

In den 1960er- und 1970er-Jahren wurden in der BRD *Siemens*-Unterrichtsreaktoren (SUR) installiert. Bei den SUR handelte es sich um so genannte Nullleistungsreaktoren (thermische Leistung: 100 mW), die mit <20 % angereichertem Uranoxid betrieben wurden. Der SUR-Kern war aus Brennstoffplatten aufgebaut. Es handelte sich dabei um Polyethylenplatten, in denen das Uranoxid dispergiert war.

Nach jahrzehntelangem Betrieb wurde mit dem SUR-Rückbau begonnen. Für die Brennstoffplatten jedoch war kein Entsorgungsweg offen, das Material konnte dem Endlager *Konrad* nicht zugeführt werden.

Vor diesem Hintergrund begann 2003 am Lehrstuhl für Radiochemie der *TU München* (RCM) ein Forschungs- und Entwicklungs-(FuE-)Vorhaben, welches vom *Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF)* gefördert wurde. Ziel des Vorhabens war, das Uranoxid aus den Brennstoffplatten zurückzugewinnen und auf eine Anreicherung von <4,9 % zu blenden. Das so erhaltene Blendprodukt sollte bei der Herstellung von LWR-Brennelementen für deutsche Kernreaktoren rezykliert werden. 2007 wurde das Vorhaben abgeschlossen, mit dem entwickelten Konditionierungsverfahren wurden vier SUR-Kerne behandelt und rezykliert.

In diesem Artikel wird der Werdegang des Konditionierungsverfahrens beschrieben: Erste Voruntersuchungen zeigten einen Entwicklungsweg an, der bis zur Definition der endgültigen apparativen Anordnung weiterverfolgt wurde. Rückschläge und Teilerfolge werden geschildert, verfahrenstechnische und analytische Lösungen erläutert. Aus den 4 SUR-Kernen wurde ein definiertes Qualitätsprodukt hergestellt, welches alle geforderten Spezifikationen erfüllte.

Anschrift des Verfassers:  
**Frank Klein**  
 Lehrstuhl für Radiochemie  
 TU München  
 Walther-Meißner-Str. 3  
 85748 Garching

# Konditionierung von Brennstoffplatten aus Siemens-Unterrichtsreaktoren Verfahrensentwicklung und -anwendung

*Frank Klein*, München

## 1 Einleitung

*Siemens*-Unterrichtsreaktoren (SUR) sind Reaktoren, die in den frühen 1960er-Jahren und bis in die 1970er-Jahre hinein in der damaligen BRD installiert wurden. An folgenden Standorten wurden sie in Betrieb genommen:

- *TU Darmstadt (SUR-DA)*,
- *TU Berlin (SUR-B)*,
- *Universität Stuttgart (SUR-S)*,
- *Hochschule Ulm (SUR-UL)*,
- *RWTH Aachen (SUR-AC)*,
- *Hochschule Hamburg (SUR-HH, s. Abb. 1)*,
- *FH Kiel (SUR-KI)*,
- *Kernforschungszentrum Karlsruhe (SUR-KA)*,
- *Hochschule Bremen (SUR-HB)*,
- *TU München (SUR-M)*,
- *Hochschule Hannover (SUR-H)*,
- *Hochschule Furtwangen (SUR-VS)*.

Ende der 1970er-Jahre wurde in der ehemaligen DDR der *Ausbildungskernreaktor (AKR)* der *TU Dresden* nach dem Vorbild des SUR gebaut und in Betrieb gesetzt.

Bei allen 12 *Siemens*-Unterrichtsreaktoren handelte es sich um Feststoff-moderierte Nullleistungsreaktoren, die mit <20 Massen-% U-235-angereichertem Kernbrennstoff betrieben wurden, welcher in Form von Uranoxid(U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>)-Pulver in Polyethylen (PE) dispergiert war. Die thermische Leistung dieser Nullleistungsreaktoren lag bei 100 mW; daher auch die Bezeichnung SUR-100. Die aus Uranoxid und PE bestehenden Kerne hatten einen Durchmesser von 24 cm, waren ca. 27 cm hoch und hatten eine Masse von ca. 14,4 kg; 4,1 kg davon waren angereichertes Uranoxid. Die Kerne waren aus einzelnen Brennstoffplatten aufgebaut (8 – 13 Platten pro Kern).

Nach jahrzehntelangem Betrieb wurden die ersten SUR zurückgebaut. Mitte der 1990er-Jahre wurden die ersten Reaktorkerne im *Staatlichen Verwahrager für Kernbrennstoff* des *Bundesamtes für Strahlenschutz (BfS)* in Hanau eingelagert. Parallel dazu wurde auch die Frage nach Entsorgungswegen für den in PE eingebetteten Kernbrennstoff gestellt. Bis 1998 war diese Frage noch nicht endgültig beantwortet, denn das Einlagern der SUR-Brennstoffkerne im Endlager *Konrad* war und ist nicht möglich [2]. Die ausgedienten SUR-Kerne wurden durch die besondere Betriebsweise nach den Regeln der *IAEA (International Atomic Energy Agency)* nicht als abgebrannter Kernbrennstoff eingestuft [3].

Erste Untersuchungen zur SUR-Kernbrennstoff-Konditionierung an einer Brennstoffplatte des SUR-Darmstadt wurden 1999 an dem Lehrstuhl für Radiochemie der *TU München (RCM)* durchgeführt [4].

Die Ergebnisse dieser Konditionierungsuntersuchungen waren Grundlage für den Beginn des Forschungs- und Entwicklungs-(FuE-)Vorhabens „Entwicklung und Durchführung der Konditionierung von Kernbrennstoffplatten aus *Siemens*-Unterrichtsreaktoren“. Es begann 2003 bei *RCM*, im Auftrag der *STEAG encotec GmbH* (jetzt: *Evonik Energy Services GmbH*), Essen.

## 2 Aufgabe

Ziel des FuE-Vorhabens war, den Kernbrennstoff der *Siemens*-Unterrichtsreaktoren zurückzugewinnen. Dazu war ein Konditionierungsverfahren zu entwickeln, welches

- das Uranoxid aus den Polyethylen(PE)-Brennstoffplatten herausschleut und
- das <20 Massen-% U-235-angereicherte Uran mit abgereichertem Uran (DU) auf

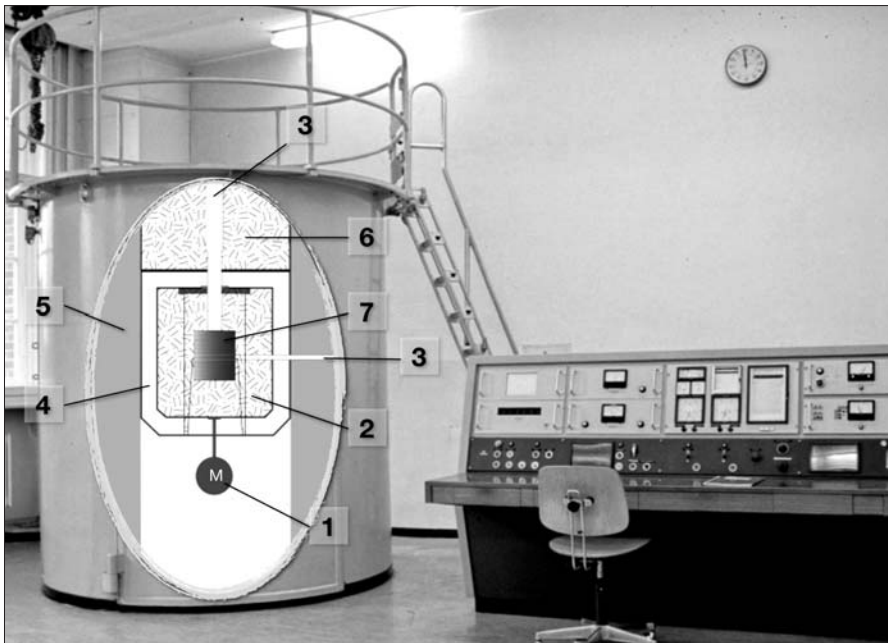


Bild 1: Siemens-Unterrichtsreaktor der Hochschule Hamburg mit Bedienpult (Foto: W. Kaspar-Sickermann). Einskizziert: Position und Größe des Reaktorkerns, wobei 1: Kernhubwerk-Antrieb, 2: Reflektor (Graphit), 3: Experimentierkanäle, 4: Abschirmung (Blei), 5: Abschirmung (Bor-haltiges Wasser), 6: Thermische Kolonne (Graphit), 7: Reaktorkern [1].

einen Anreicherungsgrad von <math><4,9</math> Massen-% U-235 herunterblendet.

Im Rahmen dieses FuE-Vorhabens wurden die 4 Siemens-Unterrichtsreaktoren der TU Darmstadt, Hochschule Hamburg (Bild 1), Hochschule Bremen und der TU München konditioniert. Ziel war, die Blendprodukte der 4 Kerne nach der Konditionierung in den nuklearen Brennstoffkreislauf zu rezyklieren. Das geblendete Material sollte der Herstellung von Brennelementen für deutsche Leichtwasser(LWR)-Reaktoren zugeführt werden.

An dem Vorhaben beteiligt waren

- Evonik Energy Services GmbH, Essen,
- SUR-Betreiber,
- Bundesamt für Strahlenschutz (BfS), Salzgitter,
- AREVA NP GmbH, Erlangen,
- Advanced Nuclear Fuels (ANF) GmbH, Lingen,
- RWE Power AG, Essen,
- Nuclear Cargo + Service GmbH (NCS), Hanau,
- Lehrstuhl für Radiochemie, TU München (RCM), Garching.

### 3 Voruntersuchungen

#### 3.1 Ausgangssituation

Erste Machbarkeitsstudien zur Abtrennung des Uranoxids von der PE-Matrix waren an Proben einer Brennstoffplatte des SUR-DA durchgeführt worden [4].

Bei diesen Machbarkeitsstudien wurde überprüft, ob sich Uranoxid und PE nassche-

misch voneinander trennen ließen. Verschiedene organische Lösungsmittel wurden eingesetzt und die oxidative Nassveraschung des Brennstoffplatten-Materials wurde versucht.

Weiterhin wurde überprüft, ob die PE-Matrix des Brennstoffplatten-Materials sich selektiv thermisch zersetzen ließ und der Uranoxid-Kernbrennstoff als Glührückstand isoliert werden konnte.

#### 3.2 Organische Lösungsmittel

Die Versuche wurden mit reinem PE durchgeführt. Eingesetzt wurden Aceton, Tetrahydrofuran, Trichlorethylen, Xylol, Dimethyl-Sulfoxid (DMSO). In keinem der Lösungsmittel löste sich das PE restlos auf, in DMSO schmolz PE lediglich (Kp. DMSO: ca. 189 °C).

Synchron zu dieser Versuchsreihe mit reinem PE wurde eine zweite mit Co-60-bestrahltem PE durchgeführt (kumulierte Dosis: 1,1 MGy). Mit der Co-60-Bestrahlung wurde die radiolytische Vernetzung im PE induziert, die bei dem PE der realen SUR-Brennstoffplatten durch das dispergierte, Alpha-strahlende Uran zu erwarten war. Ergebnis: Das Co-60-behandelte PE schmolz nicht einmal mehr in DMSO!

#### 3.3 Oxidative Nassveraschung

Reales Brennstoffplatten-Material (ca. 7 g) wurde in einer konzentrierten Mischung aus Perchlorsäure und Salpetersäure ( $\text{HClO}_4/\text{HNO}_3$ ) gekocht (ca. 40 ml). Nach ca. 12 h hatte sich das Brennstoffplatten-Material

quantitativ aufgelöst. Diese Methode funktionierte zwar, war jedoch für den Laborroutine-Betrieb aus Sicherheitsgründen nicht geeignet, insbesondere für die größeren zu erwartenden Stoffmengen der vollständigen SUR-Kerne.

#### 3.4 Thermische Zersetzung (Pyrolyse)

Nach den unbefriedigenden Ergebnissen der Löseversuche wurde Brennstoffplatten-Material in einem Rohrofen unter kontrolliertem Luftstrom kontinuierlich erhitzt: Das PE zersetzte sich, der Uranoxid-Kernbrennstoff blieb im Glührückstand zurück. Die PE-Zersetzungsprodukte verbrannten. Der stattfindende Pyrolyseprozess wurde mittels Thermogravimetrie (TG) und Differentialthermoanalyse (DTA) protokolliert, er ist in Bild 2 beschrieben.

#### 3.5 Fazit

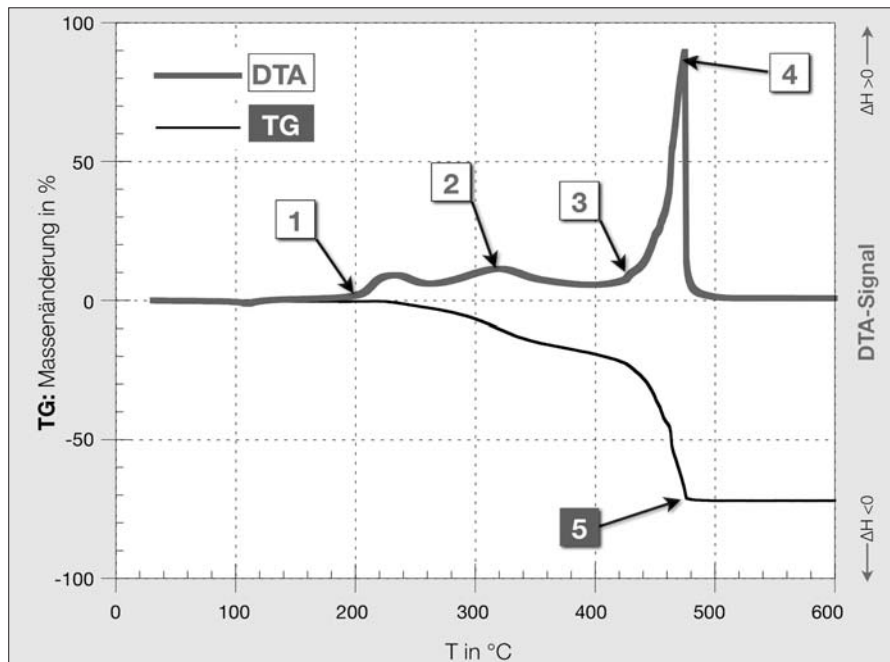
Die Versuche zur chemischen Trennung von PE und Uranoxid ergaben keine befriedigenden Ergebnisse und zeigten keine brauchbaren Ansatzpunkte für halbtechnische Realisierungsmöglichkeiten an. Die Pyrolyseuntersuchungen jedoch zeigten an, dass sich die PE-Brennstoffplattenmatrix bei der Wahl eines geeigneten Temperatur-Zeit-Programms bereits vollständig bei Temperaturen bis 500 °C zersetzte. Als kritisch jedoch erwies sich der Temperaturbereich um 500 °C: Hier wurden sehr heftige Reaktionen beobachtet, da die Mischungen von Pyrolysegasen und Luft hoch entzündlich waren.

Trotzdem zeigte sich die selektive thermische PE-Zersetzung und Verbrennung der gebildeten Gase als die Methode der Wahl, um die SUR-Brennstoffplatten zu konditionieren und Kernbrennstoff und PE-Matrix wirksam voneinander zu trennen.

### 4 Entwicklung des Trennverfahrens

#### 4.1 Vorbereitungen

Zur Entwicklung des Trennverfahrens wurde bei RCM eine thermische Behandlungsanlage (TBA) installiert, welche aus einem Laborofen mit katalytischer Nachverbrennung und einer nachgeschalteten Vor-/Feinfiltereinheit bestand, welche mögliche Uranoxid-Freisetzungen bei der späteren SUR-Brennstoffplatten-Konditionierung zurückhalten sollte – ein zusätzlicher Kontaminationsschutz für die Abluft. Die Ofenkammer des Laborofens war ca. 25 cm breit, hatte eine Höhe von 21 cm und war 52 cm tief (Durchmesser der Brennstoffplatten: 24 cm). Ein Bild des Laborofens ist in Bild 3 wiedergegeben.



**Bild 2:** Temperaturabhängiges Verhalten des SUR-Brennstoffplatten-Materials unter Luftatmosphäre:  
**DTA;** 1: Beginn der PE-Zersetzung, 2: PE-Zersetzungsprodukte schwelen an der Materialoberfläche ab, 3: Starke PE-Pyrolyse, Gasentwicklung, 4: Stark exotherme Reaktionen, Entzündung der Pyrolysegase.  
**TG;** von 1–5: PE-Verflüchtigung, bei ca. 480 °C abgeschlossen, 5: Glührückstand: Uranoxid (ca. 28,5 Massen-%).

Die in den Voruntersuchungen gemachten Erfahrungen waren Ausgangspunkt für die jetzt folgenden Versuche, in denen die endgültige Anordnung für die Konditionierung des SUR-Brennstoffplatten-Materials gefunden werden sollte. Alle dazu notwendigen Versuche wurden inaktiv durchgeführt; eine Reaktionsmischung wurde eingesetzt, die aus PE-Granulat (71 Massen-%) und feinpulvrigem Al-Oxid (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 29 Massen-%) bestand.

4.2 Versuchsanordnung I

Die beschriebene Reaktionsmischung wurde direkt und offen in einer großen Keramikschale in die Ofenkammer gestellt und bis auf eine Zieltemperatur von 650 °C hochgeheizt. Die Reaktionsmischung entzündete sich bei ca. 500 °C und fackelte stark rußend ab.

Nachdem das PE vollständig verbrannt war, waren erhebliche Mengen Al-Oxidpulver um die Keramikschale herum in der Ofenkammer verteilt. Das Al-Oxid wurde durch die schlagenden Flammen aus der Keramikschale mitgerissen.

Bei realem Brennstoffplatten-Material wäre die Ofenkammer stark Uran-kontaminiert gewesen.

4.3 Versuchsanordnung II

Der starke Materialaustrag musste verhindert werden. Die Reaktionsmischung darf

te sich bei der thermischen Zersetzung (Pyrolyse) nicht selbst entzünden, damit die schlagenden Flammen kein Material mitreißen konnten. Das sichere Ableiten der sich

bei Temperaturen ab ca. 450 °C bildenden, hoch entzündlichen Pyrolysegasen (s. DTA-Kurve, Bild 2) und das anschließende Herunterkühlen auf Temperaturen deutlich unter 400 °C waren in der vorhandenen TBA nicht möglich, ohne dass sich die Gase wieder entzünden.

Aus diesen Gründen wurde eine zweite Kammer in die Ofenkammer eingepasst, die so genannte Pyrolysekammer. Sie bestand aus einer geschlossenen Box, die an einem Ende mit einer Inertgaskanüle ausgestattet und am anderen Ende mit einer Auslassöffnung versehen war. In die Pyrolysekammer wurde die Reaktionsmischung gestellt und während des Hochheizens der Ofenkammer auf 650 °C mit Inertgas (Stickstoff) gespült.

Die sich bei der PE-Pyrolyse bildenden hoch entzündlichen Gase wurden von dem Stickstoffstrom durch die Auslassöffnungen in die Ofenkammer getragen. Dort entzündeten sie sich spontan und fackelten von der Reaktionsmischung getrennt ab. Al-Oxidpulver wurde nicht mehr ausgetragen.

Der Rückstand, das Al-Oxid, war rußig: Ein deutliches Zeichen für die unvollständige Zersetzung des PE unter Stickstoff-Atmosphäre. Um den Ruß-Kohlenstoff aus dem Rückstand zu entfernen, wurde die Ofenkammer-Temperatur auf 800 °C hochgeheizt und die Pyrolysekammer mit Luft gespült. Nach dieser Maßnahme war das Al-Oxid reinweiß, der Ruß wurde durch diese Nachverbrennung vollständig entfernt.



**Bild 3:** Bild links: Thermische Behandlungsanlage (TBA), bestehend aus Laborofen mit katalytischer Nachverbrennung (1) und nachgeschalteter Filtereinheit (2). Bild rechts oben: Versuchsanordnung III, erste Probeläufe: Venturibrenner auf Pyrolysekammer (Simulationslauf bei 650 °C). Bild rechts unten: Endgültige Versuchsanordnung III, zur Konditionierung der SUR-Brennstoffplatten; Inconel-Pyrolysekammer (3) mit Venturibrenner (4), Druckluftvorheizung (5) und Inertgaszuleitung (6).



Mit der Versuchsanordnung II war es möglich, 100 g PE pro Tag thermisch zu zersetzen; das entsprach einem SUR-Brennstoffplattenaliquot von ca. 140 g. Somit wären über 100 Arbeitstage nötig gewesen, um einen gesamten SUR-Kern vollständig zu konditionieren – der Materialdurchsatz war zu gering. Auch der zu erwartende Rußaustrag war durch die schlechte, unvollständige Verbrennung zu hoch: Die Filter der nachgeschalteten Filtereinheit hätten permanent erneuert werden müssen.

#### 4.4 Versuchsanordnung III

Zwei Faktoren mussten gegenüber Versuchsanordnung II optimiert werden:

##### 1. Materialdurchsatz

Zur Erhöhung des Materialdurchsatzes wurde ein zweiter Ofen für die Nachverbrennung installiert. Das auf die Pyrolyse bei 650 °C folgende Hochheizen des vorhandenen Laborofens auf 800 °C entfiel dadurch.

Der so genannte Nachverbrennungsofen wurde isotherm bei 800 °C betrieben. In dem Laborofen der TBA wurde das PE nur noch thermisch unter Inertgas bei 650 °C zersetzt; der Ofen wurde jetzt als reiner Pyrolyseofen betrieben.

##### 2. Verbrennung der Pyrolysegase

Die Pyrolysekammer wurde modifiziert, um die Verbrennung der Pyrolysegase zu verbessern. Dazu wurde über die Auslassöffnung der Pyrolysekammer ein Venturibrenner angebracht, der mit auf 650 °C vorgeheizter Druckluft gespeist wurde. In dem Venturibrenner wurden die an der Pyrolysekammer-Auslassöffnung austretenden Gase intensiv mit der vorgeheizten Druckluft verwirbelt und entzündeten sich sofort. Die gesamte Anordnung und der Betrieb von Pyrolysekammer und Venturibrenner sind in *Bild 3* bebildert und beschrieben; das System Pyrolysekammer-Venturibrenner wurde in enger Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für Thermodynamik der *TU München* entworfen und optimiert.

Nach der Modifizierung der Pyrolysekammer war der Rußaustrag so gering, dass er vernachlässigt werden konnte. Die PE-Pyrolyse und Verbrennung der Pyrolysegase mit dem Venturibrenner (*Bild 3*, Bild oben rechts) erfolgten geruchsfrei.

Der Pyrolyseofen konnte isotherm bei 650 °C betrieben werden. Zur Konditionierung wurden die Brennstoffplatten zerkleinert und in Portionen bis 300 g direkt in die heiße Pyrolysekammer gestellt; der Pyrolyseofen wurde sofort wieder geschlossen. Ein Lauf dauerte ca. 15 – 20 Minuten, danach war das PE vollständig zerstört und das verrußte Uranoxid blieb als Rückstand zurück. Aus jeweils 4 Pyrolyseläufen wurden die verrußten Rückstände gemeinsam

in den Nachverbrennungsofen gestellt, um den zurückgebliebenen Kohlenstoff zu entfernen. Danach war das Uranoxid rußfrei.

Durch die beiden beschriebenen Modifikationen konnte der Materialdurchsatz wesentlich erhöht werden: Von anfangs ca. 0,14 kg Brennstoffplatten-Material auf jetzt mehr als 2 kg Brennstoffplatten-Material pro Tag.

#### 4.5 Bestimmung der Nachverbrennungsdauer

Während der Vorversuche mit Versuchsanordnung III wurde visuell überprüft, ob die Nachverbrennung vollständig erfolgte. Der Erfolg wurde kontrolliert über die Verfärbung des anfangs in die Reaktionsmischung gegebenen Al-Oxidpulvers. Nach der anaeroben Pyrolyse war es schmutzig

grau, nach der Nachverbrennung lag es wieder reinweiß vor.

Ziel des FuE-Vorhabens war aber letztendlich, das isolierte Uranoxid wieder in LWR-Brennelementen zu rezyklieren. Das bei *RCM* herzustellende Produkt hatte dafür genau festgelegte Spezifikationen einzuhalten. Die Spezifikationen waren von *ANF* festgelegt worden; *ANF* war auch der projektierte

Empfänger des durch *RCM* konditionierten SUR-Brennstoffs [5].

Für den Restkohlenstoff-Gehalt im Blendprodukt war beispielsweise ein Grenzwert von maximal 50 mg Kohlenstoff pro kg Uran genannt. 50 ppm – das war der Wert, der mit dem entwickelten thermischen Trennverfahren zu unterbieten war. Der Restkohlenstoff-Gehalt im Pyrolyseprodukt wurde letztendlich nur von der Güte der Nachverbrennung bei 800 °C bestimmt.

---

### Anzeige

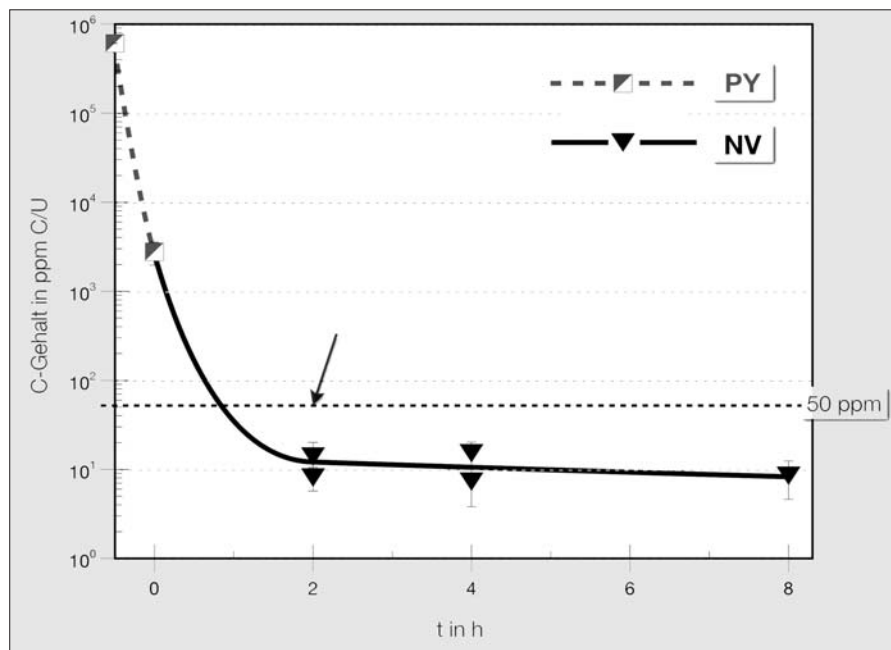


Bild 4: Zeitlicher Verlauf der Änderung des Kohlenstoff-Gehalts zum Uran, bei der thermischen Behandlung der SUR-Brennstoffplatten. PY: Pyrolyse; anaerobe Zersetzung der PE-Matrix, NV: Nachverbrennung; aerobe Verbrennung des Ruß-Kohlenstoffs nach der Pyrolyse. Pfeil-Markierung: Unterschreitung des spezifizierten 50-ppm-C/U-Grenzwerts, Nachverbrennungsdauer: 2 h

Damit die Güte der Nachverbrennung beurteilt werden konnte, wurde bei RCM ein Kohlenstoff-Analysensystem installiert. Es bestand aus einem Induktionsofen, in dem Probenmaterial auf Temperaturen von 2.000 – 3.000 °C erhitzt wurde, und einem Infrarot-Spektrometer. Das Probenmaterial wurde beim Erhitzen im Induktionsofen von reinem Sauerstoff umspült, alle noch enthaltenen Kohlenstoff-Spuren wurden zu CO<sub>2</sub> oxidiert und ausgetrieben. Das ausgetriebene CO<sub>2</sub> wurde Infrarotspektrometrisch nachgewiesen und quantifiziert. Die erreichbare Nachweisgrenze Kohlenstoff in Uran lag bei weniger als 5 ppm. In Bild 4 sind die Messdaten dargestellt, aus denen die gewählte Nachverbrennungsdauer von 2 Stunden bei 800 °C abgeleitet wurde. Der von ANF geforderte Grenzwert von <50 ppm C/U sollte damit sicher unterschritten werden können.

#### 4.6 Fazit

Die Thermische Behandlungsanlage war in Versuchsordnung III fertig ausgebaut und sowohl Pyrolyse- als auch Nachverbrennungs-Prozess zur Konditionierung des SUR-Brennstoffs waren genau spezifiziert. Das thermische Trennverfahren konnte in der Routine betrieben werden. Der Ruß-austrag bei der Pyrolyse des Brennstoffplatten-Materials war minimal: Die Vorfilter der nachgeschalteten Filtereinheit hielten 2 – 3 SUR-Kernkampagnen, der Feinfilter überdauerte das gesamte FuE-Vorhaben. Der Zeitbedarf für die Konditionierung eines

vollständigen SUR-Kerns lag bei ca. 5 – 10 Arbeitstagen.

### 5 Blenden

#### 5.1 Durchführung

Der durch die Pyrolyse zurückgewonnene SUR-Brennstoff lag als reines Uran-

oxid wieder so vor, wie er vor mehr als 4 Jahrzehnten in die Brennstoffplatten eingebettet wurde.

Das Uranoxid war jedoch immer noch zu <20 % U-235-angereichert. Damit das Uranoxid aber der Konvertierung für LWR-Brennelemente zugeführt werden konnte, musste seine Anreicherung verringert werden. Darum wurde das <20 % U-235-angereicherte Uranoxid durch Zumischen von identischem, jedoch aus abgereichertem DU-Uran bestehendem Uranoxid geblendet (DU, depleted uranium, hier: 0,549 % U-235).

Der Blendvorgang war auch wieder so durchzuführen, dass die von ANF geforderten Spezifikationen eingehalten werden konnten. Zum Blenden von SUR-Brennstoff und DU wurde darum eine vorhandene Kugelmühle mit einem Achat(SiO<sub>2</sub>)-Mahlwerk versehen. Ein Mahlwerk aus gehärteten Metalllegierungen beispielsweise wäre ungeeignet gewesen, weil durch möglichen Mahlwerkabrieb die Eisenverunreinigungen im Blendprodukt über den geforderten Maximalwerten liegen konnten; die Maximalwerte für Si waren lagen höher, ein Achat-Mahlwerk daher weniger kritisch. Achat war auch hart genug, um die Uranoxide von SUR-Brennstoff und DU homogen zu vermischen. Elektronenmikroskopische Aufnahmen von SUR-Uranoxid, DU-Uranoxid und dem Blendprodukt zeigen, wie sich die weniger als 2 µm langen Nadeln des SUR-Uranoxids um die deutlich größeren DU-Uranbruchstücke und in die Zwischenräume legten (s. Bild 5).

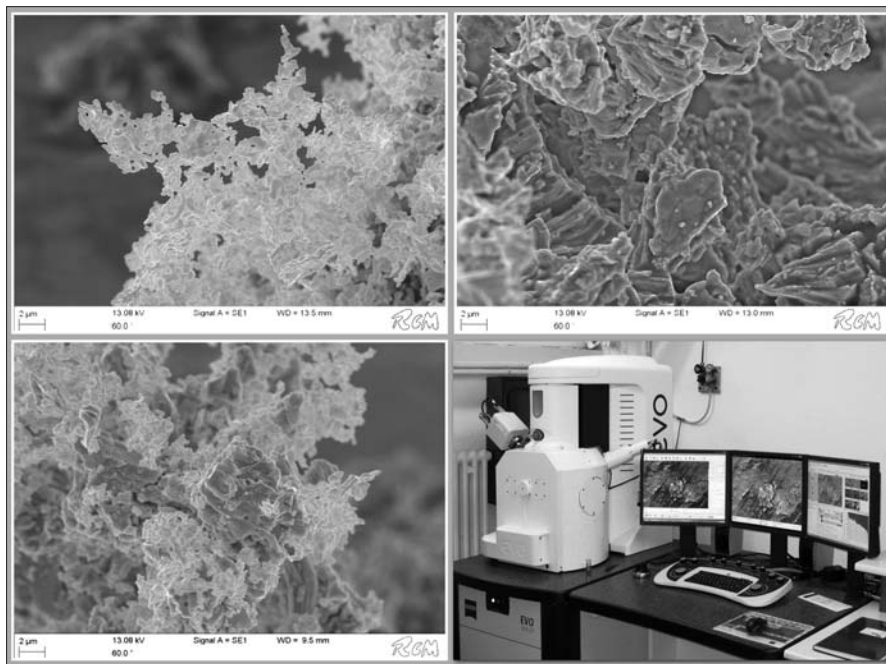


Bild 5: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Uranoxid (ca. 1700-fach vergrößert): Oben links: U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> aus SUR-DA-Brennstoffplatten (<20 % U-235); oben rechts: DU-U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (0,549 % U-235); unten links: Blendprodukt von SUR-DA (4,70 % U-235). Unten rechts: Eingesetztes Elektronenmikroskop (RCM).

SUR-Brennstoffplatten		Blendprodukt		
SUR-Kern	U-235-Anreicherung in Massen-%	U-235-Anreicherung in Massen-%	C-Gehalt in mg C/kg U	Feuchte in Massen-% H <sub>2</sub> O
SUR-DA	19,59 ± 0,18	4,70 ± 0,04	6 ± 1	<0,01
SUR-M	19,81 ± 0,13	4,70 ± 0,04	<5	<0,01
SUR-HH	19,56 ± 0,23	4,65 ± 0,04	12 ± 4	<0,1
SUR-HB	19,76 ± 0,09	4,72 ± 0,04	12 ± 4	<0,1
spezifiziert <sup>7</sup>	<20	<4,9 ± 0,05	<50	<0,25

Tab. 1: Analyseergebnisse zur Konditionierung: Gegenüberstellung der <sup>235</sup>U-Anreicherungen im Original-Brennstoffplattenmaterial (links) und in den Blendprodukten (rechts, nach dem Blenden mit 0,549 % abgereichertem Uranoxid); rechts: Angaben des Rest-Kohlenstoffgehalts und der Restfeuchte in den Blendprodukten (<sup>7</sup>ANF-Spezifikation [5])

## 5.2 Produktspezifikation

Nach dem Blenden des zurückgewonnenen SUR-Uranoxids mit abgereichertem Uranoxid war die Konditionierung der SUR-Brennstoffplatten abgeschlossen.

Vor dem Einsatz als LWR-Brennstoff musste jedoch überprüft werden, ob die Blendprodukte aus den SUR-Kernen die gestellten Spezifikationen erfüllten [5]. Zur Spezifikation wurden die Blendprodukte chemisch und radiochemisch analysiert. Mit den chemischen Analysen wurden die inaktiven Verunreinigungen in den Blendprodukten nachgewiesen; diese Analysen wurden bei ANF durchgeführt. Ebenfalls von ANF durchgeführt wurden Sinterfähigkeits-tests mit kleinen Blendprodukt-Aliquoten. Die Sinterfähigkeit war entscheidend für den Einsatz des geblendeten Uranoxids in LWR-Brennelemente.

Zwei weitere inaktive Parameter, auf die sich die Qualität des Konditionierungsprozesses auswirkte, wurden von RCM ermittelt (s. Tabelle 1). Es waren der

- Restkohlenstoff-Gehalt, Methode: Induktionsofen nach nachgeschalteter Infrarotspektrometrie und die
- Restfeuchte, Methode: Differentialthermoanalyse und Thermogravimetrie (DTA-TG).

Alle weiteren radiochemischen Analysen wurden auch bei RCM durchgeführt. Folgende Methoden wurden bei den radiochemischen Analysen eingesetzt, folgende Parameter ermittelt:

- Gamma-Spektrometrie; direkte Analyse des Blendprodukts
- Alpha-Spektrometrie; das Blendprodukt wurde radiochemisch aufgeschlossen, nach mehreren Separationsschritten über ein Messpräparat analysiert (z. B. Pu-Iso-tope)
- Beta-Spektrometrie (Flüssigszintillationsspektrometrie, LSC); das Blendprodukt wurde radiochemisch aufgeschlossen, nach mehreren Separationsschritten über eine Messprobe analysiert
- Hochauflösende Massenspektrometrie mit induktiv gekoppelter Plasmanregung (ICP-HRMS); das Blendprodukt wurde radiochemisch aufgeschlossen. Ermittlung des Uran-Gehalts und der Uran-Isotopenzusammen-

setzung aus der Aufschlusslösung (Ergebnisse s. Tabelle 1)

## 6 Rezyklierung

Alle Analyseergebnisse von ANF und RCM wurden in Werkzeugzeugnissen zusammengestellt und beurteilt. Am 22. November 2007 erhielt RCM von ANF den Bescheid, dass alle 4 von RCM hergestellten Blendprodukte die ANF-Spezifikationen erfüllten und als LWR-Brennstoff eingesetzt werden konnten [6].

Die Blendprodukte aus den 4 SUR-Kernen der TU Darmstadt, Hochschule Hamburg, Hochschule Bremen und der TU München wurden Januar 2008 von RCM, Garching, nach ANF, Lingen, transportiert und dort in den Kernbrennstoffkreislauf rezykliert.

## 7 Zusammenfassung

Von 2003 bis 2007 wurde am Lehrstuhl für Radiochemie der TUM (RCM) ein Verfahren zur Konditionierung von Siemens-Unterrichtsreaktor(SUR)-Brennstoff entwickelt und angewandt. In den 1960er- bis 1970er-Jahren wurden 12 SUR in der BRD aufgestellt. Bei dem SUR-Brennstoff handelte es sich um <20 % U-235 angereichertes Uranoxid, welches homogen in Polyethylen(PE)-Platten dispergiert war.

Ende 2005 bis Ende 2007 wurden bei RCM vier SUR-Kerne erfolgreich konditioniert. Mit dem von RCM entwickelten Verfahren wurde das PE pyrolytisch zersetzt, die Pyrolyseprodukte verbrannt. Das Uranoxid blieb in reiner Form zurück.

Danach wurde das <20 % U-235-angereicherte Uranoxid mit abgereichertem Uranoxid (0,549 % U-235) auf eine Endanreicherung von <4,9 % U-235 geblendet.

Das hergestellte Blendprodukt wurde der Brennelementfertigung zugeführt, für den Einsatz in deutschen Leichtwasserreaktoren (LWR).

Alle Arbeiten wurden im Rahmen eines vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten Forschungs-

und Entwicklungs(FuE)-Vorhabens durchgeführt. Bei der Durchführung wurden insgesamt ca. 58 kg SUR-Brennstoffplattenmaterial zu ca. 76 kg Blendprodukt konditioniert, welches alle geforderten Spezifikationen erfüllte.

Der erfolgreiche Abschluss des FuE-Vorhabens war nur möglich durch die enge Kooperation aller beteiligten Institutionen. Von der Koordination des Vorhabens über die Länder-übergreifenden Abstimmungen und Transporte bis hin zur Angleichung der Prozessverfahren zwischen RCM und den Empfängern des fertigen Blendprodukts funktionierte die Zusammenarbeit.

Aus dem zu entsorgenden Reststoff wurde wieder ein Wertstoff hergestellt. Der Brennstoff der vor mehr als 4 Jahrzehnten in Betrieb genommenen SUR gibt mittlerweile seine Energie in das bundesdeutsche Energienetz ab.

Das FuE-Vorhaben ist abgeschlossen [7]. Mit dem dabei entwickelten Verfahren werden seit Anfang 2008 alle restlichen Kerne der abgeschalteten SUR und auch 3 Platten des Ausbildungskernreaktors (AKR) der TU Dresden konditioniert und rezykliert.

Ein Dank nochmals an

- den Lehrstuhl für Thermodynamik der TUM für die wertvolle Hilfe bei der Entwicklung des Pyrolyseverfahrens,
- dem Verein für Kernverfahrenstechnik und Analytik Rossendorf e.V. (VKTA), Dresden für die wichtige Unterstützung bei dem Abgleichen der Analyseverfahren und
- Herrn Walther Kaspar-Sickermann für sein umfangreiches Informationsmaterial, welches er aus seiner Zeit bei dem Betrieb und Rückbau des SUR Hamburg zur Verfügung stellte.

## 8 Literatur, Quellen

- [1] Sicherheitsbericht Siemens-Unterrichtsreaktor SUR 100. 2. Fassung; Laboratorium für Reaktorregelung und Anlagensicherung (LRA), Garching bei München, April 1970
- [2] Peter Brennecke: Anforderungen an endzulagernde radioaktive Abfälle (Endlagerungsbedingungen, Stand: Dezember 1995) – Schachtanlage Konrad. Bundesamt für Strahlenschutz, Salzgitter
- [3] The Physical Protection of Nuclear Material and Nuclear Facilities. INFCIRC/225/Rev. 4, IAEA, March 1999
- [4] H. Hettler, F. Klein, B. Kornprobst, Ch. Lierse, R. Lindner, W. Schröder, Ch. Stöwer, W. Stöwer: Untersuchung einer Brennstoffplatte des Siemens-Unterrichts-Reaktors (SUR) der Technischen Universität Darmstadt. Abschlussbericht RCM-00899, Institut für Radiochemie, Technische Universität München, Juli 1999
- [5] Spezifikation: U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-Pulver ex SUR/AKR. ANF Dok. Nr. U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ex SUR Rev. 0, Framatome ANP, Lingen
- [6] Abnahmetest an zurückgewonnenem U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> aus Brennstoffkernen vier stillgelegter Siemens-Unterrichtsreaktoren. Technischer Bericht Nr. ANF-4063 Rev. 0, Advanced Nuclear Fuels GmbH, Lingen, 22. Nov. 2007
- [7] S. Brecht: Konditionierung und Entsorgung von Kernbrennstoff aus Siemens-Unterrichts-Reaktoren (SUR). Schlussbericht BMBF-Vorhaben 02 S 8172, Evonik Energy Services GmbH, Juni 2008 □