

Chemische und elektrochemische Untersuchungen an Reaktorgraphit aus dem früheren RFR

(Verbundprojekt „Entwicklung neuer Verfahrensansätze zur endlagergerechten
Konditionierung von Reaktorgraphit“ (GraKon))

Hans – Jürgen Friedrich
Dr. K. Großmann
Dr. K. Viehweger
Dr. R. Knappik
A. Ewers

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Agenda

Einleitung und Einordnung der Thematik

Eigenschaften von Reaktorgraphit

Ansätze zur Behandlung

Ergebnisse mit Graphit aus dem RFR

Fazit

1. Einordnung der Thematik „Reaktorgraphit“

- Einsatz als Moderator und Neutronenreflektor in über 100 Kernreaktoren weltweit
- Ausgangsmaterial: Petroleumkoks, Pechkoks
- Aufkommen weltweit ca. 230 kt (IEAE)
- D: ca. 4 kt (BMU)
- Problem: gilt als wärmeentwickelnder Abfall
- Wigner-Energie (Gitterumwandlung, max. 2,7 kJ/g → Erwärmung auf >1000 °C möglich)
- Gefahr von Staubexplosionen
- Freisetzung gasförmiger Radionuklide und radioakt. Aerosolen

1 Bezug zur Endlagerproblematik für langlebige radioaktive Abfälle

- Reaktorgraphit muss der Endlagerung für radioaktive Abfälle zugeführt werden
- Verbrennung für C-14 an sich denkbar, Dauer: Jahrzehnte
- Aufgrund des Gehaltes an anderen Radionukliden (Cl-36) aber praktisch sehr aufwendig
- Für die Endlagerung gelten Höchstgrenzen der C-14-Aktivität je Gebinde (Endlagerbehälter), die von der Bindungsform des C-14 abhängen
 - C-14 unspezifiziert/flüchtig $1,8\text{E}+08$ Bq/EB
 - flüchtiger Anteil $>1\% < 10\%$ $1,8\text{E}+09$ Bq/EB
 - Flüchtiger Anteil $< 1\%$ $1,8\text{E}+10$ Bq/EB
- → Spezifikation des C-14 entscheidend für Anzahl der endzulagernden Behälter

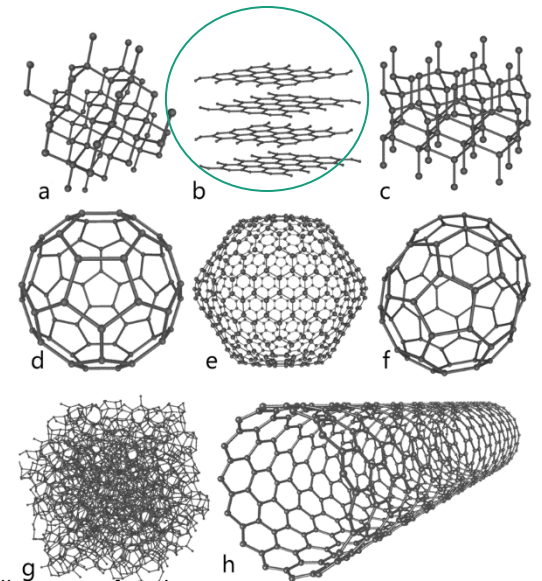
1 Bezug zur Endlagerproblematik für langlebige radioaktive Abfälle

„Der Ablieferungspflichtige muss den Nachweis vorlegen, in welcher flüchtigen Form das C-14 im Abfallprodukt vorliegt. Anhand der Höhe des Anteils an flüchtigem C-14 im Abfallprodukt, wird die maximale Aktivität pro Behälter bestimmt. Im Extremfall würde dies bedeuten, dass die maximale Aktivität an C-14 nicht in das Endlager Konrad verbracht werden kann, wenn der gesamte C-14-haltige Abfall in einer unspezifizierten flüchtigen Form eingelagert würde. **Ansonsten würde das maximal einlagerbare Volumen von 303.000 m³ für das Endlager um mehr als das 4-fache überschritten. Insofern ist die maximale für das Endlager Konrad genehmigte Aktivität für das C-14 nur dann ausschöpfbar, wenn die spezifizierte flüchtige Form des C-14 <1 % ist.**“

Brennecke, P. (Hrsg.): Anforderungen an endzulagernde radioaktive Abfälle (Endlagerungsbedingungen, Stand: Dezember 2014) Endlager Konrad, Braunschweig 2015, S.61

2. Eigenschaften von Graphit

- Im Graphit liegt C in sp^2 -hybridisierter Form vor (Schichtengitter)
- Stark anisotropes Verhalten der physikalischen Eigenschaften (Leitfähigkeit therm./elektr.)
- Graphit ist chemisch reaktionsträge, bekanntere Verbindungen sind u.a. Graphitfluorid, Graphitoxid, Graphitnitrat - Interkalation von Ionen in Zwischengitterebenen
- Kein Schmelzpunkt, ab 2.500 °C plastisches Verhalten, Sublimation bei ca. 3.700 °C
- Oxidation erfordert min. $T > 900^\circ\text{C}$ und permanente Zufuhr/Abzug von Oxidationsmittel und Reaktionsprodukt
- Oxidation gelingt auch in konz. HNO_3 (Exfoliation, „Graphitnitrat“)
- Graphit bremst (thermalisiert) Neutronen auf eine Geschwindigkeit, die eine Kernspaltung des Urans (U-235) ermöglicht
- Anwendung in der Kerntechnik (Forschungsreaktoren, RBMK (Tschernobyl), CANDU, Reaktoren zur Gewinnung von Pu)



C-Allotrope

https://de.wikipedia.org/wiki/Kohlenstoff#/media/File:Eight_Allotropes_of_Carbon.png

2. Wie wird Graphit radioaktiv?

- Bestrahlung in starken Neutronenfluss (ca. 10^{22} n/s*cm²) führt zur Bildung diverser Nuklide
- * $^{13}_6\text{C} + ^1_0\text{n} \rightarrow ^{14}_6\text{C} + \gamma$ (C-13-Anteil im natürlichen Kohlenstoff 1,06 %)
- ** $^{14}_7\text{N} + ^1_0\text{n} \rightarrow ^{14}_6\text{C} + ^1_1\text{p}$ (N aus Luft, ubiquitär auf Materialoberflächen)
- $^{17}_8\text{O} + ^1_0\text{n} \rightarrow ^{14}_6\text{C} + \alpha$ (O-17-Anteil 0,037% im Luftsauerstoff)
- drei Bindungsformen unterscheidbar:
 - Leicht freisetzbare Anteile (kohlenwasserstoffhaltige Beläge an Oberflächen durch radiolytische Korrosion), bis ca. 50 ppm C-14 (thermisch oder chemisch desorbierbar)
 - Mäßig schwer freisetzbare Anteile (erst bei hoher Energiezufuhr –asphaltartige?)
 - Schwer freisetzbar (im Graphitgitter gebunden, Behandlung des gesamten Volumens nötig, ca. 1 – 10 ppm C-14)
- Kontamination durch defekte Brennelemente

3. Ansätze zur Behandlung von Reaktorgraphit

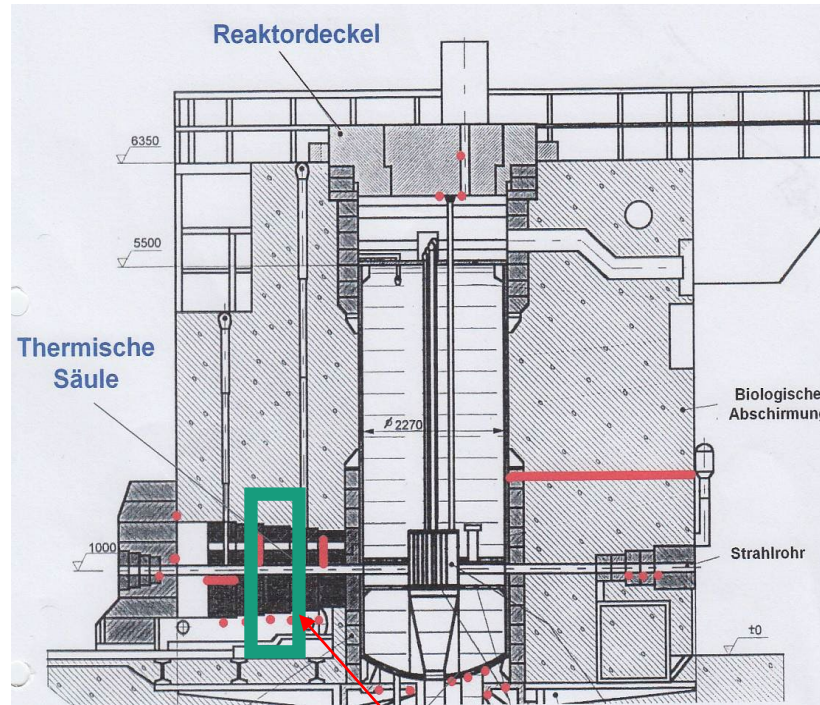
- Mittels thermischer Behandlung bei 1100°C kann der Großteil des Tritiums entfernt werden, ca. 40-90 % des C-14 bleiben aber in der Matrix
- Leaching führt ebenfalls zur Radionuklidfreisetzung, insbesondere unter oxidierenden Bedingungen
- Entsorgungstrategien (Literatur, IEAE):
 - Imprägnieren und Einkapseln (Bitumen, Glas, Sand, Beton)
 - Selbstunterhaltende Hochtemperatursynthese $3C + 4Al + 3TiO_2 = 2Al_2O_3 + 3TiC$
 - Verbrennung in speziellem Brenner, Fluidized bed-Verbrennung, Laser-Verbrennung
 - Dampfpyrolyse (oxidative)

3 Graphit aus dem RFR

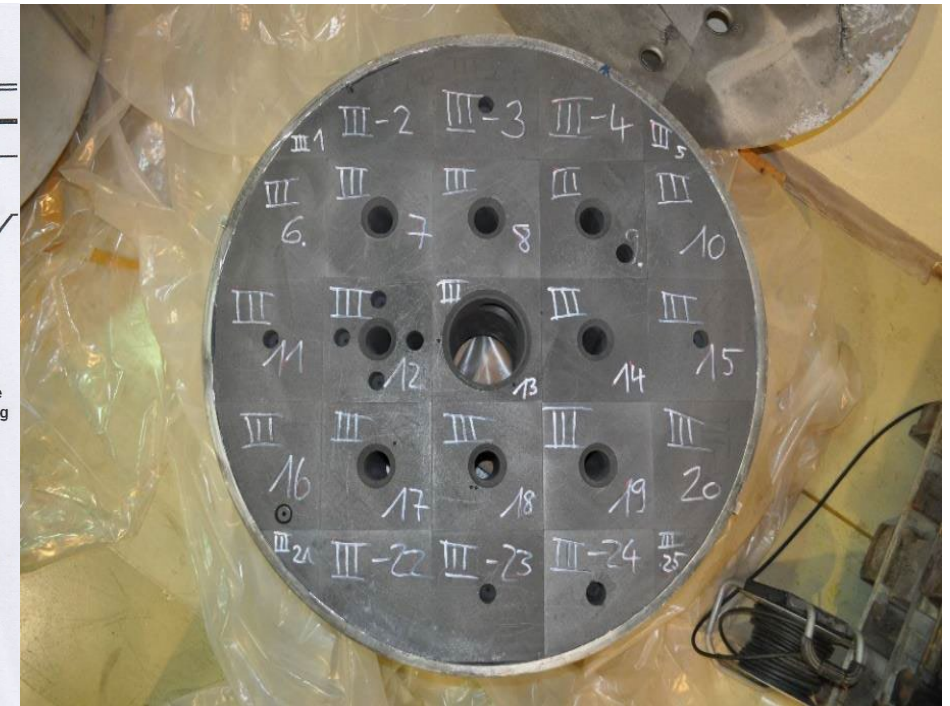
- Im Einsatz seit Dez. 1957 bis 1989/90 (mit Unterbrechungen infolge ReKo)
- maximale Neutronenflussdichte $8 \cdot 10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$
- Herkunft / Herstellungsweise unbekannt



RFR © VKTA



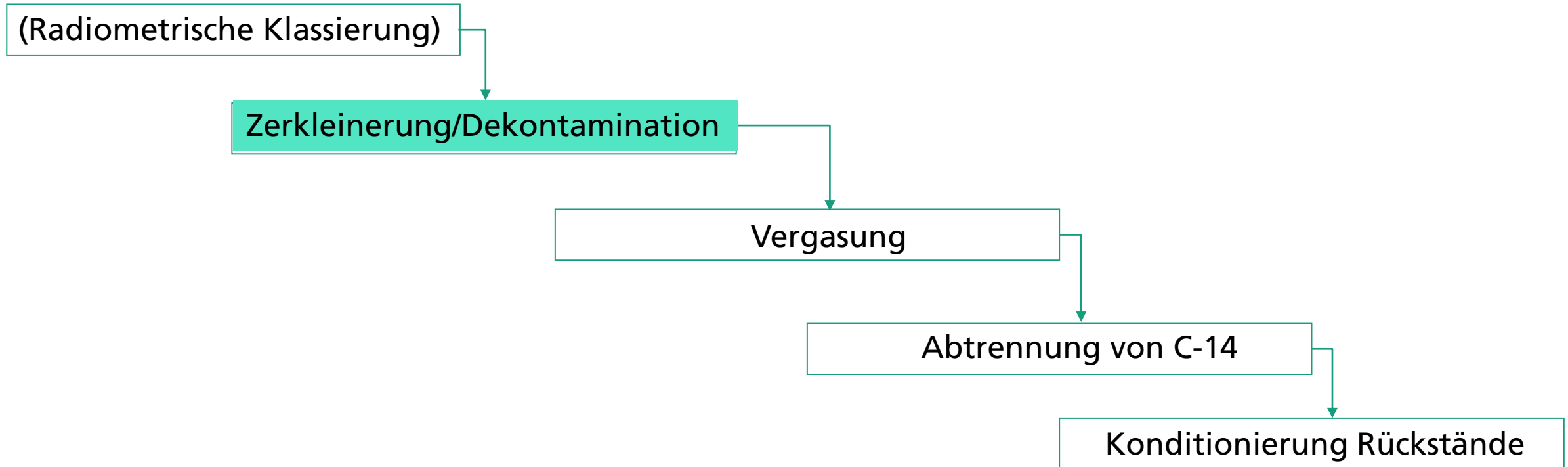
Probenmaterial



Segment 3 thermische Säule © VKTA

4. Ziele und Ergebnisse

- Projekt verfolgt einen konzentrierenden Ansatz:



4. Ergebnisse – chemische und radiochemische Untersuchungen

■ Radionuklidanalytik

Nuklid	Probenbezeichnung / spezifische Aktivität in Bq/g	
	G+H	I+J
Co-60	0,18	0,33
Cs-137	<0,038	<0,050
Eu-152	1,82	3,2
Eu-154	<0,10	<0,18
3T	<0,64	<0,75
C-14	83	79
Cl-36	-	0,066

■ Chemische Analytik

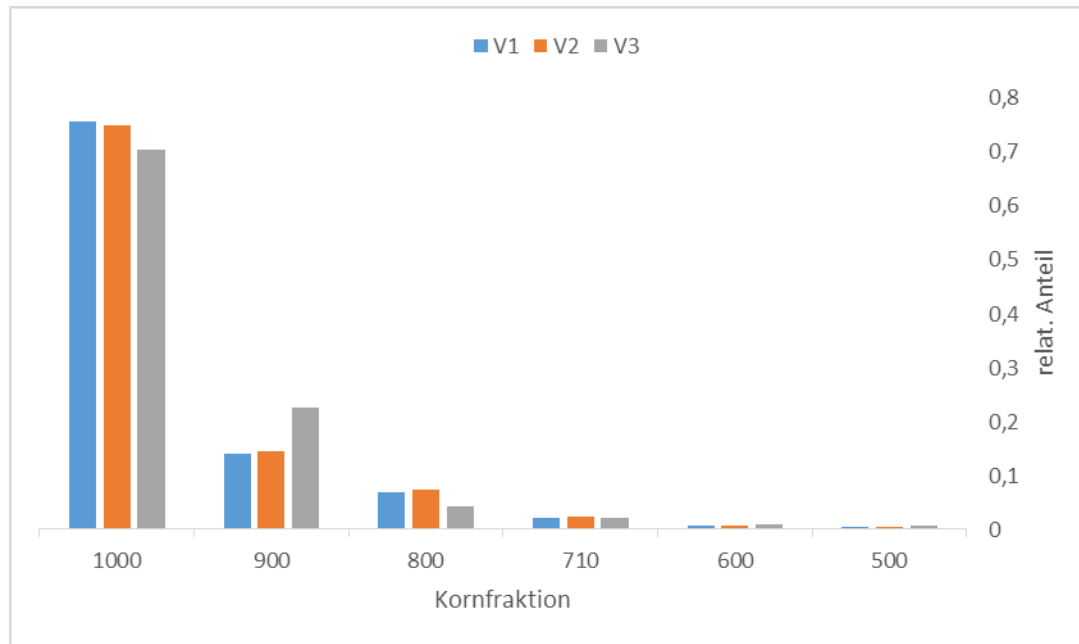
Probe	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Mo	Ba	Pb	Th	U
G+H	22	4.940	19	160	121	5,4	2,6	219	0,19	3,9	1,9	0,25	1,55	<0,1	<0,01	
I+J	<4,5	27	<22	340	42	8,9	2,4	325	0,13	5,7	1,3	0,38	0,65	0,41		

- Graphit aus dem RFR ist relativ **rein**, Al/Mg vermutlich aus Hüllrohren, SE<1 mg/kg

4 Ergebnisse - Zerkleinerung von Graphit für nachfolgende Untersuchungen

■ Untersuchungen zum Zerkleinerungsverhalten von Reaktorgraphit – Voraussetzung für Desorptionsuntersuchungen

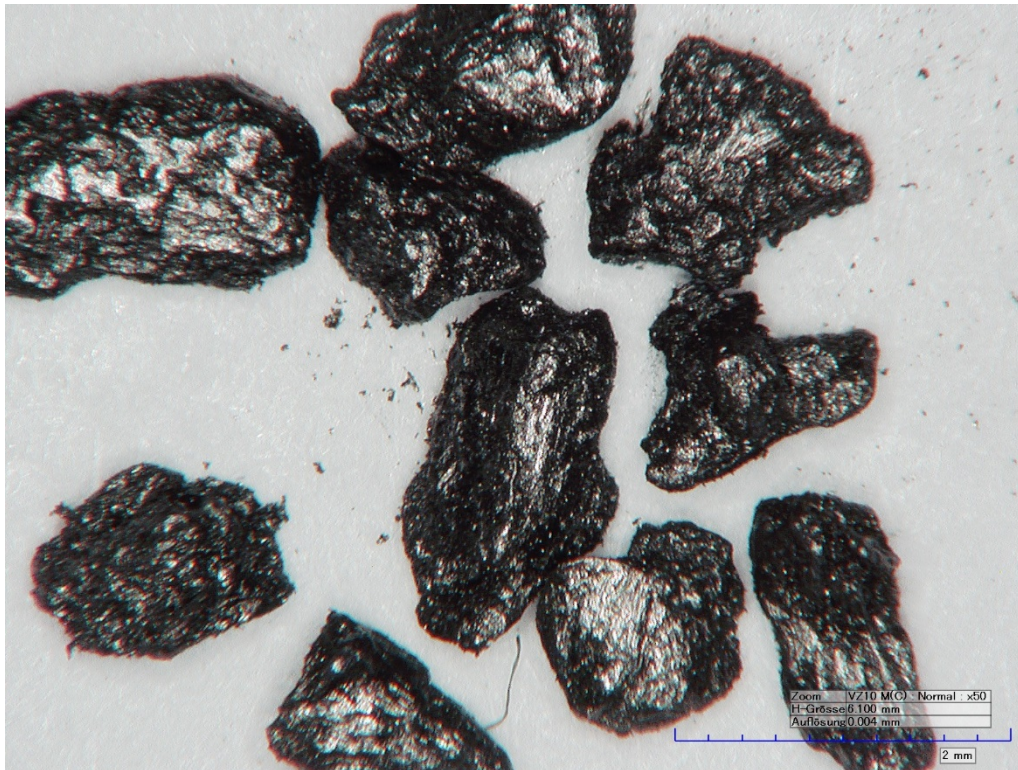
- Kugelmühle Retsch
- Bohren (Erfahrungen aus Rossendorf)
- Prüfsiebung



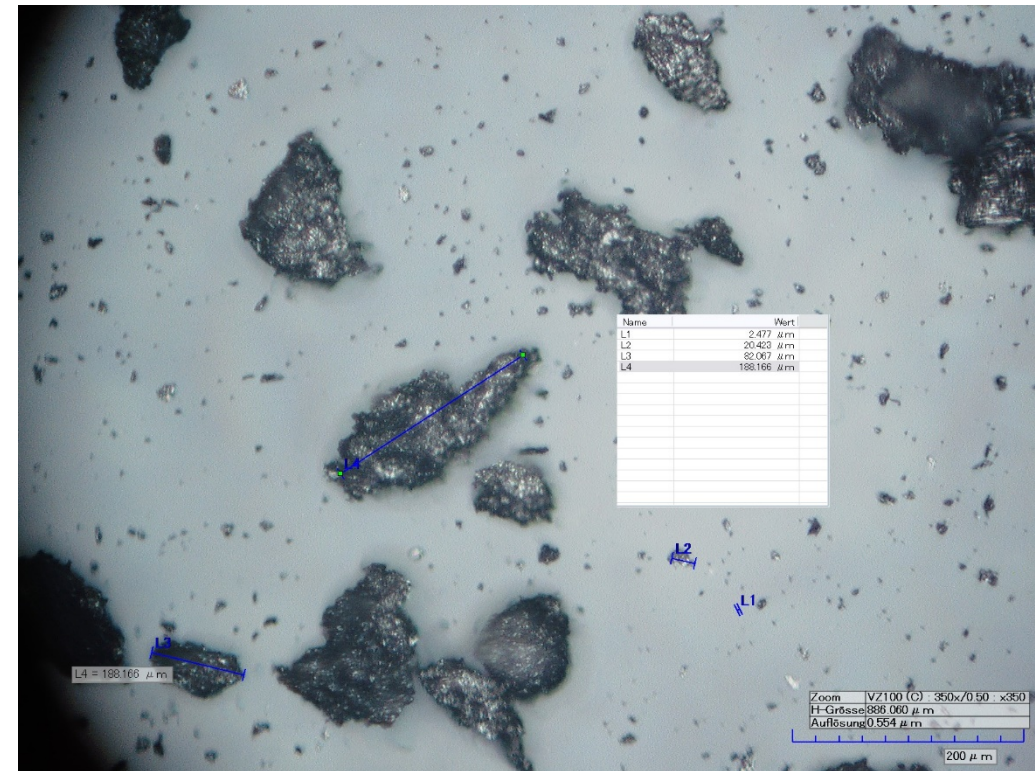
- Siebung gemahlener technischer Graphit (Granulat 1 – 3 mm), $t=10$ min, 250 - 450 U /min Achatmahlbecher+Kugeln,
 - Ca. 15 Versuche mit unterschiedlichen Parametern der Mahlung zur Ermittlung optimaler Mahlparameter
- Zerkleinerung unbefriedigend

4. Ergebnisse Mahlversuche

- AP 210 – Untersuchungen zum Zerkleinerungsverhalten von Reaktorgraphit



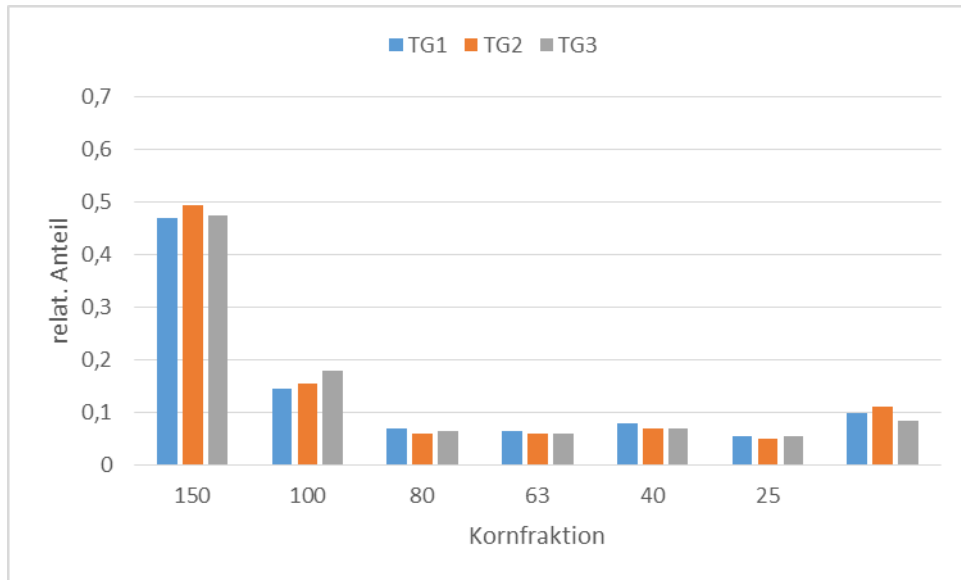
technischer Graphit, Lieferzst.



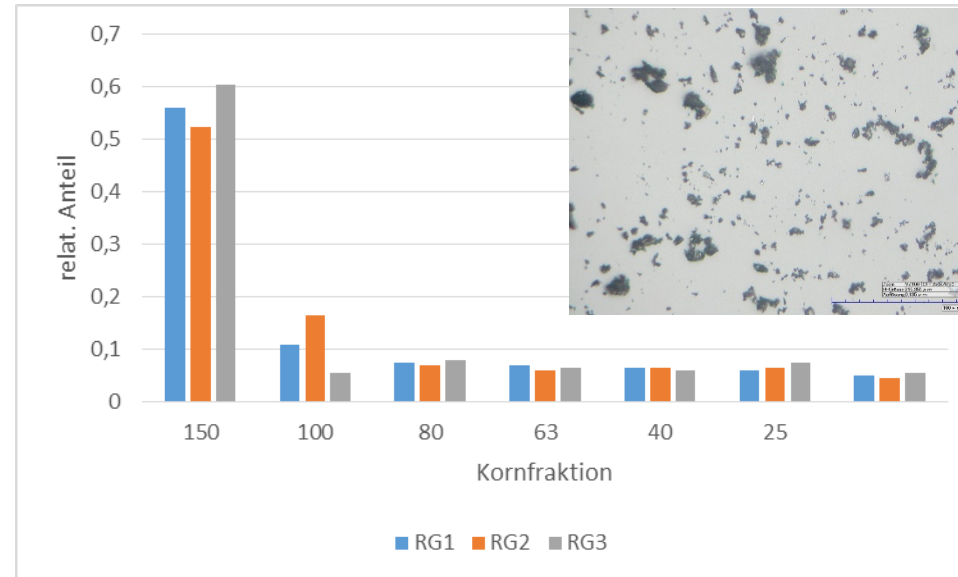
gemahlener techn. Graphit

4. Ergebnisse Zerkleinerung durch Bohren

- Untersuchungen zum Zerkleinerungsverhalten von Reaktorgraphit
 - Zerkleinern durch Bohren (Erfahrungen aus Rossendorf)



Siebung erbohrter technischer Graphit

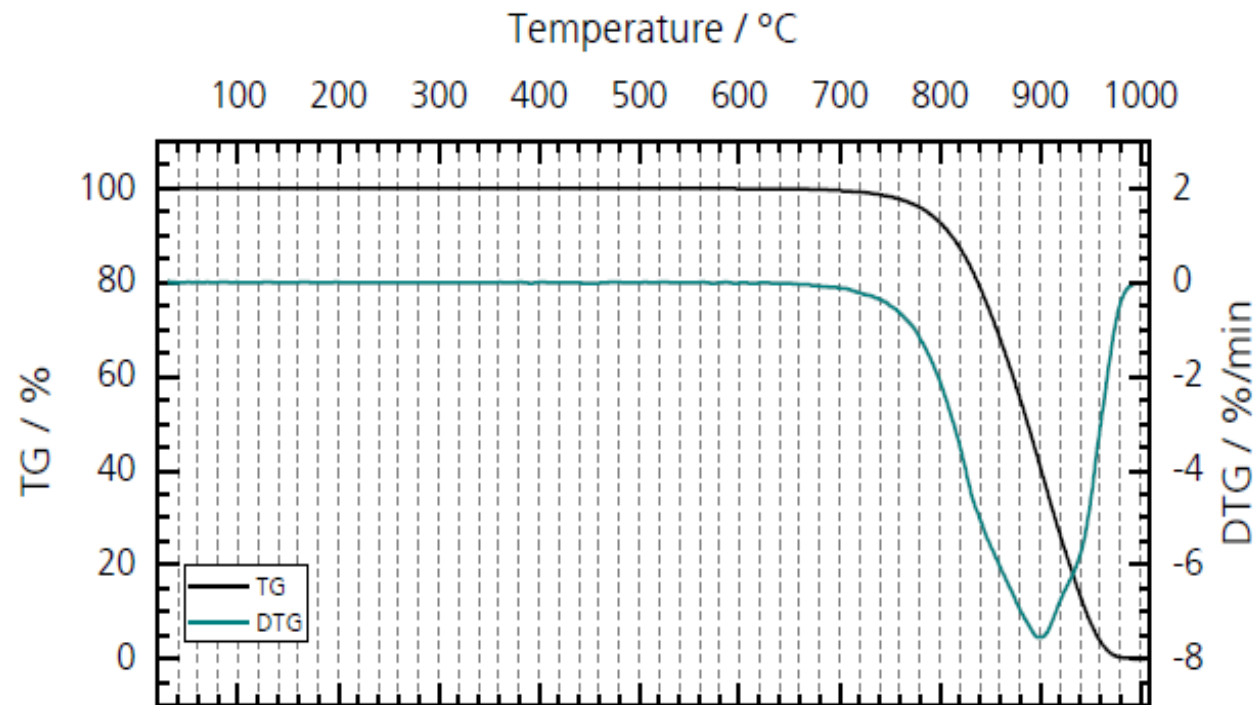


Siebung Bohrklein Graphit Rossendorf

- Zerkleinerung durch Bohren liefert deutlich feineres Material mit homogenerer Korngrößenverteilung

4. Untersuchungen zur thermischen Desorption

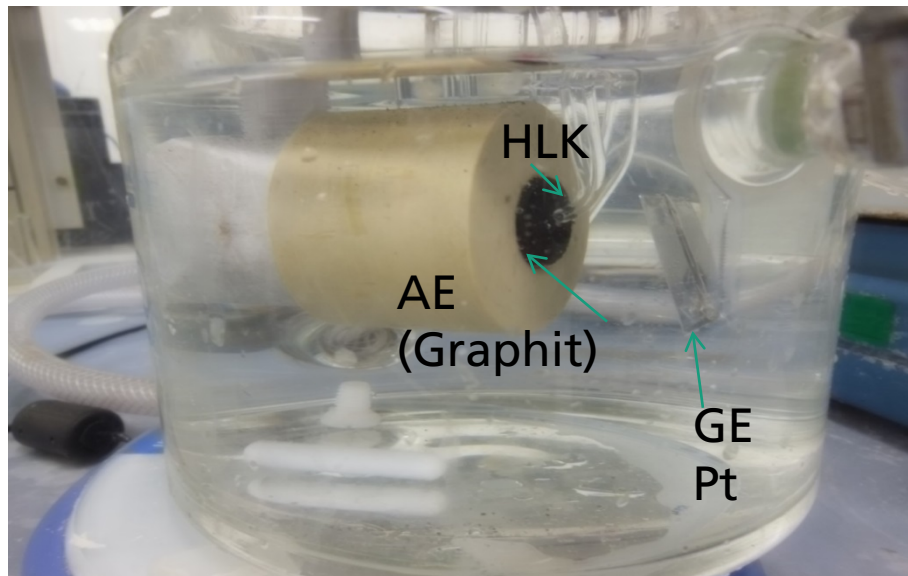
- Untersuchungen mittels TG/DTG
- <500 °C keine Massenänderung detektierbar
- >635 °C beginnende Oxidation zu CO (in Luft)
- >700 °C Oxidation zu CO₂



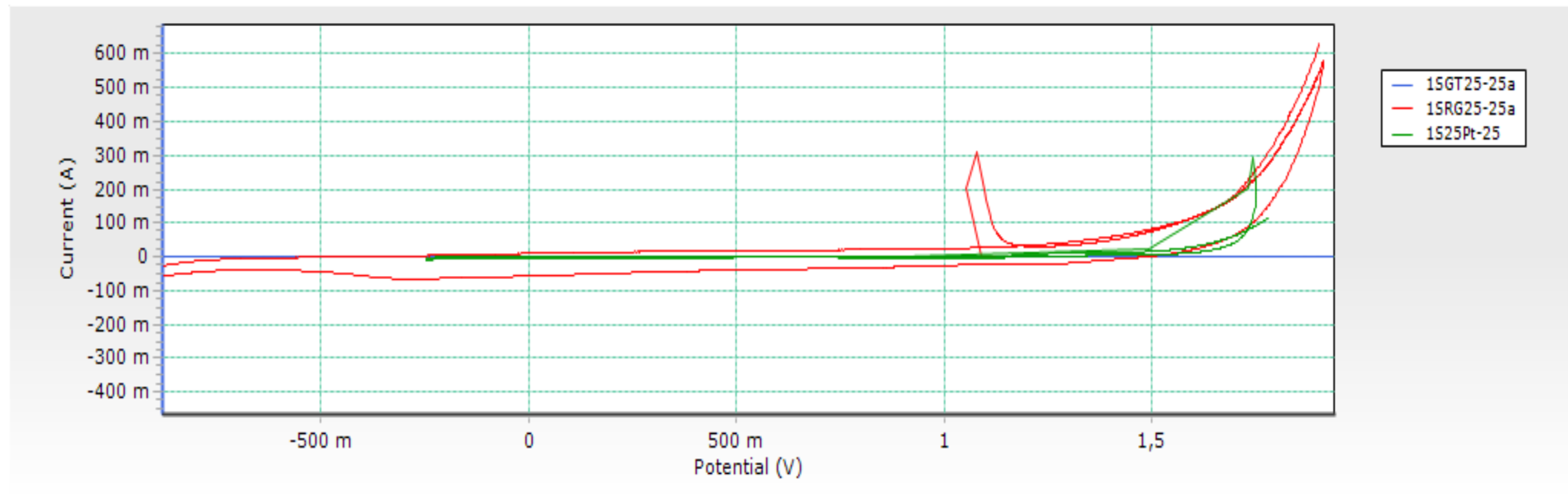
4. Untersuchungen zur elektrochemische Dekontamination von Graphit

■ 1. Kinetische Untersuchungen

- Untersuchungen zum Reaktionsverlauf mittels cyclischer Voltammetrie für Reaktorgraphit (Rossendorf) und technischen Graphit zum Vergleich
- Sog. Dreielektrodenanordnung (Bild), Thermostat, Versastat 3F+Versastudio-Software
- Proben: aus Vollmaterial gedreht, keine weitere Vorbehandlung
- Variation Elektrolyt, Konzentration, Temperatur



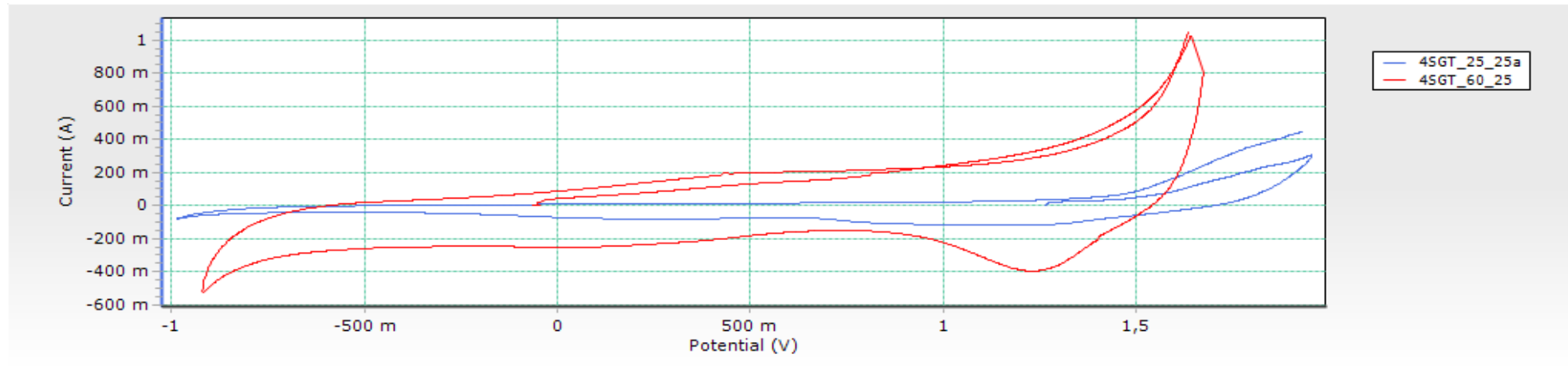
4. Ergebnisse CV-Untersuchungen



CV 25 mV/s, 25°C , 1 M H₂SO₄

- RFR- Graphit elektrochemisch deutlich aktiver als technischer Graphit
- Auch aktiver als Pt-Vergleichselektrode
- Anodenreaktion: Sauerstoffentwicklung
- Es werden sehr hohe Stromdichten erreicht

4. Ergebnisse CV-Untersuchungen

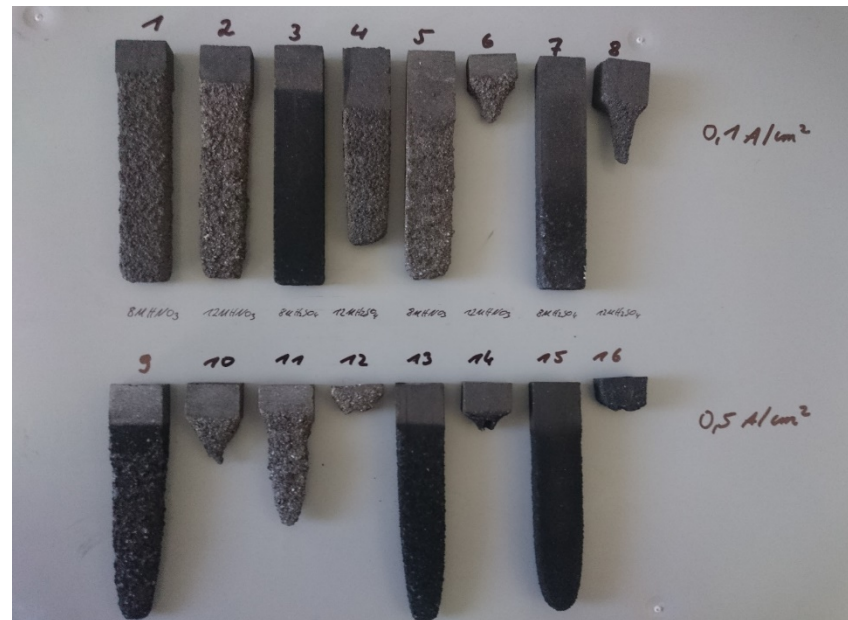


Oxidation stark temperaturabhängig, bei $T > 50^\circ \text{C}$ rascher Zerfall des Graphits

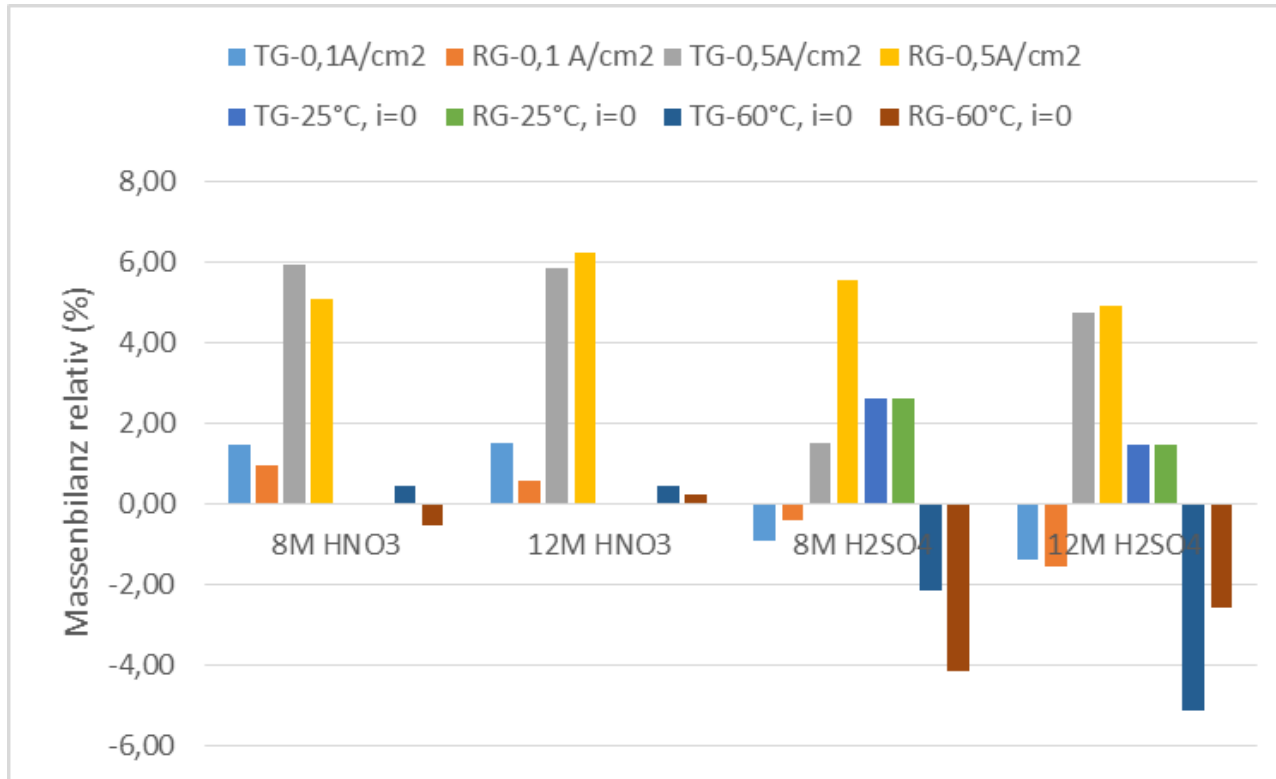
4. Ergebnisse stationäre Elektrolyseversuche

■ 2. Stationäre Elektrolyseversuche

- Präparation von Elektroden aus Vollmaterial technischer und Rossendorfer Graphit
- Größe 2 cm x 2 cm x 12 cm mit eingebettetem Kontaktstift (Messing)
- Zelle: Becherglas mit porösem PE als Separator
- Elektrolyt H_2SO_4 bzw. HNO_3 4 ...12 molar, RT + 60 °C
- $I_{\text{anod.}} = 0,1$ und $0,5 \text{ A/cm}^2$, Dauer 30 min



4. Ergebnisse stationäre Elektrolyseversuche



- In halbkonz. Säuren rasche Desintegration des Graphit
- Besonders bei Oxid. in HNO₃ Massenzunahme um 5-6%, wird bei stromloser Oxidation nicht beobachtet → Hinweis auf Ox.-Produkte/Interkalation
- Bei H₂SO₄ gegenläufige Abhängigkeit Δm von i
- In stromlosen Versuchen Massenverlust in H₂SO₄ ca. 2 – 4 %
- Proben vor Elektrolyse/Exposition bei 105°C getrocknet!
- Freisetzung von Cr, Ni, Cu und Zn

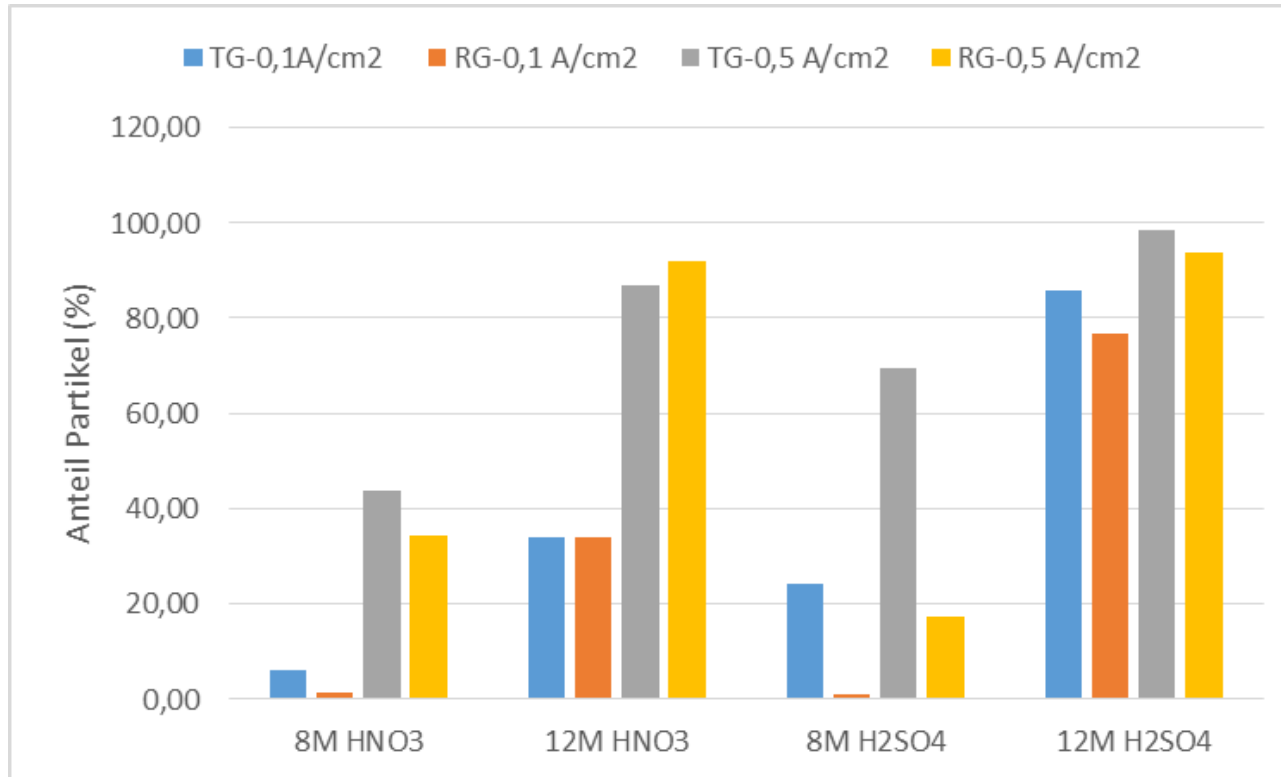
Ergebnisse stationäre Elektrolyseversuche

■ Stationäre Elektrolyseversuche

- Massenzunahme kann durch Interkalation, (C-HNO_3 / $\text{C-H}_2\text{SO}_4$ bzw. C-HSO_4 -Adukte) erklärt werden
- Möglich ist aber auch die Bildung oxidierter Graphitspezies („Graphitoxid“) als Vorstufe der Graphenbildung
- Geht mit der Bildung sehr kleiner Partikel (d: nm-Bereich) einher
- C-14 (und C-13) sollten Differenzen im chem. und physikalischen Verhalten im Vergleich zu C-12 zeigen
 - Formell berechnete elektrochemische Umsätze bei der Elektrolyse
 - Wären ausreichend, um Änderung der Massenbilanz zu erklären

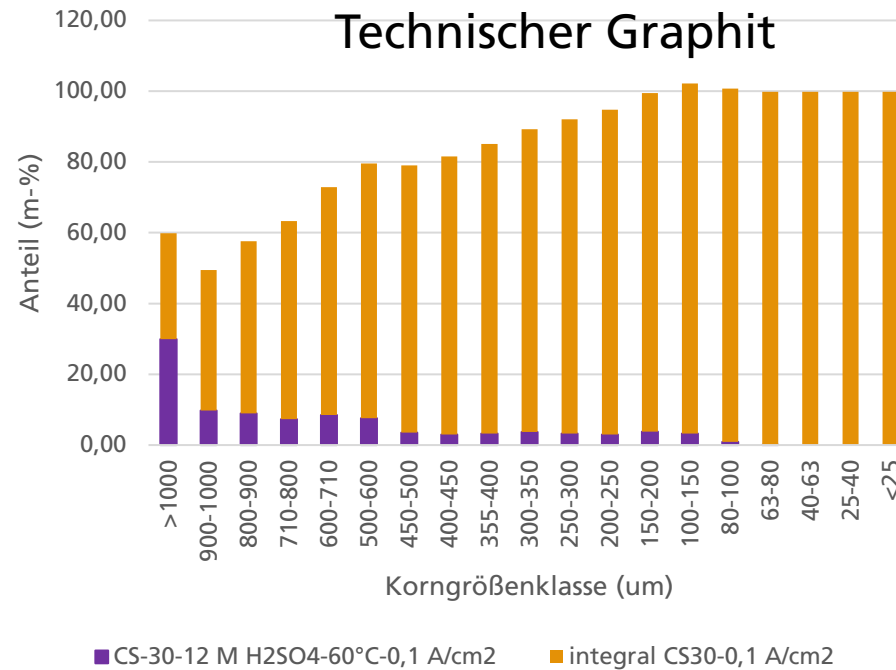
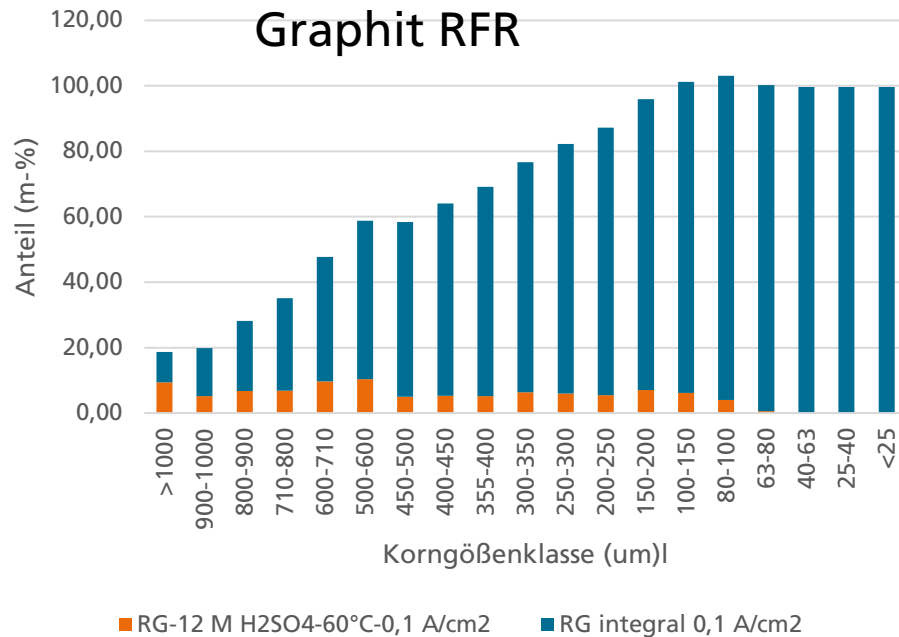
Oz C	Ah/Mol	Mol-0,1 A/cm2	Mol-0,5 A/cm2	Produkte	M	+Δm (g) 0,1 A/cm2	+Δm (g) -0,5A/cm2
C+1	26,8	0,0224	0,1119	0,5 COC	14	0,3134	1,5672
C+2	53,2	0,0113	0,0564	CO, R-CO	26	0,2932	1,4662
C+3	81,4	0,0074	0,0369	R-COOH	45	0,3317	1,6585
C+4	107,2	0,0056	0,0280	CO2	44	0,2463	1,2313

Ergebnisse stationäre Elektrolyseversuche - Partikelanteil



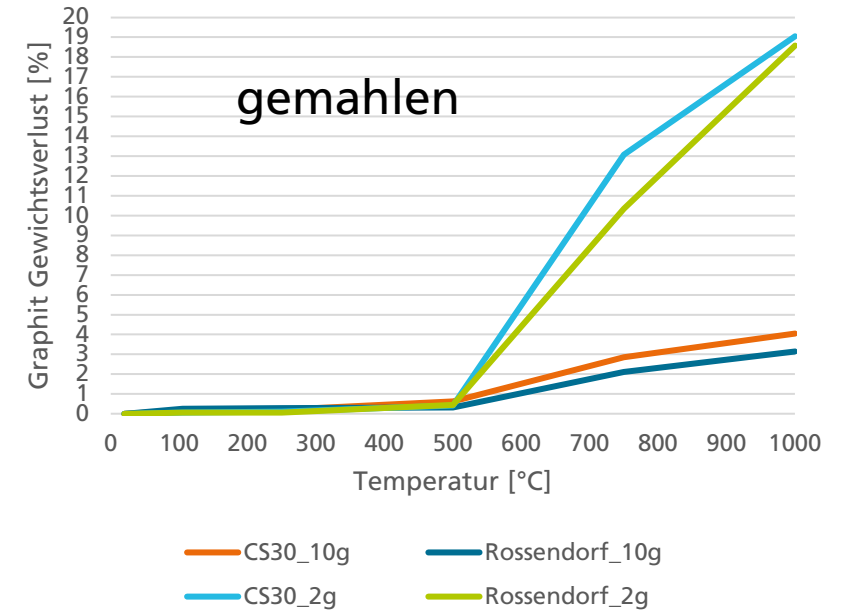
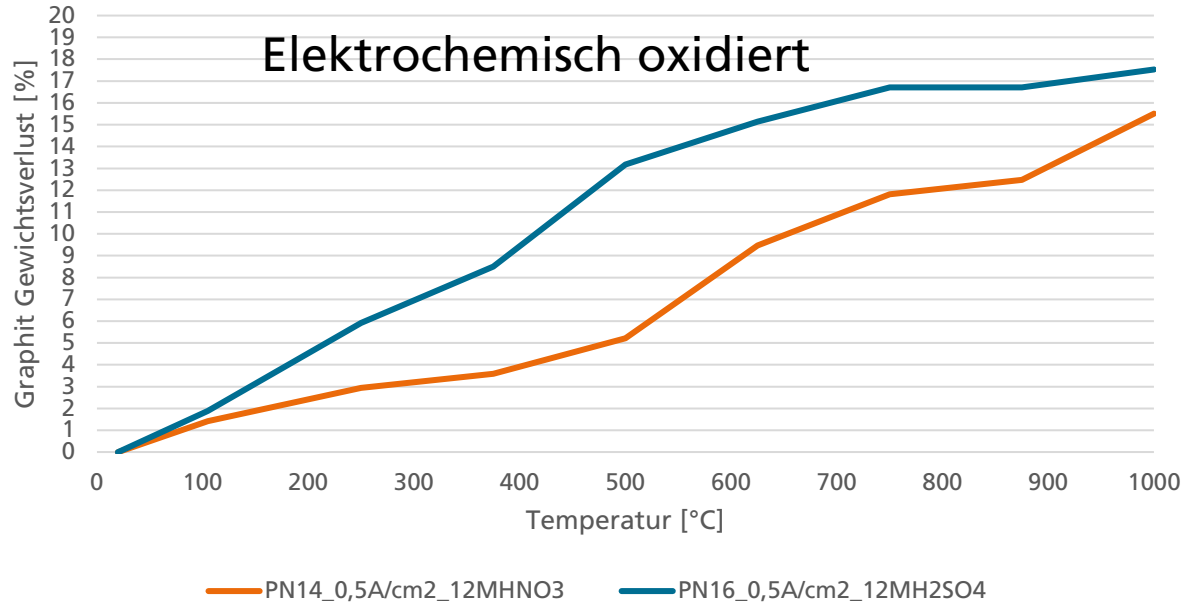
- In 8 M HNO₃ und teilw. auch in 8 M H₂SO₄ bei $i=0,1 \text{ A/cm}^2$ geringgradige Desintegration (Partikelanteil)
- In den halbkonz. Säuren sehr rascher Zerfall des Graphit

4. Ergebnisse stationäre Elektrolyseversuche - Partikelverteilung



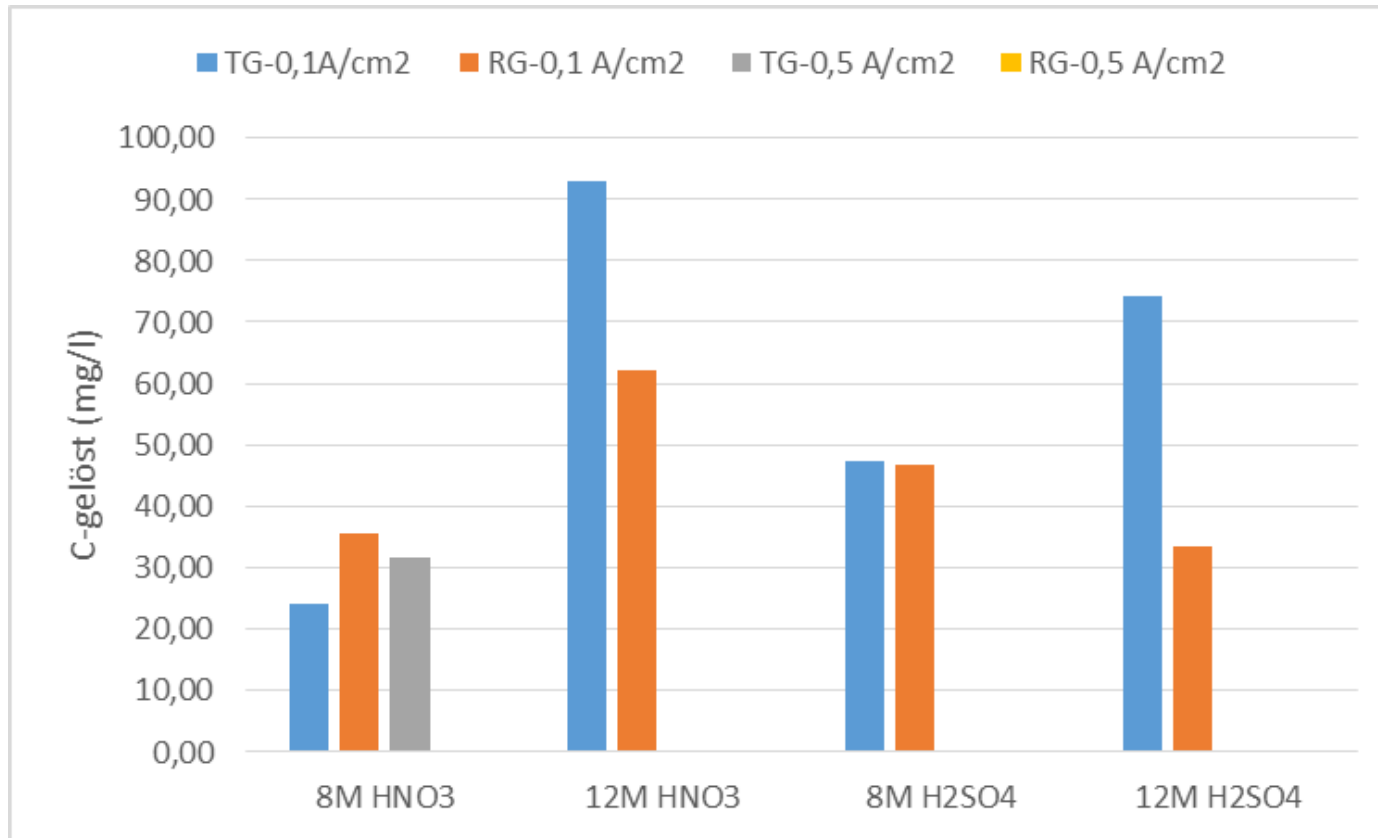
- Höhere Stromdichte (0,5 A/cm²) bewirkt Zunahme der feineren Kornfraktion
- Technischer Graphit zeigt auch hier deutlich anderes Verhalten (hoher Grobkornanteil >25% für Fraktion >1 mm)
- Elektrochemische Desintegration bewirkt bessere Zerkleinerung als Mahlen (Kugelmühle)

4. Ergebnisse stationäre Elektrolyseversuche – thermisches Verhalten Partikel



- Thermische Behandlung von „elektrolysiertem“ Graphitpulver führt zu hohen Gewichtsverlusten im Temperaturbereich bis 500 °C,
- Wasserverdampfung/-trocknung) (bis 105°C) beträgt nur ca. 2% des Verlustes
- Unbehandelter Graphit verhält sich grundsätzlich anders

4 Ergebnisse stationäre Elektrolyseversuche – gelöster Kohlenstoffanteil



- Bei der elektrochem. Oxidation wird Graphit teilweise in lösliche organ. Verbindungen überführt
- Analytik mittels TOC-Messung
- Konz. ca. 30 – 90 mg/l
- Anteil Austrag über Gase/ Gasstripping muss noch untersucht werden
- LSC-Ergebnisse nicht eindeutig (Messprobleme, Stabilität Szintillator)

4. Elektrochemische Behandlung von Graphit aus Segment 3 therm. Säule



Ausgangsmaterial



Material nach der Elektrolyse

- Durch Elektrolyse Freisetzung von 10% des C-14-Inventars, davon 2% über die Gasphase
- Eu- und Co-Freisetzung ebenfalls nachweisbar, genauere Ergebnisse ausstehend
- Untersuchungen dauern noch an

5. Ausblick – Abtrennung von C-14 Beispiel Thermodiffusion

- Z.Z. Untersuchung mehrerer Verfahren (Gaszentrifuge, Elektrolyse, biochem. Reaktionen, Membrandiffusion)
- Ziel: Vergleich zur Auswahl eines Verfahrens
- Beispiel Thermodiffusion
- Berechnungsgrundlage 5,3% C-14 im Feed
- 1.500 h je Trennzyklus, Statischer Betrieb
- 4 Trennzyklen/a
- Aufgabemenge am Trennrohr 2,581 l bei 0,64 bar
- Heizleistung 5 KW
- Trennfaktor 7,2 bei max. Anreicherung auf 42,6% und Abreicherung auf 0,39 %
- Jahresenergieverbrauch 61 MWh/a
- In der Praxis kleinerer Trennfaktor (4,3)

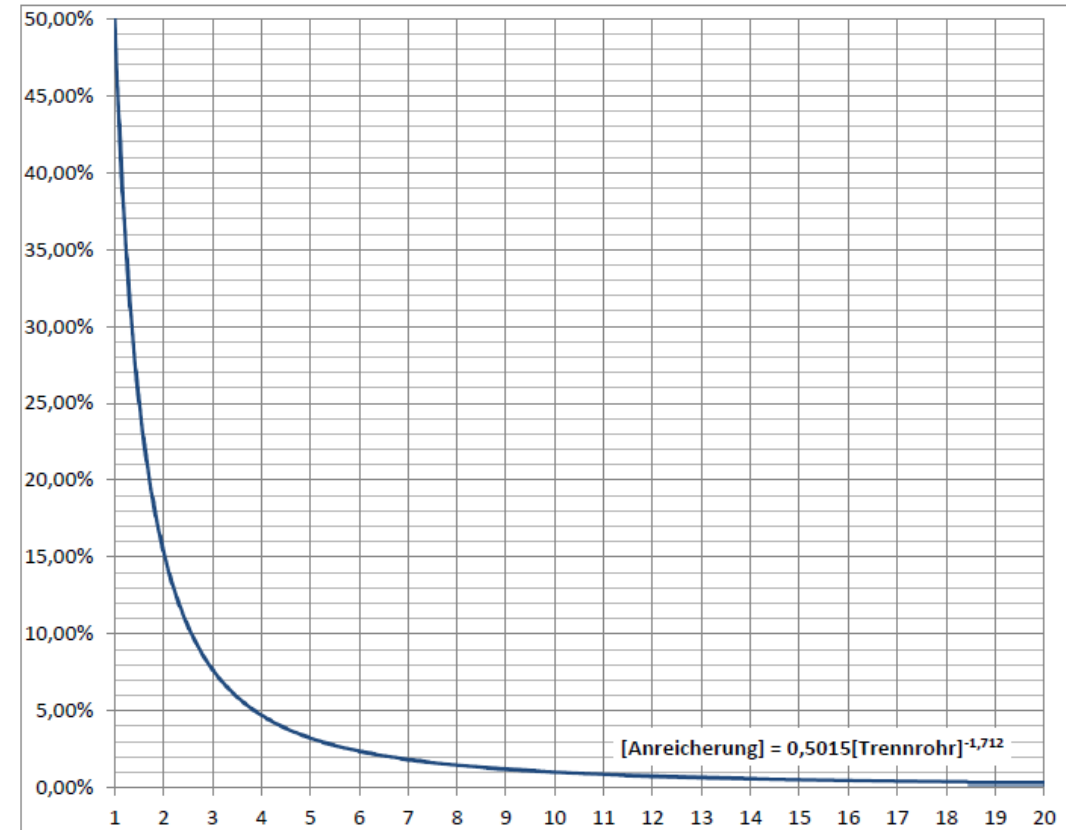


Abbildung 3: Aktivitätsverteilung in Prozent über die Trennrohre 1 bis 20 einer Kaskade

6. Fazit

- Die Graphit-Thematik ist von großer Bedeutung im Kontext der Endlagerung radioaktiver Rückstände
- Bisher bekannte Verfahren lösen die Probleme nur zum Teil
- Auf Basis von Graphit aus dem RFR sollen neue Ansätze der Behandlung erprobt werden
- Graphit aus der thermischen Säule ist deutlich weniger reaktionsträge als technischer Graphit
- Thermische Dekontamination wahrscheinlich wenig aussichtsreich
- Eine elektrochemische Behandlung führt dagegen zu rascher Desintegration und Oxidation mit partieller Radionuklidfreisetzung (Dekontamination)