

Über die Flüchtigkeit von Boraten bei Siedewasserreaktoren

Böhlke*, S.; Ohlmeyer ~, H.; Schuster*, Ch.; Hurtado*, A.

* Technische Universität Dresden, Institut für Energietechnik, Professur für Wasserstoff- und Kern-
energietechnik, Helmholtzstraße 10, 01062 Dresden

~ Vattenfall Europe Nuclear Energy GmbH, Überseering 12, 22286 Hamburg

Einleitung

Alle Siedewasserreaktoren (SWR) sind mit einem zu den Steuerstäben diversitären Abschaltssystem ausgestattet. Mit diesem System kann bei auslegungsüberschreitenden Störfällen eine hochkonzentrierte Borsalzlösung aus Natriumpentaborat in den Reaktor eingespeist werden. Das Bor verursacht im Reaktor eine negative Reaktivitätsrückwirkung, wodurch die nukleare Leistungserzeugung zum Erliegen kommt. Um die Kenntnisse über Funktionsfähigkeit und den Einsatzbereich dieses Systems zu vertiefen, wird im Auftrag von Vattenfall Europe Nuclear Energy GmbH an der Technischen Universität Dresden dessen Wirksamkeit analysiert.

Die Flüchtigkeit von Bor aus siedenden Boratlösungen wurde bereits qualitativ und quantitativ bis zur Sättigungstemperatur von 330 °C nachgewiesen [1]. Wie das Bor eines Borat-Ions mit Wasserdämpfen flüchtig sein kann, wurde durch Experimente geklärt und soll Gegenstand dieser Publikation sein.

Bildung und Zersetzung von Borat-Ionen

Um zu verstehen, wieso Bor aus siedenden Boratlösungen flüchtig ist, ist ein Exkurs in die Boratchemie unausweichlich. Da die Natriumionen, die beim Auflösen von Natriumpentaborat entstehen, nicht mit Wasserdämpfen flüchtig sind [2], schließt sich eine Verflüchtigung der Borat-Ionen ebenfalls aus. Es würde sonst zu einer Ladungstrennung kommen, d. h. eine positiv geladene Flüssigkeit und negativ geladener Dampf würden entstehen. Das ist aber physikalisch unmöglich!

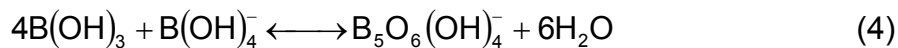
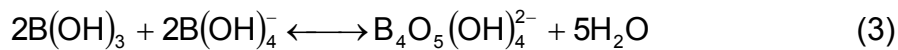
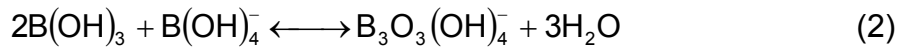
Trotzdem wurde der Verlust von Bor mit dem Dampf nachgewiesen [1]. Somit muss sich das komplexe Pentaborat-Ion beim Lösen in Wasser zersetzen. Um die Reaktionen, die zur Zersetzung eines komplexen Ions führen, besser verstehen zu können, kann man sich äquivalent dazu mit den Bildungsreaktionen beschäftigen.

Borate sind Borsalze und werden aus Borsäure ($B(OH)_3$) und einer Base, im Falle des Natriumpentaborats aus Natronlauge ($NaOH$), synthetisiert. Die Reaktion von Borsäure mit dem Hydroxid-Ion (OH^-) der Natronlauge zu einem Metaborat-Ion ($B(OH)_4^-$) ist in Gleichung (1) dargestellt.

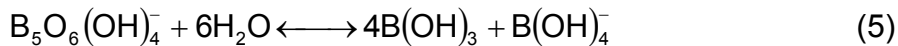


Wie viel Metaborat und wie viel Borsäure in einer Mischlösung aus Borsäure und Natronlauge vorliegen, hängt vom stöchiometrischen Verhältnis dieser beiden Stoffe, folglich vom pH-Wert der Lösung ab.

Aus Metaborat-Ionen und Borsäure bauen sich dann alle höheren Borate nach den Gleichungen (2) – (4) auf. Dabei ist wieder das stöchiometrische Verhältnis der beiden Ausgangsstoffe wichtig. Je mehr Borsäure zugeführt wird, desto höher ist die Ordnung des Borats. Demzufolge entscheidet vor allem der pH-Wert über das gebildete Borat. Wenn den Gleichgewichtsreaktionen (2) – (4) das Wasser entzogen wird, verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Seite der höheren Borate, da sie nicht wieder zerfallen können (Prinzip von Le Chatelier). Sie nehmen nicht mehr an Gleichgewichtsreaktionen teil.



Ähnlich der Bildung der einzelnen Borate können sie bei Zugabe von Wasser wieder in ihre Ausgangsprodukte nach Gleichung (5) zerfallen. Prinzipiell wandeln sich Borate beim Auflösen in Wasser in niedere Borate und Borsäure um [3]. Für jede der hier aufgeführten Gleichgewichte existiert eine Gleichgewichtskonstante, die in der Regel temperaturabhängig ist. Die entstandenen Produkte verbinden sich teilweise zu neuen niederen Boraten nach Gleichung (2) und (3).



Da die Menge an vorhandenen Hydroxid-Ionen (OH^-) eine sehr entscheidende Rolle in den Reaktionsgleichungen einzunehmen scheint, wurden gezielte Untersuchungen zur pH-Wertabhängigkeit durchgeführt [4]. Der gefundene so genannte Boratvektor ist in Abbildung 1 dargestellt. Zum Temperatureinfluss auf das Konzentrationsgleichgewicht liegen keine Daten in der Literatur vor.

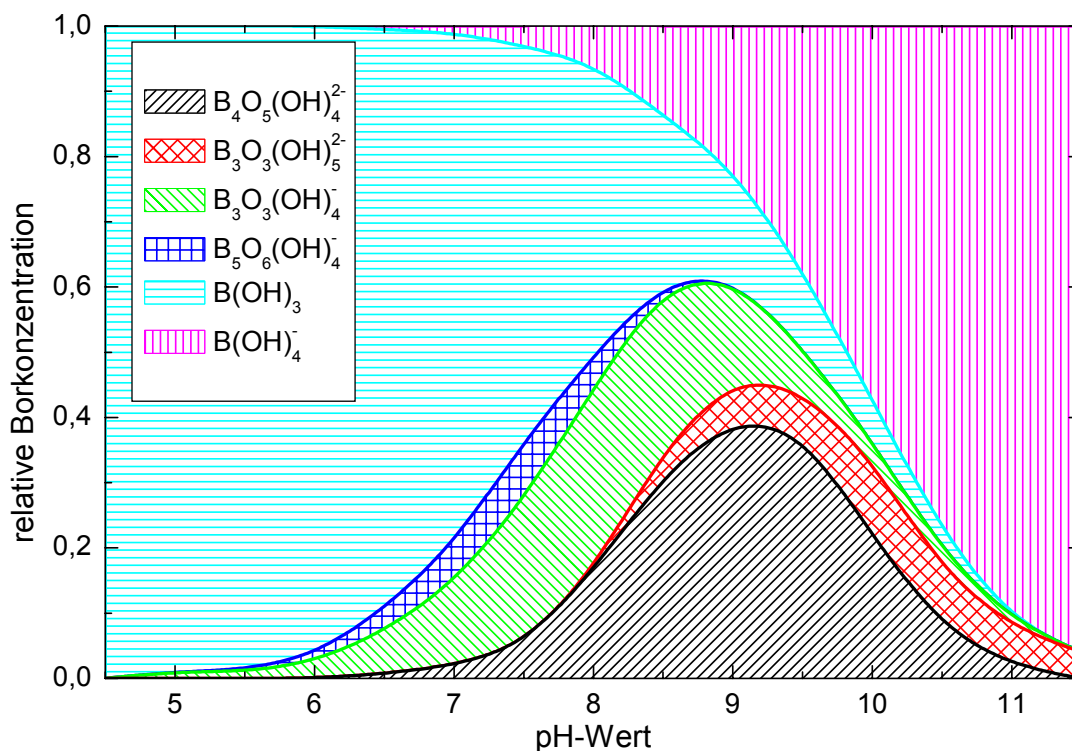


Abbildung 1: pH-wertabhängige Verteilung der beim Lösen von 0,4 mol Borsäure auf einem Liter 0,1 M NaClO_4 -Lsg. entstehenden Borverbindungen [4]

Zur Untersuchung der Dissoziationsprodukte des Pentaborat-Ions wurden unabhängig zu den Daten aus der Literatur Raman-Spektren von Lösungen (Abbildung 2) an der Technischen Universität Dresden im Institut für Anorganische Chemie aufgenommen. Auffällig ist, dass bei allen Lösungen ein signifikanter Peak bei 875 cm^{-1} aufgenommen wird. Dieser ist charakteristisch für freie Borsäure. Die anderen Peaks sind den Boraten zuzuordnen.

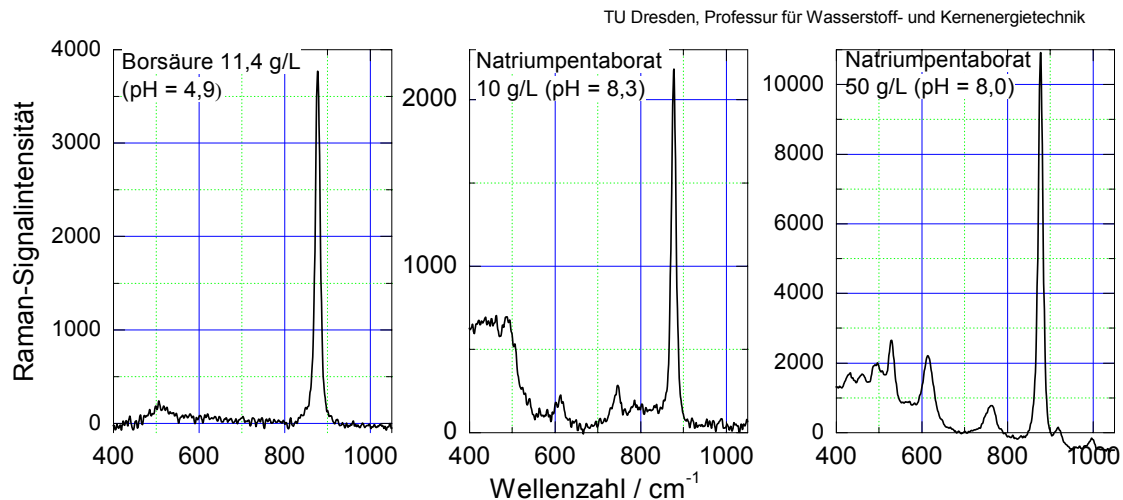


Abbildung 2: Raman-Spektren von Borsäure- und Natriumpentaboratlösungen mit significantem Messsignal für Borsäure bei 875 cm^{-1}

Flüchtigkeit des Bors aus Boratlösungen mit Wasserdämpfen

Bei der Auswertung der Ergebnisse aus Abbildung 1 und 2 fällt auf, dass für pH-Werte kleiner als 10 ein nicht zu unterschätzender Anteil an Borsäure entsteht. Die Flüchtigkeit von Borsäure aus wässrigen Lösungen ist allgemein bekannt [5]. Die nachgewiesene Flüchtigkeit von Bor aus Boratlösungen [1] kann somit über die beim Dissoziieren entstehende Borsäure erklärt werden. Daher ist es unabdingbar, dass die mit dem Dampf entweichende Verbindung Borsäure sein muss.

Um die Verbindung direkt als Feststoff zu extrahieren, wurde ein Dampffreistrahls aus einer 320 °C heißen 135 g/L Pentaboratlösung auf eine vorgeheizte Aluminiumplatte geleitet (Abbildung 3). Der sich abscheidende Feststoff wurde abgelöst und als Pulver zur thermogravimetrischen Untersuchung an das Institut für Anorganische Chemie gegeben.

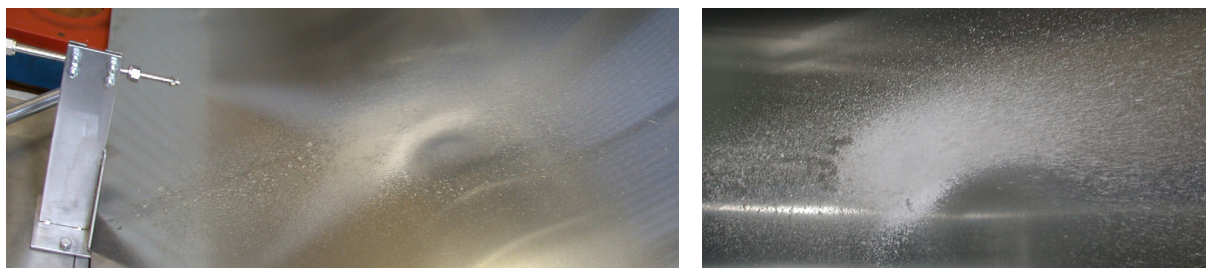


Abbildung 3: Abblasen eines Dampffreistrahls ($p = 11\text{ MPa}$) auf eine erhitzte Aluminiumplatte (links) und die abgeschiedene Borverbindung (rechts)

Auch Untersuchungen mit Thermogravimetrie (TG) und Differential-Thermo-Analyse (DTA) ergaben, dass es sich bei dem abgeschiedenen Feststoff um Borsäure handelt. Ein Auflösen des Pulvers in destilliertem Wasser verringerte den pH-Wert, was als ein weiterer Nachweis für den Säurecharakter dient.

Zusammenfassung und kerntechnische Relevanz

Die bisher erzielten Messergebnisse sowie Literaturstudien weisen deutlich darauf hin, dass nach dem Lösen der im Siedewasserreaktor verwendeten Borverbindung „Dinatrium-Pentaborat-Dekahydrat“ nur wenige Pentaborat-Ionen in der Lösung vorliegen. Zu einem wesentlichen Anteil entsteht immer Borsäure. Deren Anteil wird in Abhängigkeit vom pH-Wert durch den Borat-Vektor bestimmt. Die Borsäure ist mit Wasserdampf flüchtig und kann die Lösung verlassen.

Im Falle eines kompletten oder teilweisen Versagens der Reaktorschnellabschaltung (ATWS-Störfall) bei einem SWR erfolgt die Boreinspeisung in den Kern. Da die Abfuhr der Nachzerfallswärme aus dem vergifteten SWR-Kern über Verdampfung erfolgt, kann dies zu einer Reduktion der Borkonzentration im Kern führen.

Welche Mengen an Bor der Wasserdampf in einem SWR austrägt, wird experimentell an der Versuchsanlage BORAN ermittelt. BORAN ist ein Modell des Primärkreises eines SWR-RDB im Maßstab 1:6000. Spezielle Leitfähigkeitsmesstechnik dient dabei zur räumlichen und zeitlichen Erfassung der Borausbreitung sowie zur Bestimmung der Borkonzentration bei Einspeise- und Ausdampftransienten. Aufgrund der modellierbaren Betriebstransienten mit Boreinspeisung sind im Gegensatz zu den Autoklavexperimenten [1] Borflüchtigkeitsuntersuchungen bei nichtstationären Betriebsbedingungen und bei veränderlichen Volumendampfgehalten oberhalb des Kerns möglich.

Weiterhin wurden die gewonnenen Daten [1] zur Borflüchtigkeit in analytische Gleichungen entwickelt. Die Ergebnisse der Versuchsanlage BORAN komplettieren und validieren die Gleichungen. Darüber hinaus werden diese Daten, bei einer Modifizierung des Thermohydraulikcodes ATHLET, die Durchführung von Borverlustrechnung ermöglichen. Die Modifizierung wird durch das Institut für Sicherheitsforschung am Forschungszentrum Dresden – Rossendorf (FZD) vorgenommen. Die experimentelle Erfassung der Flüchtigkeit von Bor mit Wasserdämpfen in Siedewasserreaktoren erlaubt eine exaktere Simulation von Boreinspeisetrasienten und liefert einen wesentlichen Beitrag zur Validierung analytischer Ansätze.

Literaturangaben

- [1] Böhlke, S.; Ohlmeyer, H.; Schuster, Ch., Jahrestagung Kerntechnik Karlsruhe 2007: „Bestimmung des Borverlustes aus siedenden Boratlösungen bei Störfallbedingungen in Siedewasserreaktoranlagen“
- [2] Bellows J. C., 14th International Conference on the Properties of Water and Steam in Kyoto: „Chemistry in the Moisture Transition Region of the Steam Turbine“
- [3] Salentine, C. G., Inorg. Chem. 22 (1983) 3920
„High-Field ^{11}B NMR of Alkali Borates. Aqueous Polyborate Equilibria“
- [4] Anderson J. L.; Eyring E. M.; Whittaker, M. P., J. Phys. Chem. 68 (5), (1964) 1128
„Temperature Jump Rate Studies of Polyborate Formation in Aqueous Boric Acid“
- [5] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie; Band 13, Bor, Verl. Chemie, Weinheim/Berg.