

# ANGEWANDTE CHEMIE

101. Jahrgang 1989

Heft 1

Seite 1-134

## Chemische Aspekte der Fusionstechnologie

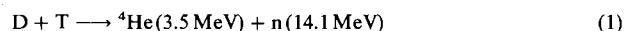
Von Hans J. Ache\*

Die Beherrschung der thermisch kontrollierten Kernfusion wird sicherlich einmal als einer der größten Erfolge der Kernphysik betrachtet werden. Sie wird aber auch zugleich eine technologische Leistung ohne Parallele in der Geschichte der Natur- und Ingenieurwissenschaften sein. Das bedeutet wiederum, daß entscheidende Beiträge aus einer Reihe von Disziplinen, angefangen von den Material- und Ingenieurwissenschaften bis hin zur Chemie, erforderlich waren und auch in Zukunft sein werden, um das angestrebte Ziel zu erreichen, d. h. einen Reaktor zu bauen, der aus nahezu unerschöpflichen Ausgangsmaterialien (Brennstoffen) wie Deuterium und Lithium Energie zu erzeugen imstande ist. Was ist nun die Rolle des Chemikers bei dieser Entwicklung? Ähnlich wie bei Spaltreaktoren, d. h. bei den derzeitigen Kernkraftwerken, wird es auch bei Fusionsreaktoren seine Aufgabe sein, einen sicheren Brennstoffkreislauf zu gewährleisten – angefangen von der Bereitstellung, der geeigneten Aufbewahrung und der Wiederaufarbeitung des Brennstoffs bis hin zur sicheren Lagerung der Abfälle. In diesem Beitrag soll gezeigt werden, welche Probleme dabei auftreten und welche Wege der Chemiker beschreiten muß, um sie zu lösen.

### 1. Wie arbeitet ein Fusionsreaktor?

Das Prinzip der Kernfusion besteht darin, daß Atomkerne gegen die abstoßende elektrische Kraft ihrer gleichsinnigen Ladungen so dicht zusammengebracht werden, daß sie verschmelzen. Dieser Vorgang verlangt beispielsweise bei der D-T-Fusion, das ist die Fusionsreaktion, die zur Zeit die größte Aussicht auf technische Realisierung hat, eine mittlere thermische Energie der Deuteronen und Tritonen von etwa 10 keV. Daraus folgt, daß im Brennstoffgemisch (Plasma) eines solchen Fusionsreaktors eine Temperatur von ca. 100 Millionen K herrschen muß.

Bei der Fusion eines Deuterium- und eines Tritiumkerns entstehen ein  ${}^4\text{He}$ -Kern ( $\alpha$ -Teilchen) und ein energiereiches Neutron (14.1 MeV) [Gl. (1)]. Das Neutron, das ca.



80% der in der Reaktion freigesetzten Energie mit sich führt, verläßt, ohne nennenswerte Wechselwirkungen einzugehen, das Plasma, durchdringt die erste Wand, gibt durch Stöße in der Blanketzone seine Energie ab und erzeugt in Kernreaktionen mit dem dort vorhandenen Li-haltigen Brütermaterial, das für die Aufrechterhaltung des Brennstoffkreislaufs erforderliche Tritium (Abb. 1). Das bedeutet aber zugleich, daß damit 80% der in der Fusion erzeugten Energie zur Aufrechterhaltung der im Plasma benötigten Temperatur nicht mehr zur Verfügung stehen. Es ist daher von ausschlaggebender Bedeutung, daß die restlichen 20%, die als kinetische Energie der  $\alpha$ -Teilchen vorliegen, möglichst optimal zur Plasmaheizung verwendet

[\*] Prof. Dr. H. J. Ache  
Kernforschungszentrum, Institut für Radiochemie  
Postfach 3640, D-7500 Karlsruhe  
und  
Lehrstuhl für Instrumentelle Analytik und Radiochemie der Universität  
Postfach 6980, D-7500 Karlsruhe

werden können, um den im stationären Betrieb durch Strahlung, Wärmeleitung und Konvektion nach außen abgegebenen Wärmestrom zu ersetzen. Dies geschieht im Tokamak-Reaktor<sup>[1]</sup> (Tokamak, russ.; Abkürzung für toroidale Magnetkammer) durch starke Magnetfelder – erzeugt mit supraleitenden Magneten –, die die Fusionsflamme durchsetzen. Diese Magnetfelder sind so ausgerichtet, daß die elektrisch geladenen Plasmateilchen gezwungen werden, sich schraubenförmig entlang der magnetischen Feldlinien zu bewegen, so daß ihr Kontakt mit der Kammerwand und damit der Wärmetransport zur Wand weitgehend unterbunden wird. Zu Beginn wird das Plasma durch

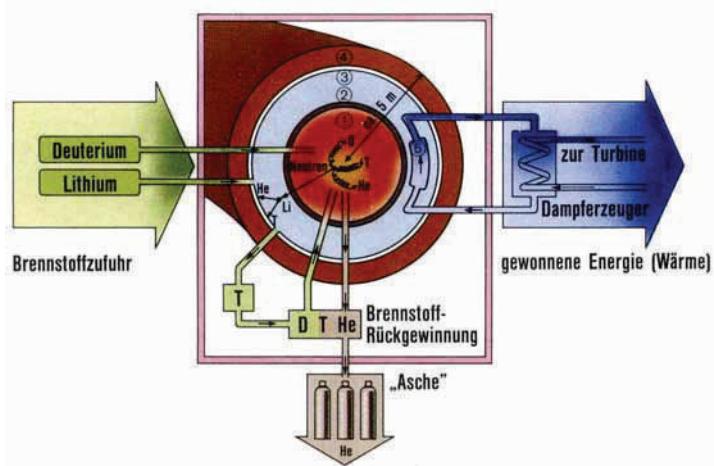


Abb. 1. Schema eines Fusionsreaktors vom Tokamak-Typ (nach [1a]): (1) = Plasma, (2) = erste Wand, (3) = Blanketzone, (4) = Magnetspulen, (5) = Wärmetauscher.

Induktionsströme aufgeheizt (Ohmsche Heizung); dabei lassen sich zur Zeit Plasmatemperaturen von ca. 10<sup>7</sup> K erreichen. Da diese Temperatur noch um eine Größenordnung niedriger ist als die zur Fusion erforderliche von 10<sup>8</sup> K, wurden zusätzliche Heizverfahren, wie die Injektion beschleunigter Teilchen und die Einstrahlung elektromagnetischer Wellen, entwickelt. Um weiterhin die Wärmeabgabe des Plasmas durch Strahlung in tragbaren Grenzen zu halten, muß für eine kontinuierliche Entfernung des gebildeten Heliums und anderer in die Plasmakammer gelangter Verunreinigungen gesorgt werden.

Das von den schnellen Neutronen im Brut-Blanket in Kernreaktionen mit Lithium gebildete Tritium wird extra-hiert, gereinigt und zusammen mit Deuterium als Brennstoff der Verbrennungskammer zugeführt. Die durch die schnellen Neutronen in der Blanketzone deponierte Energie wird über Wärmetauscher abgeführt und zur konventionellen Stromerzeugung verwendet.

## 2. Bereitstellung der Ausgangsmaterialien

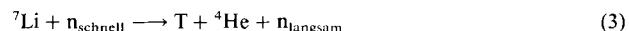
Es gibt eine Reihe von Kernreaktionen, die für die Fusion in Betracht gezogen werden können. In Tabelle 1 sind mehrere davon aufgeführt, zusammen mit einigen für die praktische Anwendung wichtigen Kenndaten – der in der Reaktion freigesetzten Energie  $E_2$ , der benötigten Zündenergie  $E_1$  (jeweils ausgedrückt in keV als Einheit der Ionentemperatur) und dem Verhältnis der in der Reaktion erzeugten zu der zu ihrem Ablauf benötigten Energie<sup>[2]</sup>.

Für die Anwendung der D-T-Reaktion sprechen sowohl die hohe relative Energieausbeute als auch, für die technische Realisierung sicherlich ganz entscheidend, die vergleichsweise niedrige Zündenergie von 10 keV.

Tabelle 1. Fusionsreaktionen.

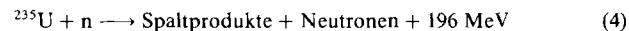
Reaktion	Energieausbeute $E_2$ [keV]	Zündenergie $E_1$ [keV]	$E_2/E_1$
D + T → <sup>4</sup> He + n	17 600	10	1760
D + D → <sup>3</sup> He + n	3 300	50	66
D + D → T + p	4 000	50	80
D + <sup>3</sup> He → <sup>4</sup> He + p	18 300	100	183
p + <sup>11</sup> B → <sup>3</sup> He	8 700	300	29

Wie ist es nun um den Zugang zu den für diese Reaktion benötigten Ausgangsmaterialien bestellt? Deuterium ist als D<sub>2</sub>O/HDO im Wasser als Vorrat für Millionen von Jahren vorhanden und kann mit relativ geringen Kosten vom leichten Wasser H<sub>2</sub>O abgetrennt werden. Der andere Brennstoff, Tritium, ist das radioaktive Wasserstoff-Isotop mit einer Halbwertszeit von ca. 12 Jahren. Es muß durch Kernreaktionen erzeugt werden. Dies sind wegen der hohen Wirkungsquerschnitte vorzugsweise Reaktionen ausgehend vom Element Lithium<sup>[3,4]</sup>. Auch dieses Element ist in ausreichenden Mengen in der Erdkruste und im Meerwasser vorhanden. Das Problem reduziert sich daher auf die Fragen, kann ausreichend Tritium aus Lithium gewonnen werden und kann dies wirtschaftlich geschehen. Die in Frage kommenden Kernreaktionen sind (2) und (3).



Man könnte nun auf den Gedanken kommen, in den existierenden Spaltreaktoren Lithium mit langsamen Neutronen zu bestrahlen, um so Tritium zu produzieren. Das wird in kleinerem Maßstab auch durchgeführt, hauptsächlich für militärische Zwecke. Dabei werden im allgemeinen Li-Al-Legierungen verwendet, die wenige Gewichtsprozenten hoch <sup>6</sup>Li-angereichertes Lithium enthalten. Das Tritium wird zusammen mit dem gebildeten Helium bei Temperaturen von ca. 600 K ausgetrieben<sup>[5]</sup>.

Energiewirtschaftlich gesehen wäre diese Art der Tritiumerzeugung aber unsinnig, wenn man bedenkt, daß die Spaltung eines <sup>235</sup>U- oder <sup>239</sup>Pu-Kerns durch langsame Neutronen bereits ca. 196 MeV an Energie freisetzt [Gl. (4)]. Selbst wenn im Anschluß an jede Spaltung ein Neu-



tron für die Li(n,α)T-Reaktion (2) zur Verfügung stünde, würde die anschließende Fusion des Tritiumkerns mit einem Deuteriumkern nur 17.6 MeV an Energie liefern, d.h. nicht einmal 10% der Energie, die im Spaltreaktor pro Spaltung [Gl. (4)] erzeugt wird. Unter diesen Umständen wäre es nur vernünftig, die bei der Spaltung auftretende Energie wie bisher direkt zu nutzen.

Aus diesen Überlegungen ergibt sich, daß ein Fusionsreaktor nur dann sinnvoll ist, wenn das Tritium direkt in ihm gebildet wird, und zwar mit den in der Fusionsreaktion [Gl. (1)] erzeugten schnellen Neutronen. Da pro Fusion

aber nur ein Neutron frei wird und man nicht erwarten kann, daß jedes dieser Neutronen für die Tritiumproduktion erfaßt werden kann, muß man Kernreaktionen oder eine Sequenz von Kernreaktionen einsetzen, die ein schnelles Neutron, das in der Fusion erzeugt wird, mehr als einen Tritiumkern bilden können. Es fügt sich daher glücklich, daß neben dem Isotop  $^6\text{Li}$ , das mit langsamem Neutronen Tritium bildet [Gl. (2)], auch das Isotop  $^7\text{Li}$ , das mit einer Isotopenhäufigkeit von ca. 92.5% in Lithium enthalten ist, ebenfalls, und zwar mit schnellen Neutronen nach Gleichung (3), reagiert und dabei nicht nur einen Tritiumkern, sondern auch ein langsames Neutron bildet, das eine weitere Reaktion, diesmal mit  $^6\text{Li}$ , unter erneuter Bildung von Tritium nach Gleichung (2) eingehen kann. Dadurch sollte es möglich sein, die Tritiumausbeute merklich zu vergrößern und einen Tritium-Brutfaktor, d.h. ein Verhältnis von erzeugtem zu verbrauchtem Tritium, von größer als 1 zu erreichen.

Ob ein Tritium-Brutfaktor von deutlich größer als 1 erreicht werden kann, ist entscheidend für die Realisierung eines Fusionsreaktors. In der Bereitstellung der für die Berechnung des Tritium-Brutfaktors benötigten Wirkungsquerschnitte aller in den potentiellen Brütermaterialien möglichen Kernreaktionen als Funktionen der Neutronenergie lag daher eine der ersten und wichtigsten Aufgaben des Chemikers, insbesondere des Radiochemikers. Es mußten Tausende von Messungen durchgeführt werden, um zuverlässige Voraussagen über die Eignung einer Verbindung als Brütermaterial machen zu können. Große Schwierigkeiten bereiteten dabei allerdings die Messungen der Energie und Winkelverteilung gerade bei den Kernreaktionen, in denen sekundäre Neutronen erzeugt werden. Früher traten daher häufig Diskrepanzen in den von verschiedenen Laboratorien veröffentlichten Ergebnissen auf. Diese konnten nun aber weitgehend ausgemerzt werden.

Die vorliegenden Daten können als weitgehend gesichert betrachtet werden, so daß Berechnungen für verschiedene Blanketkonzepte, d.h. für verschiedene Anordnungen des Brütermaterials, von den Neutronenphysikern durchgeführt werden konnten<sup>[6]</sup>. Diese zeigten, daß in reinem Lithium als Blanketmaterial Brutfaktoren von merklich größer als 1 erzielbar sind. Eine ausführliche Abschätzung des Einflusses, den die noch bestehenden Unsicherheiten in den relevanten Wirkungsquerschnitten auf die Bestimmung des Tritium-Brutfaktors haben könnten, ergab<sup>[7]</sup> als Unsicherheit im Tritium-Brutfaktor nur 2–6%.

Sollte bei anderen Brütermaterialien als elementarem Li, z.B. Li-Silikaten, Li-Titanaten, wegen Konkurrenzreaktionen der Neutronen mit anderen Elementen die Zahl der Neutronen nicht ausreichen, um einen Brutfaktor von größer als 1 zu gewährleisten, so wird man an die Verwendung von Neutronenmultiplikatoren denken müssen; das sind Elemente, die mit schnellen Neutronen Kernreaktionen eingehen und dabei mehrere Neutronen freisetzen. Dafür bieten sich insbesondere die Elemente Beryllium und Blei an.

Obwohl also die Aufrechterhaltung eines Brennstoffkreislaufs prinzipiell möglich erscheint, sollen diese Ausführungen eindringlich darauf hinweisen, daß nicht beliebig viele Neutronen zur Tritiumerzeugung bereitstehen und daß mit dem gebildeten Tritium äußerst ökonomisch umgegangen werden muß.

### 3. Brennstoffkreislauf im Tokamak-Reaktor

Während die grundlegenden Überlegungen zur Tritiumerzeugung unabhängig vom Reaktortyp behandelt werden konnten, kann der Brennstoffkreislauf nur reaktortypbezogen diskutiert werden. Die ersten energieproduzierenden Fusionsreaktoren werden, so sieht es das europäische Fusionsprogramm<sup>[8]</sup> vor, nach dem Tokamak-Prinzip<sup>[11]</sup> (Abb. 1) gebaut sein, d.h. die Fusion von D und T erfolgt in einem Plasma. Ausschlaggebend für die Zündung und Unterhaltung des Plasmas sind zwei Parameter: das Produkt aus Plasmaeinschlußzeit und Plasmadichte sowie die Temperatur (Abb. 2). Nach Lawson<sup>[9]</sup> sind bestimmte Mindestwerte dieser Parameter erforderlich, damit die Zündung erfolgen und das thermonucleare Brennen unterhalten werden kann. Da bei der Fusion Helium entsteht und das Plasma „verdünnt“, so daß sich das Produkt aus Einschlußzeit und Dichte verringert, muß man, um das thermonucleare Brennen zu unterhalten, das Helium entfernen.

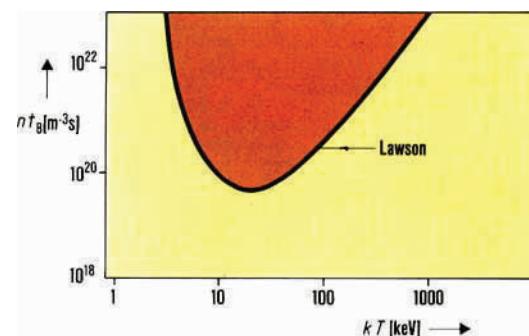


Abb. 2. Lawson-Diagramm: Das Produkt aus Plasmadichte  $n$  und Plasmaeinschlußzeit  $t_B$  ist aufgetragen als Funktion der IonenTemperatur  $kT$  der Teilchen im Plasma. Die orange Fläche gibt den Bereich an, in dem thermonucleares Brennen unterhalten werden kann. „Verdünnung“ des Plasmas mit Helium [gebildet gemäß Gl. (1)] führt zum „Erlöschen“ des Plasmas. Durch wird der Abbrand begrenzt.

Der Abbrand, d.h. der Anteil an gebildetem Helium, darf einen gewissen Wert, der je nach Aufbau der Plasmakammer zwischen 2 und 20% liegt, nicht überschreiten. Das bedingt einen kontinuierlichen Durchsatz durch die Plasmakammer, gekoppelt mit einer kontinuierlichen Abtrennung des Heliums vom unverbrauchten Brennstoffgemisch. Das Schema eines solchen Fusionsreaktors zeigt Abbildung 1.

Die bei der Reaktion (1) freigesetzte Energie verteilt sich als kinetische Energie nach dem Impulserhaltungssatz im Verhältnis 1:4 auf das  $\alpha$ -Teilchen ( $^4\text{He}$ ) und das Neutron. Es ist nun ganz entscheidend, daß die Mehrzahl der zweifach positiv geladenen  $\alpha$ -Teilchen am Verlassen des Plasmas gehindert wird, da deren kinetische Energie zur Aufrechterhaltung der für den Fusionsprozeß notwendigen hohen Plasmatemperatur benötigt wird. Dieses Ziel kann weitgehend, aber nicht völlig, durch das im Tokamak verwendete magnetische Einschlußverfahren erreicht werden.

Die bei der Fusion gebildeten Neutronen können jedoch das Plasma verlassen, durchdringen die erste Wand und geben ihre Energie im Brüter-Blanket ab, in dem auch das Tritium produziert wird. Diese Energie sowie die in den Kernreaktionen  $^6\text{Li}(n,\alpha)\text{T}$  und  $^7\text{Li}(n,\alpha)\text{T}$  freigesetzten Energien, die letzteren tragen etwa 12% zur Gesamtenergie

bei, werden nun mit einem Kühlmittel, wahrscheinlich wird es Wasser sein, „extrahiert“. Natürlich läßt es sich dabei nicht ausschließen, daß im Blanket gebildetes Tritium in das Wasser diffundiert. Analoges muß man auch für das System zur Kühlung der ersten Wand in Betracht ziehen.

Den gesamten Brennstoffkreislauf in einem Fusionsreaktor zeigt Abbildung 3. Man kann einen inneren und einen äußeren Brennstoffkreislauf unterscheiden: die Verbrennung im Plasma, das Abpumpen der Abgase, deren Reinigung und die Wiedergewinnung des Tritiums aus den Verunreinigungen einschließlich der nachgeschalteten Wasserstoffisotopentrennung und die Lagerung im inneren Kreislauf, die Bildung des Tritiums im Blanket sowie dessen Extraktion und Reinigung im äußeren; schließlich ist noch die Rückgewinnung des Tritiums aus dem Kühlmittel zu berücksichtigen.

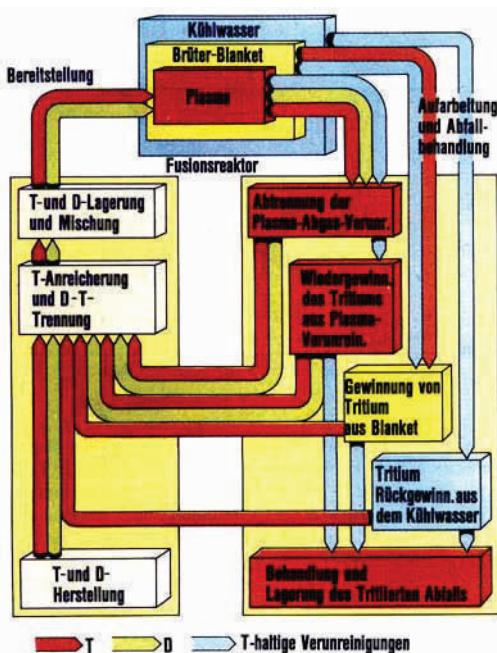


Abb. 3. Brennstoffkreislauf in einem Fusionsreaktor.

Um abschätzen zu können, welche Gesamtverluste an Tritium im Kreislauf bei einem durch das Blanketkonzept vorgegebenen Tritium-Brutfaktor tolerierbar sind und an welcher Stelle Verluste besonders ins Gewicht fallen, sind Modellrechnungen durchgeführt worden<sup>[10,11]</sup>. Zunächst mußte der für die Unterhaltung des Brennstoffkreislaufs erforderliche minimale Tritium-Brutfaktor  $B_{\min}$  ermittelt werden [Gl. (5)]; er wird bestimmt durch den Tritiumverlust im Kreislauf ( $V$ ) und durch den radioaktiven Zerfall des Tritiuminventars ( $\lambda \tau$ ), wobei  $\lambda$  die Zerfallskonstante von Tritium und  $\tau$  die durchschnittliche Tritiumverweilzeit im System ist<sup>[10]</sup>.

$$B_{\min} = 1 + V + \lambda \tau \quad (5)$$

Die Verweilzeit  $\tau$  (in Tagen) ist gegeben durch den Quotienten aus Tritiuminventar und täglich verbrauchter Tritiummenge. Den nicht zerfallsbestimmten Gesamtverlust kann man in die in den Untersystemen entstehenden Verluste aufgliedern [Gl. (6)].

$$V = (1 - f) V_B + V_K + (1/A - 1) V_R \quad (6)$$

$V_B$  = Verlust bei der T-Gewinnung aus dem Blanket;  $V_K$  = Verlust bei der T-Rückgewinnung aus dem Kühlwasser;  $V_R$  = Verlust bei der Plasmaabgasreinigung;  $f$  = Anteil an T, der vom Blanket in das Kühlwasser transferiert wird;  $A$  = T-Abbrand im Plasma;  $(1/A - 1)$  = Berücksichtigung der Tatsache, daß bei einer vorgegebenen Menge Brennstoff bei geringem Abbrand mehr Umläufe oder Reinigungsschritte nötig sind als bei höherem Abbrand

Wenn  $V_B \approx V_K \approx V_R$ , dann wird der Gesamtverlust weitgehend durch  $(1/A - 1) V_R$  bestimmt, d.h., daß insbesondere die Verluste bei der Plasmaabgasreinigung stark ins Gewicht fallen. Das wird erklärlich, wenn man berücksichtigt, daß bei einer vorgegebenen Menge Brennstoff, die zur Erzeugung der Energie in einem Leistungsreaktor erforderlich ist, bei geringerem Abbrand mehr Umläufe oder Reinigungsschritte nötig sind als bei höherem Abbrand.  $V_R$  wird also mit dem Faktor  $(1/A - 1)$  gewichtet, der z.B. bei  $A = 2\%$  schon 49 beträgt (Tabelle 2). Zur Veranschaulichung: Sollen – wie beim NET-Reaktor – täglich 90 g Tritium verbrannt werden, so muß man bei einem Abbrand von 5% täglich 1.8 kg Tritium reinigen, während es bei einem Abbrand von 20% täglich nur 0.45 kg wären. Es ist leicht einzusehen, daß im ersten Fall wesentlich größere Verluste an Tritium entstehen. Es läßt sich abschätzen, daß bei einem vorgegebenen Brutfaktor  $B \leq 1.1$  und einem Abbrand von 5% unter Einschluß des radioaktiven Zerfalls die Verluste bei der Plasmaabgasreinigung im Bereich von weniger als 0.1% liegen müssen.

Tabelle 2. Zusammenhang zwischen T-Abbrand und T-Verlust im Kreislauf [vgl. Gl. (6)].

$A$	$(1/A - 1)$
0.1	9
0.05	19
0.02	49

Für den Chemiker ergeben sich daher folgende Fragen: Welche Möglichkeiten gibt es für eine Erhöhung des Abbrands? Wie kann man die Verluste bei der Plasmaabgasreinigung niedrig halten? – Oder noch besser, wie kann man beides erreichen? Wie bei Abbildung 2 erwähnt, wird der Abbrandfaktor zunächst einmal durch den Verdünnungseffekt des gebildeten Heliums begrenzt. Aber das ist noch nicht alles.

Zusätzlich zu den ungeladenen, schnellen Neutronen, die in der Fusion gebildet werden, trifft eine nicht unbedeutliche Zahl von geladenen und ungeladenen Helium- und Wasserstoffpartikeln, die dem magnetischen Einschluß entkommen sind, auf die das Plasma umschließende erste Wand. Der für einen energieproduzierenden Reaktor geschätzte Fluß pro  $\text{cm}^2$  und s beträgt  $10^{14}$ – $10^{15}$  Neutronen und ca.  $10^{16}$ <sup>[12]</sup> geladene oder neutrale Wasserstoff- und Heliumpartikel. Diese Strahlenbelastung der ersten Wand ist mit Sicherheit eines der schwierigsten Probleme in der Fusion, und es ist noch keineswegs zufriedenstellend gelöst. Durch die Wechselwirkung dieser Teilchen mit der ersten Wand können eine Reihe von chemischen und physikalischen Prozessen, darunter Zerstäubung (Sputtering), auftreten, die zu einer Abtragung und Versprödung des Wandmaterials führen (Abb. 4)<sup>[13]</sup>.

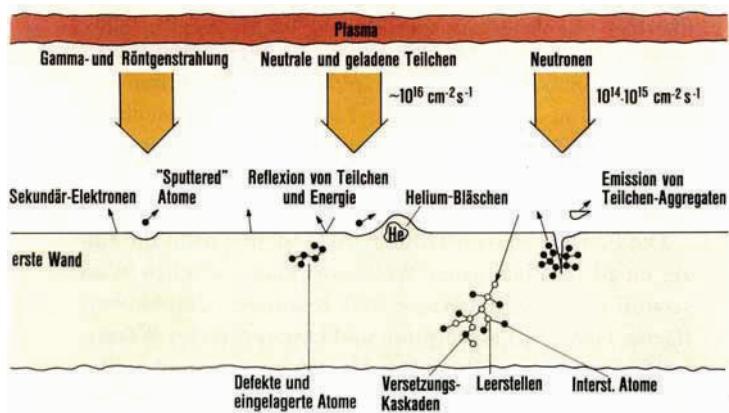


Abb. 4. Übersicht über die bei der Plasma-Wand-Wechselwirkung auftretenden Vorgänge.

Abgesehen von diesen Materialproblemen hat das Sputtering jedoch auch Verunreinigungen des Plasmas zur Folge. Besonders kritisch für die Aufrechterhaltung des Fusionsprozesses wird es, wenn das Plasmagas mit Elementen höherer Ordnungszahl verunreinigt wird, da deren Anwesenheit zu einer verstärkten Energieabstrahlung aus dem Plasma führt, so daß diesem zusätzliche Energie von außen zugeführt werden muß; mit anderen Worten, die Zündtemperatur im Plasma wird heraufgesetzt, und zwar wie aus Abbildung 5 zu ersehen ist, unterschiedlich stark je nach Konzentration und Art der Verunreinigung.

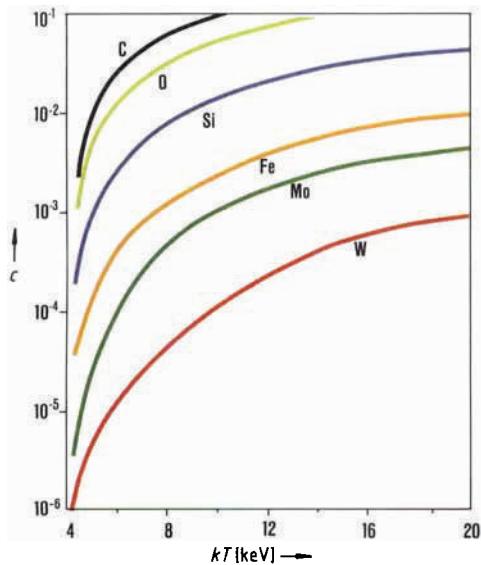


Abb. 5. Zusammenhang zwischen der Zündtemperatur  $kT$  und der Konzentration  $c$  (als Atombruch) an Plasmaverunreinigung für mehrere schwere Elemente.

Die zusätzliche Belastung des Plasmas durch diese Verunreinigungen, die wie das Helium kontinuierlich entfernt werden müssen, bedeutet aber eine Verminderung des Abbrands über die durch die Verdünnung mit dem in der Fusion entstandenen Helium gegebene Grenze hinaus. Könnte man diese Verunreinigung des Plasmas verhindern, ließen sich der Abbrand erhöhen und damit auch – durch eine Verminderung der Zahl der Reinigungsschritte – die Tritiumverluste bei der Plasmaabgasreinigung verringern.

Der derzeitige Lösungsansatz, wie er z.B. in den Versuchsreaktoren TFTR, TEXTOR und JET realisiert ist<sup>[14]</sup>, ist folgender: Die Plasmakammer, die wegen der außerordentlich großen mechanischen und thermischen Beanspruchung, zumindest nach heutigen Vorstellungen, aus Edelstahl oder Legierungen von Elementen hoher Ordnungszahl gefertigt sein muß, wird mit einem Überzug aus Materialien niedriger Ordnungszahl geschützt, wobei vorzugsweise Graphit und C-H-Filme mit einem H/C-Verhältnis von 0.4 zum Einsatz kommen<sup>[15]</sup>.

#### 4. Chemie der ersten Wand

Zwei Aspekte des Wandschutzes sind für den Chemiker besonders von Interesse: 1. Wie sieht es mit der Wasserstoffaufnahme im Kohlenstoff aus; kann sich im Graphit oder in den C-H-Filmen ein Tritiuminventar aufbauen, das insbesondere in der Anfangsphase, d.h. bei der Plazmazündung, durch die Sorption größerer Mengen an Brennstoff Schwierigkeiten bereitet? 2. Welche Verunreinigungen gelangen in welchen Mengen ins Plasma?

Es wurde deshalb eine große Zahl an Untersuchungen durchgeführt<sup>[16]</sup>, die zeigten, daß Wasserstoff, wenn er nicht von der Graphitoberfläche reflektiert wird, im Graphit zurückgehalten wird, bis eine Sättigungskonzentration von 0.4 H/C erreicht ist. Bietet man bei Temperaturen von 900–1200 K zusätzlichen Wasserstoff an, wird Wasserstoff als  $H_2$  wieder abgegeben. Wenn der Graphit mit Wasserstoff bis zur Sättigung implantiert worden war, wurden bei einem Beschuß mit Deuterium zunächst reines  $H_2$ , dann HD und schließlich nach der Sättigung  $D_2$  abgegeben<sup>[17]</sup>. Das ist vor allem von Bedeutung, wenn die Plasmakammer carbonisiert worden war, d.h. wenn der Kohlenstoff durch Glimmentladung in einem Gemisch von  $CH_4$  und  $H_2$  auf die erste Wand aufgebracht worden war (Abb. 6)<sup>[18]</sup>, denn

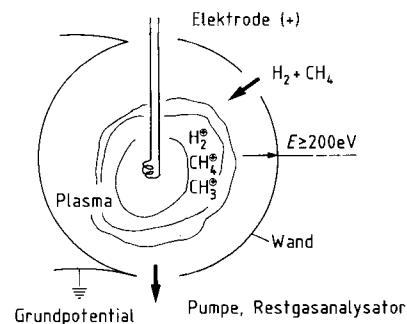


Abb. 6. Carbonisierungsverfahren zur Bildung einer Kohlenstoffschicht auf der ersten Wand. Die Glimmentladung in einem Gemisch von  $CH_4$  und  $H_2$  führt zur Bildung von Kohlenstoff-Filmen auf der ersten Wand.

dann liegt eine mit Wasserstoff gesättigte Kohlenstoffschicht vor ( $H/C$ -Verhältnis = 0.4). Wird nun bei der Zündung eines in dieser Weise präparierten Fusionsreaktors ein D-T-Gemisch verwendet, so ist zu befürchten, daß im Anfangsstadium der Brennstoff durch  $H_2$ , das beim Beschuß der Wand mit D oder T freigesetzt wird, in unzulässiger Weise verdünnt wird. Man hat daher vorgeschlagen, die Zusammensetzung des C-H-Films so zu wählen, daß sein Wasserstoffisotopenverhältnis dem des Brennstoffge-

misches entspricht, was z. B. durch eine Entladung in Gemischen aus  $\text{CD}_4$  und  $\text{T}_2$  erreicht werden könnte<sup>[19]</sup>. Daneben war natürlich auch die Diffusion von Tritium in die inneren Schichten des Graphits von Interesse, da dies zu einer unerwünschten Erhöhung des Tritiuminventars in der ersten Wand führen würde. Diese Untersuchungen, die alle das bessere Verständnis der chemischen und physikalischen Bindung des Wasserstoffs im Graphit, oder besser im Kohlenstoff, zum Gegenstand hatten und die auch Raman- und photoelektronenspektroskopische sowie sekundärionenmassenspektrometrische Studien einschlossen, führten zu einer Reihe von empirischen Modellen, die auch die Migration in den Poren in die inneren Bereiche des Graphits berücksichtigen. In Abbildung 7 sind sie für

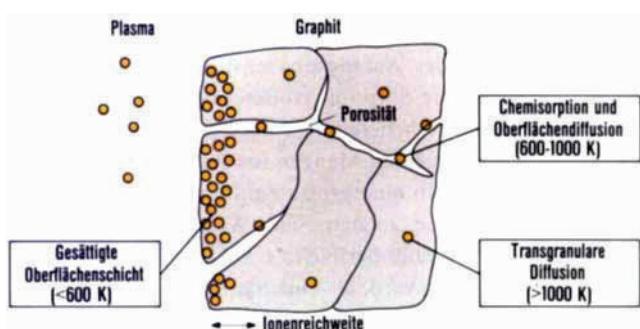


Abb. 7. Schematische Darstellung der Aufnahme von Wasserstoff in Graphit (nach [16]): Graphit bildet eine mit Wasserstoff gesättigte Oberflächenschicht ( $\text{H/C} = 0.4$ ). Bei weiterem Wasserstoffangebot wird dieser unter gleichzeitiger Abgabe einer entsprechenden Menge bereits vorhandenen Wasserstoffs eingebaut. – Diffusion von Wasserstoff in die Poren und transgranulare Diffusion treten erst bei höheren Temperaturen merklich auf.

Graphit schematisch zusammengefaßt<sup>[16]</sup>. Sie ermöglichen eine Abschätzung des im Graphit gebundenen Tritiuminventars. Daraus ergab sich, daß diese Menge im Vergleich zum Tritiumgesamtinventar als unbedeutend angesehen werden kann. Damit sollte während der Plasmabrennzeit, d.h. bei einer Temperatur der Graphitschicht von ca. 1500 K keine ernstzunehmende Tritiumspeicherung stattfinden. Als realistische obere Grenze werden z. B. für das im Graphit der Plasmakammerwände des NET-Reaktors<sup>[14]</sup> gebundene Tritiuminventar ca.  $10^{18}$  Atome pro  $\text{cm}^2$  angenommen, was bei einer Gesamtoberfläche von  $10^7 \text{ cm}^2$  einer vernachlässigbaren Menge von  $10^{25}$  Tritiumatomen entspricht<sup>[20]</sup>.

Diese Schlußfolgerungen betreffen jedoch streng genommen nur die Vorgänge, die bei der Wechselwirkung zwischen Wasserstoff und fester Graphitmatrixt auftreten. Neuere Untersuchungen haben aber gezeigt, daß die an Graphitplatten zu erwartende Erosion zu etwa gleichen Teilen auf physikalisches Sputtering, chemisches Sputtering durch Wasserstoff, chemische Reaktionen mit Sauerstoff und eine Kombination weiterer Effekte zurückzuführen ist<sup>[21]</sup>. Sauerstoffverunreinigungen lassen sich in einer so komplizierten Anlage wie einem Fusionsreaktor nie ganz ausschließen. Das physikalische Sputtering führt zur Bildung von Graphitniederschlägen auf großen Oberflächenbereichen im Reaktor, und es kann nicht ausgeschlossen werden, daß in diesen Niederschlagsschichten z. B. durch Co-Deposition größere Mengen an Tritium gebun-

den werden. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß physikalisch-chemische Größen wie die Löslichkeit von Wasserstoff in Graphit bei Temperaturen von ca. 1500 K noch unbekannt sind und einer Untersuchung bedürfen, bevor endgültige Aussagen über die Aufnahme von Wasserstoff in diesen Materialien gemacht werden können.

Die Freisetzung von Tritium als  $\text{T}_2$  ist aber nicht die einzige mögliche Folge einer Wechselwirkung zwischen Wasserstoff und einer mit Wasserstoff gesättigten Graphitoberfläche. Neben der Adsorption und Desorption des Wasserstoffs sind auch die Produkte, die sich im Anschluß an Reaktionen zwischen energiereichen Wasserstoffpartikeln und Kohlenstoff bilden, von Interesse, da sie zu einer Verunreinigung des Plasmas führen. Untersuchungen von Reaktionen thermischer und energiereicher Wasserstoffatome oder -Ionen mit Graphit wie auch mit Kohlenstoff-Filmen ( $\text{H/C} = 0.4$ ) haben gezeigt, daß die chemische Erosion des Kohlenstoffs die Bildung von Kohlenwasserstoffen<sup>[22, 23]</sup>, insbesondere von Methan und Methylradikalen, einschließt. In Abbildung 8 ist die Ausbeute an Kohlenwas-

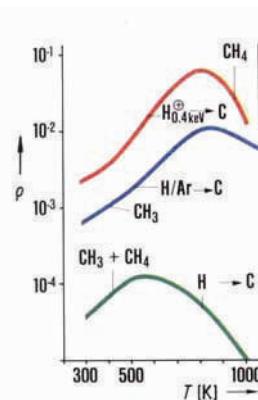


Abb. 8. Reaktionen von thermischem und energiereichem Wasserstoff mit Graphit (nach [24]): Thermischer Wasserstoff bildet vorwiegend  $\text{CH}_3$ ; energiereicher Wasserstoff bildet  $\text{CH}_4$ .  $\rho$  = Reaktionsausbeute pro H-Atom,  $T$  = Targettemperatur.

serstoff für verschiedene kinetische Energien der auftreffenden Partikel (Wasserstoffatome oder -Ionen) als Funktion der Targettemperatur  $T$  aufgetragen. Daraus ist ersichtlich, daß im stationären Zustand, d.h. bei Vorliegen einer mit Wasserstoff gesättigten Oberfläche (Verhältnis  $\text{H/C} = 0.4$ ), die Ausbeute an  $\text{CH}_4$  bei einer Bestrahlung mit Wasserstoff-Ionen der Energie 0.4 keV bei  $800 \text{ K}$   $4 \times 10^{-2}$  Moleküle  $\text{CH}_4$  pro  $\text{H}^{\oplus}$  beträgt<sup>[24]</sup>. Die Ausbeute an  $\text{H}_2$  durch Desorption ist bei gleichen Bedingungen stets ca. zwei Größenordnungen höher. Es wäre außerordentlich wichtig, Materialien zu finden, bei denen die Bildung von Kohlenwasserstoffen und damit die Verunreinigung des Plasmas wie auch die Erosion verringert sind. Zur Zeit muß man jedoch, wie die Versuche bei JET gezeigt haben, davon ausgehen, daß – bei einem Abbrand von 5% – im Plasmaabgas 10% des Tritiums methangebunden vorliegen werden und es dem Einfallsreichtum des Chemikers überlassen bleibt, dieses Abgas zu reinigen und das Tritium daraus zurückzugewinnen, und das alles mit einem Verlust von weniger als 0.1%.

## 5. Chemie des inneren Brennstoffkreislaufs – Tritiumrückgewinnung

Bei der Plasmaabgasreinigung werden dem Chemiker folgende Aufgaben gestellt: Er soll den Prozeß so gestalten, daß er effektiv und schnell bei möglichst niedrigen Temperaturen abläuft, um soweit wie möglich Diffusionsverluste zu vermeiden, und daß er ohne nennenswerte Bildung von tritiertem Abfall vonstatten geht und somit keine Tritiumverluste verursacht.

Unabhängig davon, ob nun, wie in Abschnitt 4 beschrieben, die erste Wand mit einer Schutzschicht versehen ist oder nicht, Methan muß in jedem Fall als eine mögliche Verunreinigung im Plasmaabgas angesehen werden. Es ist jedoch mit Sicherheit nicht die einzige Verunreinigung. Zunächst einmal werden durch das „Aussagen“ der Werkstoffe bei den hohen Betriebstemperaturen außer Methan auch andere Kohlenstoffverbindungen, z. B. CO und CO<sub>2</sub>, und H<sub>2</sub>O in das Plasma gelangen. Außerdem können in einer derart großen und komplizierten Anlage kleinere Lekkagen niemals ganz ausgeschlossen werden, so daß geringe Mengen an Stickstoff und Sauerstoff in die Plasmakammer eindringen können, was dann zu weiteren Verunreinigungen des Plasmas, auch mit Stickstoffverbindungen wie Stickoxiden und Ammoniak, führen kann.

Ein geeignetes Reinigungsverfahren muß also alle diese Bestandteile der Plasmaabgase einbeziehen. Weiterhin darf der aus diesem Prozeß resultierende Wasserstoffstrom nicht mehr als 100 ppm He und 1 ppm anderer Verunreinigungen enthalten, da sonst Schwierigkeiten bei der nachfolgenden Tief temperaturrektifikation der Wasserstoffisotope auftreten.

Da für die Auswahl der Verfahrenstechniken auch Größen wie täglicher Durchsatz von Tritium und Deuterium, Menge an Blanketmaterial und dergleichen von Bedeutung sind, sollen die im NET-Konzept angenommenen Betriebsbedingungen als Grundlage der folgenden Diskussionen dienen.

NET ist die Nachfolgemaschine von JET<sup>[14]</sup> und soll als Grundlage für die Konstruktion einer Demonstrationsmaschine (DEMO) dienen<sup>[7]</sup>. Während das JET-Programm in erster Linie auf die Beantwortung physikalischer Fragen abzielt, sollen im NET-Programm ein brennendes Plasma, das zugleich als Test für die wichtigsten Komponenten des Reaktors, wie erste Wand und Blanket, dient, erzeugt und die Tritiumerzeugung und -reinigung demonstriert werden. DEMO soll ein Reaktor sein, der bereits Energie liefern und das benötigte Tritium selbst erbrüten kann, aber in bezug auf seine Wirtschaftlichkeit noch nicht optimal ist.

Für NET ist eine Spitzenleistung von 747 MW veranschlagt worden, mit Plasmabrenzzeiten von ca. 1000 s und dazwischen liegenden Abschaltzeiten von ca. 250 s. Bei einer Verfügbarkeit von 100% ergibt sich ein Tritiumverbrauch von 91 g und ein Deuteriumverbrauch von 60.8 g pro Tag. Bei einem Abbrand von 5%, d. h. die Verbrennung von Tritium und von Deuterium im Plasma ist auf 5% begrenzt, bedeutet das einen Durchsatz von 1824 g Tritium und 1217 g Deuterium<sup>[25]</sup>. Diese Mengen müssen täglich gereinigt werden.

### 5.1. Primärreinigung des Plasmaabgases

Im wesentlichen sind es vier Techniken<sup>[26]</sup>, die zur Abtrennung von Tritium aus den Verunreinigungen im inneren Brennstoffkreislauf geeignet sein sollten, und jede dieser Techniken wirft für den Chemiker interessante Fragen auf.

#### 5.1.1. Palladium-Silber-Membranen

Die erste dieser Techniken setzt Palladium-Silber-Membranen ein, die bei höherer Temperatur (> 600 K) für Wasserstoff durchlässig sind, während Verunreinigungen zurückgehalten werden<sup>[27]</sup>. Der große Vorteil dieses Verfahrens, das schematisch in Abbildung 9 dargestellt ist, besteht darin, daß es kontinuierlich arbeitet; es hat jedoch auch zwei schwerwiegende Nachteile:

1. Die mögliche Versprödung der Palladium-Silber-Legierung durch Helium (gebildet beim Zerfall von Tritium innerhalb der Membran) und durch häufige Temperaturänderungen, wie sie beim An- und Abfahren des Reinigungssystems nötig sind.
2. Die reversible oder irreversible Belegung der Membranoberfläche mit Substanzen, die den Durchtritt für Wasserstoff hemmen (Vergiftung der Membran).

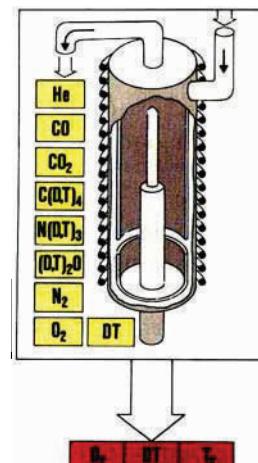


Abb. 9. Schematische Darstellung der Abtrennung von Verunreinigungen aus dem Plasmaabgas mit einer Pd-Ag-Membran. Vorteil: kontinuierliches Verfahren; Nachteile: Abfallstrom enthält T, Versprödung bei Temperaturänderungen, Vergiftung durch bestimmte Verbindungen.

Während bei der Betriebstemperatur der Membran die Beweglichkeit von Helium und damit die Ausgasung aus der Membran als ausreichend angesehen wird, ist bisher nur wenig bekannt, welche Kontamination mit potentiellen Giften für die Phasendurchtrittsreaktion von der Membran maximal toleriert wird. Für Kohlenmonoxid z. B. ergab sich, daß bis zu Konzentrationen von  $8.2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ <sup>[28]</sup> keine Reduktion des Wasserstoff-Flusses auftrat. Andere Gase wie Ammoniak, Kohlendioxid und Stickstoff störten auch bei noch höheren Konzentrationen nicht, und Methan beeinträchtigte sogar bis zu Konzentrationen von 40% die Membranoberfläche nicht<sup>[29]</sup>. Für ein besseres Verständnis dieser Vergiftungerscheinungen und damit

eine gezielte Weiterentwicklung der Membranen sind noch umfangreiche (oberflächen)chemische Untersuchungen erforderlich.

Ein grundsätzliches Problem der Membrantechnik ist, daß wohl ein verunreinigungsfreier Wasserstoffstrom erhalten werden kann, nicht aber ein wasserstofffreier Strom von Verunreinigungen. Das heißt, auf eine Rückgewinnung von Tritium aus letzterem, was in einem zweiten Prozeßschritt geschehen muß, kann nicht verzichtet werden.

Als besonderer Vorteil der Palladium-Silber-Membranen ist dagegen die katalytische Zersetzung von Ammoniak, einer der erwarteten Verunreinigungen im Reaktorabgas, an ihrer Oberfläche anzusehen. Bei Experimenten zur Zersetzung von Ammoniak an Übergangsmetallkatalysatoren wurde diese Reaktion beobachtet und quantifiziert<sup>[29]</sup>. Abbildung 10 zeigt den typischen Verlauf der Am-



schöben wird. Auf diese Weise können auch, wie in Abschnitt 5.2 gezeigt, an Stickstoff gebundenes Tritium und Deuterium zurückgewonnen werden.

Eine für NET geeignete Anordnung zur Abtrennung von Deuterium und Tritium aus dem Reaktorabgas wäre z. B. ein Bündel aus 250–300 etwa 40 cm langen Palladium-Silber-Röhren mit ca. 1.6 mm Durchmesser, das bei ungefähr 600 K und einem Eingangsdruck nicht über 1 bar betrieben würde. Der Wasserstoffpartialdruck an der Austrittsseite könnte unter 1 mbar gehalten werden, um schon im ersten Prozeßschritt die Wasserstoffisotope möglichst quantitativ abzutrennen<sup>[25]</sup>.

### 5.1.2. Heißmetall-Getter

Die zweite Methode zur Wasserstoffabtrennung bedient sich der Heißmetall-Getter. Die Reinigung von Gasen ist prinzipiell über selektive Getterreaktionen an bestimmten Festkörpern möglich. So reagieren Metalle wie Uran, Titan und Zirconium oder auch einige ihrer Legierungen bei zum Teil hohen Temperaturen mit Kohlenwasserstoffen, Kohlenoxiden, Ammoniak, Stickstoff, Wasserstoff, Wasser und Sauerstoff irreversibel zu Carbiden, Nitriden oder Oxiden sowie reversibel zu Hydriden<sup>[30–35]</sup>, wie schematisch in Abbildung 12 dargestellt ist. Die Reaktivität ist

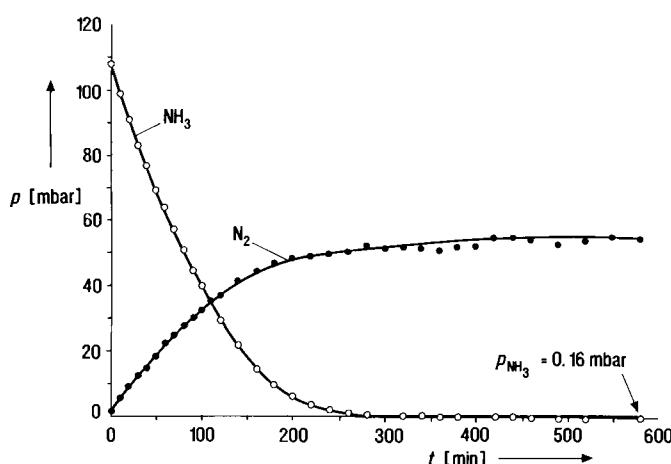


Abb. 10. Katalytische Zersetzung von Ammoniak an der Oberfläche eines Pd-Ag-Permeators [29].

moniak- und Stickstoffkonzentrationen während des Umpumpens eines Helium-Ammoniak-Gemischs und Abbildung 11 die aus den Experimenten ermittelte Druckabhängigkeit der Zersetzungsraten. Der gebildete Wasserstoff

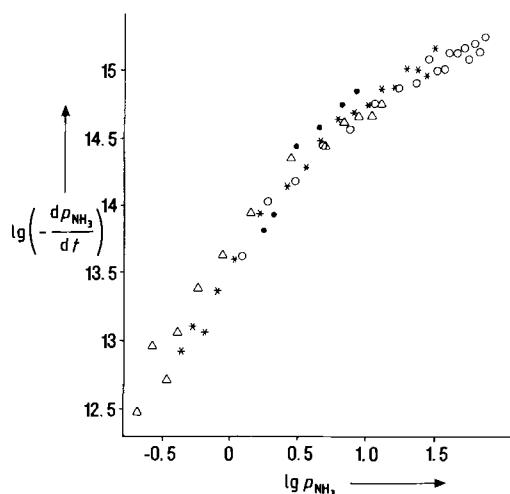


Abb. 11. Kinetik der Ammoniakzersetzung an einem Pd-Ag-Permeator [29]. Ausgangsdruck [mbar] des eingesetzten NH<sub>3</sub>: ○ = 108.1, \* = 60.4, • = 49.7, △ = 32.9.  $p$  in mbar,  $dp_{\text{NH}_3}/dt$  in Moleküle  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ .

wird sofort abgetrennt, so daß das chemische Gleichgewicht der Reaktion (7) in Richtung der Elemente ver-

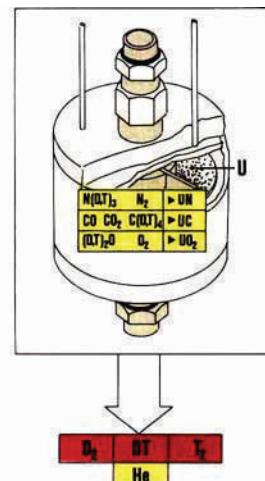


Abb. 12. Schematische Darstellung der Abtrennung von Verunreinigungen aus dem Plasmaabgas mit einem Heißmetall-Getter. Vorteile: kontinuierliches Verfahren, irreversible Rückhaltung von Stickstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff, Wasserstoffrückhaltung bei höheren Temperaturen vernachlässigbar; Nachteile: hohe Temperaturen erforderlich, größere Mengen an Abfall.

stark abhängig von der Temperatur, dem Zustand und der Größe der Oberfläche und der Zusammensetzung des Gettermaterials. Abbildung 13 zeigt für thermodynamisches Gleichgewicht die Koexistenzlinien von Uran und Titan mit ihren jeweiligen Hydriden und für eine als ST 101 kommerziell als Gettermaterial<sup>[36]</sup> angebotene Zirconium-Aluminium-Legierung den Grenzdruck für Wasserstoff, oberhalb dessen bei der jeweiligen Temperatur das Mate-

rial durch Wasserstoffeinwirkung versprödet. Es sei darauf hingewiesen, daß die Druckskala in Abbildung 13 mehr als 10 Größenordnungen übersteicht.

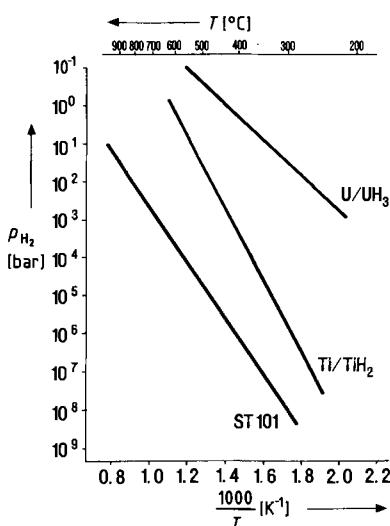


Abb. 13. Wasserstoff-Gleichgewichtsdruck als Funktion der Temperatur für mehrere Metall-Metallwasserstoff-Systeme [29].

Während Uran bei den zu diskutierenden Wasserstoffpartialdrücken  $p_{H_2} \leq 0.1$  bar bereits oberhalb von etwa 650 K kein Hydrid mehr bildet und damit Wasserstoff (abgesehen von dessen geringer Löslichkeit) nicht mehr bindet, gilt dies für Titan erst für Temperaturen oberhalb von etwa 850 K; die Zirconium-Aluminium-Legierung müßte sogar bei Temperaturen über 1200 K eingesetzt werden, um das Wasserstoffinventar des Getters gering zu halten und eine Versprödung zu vermeiden.

Als untere Temperaturgrenze für die Bildung von Urancarbid aus Kohlenwasserstoffen oder Kohlenoxiden werden aus kinetischen Gründen und insbesondere wegen der Diffusionsgeschwindigkeit des Reaktionsprodukts ins Innere des Festkörpers etwa 1100 K<sup>[32,37]</sup> genannt, für Titan und Zirconium-Aluminium-Legierungen gelten ähnliche Temperaturen<sup>[38,39]</sup>. Auch Ammoniak und Stickstoff werden erst ab etwa 900 K (zu Metallnitriden) umgesetzt<sup>[38,39]</sup>. Vergleichsweise leicht jedoch bilden sich die Metalloxide durch Reaktion mit Wasser oder Sauerstoff: Bei Uran z. B. wirkt das bei nur 450 K an der Metalloberfläche gebildete Oxid nicht als schützende Schicht für das Basismetall. Abhängig vom Partialdruck und von der Temperatur kann die Reaktion mit Wasser auch zu Uranhydrid führen<sup>[32]</sup>.

Bei der Verwendung der Heißmetall-Getter in der Fusionstechnologie ist zu beachten, daß bei längerem Einsatz z. B. von Uran eine Sättigung durch gebildetes Nitrid, Carbide etc. auftritt und sich damit die Wirksamkeit des Getters verringert. Normalerweise ist dies erreicht, wenn etwa 10% des Uranmetalls umgesetzt sind, d.h. der Getter muß periodisch ersetzt werden, was zu erheblichen Mengen an radioaktivem Abfall führt. Da Uran relativ teuer und in feiner Verteilung pyrophor ist, sollte es möglichst durch andere Gettermaterialien, z.B. Zirconium-Aluminium-(SAES-Getter) oder Zirconium-Cobalt-Legierungen, ersetzt werden. Bei der Suche nach Ersatzmaterialien interessieren von den in Frage kommenden Systemen in erster Li-

nie physikalisch-chemische Daten wie Wasserstofflöslichkeit, Diffusionskonstanten und Phasendiagramme sowie die Kinetik und Thermodynamik ihrer Reaktionen mit Wasserstoff, Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff. Gerade die Kenntnis dieser Kinetiken ist von ausschlaggebender Bedeutung, um zu entscheiden, ob sich ein gegebenes Material als Getter eignet oder nicht. Darüber hinaus spielt auch die Vergiftung des Getters durch bestimmte Verbindungen oder Elemente eine Rolle, wodurch wiederum oberflächenchemische Untersuchungen zur Aufklärung der Reaktionen nötig werden. Dem Vorteil der Reinigung der Plasmaabgase mit einem Getter ohne einen weiteren Tritiumrückgewinnungsschritt, wie er bei der Verwendung von Pd-Ag-Membranen erforderlich ist, steht der Nachteil gegenüber, daß die meisten dieser Getter hohe Temperaturen erfordern, so daß Probleme mit der Tritiumdiffusion nach außen auftreten. Die derzeitigen Bestrebungen gehen daher dahin, Gettermaterialien zu finden, die bereits bei niedrigen Temperaturen wirksam sind. Weiterhin ist bei diesem Verfahren eine Abtrennung des durchlaufenden Heliums erforderlich, bevor das Wasserstoffisotopengemisch durch Tieftemperaturrektifikation getrennt werden kann.

### 5.1.3. Molekularsiebe

Die dritte Methode beruht auf der Adsorption der Verunreinigungen auf Molekularsieben bei Temperaturen um 300 und 75 K<sup>[40,41]</sup>, schematisch in Abbildung 14 dargestellt. Sie ist zwar vom Prinzip her sehr einfach, aber diskontinuierlich und erfordert ebenfalls eine nachträgliche Abtrennung des Heliums; dies kann durch eine Überführung des Tritiums in Urantritid und Abpumpen des nicht gebundenen Heliums bewerkstelligt werden. Die auf dem Molekularsieb adsorbierten Verunreinigungen werden periodisch bei höheren Temperaturen abgepumpt und müssen weiterverarbeitet werden (siehe Abschnitt 5.2).

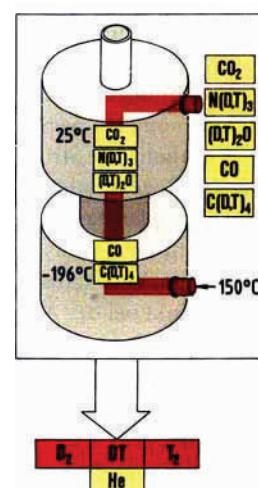


Abb. 14. Schematische Darstellung der Abtrennung von Verunreinigungen aus dem Plasmaabgas mit einem Molekularsieb. Vorteil: erprobtes Verfahren; Nachteile: Abfallstrom enthält T, diskontinuierliches Verfahren.

Ein bei der Verwendung von Adsorbenten wie Zeolithen auftretendes Problem ist die Möglichkeit eines Isotopen-

austausches zwischen z. B. in Form von  $T_2O$  adsorbiertem Tritium und dem auch bei höheren Temperaturen nicht entfernbaren Restwassergehalt der Zeolith<sup>[42]</sup>. Inwieweit dieser Prozeß zu einer unerwünschten Erhöhung des Tritiuminventars im Adsorber führen kann, ist zur Zeit Gegenstand von Untersuchungen.

#### 5.1.4. Selektives Ausfrieren

Das vierte Verfahren bedient sich des selektiven Ausfrierens der Plasmaabgase an Kryopumpen<sup>[26, 43]</sup>, die zugleich zum Abpumpen des Plasmas benutzt werden. Um eine Abtrennung von  $CH_4$  unter den für die anschließende Wasserstoffisotopen trennung benötigten Reinheitsgrad von 0.1 ppm zu erreichen, ist eine Temperatur von <45 K notwendig, für die Abtrennung von  $N_2$  und  $CO$  muß sie unter 28 K liegen. Berechnungen zeigen ferner, daß zusammen mit diesen Verunreinigungen auch signifikante Mengen an  $DT$  und  $T_2$  ausgefroren werden<sup>[26]</sup>, so daß die abgetrennten Verunreinigungen wie im Falle des Molekularsieb- und des Pd-Ag-Membran-Verfahrens aufgearbeitet werden müssen. Abschätzungen ergaben, daß ca. zehnmal soviel  $DT/T_2$  in den aufzuarbeitenden Abfallstrom gelangt wie im Fall der Pd-Ag-Membran.

### 5.2. Rückgewinnung von Tritium aus den Plasmaabgasverunreinigungen

Wie in Abschnitt 5.1.1 ausgeführt, ergibt sich bei der Abtrennung der Plasmaabgase mit der Pd-Ag-Membranteknik ein Gasstrom, der die abgetrennten Verunreinigungen, aber auch noch geringe Anteile an Tritium in Form von  $DT$  und  $T_2$  enthält. Es läßt sich abschätzen, daß dieser Strom etwa 1–6% des Plasmaabgasstroms ausmacht. Seine weitere Reinigung mit der Membranteknik erscheint nicht praktikabel, da wegen der starken Konzentration an Verunreinigungen die Gefahr der Membranvergiftung erhöht ist. Für die Aufarbeitung des Verunreinigungsstroms und die Rückgewinnung des Tritiums aus seinen tritiumhaltigen Komponenten müssen daher andere Verfahren in Aussicht genommen werden.

Ein ähnlicher Strom von Verunreinigungen ergibt sich bei der Regeneration der Molekularsiebe, wenn die Reinigung der Plasmaabgase durch Kryoabsorption vorgenommen wird (siehe Abschnitt 5.1.3), oder im Falle der Kryopumpentechnik (Abschnitt 5.1.4). Der entscheidende Gesichtspunkt bei der Auswahl der Verfahren für die Tritiumrückgewinnung aus den Verunreinigungen ist wie auch bei der Abgasreinigung selbst, den Verlust von Tritium nach außen, d. h. in Kühlsysteme, Labor- oder Reaktorraum wie auch in Form von radioaktivem Abfall, zu minimieren. Dazu ist es nötig, zum einen die Diffusion und, da diese durch die Temperatur bestimmt ist, auch die Temperatur so niedrig wie möglich zu halten und zum anderen die Katalysatoren, Getter usw. besonders auch unter dem Gesichtspunkt ihrer Regenerierbarkeit auszuwählen, damit der Anfall an radioaktivem Abfall begrenzt bleibt. Das heißt, die im Hinblick auf eine einfache und möglichst quantitative Rückgewinnung von Deuterium und Tritium

als komplex zu bezeichnende Zusammensetzung des Reaktorabgases verlangt eine geschickte Kombination mehrerer physikalisch-chemischer Prozesse. Dabei ist selbst die Reihenfolge der denkbaren Schritte keineswegs trivial. Prinzipiell anzustreben ist eine geringe Zahl von Prozeßschritten bei möglichst niedrigen Temperaturen und geringem Anfall an radioaktivem Inventar, nach denen sowohl das Prozeßabgas weitgehend dekontaminiert als auch das Aufkommen an sekundärem Abfall minimiert sein soll.

Vor kurzem<sup>[29]</sup> wurde über eine Kombination von Verfahrensschritten berichtet, in der die Forderungen möglichst niedrige Prozeßtemperaturen und geringer Abfall optimal erfüllt zu sein scheinen. Das Fließschema zeigt Abbildung 15. Da das Reaktorabgas vornehmlich aus un-

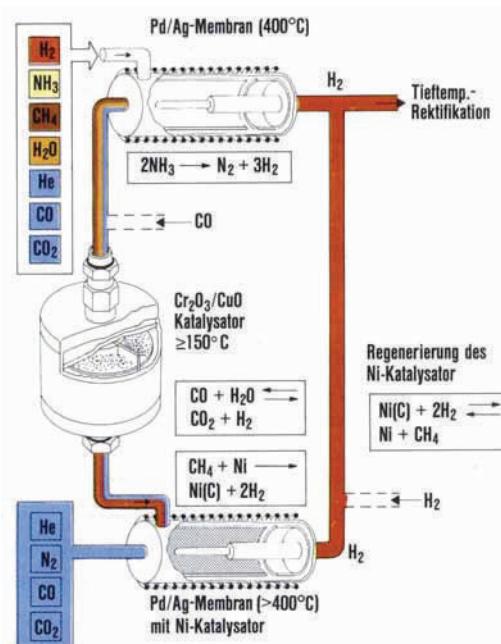


Abb. 15. Fließschema für die Abtrennung von Verunreinigungen aus Plasmaabgasen mit einem kombinierten Pd-Ag-Membran-Katalysator-Pd-Ag-Membran(Cracking)-Verfahren [42].

verbranntem Deuterium und Tritium besteht, ist es sicherlich am sinnvollsten, die Hauptmenge dieser beiden Spezies zuerst abzutrennen. Dies geschieht hier wegen der Vorteile der geringen Betriebstemperatur (ca. 650 K), des sehr geringen stationären Tritiuminventars, der hohen Effizienz der Tritiumabtrennung und insbesondere wegen der hohen Produktreinheit mit einem Palladium-Silber-Permeator, der so dimensioniert ist, daß der Wasserstoffgehalt auf 1% reduziert werden kann<sup>[25]</sup>. An den Palladium-Silber-Rohren werden zugleich die im Reaktorabgas zu erwartenden geringen Ammoniakmengen katalytisch in die Elemente überführt; der dabei erhaltene Wasserstoff wird zusammen mit dem Hauptprozeßgas abgetrennt.

Generell ist die Konzentration der Verunreinigungen am Eingang des Permeators niedrig, eine Vergiftung ist deshalb wenig wahrscheinlich. Es ist bekannt<sup>[29, 44]</sup>, daß Wasser die Permeationsgeschwindigkeit nicht herabsetzt; außerdem wird die Permeabilität in Anwesenheit von Kohlenmonoxid in höheren Konzentrationen erst bei Temperaturen unter 575 K reduziert. Die Konzentrationen beider Verbindungen sind wegen der Teilreaktionen (8) und (9) gemäß (10) miteinander gekoppelt. Der Entzug von



Wasserstoff im Pd-Ag-Permeator wird das Gleichgewicht der Reaktion (10) in Richtung auf die Bildung von Kohlendioxid beeinflussen. Molekularer Sauerstoff wird wegen des hohen Wasserstoffüberschusses und der katalytischen Aktivität des Palladiums für die Wasserbildung nicht erwartet.

Im Abgas vorhandenes Wasser kann katalytisch mit CO, das eventuell zudosiert werden müßte, bei ungefähr 420 K auf einem Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CuO-Bett reduziert werden. Der letzte Prozeßschritt ist die Umsetzung an einem Palladium-Silber-Permeator, der mit einem Nickel-Aluminimumoxid-Katalysator kombiniert ist.

Abbildung 16 zeigt die Ergebnisse von Äquilibrierungsexperimenten<sup>[29]</sup>, die in einem geschlossenen Kreislauf mit einem Gemisch aus 40 Vol-% Methan (0.093 mol) in Helium an 10 g Nickel-Aluminimumoxid-Katalysator bei 720 K

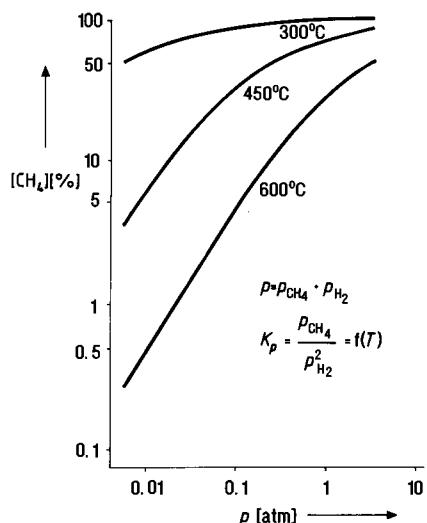


Abb. 17. Methan-Gleichgewichtskonzentrationen bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit vom Gesamtdruck [29].

stößt bei Temperaturen von 720–770 K wieder in Methan überführt werden.

Durch diese direkte Kombination von Cracking-Reaktionen und Wasserstoffpermeation wird eine sehr hohe Dekontaminierung erwartet. Darüber hinaus sollte bei diesem Verfahren kein nennenswerter Abfall, zumindest kein nicht regenerierbarer, entstehen und damit der Verlust an Tritium minimiert werden.

Der mit einer der beschriebenen Methoden (Zersetzung von NH<sub>3</sub> oder CH<sub>4</sub>, Reduktion von H<sub>2</sub>O mit CO) wieder gewonnene und gereinigte Wasserstoff kann dann durch kryogene Destillation<sup>[45]</sup>, Thermodiffusion<sup>[46]</sup> oder Gaschromatographie<sup>[47]</sup> in die Isotope zerlegt werden.

Ein viertes Verfahren der Tritiumanreicherung, die laserphotochemische Dissoziation von tritiertem Trifluormethan und ähnlichen Verbindungen, befindet sich noch am Anfang der Entwicklung und soll deshalb hier nicht näher berücksichtigt werden<sup>[48]</sup>. Das Grundprinzip ist, das Molekül mit Hilfe eines gepulsten CO<sub>2</sub>-Lasers so stark anzuregen, daß es in CF<sub>2</sub> und TF dissoziiert. Das reaktive TF kann dann nach bekannten Methoden aus dem Kohlenwasserstoffstrom abgetrennt werden.

Das Problem der Tritiumlagerung ist ebenfalls weitgehend gelöst. Bei allen modernen Verfahren wird das Tritiumgas bei relativ niedrigen Temperaturen in ein festes Metallhydrid (Metalltritid) überführt [Gl. (11)]<sup>[49]</sup>, wobei vor-



zugsweise Metalle wie Uran, Zirconium und Titan zum Einsatz kommen. Diese Metallhydride zersetzen sich bei höheren Temperaturen wieder zu Tritium und Metall. So ist beispielsweise im Gleichgewicht der Tritiumdruck über dem System UT<sub>3</sub>/U  $3.5 \times 10^{-4}$  Torr bei 350 K und ca.  $5 \times 10^2$  Torr bei 670 K.

Die Kinetik der Hydridbildung und -zersetzung und der Einfluß von gasförmigen Verunreinigungen, z. B. von Luft oder dem durch Zerfall von Tritium (nach  $\text{T} \xrightarrow{\beta^-} \text{He}$ ) entstandenen <sup>3</sup>He, – auch sie sind eingehend untersucht worden. Wichtig ist unter anderem, daß diese Metalltritide bei den üblichen Lagerungsbedingungen stabil sind; so

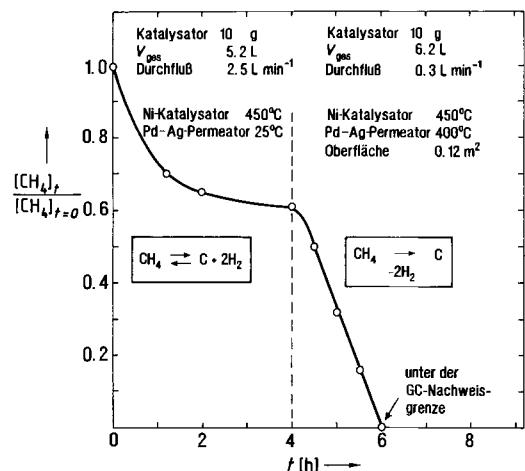


Abb. 16. Methan-Cracking in einem geschlossenen Kreislauf bei 720 K an einem Nickel-Katalysator zunächst ohne (links), dann mit Wasserstoffabtrennung an einer Pd-Ag-Membran (rechts) [29].

durchgeführt wurden. Aus ihnen folgt, daß das Gemisch innerhalb von vier Stunden thermodynamisch äquilibriert werden kann. Berechnet man über thermodynamische Standarddaten die Methan-Gleichgewichtskonzentration in Abhängigkeit von Druck und Temperatur (Abb. 17), so findet man eine sehr gute Übereinstimmung des bei 720 K für  $p = 580$  mbar berechneten Werts mit dem im beschriebenen Experiment gemessenen von 59%. Bei Erhöhung oder Erniedrigung der Temperatur des Katalysators folgt die Methan-Gleichgewichtskonzentration jeweils dem berechneten Verlauf, die Reaktion ist also reversibel.

Ein in den Kreislauf integrierter, bei ca. 675 K betriebener Palladium-Silber-Permeator ermöglicht die selektive Abtrennung des erzeugten Wasserstoffs und bewirkt so eine Verschiebung des Gleichgewichts bis zu Methankonzentrationen unterhalb der gaschromatographischen Nachweissgrenze (Abb. 16). Wegen der Reversibilität der Reaktion kann der Kohlenstoff, der sich während der Methanzersetzung auf dem Katalysator ablagert, mit Wasser-

wurde beispielsweise für Zirconiumhydrid an Luft eine Entzündungstemperatur zwischen 720 und 830 K beobachtet, während Uranhydrid stärker pyrophor ist.

Das so gelagerte Tritium kann bei Bedarf wieder als Gas freigesetzt werden und, mit Deuterium im Verhältnis 1 : 1 gemischt, in die Plasmakammer eines Tokamak-Reaktors eingeführt und dort bei hoher Temperatur (ca. 10<sup>8</sup> K) gezündet werden. Die Geschwindigkeit der Brennstoffeinspeisung wie auch die der Abführung der Plasmaabgase werden durch die vorgesehene Leistung des Reaktors und den Abbrand des Tritiums sowie des Deuteriums bestimmt.

## 6. Blanketchemie

Das Blanket hat drei Funktionen. Zum einen ist es dazu bestimmt, die Energie der Fusionsneutronen, deren kinetische Energie ca. 80% der Fusionsenergie ausmacht, sowie die Energie, die in den exothermen Neutroneneinfangreaktionen (wie  $^6\text{Li}(\text{n},\alpha)\text{T}$ ) freigesetzt wird und nochmals 12% zur gesamten Fusionsenergie beiträgt, aufzunehmen und in Wärme umzuwandeln, die dann in geeigneter Weise zur Nutzung aus dem Blanket abgeführt werden muß. Zum zweiten ist es, d. h. sein Lithiumanteil, das Targetmaterial, mit dem die in der Fusionsreaktion erzeugten Neutronen in Kernreaktionen den für die Fusion benötigten Brennstoff, das Tritium, liefern. Schließlich dient das Blanket zumindest teilweise auch dazu, die Umgebung des Fusionsreaktors einschließlich der relativ empfindlichen supraleitenden Magnete von der Neutronenstrahlung abzuschirmen.

Daraus ergeben sich folgende Randbedingungen für die Wahl des Blanketmaterials:

1. Es muß einen (Tritium-)Brutfaktor größer 1 ermöglichen.
2. Die Extraktion des gebrütenen Tritiums aus dem Blanket sollte leicht zu bewerkstelligen sein. Das Tritiuminventar im Blanket soll niedrig gehalten werden können.
3. Es darf weder mit dem Gefäßmaterial noch mit dem Kühlmittel, das die Wärmeenergie aus dem Blanket z. B. zu einem Dampferzeuger abführt, reagieren.

Wie bereits in Abschnitt 3 ausgeführt, befaßt sich der zweite Teil des Brennstoffkreislaufs mit der Extraktion des Tritiums aus dem Brüter-Blanket, der Reinigung des erbrütenen Tritiums und seiner Einbringung in das Plasma. Wenn man nun die gleiche Betrachtung Tritium-Brutfaktor vs. Verluste und Verweilzeit wie beim inneren Brennstoffkreislauf [Gl. (5)] für diesen äußeren Kreislauf anstellt und annimmt, daß die Verluste ähnlich wie beim inneren Kreislauf auf 0.1% beschränkt werden können, so folgt diesmal, daß der radioaktive Zerfall ein größeres Gewicht haben sollte, und zwar wegen der zu erwartenden größeren Verweilzeit des Tritiums im Blanket und besonders, wenn größere Mengen ins Kühlwasser transferiert werden ( $f \geq 0.5$ ). Daraus ergibt sich nun wiederum für den Chemiker die Aufgabe, für die potentiellen Brütermaterialien die Parameter zu untersuchen, die die Verweilzeit und damit auch zugleich das Tritiuminventar im Brüter-Blanket bestimmen. Grundsätzlich werden zwei Arten von Blankets in Erwägung gezogen<sup>[50]</sup>:

1. das „flüssige“ Blanket, bestehend aus Lithiummetall oder aus dem eutektischen Lithium-Blei-Gemisch,
2. das Feststoff-Blanket, für das im wesentlichen Li-Verbindungen wie Li-Silicate, -Titanate, -Aluminate in Frage kommen.

### 6.1. Flüssigmetall-Blankets

Betrachten wir zunächst den Fall eines „flüssigen“ Blankets. In dieser Kategorie sind es eigentlich nur die Flüssigmetall-Blankets, bestehend aus reinem Lithiummetall oder aus dem eutektischen Lithium-Blei-Gemisch  $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$  ( $F_p = 508$  K), die ernsthaft berücksichtigt werden<sup>[50, 51]</sup>. Für beide Materialien wurde ein Brutfaktor von größer 1 vorausgesagt. Mehrere Methoden zur Tritiumextraktion wurden nun für diese Art Blanket vorgeschlagen. Die erfolgreiche Entwicklung einer Extraktionsmethode setzt jedoch die Kenntnis grundlegender physikalisch-chemischer Daten, z. B. der Löslichkeit der zu extrahierenden Verbindungen und deren Verteilungsgleichgewichte zwischen den an der Extraktion beteiligten Phasen, voraus. Man weiß, daß Wasserstoff in Metallen im allgemeinen atomar gelöst ist. Seine Verteilung zwischen Metall und Gasphase ist durch das Sievertsche Gesetz bestimmt [Gl. (12)], dessen  $K_S$  gemäß (13) definiert ist. Dabei ist  $S$  die Löslichkeit des Was-

$$S = K_S p^{1/2} \quad (12)$$

$$\lg K_S = A - \frac{B}{T} \quad (13)$$

serstoffs im Metall in Atom-ppm (appm),  $K_S$  die Sievert-Konstante in appm Torr<sup>-1/2</sup>,  $p$  der Wasserstoffpartialdruck in Torr, und  $A$  und  $B$  sind Konstanten ( $B$  steht in Beziehung zur Lösungsenergie).

Die erste Aufgabe des Chemikers war es daher zu klären, ob diese Beziehung auch für die Bedingungen der Fusionstechnologie gilt, d. h. für extrem geringe Tritiumkonzentrationen und hohe Temperaturen. Die Untersuchungen ergaben<sup>[52, 53]</sup>, daß Gleichung (12) unter allen fusionsrelevanten Bedingungen gültig ist. Darüber hinaus wurde festgestellt, daß die Löslichkeit von Wasserstoff in  $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$  mehrere Größenordnungen kleiner ist als in reinem Li-Metall<sup>[53]</sup>, was darauf zurückzuführen ist, daß die Li-Aktivität, die für die Löslichkeit des Wasserstoffs entscheidend ist, in der Mischung weit geringer ist als in reinem Li. Um diese Unterschiede zu veranschaulichen, nehmen wir an, daß 1 appm Wasserstoff in jedem dieser Materialien bei 773 K gelöst ist; dann ergibt sich als Gleichgewichtspartialdruck des Wasserstoffs über dem Li-Metall  $2 \times 10^{-11}$ , über der Li-Pb-Mischung dagegen  $4 \times 10^{-2}$  Torr<sup>[54]</sup>. Unter diesem Gesichtspunkt sollte es wesentlich einfacher sein, Tritium aus dem Gemisch  $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$  zu extrahieren als aus metallischem Lithium.

Trotz der relativ großen Löslichkeit von Tritium in Lithiummetall deuten neuere massenspektrometrische Untersuchungen<sup>[55]</sup> auf eine Möglichkeit hin, Tritium durch Hochtemperaturdestillation von Lithium zu trennen. Diese Versuche haben nämlich gezeigt, daß sich bei Temperaturen über 1300 K vornehmlich Tritiumverbindungen des Typs  $\text{LiT}$  und  $\text{Li}_2\text{T}$  bilden, deren Gleichgewichtspartialdruck über dem Metall um den Faktor 40 und mehr größer ist als der von  $\text{T}_2$ . Es sollte daher möglich sein, durch eine

Hochtemperaturdestillation (in einem Nebenkreis) außerhalb des Blankets das Tritium aus dem Li-Metall zu entfernen.

Eine andere Methode zur Tritiumextraktion könnte sich des Ausfrierens von Tritium bei 78 K in einer Kühlzelle bedienen<sup>[51]</sup>. Da aber bei dieser Temperatur die Löslichkeit von Tritium in Lithium immer noch sehr hoch ist (Schätzungen reichen von 200 Gew.-ppm (wppm) bis 2700 wppm), würde das Tritiuminventar in einem für einen energieproduzierenden Leistungsreaktor typischen, 1630 m<sup>3</sup> großen Lithium-Blanket immer noch unrealistisch hoch sein (160–2200 kg), so daß eine Anwendung dieser Technik nicht mehr ernsthaft erwogen wird.

Mehr Möglichkeiten werden in der Extraktion von Tritium aus Li-Metall über Gettern gesehen<sup>[51]</sup>. Man denkt daran, das flüssige Lithium über ein Bett aus porösen Gettermaterialien zu leiten. Mehrere Metalle wie Yttrium und Cer sowie Legierungen mit ihnen werden zur Zeit auf ihre Getterfähigkeit untersucht<sup>[56]</sup>. Zur Tritiumabtrennung und zur Regenerierung werden diese Getter aus dem Lithiumstrom genommen und im Vakuum erhitzt. Auf die Probleme dieser Technik sowie auf noch ausstehende Untersuchungen wird bei der Besprechung des Li-Pb-Blankets eingegangen werden.

Eine weitere Technik ist die Tritiumextraktion mit einer Salzschnelze<sup>[57]</sup>. In diesem Fall wird das flüssige Li-Metall außerhalb des Blankets bei 445°C mit einer Schmelze aus LiF-LiCl-LiBr, mit der Li-Metall nicht mischbar ist, in engen Kontakt gebracht. Da die Löslichkeit von Tritium in der Salzschnelze weitaus größer ist als im Metall, kann so die Tritiumkonzentration im Li-Metall auf weniger als 0.5 wppm gesenkt werden, d.h. bei einem Blanketvolumen von 1630 m<sup>3</sup> würde das Tritiuminventar im Blanket einen akzeptablen Wert von ungefähr 400 g annehmen. Ein gravierender Nachteil dieses Verfahrens ist jedoch die Anwesenheit von Halogenid-Ionen im Blanketmaterial und die damit verbundene Gefahr einer verstärkten Korrosion der Gefäßmaterialien.

Für die Extraktion von Tritium aus der Li-Pb-Legierung Li<sub>17</sub>Pb<sub>83</sub> kann man ähnliche Techniken wie für die Extraktion aus Li-Metall anwenden<sup>[26]</sup>. Ein wesentlicher Vorteil ist der erheblich größere Tritium-Gleichgewichtspartialdruck über der Metallmischung. Man könnte daher an eine Entfernung des Tritiums durch einfaches Abpumpen der Gasphase über der Metallphase oder durch Permeation durch geeignete Membranen denken<sup>[58]</sup>. Dem steht entgegen, daß sich wegen der relativ langsamem Kinetik des Diffusionsvorgangs der Gleichgewichtsdruck für eine praktische Anwendung nicht schnell genug einstellt. Bestrebungen sind deshalb im Gange, diesen Prozeß dadurch zu beschleunigen, daß man im Gegenstromverfahren das Tritium in der Li-Pb-Legierung mit Heliumgas auswäscht<sup>[59]</sup>. Diesem Verfahren werden zur Zeit die größten Erfolgsausichten eingeräumt.

Wie bei der Tritiumextraktion aus Li-Metall denkt man auch bei der aus Li<sub>17</sub>Pb<sub>83</sub> an die Verwendung von Gettern, die sich bei der geringen Löslichkeit von T in Li<sub>17</sub>Pb<sub>83</sub> einfacher als beim Li-Metall gestalten sollte<sup>[57]</sup>. Yttrium beispielsweise hat bei 500°C eine Löslichkeit für Tritium, die die von Li<sub>17</sub>Pb<sub>83</sub> um den Faktor  $2 \times 10^5$  übersteigt, d.h. wenn man 1800 t Blanketmaterial (Tritium-Gleichgewichtspartialdruck 10<sup>-4</sup> Torr) mit 20 kg Yttrium-Getter in

Kontakt brächte, würden nur 1.3 g Tritium im Blanket verbleiben und 6.7 g vom Getter aufgenommen werden, vorausgesetzt natürlich, daß genügend Zeit für die Gleichgewichtseinstellung zur Verfügung steht. Eine Anwendung der Getter scheiterte bisher jedoch daran, daß noch zu wenig über die Verträglichkeit der vorgesehenen Gettermaterialien, wie U, Zr, Ti und deren Legierungen, mit dem Li-Pb-Gemisch bekannt ist. Sehr wenig Information ist darüber hinaus über den Einfluß von Verunreinigungen wie O, N, C im Li-Pb-Gemisch auf die Wirkung der Getter erhältlich.

## 6.2. Feststoff-Blankets

In den Feststoff-Blankets sollen als Lithiumverbindungen im wesentlichen keramische Materialien des Typs Li<sub>2</sub>O, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> und Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> eingesetzt werden. Außerdem werden bei diesen Materialien für einen Brutfaktor > 1 Neutronenmultiplikatoren wie Beryllium erforderlich sein. Der Beitrag des Chemikers auf diesem Gebiet ist wiederum in erster Linie in der Bestimmung der physikalisch-chemischen Daten der Materialien zu sehen, da diese sowohl für die erfolgreiche Planung der Tritiumextraktion als auch für die Wahl des Gefäßmaterials, das mit dem Blanket in Berührung kommt, von größter Bedeutung sind. Entscheidungskriterien für die Materialauswahl sind hier unter anderem die Geschwindigkeit der Tritiumfreisetzung, das zu erwartende Tritiuminventar des Blankets, das durch adsorbiertes, gelöstes und an Defekte gebundenes Tritium bestimmt wird, sowie die thermische Stabilität. Schematisch sind diese Parameter in Abbildung 18 zusammengefaßt. Dabei sollte insbesondere der Anteil des an Defekte gebundenen Tritiums stark von Strukturveränderungen des Materials im Strahlenfeld abhängig sein.

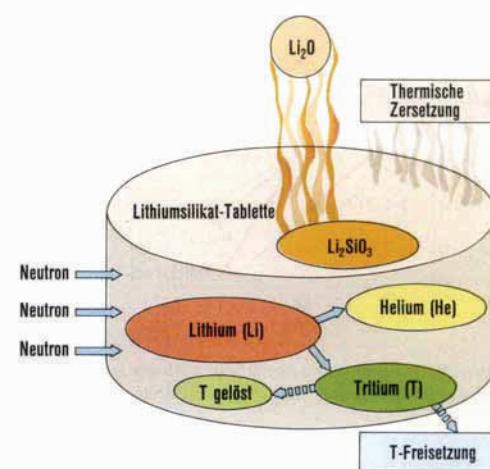


Abb. 18. Schematische Darstellung der thermischen Zersetzung des Brütermaterials Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> sowie der bei der Bildung und Freisetzung von Tritium stattfindenden Prozesse.

Interessant sind in diesem Zusammenhang Untersuchungen<sup>[60]</sup>, die die Bildung und Freisetzung von in der Reaktion  ${}^6\text{Li}(\text{n},\alpha)\text{T}$  in Li<sub>2</sub>O gebildetem Tritium verfolgt haben. Nach Ansicht der Autoren kann Tritium in Li<sub>2</sub>O zunächst sowohl als neutrales Atom als auch als positiv oder negativ geladenes Ion vorliegen (Abb. 19). Die neutralen

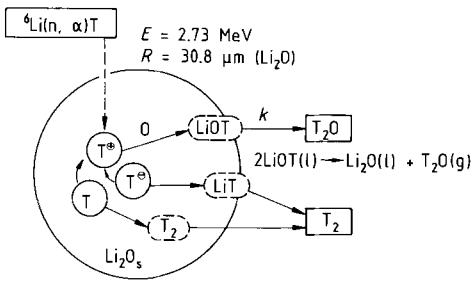


Abb. 19. Schematische Darstellung der bei der Bildung von Tritium und der anschließenden Freisetzung in  $\text{Li}_2\text{O}$  stattfindenden Reaktionen [60].

Teilchen bilden molekulares  $\text{T}_2$ , das aus dem Kristall herausdiffundiert, während aus  $\text{T}^+$  an der Oberfläche zunächst  $\text{LiOT}$  und anschließend  $\text{T}_2\text{O}$  entsteht.  $\text{T}^+$  soll dieser Erklärung zufolge an der Oberfläche über  $\text{LiT}$  schließlich  $\text{T}_2$  ergeben. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die  $\text{T}_2\text{O}$ -Freisetzung ist bei niedrigen Temperaturen ( $T < 570 \text{ K}$ ) die Dissoziation von  $\text{LiOT}$  an der Oberfläche, während bei höheren Temperaturen die  $\text{T}^+$ -Diffusion den Ablauf der Reaktion bestimmt. In Übereinstimmung mit zahlreichen anderen Ergebnissen lässt sich zusammenfassen, daß bei fusionsrelevanten Temperaturen der Tritiumtransport im Innern der in Frage kommenden Verbindungen durch Diffusion bestimmt wird. Abbildung 20 zeigt für eine Reihe möglicher Brütermaterialien die Diffusionskonstante als Funktion der Temperatur<sup>[61]</sup>. Daraus ergibt sich beispielsweise, daß die Diffusionskonstante von Tritium – wie zu erwarten – in den flüssigen Blanketmaterialien mehrere Größenordnungen höher liegt als in den Keramiken.

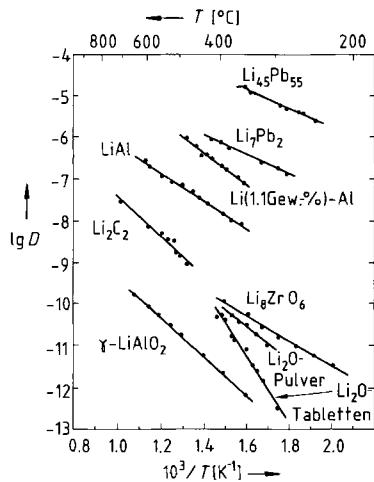


Abb. 20. Diffusionskonstante  $D [\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}]$  von Tritium als Funktion der Temperatur für eine Reihe von potentiellen Brütermaterialien [61].

Diese Untersuchungen ergaben weiterhin, daß die Aktivierungsenergie für die Diffusion relativ groß ist<sup>[62]</sup>, so daß beispielsweise in  $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ -Teilchen mit einem Durchmesser von  $200 \mu\text{m}$  bei  $1273 \text{ K}$  eine mittlere Verweildauer von  $4 \text{ s}$  gemessen wurde, während sie bei  $873 \text{ K}$  um den Faktor 100 größer war. Da aber durch die Geometrie des Blankets bedingte Temperaturgradienten stets vorhanden sein werden, ist mit deutlichen Unterschieden in der T-Rückhaltung in den verschiedenen Bereichen des Blankets zu rechnen, was bei der Berechnung des Tritiuminventars berücksichtigt werden muß.

Von ausschlaggebender Bedeutung für die Eignung einer Keramik als Brütermaterial ist, daß sie eine geringe Löslichkeit für Wasserstoff aufweist. Während Daten zur Diffusion der Wasserstoffisotope in keramischen Brütermaterialien von mehreren Autorengruppen veröffentlicht wurden<sup>[61, 63]</sup> (siehe Abb. 20), ist bisher nur sehr wenig über die physikalische Löslichkeit von Tritium in diesen Materialien bekannt<sup>[64]</sup>. Ein wesentlicher Grund dafür sind sicherlich die prinzipiellen Schwierigkeiten, diese Größen meßtechnisch zu erfassen.

Neuere volumetrische Messungen sowie Messungen mit radioaktiven Tracern<sup>[65]</sup> ergaben sehr geringe Löslichkeiten von ca.  $10^{-5}$  mol Wasserstoff pro mol  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  im Bereich von  $720$ – $820 \text{ K}$ . Sie sind in Abbildung 21 zusammen mit Wasserstofflöslichkeiten einiger anderer Feststoffe zusammengestellt<sup>[65]</sup>. Diese Messungen zeigten aber auch, daß Verunreinigungen in den Keramiken zu deutlich unterschiedlichen Ergebnissen führen können. Sehr wenig ist im übrigen zur Zeit über den Einfluß von strahleninduzierten Defekten auf die Löslichkeit bekannt.

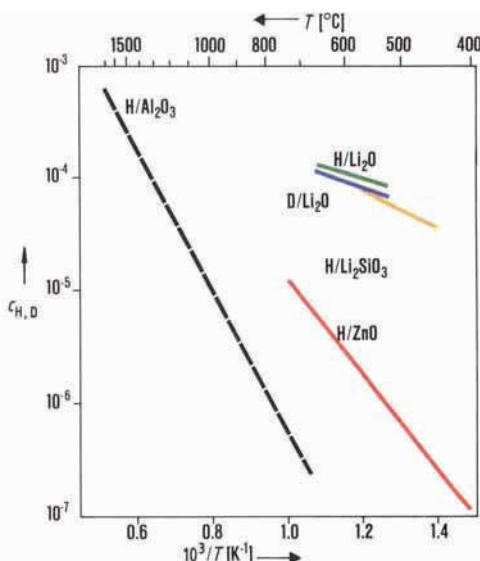


Abb. 21. Wasserstofflöslichkeit  $c$  (als Wasserstoffmolenbruch) als Funktion der Temperatur für mehrere Keramiken.

Die bisher vorliegenden Diffusionsmessungen würden für eine Untergrenze der Blanketbetriebstemperatur von  $570$ – $600 \text{ K}$  sprechen, da man dann einen ausreichend schnellen Wasserstofftransport erwarten kann. Die obere Temperaturlinie ist durch eine andere Eigenschaft dieser Materialien gegeben, nämlich durch ihre Eigenschaft, bei höheren Temperaturen die Porosität zu verlieren oder zu sintern<sup>[50]</sup>. Dies geschieht normalerweise bei Temperaturen höher als  $0.8 T_m$ , wobei  $T_m$  die Schmelztemperatur in K ist; d.h. das thermische Sintern beginnt im allgemeinen zwischen  $1070$  und  $1570 \text{ K}$ . Da bekannt ist, daß Strahlenefekte bereits bei niedrigeren Temperaturen zur „Schließung der Porosität“ führen können, sollte in Zukunft verstärkt der Einfluß von Strahlen auf die thermische Beständigkeit dieser Verbindungen untersucht werden. Zur Zeit ist noch sehr wenig darüber bekannt, ebenso wie darüber, inwieweit strahleninduzierte Defekte die Tritiumdiffusion beeinflussen können oder welche Art von Barrieren sie für diese Diffusion darstellen.

Was den Prozeß der thermischen Freisetzung anbelangt, so ist, wie bereits zu Abbildung 19 ausgeführt, der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Diffusion von Tritium durch das Innere des Festkörpers. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß in Untersuchungen, in denen T in der Reaktion  $\text{Li}(\text{n},\alpha)\text{T}$  gebildet wurde, dieses Tritium in Form von HTO aufrat, wenn die Reaktion in sauerstoffhaltigen Verbindungen stattfand<sup>[60]</sup>, während es in sauerstofffreien Verbindungen als HT gefunden wurde<sup>[66]</sup>. Da die Reichweite des in der Kernreaktion gebildeten Rückstoß-Tritiumteilchens nur sehr gering ist und nicht erwartet werden kann, daß Tritium in Form von HTO durch das Festkörperinnere diffundiert, ist aus obiger Beobachtung zu schließen, daß die Reaktion, die zwischen den „heißen“ Rückstoß-Tritiumteilchen und ihrer Umgebung abläuft, nur wenig Einfluß auf die Form hat, in der das gebildete Tritium den Festkörper verläßt. Es werden, besonders bei den im Blanket herrschenden hohen Temperaturen, Oberflächenreaktionen zwischen der Tritiumverbindung und den Blanketmaterialien ablaufen und die endgültige chemische Form des extrahierten oder freigesetzten Tritiums bestimmen.

Eine schlüssige Antwort auf die Frage, ob und wie effizient Tritium aus verschiedenen Blanketmaterialien extrahiert werden kann, kann am besten durch entsprechende Experimente gefunden werden. Solche Experimente werden derzeit an mehreren Stellen gemacht. Die Ergebnisse sind durchaus zufriedenstellend. So konnte z. B. eine Forschergruppe vom Argonne National Laboratory bei einem am Oak-Ridge-Forschungsreaktor durchgeföhrten Neutronenbestrahlungsexperiment zeigen, daß mehr als 99.9% des theoretisch zu erwartenden Tritiums aus einer festen Li-Keramik bei Temperaturen zwischen 860 und 920 K extrahiert werden können<sup>[93]</sup>.

In einem Keramik-Blanket dürfte die Extraktion von Tritium mit Hilfe des Treibgasstroms (Helium) die einfachste Methode sein<sup>[25, 67]</sup>. Zur Abtrennung des Tritiums, das wie die Argonne-Versuche gezeigt haben, als  $\text{T}_2$ , vielleicht mit Beimengungen an HTO, vorliegen wird, vom Helium sind mehrere Prozesse vorstellbar, wobei ähnliche Überlegungen gelten wie für die bei der Plasmaabgasreinigung eingesetzten Methoden (Abschnitt 5)<sup>[26]</sup>. Ein Prozeß basiert auf der katalytischen Verbrennung des Tritiums zu HTO oder  $\text{T}_2\text{O}$  und dessen Kondensation in einer Kühlfaile oder Adsorption auf einem Molekularsieb<sup>[68]</sup>. Das gebildete Wasser muß dann entweder durch Reduktion auf einem Heißmetallbett (Uran)<sup>[69]</sup> oder – wie neuerdings vorgeschlagen – elektrolytisch zerlegt werden, bevor eine Isotopentrennung durchgeföhrzt werden kann.

Die Reduktion mit Uran ist teuer und führt wie in Abschnitt 5.1.2 erwähnt zu Abfallproblemen. Bei der Elektrolyse tritiierten Wassers mit hoher spezifischer Aktivität an T treten allerdings ebenfalls Probleme auf: Bei konventionellen Elektrolysesystemen, die wäßrige KOH als Elektrolytflüssigkeit verwenden, würde z. B. der T-H-Austausch zu einer starken Anreicherung von Tritium im Elektrolyten führen und damit zu einer untragbaren Erhöhung des Tritiuminventars; dazu kämen noch die Probleme mit der Abfallbeseitigung und der Rückgewinnung des Tritiums aus dem Elektrolyten. Neuere Entwicklungen auf diesem Gebiet gehen daher von einer besonders kompakten Bauweise mit äußerst geringem Elektrolytvolumen aus<sup>[70]</sup>. Bei

einem anderen Typ von Elektrolyseur, der mit Feststoffelektrolyten, wie synthetischen Polymeren, arbeitet, tritt das Problem der Strahlenschädigung dieser Membranen auf, so daß damit noch keine zufriedenstellenden Lösungen für den Dauerbetrieb gefunden wurden.

Eine andere moderne Entwicklung, die Hochtemperaturelektrolyse<sup>[71]</sup>, bedient sich eines anorganischen Feststoffelektrolyten aus stabilisierter  $\text{ZrO}_2$ -Keramik (Abb. 22), der beim Elektrolysebetrieb ortsfest und unverändert bleibt. Die Anlage kann bei 370–1270 K betrieben werden. Der eingespeiste Wasserdampf wird an der Kathodenseite der Elektrolysemembran unter dem Einfluß der angelegten Spannung zerlegt.

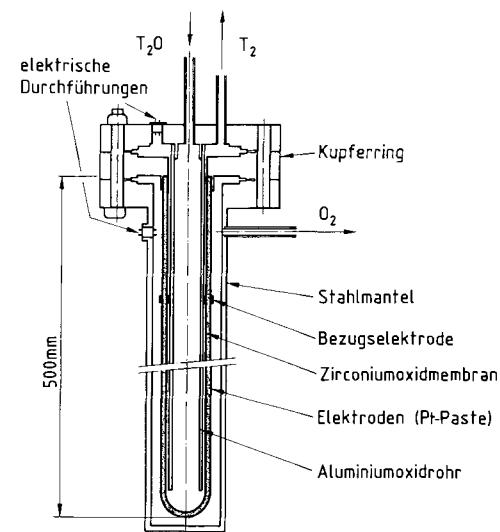


Abb. 22. Schematische Darstellung einer Zelle für die Hochtemperaturelektrolyse von tritiertem Wasser [71].

Was die thermische Beständigkeit der Brütermaterialien betrifft, so interessiert nicht nur die bereits behandelte Veränderung der Porosität als Funktion der Temperatur, sondern auch die Möglichkeit der thermischen Zersetzung der Verbindungen und die damit verbundene Bildung von aggressiven Produkten, die zu einer Korrosion der Gefäßmaterialien beitragen könnten. Derartige Untersuchungen<sup>[72–75]</sup> wurden und werden mit Knudsen-Effusionszellen-Massenspektrometern durchgeföhrzt, die die Identifikation und die Bestimmung der Menge (Dampfdruck) der bei den höheren Temperaturen gebildeten Spezies ermöglichen. Die zu untersuchenden Verbindungen werden in der Knudsen-Zelle bei genau einzustellender Temperatur stark erhitzt, die gasförmigen Spezies in die Ionenquelle des Massenspektrometers überführt und ionisiert und ihre Spektren gemessen. Eine so erhaltene Dampfdruckkurve für Li über  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  als Funktion der Temperatur ist unter anderem in Abbildung 23 gezeigt<sup>[76]</sup>.

Die zweite Aufgabe des Blankets ist die Umwandlung der kinetischen Energie der Fusionsneutronen in Wärme und die sich daran anschließende Überführung dieser Wärme an einen Dampferzeuger. Dazu bedarf es eines Kühlmittels, das wegen der allgemein bekannten Vorzüge wahrscheinlich Wasser sein wird. Heliumgas wäre eine andere Möglichkeit.

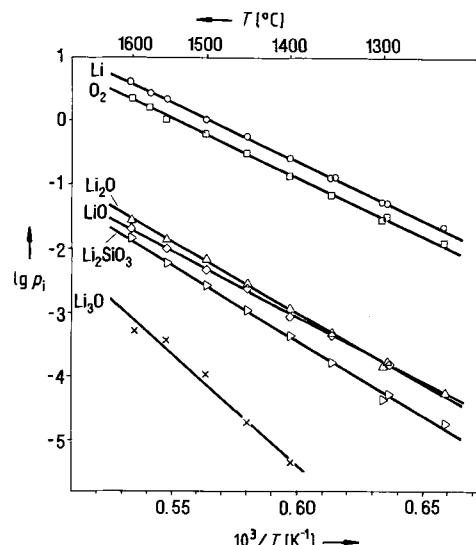


Abb. 23. Partial sättigungsdampfdrücke  $p_i$  [Pa] mehrerer Verbindungen über  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  als Funktion der Temperatur [76].

### 6.3. Tritiumentfernung aus dem Kühlmittel

Das Problem, das mit Wasser als Kühlmittel auftritt, ist, daß wegen der geringen Löslichkeit von Tritium in den meisten Blanketmaterialien – einer der Gründe für eben diese Materialauswahl – der Tritium-Gleichgewichtspartialdruck über dem Flüssigmetall- oder Festkörper-Blanket relativ groß sein wird, was bei den im Blanket herrschenden Temperaturen von über 600–800 K eine erhebliche Tritiumdiffusion durch die Wände der Rohrleitungen in das Kühlwasser zur Folge hat. Ein Beispiel soll das Ausmaß dieser Diffusion verdeutlichen: Bei einer Wasserstoffkonzentration von 1 appm in Lithiummetall ist der Wasserstoff-Gleichgewichtspartialdruck bei 770 K über dem Metall  $2 \times 10^{-11}$  Torr. Sieverts Konstante für Edelstahl (SS 316) ist 9.1, was zu einer Diffusion von  $4 \times 10^{-5} \text{ cm}^3$  Wasserstoff pro Stunde (NTP, d.h. bei 25°C und 1 atm) durch eine Wandfläche von 1 m<sup>2</sup> bei einer Wandstärke von 1 mm führt. Dies entspricht ungefähr 10<sup>-4</sup> Ci Tritium pro Stunde<sup>[54]</sup>. Dieselbe Überlegung ergibt im Fall von Li<sub>17</sub>Pb<sub>83</sub>, über dem der Wasserstoffpartialdruck unter den gleichen Bedingungen erheblich höher ist ( $4 \times 10^{-2}$  Torr), daß 1.8 cm<sup>3</sup> (NTP) oder 4.8 Ci Tritium pro Stunde in das Kühlmittel diffundieren. Natürlich wird sich dieser Gleichgewichtspartialdruck nicht einstellen können, wenn das Tritiumgas über dem Blanket kontinuierlich abgesaugt oder mit Heliumgas abgeführt wird. Dennoch muß man davon ausgehen, daß erhebliche Mengen an Tritium in das Kühlwasser gelangen und daraus periodisch entfernt werden müssen; dazu kommt noch das Kühlwasser, das für die Kühlung der ersten Wand eingesetzt wird und in das ebenfalls bedeutende Mengen an Tritium diffundieren werden (Abb. 24). Andere tritiumhaltige wässrige Lösungen fallen bei der Dekontaminierung der Raum- und Boxenabluft durch Oxidation des Tritiums an.

Zur Zeit sind nur ganz grobe Abschätzungen der Tritiumpermeation in das Kühlwasser möglich. Man geht im allgemeinen bei einem energieproduzierenden Reaktor von einer Gleichgewichtspermeationsgeschwindigkeit von  $10^2$ – $10^4$  Ci Tritium pro Tag aus. Es wurde vorgeschlagen, die

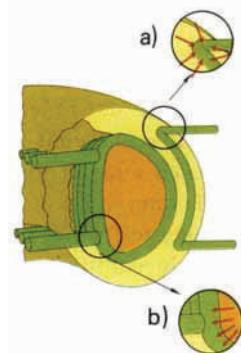


Abb. 24. Schematische Darstellung der Tritiumdiffusion ins Kühlwasser. a) Tritiumdiffusion ins Kühlwasser des Blanketmantels (Wärmeabnahme); b) Tritiumdiffusion ins Kühlwasser der ersten Wand (Divertoren, Limitoren).

Tritiumkonzentration im Kühlwasser auf 2–10 Ci pro Liter zu begrenzen, was bei den angenommenen Kühlwassermengen durch eine tägliche Detritierung von ca. 1000 Liter pro Tag erreicht werden kann. Mehrere Verfahren stehen hierfür zur Verfügung. Die fraktionierende Wasserdestillation allerdings, wie sie bei der Aufarbeitung oder als letzter Prozeßschritt bei der Herstellung von schwerem Wasser angewendet wird (Verdünnungsfaktor zwischen  $10^{-1}$  und  $10^{-2}$ ; der Verdünnungsfaktor gibt das Verhältnis D/H oder T/H im Wasser an), eignet sich nicht für die Abreicherung von Tritium im Kühlwasser, da hier der Verdünnungsfaktor kleiner als  $10^{-7}$  sein wird. Es müssen daher effektivere Anreicherungsprozesse eingesetzt werden, bevor der tritiumangereicherte Wasserstoffstrom der kryogenen Fraktionierung unterzogen wird. Drei der am meisten untersuchten Verfahren sollen hier kurz diskutiert werden.

Das erste ist der katalysierte Dampfphasenaustausch (Vapour-phase Catalytic Exchange, VPCE)<sup>[77]</sup> gemäß Gleichung (14) im Gegenstromverfahren bei Betriebstemperaturen von etwa 500 K, d.h. mit überhitztem Wasserdampf.



Das Verfahren hat den Vorteil, daß der Katalysator nicht durch flüssiges Wasser desaktiviert wird, allerdings muß der Austausch in mehreren Kaskaden durchgeführt werden, was ein relativ umfangreiches System erfordert und wiederholtes Verdampfen, Überhitzen und Kondensieren des Wassers einschließt, so daß eine beträchtliche Menge Energie verbraucht wird.

Der zweite Prozeß ist der katalysierte Austausch in der flüssigen Phase (Liquid-phase Catalytic Exchange, LPCE)<sup>[78]</sup> mit einem hydrophoben Katalysator [Gl. (15) und (16)]. Tritium wird dabei im Gegenstromverfahren



zwischen tritiertem Wasser und gasförmigem Wasserstoff ausgetauscht.

Das dritte Verfahren ist die Kombination von Elektrolyse und katalytischem Austausch (Combined Electrolysis-Catalytic Exchange, CECE)<sup>[79]</sup>. In diesem Fall wird, wie in Abbildung 25 gezeigt, das Kühlwasser auf die Kolonne, die den hydrophoben Katalysator enthält, aufgegeben. Es

tauscht mit dem im Elektrolyseur erzeugten (tritiumhaltigen) Wasserstoffstrom aus, wobei sich Tritium im Wasser anreichert [Gl. (17)]. Das tritiumangereicherte flüssige



Wasser gelangt in den Elektrolyseur, in dem es gespalten wird. Ein Teil des tritiumhaltigen Wasserstoffstroms wird der Tieftemperaturrektifikationskolonne, der Rest wieder – wie oben beschrieben zum Austausch mit dem tritierten Wasser – der Katalysatorkolonne zugeführt. Der Wasserstoffstrom wird am Kopfende der Austauschkolonne mit Sauerstoff verbrannt.

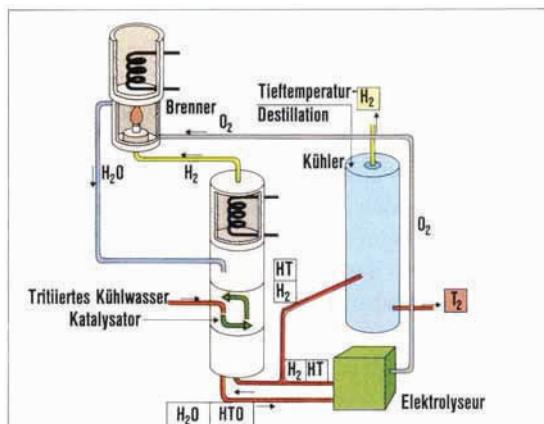


Abb. 25. Schematische Darstellung der Tritiumanreicherung mit dem CECE-Verfahren [79].

Voraussetzung für die erfolgreiche Anwendung der beiden letztgenannten Verfahren war die Entwicklung eines hydrophoben Katalysators<sup>[29,80]</sup>, bei dem besonders wegen der Probleme mit der Entsorgung von tritiumverseuchtem Material großer Wert auch auf die Stand- und Abriebfestigkeit, die Strahlenbeständigkeit und die relative Unempfindlichkeit gegenüber Verunreinigungen gelegt wurde. Katalysatoren dieser Art auf der Basis Platin-Kohlenstoff-Teflon sind seit einiger Zeit bekannt, und sie konnten zu Katalysatoren weiterentwickelt werden, die den genannten Ansprüchen voll genügen.

Andere Verfahren, die für die Abtrennung von Tritium aus wässrigen Lösungen vorgeschlagen wurden, beruhen auf der Anwendung von Lasern, beispielsweise die selektive photochemische Dissoziation der C-T-Bindung in Trifluormethan (nachdem das im Wasser gebundene H und T in Trifluormethan überführt worden ist)<sup>[48]</sup> oder die photochemische Dissoziation von tritiertem Wasser in Gegenwart von Halbleiterkatalysatoren wie Pt auf TiO<sub>2</sub>, die in der wässrigen Phase kolloidal verteilt sind<sup>[81]</sup>. Weiterhin wird die katalytische Reduktion von tritiertem Wasser mit Kohlenmonoxid (Wassergasreaktion) ins Auge gefaßt.

Entscheidend bei der Wahl des Verfahrens werden aber, wenn man mit der Diffusion größerer Mengen Tritium ins Kühlmittel rechnen muß, auch die jeweils charakteristische Verweilzeit von Tritium und das Tritiuminventar in den einzelnen Systemen sein. In dieser Hinsicht dürfte das CECE-Verfahren den anderen, vielleicht mit Ausnahme der Laser-Trennung, überlegen sein.

## 7. Analytik

Die analytischen Probleme, die im Brennstoffkreislauf eines Fusionsreaktors auftreten, sind schon bei der Behandlung der Kreislaufelemente angedeutet worden. So müssen bei der Plasmaabgasreinigung, wenn man einmal von der Plasmadiagnostik absieht, im wesentlichen schnell und wenn immer möglich im Durchfluß die Konzentrationen tritiierter Verunreinigungen bestimmt werden. Dazu eignen sich konventionelle Methoden wie Massenspektrometrie, FT-IR- und Laser-Raman-Spektroskopie, die jedoch den speziellen Bedingungen, insbesondere dem in-line-Betrieb, angepaßt werden müssen<sup>[82]</sup>.

Die Bestimmung von Materialeigenschaften, Diffusion etc. erfordert thermochemische Methoden wie Thermo-gravimetrie, Röntgenbeugung, elektrochemische Knudsen-Effusionszellen-Massenspektrometrie und insbesondere oberflächenanalytische Techniken, z. B. ESCA- und Auger-Spektroskopie sowie Sekundärionenmassenspektrometrie, bei der Untersuchung der weitgehend an der Oberfläche von Gettern ablaufenden Reaktionen<sup>[83]</sup>. Qualitätskontrolle z. B. bei der Herstellung der Blanketmaterialien wird wie üblich mit optischer Spektroskopie (AAS, AES, AFS usw.) sowie durch Röntgenfluoreszenzspektroskopie und Neutronenaktivierungsanalyse möglich sein.

Größere Schwierigkeiten ergeben sich bei der laufenden Kontrolle der Verunreinigungen in einem Flüssigmetall-Blanket, für die noch keine unter realistischen Bedingungen erprobten Methoden existieren.

Wie bereits in Abschnitt 6 erwähnt, ist ein wichtiger Gesichtspunkt bei der Auswahl des Blanketmaterials seine Verträglichkeit mit dem umgebenden Gefäßmaterial. Bei einem Flüssigmetall-Blanket kommt noch der Einfluß von Verunreinigungen auf die Aggressivität des Blanketmaterials gegenüber dem Gefäßmaterial hinzu, der z. B. zu einer verstärkten lokalen Korrosion führen kann. Es ist daher dringend notwendig, gerade Verunreinigungen wie Stickstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlenstoff im Flüssigmetall-Blanket laufend zu überwachen.

Für Wasserstoff und Kohlenstoff wurden Monitore vorgeschlagen<sup>[84]</sup>, die auf dem Prinzip der Diffusion dieser Verunreinigungen durch geeignete Membranen bei höheren Temperaturen beruhen. Wie in Abbildung 26 zu sehen, besteht ein solcher in-line-Wasserstoffmonitor aus einer

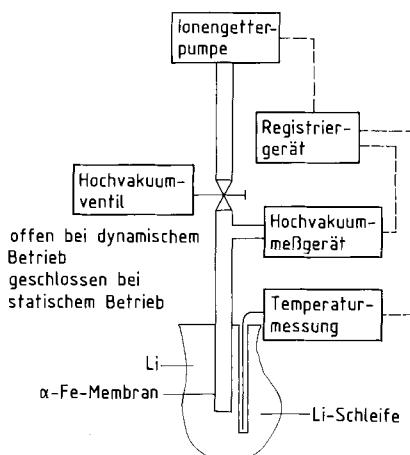


Abb. 26. Schematische Darstellung eines in-line-Wasserstoffmonitors [84].

$\alpha$ -Fe-Membran, durch die bei einer Betriebstemperatur von 350°C Wasserstoff, der dann kontrolliert abgepumpt wird, diffundieren kann. Der sich ergebende Wasserstoffpartialdruck wird gemessen.

Beim Kohlenstoffmonitor diffundiert der Kohlenstoff ebenfalls durch eine  $\alpha$ -Fe-Membran, allerdings bei einer Temperatur von 500°C. Die auf der Innenseite aufgebrachte Eisenoxidschicht oxidiert den durchdiffundierenden Kohlenstoff zu CO, das entweder in dieser Form oder nach katalytischer Umwandlung in CH<sub>4</sub> flammenphotometrisch bestimmt wird.

Die in-line-Sauerstoff- und -Stickstoffmonitore<sup>[84]</sup>, die zur Zeit im wesentlichen noch im Versuchsstadium sind, basieren auf dem elektrochemischen Prinzip. In Schema 1 ist eine solche Meßanordnung für Sauerstoff skizziert, in Schema 2 für Stickstoff.

	Feststoffelektrolyt	Referenzelektrode
Li(O)	// ZrO <sub>2</sub> ·MgO	// In-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
oder		
Li <sub>17</sub> Pb <sub>83</sub> (O) // (ZrO <sub>2</sub> -MgO oder ThO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) //	In-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	

Schema 1. Meßanordnung eines in-line-Sauerstoffmonitors.

	Feststoffelektrolyt	Referenzelektrode
Li(N)	// AlN	// Cr-Cr <sub>2</sub> N
oder		
Li <sub>17</sub> Pb <sub>83</sub> (N)		

Schema 2. Meßanordnung eines in-line-Stickstoffmonitors.

Das Problem ist in beiden Fällen die mangelnde Verträglichkeit der Feststoffelektrolyten mit dem Flüssigmetall Li oder Li<sub>17</sub>Pb<sub>83</sub>, die zu einer raschen Zersetzung führt. Die Entwicklung beständigerer Systeme wird für den Elektrochemiker noch eine große Aufgabe sein.

## 8. Sicherheitsaspekte beim Betrieb eines Fusionsreaktors

Unvermeidlich wie die Diffusion von Tritium in das Kühlwasser wird auch die Freisetzung von nicht zu vernachlässigenden Mengen in die Atmosphäre der Handschuhboxen, in denen viele der hier beschriebenen Verfahren durchgeführt werden müssen, und natürlich in die Umgebung des Fusionsreaktors sein.

Die Tritiumentfernung aus einer Handschuhbox-Atmosphäre gelingt heute problemlos. Sie beruht auf der katalytischen Verbrennung des Wasserstoffs und der anschließenden Adsorption des Wassers auf geeigneten Materialien<sup>[26]</sup>. Ein anderes Verfahren, das bereits versuchsweise eingesetzt wurde, bedient sich der katalytischen Addition des Wasserstoffs an eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung in geeigneten organischen Verbindungen, z. B. Linolsäure<sup>[85]</sup>. Dabei wird die Handschuhbox-Atmosphäre im Gegenstrom durch eine Linolsäurelösung, die einen Platin-Katalysator enthält, gepumpt. Im Hinblick auf die Entsorgung wäre die Addition an eine feste Verbindung jedoch wünschenswerter. Daher wurden bestimmte Organometallverbindungen als Getter für T<sub>2</sub> und HT vorgeschlagen, bei denen die Tritiumaddition an eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppel- oder -Dreifachbindung im Molekül durch ein ebenfalls vorhandenes Schwermetallatom kata-

lysiert würde<sup>[86]</sup>. Diese Untersuchungen zeigen aber, daß bei Anwesenheit von Sauerstoff der gleiche Katalysator auch die Oxidation von Tritium zu Wasser stimuliert, so daß der Vorteil dieser Methode, Tritium ohne das radiologisch gefährlichere Zwischenprodukt Wasser in fester Form zu immobilisieren, wieder verloren geht. Daher eignen sich diese Organometallverbindungen sicherlich auch nicht für die Detritierung von Raumabluft, wofür bisher immer noch die konventionelle Methode der katalytischen Tritiumverbrennung und anschließenden Adsorption des Wassers auf Molekularsieben vorgesehen ist.

Wünschenswert wäre jedoch ein Katalysator, der eine effektive Verbrennung von geringen Tritiummengen in Luft bei Raumtemperatur bewirken kann, da es unökonomisch ist, wie zur Zeit noch erforderlich, laufend ein größeres Katalysatortbett auf höheren Temperaturen zu halten. Ein besseres Verständnis der Kinetik der Oxidation von Tritium mit atmosphärischem Sauerstoff zu tritiertem Wasser<sup>[87]</sup> ermöglichte Fortschritte in der Entwicklung von Katalysatoren mit den verlangten Spezifikationen auf der Basis Platin/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Palladium/Kaolin und Palladium/Zeolith. Sie haben jedoch noch nicht die Anwendungsreife als zuverlässige Notreinigungssysteme erreicht. Bei allen diesen Verfahren wird das gebildete Wasser anschließend auf Molekularsieben adsorbiert.

Die Überwachung der Tritiumaktivität im Reaktorgebäude und der Tritiummenge, die über die Abluft an die Umwelt abgegeben wird, verlangt Detektoren, die maximale Konzentrationen an Tritium in Form von HTO von  $5 \times 10^{-10}$ , wie sie für die Arbeit in überwachten Bereichen festgelegt wurden, bis zu  $10^{-12}$  g T pro m<sup>3</sup> Luft, wie sie für kontrollierte Bereiche außerhalb von Reaktoren als maximale Belastung für beruflich nicht überwachtes Personal vorgesehen sind, messen können.

Die zur Zeit immer noch empfindlichste Technik ist diskontinuierlich und beruht auf der katalytischen Verbrennung der vorliegenden gasförmigen, tritiumhaltigen Substanzen, z. B. T<sub>2</sub>, HT, der Adsorption des entstandenen HTO und der Bestimmung seiner Menge durch Flüssigkeitsszintillationsspektroskopie.

Eine kontinuierliche Überwachung gasförmiger T-Verbindungen, insbesondere von HT und T<sub>2</sub>, in Gegenwart von  $\gamma$ -Strahlung und radioaktiven Edelgasen wie <sup>85</sup>Kr und <sup>133</sup>Xe ist mit den meisten heute kommerziell erhältlichen Monitoren möglich. In der einfachsten Ausführung bestehen sie aus drei Ionisationskammern im Sandwich-Aufbau und arbeiten nach dem Prinzip der Antikoinzidenzzählung<sup>[88]</sup>. Die kleinere innere Kammer ist so dimensioniert, daß sie gerade die weiche Tritium-Betastrahlung (<0.018 MeV) quantitativ absorbiert. Sie wird von dem zu untersuchenden Gasstrom durchflossen. Die von anderen radioaktiven Edelgasen (Spaltgasen etc.) abgegebene höherenergetische Strahlung und externe  $\gamma$ -Strahlung durchdringen die Wand dieser Zählkammer und werden in einer der beiden geschlossenen äußeren Zählkammern registriert. Nur Signale aus der inneren Zählkammer, die kein simultanes Signal aus einer der äußeren Zählkammern aufweisen und daher aus dem Tritiumzerfall stammen, werden registriert.

Der dynamische Bereich solcher Detektoren liegt zwischen  $10^{-2}$  und  $10^7$   $\mu\text{Ci m}^{-3}$  je nach Bauart in Gegenwart von  $\gamma$ -Strahlung und radioaktiven Edelgasen und schließt

damit die zulässige Konzentration von  $5 \times 10^{-3}$  Ci HT oder T<sub>2</sub> pro m<sup>3</sup> in kontrollierten Bereichen ein. Ein anderer Detektortyp<sup>[89]</sup> beruht auf folgendem Prinzip: Die Pulsanstiegszeit in einem Proportionalzährohr hängt von der Geschwindigkeit ab, mit der die Elektronen ( $\beta$ -Teilchen) zum Zählraum wandern. Je kürzer die Reichweite der  $\beta$ -Teilchen ist, d. h. je weicher die Betastrahlung ist, desto geringer werden die Fluktuationen in der Ankunftszeit sein. Trägt man die Zählrate als Funktion der Pulsanstiegszeit auf (Abb. 27), so ergeben sich deutlich zwei Bezirke; nur die unter A zusammengefaßten Signale stammen vom Tritiumzerfall und werden registriert. Bei Verwendung von Zählern dieser Bauart mit einem Volumen von 3 L können  $2 \times 10^{-8}$  g m<sup>-3</sup> oder  $2 \times 10^{-1}$   $\mu\text{Ci m}^{-3}$  Tritium in Gegenwart vergleichbarer <sup>85</sup>Kr-Aktivitäten nachgewiesen werden.

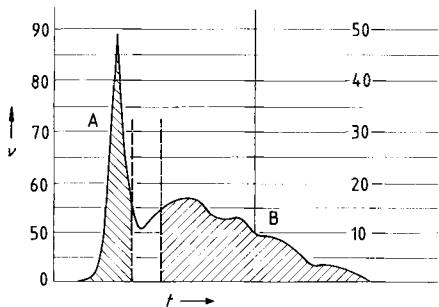


Abb. 27. Relative Zählrate  $v$  vs. Pulsanstiegszeit  $t$  in einem Berthold-Typ-Tritiummonitor [89]. Untergrund: 1000 cpm (counts per minute); T: 300 cpm; Meßzeit = 20 min; relative Fließgeschwindigkeit Luft/Methan = 1/4.

In diesem Zusammenhang sei auch auf die Notwendigkeit hingewiesen, Tritium in seinen verschiedenen Formen getrennt zu detektieren, da seine radiologische Toxizität stark davon abhängt, ob es beispielsweise als HT oder T<sub>2</sub> oder als weit gefährlicheres HTO oder T<sub>2</sub>O vorliegt<sup>[90]</sup>; die radiologische Toxizität von tritiertem Wasser ist etwa um den Faktor 25000 größer als die von HT oder T<sub>2</sub>, weil diese zum größten Teil wieder ausgeatmet werden und die Durchlässigkeit des menschlichen Gewebes für HT geringer ist als für HTO.

Bei den bisher gebräuchlichen Tritiumdurchflußmonitoren konnte eine Selektion der Tritiumverbindungen durch ein Zweikammernsystem erreicht werden. In der ersten Kammer wurde der Gesamttritiumgehalt bestimmt, dann wurde mit einem Molekularsieb das Wasser entfernt, so daß in der zweiten Kammer nur mehr das Tritium, das als HT oder T<sub>2</sub> vorlag, erfaßt wurde<sup>[88]</sup>. Eine neuere Entwicklung<sup>[88]</sup> macht davon Gebrauch, daß die Permeationsrate von Nafion, einem polymeren Fluorkohlenwasserstoff, für Wasser bis zum Faktor  $10^4$  größer ist als die für Wasserstoff. Das Prinzip eines solchen Monitors ist aus Abbildung 28 zu ersehen. Er besteht aus zwei konzentrischen Zylindern, von denen der innere eine Wand aus Nafion hat. Der zu untersuchende Gasstrom, der HTO, HT und eventuell radioaktive Edelgase enthält, gelangt in das innere Rohr, HTO tritt durch die Membran in den äußeren Zylinder und wird in einen separaten Detektor gespült, während HT neben den Edelgasen in einem konventionellen Tritiumdetektor, wie bereits ausgeführt, nachgewiesen wird.

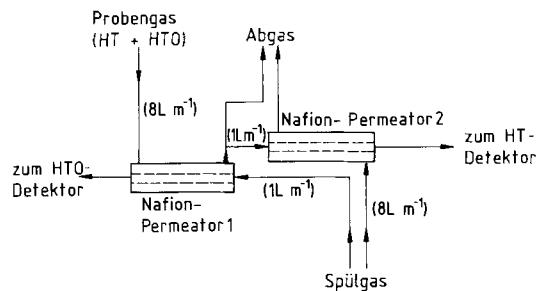


Abb. 28. Schematische Darstellung eines Tritiummonitors zur simultanen Messung von Tritiumgas und tritiertem Wasser [88].

Für den Betrieb eines Fusionsreaktors wird es ganz entscheidend sein, Tritiumverluste nach außen auf einem äußerst niedrigen Niveau zu halten. Dies ist zum einen, wie bereits eingehend diskutiert, aus ökonomischen Gründen nötig. Zum anderen aber wird auch die Akzeptanz dieser neuen Art der Energieerzeugung davon abhängen, daß es gelingt, die radioaktive Belastung der Umwelt so gering wie möglich zu halten, d. h. das Tritium im Fusionsreaktor z. B. durch ein System von ineinander greifenden Umhüllungen weitestgehend zurückzuhalten. Nach bisherigen technischen Erfahrungen<sup>[91]</sup> erscheint es möglich, beim Normalbetrieb eines Fusionsreaktors das Entweichen von Tritium in die Atmosphäre auf jährlich 2 g Tritium zu begrenzen. Daraus ergäbe sich eine maximale jährliche Strahlenbelastung unter ungünstigsten Umständen für die am meisten belastete Person, d. h. die Person, die sich ständig in einer Entfernung von einem Kilometer vom Reaktor aufhält, von 1.5 mrem. Die mittlere Belastung für die in einem Umkreis von 50 km um den Reaktor lebende Bevölkerung betrüge dann 0.001 mrem/Jahr. Diese Werte entsprechen 0.75 bzw. 0.005% der mittleren natürlichen radioaktiven Belastung von 200 mrem/Jahr in der Bundesrepublik und liegen damit deutlich unter der Dosisschwankung der natürlichen Radioaktivität von Ort zu Ort<sup>[90]</sup>.

Die besondere Aufmerksamkeit des Chemikers muß auch den Maßnahmen gelten, die zur Minimierung des tritiumhaltigen und tritiumkontaminierten Abfalls beitragen können. Bei der Aufstellung eines Fließschemas und der Entscheidung zwischen den Methoden, die für die einzelnen Prozeßschritte zur Verfügung stehen, muß daher stets auch der Anfall an radioaktivem Abfall und dessen Beseitigung berücksichtigt werden. Daneben kommt der Frage der Dekontaminierung von tritiumkontaminierten Oberflächen besondere Bedeutung zu, insbesondere wenn man die riesigen Ausmaße der Maschinenteile eines künftigen Fusionsreaktors bedenkt. Es wird daher auch Aufgabe des Chemikers sein, effektivere Methoden zur Dekontaminierung von Oberflächen zu entwickeln, was natürlich ein besseres Verständnis der chemischen Vorgänge, die zur Kontaminierung führen, erfordert.

Beim Betrieb eines Fusionsreaktors werden neben Tritium noch andere radioaktive Produkte auftreten, die eine Folge der Bestrahlung der Gefäß- und Blanketmaterialien mit Fusionsneutronen sind<sup>[90, 92]</sup>. Das Ausmaß der Radioaktivität, die auf diesem Weg erzeugt wird, wird weitgehend von der Element-(und Isotopen)zusammensetzung der verwendeten Materialien abhängen. Es ist zu erwarten, daß es in Zukunft möglich werden wird, Werkstoffe herzustellen, die vorwiegend solche Isotope der verwendeten

Elemente enthalten, die wie die Mo-Isotope mit der Masse 95, 96 und 97, unter Neutronenbestrahlung nur beschränkt radioaktive Nuklide oder zumindest keine langlebigen Radionuklide bilden. Außerdem wird es darauf ankommen, hochreines Blanketmaterial zu verwenden, da dadurch die durch Neutronenbeschluß der Verunreinigungen erzeugte Radioaktivität weitgehend reduziert wird. Ein Vorteil der Fusionsreaktoren ist, daß bei ihnen im Gegensatz zu den Spaltreaktoren keine langlebigen  $\alpha$ -Strahler als Abfall gebildet werden.

Den Einfluß des Materials der ersten Wand auf deren Aktivität zeigt Abbildung 29. Verwendet man einen heute kommerziell verfügbaren Stahl, z.B. AISI-316, dann ergibt sich ein Aktivitätsinventar von etwa  $10^{10}$  Ci nach 5 Vollast-Jahren bei einer Belastung der ersten Wand von 10 MW pro Jahr und  $m^{-2}$ [90]. Dies entspricht dem Aktivitätsinventar eines Spaltreaktors gleicher elektrischer Leistung. Mit „low activation materials“, beispielsweise der Vanadium-Chrom-Titan-Legierung V15Cr5Ti, verringert sich dieses Inventar bereits um eine Größenordnung. Weitere Entwicklungen in dieser Richtung erscheinen möglich.

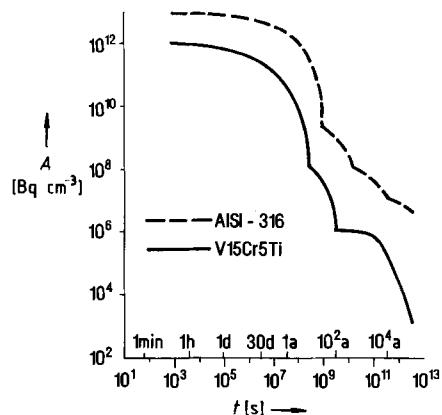


Abb. 29. Spezifische Aktivität  $A$  der ersten Wand eines Fusionsreaktors für zwei verschiedene Wandmaterialien als Funktion der Zeit nach Abschaltung [90].

## 9. Schlußbemerkungen

In diesem Beitrag sind bereits gelöste und noch ungelöste Aufgaben des Chemikers bei der Entwicklung der Fusionstechnologie skizziert worden. Sie alle stellten und stellen sehr hohe Anforderungen an die Fähigkeiten des Chemikers, dürften sich aber – soweit sie noch nicht (endgültig) gelöst sind – dank der Möglichkeiten der modernen chemischen Forschung und Verfahrenstechnik keineswegs als unlösbar erweisen.

*Der Autor möchte seinen Mitarbeitern am Institut für Radiochemie für viele wichtige Hinweise bei der Abfassung des Manuskripts ganz herzlich danken, insbesondere den Herren Dr. Penzhorn, Dr. Ihle, Dr. Glugla, Dr. Albrecht und Dr. Willin. Für die wertvolle Hilfe bei der Durchsicht des Manuskripts und bei der Zusammenstellung der Literatur gilt sein ganz besonderer Dank Fräulein Pfennig.*

Eingegangen am 4. November 1987 [A 704]

[1] Für eine Einführung in den Aufbau und die Technik von Fusionsreaktoren siehe beispielsweise a) J. Eidens, G. H. Wolf, *ATW Atomwirtsch. Atomtech.* 27 (1982) 138; b) R. W. Conn, *Spektrum Wiss.* 12 (1983) 50; c)

- T. Kamash: *Fusion Reactor Physics*, Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, MI, USA 1976.  
 [2] D. A. Dingee, *Chem. Eng. News (NY)* 86 (1979) Nr. 7, S. 30.  
 [3] D. I. Garber, R. R. Kinsey, *Brookhaven Natl. Lab. Rep. BNL* 325 (1976) 3. Aufl., Vol. 2, S. 11.  
 [4] V. S. Crocker, S. Blow, C. J. H. Watson, *U.K. At. Energy Auth. Res. Group Culham Lab. Rep. CLM-P* 240 (1970).  
 [5] P. Hugony, H. Sauvage, E. Roth, *Bull. Inf. Sci. Tech. Commiss. Energ. At. (Fr.)* 178 (1973) 3.  
 [6] U. Fischer, *Kernforschungszent. Karlsruhe Ber. KfK-4255* (1987).  
 [7] M. Z. Youssef, M. A. Abdou, *Fusion Technol.* 9 (1986) 286.  
 [8] Siehe *JET Annu. Rep. 1986, EUR 111 14 EN; JET Prog. Rep. 1986, EUR 111 13 EN; NET Status Rep. 1985, Rep. 51.*  
 [9] J. D. Lawson, *Proc. Phys. Soc. London Sect. B* 70 (1957) 1.  
 [10] F. Carré, E. Proust, A. Rocaboy, *Nucl. Technol. Fusion* 4 (1983) 93.  
 [11] M. A. Abdou, E. L. Vold, C. Y. Gung, M. Z. Youssef, K. Shin, *Fusion Technol.* 9 (1986) 250.  
 [12] G. L. Kulcsinski, J. R. Young, *Radiat. Eff. Tritium Technol. Fusion React. Proc. Int. Conf. 1975, Vol. 2*, S. 38.  
 [13] K. Ehrlich, D. Kaletta, *KfK-Nachr. 11* (1979) Nr. 2, S. 25.  
 [14] TFTR = Tokamak Fusion Test Reactor in Princeton, NJ, USA; TEXTOR = Tokamak Experiment for Technology Oriented Research, Jülich; JET = Joint European Torus, Culham, Großbritannien; NET = Next European Torus.  
 [15] K. Sonnenberg, K. J. Dietz, P. Kupschus, *JET Prog. Rep. 1986, EUR 111 13 EN*, 292.  
 [16] K. L. Wilson, W. L. Hsu, *J. Nucl. Mater.* 145–147 (1987) 121.  
 [17] B. L. Doyle, W. R. Wampler, D. K. Brice, S. T. Picraux, *J. Nucl. Mater.* 93–94 (1980) 551.  
 [18] J. Winter, *J. Nucl. Mater.* 145–147 (1987) 131.  
 [19] B. L. Doyle, *J. Nucl. Mater.* 144 (1986) 280.  
 [20] G. M. McCracken, Vortrag auf der Vortragsveranstaltung „Plasma-Wall Interaction (H-Isotopes with Graphite)“, Garching 1984.  
 [21] E. Vietzke, V. Philipps, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* 23 (1987) 449.  
 [22] a) V. Philipps, E. Vietzke, M. Erdweg, K. Flaskamp, *J. Nucl. Mater.* 145–147 (1987) 292; b) E. Vietzke, K. Flaskamp, V. Philipps, G. Esser, P. Wiengold, J. Winter, *ibid.* 145–147 (1987) 443.  
 [23] P. T. Dawson, *CFFTP (Canadian Fusion Fuels Technology Project) Rep. G-85038* (1984).  
 [24] a) E. Vietzke, K. Flaskamp, V. Philipps, *J. Nucl. Mater.* 128–129 (1984) 545; b) E. Vietzke, V. Philipps, *Int. Hot Atom Chem. Symp. 13th (Mount Fuji, Japan 1987)*, Abstract Nr. 32.  
 [25] P. J. Dinner, M. Chazalon, S. K. Sood, O. K. Kveton, *Fusion Technol.* 8 (1985) 2228.  
 [26] S. K. Sood, O. K. Kveton, *CFFTP Rep. G-86020* (1986).  
 [27] H. Yoshida, S. Konishi, Y. Naruse, *Nucl. Technol. Fusion* 3 (1983) 471.  
 [28] R.-D. Penzhorn, R. Rodriguez, M. Glugla, K. Günther, H. Yoshida, S. Konishi, *Fusion Technol.* 14 (1988) 450.  
 [29] R.-D. Penzhorn, M. Glugla, *KfK-Nachr. 19* (1987) Nr. 1, S. 23.  
 [30] W. M. Müller, J. P. Blackledge, G. G. Libowitz, *Met. Hydrides 1968*.  
 [31] T. Tanabe, T. Yamamoto, S. Imoto, *J. Less-Common Met.* 89 (1983) 393.  
 [32] J. J. Katz, E. Rabinowitch: *The Chemistry of Uranium, (Natl. Nucl. Energy Ser. Manhattan Proj. Tech. Sect. Div. 8* (1951) Vol. 5.1).  
 [33] E. A. Gulbransen, K. F. Andrew, *Met. Trans.* 185 (1949) 741.  
 [34] H. Heimbach, H. R. Ihle, C. H. Wu, *Comm. Eur. Communities Rep. EUR 9183 EN* (1984), Vol. 1, S. 421.  
 [35] R. E. Wilson, C. Barnes, R. Koonz, L. Baker, *Nucl. Sci. Eng.* 25 (1966) 109.  
 [36] SAES Getters, Mailand, Italien.  
 [37] F. H. Spedding, H. A. Wilhelm, *Mon. Tech. Rep. Ames Project CC 1524* (1944).  
 [38] E. Willin, M. Sirch, R.-D. Penzhorn, M. Devillers, *Fusion Technol.* 14 (1988) 756.  
 [39] L. Rosai, M. Borghi, *J. Vac. Sci. Technol.* 11 (1974) 347.  
 [40] J. L. Anderson, *Proc. IEEE* 69 (1981) 1069.  
 [41] J. L. Anderson, *Nucl. Technol. Fusion* 4 (1983) Nr. 2, Teil 2, S. 75.  
 [42] M. Glugla, K. Günther, R.-D. Penzhorn, *Trans. Int. Conf. ENS/ANS 4th 1986*, Vol. 3, S. 197.  
 [43] J. L. Anderson, R. H. Sherman, *Los Alamos Natl. Lab. Rep. LA-6855* (1977) 193.  
 [44] R.-D. Penzhorn, M. Glugla, R. Rodriguez, D. Herbrechter, *Jahrestagung Kerntechnik 1988* (Travemünde).  
 [45] J. R. Bartlit, W. H. Denton, R. H. Sherman, *Proc. Top. Meet. Technol. Controlled Nucl. Fusion* 3 (1978) 778.  
 [46] A. Neubert, H. Heimbach, H. R. Ihle, *Comm. Eur. Communities Rep. EUR 9183 EN* (1984), Vol. 1, S. 417.  
 [47] H. Frischmuth, J. Perchermeyer, A. Stimmelmayr, H. Weichselgartner, *Comm. Eur. Communities Rep. EUR 7983 EN* (1982), Vol. 1, S. 549.

- [48] J. A. O'Neill, K. B. Woodall, J. R. Robins, F. E. Bartoszek, H. D. Morrison, *Fusion Technol.* 8 (1985) 2273.
- [49] W. J. Holtslander, J. M. Yaraskavitch, *At. Energy Can. Ltd. Rep. AECL-7151* (1981).
- [50] M. Abdou, *Argonne Natl. Lab. Rep. FPP-82-1*, Vol. 1.
- [51] J. A. Blink, O. H. Krikorian, N. J. Hoffman in J. L. Gole, W. C. Stwalley (Hrsg.): *Metal Bonding and Interactions (ACS Symp. Ser. 179)* (1982), S. 497.
- [52] A. Neubert, *K. F. Zmbov, High-Temp. Sci.* 6 (1974) 303.
- [53] H. R. Ihle, A. Neubert, C. H. Wu, *Comm. Eur. Communities Rep. EUR 6215* (1978), Vol. 2, S. 639.
- [54] H. Feuerstein (Kernforschungszentrum Karlsruhe), persönliche Mitteilung.
- [55] H. R. Ihle, C. H. Wu, *J. Phys. Chem.* 79 (1975) 2386.
- [56] J. B. Talbot, P. W. Fisher, S. D. Clinton, *J. Nucl. Mater.* 103–104 (1981) 681.
- [57] W. F. Calaway, *Nucl. Technol.* 39 (1978) 63.
- [58] R. E. Buxbaum, *Sep. Sci. Technol.* 18 (1983) I251.
- [59] G. Pierini, F. Masetti, C. Rizello, *Comm. Eur. Communities Rep. EUR 9183 EN* (1984), Vol. 1, S. 463.
- [60] H. Kudo, K. Okuno, *J. Nucl. Mater.* 133–134 (1985) 192.
- [61] a) H. Kudo, *J. Radioanal. Chem.* 67 (1981) 82; b) H. Kudo, K. Okuno, S. O'Hira, *J. Nucl. Mater.* 155–157 (1988) 524; c) H. Kudo, K. Okuno, *Radi chim. Acta* 33 (1983) 223.
- [62] D. Guggi, H. R. Ihle, U. Kurz, D. Brüning, *Comm. Eur. Communities Rep. EUR 7035 EN* (1980), Vol. 1, S. 553.
- [63] D. Brüning, D. Guggi, H. R. Ihle, A. Neubert, *Comm. Eur. Communities Rep. EUR 9183 EN* (1984), Vol. 1, S. 427.
- [64] H. Katsuta, S. Konishi, H. Yoshida, *J. Nucl. Mater.* 116 (1983) 244.
- [65] M. Glugla, K. H. Simon, R.-D. Penzhorn, *J. Nucl. Mater.* 155–157 (1988) 513.
- [66] H. Kudo, K. Kushita, K. Okuno, *J. Nucl. Mater.* 116 (1983) 78.
- [67] M. Dalle-Donne, S. Dorner, *Comm. Eur. Communities Rep. EUR 9183 EN* (1984), Vol. 1, S. 173.
- [68] J. Reimann, S. Malang, *Kernforschungszent. Karlsruhe Ber. KfK-4105* (1986).
- [69] H. Yoshida, H. Takeshita, S. Konishi, H. Ohno, T. Kurasawa, H. Watanabe, Y. Naruse, *Nucl. Technol. Fusion* 5 (1984) 178.
- [70] A. Rahier, R. Cornelissen, A. Bruggeman, W. Goossens, L. Baetsle, *Fusion Technol.* 8 (1985) 2035.
- [71] S. Konishi, H. Yoshida, H. Ohno, Y. Naruse, D. O. Coffin, C. R. Walther, K. E. Binning, *Fusion Technol.* 8 (1985) 2042.
- [72] A. Neubert, D. Guggi, *J. Chem. Thermodyn.* 10 (1978) 297.
- [73] H. R. Ihle, H. Kudo, C. H. Wu, *Thermodyn. Nucl. Mater. Proc. Symp. 1979* (1980), Vol. 2, S. 31.
- [74] C. H. Wu, H. R. Ihle, K. Zmbov, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 76 (1980) 447.
- [75] D. Guggi, H. R. Ihle, A. Neubert, *Comm. Eur. Communities Rep. EUR 5602* (1976), Vol. 1, S. 635.
- [76] R.-D. Penzhorn, H. R. Ihle, P. Schuster, K. Zmbov, *J. Nucl. Mater.* 155–157 (1988) 471.
- [77] M. Damiani, *Sulzer Tech. Rev.* 4 (1972).
- [78] J. P. Butler, J. H. Roalston, W. H. Stevens in H. K. Rae (Hrsg.): *Separation of Hydrogen Isotopes (ACS Symp. Ser. 68)* (1978), S. 93.
- [79] H. J. Fiek, J. Romaker, U. Schindewolf, *Chem. Ing. Tech.* 52 (1980) 892.
- [80] F. Rückert, unveröffentlicht.
- [81] K. J. Monserrat, L. M. D'Souza, *CFFTP Rep. G-85016* (1985); *AECL-8751* (1985).
- [82] E. Roth, J. Veau, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 322 (1985) 130.
- [83] H. Moers, G. Pfennig, H. Klewe-Nebenius, R.-D. Penzhorn, M. Sirch, E. Willin, *Kernforschungszent. Karlsruhe Ber. KfK-4449* (1988).
- [84] J. Dekeyser, F. Casteels, H. Tas, H. Soenen, M. Alberty, *Comm. Eur. Communities Rep. EUR 9183 EN* (1984), Vol. 2, S. 1037.
- [85] H. Weichselgartner, *Comm. Eur. Communities Rep. EUR 7983 EN* (1982), Vol. 1, S. 573.
- [86] H. H. Miller, E. R. Bissell, R. T. Tsugawa, P. C. Sauers, *Proc. Tritium Technol. Fission Fusion Isot. Appl. Am. Nucl. Soc. Natl. Top. Meet. 1980*, 208; *J. Nucl. Mater.* 101 (1981) 238.
- [87] A. E. Sherwood, B. G. Monahan, R. A. McWilliams, F. S. Uribe, C. M. Griffith, *Univ. Calif. Radiat. Lab. Rep. 52811* (1979).
- [88] Eine Übersicht über die erhältlichen Instrumente kann z. B. gefunden werden in W. G. Dickie, D. F. Wormald, R. C. Macphee (Hrsg.): *Canadian Tritium Experience (Canadian Fusion Fuels Technology Project)*, Ontario Hydro, Mississauga, Ontario, Kanada 1984, S. 69.
- [89] F. Berthold: Tritium in air, measurements by pulse shape discrimination, in Lab. Prof. Berthold, Veröffentlichung, Wildbad/Schwarzwald.
- [90] A. Fiege, W. Gulden, W. Kramer, *KfK-Nachr.* 19 (1987) Nr. 1, S. 3.
- [91] Kommission der Europäischen Gemeinschaft (Hrsg.): *Environmental Impact and Economic Aspects of Nuclear Fusion, EUR-FU BRU/XII 828/86* (1986).
- [92] J. Gruber, *Environ. Sci. Technol.* 17 (1983) 425.
- [93] R. G. Clemmer, R. F. Malecha, I. T. Dudley, *Nucl. Technol. Fusion* 4 (1983) Nr. 2, Teil 2, S. 83.