

## Die Chemie und die Kernenergie\*

Prof. Dr.-Ing. Dres. h. c. K. Winnacker

Farbwerke Hoechst AG, vormals Meister Lucius & Brüning, Frankfurt/M.-Höchst

Zwischen Chemie und Kernenergie bestehen vielfältige Beziehungen und Wechselwirkungen. Die Kernenergie stellt einen Energieträger eigener Struktur neben den fossilen Brennstoffen dar, der der chemischen Industrie neue Möglichkeiten in Hinsicht auf den Energiepreis und die Standortwahl eröffnet. Die Chemie ist an dieser Entwicklung unmittelbar beteiligt mit der Herstellung der Reaktor-Brennstoffe, Moderator-Substanzen und spezieller Reaktor-Baustoffe, ferner mit der Wiederaufarbeitung der Brenn- und Brutstoffe sowie der Verarbeitung der in Reaktoren erzeugten radioaktiven Stoffe. Sie hat damit Aufgaben übernommen, für die eine neue Technologie erarbeitet werden mußte. Schließlich gewinnt die Chemie durch die Anwendung radioaktiver Stoffe neue Methoden der Analyse, der verfahrenstechnischen Untersuchungen und der Betriebsmeßtechnik.

Mit der Entdeckung der Kernspaltung durch *Hahn* und *Straßmann* im Jahre 1938 begann eine neue Epoche der Naturwissenschaften, die in noch nicht zu übersehendem Ausmaß neue Wege zur Erzeugung von Energie eröffnete. Nachdem unter dem Einfluß des Krieges die ersten technischen Grundlagen in verschiedenen Staaten unter Geheimhaltung erarbeitet worden waren, wurden diese Erkenntnisse zum ersten Mal auf der Genfer Atomkonferenz 1955 in breitem Rahmen bekanntgegeben und ausgetauscht, so daß die Arbeiten zur industriellen Ausnutzung der Kernenergie in der ganzen Welt aufgenommen werden konnten. Erst zu diesem Zeitpunkt begann auch in der Bundesrepublik Deutschland eine planmäßige Bearbeitung, die dadurch in ihrem allgemeinen und öffentlichen Interesse verstärkt und gefördert wurde, daß gerade 1955 erstmals klar wurde, daß die Steinkohle nicht mehr ausreicht, um die schnell wachsende Chemie bzw. auch die Energieverbraucher zu einem günstigen Preis zu versorgen.

Für die Chemische Industrie war die Energiesituation gerade zu diesem Zeitpunkt recht brennend geworden. An den alten Standorten der Großchemie, die, soweit es Europa betraf, auf Kohle als Rohstoff und Energieträger

basierten, war die Energieversorgung eingengt. Ein historisch gegebenes System von Vorrechten und Wegerechten beeinträchtigte die Versorgungsmöglichkeiten und eine freizügige Kostenentwicklung. Zur gleichen Zeit begann parallel zu der einsetzenden Entwicklung der Kerntechnik das Heizöl auf den europäischen Markt vorzudringen und übernahm zunächst nach dem Bau von Raffinerien und der Errichtung eines Pipeline-Systems einen erheblichen Anteil der Energie-Zuwachsrates. Aber auch beim Heizöl waren die Möglichkeiten zur Senkung des Energiepreises begrenzt. Die Kosten konnten gesteuert werden und waren mit verschiedenen artfremden Einflüssen verknüpft, wie z. B. dem Verbrauch von Kraftfahrzeug-Treibstoffen.

### Kernenergie als Energieträger

#### *Stromerzeugung*

Die Kernkraftwerke brauchten indessen eine Reihe von Jahren bis zur technischen Reife. Aber schon durch die ersten Angebote von Kernkraftwerken, die Strom zu einem konkurrenzfähigen Preis liefern konnten, trat eine fühlbare Lockerung und Beweglichkeit der Energiepolitik ein. Inzwischen ist die Entwicklung so weit fortgeschritten,

\* Plenarvortrag am 18. Juni 1970 anlässlich der AICHEMIA in Frankfurt/M.

daß im Jahr 1969 in der Auftragsvergabe zum ersten Mal auch in der Bundesrepublik Deutschland mehr als die Hälfte der Kapazitätserweiterung an Kraftwerken auf die Kernenergie entfiel.

Damit hat für die Chemie eine neue Ära bezüglich ihrer Standorte und ihrer Versorgungsmöglichkeiten begonnen. Der Strom aus Kernkraftwerken ist mit etwa 2,5 Dpf/kWh billiger als der Strom aus Steinkohle- und Ölkraftwerken. Die Energiequelle ist echt kalkulierbar. Man kann ohne Abhängigkeit von Vorrechten oder Steuern Uran auf dem freien Weltmarkt kaufen.

Besonders interessant ist für die chemische Industrie die Eigenschaft des Kernkraftwerkes, daß der Brennstoff nur in großen Zeitabständen erneuert werden muß. Die Unabhängigkeit von der Brennstoffzufuhr bietet die Möglichkeit, das Kraftwerk an jedem beliebigen Standort zu errichten. Ein erstes Beispiel hierfür ist die Stromversorgung einer Produktionsstätte der Farbwerke Hoechst AG in Vlissingen/Niederlande, für die im vorigen Jahr ein Kernkraftwerk mit einer elektrischen Nettoleistung von 400 MW in unmittelbarer Nähe des Werkes von einer holländischen Gesellschaft in Auftrag gegeben wurde.

#### *Strom- und Prozeßdampf-Erzeugung*

Eine weitere Chance für die Chemie besteht darin, ein solches an oder in einer Produktionsstätte liegendes Kernkraftwerk neben der Stromerzeugung auch zur Lieferung des Prozeßdampfes für die chemische Produktion zu nutzen. Der Bau von Kernkraftwerken mit gekoppelter Strom- und Prozeßdampf-Erzeugung wird z. Z. von verschiedenen Firmen der chemischen Großindustrie, u. a. von der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen, und der Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt/M.-Höchst, geplant bzw. diskutiert. Die Kalkulation hat gezeigt, daß Kernkraftwerke bei einer elektrischen Leistung von ca. 600 bis 1000 MW im Strom- und Dampfpreis Kohle- oder Öl-Kraftwerken überlegen sind. Noch nicht vollständig geklärt ist bei einzelnen Reaktortypen das Problem, bei Brennelementschäden den Prozeßdampf frei von radioaktiven Verunreinigungen zu halten. Auch muß selbstverständlich überlegt werden, welche Sicherheiten bei einer solchen Anordnung gefordert werden müssen.

Von der weiteren Entwicklung der Reaktoren erwartet man einen Strompreis, der den heutigen Verhältnissen entsprechend weniger als 2 Dpf/kWh betragen soll. Diese Erwartungen gelten besonders für den Hochtemperatur-Reaktor und den schnellen Brüter. Mit einer derartigen Senkung der Energiekosten eröffnen sich für die Chemie ganz neue Perspektiven. Viele früher entwickelte elektrochemische Verfahren waren nicht nur an technischen Problemen, die inzwischen gelöst wurden (Gleichrichtung, Membranzellen, Amalgam-Zellen, Elektroosmose, Lackierung, Wasserreinigung), sondern oft am Strompreis gescheitert. Auch die klassischen elektrochemischen Prozesse und elektrothermischen Verfahren, von denen sich jedes ständig im Wettbewerb mit einem anderen nicht so energieintensiven Prozeß befindet, wie die Carbid-, Acetylen-, Phosphor- und Phosphorsäure-Herstellung, gewinnen mit einem so niedrigen Strompreis neues Interesse.

#### *Erzeugung hoher Temperaturen*

Der Hochtemperatur-Reaktor bietet auch die Möglichkeit, Wärme bei Temperaturen bis etwa 1000°C und eventuell noch darüber zu niedrigerem Preis als konventionell erzeugte Wärme verfügbar zu machen. Schon bei dem derzeitigen Prototyp beträgt die Austrittstemperatur des Kühlgases Helium 850°C, kurzzeitig wurden schon 1000°C erreicht. Eine Steigerung der Austrittstemperatur auf 950°C ist in naher Zukunft zu erwarten. Eine Weiterentwicklung dieses Reaktortyps auf eine Austrittstemperatur des Heliums von 1200°C und mehr ist prinzipiell möglich, ist aber noch mit einer Reihe von schwierigen technischen Problemen verknüpft. Schon die Verfügbarkeit von Wärme im Temperaturbereich von 1000°C zu niedrigeren Kosten als konventionell erzeugte Wärme sowie die Unabhängigkeit vom Standort machen diese Wärmeerzeugung für die Chemie und die eisen-erzeugende Industrie hochinteressant. Ausgehend von der Umwandlung fossiler Brennstoffe in Gase (Methan-Spaltung, Hydrocracking von schweren Heizölen, Vergasung von Kohle mit Wasserdampf), bieten sich Verfahren zur Verwendung dieser Gase in der Chemie an. In der eisen-erzeugenden Industrie kann die Direktreduktion des Eisenerzes, die Herstellung von Eisenschwamm zur Stahlerzeugung, zusätzlichen Auftrieb bekommen.

#### **Herstellung des Kernbrennstoffes**

Während der Chemie durch die Kernenergie als Strom-, Dampf- und Wärmeerzeuger neue Möglichkeiten eröffnet werden, erwachsen ihr andererseits aus der Kerntechnik neue Aufgaben mit der Herstellung der Brennelemente und Moderator-Substanzen sowie der Wiederaufarbeitung des Kernbrennstoffes. Die auf diesen Gebieten auftretenden Probleme und Varianten sind eng verknüpft mit der Entwicklung der Reaktorkonzepte.

#### *Reaktorkonzepte*

Die heute in Betrieb und im Bau befindlichen Kraftwerksreaktoren sind „thermische“ oder moderierte Reaktoren, d. h. die bei der Spaltung frei werdenden „schnellen“ Neutronen werden in der Moderator-Substanz aus Graphit, Wasser oder schwerem Wasser auf thermische Energie abgebremst und lösen als „thermische“ Neutronen neue Spaltungen aus. Die Kernspaltungsreaktion im thermischen Reaktor ist nur mit den Nukliden U-233, U-235 und Pu-239 durchführbar, von denen in der Natur nur U-235 auf Grund seiner langen Halbwertszeit von  $10^8$  Jahren vorkommt. Die anderen beiden Nuklide können durch „Brüten“ im Kernreaktor, d. h. durch Neutroneneinfang mit anschließendem  $\beta$ -Zerfall, gebildet werden; ihre Abtrennung von dem Brutstoff und den Spaltprodukten ist Aufgabe der Wiederaufarbeitung.

Natur-Uran, d. h. Uran in der natürlichen Isotopen-Zusammensetzung mit 0,7% U-235, wird heute als Brennstoff für Leistungsreaktoren nur im schwerwasser-moderierten Reaktor verwendet. Der graphit-moderierte Reaktor sowie der heute überwiegend verwendete Typ des leichtwasser-moderierten Reaktors (Druck- und Siedewasser-Reaktor), Abb. 1, arbeiten mit auf 2 bis 3% an U-235 ange-

reichertem Uran. Für den z. Z. als Prototyp laufenden Hochtemperatur-Reaktor wird entweder Uran mit etwa 6% Anreicherung oder hochangereichertes Uran mit Thorium als Brutstoff verwendet. In der nächsten Reak-

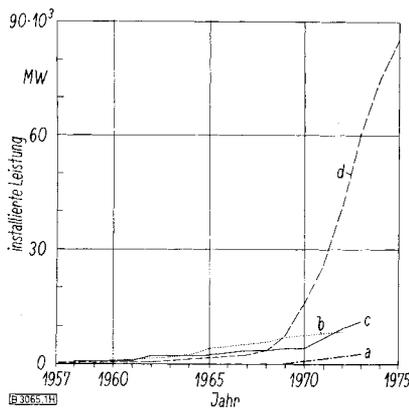


Abb. 1. In Kernenergie installierte Leistung in der Welt.  
a Schwerwasser-Reaktoren, b Gas/Graphit-Reaktoren, c sonstige Reaktoren, d Leichtwasser-Reaktoren, Druckwasser- und Siedewasser-Reaktoren.

torgeneration wird der schnelle Brüter mit Pu-239 als Brennstoff hinzukommen, der mit schnellen Neutronen, also ohne Moderator arbeitet.

### Urandioxid als Kernbrennstoff

Als Kernbrennstoff für Leistungsreaktoren wird Uran heute nur in Form von Urandioxid ( $UO_2$ ) verwendet. In metallischer Form hat es sich als Brennelement für den Reaktorbetrieb bei Temperaturen oberhalb  $600^\circ C$  und längerem Abbrand nicht bewährt, weil starke Formänderungen beim Überschreiten der Umwandlungstemperaturen, bei Temperatur-Wechselbeanspruchung und bei Bestrahlung mit Neutronen auftreten. Außerdem nimmt das Volumen des Urans durch Einbau der im Reaktorbetrieb gebildeten Uran-Spaltprodukte, besonders der Edelgase Xenon und Krypton, in das Gitter zu. Urancarbid andererseits wäre durch seinen hohen Schmelzpunkt und seine gute Wärmeleitfähigkeit sehr geeignet zur Verwendung als Brennstoff, scheidet aber wegen seiner Instabilität gegenüber Wasser für den Betrieb von wassergekühlten Reaktoren aus. Jedoch kommt es in Form des Mischcarbids (U,Pu)C als Brennstoff für den natrium-gekühlten schnellen Brüter in Frage.

Urandioxid wird im allgemeinen in Form von Sinter-tabletten in metallische Brennelementhülsen eingefüllt. Im Hochtemperatur-Reaktor dagegen wird es in Form von beschichteten Partikeln verwendet, Kügelchen von 0,5 mm Durchmesser, die nach dem Sintern mit Pyrolyse-Kohlenstoff, Siliciumcarbid und Graphit beschichtet werden. Für die in der Bundesrepublik Deutschland entwickelte Form des Hochtemperatur-Reaktors, den Kugelhaufen-Reaktor, werden die beschichteten Partikel mit einer Mischung aus Elektro- und Naturgraphit unter Verwendung eines Phenolharz-Binders zu Kugeln verpreßt, die ihrerseits mit einer Graphit-Schicht umgeben werden. Anschließend werden diese Kugeln graphitiert und mechanisch bearbeitet.

Zur Gewinnung des Urans aus dem Erz (Abb. 2) dienen die üblichen Methoden wie Aufschluß, Ausfällen und Extraktion. Anschließend werden die Neutronen absorbierenden Elemente bis auf Bruchteile von ppm durch ein weiteres Extraktionsverfahren entfernt (Extraktion der wäßrigen Nitrat-Lösung mit Tributylphosphat in Kerosin).

Zur Herstellung von Natururan-Brennelementen gelangt man von der Uranyl-nitrat-Lösung entweder durch Zersetzen des Nitrates oder über Calcinieren von Ammondiuranat zum  $UO_3$ , das mit Wasserstoff zu  $UO_2$  reduziert wird. Für die Calcinierung werden Drehrohröfen, für die Reduktion Wirbelbetten verwendet. Die Verarbeitung von angereichertem Uran geht von dem aus der Anreicherungsanlage kommenden  $UF_6$  aus, das nach Hydrolysieren zur  $UO_2F_2$ -Lösung entweder über Ammondiuranat oder Ammoniumuranylcarbonat in  $UO_3$  und durch anschließende Reduktion in  $UO_2$  übergeführt wird.

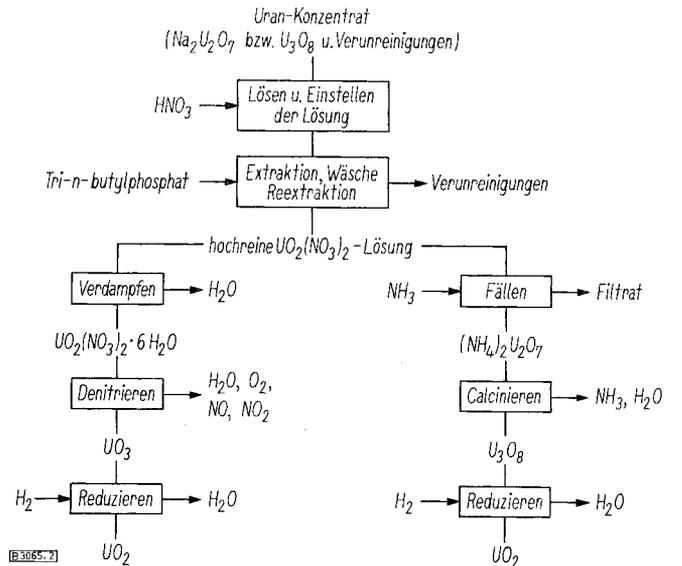
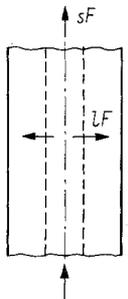
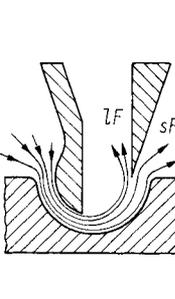
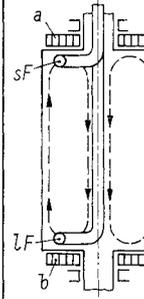


Abb. 2. Reinigung des Urans und Herstellungswege für Urandioxid.

Die Größenordnung der Fertigungskapazität geht aus einer Schätzung der Internationalen Atomenergie-Organisation hervor, die den Bedarf an  $UO_3$  in der westlichen Welt für 1975 mit 45000 t/Jahr angibt, wobei der Anteil der Bundesrepublik etwa 10% betragen wird. Man kann davon ausgehen, daß die bekannten und geschätzten Uran-Vorräte ausreichen und daß sie auf Grund der vielseitigen Bemühungen auch der deutschen Wirtschaft zur Verfügung stehen.

### Anreicherung von U-235

Das Problem der Anreicherung des U-235 im Isotopengemisch mit U-238 war eine neue Aufgabe für die Chemie. Die Isotopentrennung, s. Abb. 3, muß in der Gasphase vorgenommen werden,  $UF_6$ , die einzige gasförmige Verbindung des Urans, ist aber äußerst aggressiv. Es reagiert heftig mit wasserstoff-haltigen Substanzen unter Bildung von HF und festen Uran-Verbindungen und greift die meisten Metalle an. Die Auswahl der Werkstoffe für die Trennanlagen wird daher sehr eingeschränkt. Nur die Verwendung von hochpolymeren Fluorkohlenwasserstoffen konnte dieses Problem lösen helfen.

Verfahren	Trennwand-Diffusion	Trenndüse	Gaszentrifuge
Trennelement (Prinzip)			
Trennfaktor spez. Energiebedarf bei 2,6% U-235 [kWh/kg U]	1,004  7900	1,01  23 500	1,25  1720

83065.3

Abb. 3. Verfahren zur Trennung der Uran-Isotope.

a Heizung, b Kühlung, sF schwere Fraktion, lF leichte Fraktion.

In den USA arbeiten drei große Anlagen nach dem Trennwanddiffusionsverfahren. Sie besitzen jeweils über 10 000 Trennstufen und verbrauchen über 50 Mrd. kWh/Jahr. Wesentlich kleinere Anlagen nach dem gleichen Verfahren werden in Frankreich und England betrieben.

Die kritischen Teile einer solchen Anlage sind die Membranen und Kompressoren. Als Material für die 50 µm dicken Membranen, die 10<sup>9</sup> Poren/cm<sup>2</sup> enthalten, wurde gesintertes Carbonylnickel verwendet, auch Polytetrafluoräthylen oder Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kommen hierfür in Frage. Als Konstruktionsmaterial für Rohre und Kühler dienen Reinstnickel, Monel-Metall und bestimmte austenitische Chromnickel-Stähle, als Kühlflüssigkeit kommen niedrige perfluorierte Kohlenwasserstoffe, als Schmiermittel höhere mit Molybdändisulfid-Zusatz in Frage.

Zwei andere Trennverfahren, bei denen Trenndüsen bzw. Gas-Ultrazentrifugen verwendet werden, wurden in Deutschland entwickelt. Während beim Trenndüsen-Verfahren die Probleme der Technologie und der Wirtschaftlichkeit noch nicht befriedigend gelöst scheinen, zeichnet sich für den Einsatz des Gaszentrifugen-Verfahrens eine europäische Zusammenarbeit ab. Das im März 1970 mit den Niederlanden und Großbritannien unterzeichnete Abkommen über die gemeinsame Weiterentwicklung dieses Verfahrens bedeutet einen wesentlichen Schritt in Richtung auf die Erstellung einer europäischen Anreicherungsanlage. Zwei Versuchsanlagen in Almelo/Niederlande und in Capenhurst/England sollen Erfahrungen über das für diese Anlage zweckmäßigste Anreicherungsverfahren liefern.

Für die Trennleistung einer Zentrifuge sind Umfangsgeschwindigkeit, Rotorlänge und die Erzielung einer Konvektionsströmung entscheidend. Die erreichbare Umfangsgeschwindigkeit liegt bei 500 m/s., die Lebensdauer des Rotors z. Z. bei etwa 3 Jahren. Der spezifische Energieverbrauch wird vor allem durch Reibungsverluste bestimmt. Die notwendige Stufenzahl ist geringer als bei anderen Verfahren. Für eine Anreicherung auf 3% brauchen nur 10 bis 20 Gegenstromzentrifugen hintereinander geschaltet zu werden. Wegen des geringen Materialdurch-

satzes müssen aber in jeder Stufe viele Zentrifugen parallel geschaltet werden. Für eine Trennanlage in technischem Maßstab sind daher 10<sup>5</sup> bis 10<sup>6</sup> Zentrifugen erforderlich.

### Thorium als Brutstoff

Neben Uran wird, wie schon erwähnt, im Hochtemperatur-Reaktor auch Thorium eingesetzt, das in der Natur nur in der Form des Isotops 232 (mit 10<sup>10</sup> Jahren Halbwertszeit) vorkommt. Aus diesem Isotop entsteht durch Neutronen-Anlagerung und β-Zerfall über Pa-233 das spaltbare U-233. Dieser Prozeß wird in der Fortentwicklung des Hochtemperatur-Reaktors zu einem sogenannten Konverter führen, einem Reaktor, der nahezu ebensoviel U-233 aus dem Brutstoff erzeugt, wie er als Brennstoff verbraucht. So wird vermutlich Thorium, dessen Gewinnung schon einmal als Material für das Auer-Gaslicht eine Rolle spielte, in ganz anderem Umfang als Kernbrennstoff-Ausgangsmaterial für U-233 eine Bedeutung zu bekommen, die der des Urans als Ausgangsmaterial für Pu-239 im schnellen Brüter entspricht.

Die chemischen Prozesse der Verarbeitung des Thoriums zum Brutstoff entsprechen weitgehend denen des Urans. Auch hier ist das Dioxid die bevorzugte Form der Verwendung, während das Carbid als Brennstoff vor Feuchtigkeit geschützt werden muß.

### Moderator-Substanzen

Ein weiteres Aufgabengebiet der Chemie für die Kerntechnik liegt in der Herstellung von schwerem Wasser und Graphit als Moderator-Substanzen, s. Tab. 1. Die Atomkerne der Moderator-Substanzen sollen kinetische Energie der bei der Spaltung freierwerdenden schnellen Neutronen aufnehmen. Diese Energieübertragung ist um so größer, je leichter der Kern ist. Von den leichten Kernen wiederum scheidet die Mehrzahl als Moderator aus, weil entweder ihre Wechselwirkung mit dem Neutron zu klein oder ihre Neigung, Neutronen anzulagern, zu groß ist.

Tabelle 1. Moderator-Substanzen und Bremsverhältnis.

Moderator		Bremsverhältnis
H	H <sub>2</sub> O	70
D	D <sub>2</sub> O	20 000
Be	Be	150
	BeO	180
	BeC	145
C	Graphit	170

Die Einflüsse aller dieser Eigenschaften auf die Moderation werden quantitativ durch das „Bremsverhältnis“ wiedergegeben. Praktisch kommen als Moderator-Substanz nur Deuterium in Form des schweren Wassers, Beryllium als Oxid oder Carbid, Kohlenstoff als Graphit oder Carbid und Wasserstoff in Form von Wasser in Frage. Von diesen liegt das schwere Wasser als beste Moderator-Substanz im Bremsverhältnis um zwei Größenordnungen über den übrigen, während das Bremsverhältnis von Graphit nur rund doppelt so groß ist wie das von natürlichem oder „leichtem“ Wasser.

Für einen Leistungsreaktor mit Natururan als Brennstoff ist zum wirtschaftlichen Betrieb schweres Wasser als Moderator erforderlich. Der Versuch, graphit-moderierte Reaktoren mit natürlichem Uran als Brennstoff zu betreiben, der in der ersten Generation der englischen Reaktorlinie unternommen wurde, hat sich nicht bewährt. Zur Erhaltung der Neutronen-Ökonomie mußte als Material für die Brennstoff-Umhüllung eine Magnesium-Legierung gewählt werden, um an dieser Stelle möglichst geringe Neutronen-Absorption zu erzielen. Infolgedessen war die Austrittstemperatur des Kühlgases ( $\text{CO}_2$ ) auf  $410^\circ\text{C}$  beschränkt, der thermische Wirkungsgrad des Kraftwerkes entsprechend niedrig und damit der Strompreis nicht konkurrenzfähig. In der zweiten Generation (Advanced Gas cooled Reactor, AGR) ist man daher in England auf leicht angereichertes Uran (1,5%) übergegangen, konnte dadurch Stahl als Brennstoff-Umhüllung verwenden, womit eine Austrittstemperatur des Kühlgases von  $655^\circ\text{C}$  erreicht wurde.

Wegen der niedrigen Konzentration des U-235 im natürlichen Uran steht man beim Betrieb von Leistungsreaktoren vor der Wahl, entweder durch Uran-Isotopentrennung ein an U-235 angereichertes Uran herzustellen und gelangt damit zur Linie der Leichtwasser- und Gas/Graphit-Reaktoren oder durch Wasserstoff-Isotopentrennung Deuterium herzustellen und gelangt damit zu den Schwerwasser/Natururan-Reaktoren.

Die Entscheidung hängt abgesehen von technologischen Problemen der beiden Wege letzten Endes auch von Fragen der wirtschaftlichen Unabhängigkeit und der Möglichkeit der internationalen Zusammenarbeit ab. In Kanada, das durch seine großen Uran-Vorkommen bei der Wahl von Natururan als Kernbrennstoff in der Brennstoffversorgung unabhängig ist, hat man von Anfang an die Linie der Schwerwasser/Natururan-Reaktoren konsequent verfolgt. Das hat dazu geführt, daß alle kanadischen Kernkraftwerke, deren elektrische Gesamtleistung 1973 2500 MW betragen wird, mit  $\text{D}_2\text{O}$ -Natururan-Reaktoren ausgerüstet sind und daß ferner Kanada Kernkraftwerke mit insgesamt über 700 MW elektrischer Leistung an Indien und an Pakistan exportiert hat. Ähnliche Überlegungen haben in Argentinien dazu geführt, daß 1968 bei der Auftragserteilung für das 300-MW-Kraftwerk in Atucha das deutsche Angebot eines Schwerwasser/Natururan-Reaktors ausgewählt wurde, bei dessen Projektierung man auf die Erfahrungen mit dem Mehrzweck-Forschungsreaktor in Karlsruhe aufbauen konnte.

### Schweres Wasser

Für die Herstellung von schwerem Wasser stehen drei Typen von Isotopen-Trennverfahren zur Verfügung: die Elektrolyse, der Isotopenaustausch und die Destillation. Von diesen ist das älteste Verfahren, die Elektrolyse, die auf der Anreicherung des Deuteriums in der Lauge infolge eines mit der Überspannung des Deuteriums zusammenhängenden Effektes beruht, gegenüber anderen Verfahren unwirtschaftlich, wenn es auch die erste Quelle zur technischen Gewinnung von schwerem Wasser überhaupt war.

Von den Isotopen-Austauschverfahren, die auf der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten im

Verhältnis von Wasserstoff zu Deuterium beruhen, kommen für die technische Gewinnung von schwerem Wasser der Austausch zwischen Wasser und Schwefelwasserstoff sowie der Austausch zwischen Wasserstoff und Ammoniak oder Wasser in Frage, Abb. 4 u. 5. Anlagen in der Größen-

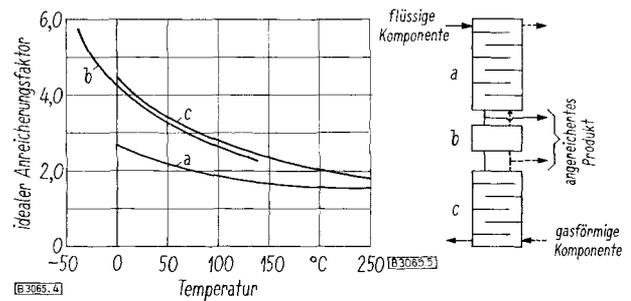


Abb. 4 (links). Idealer Anreicherungs-faktor von Deuterium-Austauschreaktionen.

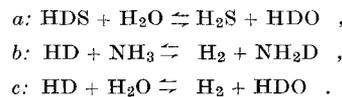


Abb. 5 (rechts). Prinzip des Heiß/kalt-Verfahrens.

a kalte Kolonne, b Wärmeaustauscher, c heiße Kolonne.

ordnung von 1000 t/Jahr nach dem Schwefelwasserstoff-Verfahren, das bei 20 at und Temperaturen von  $30$  bis  $40^\circ\text{C}$  in den kalten und  $120$  bis  $140^\circ\text{C}$  in den heißen Kolonnen arbeitet, wurden zeitweise in den USA betrieben, dann aber wieder zum größten Teil stillgelegt, weil ein ausreichender Bedarf nicht mehr vorlag. In der gleichen Größenordnung sind Anlagen in Kanada im Bau, deren volle Inbetriebnahme jedoch durch verschiedene Schwierigkeiten, darunter vor allem auch Korrosionsprobleme, verzögert wird.

Die anderen beiden Austauschverfahren bieten keine so großen Korrosionsschwierigkeiten, benötigen aber einen in flüssiger Phase wirksamen Katalysator. Man verwendet Kaliumamid bei Ammoniak bzw. Platin auf fein verteilter Kohle bei Wasser. Das Ammoniak-Verfahren ist in der Form des Eintemperaturverfahrens als Anlage mit einer Kapazität von 25 t/Jahr in Frankreich in Betrieb, das Zweitemperaturverfahren ist in halbertechnischem Maßstab erprobt worden. Bei diesen beiden Verfahren ist man auf große Mengen an wasserstoff-haltigen Gasen, in erster Linie Ammoniak-Synthesegas, angewiesen. An einer Ammoniak-Anlage mit einer Kapazität von 1000 t/Tag lassen sich etwa 60 t  $\text{D}_2\text{O}$ /Jahr gewinnen.

Für größere  $\text{D}_2\text{O}$ -Kapazitäten müßte man vom Wasser als Deuterium-Quelle ausgehen. Die beim Austausch zwischen Wasser und Wasserstoff erzielten Austauschgeschwindigkeiten bedingen jedoch wesentlich größere Kolonnenvolumina als beim  $\text{H}_2\text{S}$ -Verfahren, so daß dieses Verfahren trotz der geringeren Korrosionsschwierigkeiten bei dem derzeitigen Entwicklungsstand nicht mit dem  $\text{H}_2\text{S}$ -Verfahren konkurrieren kann.

Von den Destillationsverfahren ist die Wasserdestillation wegen ihres großen Energiebedarfs und Kolonnenvolumens unwirtschaftlich. Sie wird deshalb nur noch für die Hochkonzentrierung in Zusammenhang mit anderen Verfahren verwendet. Die Tieftemperaturdestillation von Wasserstoff hat zwar einen hohen Trennfaktor, ist aber

wegen ihres großen Energiebedarfs bei der Verflüssigung des Wasserstoffs nur dort von Interesse, wo billige elektrische Energie zur Verfügung steht. Eine Anlage mit einer Kapazität von 4 bis 6 t/Jahr war bei der Farbwerke Hoechst AG in Betrieb. Sie wurde gemeinsam mit der Linde AG entwickelt. Eine von der Linde AG auf Grund der Erfahrungen in Hoechst gebaute Anlage mit einer Kapazität von 14 t/Jahr wurde 1962 in Indien in Betrieb genommen.

### Graphit

Graphit hatte eine überragende Bedeutung als Moderator-Substanz in der ersten Generation der zunächst mit natürlichem und dann mit angereichertem Uran betriebenen Gas/Graphit-Reaktoren in England und Frankreich. Nachdem der Anteil der Leichtwasser-Reaktoren auf über 80% aller im Bau befindlichen oder bestellten Kernkraftwerke angewachsen ist, Abb. 1, hat Graphit als Reaktor-Baustoff zunächst etwas an Bedeutung verloren. Er wird aber als Strukturmaterial für die Brennelemente des helium-gekühlten Hochtemperatur-Reaktors und damit auch als Moderator-Substanz sowie als Struktur- und Reflektormaterial für den Reaktor selbst mit der Entwicklung dieses Reaktortyps wieder an Bedeutung gewinnen.

Die für die Verwendung im Reaktor günstigen Eigenschaften des Graphits sind seine hohe Temperatur- und Korrosionsbeständigkeit. Forderungen, die bei der Graphit-Herstellung berücksichtigt werden müssen, sind extreme Reinheit von stark Neutronen absorbierenden Elementen, vor allem von Bor (0,2 ppm), sowie Beständigkeit gegen Neutronenbestrahlung, die Volumenänderungen des Kristallgitters zur Folge haben kann. Als Ausgangsmaterial wird vorwiegend künstlich erzeugter Graphit verwendet.

Ungenügende Reinheit des Graphits hatte bei der anfänglichen Entwicklung eines Kernreaktors während des zweiten Weltkrieges in Deutschland einen falschen Wert für das Bremsverhältnis ergeben, so daß Graphit als Moderator-Substanz nicht in Frage zu kommen schien

und die Wahl damals auf das schwere Wasser fiel. Inzwischen lassen sich die geforderten Reinheitsgrade großtechnisch bei mäßigen Reinheitsforderungen (für Reflektorzwecke) durch Erhöhung der Graphitierungs-Endtemperatur und höchste Reinheitsgrade (für Moderator-Substanz im Reaktorkern und für Brennelemente) durch gleichzeitige Halogen-Behandlung erreichen.

Als Hüllenmaterial für die Brennelemente hat Zirkon als Komponente bestimmter Legierungen an Bedeutung gewonnen wegen seiner geringen Neutronenabsorption und Korrosionsfestigkeit im Strahlenfeld. Die starken Neutronenabsorber andererseits, wie z. B. Bor in Form des Borcarbids, dienen als Material für die Regel- und Sicherheitsstäbe zur Regelung und Abschaltung des Reaktors.

### Wiederaufarbeitung des Kernbrennstoffes

Ein weiteres wichtiges Aufgabengebiet für die Chemie ist die Wiederaufarbeitung der ausgebrannten Brennelemente. Aufgabe der Wiederaufarbeitung ist es, den Kernbrennstoff von den im Reaktorbetrieb gebildeten Spaltprodukten zu befreien und das im Brutstoff durch Neutroneneinfang entstandene spaltbare Material zu gewinnen.

Die Spaltprodukte, die bei der Kernspaltung entstehenden Nuklide, sind z. T. sehr starke Neutronenabsorber. Darunter sind einige mit langen Halbwertszeiten und auch stabile Kerne, die am Ende einer Zerfallsreihe liegen, die von einem bei der Kernspaltung gebildeten kurzlebigen Nuklid ausgeht. Die während des Reaktorbetriebes anwachsende Menge dieser Neutronenabsorber setzt in zunehmendem Maße die Reaktivität, den anfänglich vorhandenen Neutronenüberschuß, herab. In der gleichen Richtung wirkt der Verbrauch an spaltbarem Material durch den Reaktorbetrieb, der nur z. T. durch das gleichzeitig aus dem Brutmaterial neu entstehende Material (z. B. Pu-239 aus U-238) ausgeglichen wird.

Ein Zahlenbeispiel, s. Abb. 6, soll diese Verhältnisse erläutern. In einem Leichtwasser-Reaktor mit 2,5% angereichertem Uran ist ein Abbrand der Brennelemente von 20000 MW/t, der etwa drei Jahren Betriebsdauer entspricht, bei dem heutigen Stand der Technik leicht zu erreichen. Nach dieser Zeit befinden sich in 1 t Brennstoff von den ursprünglich darin vorhandenen 25 kg U-235 noch 9 kg; hinzugekommen sind 7 kg Plutonium. Etwa 4 kg Plutonium wurden während des Abbrandes (neben 16 kg U-235) zusätzlich als Spaltstoff verbraucht. Der Gehalt an U-235 ist damit nahezu auf den des natürlichen Urans (7 kg/t) abgesunken, die verfügbare Menge spaltbaren Plutoniums (Pu-239 und Pu-241) ist rund halb so groß wie die Menge an U-235.

Der Brennstoff muß also für einen erneuten Einsatz im Reaktor regeneriert werden; zugleich wird reines spaltbares Material gewonnen. Das gereinigte Uran wird unter Berücksichtigung der noch verbleibenden Konzentration an U-235 wieder der Anreicherungsanlage zugeführt und beginnt dort von neuem den Weg zur Herstellung des Kernbrennstoffes. Das gewonnene Plutonium kann in Form des Dioxids  $\text{PuO}_2$  mit Urandioxid gemischt als Kernbrennstoff eingesetzt werden. Außerdem wird es als

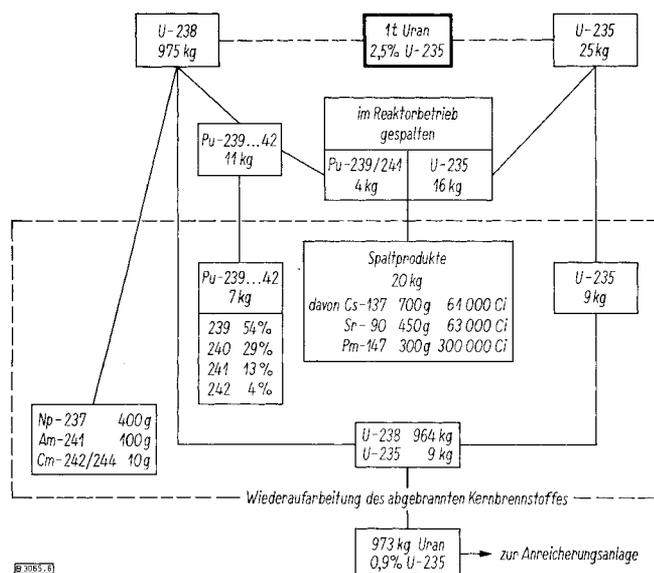


Abb. 6. Umwandlungsprodukte von 1 t Uran, 2,5% angereichert, nach einem Abbrand von 20000 MWd/t (3 Jahre Reaktorbetrieb).

Brennstoff für den in der Entwicklung befindlichen schnellen Brüter verwendet. Bei der Wiederaufarbeitung von Natur-Uran interessiert nur die Gewinnung des Plutoniums.

### Technologie der Wiederaufarbeitung

Im technischen Maßstab wird die Wiederaufarbeitung bisher ausschließlich über wäßrige Lösungen durchgeführt (Abb. 7), wobei sich zur Trennung des Brennstoffes von den Spaltprodukten die Extraktion mit bestimmten Lösungsmitteln und besonders für die Endreinigung Ionenaustausch oder Adsorption bewährt haben. Neben diesen wäßrigen Lösungsmittel-Extraktionsverfahren wurden zahlreiche nichtwäßrige Verfahren vorgeschlagen, im wesentlichen die Fluorid-Verflüchtigung und pyrochemische Prozesse (Salz- oder Metallschmelzen). Trotz verschiedener Vorteile, die diese Verfahren in der Behandlung des hochradioaktiven und spaltbaren Materials besitzen, sind sie infolge der schwierigen Korrosionsprobleme bisher nicht über den halbertechnischen Maßstab hinausgelangt.

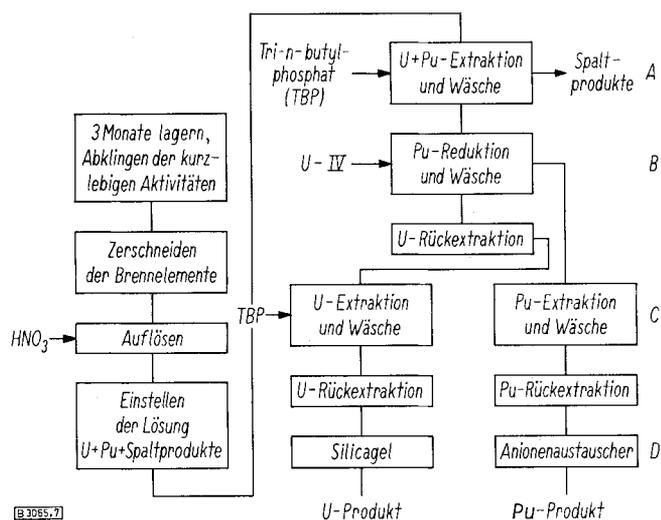


Abb. 7. Wiederaufarbeitung von abgebranntem Uran/Plutonium-Brennstoff.

A Abtrennung der Spaltprodukte, B Trennung U/Pu, C Reinigung von U und Pu, D Feinreinigung von U und Pu.

Die Wiederaufarbeitung stellt außerordentlich hohe Anforderungen an die Abtrennung der Spaltprodukte von Uran und Plutonium, sowohl wegen der schon erwähnten Neutronenabsorption als auch wegen der hohen Radioaktivität der Spaltprodukte. Die damit verbundene intensive Strahlung würde bei der Verarbeitung des gewonnenen Kernbrennstoffes zu Brennelementen eine fernbediente Fabrikation sowie Transport und Lagerung unter Abschirmungsbedingungen erforderlich machen. Die Spaltprodukte müssen teilweise bis auf Anteile von  $10^{-8}$  von dem Uran und Plutonium getrennt werden.

Man geht bei der Lösungsmittel-Extraktion allgemein von der wäßrigen Nitrat-Lösung des Brennstoffes aus und trennt im ersten Extraktionszyklus Uran und Plutonium gemeinsam von den Spaltprodukten ab, die in der wäßrigen Phase bleiben. In diesem Zyklus wird ferner Plutonium nach Reduktion vom Uran getrennt in die wäßrige Phase übergeführt. Danach werden Uran und Plutonium

einzel in einem weiteren Extraktionszyklus gereinigt. Schließlich wird zur Erzielung der geforderten hohen Dekontaminationsfaktoren eine Feinreinigung für Plutonium i. a. über Anionenaustauscher und für Uran über Silicagel vorgenommen. Die einzelnen Zyklen enthalten mehrstufige Extraktoren mit Extraktions- und Waschzonen. Als Extraktionsmittel wird fast ausschließlich Tributylphosphat in gesättigten Kohlenwasserstoffen verwendet. Das Uran kann auch nach Überführung in  $UF_6$ , bevor es in die Isotopentrennanlage gelangt, durch fraktionierte Destillation oder Adsorption an Fluorid-Betten weiter gereinigt werden.

Analog zur Wiederaufarbeitung der Uran-Brennelemente verläuft die Aufarbeitung der Brennelemente von Thorium-Brutreaktoren, die vorläufig noch mit U-235 (später mit U-233) als Spaltstoff hergestellt werden. Hierbei wird der verbliebene Anteil von U-235 gemeinsam mit dem neu entstandenen U-233 gewonnen, das bei der weiteren Entwicklung allein als Spaltstoff in diesen Brennelementen dienen wird.

Die Lösungsmittel-Extraktion ermöglicht eine hohe Ausbeute an den zu gewinnenden Spaltstoffen und hohe Abtrennungsgrade von den aus einer Vielzahl von Elementen bestehenden Spaltprodukten. Als kontinuierlicher Prozeß mit fernsteuerbaren Regelgliedern ausgelegt, kann der Prozeß, wie es die Verarbeitung des hochradioaktiven Kernbrennstoffes erfordert, in Zellen, die mit dicken Betonmauern abgeschirmt sind, fernbedient betrieben werden.

Der Zugang zu den Zellen ist erst nach Abstellen des Betriebes, Entleeren der Apparate und langwierigen Dekontaminationsarbeiten möglich. Man vermeidet daher möglichst bewegte Teile wegen ihrer Störanfälligkeit oder installiert solche Geräte doppelt. Zum Flüssigkeits-Transport verwendet man vor allem Membranpumpen, deren Antrieb sich außerhalb der Abschirmung befindet. Ferner muß die Gefahr der Kritikalität, d. h. der Ansammlung von kritischen Massen an Spaltstoff, die zu einer unkontrollierten Kernspaltungs-Kettenreaktion führt, durch eine Reihe von Maßnahmen mit Sicherheit ausgeschlossen werden, z. B. besondere Formgebung und Dimensionierung der Apparate und Behälter, in denen sich Spaltstoffe befinden, zu schlanken Rohren und Flachtanks.

Bei der Durchführung des Prozesses im technischen Maßstab treten noch weitere neue technologische Probleme auf. So führt z. B. die von den Spaltprodukten herrührende hohe Strahlungsintensität durch strahlenchemische Reaktionen zur Radiolyse, d. h. zur Zersetzung der Lösungs- und Verdünnungsmittel. Zur Beseitigung der Radiolyseprodukte müssen daher Waschvorgänge eingeschaltet werden; man bemüht sich auch, geeignete Schnellextraktoren zu entwickeln, um die Verweilzeit abzukürzen.

Weitere Probleme ergeben sich im Hinblick auf die hohen Anforderungen an die Reinhaltung der Luft sowohl im Bereich der Anlageteile selbst als auch in bezug auf die Abluft. Die hohe Radiotoxizität der  $\alpha$ -Strahlen aussendenden Substanzen und die Entstehung erheblicher Mengen radioaktiver Spaltgase, vor allem J-131, machen ein mehrstufiges Belüftungssystem und die Entwicklung spezieller Hochleistungsfilter erforderlich.

### *Behandlung des radioaktiven Abfalls*

Die bei der Wiederaufarbeitung anfallenden Spaltprodukte müssen, soweit sie sich nicht für die Herstellung von Strahlenquellen eignen, als radioaktiver Abfall behandelt werden. Die Lagerung in Tanks kommt nur für Radionuklide in Frage, deren Halbwertszeit höchstens einige Monate beträgt, so daß in einigen Jahrzehnten die Radioaktivität praktisch vollständig abgeklungen ist. Die Tanks mit den konzentrierten Lösungen, die zunächst Aktivitäten bis zu Megacurie enthalten, müssen gekühlt und belüftet werden, da die Strahlung durch Selbstabsorption zur Erhitzung und durch Radiolyse zur Knallgas-Bildung führt. Langlebige Spaltprodukte werden für die Endlagerung z. B. durch Calcinieren und Einschmelzen in Phosphat-Gläser in eine verfestigte Form mit geringer Auslaugrate überführt.

### *Wiederaufarbeitungsanlagen*

In Europa und in den USA sind insgesamt 10 Anlagen zur Wiederaufarbeitung in Betrieb, von denen die größten einen Durchsatz bis zu 2000 t/Jahr haben. Sie arbeiten größtenteils unter staatlicher Regie, es werden aber Anlagen auf privatwirtschaftlicher Basis mit Kapazitäten bis zu 3000 t/Jahr vor allem in den USA errichtet. Eine kleinere Anlage in der Größe von etwa 100 t/Jahr wird als gemeinsame europäische Anlage in Mol/Belgien betrieben. Wegen ihrer Zweckbestimmung als Versuchsanlage gestattet sie kaum eine echte wirtschaftliche Kalkulation. Die deutsche Anlage mit 40 t/Jahr in Karlsruhe, die in diesem Jahr ihren Betrieb aufnehmen wird, soll dazu dienen, kalkulatorische Erfahrungen für den Bau und Betrieb einer industriellen Großanlage zu sammeln. Solche Anlagen sind besonders dann, wenn sie über das Versuchsstadium hinausgehen, recht kostspielig, so daß man auf diesem Gebiet für die Zukunft eine Zusammenarbeit zwischen den europäischen Ländern anstrebt. Man muß dabei allerdings berücksichtigen, daß dem Transport der hochaktiven Brennelemente gewisse Grenzen gesetzt sind.

### **Allgemeine Radiochemie**

Während die Wiederaufarbeitung im technischen Maßstab stattfindet, wird die Verarbeitung der dabei anfallenden nutzbaren Spaltprodukte und Transurane, die zum Aufgabengebiet der allgemeinen Radiochemie gehört, bisher nur in Einzelfertigung im vergrößerten Laboratoriumsmaßstab durchgeführt.

### *Arbeitsmethoden*

Soweit die verarbeiteten Substanzen, wie es bei den Spaltprodukten der Fall ist, hochaktiv sind, müssen auch hierbei aufwendige Maßnahmen zur Abschirmung der Strahlung und zum Schutz gegen Inkorporation flüchtiger oder staubender Substanzen getroffen werden. Zur Verarbeitung  $\beta$ - und  $\gamma$ -strahlender Substanzen im Kilocurie-Maßstab und darüber dienen die sogenannten Heißen Zellen, mit starken Betonmauern abgeschirmte Arbeitsplätze, die mit einem eigenen Belüftungssystem ausgestattet sind. Die Geräte werden über Ferngreifer bedient, deren Übertragungsmechanismus gasdicht durch die Ab-

schirmwand geführt wird. Die Fenster sind mit einer Zinkbromid-Lösung gefüllt oder bestehen aus Bleiglas;  $\alpha$ -strahlende Substanzen, die keine  $\gamma$ -Strahlung emittieren, können auch in Handschuhkästen verarbeitet werden, da die  $\alpha$ -Strahlung schon in dünnen Folien vollständig absorbiert wird. Für Arbeiten mit mittleren und geringen Aktivitäten werden in der Radiochemie mit Blei abgeschirmte Boxen, Handschuhkästen und schließlich auch konventionelle Abzüge verwendet. Entsprechend abgestuft ist der technische Aufwand für die Dekontamination des Abwassers sowie für die Belüftung und Abluftreinigung.

Ein wichtiges Hilfsmittel der Radiochemie ist die Strahlenmeßtechnik, die sich mit der zunehmenden Bedeutung der Kerntechnik zu einem eigenen Industriezweig entwickelt hat. Wegen der außerordentlich hohen Empfindlichkeit der Geräte zum Nachweis radioaktiver Strahlung, die eine Identifizierung unwägbare kleiner Mengen ermöglicht, wurde die Aktivitätsbestimmung die charakteristische Meßmethode der Radiochemie. Eine Vielzahl verschiedenartiger Meßeinrichtungen ist für die nach Strahlenart, Zustand der Probe und Zweck der Messung unterschiedlichen Aufgaben entwickelt worden. Hinzu kommen die im Rahmen der Strahlenschutzmaßnahmen erforderlichen Geräte zur Dosismessung und zur Bestimmung der Konzentration radioaktiver Substanzen in der Luft.

### *Gewinnung der nutzbaren Spaltprodukte und Transurane*

Bei der Wiederaufarbeitung erhält man außer den Kernbrennstoffen zahlreiche weitere Substanzen. Einige der anfallenden Spaltprodukte und Transurane mit längeren Halbwertszeiten können als Strahlenquellen technisch genutzt werden. Von den Spaltprodukten wird vor allem der  $\gamma$ -Strahler Cs-137 als Großstrahlenquelle in der Medizin und als technischer Strahler zur Füllhöhenkontrolle und Dichtemessung in der Regeltechnik verwendet. Die reinen  $\beta$ -Strahler Kr-85, Sr-90 und Pm-147 werden vorwiegend als Strahlenquellen zur kontinuierlichen Schichtdickenmessung verwendet. Sr-90 wird auch als Energiequelle für die thermoelektrische Stromerzeugung benutzt.

Das gasförmige Spaltprodukt Kr-85 entweicht bei der Auflösung der Brennelemente in der Eingangsstufe der Wiederaufarbeitung zusammen mit dem radioaktiven Xenon. Zur Gewinnung des Kr-85 aus den Abgasen des Lösekessels werden nach Entfernung der Stickoxide und Begleitgase die beiden Edelgase bei tiefer Temperatur an Kohle oder Silicagel adsorbiert und anschließend bei höherer Temperatur durch selektive Elution mit Helium getrennt. Auf diese Weise gewinnt man Kr-85 mit einer Ausbeute von 99%. Zur technischen Anwendung wird das Edelgas entweder in Festkörpern, z. B. in Form der Einschlußverbindung inkorporiert oder gasförmig in einer mit einem dünnen Fenster versehenen  $\beta$ -Strahlen-Quelle verwendet.

Die anderen Nuklide gewinnt man aus der wäßrigen Lösung der Spaltprodukte, Cs-137 durch selektive Fällung oder Ionenaustausch, Sr-90 und Pm-147 durch Lösungsmittel-Extraktion. Korrosionsbeständige Präparate von Cs und Sr erhält man durch Glühen geeigneter Verbindungen oder durch Einschmelzen in Gläser. Pm-147 wird in Form des Oxids verwendet.

Weitere Abfallprodukte bei der Wiederaufarbeitung sind die Transurane, die in den Brennelementen aus U-238 durch wiederholten Neutroneneinfang und  $\beta$ -Zerfall entstehen und von denen nur Pu-239 und das in geringerer Menge gebildete Pu-241 neues spaltbares Material darstellen. Von den Transuranen werden die  $\alpha$ -Strahler Pu-238, Am-241 und Cm-242 ebenso wie der vorher erwähnte  $\beta$ -Strahler Sr-90 als Wärmequellen für die thermoelektrische Stromerzeugung benutzt. Diese viele Jahre lang wartungsfreien sogenannten Nuklid-Batterien werden in unbemannten Wetterstationen und Satelliten als Energiequelle eingesetzt. In spezieller Ausführung werden sie auch in der Medizin als Kleinstbatterien für Herz-Schrittmacher verwendet.

Americium und Curium verhalten sich wie die seltenen Erden und bleiben daher in der Wiederaufarbeitung zusammen mit den Spaltprodukten in der wäßrigen Lösung. Sie werden durch Lösungsmittel-Extraktion gewonnen. Np-237, der Ausgangsstoff zur Gewinnung von Pu-238, wird bei der Wiederaufarbeitung gemeinsam mit U und Pu extrahiert und durch geeignete Reduktionsmittel abgetrennt.

#### *Herstellung radioaktiver Stoffe und markierter Verbindungen*

Die Verarbeitung der Spaltprodukte und Transurane ist ein spezieller, mit der Wiederaufarbeitung zusammenhängender Teil der Radiochemie. Der weitere Aufgabenkreis umfaßt die Gesamtheit der Radioisotope der Elemente des Periodischen Systems, die durch Kernumwandlung aus den stabilen Isotopen erzeugt werden. Diese Aktivierung wird zum überwiegenden Teil in speziell für diesen Zweck konstruierten Reaktoren und teilweise auch in Beschleunigern durchgeführt. Von den rund 1000 Radionukliden haben etwa 50 mit Halbwertszeiten zwischen wenigen Stunden und einigen 1000 Jahren praktische Bedeutung.

Zur Herstellung von  $\gamma$ -Strahlen-Quellen für die Medizin und Technik dient in erster Linie Co-60. Es wird in metallischer Form aktiviert und erfordert keine weitere radiochemische Verarbeitung. Das gleiche gilt für das zur Werkstoffprüfung häufig benutzte Radionuklid Ir-192.

Ein weiteres Aufgabengebiet ist die Herstellung radioaktiv markierter Verbindungen und ihre Anwendung bei analytischen Methoden und Indikator-Untersuchungen. Zur direkten Markierung organischer Verbindungen für chemisch-analytische und pharmakologische Untersuchungen stehen nur die  $\beta$ -Strahler Tritium, C-14 und S-35 zur Verfügung. Da sie keine  $\gamma$ -Strahlung emittieren, erfordert ihre Handhabung relativ geringe Strahlenschutzmaßnahmen. Die Markierungsverfahren sind jedoch aufwendig durch vielstufige Synthesewege, die von dem jeweiligen Aktivierungsprodukt ausgehen müssen. Tritium liegt gasförmig vor, C-14 als Bariumcarbonat und S-35 als Schwefelsäure. Wegen der langen Halbwertszeiten von Tritium und C-14 (12 bzw. 5700 Jahre) ist die Lagerfähigkeit dieser Verbindungen nur durch radiolytische Zersetzung begrenzt, während die Halbwertszeit des S-35 von rund 3 Monaten nur kürzere Lagerzeiten erlaubt.

Die Markierung mit  $\gamma$ -strahlenden Radionukliden, die als Radioisotope von etwa 40 Elementen zur Verfügung stehen, dient einmal zur Herstellung von Indikator-Substanzen für eine Vielzahl von wissenschaftlichen und technischen Untersuchungen, zum anderen zur Herstellung der Radiopharmaka für diagnostische und therapeutische Zwecke. Die Verarbeitung von Aktivitäten bis zum Curie-Maßstab erfordert hierbei z. T. aufwendige Strahlenschutzmaßnahmen in Form von blei-abgeschirmten und gegebenenfalls auch gasdicht verschlossenen Arbeitsplätzen mit Fernbedienung.

Sowohl für die Indikator-Untersuchungen als auch für die Radiopharmaka werden Radionuklide mit Halbwertszeiten von Stunden bis zu Tagen verwendet, damit die Aktivität nach Erfüllung der Aufgabe möglichst rasch abklingt. Da die Produkte nicht lagerfähig sind, müssen sie kurzfristig und mit dem Abnehmer termingebunden hergestellt werden. Damit ergeben sich für den rasch wachsenden Produktionszweig der Radiopharmaka Schwierigkeiten hinsichtlich der Fertigung und Auftragsabwicklung.

### **Anwendung radioaktiver Stoffe in der Chemie**

#### *Strahlenchemie*

Die Verfügbarkeit großer  $\gamma$ -Strahlen-Quellen hat es nahegelegt, den Einsatz dieser Strahlung zur Auslösung chemischer Reaktionen als Erweiterung photochemischer Verfahren zu untersuchen. Der Vorteil der  $\gamma$ -Strahlung gegenüber dem UV-Licht liegt in der großen Durchdringungsfähigkeit, die es erlaubt, große Materialsichten und starkwandige Behälter zu durchstrahlen, so daß die Reaktionen unter beliebigen Druck- und Temperaturbedingungen durchgeführt werden können.

Obwohl in den letzten Jahren eine Reihe interessanter strahlenchemischer Prozesse gefunden wurde, haben sie sich als technische Verfahren unter dem Gesichtspunkt der Wirtschaftlichkeit noch wenig durchsetzen können. Es handelt sich dabei vor allem um Polymerisationen, Halogenierungen und Oxidationen sowie die Vernetzung von Kunststoffen. Im Produktionsmaßstab werden bisher die Synthese von Äthylbromid aus Äthylen und Bromwasserstoff und die Vernetzung von Polyäthylen zu wärmefesten, verschäumbaren oder hochschrumpfbaren Produkten durchgeführt. Im halbertechnischen Maßstab liegen Erfahrungen vor über die Sulfochlorierung und die Sulfoxidation von Alkanen sowie die Polymerisation von Trioxan und Äthylen. In der pharmazeutischen Industrie werden bereits große  $\gamma$ -Strahlen-Quellen zur Herstellung steriler oder keimarmer Präparate ohne Wärmebehandlung eingesetzt.

#### *Meß- und Regeltechnik*

Breite Anwendung haben die radioaktiven Stoffe als Strahlenquellen für die Meß- und Regeltechnik in der chemischen Industrie gefunden. Die durchdringende  $\gamma$ -Strahlung benutzt man zur Kontrolle der Füllhöhe von Behältern und zur Bestimmung der Dichte von Lösungen oder körnigen bzw. pulvrigen Substanzen. Die weniger durchdringende  $\beta$ -Strahlung wird zur Schichtdickenkontrolle und -Regelung bei der Herstellung von Folien eingesetzt. Der Vorteil dieser radiometrischen Methoden

liegt darin, daß die Dickenmessung berührungsfrei und die Füllhöhenkontrolle und Dichtemessung ohne mechanische oder elektrische Verbindung mit dem Meßgut z. T. durch dicke Stahlwände hindurch erfolgen.

#### *Analytische, pharmakologische und verfahrenstechnische Anwendungen*

Radioaktive Stoffe in Form von markierten Verbindungen werden als radioaktive Indikatoren in zunehmendem Maße in der chemischen Forschung verwendet. Sie dienen zur Aufklärung von Reaktionswegen sowie bei der Untersuchung des Stofftransports in kontinuierlich durchströmten Reaktionsapparaten zur Ermittlung des Verweilzeitverhaltens, der Strömungsverteilung und der Durchmischung. Auch hier ist es der Vorteil der  $\gamma$ -Strahlung, daß Bewegungs- und Strömungsvorgänge durch dicke Stahlwände hindurch ohne Einbauten und Eingriffe in die Reaktionsapparate unter echten Betriebsbedingungen verfolgt werden können.

Bei der Entwicklung neuer Pharmaka ist die radioaktive Markierung ein unentbehrliches Hilfsmittel geworden, um Aufnahme, Verteilung, Metabolismus und Ausscheidung der zu untersuchenden Substanz im Tierversuch aufzuklären.

Mit dem Problem der Kernenergie und ihrer technischen und wirtschaftlichen Gewinnung ist für den Chemiker ein großes Arbeitsgebiet entstanden. In dem Maße, in dem es gelingt, alle im Reaktorbau befindlichen Stoffe wirtschaftlich zu gewinnen und den Kernbrennstoff nach der Nutzung durch Wiederaufarbeitung der Energieerzeugung wieder zuzuführen, kann die Chemie selbst zur Verbilligung der für sie so wichtigen Kosten maßgeblich beitragen. Die Verwendung der Spaltprodukte und die damit neu-entstandenen Chancen der Radiochemie stehen noch im Anfang ihrer Bearbeitung. Gerade in diesem Bereich bieten sich dem Chemiker neue Nutzungsmöglichkeiten, die nicht nur zur Erniedrigung der Energieerzeugungskosten beitragen, sondern auch ihrerseits neue Wege eröffnen.

Eingegangen am 27. Juli 1970 [B 3065]

## Hydrodynamische Berechnung von Schlaufenreaktoren für Einphasensysteme

Prof. Dr.-Ing. H. Blenke, Dipl.-Ing. K. Bohner und Dipl.-Ing. W. Pfeiffer  
Institut für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart

*Herrn Prof. Dr.-Ing. F. Kneule zum 70. Geburtstag*

Es werden Berechnungsgrundlagen für Schlaufenreaktoren, deren Inhalt entweder durch Treibstrahlförderer oder durch Schraubenpropeller umgewälzt wird, angegeben. Druckverlust und Flüssigkeitsumwälzung werden als Funktion der charakteristischen Abmessungen sowie der Stoff- und Betriebsgrößen beschrieben. Für mehrere unterschiedlich gestaltete Schlaufensysteme wurden die strömungstechnisch optimalen Abmessungen experimentell bestimmt. Mit den Versuchsergebnissen können derartige Reaktoren bemessen und ihr Strömungsverhalten vorausberechnet werden. Die Berechnungsunterlagen werden durch Beispiele erläutert.

Der Schlaufenreaktor ist ein spezieller Chemie-Reaktor, der bezüglich seines Orts-, Zeit- und Verweilzeitverhaltens zwischen dem idealen Rührkessel- und dem Rohrreaktor liegt [1]. Nach Abb. 1 wird der Reaktorinhalt um ein konzentrisch eingebautes Rohr umgewälzt. Der Umlauf kann hydrodynamisch (z. B. durch einen Treibstrahlförderer), hydromechanisch (z. B. durch einen Propeller im Einsteckrohr) oder hydrostatisch (durch Dichteunterschiede zwischen Einsteckrohr und Ringraum) bewirkt werden. Der zugeführte Massenstrom  $\dot{m}_1$  wird um so gleichmäßiger mit dem Reaktorinhalt vermischt, je intensiver die Umwälzung ist. Während eines Umlaufs tritt in der Strömung der Druckverlust  $\Delta p_s$  auf. Im Beharrungszustand muß daher die der Verlustleistung  $\dot{Q}$  entsprechende Antriebsleistung  $N$  zugeführt werden.

Wirtschaftliche Bedeutung hat das Schlaufenprinzip vor allem für chemische Reaktionen, in zunehmendem Maße jedoch auch für die Abgasreinigung und die Behandlung von Industrieabwässern.

Die Strömungsvorgänge in einem Reaktor beeinflussen die Verweilzeitverteilung, die Stoff- und Wärmeübertragung und somit den Ablauf und das Ergebnis der chemischen Umsetzung entscheidend. Daher sind die Kenntnis

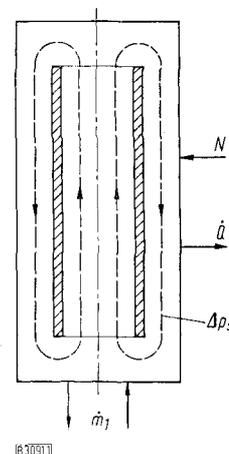


Abb. 1. Prinzip des Schlaufenreaktors.