kenntnis war eine Herausforderung für die beteiligten Wissenschaftler, die ihre Entscheidungen über das weitere Vorgehen bereits ohne diese Information treffen mussten: Eine Kontamination der Detektorlösung durch falsche Handhabung konnte das gesamte Experiment vernichten, ein Fehler bei den Operationen danach nur noch eine Versuchskampagne.

### 7.2 Fehlerursachen und ihre Kontrolle

Bei GALLEX wurden von  $1991$ – $1996$  insgesamt  $176$  Versuchskampagnen in ununterbrochener Reihenfolge und ohne technische Betriebsstörungen gefahren. Nur  $65$  davon waren Messungen von Sonnenneutrinos, eine Mehrzahl von  $111$  Kampagnen diente der Kontrolle denkbarer Fehler. Die Kontrolle nicht-statistischer Fehler [14] war deshalb die eigentliche Herausforderung für Chemie und Verfahrenstechnik. Von den vielfältigen und komplexen Fehlerursachen werden hier nur die wichtigsten skizziert. Fehler bewirken, dass entweder zu wenig oder zu viele  $^{71}\text{Ge}$ -Zerfallsereignisse im Zähler registriert werden. Viele der denkbaren Fehlerquellen können nicht vorher, sondern erst beim Experiment selbst im abgeschirmten Untergrundlabor kontrolliert werden. Die folgenden Fehlerkontrollen zeigten, dass alle Korrekturen für  $^{71}\text{Ge}$ -Fehlimpulse zusammen  $9,4 \pm 3,1\%$  des Sonnensignals ausmachten [15].

Die hauptsächliche Verlustquelle für  $^{71}\text{Ge}$  waren  $4\%$  chemische Ausbeuteverluste plus der Zerfall von  $4\%$  während der  $24\text{ h}$  Zeit, die für die  $^{71}\text{Ge}$ -Abtrennung von Beginn der Desorption bis zum Zählbeginn gebraucht wurden.



Abbildung 6. Anlieferung des Detektortanks an den Gran Sasso Tunnel der Autostrada 24 in die Laboratori Nazionali del Gran Sasso (INFN) bei L'Aquila, Italien, 1989.



Zu wenige  $^{71}\text{Ge}$ -Zerfälle werden registriert, wenn von wenigen Ge-Atomen oder der geringen Trägermenge von 10 ppt Ge (1 mg) in der Detektorlösung ein Teil von überstöchiometrischen Spurenverunreinigungen im sub-ppb-Bereich festgehalten wird und so Verluste verursacht. Das Standardverfahren wurde in einer 10-mal kleineren Pilotanlage aus Borosilikatglas im KfK mit trägerfreiem  $^{68}\text{Ge}$ -Tracer geprüft und für in Ordnung befunden. Bei einer erschöpfenden Ge-Desorption aus starker Salzsäure oder der  $\text{GaCl}_3$ -Detektorlösung blieb nur ein kleiner nicht flüchtiger  $^{68}\text{Ge}$ -Rest von etwa einem Promille zurück. Das Verhalten von Ge-Träger und trägerfreien Ge-Radioatomen war also praktisch identisch. Weitere Versuche wiesen auf einen sehr langsamen Einbau von Ge-Atomen anstelle von Si in sub-ppm-Spuren von Polykieselsäuren evtl. gelöst aus Glasgeräten hin.

Die 46 Lieferchargen der Detektorlösung wurden in Tanks mit PVDF Liner im Mittel fast ein Jahr an der Erdoberfläche zwischengelagert. Dabei erzeugte die kosmische Strahlung gemessene rund 18 Millionen länger lebige  $^{68}\text{Ge}$ -Atome mit 9 Monaten Halbwertszeit, ca. 1/3 der Sättigungsaktivität sowie 11 und 1,6 Millionen Atome der kurzlebigen  $^{71}\text{Ge}$ - und  $^{69}\text{Ge}$ -Isotope bei Sättigung. Unmittelbar vor dem Transport in den Tunnel konnten aber nur 95 % des kosmogenen  $^{68}\text{Ge}$  desorbiert werden, was unerwartet war. Die langsame  $^{68}\text{Ge}$ -Freisetzung der restlichen 5 % im Detektortank würde dann mindestens 5 Jahre lang das korrekte Zählen von  $^{71}\text{Ge}$  verhindern. Der Detektortank wurde daher im Tunnel nach Installation einer Spezialheizung auf  $40^\circ\text{C}$  aufgewärmt, so dass der  $^{68}\text{Ge}$ -Rest schneller – bereits in 5 Monaten – desorbiert werden konnte. Erst danach konnte mit den Sonnenneutrino-Messungen begonnen werden.

Zu viele  $^{71}\text{Ge}$ -Zerfälle werden registriert, wenn zusätzliche  $^{71}\text{Ge}$ -Atome ins Zählergas gelangen oder fremde Radioatome, deren Zerfallsmerkmale keine eindeutige Unterscheidung von  $^{71}\text{Ge}$  zulassen. Bei im Mittel fünf  $^{71}\text{Ge}$ -Zerfällen nach vier Wochen Standzeit verursacht bereits ein einziger Fehlimpuls pro Ver-

such 20 % Fehler des Sonnensignals. Damit der Fehler unter 2 % bleibt, darf pro Jahr höchstens ein falscher Zählimpuls verursacht werden.

Das Erkennen und die Quantifizierung möglicher Fehlerquellen gehört zu den eigentlichen Herausforderungen des Experiments; hier ist eine kleine Auswahl.

- Ein Millionstel der kosmischen Strahlung durchdringt die Felsabschirmung über dem Untergrundlabor und erzeugt etwas  $^{69,71}\text{Ge}$ . Das trägt  $5,5 \pm 2\%$  zum Sonnensignal bei; das wurde gemessen und subtrahiert.
- Neutronen in der Detektorumgebung können von außen in den Tank eindringen und dort via  $(n,p)$  und  $^{71}\text{Ga}(p,n)^{71}\text{Ge}$ -Reaktion ebenfalls  $^{71}\text{Ge}$  erzeugen. Von französischen Kollegen wurde der Neutronenfluss direkt im Zentrum des Detektors mit einem Tank hochkonzentrierter Ca-Nitratlösung mithilfe der  $^{40}\text{Ca}(n,\alpha)^{37}\text{Ar}$ -Reaktion gemessen und durch Abtrennung und Zählen von  $^{37}\text{Ar}$  ( $t_{1/2}$ : 35 d) bestimmt. Ergebnis:  $0,2 \pm 0,2\%$  des Sonnensignals.
- Spuren von  $^{235,238}\text{U}$  und  $^{232}\text{Th}$  im Detektor können durch hochenergetische  $\alpha$ -Strahler wie  $^{215,214,212}\text{Po}$  in ihren Zerfallsreihen via  $(\alpha,p)$  und  $^{71}\text{Ga}(p,n)^{71}\text{Ge}$ -Folgereaktionen  $^{71}\text{Ge}$  bilden. Kontrollen des MPIK ergaben, dass vom Hersteller Rhone Poulenc die extremen Reinheitsspezifikationen um mehr als eine Größenordnung unterschritten wurden.
- Schon  $\sim 10^7$  Neutronen von Spontanspaltern wie  $^{242,244,248}\text{Cm}$  können ein Atom  $^{71}\text{Ge}$  erzeugen. Das entspricht weniger als einem Bq Spontanspaltungsereignissen im Detektor und liegt mehrere Größenordnungen unter der Freigrenze dieser Nuklide. Sie könnten daher unbemerkt aus den radiochemischen Labors der Kollaboration eingeschleppt worden sein. Dieser unwahrscheinliche Fall wurde durch ein speziell dafür entwickeltes Verfahren experimentell ausgeschlossen. Dabei wurde das Spaltprodukt  $^{133}\text{Xe}$  (6,6 % Spaltausbeute,  $t_{1/2}$ : 5,3 d) aus der Detektorlösung ähnlich wie  $\text{GeCl}_4$  desorbiert, an Aktivkohle ad-

sorbiert, getrennt und gemessen: Resultat  $< 0,2\%$  des Sonnensignals.

- Im Untergrundlabor wurde die  $^{222}\text{Rn}$ -Emanation aus dem Gestein durch Zusätze zum Betonputz verhindert. Die Zuluft zum Labor enthielt aber etwa  $50 \text{ Bq m}^{-3}$ , ca. 5 Atome pro mL. Aus ungeklärter Ursache gelangten jedes Mal 0–4  $^{222}\text{Rn}$ -Atome bis ins Zählergas. Weil sich  $^{222}\text{Rn}$ -Impulse im Zähler nur zu rund 90 % von  $^{71}\text{Ge}$ -Impulsen unterscheiden, mussten dafür  $3,6 \pm 3\%$  vom gemessenen Sonnensignal subtrahiert werden.
- Ablagerungen von  $\alpha$ -Strahlern der  $^{222}\text{Rn}$ -Zerfallskette auf den verzinkten Laufgittern des Prozessgebäudes erzeugen durch die Reaktion  $^{68}\text{Zn}(\alpha,n)^{71}\text{Ge}$  die Bildung von  $^{71}\text{Ge}$ -Atomen in der direkten Detektorumgebung; eine Kontamination wurde durch Abdeckung mit Laufteppichen verhindert.
- Außerhalb des Untergrundlabors erzeugt die kosmische Strahlung durch Spallation  $^{68,69,71}\text{Ge}$  in Elementen wie As, Se, Br, Rb etc., die etwas schwerer als Ge sind. Diese dürfen nicht ins Untergrundlabor eingeschleppt werden.
- Denkbare Kontaminationen in der Detektorumgebung wurden mit Wischtests geprüft. Im Prozessgebäude wurden alle Oberflächen mit feuchtem Papier abgewischt, die Asche nach dem Verbrennen chemisch fraktioniert und die Aktivität gemessen. Es gab keine Hinweise auf eine Kontamination.

### 7.3 Experimentelle Fehlerkontrollen

Hier werden nur die drei wichtigsten Versuchsserien zur Fehlerkontrolle an der Detektoranlage erwähnt:

- 35 Blindversuche mit nur 1 d Standzeit verteilt über die gesamte Versuchsdauer. Dabei wurden im Mittel (Poisson Statistik) nur  $0,5 \pm 0,5$   $^{71}\text{Ge}$ -Impulse erwartet und auch registriert. Das entspricht einer statistischen Null für unerkannt eingeschleppte radioaktive Störatome.
- Zwei extrem starke künstliche  $^{51}\text{Cr}$ -Neutrinoquellen [16] der französi-

schen Partner mit bekannter Energie und Aktivität von 62 und 69 Peta-Bq wurden im Zentrum der Detektorlösung platziert. Der Neutrinofluss und die  $^{71}\text{Ge}$ -Produktion waren anfangs etwa 20-mal stärker als das Sonnensignal und fielen dann mit der  $^{51}\text{Cr}$ -Halbwertszeit von 28 d ab. Die berechneten  $^{71}\text{Ge}$ -Ausbeuten von  $101 \pm 12\%$  und  $84 \pm 11$  (im Mittel  $93 \pm 8\%$ ) und ihr Abfall mit 28 d Halbwertszeit wurden durch die Messungen im Rahmen der statistischen Fehlerbreite bestätigt. Die insgesamt 20 Versuchskampagnen mit den starken künstlichen  $^{51}\text{Cr}$ -Neutrinoquellen plus der Sonne bestätigten die Richtigkeit des gesamten Verfahrenskonzepts.

- Nach Ende der Sonnenneutrino-Messungen wurde in vier Versuchskampagnen jeweils eine große bekannte Zahl von rund 100 000  $^{71}\text{Ge}$ -Atomen durch  $\beta^+$ -Zerfall von  $^{71}\text{As}$  ( $t_{1/2}$ : 65,3 h) in der Detektorlösung erzeugt und nach der Abtrennung mit einer identischen Parallelprobe verglichen. Dabei wurden – auch ohne Zusatz von 1 mg Ge-Träger – praktisch vollständige  $^{71}\text{Ge}$ -Ausbeuten von im Mittel 99,8% gemessen. Das Ergebnis belegt auch, dass die notwendige hohe chemische Reinheit der Detektorlösung über die Laufzeit des Experiments erhalten wurde.

#### 7.4 Ergebnisse des GALLEX-Experiments

Nach einer Wartung der Detektoranlage durch das IHCh (seit 1994 ITC-CPV) wurden die Sonnenneutrino-Messungen zur Kontrolle von der Gallium-Neutrino-Observatory Kollaboration (GNO) zwischen April 1998 und April 2003 im gleichen Umfang wiederholt und das GALLEX Ergebnis bestätigt [17, 18]. Bei GALLEX plus GNO wurden nach insgesamt 3307 Tage Exponierung (9,06 Jahre), rund 600  $^{71}\text{Ge}$ -Zerfälle registriert, im Mittel 0,18 pro Tag, d. h.  $2 \mu\text{Bq}$ . Das entspricht nur  $54 \pm 4,3\%$  des erwarteten Sonnensignals. Das statistisch signifikante, massive Defizit lässt sich erklären, wenn sich ein Teil der ursprünglich

bei der Fusion im Sonnenzentrum entstandenen Elektron-Neutrinos  $\nu_e$  unterwegs zur Erde in Myon- $\nu_\mu$  oder Tau-Neutrinos  $\nu_\tau$  umwandelt, die sich mit einem Ga-Detektor nicht nachweisen lassen. Eine solche Umwandlung ist nur möglich, wenn die drei Neutrino-Arten unterschiedliche Ruhemassen haben und nicht null, wie im bisher gültigen Standard-Teilchenmodell für alle Neutrinos angenommen wurde. Derzeit bemüht man sich weltweit, die Ruhemasse der Neutrinos, insbesondere des  $\nu_e$  mit bestmöglicher Genauigkeit zu bestimmen. Am Standort des KIT, Campus Nord, wurde in den Folgejahren das Karlsruher Tritium-Neutrinoexperiment KATRIN aufgebaut, das weltweit hohe Beachtung findet [19]. Generell ist das Interesse an Sonnenneutrinos nach wie vor groß und neue Detektorsysteme, basierend auf physikalischer Messmethoden, erlauben auch die Bestimmung weiterer Eigenschaften der Neutrinos.

### 8 Ausblick

Diese Rückschau<sup>1)</sup> auf die Zeit der Kernforschung am Beispiel des Instituts für Heiße Chemie beleuchtet die Anforderungen an Forschung und Entwicklung im Spannungsfeld politischer, industrieller und gesamtgesellschaftlicher Interessen. Auf höchstem technischen und wissenschaftlichen Niveau wurden anspruchsvollste kerntechnische Projekte erfolgreich durchgeführt, parallel dazu ein Kompetenzspektrum aufgebaut, das national wie international anerkannt war. Diese Kompetenzen bildeten die Grundlage für die erfolgreiche Neuausrichtung der Forschungsthemen, entsprechend der damaligen forschungspolitischen Direktive. Das chemische, verfahrens- und reaktionstechnische Knowhow sowie vielfältige Kooperation mit Partnern aus Akademie und der Industrie ist auch heute im Jahr 2021 maßgeblich für die Ausrichtung des Nachfolgeinstituts, dem Institut für Katalysatorforschung und

-technologie (IKFT). Zu diesem Know-how gehören Kenntnisse über chemische Kinetik, Reaktionsmechanismen, Verfahrens- und Reaktionstechnik und das Scale-up von Labor-, über Technikums- bis zu Pilotanlagen. Entwicklungsschwerpunkte sind nicht nur chemische, sondern auch verfahrenstechnische Aspekte wie Maßstabsvergrößerung, Prozessführung und -optimierung, unterstützt von Modellrechnungen und Theorie. Experimentelle Erschwernisse, die das Arbeiten mit radioaktiven Materialien mitbringt, sind seit damals weggefallen, dafür ist die Diversifikation der Forschungsprojekte erheblich breiter geworden. Über die jüngeren Entwicklungen der vergangenen 25 Jahre wird in einem Folgeartikel berichtet werden.

#### Abkürzungen

|                     |   |
|---------------------|---|
| EDELGASWÄSCHE       | Edelgasabsorption im Abgas mit R12                |
| F+E                 | Forschung und Entwicklung                         |
| FZK                 | Forschungszentrum Karlsruhe                       |
| GALLEX              | Gallium-Experiment zur Sonnenneutrino-messung     |
| GNO                 | Gallium Neutrino Observatory Kollaboration        |
| $\text{GWd t}^{-1}$ | Giga-Watt-Tage pro t, Kernbrennstoff-Abbrand      |
| HET                 | Headend-Teststand                                 |
| IHCh                | Institut für Heiße Chemie                         |
| IKFT                | Institut für Katalysatorforschung und Technologie |
| IMPUREX             | improved PUREX process                            |
| ITC-CPV             | Institut für Technische Chemie -CPV               |
| jato                | Jahrestonnen                                      |
| KATRIN              | Karlsruher Tritium Neutrino Experiment            |
| KfK                 | Kernforschungszentrum Karlsruhe                   |
| KIT                 | Karlsruher Institut für Technologie               |
| KOMET               | Mess-Teststand für gepulste Siebbodenkolonnen     |

1) Dieser Bericht basiert vor allem auf den 26 jährlichen Ergebnisberichten zur Forschung und Entwicklung des IHCh 1978 bis 2003 [20, 21].

|          |  |
|----------|--|
| KRETA    | Krypton-Rückhalteanlage durch Tieftemperatur-rektifikation             |
| LABEX    | Laborextraktionsanlage   |
| LNGS     | Laboratori Nazionali del Gran Sasso                                    |
| MILLI    | Heißzellenanlage mit PUREX-Prozess für 1 kg d <sup>-1</sup> Brennstoff |
| MINKA    | Miniatur-Pulskolonnenanlage  |
| MILTESSA | Pulskolonnen-Extraktionszyklus an der MILLI                            |
| MPIK     | Max-Planck-Institut für Kernphysik, Heidelberg                         |
| PUREX    | Plutonium and Uranium Recovery by Extraction                           |
| PUTE     | Pulskolonnen-Teststand mit Pu-Elektroreduktion                         |
| PVDF     | Polyvinylidenfluorid (Thermoplast)                                     |
| PWA      | Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung                        |
| TBP      | Tributylphosphat   |
| TAMARA   | automatisierter Extraktionszyklus                                      |
| THORP    | Thermal Oxide Reprocessing Plant, UK                                   |
| UTE      | Pulskolonnen-Teststand für 200 kg d <sup>-1</sup> Brennstoffdurchsatz  |
| WAA      | Wiederaufarbeitungsanlage für Kernbrennstoffe                          |

Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

## Literatur

- [1] Kerntechnische Entsorgung Karlsruhe (KTE) GmbH, *Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe (WAK) mit Verglasungseinrichtung (VEK)*, Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg, Stuttgart **2021**.
- [2] F. Baumgärtner, H. Philipp, *Die Wiederaufarbeitung von Uran Plutonium Kernbrennstoffen*, KfK-Bericht 1046, Springer, Heidelberg **1969**, 713–774.
- [3] <https://world-nuclear.org/information-library/country-profiles/countries-g-n/germany.aspx> (accessed on May 6, 2021)
- [4] W. Ochsenfeld, W. Diefenbacher, H. C. Leichsenring, *The Highly Shielded Extraction Facility MILLI at KfK*, und D. Ertl, *Equipment and Instrumentation of a laboratory for PUREX process analytical chemistry*, KfK-Bericht 2364, Kernforschungszentrum Karlsruhe **1976**.
- [5] W. Issel, *Die Wiederaufarbeitung von bestrahlten Kernbrennstoffen in der Bundesrepublik Deutschland*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH) **2002**.
- [6] Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen (Eds: K. Ebert, R. von Ammon), KfK-Bericht 4190, Kernforschungszentrum Karlsruhe **1987**.
- [7] F. Baumgärtner, Probleme und Entwicklungen beim Purex-Verfahren zur Wiederverarbeitung von Kernbrennstoffen, *Chem. Ing. Tech.* **1970**, 42, 653–658. DOI: <https://doi.org/10.1002/cite.330420914>
- [8] B. Roth, *Zentrifugalextraktoren für die Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen mit hohem Abbrand und Plutoniumgehalt*, KfK-Bericht 862, Kernforschungszentrum Karlsruhe **1969**.
- [9] H. Schmieder, *Der Weg zu Impurex*, FZKA-Bericht 5980, FZK Karlsruhe **1997**.
- [10] W. Marth, *Der Schnelle Brüter SNR 300 im Auf und Ab seiner Geschichte*, KfK-Bericht 4666, Kernforschungszentrum Karlsruhe **1992**.
- [11] J. N. Bahcall, *Neutrino Astrophysics*, Cambridge University Press, Cambridge **1989**.
- [12] E. Henrich, K. Ebert, Die Chemie von GALLEX – Messung von Sonnenneutrinos mit einem radiochemischen Galliumdetektor, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1310–1324; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1992**, 31 (10), 1283–1297.
- [13] E. Henrich, *Der radiochemische Gallium-Neutrinodektor zur Messung der Sonnenneutrinos bei GALLEX*, Habilitationsschrift, Universität Heidelberg **1993**.
- [14] E. Henrich, R. von Ammon, K. H. Ebert, GALLEX, a challenge for chemistry, in *Proc. of the 4th International Solar Neutrino Conference* (Ed: W. Hampel), Neumann Druck, Heidelberg, 151–162.
- [15] a) P. Anselmann et al., *Phys. Lett. B* **1992**, 285, 376–389; b) P. Anselmann et al., *Phys. Lett. B* **1993**, 314, 445–458; c) P. Anselmann et al., *Phys. Lett. B* **1995**, 342, 440–450; d) W. Hampel et al., *Phys. Lett. B* **1996**, 388, 384–396.
- [16] M. Cribier et al., Production of a 62 PBq <sup>51</sup>Cr-neutrino source for GALLEX, *Nucl. Instrum. Meth.* **1996**, 378, 238–250.
- [17] T. A. Kirsten et al., GALLEX solar neutrino results and status of GNO, *Nucl. Phys. B, Proc. Suppl.* **1999**, 77, 26–34.
- [18] T. A. Kirsten, Retrospect of GALLEX/GNO, *J. Phys.: Conf. Ser.* **2008**, 120, 052013.
- [19] M. Schlösser, KATRIN Collaboration, From First Tritium Operation of the Karlsruhe Tritium Neutrino Experiment Toward Precise Determination of the Neutrino Mass, *Fusion Sci. Technol.* **2020**, 76 (3), 170–178. DOI: <https://doi.org/10.1080/15361055.2019.1668253>
- [20] *Ergebnisberichte über Forschungs- und Entwicklungsarbeiten*, KfK-Bericht 2747, 2927, 3123, 3298, 3488, 3690, 3884, 4040, 4226, 4381, 4531, 4731, 4831, 5031, 5131, 5331, Kernforschungszentrum Karlsruhe **1978–1993**.
- [21] *Ergebnisbericht über Forschung und Entwicklung*, FZKA-Bericht 5531, 5731, 5931, 6131, 6231, 6431, 6531, 6631, 6831, 7031, Forschungszentrum Karlsruhe **1994–2003**.