

KfK 2982
Juni 1980

Verstaubung und naßchemische Reinigung von Trenndüsenelementen für die Uran-235-Anreicherung

W. Bacher, W. Bier, N. Linder
Institut für Kernverfahrenstechnik

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE
Institut für Kernverfahrenstechnik

KfK 2982

VERSTAUBUNG UND NASSCHEMISCHE REINIGUNG VON TRENNDÜSENELEMENTEN FÜR
DIE URAN-235-ANREICHERUNG

W. Bacher, W. Bier, N. Linder*)

*) von der Fakultät für Maschinenbau der Universität Karlsruhe (T.H.)
genehmigte Dissertation

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Bei Betriebsstörungen in Trenndüsenanlagen, die zu einem Lufteinbruch führen, ist eine bleibende Verschmutzung der engen Trennelementschlitze durch staubförmige Hydrolyseprodukte des UF_6 nicht auszuschließen. Die Ablagerungen können eine derartige Verschlechterung des Trennverhaltens der Trennelemente bewirken, daß deren weiterer Einsatz für die Urananreicherung nicht mehr möglich ist.

Versuche an technischen Trennelementrohren zeigten, daß die Ablagerungen durch einen naßchemischen Prozeß so wirksam entfernt werden können, daß die volle Trennleistung der Elemente wieder erreicht wird.

Die Gesichtspunkte für die technische Anwendung des Reinigungsprozesses werden diskutiert.

Pollution and Wet Cleaning of Separation Nozzle Systems for Enrichment of Uranium-235

Abstract

Operational defects in separation nozzle plants resulting in air leaking into the system may cause permanent pollution of the narrow slits of the separation elements by products of the hydrolysis of UF_6 . The deposits may deteriorate the separation performance of the separation elements to such an extent that their further use for uranium enrichment is no longer feasible.

Tests performed on commercial-scale separation element tubes indicated that the deposits can be removed by a wet chemical process effectively enough to restore the full separative power of the elements.

The aspects of the technical application of the cleanup process are discussed.

Inhaltsverzeichnis

	Seite:
1. <u>Einleitung und Übersicht</u>	1
2. <u>Aufbau und Leistungsdaten der verwendeten Trennelemente</u>	3
2.1 Kenngrößen der Trennelemente	3
2.2 Konstruktion der Trennelemente	5
2.3 Trennapparatur zum Test von Trennelementrohren	9
2.4 Leistungsdaten der Trennelemente vor der Verstaubung	14
3. <u>Verstaubung der Trennelemente</u>	16
3.1 Mögliche Verstaubungsursachen	16
3.2 Erzeugung und Ablagerung von Hydrolysestaub	17
3.3 Leistungsdaten der verstaubten Trennelemente	21
3.4 Theoretische Ansätze zur Erklärung des Staubverhaltens	23
4. <u>Naßchemische Reinigung der verstaubten Trennelemente</u>	24
4.1 Die Reinigungslösung	24
4.2 Durchführung der Reinigung	25
4.3 Fluorierung der gereinigten Trennelemente	31
4.4 Leistungsdaten der gereinigten Trennelemente	32
5. <u>Gesichtspunkte für die technische Anwendung des Reinigungsverfahrens</u>	35
5.1 Aufbau einer technischen Trenndüsenkaskade	35
5.2 Betrachtung eines Lufteinbruchs als Störfall	40
5.3 Maßnahme zur Reinigung und erneuten Inbetriebnahme der Abschalteneinheit	41
5.4 Anlage zur naßchemischen Reinigung kompletter Trennstufenbestückungen	42
5.5 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung	45
Literaturverzeichnis	48

1. Einleitung und Übersicht

Zur kommerziellen Anreicherung von Uran-235 wurde im Kernforschungszentrum Karlsruhe das Trenndüsenverfahren als Alternative zum Gasdiffusionsverfahren und zum Zentrifugenverfahren entwickelt /1/, /2/. Der Prozeß findet seine erste technische Anwendung in Brasilien, wo mit dem Bau einer Trenndüsen-Demonstrationsanlage begonnen wurde /3/.

Beim Trenndüsenverfahren, dessen Prinzip aus Abb.1 hervorgeht, erfolgt die Isotopenentmischung unter dem Einfluß der massenabhängigen Zentrifugalkräfte in einer gekrümmten Gasströmung, die entlang einer zylindrischen Umlenk wand in schlitzförmigen Düsen systemen verläuft. Als Verfahrensgas wird ein Gemisch aus Uranhexafluorid (UF_6) mit Wasserstoff (H_2) verwendet. Das in großem molarem Überschuß eingesetzte leichte Zusatzgas erhöht die durch die Expansion erreichte Strömungsgeschwindigkeit des UF_6 und damit die für die Trennung maßgebliche Zentrifugalkraft. Daneben verzögert es die gemeinsame Sedimentation der UF_6 -Isotope im Zentrifugalfeld, was sich für die Trennung der Isotope ebenfalls günstig auswirkt /4/.

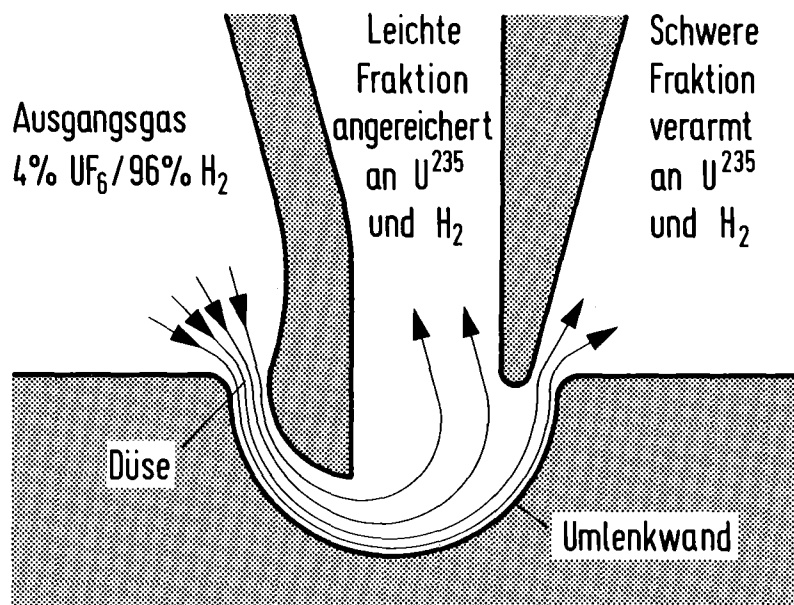


Abb.1: Prinzip des Trenndüsenverfahrens

Da der optimale Gasdruck umgekehrt proportional zu den kritischen Abmessungen der Trenndüsenysteme ist, und da aus wirtschaftlichen Gründen ein möglichst hoher Gasdruck angestrebt wird, müssen bei der technischen Anwendung des Verfahrens die in Großserienfertigung herzustellenden Trenndüsenysteme möglichst kleine Abmessungen besitzen. Für den im Bau befindlichen ersten Abschnitt der Demonstrationsanlage sind Trenndüsenysteme mit einem Radius der Umlenkrolle von 0,1 mm und einer Weite des Abschälerschlitzes von 0,02 mm vorgesehen. Für den Ausbau der Anlage und für zukünftige kommerzielle Anlagen sind weitere schrittweise Verkleinerungen dieser kritischen Abmessungen geplant.

Die Erfahrung mit technischen Trenndüsenstufen zeigt, daß bei Betriebsstörungen, die zu einem Lufteinbruch führen, eine bleibende Verschmutzung der engen Trennelementschlitze durch Hydrolyseprodukte des UF_6 nicht auszuschließen ist. Weiterhin ist wegen der Reaktivität des UF_6 eine schleichende Ablagerung von staubförmigen UF_6 -Hydrolyse- und Reduktionsprodukten im Prinzip denkbar. Da die Trennelemente ca. 15 Prozent der in der Größenordnung von 10^9 DM liegenden Investitionskosten einer Trenndüsenanlage ausmachen, besteht großes Interesse an der Aufklärung der Verstaubungsmechanismen und an der Erarbeitung wirtschaftlicher Möglichkeiten zur Regenerierung von Trennelementen, die durch Verstaubung unbrauchbar geworden sind.

In der vorliegenden Arbeit werden zunächst die Vorgänge bei der Verstaubung technischer Trenndüsenelemente mit UF_6 -Zersetzungsprodukten untersucht. Danach wird gezeigt, wie sich verstaubte Trennelemente durch einen naßchemischen Prozeß vollständig regenerieren lassen. Abschließend werden die verfahrenstechnischen Gesichtspunkte für die Anwendung des naßchemischen Reinigungsprozesses in technischen Trenndüsenanlagen erörtert.

2. Aufbau und Leistungsdaten der verwendeten Trennelemente

2.1 Kenngroßen der Trennelemente

Der Trenndüse wird nach Abb.2 das Gemisch aus UF_6 und Wasserstoff mit dem Molstrom L_0 unter dem Einlaßdruck p_0 zugeführt. Der durch die Umlenkwand vom Radius r_a gekrümmte Strahl, in dem sich die Komponenten teilweise entmischen, expandiert auf einen um etwa die Hälfte kleineren Druck p_1 bzw. p_s . Ein am Ende der Umlenkwand angebrachtes Abschälerblech bildet mit dieser einen Spalt f und teilt die Gasströmung in die beiden Fraktionen ϑL_0 und $(1-\vartheta)L_0$, die an leichtem Uranisotop U-235 angereichert (leichte Fraktion) bzw. verarmt sind (schwere Fraktion).

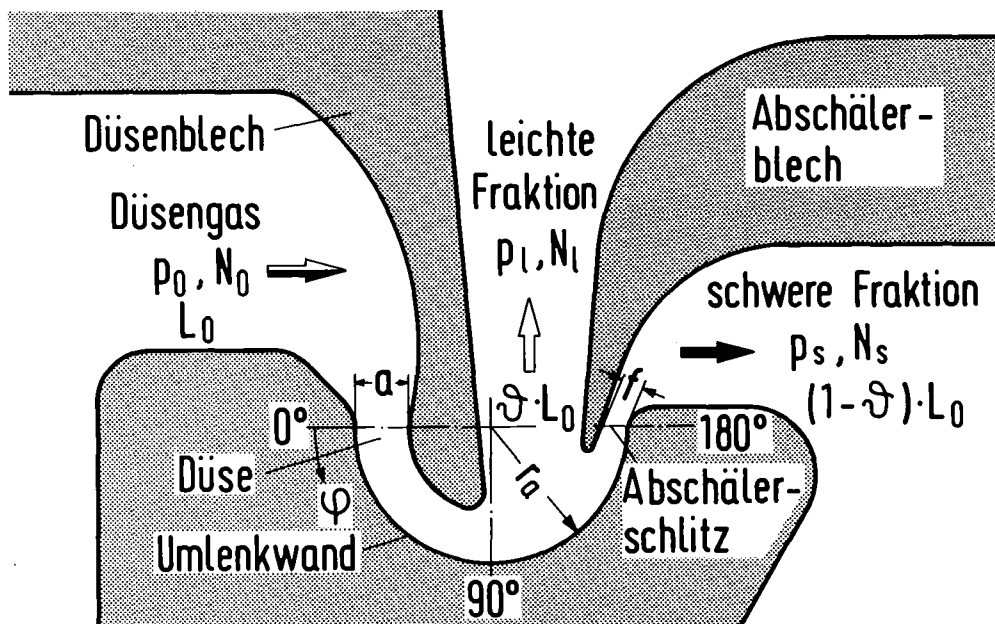


Abb.2: Schema des für die Versuche benutzten Trenndüsen- und Abschälersystems mit den verwendeten Bezeichnungen (a =Düsenweite, f =Abschälerweite, r_a =Krümmungsradius der Umlenkwand, φ =Umlenkwinkel).

Das Abschälverhältnis \mathfrak{D} ist für eine Komponente "i" des Verfahrensgases wie folgt definiert:

$$\mathfrak{D}_i = \frac{\text{Stromstärke von i in der leichten Fraktion}}{\text{Stromstärke von i im Ausgangsgas}} \quad (1)$$

Aus den UF_6 -Molenbrüchen N_0 , N_1 , N_s läßt sich danach das UF_6 -Abschälverhältnis

$$\mathfrak{D}_U = \frac{N_1(N_s - N_0)}{N_0(N_s - N_1)} \quad (2)$$

und das H_2 -Abschälverhältnis

$$\mathfrak{D}_{\text{H}_2} = \frac{(1 - N_1) \cdot (N_s - N_0)}{(1 - N_0) (N_s - N_1)} \quad (3)$$

berechnen.

Die Entmischung der Uranisotope U-235 und U-238 wird durch den Elementareffekt der Isotopentrennung beschrieben, der aus den Konzentrationsverhältnissen n_{235}/n_{238} der Isotope in leichter und schwerer Fraktion gebildet wird:

$$\epsilon_A = \frac{(n_{235}/n_{238})_{\text{leichte Fraktion}}}{(n_{235}/n_{238})_{\text{schwere Fraktion}}} - 1. \quad (4)$$

Aus dem Isotopentrenneffekt ϵ_A , dem UF_6 -Abschälverhältnis ϑ_U und dem Uran-Durchsatz L_U durch das Trennelement berechnet sich die Trennleistung δU des Trennelementes

$$\delta U = \frac{1}{2} L_U \cdot \epsilon_A^2 \cdot \vartheta_U(1 - \vartheta_U). \quad (5)$$

2.2 Konstruktion der Trennelemente

Für die industrielle Serienfertigung technischer Trenndüsenelemente haben zwei in Zusammenarbeit mit der Industrie entwickelte Verfahren Bedeutung erlangt /5/. Bei der von der Messerschmitt-Bölkow-Blohm GmbH verfolgten Linie werden die kritischen Trenndüsenstrukturen durch spanabhebende Methoden unter Einsatz von Diamantwerkzeugen hergestellt. Das von der Siemens AG entwickelte Verfahren benutzt die in der Subminiaturisierung elektronischer Bauteile angewandten Techniken der Photoätzung.

Die Versuche zur Verschmutzung und Reinigung von technischen Trenndüsen wurden an den nach dem Photoätzverfahren der Firma Siemens gefertigten Trennelementen durchgeführt, deren komplizierterer Aufbau höhere Anforderungen an das Regenerierungsverfahren stellt. Der prinzipielle Aufbau der Trennelemente ist aus Abb.3 ersichtlich.

Bei diesem Herstellungsverfahren für Trenndüsen wird eine große Zahl von Trennstrukturen mitsamt den Zuleitungen für das Ausgangsgas und den Ableitungen für die schwere Fraktion durch Photoätzung in ca. 20 μm dünne Kupfer-Beryllium-Folien (CuBe 2) eingebracht. Etwa 150 geätzte

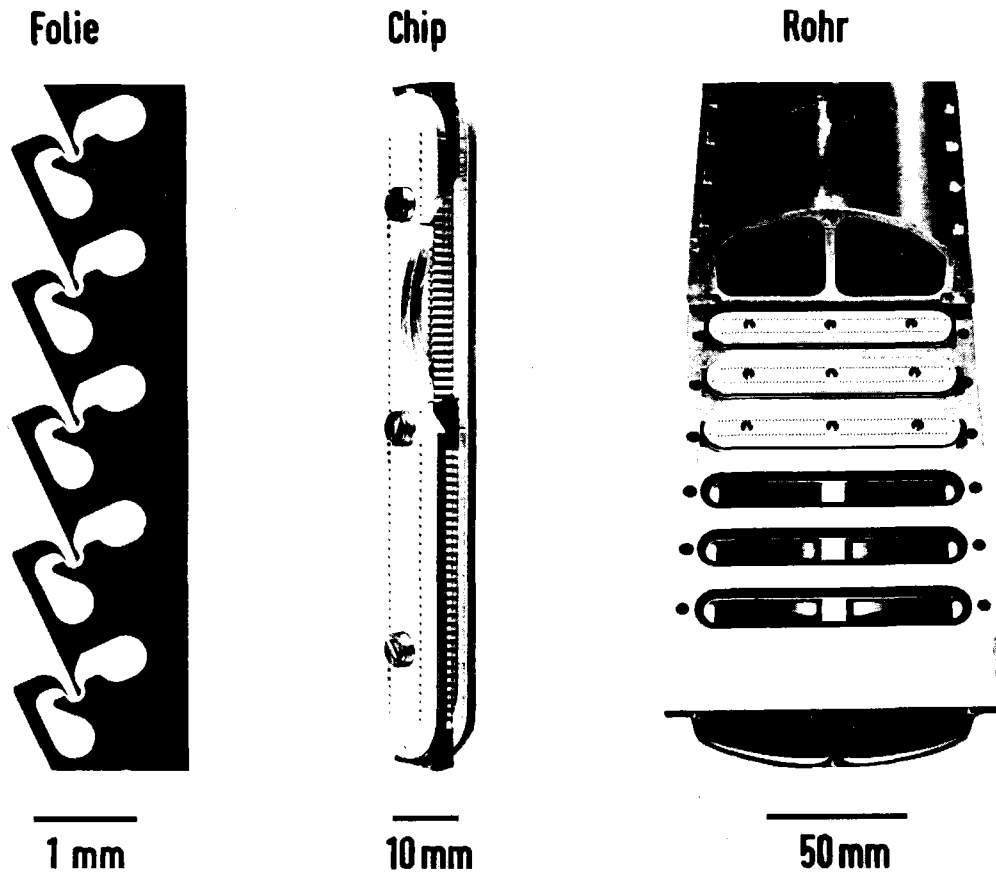


Abb.3: Aufbau der verwendeten, nach dem Photoätzverfahren hergestellten Trenndüsen-elemente. Links: CuBe-Folie mit am Rand eingätzten Trenndüsenstrukturen. Mitte: Durch Stapeln von Folien gebildeter Trennelement-Chip. Rechts: Trennelement-rohr mit eingebauten Chips (Hersteller: Siemens AG).

Folien werden aufeinandergestapelt, mit Aluminiumdeckplatten versehen und vernietet. Die beiden Deckplatten enthalten jeweils die Bohrungen für die Zuführung des Ausgangsgases bzw. die Ableitung der schweren Fraktion. Zur Verminderung des Justieraufwandes beim Bohren der Löcher in den Deckplatten sind zwischen dem Stapel und den Deckplatten entsprechend geätzte Deckfolien eingefügt. Der so gefertigte Trennelementstapel, auch Chip genannt, besitzt eine gesamte Düsen-schlitzlänge von etwa einem halben Meter. Abb.4 zeigt die Trenn-struktur eines neuen sauberen Chips, nachdem die Deckplatte und die Deckfolie entfernt wurden.

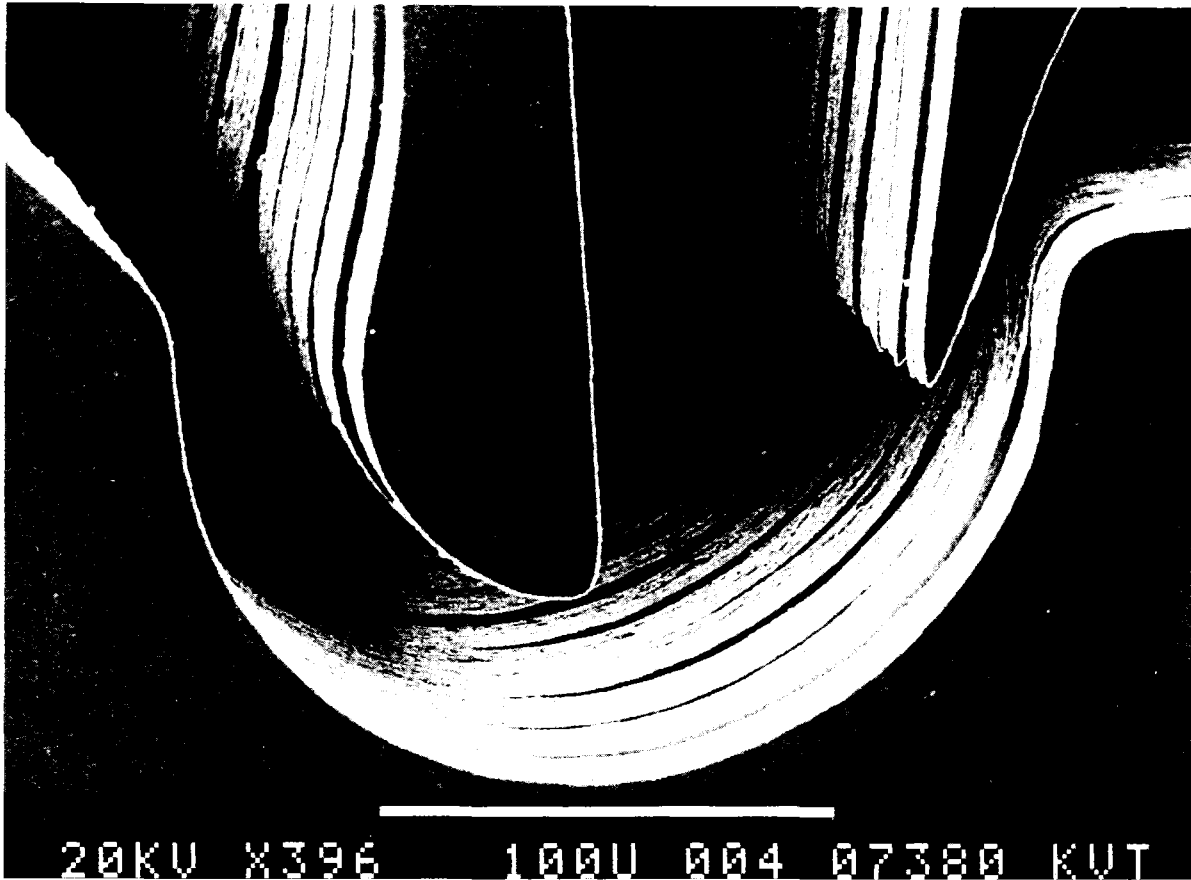


Abb.4: REM-Aufnahme der Trennstruktur eines neuen, sauberen Trennelement-Chips. (Vergr. 580, Rasterelektronenmikroskop Typ AMR 1000 der Firma Leitz, Wetzlar).

Wie Abb.3 weiter zeigt, werden 50 dieser Chips zwischen zwei Halbrohre aus Aluminium (AlMgSi 0,5) eingebracht und durch Viton[®] abgedichtet. Das eine Halbrohr dient zur Zufuhr des Ausgangsgases, im anderen Halbrohr wird die schwere Fraktion aller Chips ausgeleitet. Die an Wasserstoff und leichtem Uranisotop U-235 angereicherte leichte Fraktion verläßt das Trennelementrohr zwischen den beiden Halbrohren.

Bei der technischen Anwendung des Trenndüsenprozesses muß eine größere Zahl von Trennelementrohren in Parallelschaltung in eine sogenannte Trennstufe eingesetzt werden. Die Versuche zur Verschmutzung und Reinigung von technischen Trennelementen wurden, um den Aufwand niedrig zu halten, nicht an ganzen Stufenbestückungen, sondern an einzelnen Chips und einzelnen Trennelementrohren vorgenommen. Für die Experimente standen etwa 100 Chips zur Verfügung, die eine einheitliche mittlere Trennstruktur besaßen. In Tabelle 1 sind die wichtigsten technischen Daten dieser Trennelemente angegeben. Die Fertigungstoleranzen der kritischen Abmessungen waren durch geeignete Auswahlverfahren bereits vom Hersteller eingeschränkt worden, so daß die Chips im Ausgangszustand innerhalb enger Toleranzen das gleiche Trennverhalten besaßen.

Geometriegröße	Bezeichnung	Einheit	Abmessungen
Umlenkradius	r_a	μm	100
engste Düsenweite	a	μm	$40,8 \pm 1$
Abschälerweite	f	μm	$19,5 \pm 0,5$
Foliendicke	d	μm	20
Stapelhöhe	h	mm	3,5
Schlitzlänge	l	m	0,462

Tabelle 1: Charakteristische Abmessungen der verwendeten Trennelemente (Hersteller: Siemens AG).

2.3 Trennapparatur zum Test von Trennelementrohren

Zur Bestimmung der Leistungsdaten sauberer und gereinigter Trennelementrohre wurde eine spezielle Trennapparatur aufgebaut ¹⁾. Ihr Funktionsprinzip geht aus dem Fließschema in Abb.5 hervor. Die Messung des Trennverhaltens erfolgt im Kreislaufbetrieb mit einem Gemisch aus 4,2 Mol-% UF₆ und H₂ als leichtem Zusatzgas bei Raumtemperatur. Das Verfahrensgas wird aus dem Vorratsbehälter VB der Trennelementkammer zugeführt und beim Passieren des Trennelements in eine leichte und eine schwere Fraktion aufgeteilt. Der gewünschte Einlaßdruck p₀ um 240 mbar kann durch das Regelventil EV eingestellt werden. Die Drücke der leichten und schweren Fraktion werden durch die Ventile RV1 und RV2 so eingeregelt, daß sich ein Expansionsverhältnis $\pi = p_0/p_1 = p_0/p_s = 2,1$ ergibt. Stromabwärts von den Regelventilen RV1 und RV2 werden die zwei Fraktionen wieder vermischt und gemeinsam dem Spiralverdichter SV ²⁾ zugeführt, dessen Durchsatz bei den vorgesehenen Versuchsbedingungen die Messung von Trennelementrohren bis ca. 8 m Schlitzlänge ermöglicht. Anschließend wird das komprimierte Gemisch durch den als Puffer dienenden Vorratsbehälter VB zur Trennelementkammer zurückgespeist. Etwa vorhandene feste Verunreinigungen werden durch einen vorgeschalteten Sintermetall-Filter F ³⁾ zurückgehalten.

Zum Ansetzen des Verfahrensgasgemisches wird aus einem erwärmbaren UF₆-Behälter gasförmiges UF₆ in den Vorratsbehälter VB eingelassen. Wasserstoff, der zur Reinigung durch eine Diffusionsmembran aus einer Palladium-Silber-Legierung strömt, verdünnt das UF₆ auf die gewünschte Gemischkonzentration.

¹⁾ Der Teststand wurde nach den im Institut für Kernverfahrenstechnik erarbeiteten Konstruktionsunterlagen von der Balzers AG, Liechtenstein, gebaut.

²⁾ Hersteller: Normetex S.A., Pont-Audemer (Frankreich); max. Volumendurchsatz 600 m³/h. Die Verdichtung erfolgt trocken, d.h. schmiermittel- und ölfrei. Die Kompression des UF₆/H₂-Gemisches wird durch die kreisförmige Verschiebung einer beweglichen Spirale gegenüber einer festen Spirale erreicht. Beide Spiralen haben keinen Kontakt miteinander und sind durch einen Funktionsspielraum von 0,1 mm voneinander getrennt.

³⁾ Hersteller: Ugine Carbone, Grenoble (Frankreich); Typ Poral Inox 05, mittlere Porenweite 8 µm, Filterfläche 4 m².

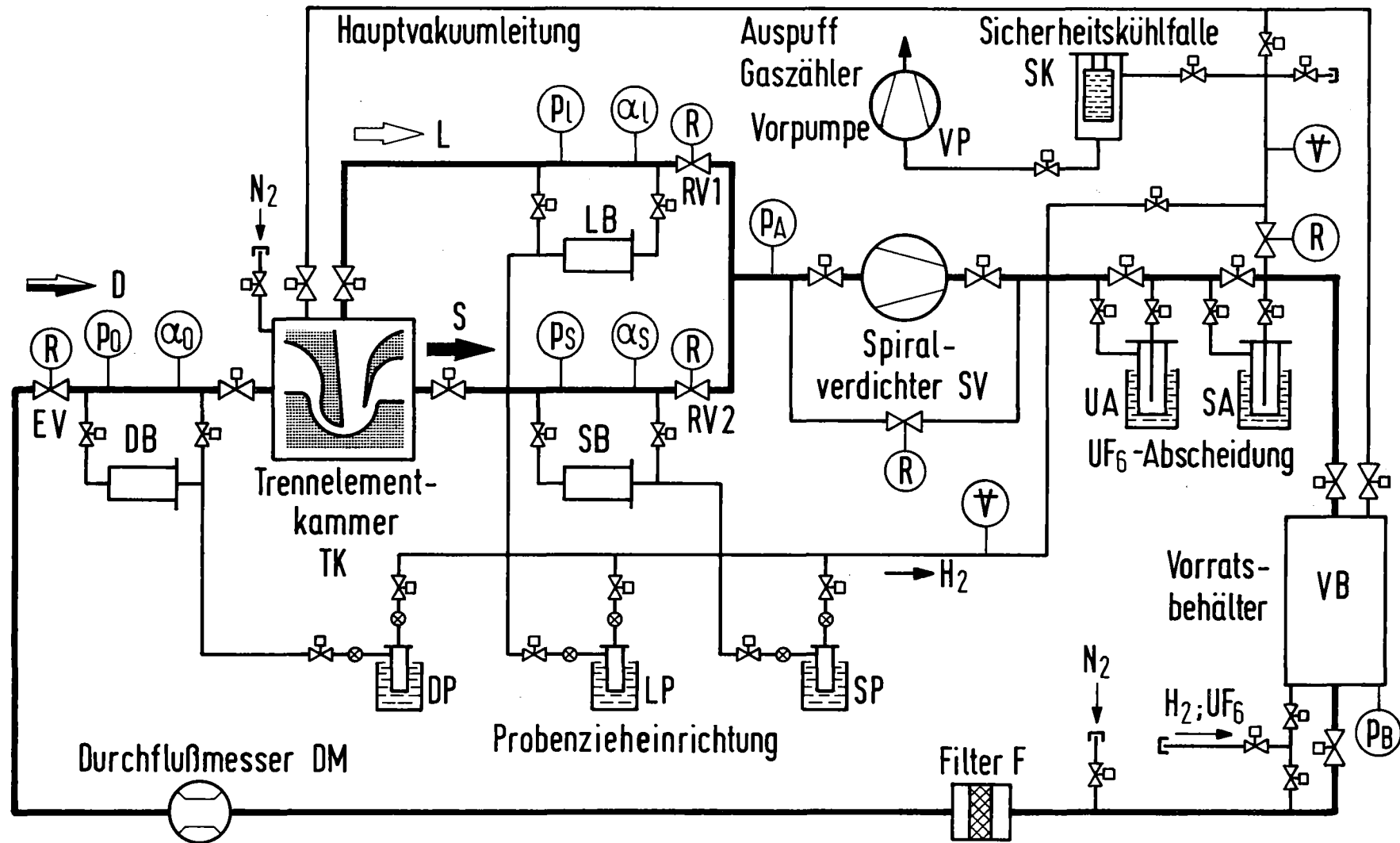


Abb.5: Fließschema der Trennapparatur zum Test von Trennelementrohren.

Symbolerklärung: (P_i) Druckaufnehmer, (V) Ionisations-Vakuummeter, (α_i) Alpha-Ionisationsdetektor, restliche Erklärung im Text.

Zur Entleerung der Anlage wird das UF_6 in den beiden hintereinandergeschalteten, mit Dixon-Maschendrahringen gefüllten UF_6 -Abscheidern UA und SA eingefroren. Der Wasserstoff wird mit der Drehschieberpumpe VP ⁴⁾ über eine vorgeschaltete Sicherheitskühlfalle SK abgezogen und ins Freie geleitet. Die Drehschieberpumpe erlaubt eine Evakuierung der Anlage bis zu Drücken von ca. 10^{-4} mbar. Durch einen fahrbaren Hochvakuumstand ⁵⁾ kann im Bedarfsfall ein noch besseres Vakuum erreicht werden. Die Gesamtleckrate der Anlage betrug 10^{-7} mbar·l Helium/sec bei der Inbetriebnahme.

Abb.6 zeigt die Ansicht der Trennapparatur ohne Verdichter und Meßschrank.

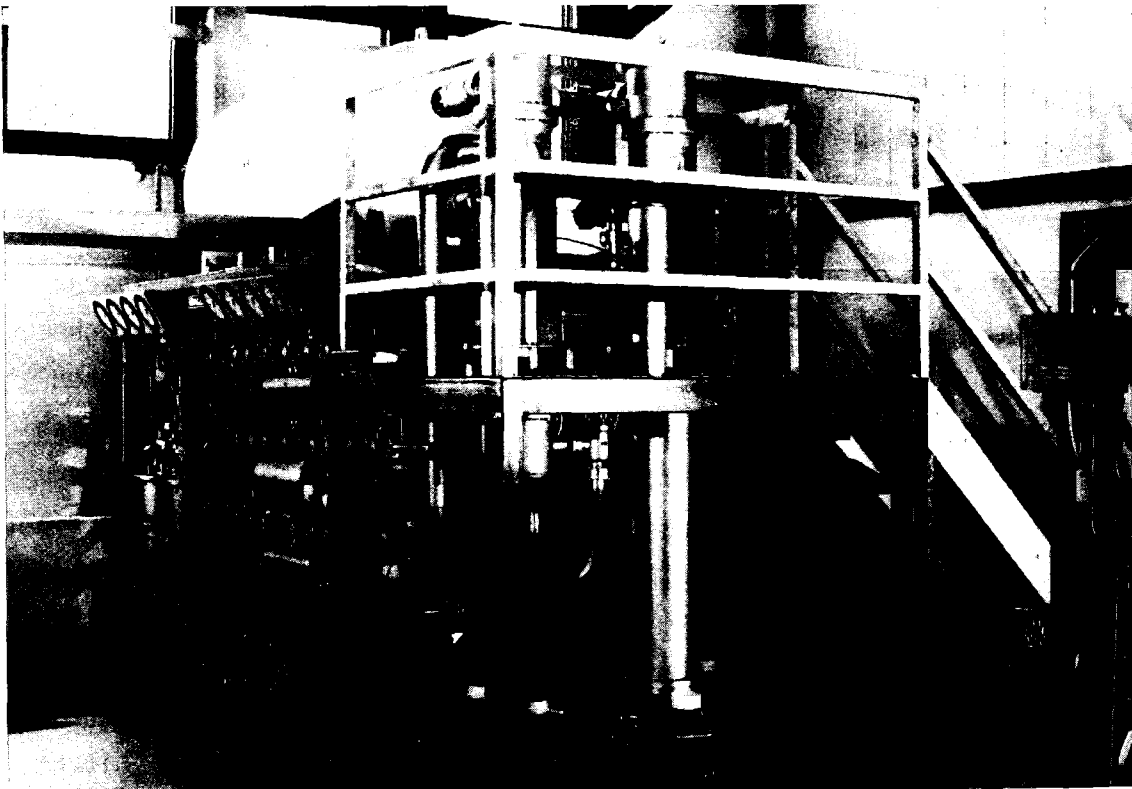


Abb.6: Trennapparatur zum Test technischer Trennelementrohre. Der Verdichter befindet sich im Untergeschoß.

⁴⁾ Hersteller: CIT-Alcatel GmbH, Wertheim; Typ 2100, max. Durchsatz 125 m³/h.

⁵⁾ Hersteller: Balzers AG, Nordenstadt; bestehend aus Turbomolekularpumpe TPH 200 und Vorpumpe DUO 012A, Saugvermögen 200 l/sec.

Der Vorratsbehälter VB der Trennapparatur besteht aus AlMg₃, die restlichen Behälter und Rohrleitungen aus den austenitischen Stählen 1.4541, 1.4301 und 1.4429. Die Rohrleitungen (NW 16 bis NW 100) und Behälter sind mit ConFlat-Flanschen versehen, die mit Kupferdichtungen bestückt sind. Die Anlagenventile⁶⁾ der Nennweiten 16 und 35 sind ganzmetallgedichtete Federbalgventile, Ventilkörper und Schneide bestehen aus Edelstahl, die Ventilteller aus Kupfer. Bei den Ventilen⁶⁾ der Nennweiten 63 und 100 wurde für die Ventiltellerdichtung Teflon PFA[®] verwendet.

Die Drücke in den Verfahrensgasleitungen werden durch elektrische Absolutdruckaufnehmer⁷⁾ sowie durch parallel geschaltete direktanzeigende Manometer⁸⁾ gemessen. Der Gemischdurchsatz durch das Trennelementrohr wird mit dem thermischen Strömungsmesser DM⁹⁾ erfaßt. Die unmittelbare Bestimmung der UF₆-Konzentrationen der einzelnen Gasströme erfolgt durch Alpha-Ionisationsdetektoren¹⁰⁾, wobei die vom Druck p, der Temperatur T und der Gaszusammensetzung N abhängigen Ionenströme I gemessen werden. Analog-Rechenstufen liefern daraus die Konzentrationen N_i, das UF₆-Abschälverhältnis \mathfrak{D}_U und das H₂-Abschälverhältnis \mathfrak{D}_{H_2} , welche direkt angezeigt werden. Zur gravimetrischen Kontrolle der UF₆-Konzentrationen sowie zur massenspektrometrischen Isotopenanalyse wird bei jedem Versuch aus den drei Fraktionsströmen mit Hilfe der Probenahmebehälter DB, LB, SB je eine Teilmenge entnommen. Das Gemisch wird durch mit flüssigem Stickstoff gekühlte Pipetten DP, LP, SP gezogen, wobei das UF₆ ausgefroren und der Wasserstoff abgepumpt wird.

Die Meßwerterfassung und Meßwertverarbeitung an der Trennapparatur wird durch das in Abb.7 dargestellte Blockschaltbild veranschaulicht. Die einzelnen Meßwerte werden über einen Meßstellenumschalter von einem Kleinrechner¹¹⁾ registriert und von einem Schreiber ausgedruckt.

⁶⁾ Hersteller: Balzers AG, Liechtenstein

⁷⁾ Hersteller: Bell und Howell, Friedberg; Typ 4-326 und 4-353

⁸⁾ Hersteller: Eckard AG, Stuttgart

⁹⁾ Hersteller: Hastings, Hampton (USA); Typ EAHL

¹⁰⁾ Hersteller: Balzers AG, Liechtenstein; Typ CMU 010; eine gemeinsame Entwicklung des Kernforschungszentrums Karlsruhe und der Fa. Balzers AG /6/

¹¹⁾ Hersteller: Wang, Frankfurt; Typ 2200-S-2

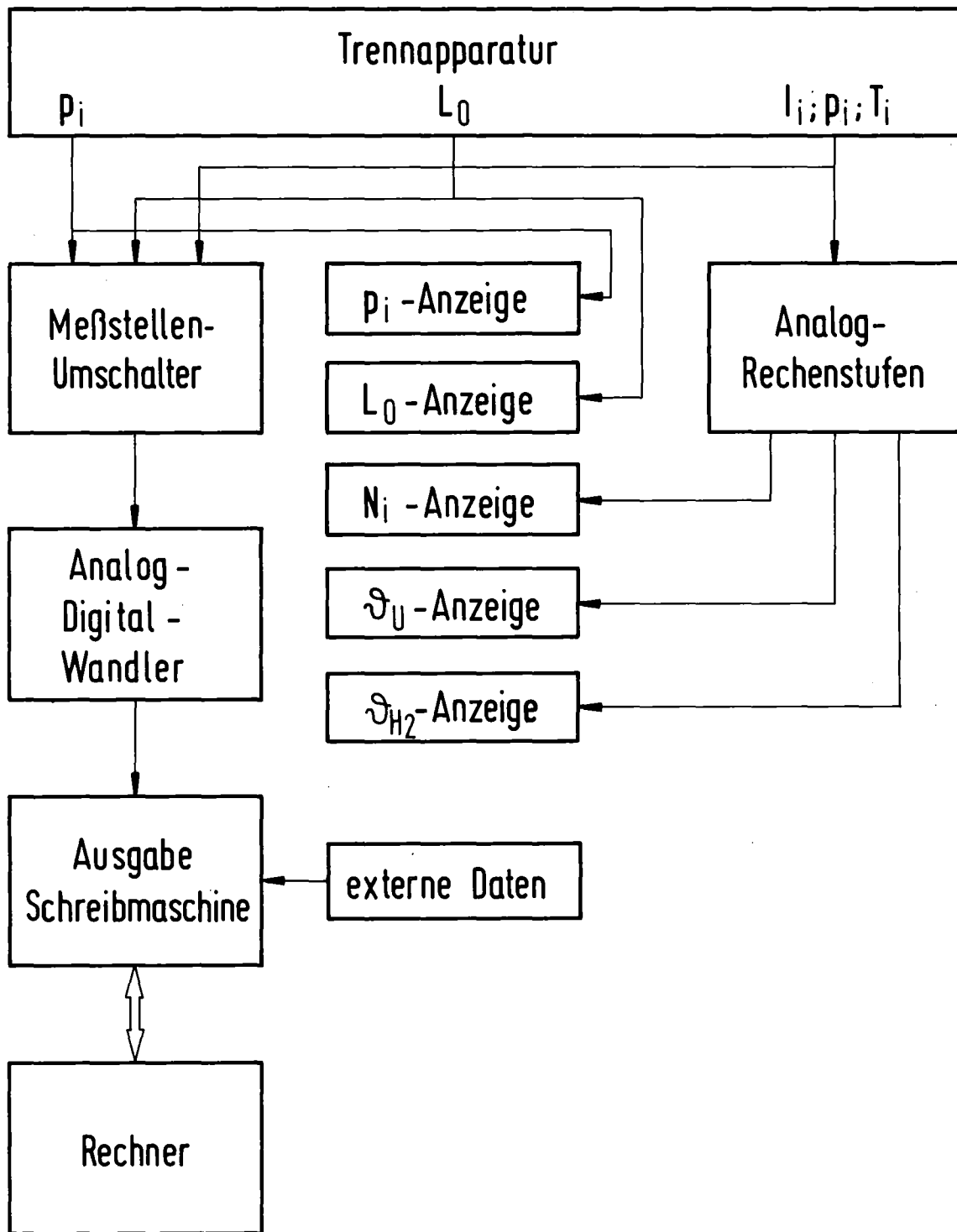


Abb.7: Blockschaltbild der Meßwerterfassung und -verarbeitung.

2.4 Leistungsdaten der Trennelemente vor der Verstaubung

Um Vergleichswerte für die Beurteilung der Verschmutzung und der Reinigung der Trennelemente zu erhalten, wurden zunächst die Leistungsdaten eines sauberen, mit 10 Chips bestückten Trennelementrohres an dem im vorigen Abschnitt beschriebenen Trennelementteststand gemessen.

Abb.8 zeigt den Einfluß des Einlaßdruckes p_0 auf die UF_6 - und Wasserstoffabschälverhältnisse \mathfrak{V}_U und \mathfrak{V}_{H_2} sowie auf den Isotopentrenneffekt ϵ_A und den UF_6/H_2 -Gemischdurchsatz L_0 . Man erkennt, daß bei einem Einlaßdruck von 240 mbar der maximale Isotopentrenneffekt 15,7 o/oo bei einem zugehörigen UF_6 -Abschälverhältnis von 0,20 beträgt. Zusammen mit dem dabei gemessenen Gemischdurchsatz von $5,5 \text{ Nm}^3/\text{h}\cdot\text{m}$ entspricht dies einer Trennleistung δU von $4,84 \cdot 10^{-5} \text{ kg UTA}/\text{h}\cdot\text{m}$, entsprechend $0,424 \text{ kg UTA}/\text{a}\cdot\text{m}$.

Die Messung dieses Trennelementrohres mit etwa 4,6 m Trennschlitzlänge erfolgte stellvertretend für die Gesamtmenge der zur Verfügung stehenden Chips. Aufgrund der einheitlichen Herstellung dieser Trenndüsencharge kann vorausgesetzt werden, daß die übrigen für die Verschmutzung und die Reinigungsversuche eingesetzten Chips im sauberen Zustand innerhalb der Fehlergrenze der Messungen das gleiche Trennverhalten besitzen.

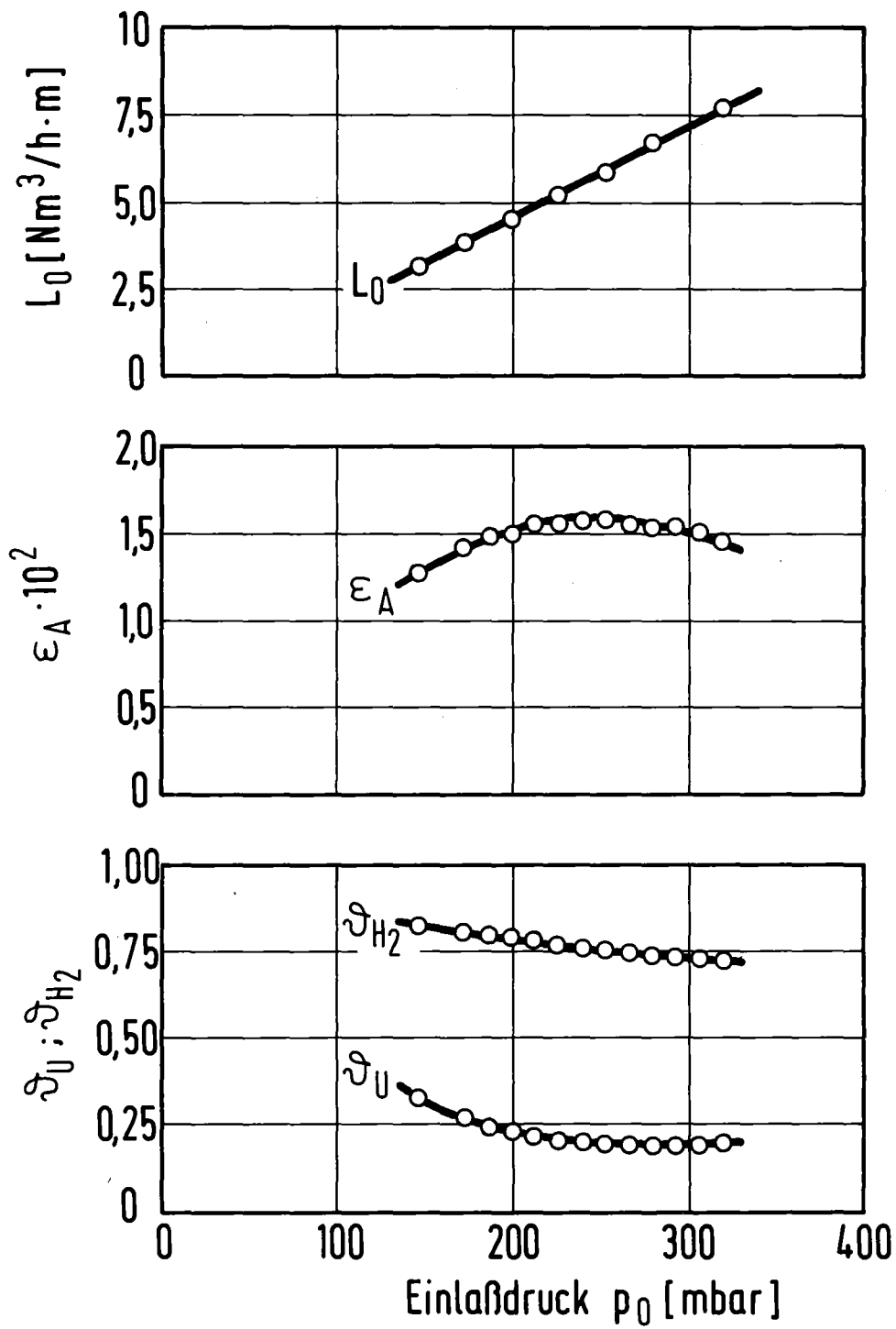


Abb. 8: UF_6 - und Wasserstoffabschälverhältnis ν_U und ν_{H_2} , Isotopentrenneffekt ϵ_A sowie UF_6/H_2 -Gemischdurchsatz L_0 in Abhängigkeit vom Einlaßdruck p_0 für das neue, saubere Trennelementrohr. Die Messungen erfolgten bei $N_0 = 4,2$ Mol-% UF_6 in H_2 , das Expansionsverhältnis betrug $\pi = p_0/p_1 = p_0/p_s = 2,1$.

3. Verstaubung der Trennelemente

3.1 Mögliche Verstaubungsursachen

Der in eine Trenndüsenanlage während der Montage eingebrachte Staub kann auf wirtschaftliche Weise durch Filterläufe mit Inertgas vor dem Einsetzen der Trennelemente entfernt werden /7/. Die Bildung staubförmiger Korrosionsprodukte läßt sich durch die Wahl geeigneter Baumaterialien und durch chemische Oberflächenbehandlung praktisch ausschließen. Bei richtiger Vorbereitung der Anlage kann eine merkliche Verstaubung der Trennelemente daher nur durch Zersetzungsprodukte des UF_6 eintreten.

Aus der Literatur /8/ ist bekannt, daß sich UF_6 mit H_2O -Dampf auch bei größerem UF_6 -Überschuß nach folgendem Schema umsetzt:

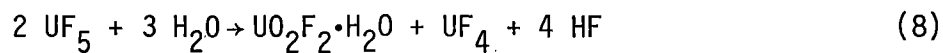


Als Endprodukt der UF_6 -Hydrolyse, wie sie sich beim Eindringen von feuchter Luft in eine Trenndüsenanlage ereignen wird, kann also Uranylfluorid-Hydrat angenommen werden. $UO_2F_2 \cdot H_2O$ hat als kristallines Produkt bei größeren Schichtdicken eine charakteristische gelbe Farbe. Dünne Beläge können dagegen hellgelb bis nahezu weiß erscheinen.

UF_6 kann auch mit dem als leichtes Zusatzgas verwendeten Wasserstoff reagieren nach der Gleichung



Diese Reaktion, die exotherm ist, tritt bei Abwesenheit katalytisch aktiver Substanzen deutlich erst oberhalb 100°C mit merklicher Geschwindigkeit auf. Die Aktivierungsenergie wird mit 34,1 kJ/Mol angegeben /9/. Ein explosionsartiger Umsatz wird auch bei höheren Temperaturen nicht beobachtet. Als Katalysatoren kommen, neben einigen wenigen Metallen, vor allem Chlorverbindungen in Frage, weshalb chlorhaltige Hilfsstoffe beim Bau und Betrieb von Trenndüsenanlagen zu vermeiden sind. Das durch Reaktion (7) gebildete feste Uranpentafluorid wird an feuchter Luft entsprechend



rasch hydrolysiert, wobei neben dem von der UF_6 -Hydrolyse bekannten Uranylfluorid-Hydrat Urantetrafluorid auftritt. Optisch ist die Hydrolyse des UF_5 bei dickeren Schichten daran zu erkennen, daß die weiße Farbe des UF_5 fast in die grüne Farbe des UF_4 übergeht. Bei dünneren Schichten ist die Unterscheidung wegen der Aufhellungstendenz schwierig.

3.2 Erzeugung und Ablagerung von Hydrolysestaub

Die Untersuchungen wurden in der vorliegenden Arbeit überwiegend mit Hydrolysestaub, d.h. mit Uranylfluorid-Hydrat $\text{UO}_2\text{F}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, durchgeführt, da dieser in der Praxis eine wesentliche Rolle spielen dürfte und sich relativ leicht künstlich erzeugen läßt. Die Anwendbarkeit des in Abschnitt 4 beschriebenen Reinigungsverfahrens wurde jedoch auch an hydrolysiertem UF_5 als Modellsubstanz für Reduktionsstaub überprüft.

Um die in Abschnitt 2.3 beschriebene Testapparatur nicht zu verunreinigen, wurde die Verstaubung der Trennelemente in einer Hilfsapparatur durchgeführt, deren Funktion aus Abb.9 hervorgeht.

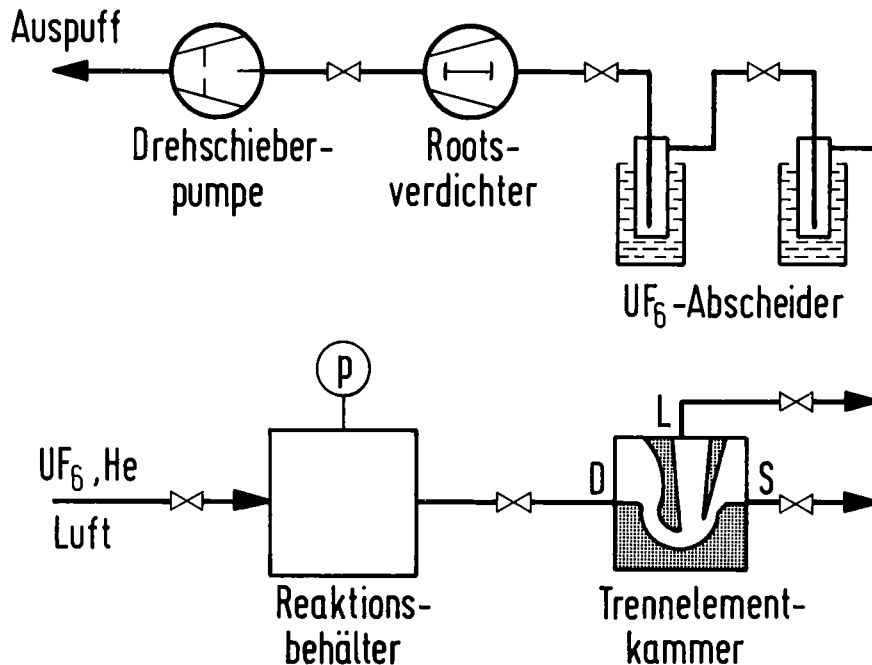


Abb.9: Schema der Versuchsanordnung zur Verstaubung der Trennelemente mit Uranylfluorid.

In einem Reaktionsbehälter von 56 Liter Inhalt wurden 400 mbar eines 3%igen UF₆/He-Gemisches ¹²⁾ angesetzt, in das $1,8 \cdot 10^{-2}$ Mol H₂O in Form von feuchter Luft eingelassen wurde. Das H₂O reagierte mit UF₆ nach (6), wodurch maximal $6 \cdot 10^{-3}$ Mol (entsprechend etwa 2 g) Uranylfluorid-Hydrat gebildet werden konnten. Nach 10 min Reaktionszeit wurde unter ständiger Zufuhr von zusätzlichem He das Reaktionsgemisch mit Hilfe eines Vakuumpumpstandes durch ein in einer Kammer eingebautes, mit 50 Chips bestücktes Trennelementrohr gesaugt. Das noch im Gas befindliche, nicht umgesetzte UF₆ wurde nach dem Passieren der Trennelementkammer in Kühlfallen abgeschieden.

¹²⁾ Aus Sicherheitsgründen wurde statt UF₆/H₂ als Reaktionsgemisch UF₆/He verwendet, um die Bildung von Knallgas zu vermeiden.

Abb.10 zeigt die REM-Aufnahme der Trennstruktur eines der mit Uranylfluorid-Hydrat verschmutzten Chips, nachdem die Deckplatte für die schwere Fraktion und ca. 10 Folienschichten entfernt worden waren.



Abb.10: REM-Aufnahme der Trennstruktur eines mit Uranylfluorid-Hydrat verstaubten Chips, von der Deckplatte für die schwere Fraktion aus gesehen (Vergr. 80).

Während die Zu- bzw. Ableitungskanäle für das Düsengas, die schwere und die leichte Fraktion nahezu staubfrei sind, finden sich dicke Staubbelegungen, bestehend aus Agglomeraten feinsten Teilchen, vor allem an der Hinterkehlung des Düsenblechs und in der Umlenkkrille. Wie Abb.11 (von der Düsengasdeckplatte aus gesehen) zeigt, beginnt in der Umlenkkrille die Staubablagerung nach etwa 50 bis 60° Umlenkwinkel, gerechnet von der engsten Düsenweite an, durch Bildung einer "Düne". Der Staubbelag setzt sich stromabwärts fort und verstopft teilweise den Absaugspalt der schweren Fraktion zwischen Abschäler und Umlenkwand. Wie ein Vergleich der Abb.10 und 11 bereits vermuten läßt, nimmt die Verstaubung senkrecht zur Bildebene in Richtung auf die Deckplatte für die schwere Fraktion zu.

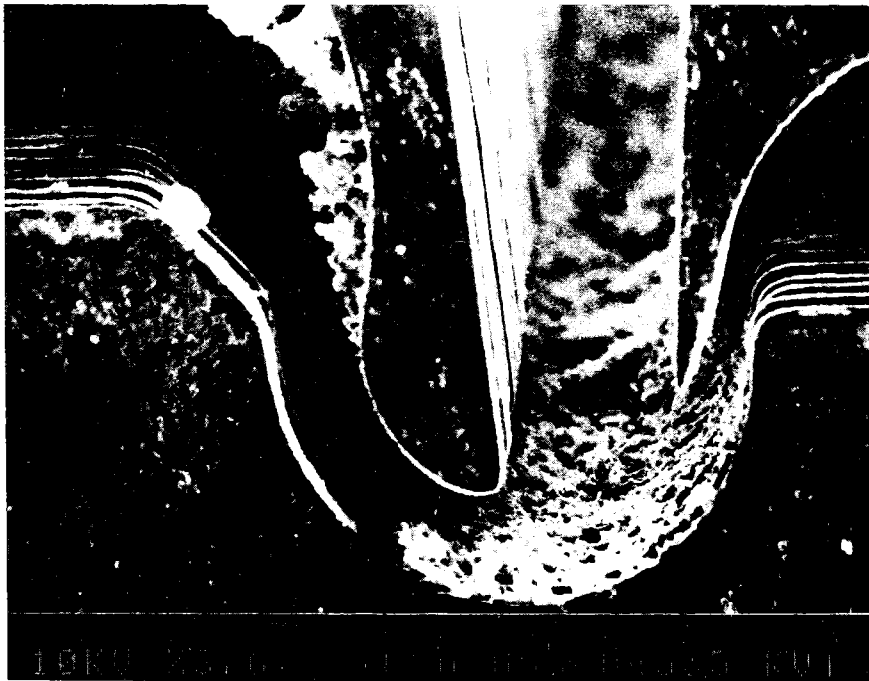


Abb.11: REM-Aufnahme der Trennstruktur eines mit Uranylfluorid-Hydrat verstaubten Chips, von der Deckplatte für das Düsengas aus gesehen (Vergr. 420).

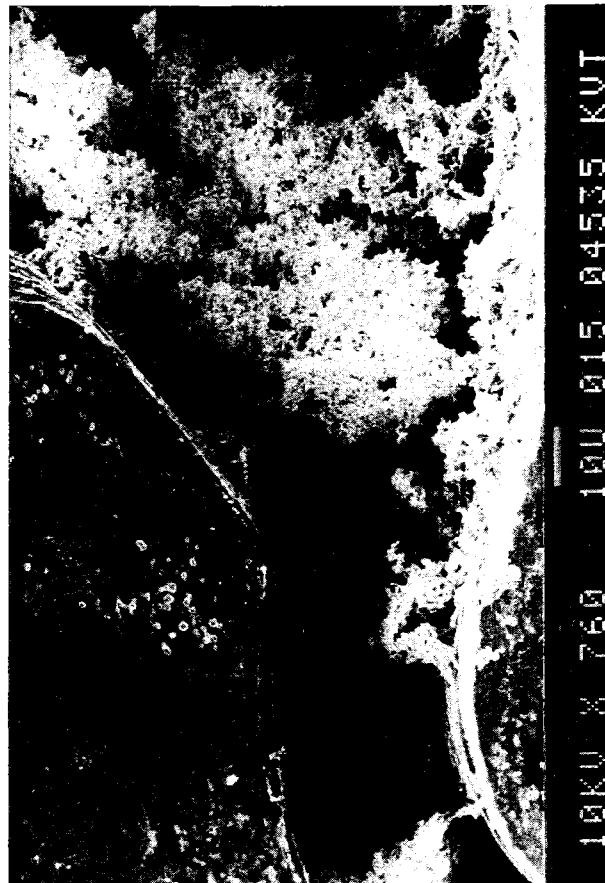


Abb.12: REM-Aufnahme des Uranylfluorid-Staubes im Düsenkanal-Einlaufbereich der Trennstruktur, von der Deckplatte für die schwere Fraktion aus gesehen (Vergr. 800).

Abb.12 zeigt einen Ausschnitt des Düsenkanal-Einlaufbereiches. Die Ablagerungen machen einen lockeren, flockenartigen Eindruck und bestehen, wie Abb.13 zeigt, aus Primärteilchen von ca. 0,5 µm Durchmesser.

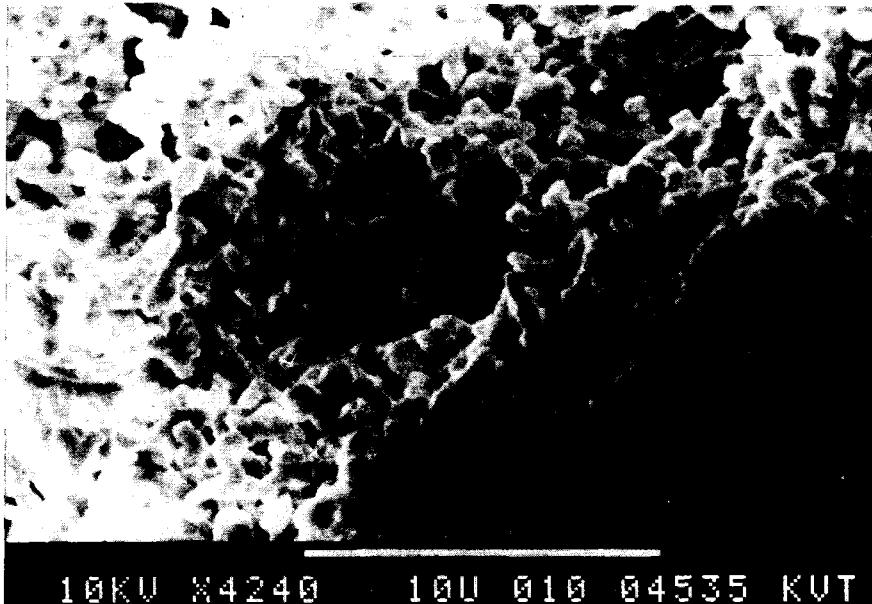


Abb.13: REM-Aufnahme der Uranylfluorid-Hydrat-Ablagerungen in der verschmutzten Trenndüse (Vergr. 4700).

3.3 Leistungsdaten der verstaubten Trennelemente

Stellvertretend für die Gesamtmenge der nach Kap. 3.3 mit Uranylfluorid-Hydrat verschmutzten Trennelement-Chips wurden zwei der verstaubten Chips an einer dafür geeigneten Labortrennapparatur mit Verfahrensgas untersucht ¹³⁾.

Abb.14 zeigt das Ergebnis für einen der beiden Chips. Man bemerkt, daß der maximale Isotopentrenneffekt von 15,7 o/oo auf 5 o/oo abge-

¹³⁾ Um eine Verschmutzung des für die Messung von Trennelementrohren geeigneten Teststandes durch Staub zu vermeiden, wurde auf die Messung kompletter verschmutzter Trennelementrohre verzichtet.

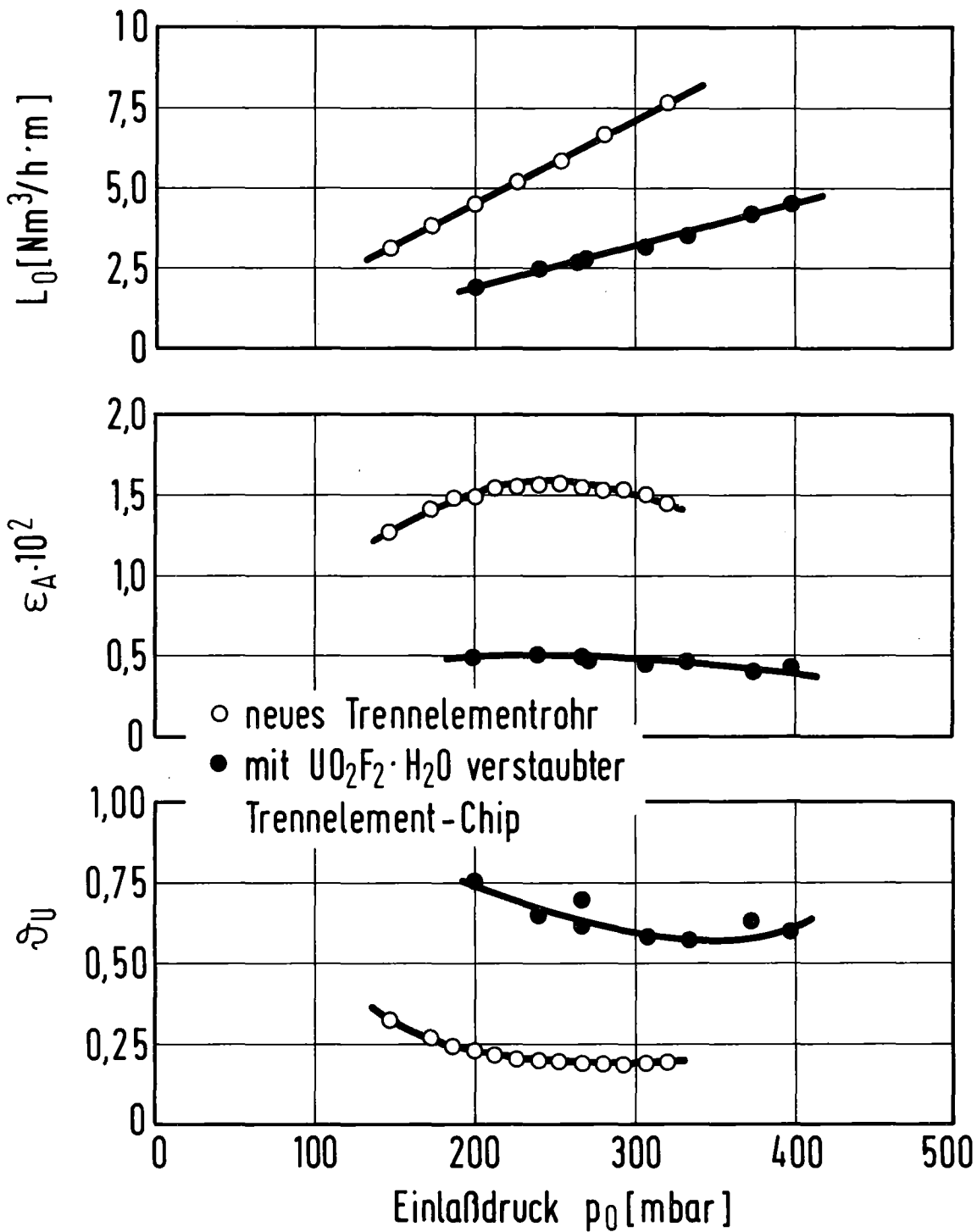


Abb.14: UF_6 -Abschälverhältnis β_U , Isotopentrenneffekt ϵ_A und UF_6/H_2 Gemischdurchsatz L_0 eines mit Uranylfluorid-Hydrat verschmutzten Trennelement-Chips in Abhängigkeit vom Einlaßdruck p_0 . Die entsprechenden Werte des neuen, sauberen Trennelementrohres (Abb.8) sind mit eingezeichnet. Die Messungen erfolgten bei $N_0=4,2$ Mol-% UF_6 in H_2 , das Expansionsverhältnis betrug $\pi = p_0/p_1 = p_0/p_s = 2,1$.

fallen ist, bei einem gleichzeitigen Anstieg des Uranabschälverhältnisses von 0,20 auf etwa 0,68. Der UF_6/H_2 -Durchsatz durch das Trennelement hat um 55 % abgenommen. Zum Vergleich sind die entsprechenden Kurven des sauberen Trennelementrohres (Abb.8) mit eingetragen. Die starke Veränderung der charakteristischen Meßgrößen führt zu einer Abnahme der Trennleistung δU um 94%. Der zweite untersuchte Chip lieferte ähnliche Ergebnisse.

3.4. Theoretische Ansätze zur Erklärung des Staubverhaltens

Eine theoretische Beschreibung des beobachteten Staubverhaltens (vgl. z.B. /10/, /11/, /12/) ist kaum möglich, da nicht bekannt ist, in welchem Maße die ca. 0,5 μm großen Primärteilchen (Abb.13) bereits bei der Entstehung bzw. auf dem Weg zum Trennelement agglomerieren.

Bemerkenswert erscheint die Tatsache, daß die besonders im Düseneinlaufgebiet sehr locker wirkenden Teilchenansammlungen von dem relativ schnellen Gasstrom nicht abgerissen und weiter transportiert werden.

Wie Sondenmessungen /13/, /14/ ergaben, liegt bei den für die Isotopentrennung optimalen Betriebsbedingungen eine stark reibungsbehaftete Strömung mit parabelähnlichem Profil vor, die ein besonders steiles Geschwindigkeitsgefälle an der Umlenk wand besitzt. Die maximale Strömungsgeschwindigkeit liegt bei etwa 360 m/s. Infolge der hohen Strömungsgeschwindigkeit und der starken Gemischumlenkung wirken in der Trenndüse Zentrifugalbeschleunigungen bis etwa 10^9 g.

Eine Abschätzung der von einer Gasströmung auf abgelagerte kugelige Teilchen ausgeübten Trennkräfte /15/, /16/ zeigt, daß in der gesamten Trenndüsenströmung die Haftbedingung für Teilchen unter 1 μm Durchmesser erfüllt sein dürfte, was die beobachteten Erscheinungen verständlich macht.

4. Naßchemische Reinigung der verstaubten Trennelemente

4.1 Die Reinigungslösung

Im Kapitel 3.1 wurden als verfahrensgastypische UF_6 -Reaktionsprodukte das Uranylfluorid-Hydrat $UO_2F_2 \cdot H_2O$ (siehe Gleichung (6)) und im Falle der Reduktion des UF_6 mit nachfolgender Hydrolyse (Gleichung (7) und (8)) zusätzlich das Urantetrafluorid UF_4 beschrieben. Obwohl die Verstaubung der Trennelemente in der vorliegenden Arbeit überwiegend mit Uranylfluorid durchgeführt wurde, sollte die Reinigungslösung auch Urantetrafluorid entfernen.

Uranylfluorid ist in Wasser sehr gut löslich. Die Konzentration einer gesättigten Lösung liegt in der Größenordnung 1300 g/l, entsprechend ca. 5 Mol/l UO_2F_2 für Wasser von 25°C /17/. Eine verdünnte, wässrige UO_2F_2 -Lösung reagiert leicht sauer.

Urantetrafluorid ist dagegen in Wasser praktisch unlöslich. Selbst bei 60°C ist die Löslichkeit nur $4 \cdot 10^{-4}$ Mol/l, und auch der Zusatz von 30 % HF erhöht die Löslichkeit nur auf ca. 10^{-3} Mol/l /8/.

Eine sichere Methode zur Auflösung von UF_4 ist die Oxidation des UF_4 zu einer Verbindung des sechswertigen Urans. Wenn man die Oxidation in wässrigen Systemen vornimmt, ist das Endprodukt infolge der gleichzeitig eintretenden Hydrolyse eine Uranyl- (UO_2^{2+}) -Verbindung bzw. -Lösung.

Als Lösemittel mit diesen Eigenschaften kommen vor allem oxidierende Säuren und andere starke Oxidantien wie Cer(IV)sulfat und Alkali-peroxide in Betracht, aber auch Lösungen aus Salzen organischer Säuren, deren Anionen Uranylkomplexe bilden können, in Verbindung mit Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel. Beispiele sind die Systeme Alkali- bzw. Ammoniumcarbonat, -oxalat und -citrat mit H_2O_2 /8/.

Aufgrund von Vorversuchen, bei denen die Löslichkeit der Uranverbindungen, aber auch die Korrosion des Trennelementmaterials geprüft

wurde, fiel die Entscheidung zugunsten der folgenden Lösung:

Natriumoxalat ($\text{Na}_2(\text{COO})_2$) : 0,10 Mol/l

Wasserstoffperoxid (H_2O_2) : 0,05 Mol/l.

Diese Lösung arbeitet bei einem pH-Wert von 6,2. Sie ist hydrolysestabil, so daß während der Reinigung keine Niederschläge auftreten.

Mit der bei Zimmertemperatur eingesetzten Lösung ist der Abtrag des Kupfers relativ gering und beträgt bei Durchspülung der Trennelemente in den ersten Stunden etwa 10 mg Cu pro m Trennschlitz und Stunde. Dies entspricht einer mittleren Abtragungsrate der benetzten Oberfläche von ca. 0,1 $\mu\text{m}/\text{h}$.

4.2 Durchführung der Reinigung

Zur naßchemischen Reinigung von technischen Trennelementen wurden verschiedene Verfahrensvarianten an Chips getestet und optimiert. Zusammen mit den Ergebnissen zusätzlicher Experimente an Trennelementrohren wurde daraus das in Abb.15 dargestellte Reinigungsschema entwickelt.

Die Trennelemente werden zunächst mit Wasser vorgereinigt. Die Hauptreinigung erfolgt dann mit der in Kap. 4.1 beschriebenen Dekontaminationslösung aus Natriumoxalat und Wasserstoffperoxid. Das zur Vorreinigung verwendete Wasser löst bereits einen Teil der Uranablagerungen und verringert die notwendige Angriffszeit der Dekontaminationslösung. Die Reinigungsmittelreste werden durch mehrere Nachspülschritte mit demineralisiertem Wasser wieder entfernt. Sämtliche Reinigungs- und Spülschritte erfolgen im Kreislauf, die Eintragung von Schmutz wird durch die Filtration der Flüssigkeiten vermieden.

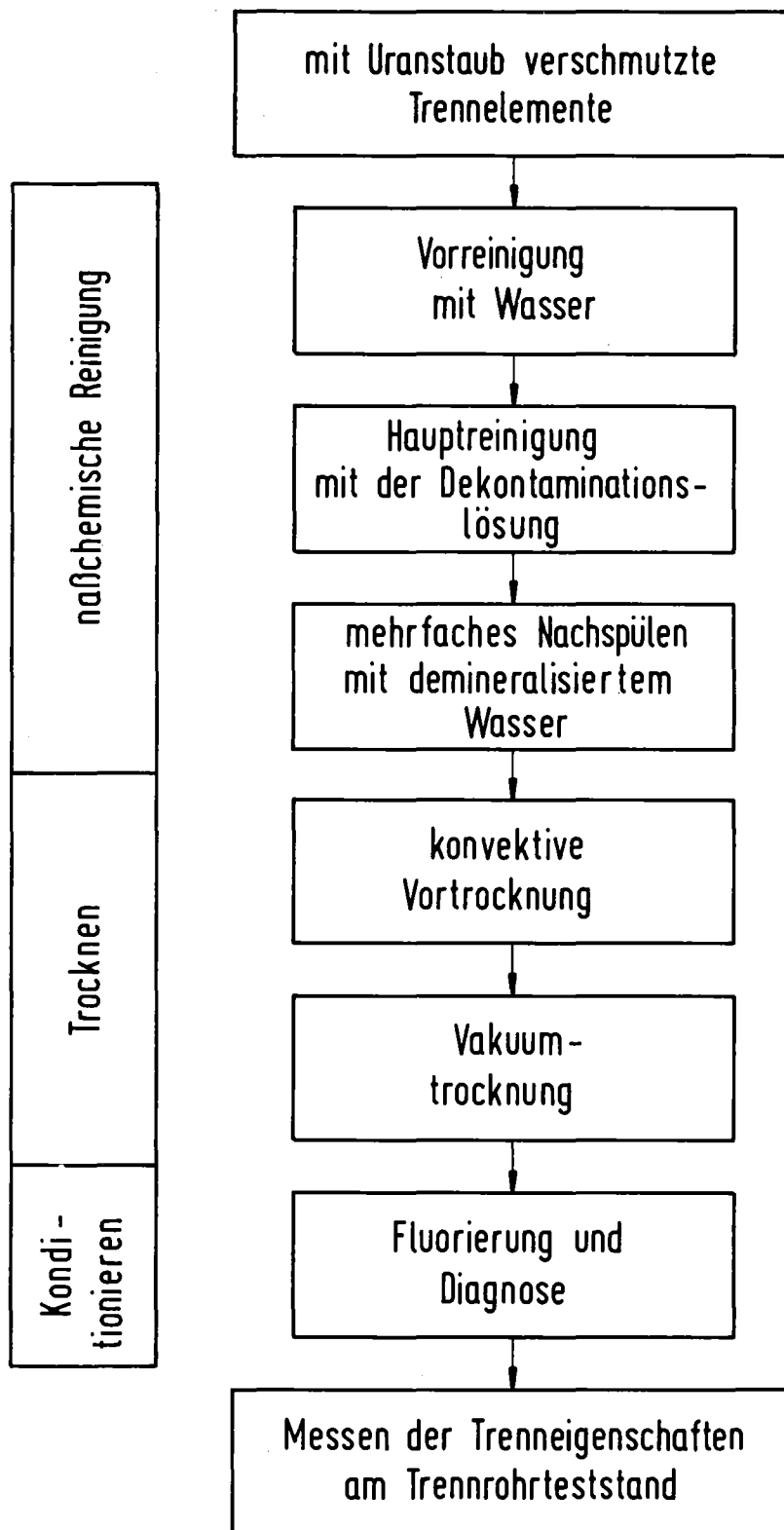


Abb.15: Schema des naßchemischen Reinigungsverfahrens.

Anschließend werden die nassen Trennelemente in einem Trockenofen in Stickstoffatmosphäre aufgeheizt und konvektiv vorgetrocknet. Die Endtrocknung erfolgt im Vakuum. Zur Herabsetzung der Reaktivität der Trennelementoberflächen gegenüber UF_6 werden die Trennelemente vor ihrer erneuten Verwendung mit elementarem Fluor behandelt (vergl.4.3).

Abb.16 zeigt ein Fließschema der Reinigungsanlage. Zur naßchemischen Behandlung wurden die mit 12 Chips bestückten Trennelementrohre in einen Reinigungsbehälter aus Glas eingebaut. Die Reinigung und die Nachspülung wurden in getrennten Kreisläufen durchgeführt.

Eine Flüssigkeitsmenge von 20 l wurde jeweils aus einem als Puffer dienenden Vorratsbehälter mittels einer Pumpe P durch einen Sintermetall-Filter F ¹⁴⁾ in den Reinigungsbehälter R gedrückt. Sie strömte dort über die Kanäle für die leichte und die schwere Fraktion (L,S) in die im Trennelementrohr montierten Chips ein und verließ diese über die Kanäle des Düsengases (D). Der Flüssigkeitsdurchsatz wurde mit Rotametern (FI1, FI2) gemessen und betrug etwa 0,3 m³/h, was einer Strömungsgeschwindigkeit im Trennelement von maximal 0,37 m/sec entspricht. Nach Beendigung eines jeden Reinigungsschrittes wurde die im Kreislauf befindliche Flüssigkeit wieder in den Vorratsbehälter zurückgepumpt.

Im Spülkreislauf der Reinigungsanlage war eine kontinuierliche Leitfähigkeitsmessung möglich. Während der naßchemischen Behandlung konnten aus den Vorratsbehältern Flüssigkeitsproben entnommen werden, die dann auf ihren Gehalt an Uran und Kupfer untersucht wurden.

Als optimal hat sich eine Vorreinigungszeit mit Wasser von 30 bis 45 min ergeben. Diese Zeit gilt ebenso für die Hauptreinigung mit der Dekontaminationslösung.

¹⁴⁾ Hersteller: Ugine Carbone, Grenoble (Frankreich); Filterklasse 05 (mittlere Porenweite 8 µm); Filterfläche 900 cm².

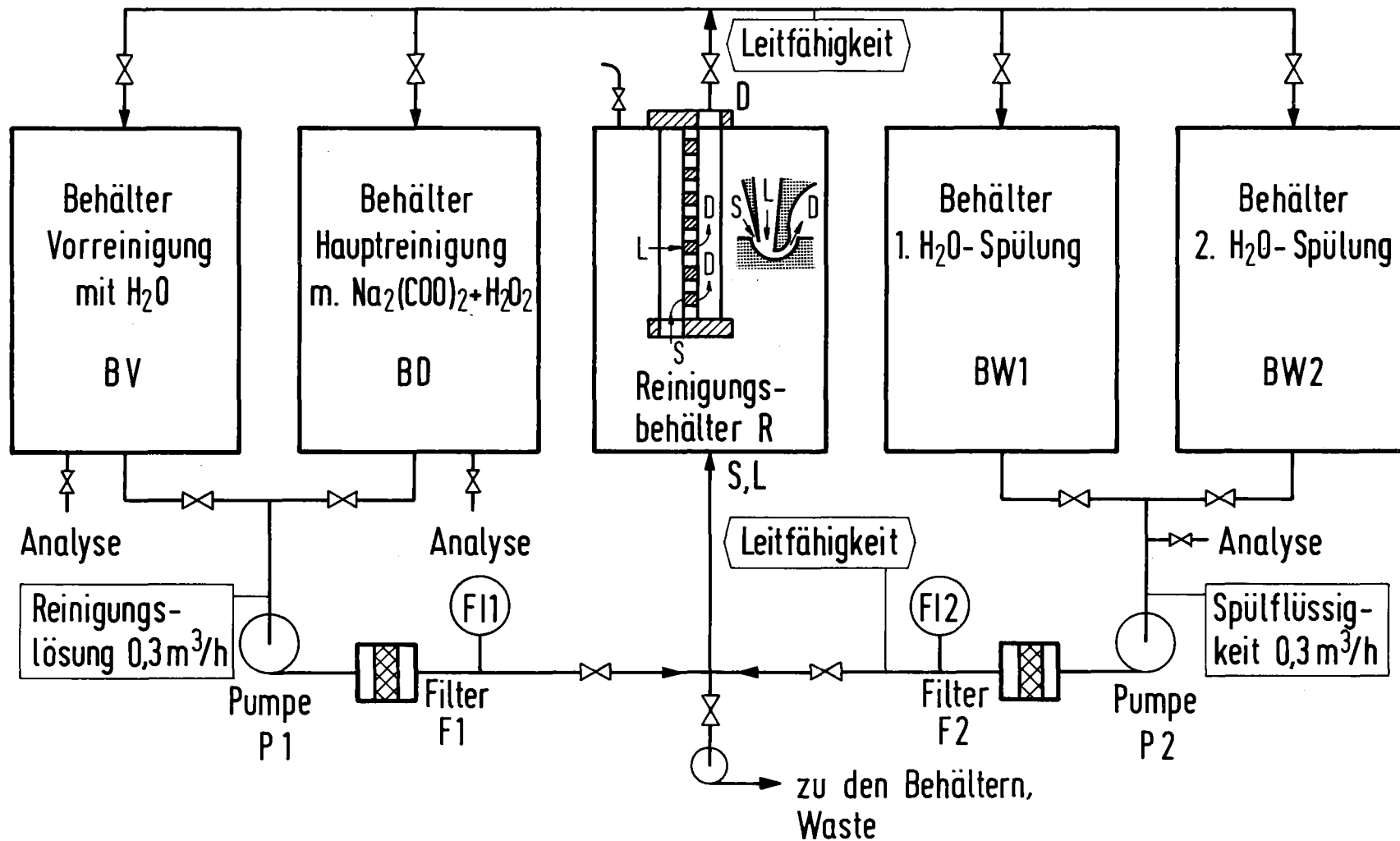


Abb.16: Fließschema der Reinigungsanlage (Erklärung im Text).

Wie Abb.17 zeigt, betrug bei einem typischen Reinigungsversuch die insgesamt abgetragene Uranmenge 16,2 mg pro m Trennschlitz ¹⁵⁾. Durch die hier 45 min dauernde Vorbehandlung mit Wasser wurden bereits 56 % des insgesamt entfernten Urans gelöst, wobei die Auflösungs-geschwindigkeit jedoch gegen Null abnahm. Die Hauptreinigung mit der Dekontaminationslösung entfernte in weiteren 45 min die pro m Trennschlitz noch verbliebenen 7,2 mg Uran.

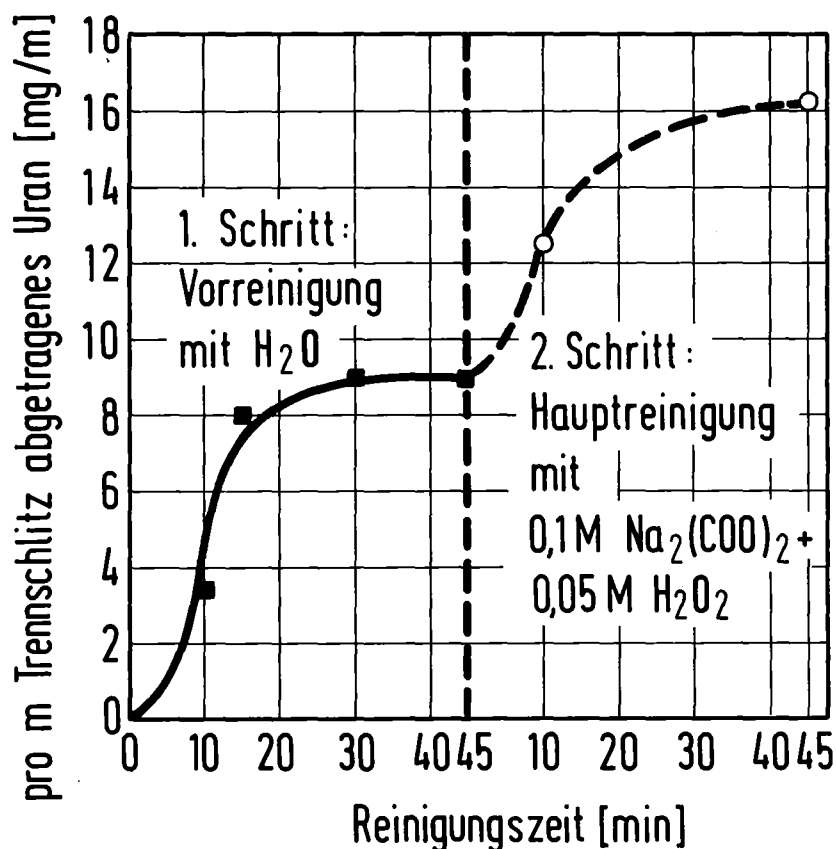


Abb.17: Bei der Vor- und Hauptreinigung eines Trennelementrohres mit 5,5 m Trennschlitzlänge abgetragene Uranmenge in Abhängigkeit von der Reinigungszeit. Die eingesetzte Flüssigkeitsmenge betrug jeweils 20 l.

¹⁵⁾ Die Analyse der Flüssigkeitsproben erfolgte im Institut für Radiochemie des KfK. Der Urangehalt der Lösung wurde durch eine Aktivierungsanalyse - Neutronenbestrahlung der Probe im Reaktor und γ -spektroskopische Messung des gebildeten Np-239 (Nachweisgrenze 0,1 ppm) - bestimmt. Der Kupfergehalt wurde durch Atomabsorption mit Flamme (Nachweisgrenze 0,04 ppm) gemessen. Für die Durchführung der Analysen danke ich den daran beteiligten Mitarbeitern des IRCh.

Abb.18 zeigt den während der beiden Reinigungsschritte ermittelten Cu-Gehalt ¹⁵⁾ der Lösungen. Der daraus berechnete Abtrag des Kupfers an den benetzten Stellen der Folien betrug etwa 0,1 µm, die Vorreinigung mit Wasser war daran zu ca. 5 % beteiligt.

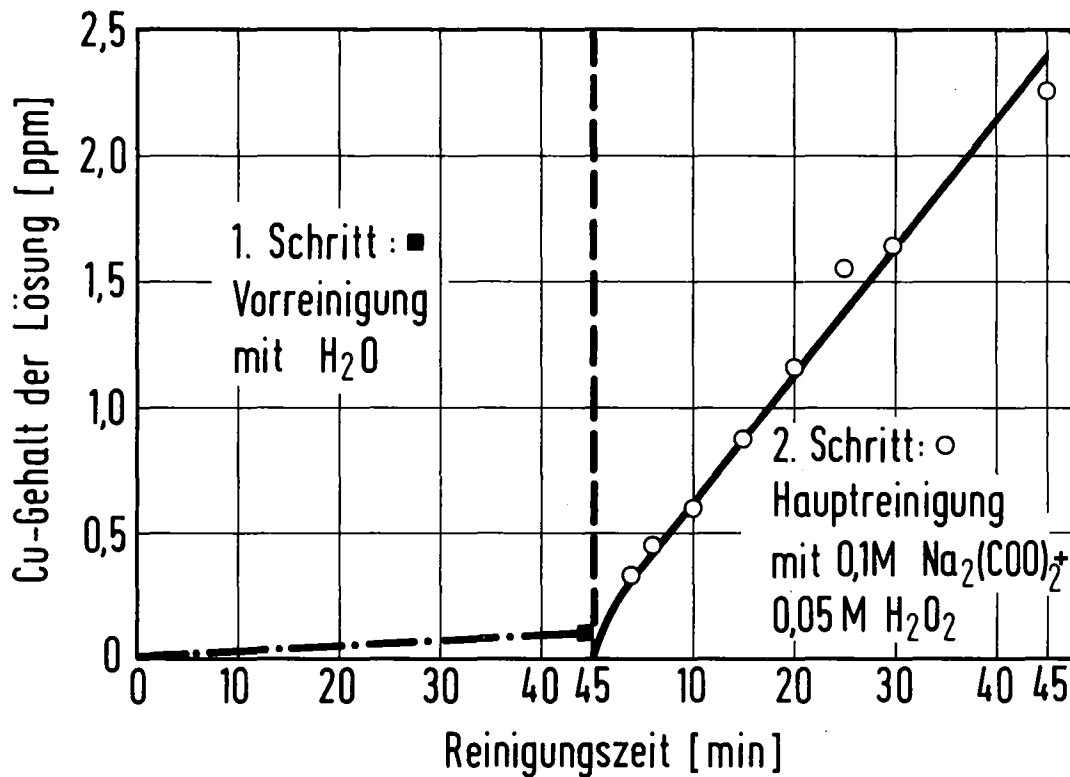


Abb.18: Während der Vor- und Hauptreinigung eines Trennelementrohres mit 5,5 m Trennschlitzlänge in jeweils 20 l Reinigungslösung gemessener Cu-Gehalt in Abhängigkeit von der Reinigungszeit.

Abschließend wurden zwei Nachspülvorgänge mit demineralisiertem Wasser von je 30 min Dauer durchgeführt, wobei die Gleichgewichtseinstellung der Ionenkonzentration in Spülwasser durch Leitfähigkeitsmessungen festgestellt wurde.

Die Trocknung der nassen Trennelementrohre wurde in einem Vakuumtrockenschrank von ca. 50 l Inhalt durchgeführt.

Die Trennelementrohre wurden zunächst in Stickstoff-Atmosphäre bei 60 bis 80°C für ca. 2 bis 5 Stunden konvektiv vorgetrocknet. Die relativ niedrige Trockentemperatur und das verwendete Inertgas verhindern weitgehend eine Oxidation der Trennrohrmaterialien. Die Endtrocknung erfolgte im Vakuum innerhalb von ca. 70 Stunden. Der Arbeitsdruck wurde dabei bis auf 10^{-2} mbar abgesenkt, wodurch auch die in den feinen Spalten der Folienstapel verbleibende Restfeuchtigkeit entfernt werden konnte.

Der Verlauf der Trocknung konnte anhand des Druckanstiegs bei vorübergehend unterbrochener Verbindung zur Vakuumpumpe kontrolliert werden.

4.3 Fluorierung der gereinigten Trennelemente

Elementares Fluor reagiert mit den Rückständen aus der Reinigungsbehandlung (Oxalat, H_2O). Dabei entstehen unter anderem flüchtige Fluorverbindungen (z.B. HF aus der Reaktion mit H_2O , Tetrafluormethan (CF_4), Carbonylfluorid (COF_2), usw. aus der Reaktion mit organischen Verbindungen). Solche flüchtigen Fluoride können im Gaszustand anhand ihres Infrarot-Absorptionsspektrums identifiziert und auch quantitativ bestimmt werden. Diese "Fluordiagnostik" ist eine Methode zur Qualitätssicherung der Reinigungsbehandlung.

Durch die Reaktion des Fluors mit entsprechenden Stoffen auf den Oberflächen wird andererseits die Reaktivität dieser Oberflächen gegenüber UF_6 herabgesetzt. Dieser erwünschte Effekt einer solchen "Fluorkonditionierung" kann ebenfalls ausgenutzt werden /18/.

Die Fluorierung der Trennelemente erfolgte in einem vakuumdichten Behälter. Dieser wurde nach dem Einbringen der Trennelemente evakuiert und anschließend mit 200 mbar F_2 beaufschlagt. Nach 25 Stunden

Reaktionszeit wurde das IR-Gasspektrum des Reaktionsproduktes untersucht. Dazu wurden ca. 100 bis 150 mbar des Gases in eine Edelstahlkuvette mit Silberchlorid-Fenstern und 65 mm optischer Länge eingelassen und das IR-Spektrum¹⁶⁾ vermessen.

Gefunden wurden lediglich geringe Mengen an Tetrafluormethan, Carbonylfluorid und Kohlendioxid, wie sie als Spuren bereits im verwendeten F_2 enthalten sind. Das Fehlen stärkerer IR-Signale zeigte an, daß bei der Behandlung der Trennelemente keine mit Fluor reagierenden Verunreinigungen eingeschleppt worden waren.

4.4 Leistungsdaten der gereinigten Trennelemente

Abb.19 zeigt das Trennverhalten eines gereinigten Trennelementrohres mit ca. 4,6 m Schlitzlänge. Aufgetragen sind die UF_6 -Abschälverhältnisse \mathfrak{D}_U und die Isotopentrenneffekte ϵ_A in Abhängigkeit vom Einlaßdruck p_0 . Zum Vergleich sind die entsprechenden Meßkurven des neuen, sauberen Trennelementrohres (Abb.8) und die der mit Uranylfluorid-Hydrat verschmutzten Trennelement-Chips (Abb.14) mit eingetragen.

Man erkennt, daß durch die Reinigung der Ausgangszustand der Trennelemente innerhalb der Fehlergrenze wieder hergestellt worden ist. Die Feinanalyse zeigt, daß bei einem Einlaßdruck von 240 mbar der maximale Isotoptrenneffekt 16,1 o/oo beträgt und damit etwas über dem entsprechenden Wert des neuen Trennelementrohres liegt. Das dazugehörige UF_6 -Abschälverhältnis \mathfrak{D}_U beträgt 0,18 und ist damit geringfügig kleiner als der entsprechende Wert der neuen Trenn-

¹⁶⁾ Eingesetzt war ein IR-Spektrometer der Firma Perkin Elmer, Überlingen, Typ 599.

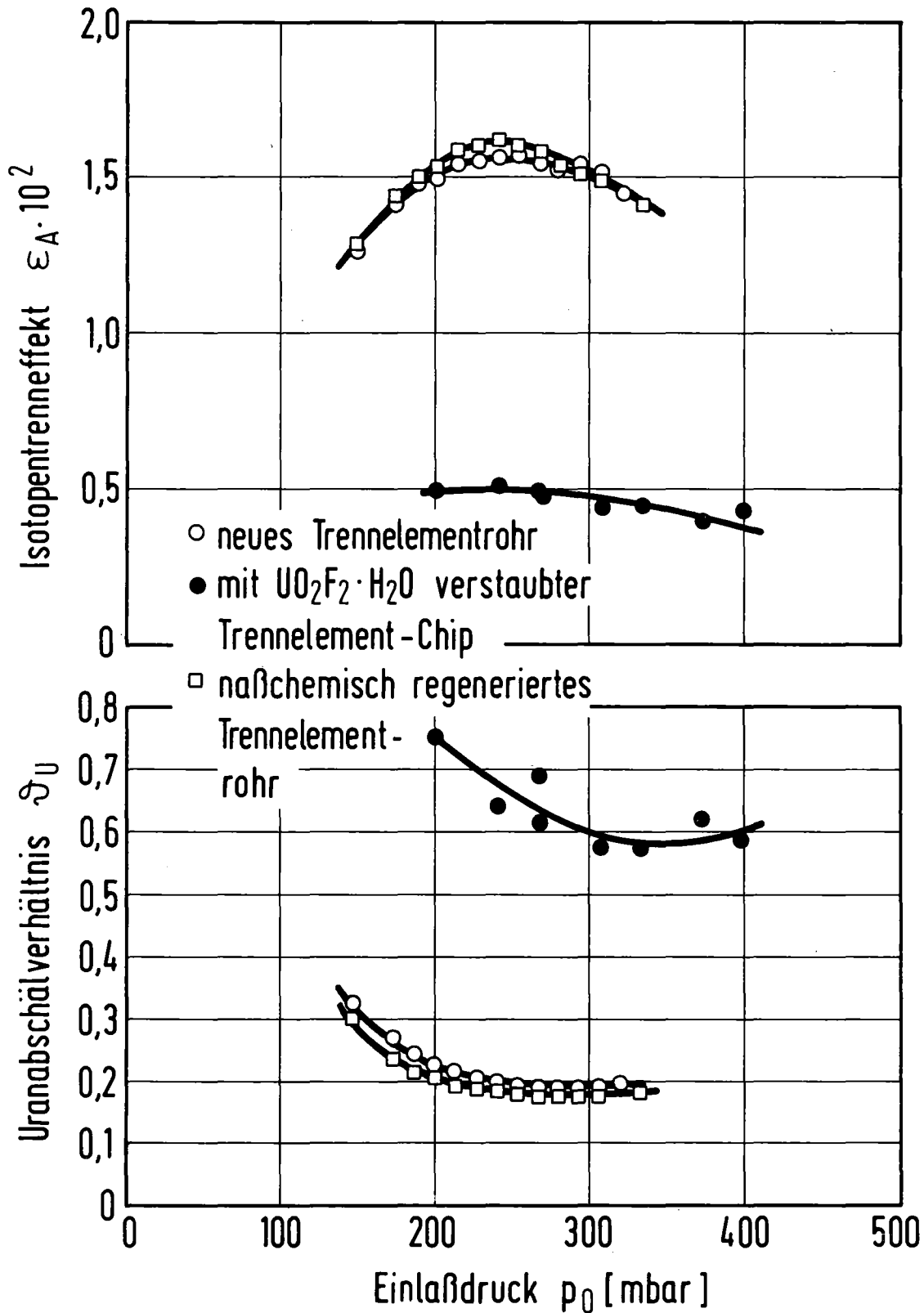


Abb.19: UF_6 -Abschälverhältnis \mathcal{D}_U und Isotopentrenneffekt ϵ_A des von Hydrolysestaub gereinigten Trennelementrohres in Abhängigkeit vom Einlaßdruck p_0 . Die entsprechenden Werte des neuen Trennelementrohres (Abb.8) und die der verstaubten Trennelement-Chips (Abb.14) sind mit eingezeichnet. Die Messungen erfolgten bei $N_0 = 4,2$ Mol-% UF_6 in H_2 , das Expansionsverhältnis betrug $\pi = p_0/p_1 = p_0/p_s = 2,1$.

elemente. Mit diesen Daten erreicht das regenerierte Trennelementrohr unter Berücksichtigung des um etwa 2 % über dem Ausgangswert liegenden UF_6/H_2 -Durchsatzes L_0 wieder rund 99 % der Trennleistung δU der neuen, sauberen Trennelemente. Vor der Regenerierung betrug die Trennleistung der verstaubten Chips nur noch 6 % des Ausgangswertes. Die geringen Unterschiede im Trennverhalten des neuen und des gereinigten Trennelementrohres sind mit der durch das Herstellungsverfahren der Chips bedingten Schwankungsbreite der charakteristischen Trennelementabmessungen (siehe Tab.1) erklärbar.

Die Vollständigkeit der Regenerierung zeigt zusätzlich die REM-Aufnahme der Trennstruktur eines der gereinigten Chips in Abb.20.

Weitere Untersuchungen ergaben, daß auch mit Reduktionsstaub (hydrolysiertem UF_5 , siehe Gl.8) verschmutzte Trennelemente wieder vollständig gereinigt werden können /19/.

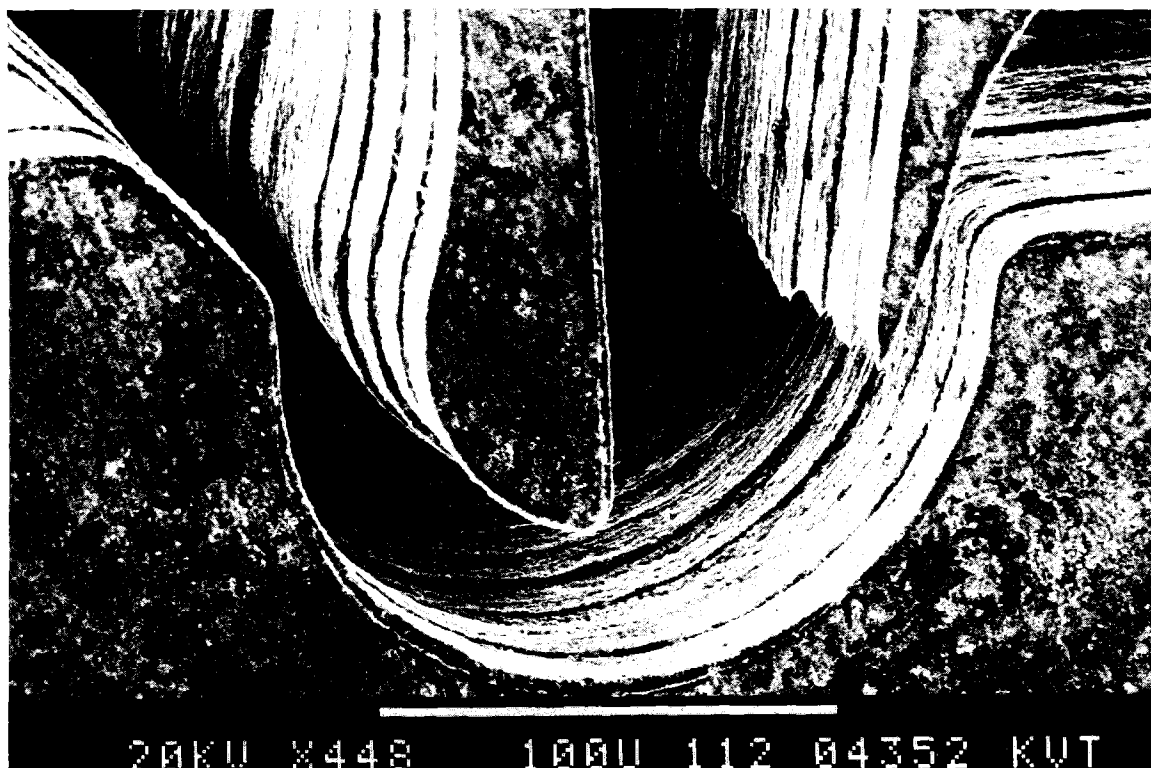


Abb.20: REM-Aufnahme der Trennstruktur eines Chips aus dem vollständig von Hydrolysestaub gereinigten Trennelementrohr (Vergr.610). Siehe zum Vergleich die Trennstruktur des neuen Trennelement-Chips in Abb.4.

5. Gesichtspunkte für die technische Anwendung des Reinigungs- verfahrens

5.1 Aufbau einer technischen Trenndüsenkaskade

Beim Trenndüsenverfahren muß der Anreicherungseffekt durch Hintereinanderschalten einer größeren Zahl von Trennelementen vervielfacht werden. Abb.21 zeigt das Blockschaltbild einer industriellen Trenndüsenkaskade mit zwei verschiedenen großen Stufentypen. Insgesamt ca. 500 Trennstufen sind notwendig, um eine Anreicherung des Uran-235 auf 3% bei einem U-235 Gehalt von 0,3% im Abfallmaterial zu erzielen /20/. Um eine Anreicherung des leichten Zusatzgases (H_2) in den Kopfstufen der Kaskade zu verhindern, muß der Aufwärtstransport des Wasserstoffs aus den Kopfstufen der Rechteck-Kaskadenabschnitte entnommen und zum Kaskadenfuß zurückgespeist werden.

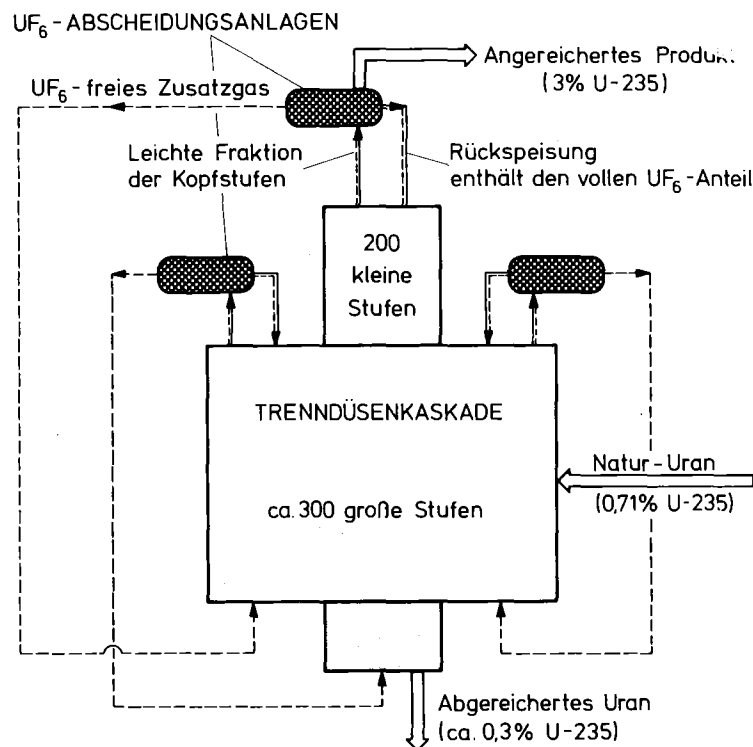


Abb.21: Blockschaltbild einer industriellen Trenndüsenkaskade. Breite und Höhe der Rechtecke sind Maße für den Durchsatz bzw. die Anzahl der hintereinandergeschalteten Trennstufen. Eine Anreicherung von Zusatzgas am Kaskadenkopf wird durch Entnahme des Zusatzgastransportes mit Hilfe der UF_6 -Abscheidungsanlagen und durch Rückführung zu den entsprechenden Fußstufen verhindert.

Für die Trenndüsen-Demonstrationsanlage in Brasilien /3/ ist der heutigen Planung zufolge ein UF_6 -Abschälverhältnis von $\mathfrak{D}_U = 0,25$ vorgesehen, welches sich bei entsprechenden Versuchen als optimal erwiesen hatte. Die bei diesem Abschälverhältnis notwendige Verschaltung der Trenndüsenkaskade ist aus Abb.22 ersichtlich /3/.

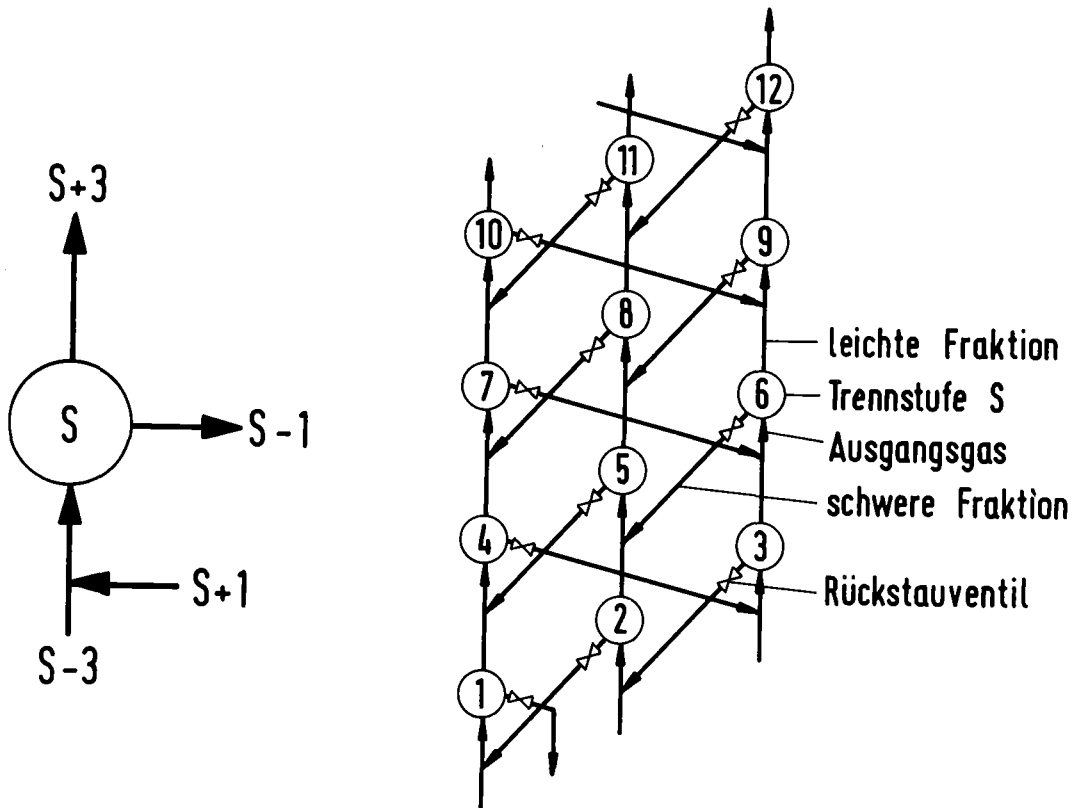


Abb.22:Prinzipielles Fließbild einer Kaskade bei einem UF_6 -Abschälverhältnis $\mathfrak{D}_U = 0,25$.

Dabei wird das Ausgangsgas einer beliebigen Stufe S aus der leichten Fraktion einer stromabwärts liegenden Trennstufe S-3 und der schweren Fraktion der folgenden Trennstufe S+1 gebildet und vom Verdichter der Stufe S angesaugt. Nach der Verdichtung auf den Düsenvordruck von etwa 240 mbar gelangt das Ausgangsgas in die Trennelemente der Trennstufe S, wo es in eine leichte und eine schwere Fraktion aufgeteilt wird. Die leichte Fraktion wird dann zur stromaufwärts liegenden Trennstufe S+3 geleitet, während die schwere Fraktion der vorhergehenden Stufe S-1 zugeführt wird.

Wie der Fließbildausschnitt einer technischen Trennanlage in Abb.23 zeigt, wird die Kaskade in Gruppen zu je 12 Trennstufen unterteilt /21/. Diese Gruppen (Abschalteneinheiten) gestatten es, bei Ausfall einer Trennstufe oder bei Revisionsarbeiten die Trennstufen dieser Einheit abzuschalten, die Einheit durch Absperrschieber abzuschließen und über Umgehungsleitungen zu umfahren. Aus Sicherheitsgründen besitzt jede dieser Gruppen ein N_2 -Notflutsystem.

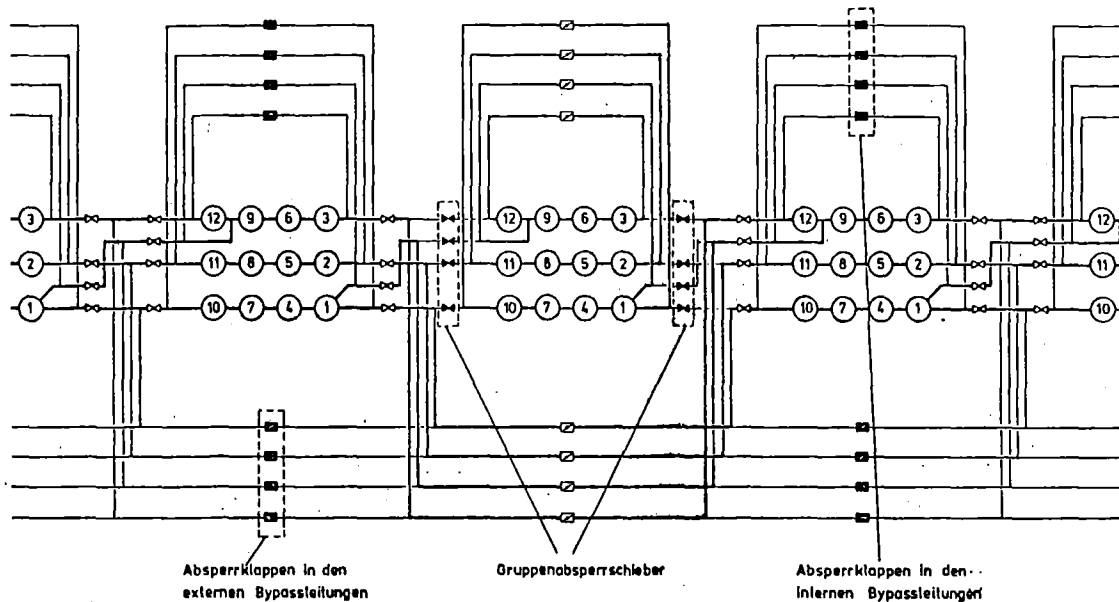


Abb.23: Fließbildausschnitt einer technischen Trenndüsenanlage mit Unterteilung in überbrückbare Stufengruppen (Abschalteneinheiten) /21/.

Abb.24 zeigt die Seitenansicht der vorgesehenen Stufenanordnung einer Trenndüsen-Versuchskaskade, bei der Abschalteneinheiten von 6 Trennstufen vorgesehen sind /20/. Die Stufengruppen sind auf einer Tischplatte montiert, die sich auf einer gemeinsamen Fundamentplatte abstützt, auf der die Elektromotoren der Verdichter aufgestellt sind. Bei der rechten Gruppe in Abb.24 ist ein Zwischenzustand bei der Montage dargestellt. Um die Zugänglichkeit zu wahren und einen einfachen und schnellen Ein- und Ausbau bei Wartungsarbeiten durchführen zu können, werden die rohrförmigen, parallel geschalteten Trennelemente als Einschubeinheiten in einem Trennelementkorb mit dem Hallenkran von oben in den Stufenbehälter eingebracht. Diesen Vorgang zeigt das Photo in Abb.25 an einer im Institut

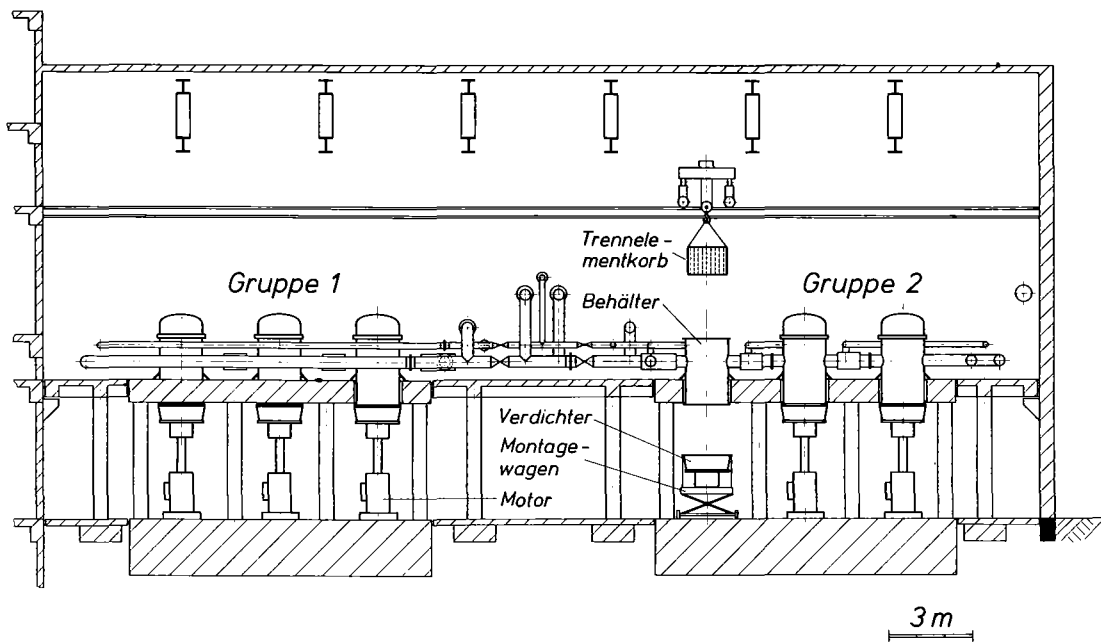


Abb.24: Seitenansicht der vorgesehenen Stufenanordnung bei einer Trenndüsen-Versuchskaskade /20/.



Abb.25: Einsetzen des Trennelementkorbes in eine Trenndüsenstufe.

für Kernverfahrenstechnik betriebenen Einzelstufe. Anschließend wird die Stufe mit einem Deckel verschlossen.

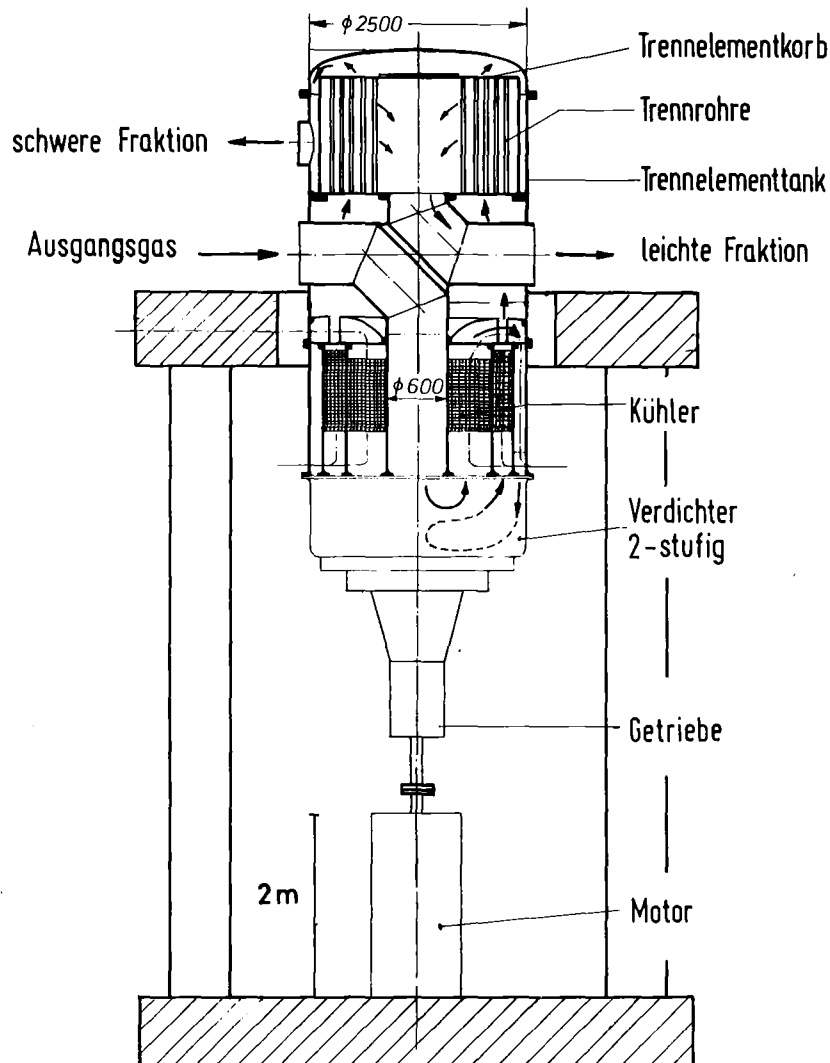


Abb.26: Gesamtaufbau einer Trenndüsenstufe.

Der Gesamtaufbau einer Trennstufe in stehender Bauart geht aus Abb.26 hervor. Der Trennelementtank mit dem Trennelementkorb ist mit dem Stufenverdichter und dessen integriertem Kühlsystem verbunden. Der mit den Trennelementrohren bestückte Trennelementkorb besteht aus einer Boden- und einer Deckplatte, die durch einen zylindrischen Mantel verbunden sind. Bei dem größeren der beiden für die Demonstrationsanlage vorgesehenen Stufentypen besitzt der Korb einen Durchmesser von etwa 2 m und eine Höhe von ca. 1m. Etwa 90 der

bereits in Kap.2.2 beschriebenen Trennelementrohre sind in diesem zu einer Trennelementbatterie parallel geschaltet und über Viton[®] gedichtete Flanschverbindungen an der Boden- und der Deckplatte des Korbes befestigt. Das vom Verdichter kommende Ausgangsgas wird über eine äußere Ringfläche auf die Trennelemente verteilt, die schwere Fraktion verläßt die im Trennelementkorb befindlichen Trennelemente nach oben und wird aus dem Trennelementtank zur Seite nach außen geleitet, die leichte Fraktion wird nach unten aus dem Trennelementkorb abgeführt.

5.2 Betrachtung eines Lufteinbruchs als Störfall

Sämtliche Teile einer Trenndüsenanlage, die das Verfahrensgas UF_6/H_2 oder Rein- H_2 enthalten, befinden sich unter Unterdruck (Ausgleichsdruck <250 mbar). Entsteht durch einen Störfall eine Leckage, so kann von außen einströmende feuchte Luft in das Verfahrensgas gelangen. Dabei reagiert der mit der Luft eingeschleppte H_2O -Dampf mit dem UF_6 entsprechend Gl.6 zu staubförmigem $UO_2F_2 \cdot H_2O$ und gasförmigem HF. Als typisches Störfalleck wird der Bruch einer Instrumentierungsleitung NW 10 angesehen.

Druck- und Konzentrationsmeßgeräte innerhalb der Abschalteneinheiten haben neben der Prozeßüberwachung die Aufgabe, Leckagen zu detektieren und durch geeignete Maßnahmen deren negative Auswirkungen zu begrenzen. Die Detektion einer Leckage führt zur Isolation und zur Überbrückung des betreffenden Anlagenabschnittes durch pneumatisch betätigte Schieber. Die von der Leckage betroffene Gruppe wird durch ein Notflutsystem mit trockenem N_2 bis Atmosphärendruck geflutet, wodurch das Einströmen weiterer Luft vermieden wird.

Bei dem angenommenen Störfall können trotz der beschriebenen Gegenmaßnahmen mehrere hundert Gramm Uranylfluorid gebildet werden. Durch das Verfahrensgas wird ein Teil des Uranstaubes in die dem Leck benachbarten Trennstufen getragen und in deren Trennelementen abgeschieden werden.

Im Folgenden wird beschrieben, welche Maßnahmen zu ergreifen sind, um die negativen Auswirkungen des Störfalls unter Einsatz des naß-chemischen Reinigungsverfahrens zu beseitigen.

5.3 Maßnahmen zur Reinigung und erneuten Inbetriebnahme der Abschalt-einheit

Nach der Entleerung und Inspektion der abgeschalteten, mit reinem N_2 gefluteten Gruppe wird die Leckagestelle repariert. Die Trennelementkörbe mit den uranverstaubten Trennelementen werden aus den Stufenbehältern ausgebaut, mit Folien abgedeckt und zur Dekontaminationsanlage der Trenndüsenkaskade gebracht. Sie werden dort in der in Kap. 5.4 beschriebenen Anlage gereinigt.

Zur Entfernung von lose auf den inneren Oberflächen der Stufen abgelagertem Staub werden vor dem Einsetzen der gereinigten Trennelementkörbe Filterkörbe in die Trennstufen eingebracht /7/. Die Gruppe wird mit Inertgas über die Bypassleitungen (Abb.23) im Kurzschluß betrieben. Indem die Verdichter in die Pumpgrenze gefahren werden, was bei den verwendeten Radialverdichtern ohne Gefahr möglich ist, können Druckstöße erzeugt werden, die locker an den Wänden abgelagerten Staub abreißen, welcher in den Filtern aufgefangen wird.

Nachdem die Filter durch die sauberen Trennelementkörbe ersetzt wurden, erfolgt die Evakuierung der Gruppe und deren Konditionierung mit F_2 . Nach der Entfernung des Fluors wird die Gruppe mit Verfahrensgas gefüllt und über die Bypassleitungen zunächst im Kreislaufbetrieb eingeregelt. Danach kann die Gruppe ohne Störung wieder der Trenndüsenkaskade zugeschaltet werden.

5.4 Anlage zur naßchemischen Reinigung kompletter Trennstufenbestückungen

Für die naßchemische Reinigung komplett bestückter Trennelementkörbe ist die in Abb.27 dargestellte Anlage vorgesehen.

Der Montagedeckel des Korbes wird bei der Demontage der Stufe entfernt, der ursprüngliche Ausgang für die leichte Fraktion wird durch einen mit Entlüftungsbohrungen versehenen Deckel verschlossen. Danach wird der Trennelementkorb in den Reinigungsbehälter R eingesetzt. Ein im Behälter angebrachter Auflagering ermöglicht die Flanschbefestigung.

Der Reinigungs- und Trocknungsbehälter R ist vakuumdicht ausgeführt und besitzt eine Wärmeisolierung. Bei einem Volumen des Trennelementkorbes von 3 m³ (Bestückung der großen Trennstufe) beträgt der Inhalt des Behälters etwa 4.5 m³. Die Zuleitung der Reinigungsflüssigkeit erfolgt von unten, die Flüssigkeit strömt über die Zuführungen für die leichte und die schwere Fraktion in die Trennelemente ein. Sie verläßt die Trennröhre nach oben über die Flansche für das Ausgangsgas und wird seitlich wieder aus dem Reinigungsbehälter abgeführt. Ein am Boden des Behälters angebrachter Flansch ermöglicht die Entleerung des Behälters. Über diesen Flansch kann auch die Zufuhr des zur Trocknung verwendeten erhitzten Gases erfolgen, welches nach der Durchströmung der Trennelemente seitlich oben aus dem Behälter wieder abgeleitet wird. Zusätzlich dient der obere Flansch zur Evakuierung des Behälters und zur Fluorierung der getrockneten Trennelemente.

Entsprechend Kap. 4.2 erfolgen alle naßchemischen Behandlungsschritte der Trennstufenbestückung im Kreislauf unter ständiger Filtration der Flüssigkeiten. Der Flüssigkeitsdurchsatz beträgt jeweils 0,05 m³ pro Stunde und zu reinigendem Meter Trennschlitz. Zur Vorreinigung wird das Wasser im Behälter BV im Kreislauf über Leitung [1] und Pumpe P1 durch die Trennelemente im Reinigungsbehälter R gedrückt und strömt zurück zu BV. Nach dem Ende der Vorreinigung wird der

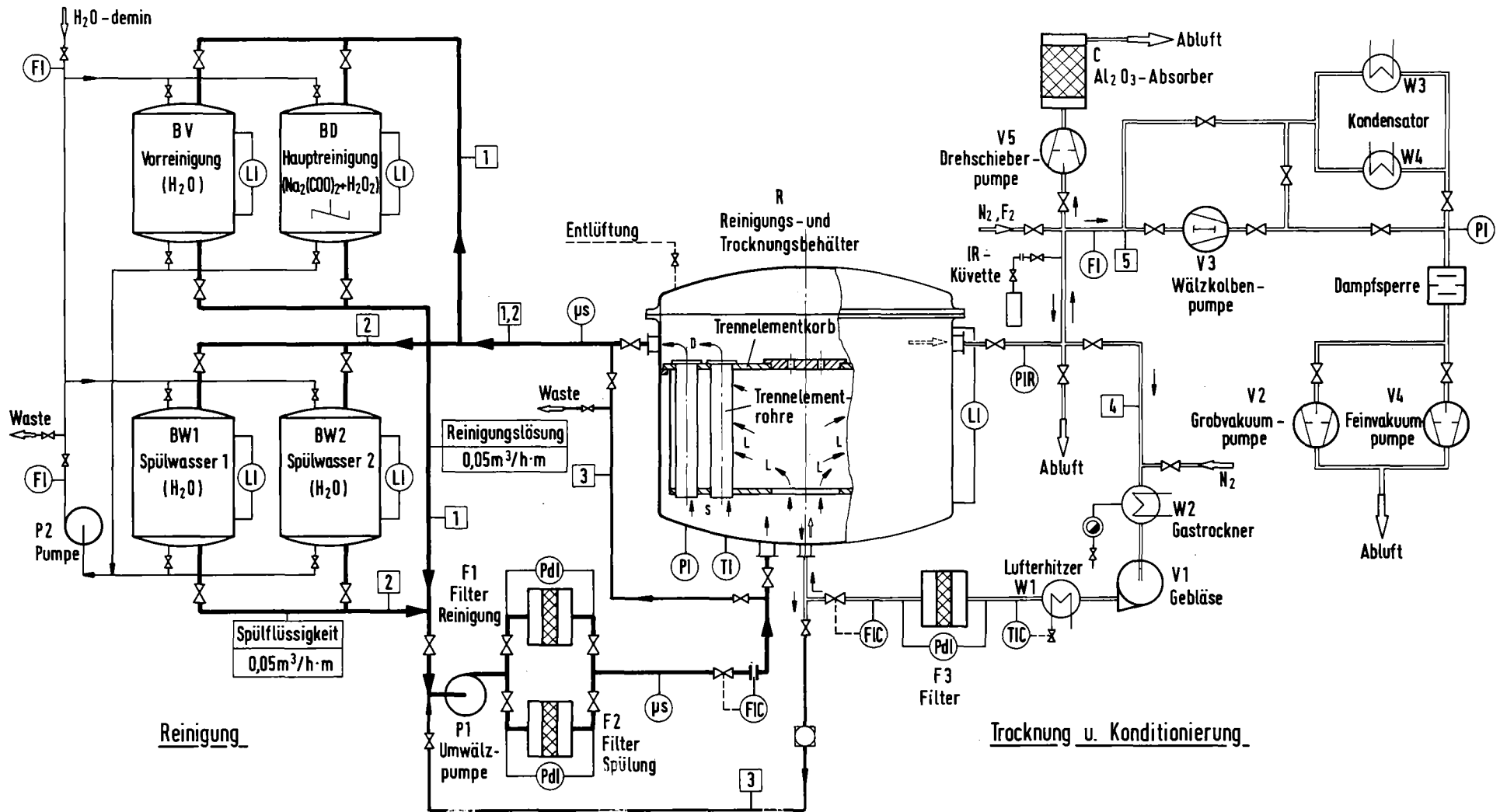


Abb.27: Fließschema einer Anlage zur naßchemischen Reinigung kompletter Trennstufenbestückungen.
 Symbolerklärung: μS Leitfähigkeitsmessung, restliche Kennbuchstaben für die MSR-
 Technik nach DIN 19227.

Reinigungsbehälter R über Leitung [3] und P1 entleert, die Flüssigkeit wird zum Vorlagebehälter BV oder zum Waste-Sammelbehälter der Dekontaminationsanlage gepumpt. Anschließend erfolgt die Hauptreinigung und die H₂O-Spülung (BD, BW1, BW2) über die Leitungen [1] bzw. [2] auf ähnliche Weise. Die Spüldauer wird jeweils durch die Leitfähigkeitsdifferenz zwischen Ein- und Auslauf in R bestimmt. Bei vernachlässigbar kleiner Differenz wird auf den nächsten Spülschritt umgeschaltet. Bei zu hoher Leitfähigkeit des Spülwassers 2 ist unter Umständen noch eine 3. Spülung notwendig.

Die Pumpe P2 ermöglicht die Entleerung der Vorlagebehälter. Unter Umständen kann auch die Abfallflüssigkeit eines Spülschrittes als Ausgangsflüssigkeit für den vorhergehenden Spülschritt oder für die Vorreinigung verwendet werden.

Nach dem Ende der naßchemischen Reinigung wird der Trennelementkorb zum Abtropfen kurz aus dem Behälter genommen und um 180° gekippt. Nach erneutem Einbau des Korbes in den Behälter R kann die Endbehandlung erfolgen.

Nach /22/ beträgt die nach dem Abtropfen auf einem glatten, vertikal angeordneten Werkstück befindliche Wassermenge mindestens 16 ml je m² Oberfläche, kompliziert geformte Teile können mit bis 500 ml Wasser je m² behaftet sein. Eigene Messungen zeigten, daß nach dem Abtropfen eines naß behandelten Trennelementrohres (23,1 m Schlitzlänge, 1 m Baulänge) an diesem noch 70 bis 100 g Wasser haften können. Im Falle der Trennstufenbestückung mit 90 Trennelementrohren ergibt dies 9 kg Wasser. Entsprechend /22/ wurden für die Oberflächen des Trennelementkorbes und des Reinigungsbehälters 2 kg Wasser abgeschätzt. Zuschläge für etwa vorhandenes Holdup ergeben eine insgesamt zu verdampfende Flüssigkeitsmenge von 15 bis 20 kg. Gleichzeitig sind noch 1000 kg Trennelemente und 1800 kg Korbmaterialien aufzuheizen.

Die Trocknung der Trennelementrohre erfolgt durch Heißgas-Vakuumtrocknung. Die Trennelemente werden zunächst über das Gebläse V1 (Leitung [4]) mit Stickstoff von etwa 60 bis 100°C aufgeheizt und vorgetrocknet. Ein Gastrockner entzieht dem Stickstoff den aufgenommenen Wasserdampf. Zusätzlich ist die Zufuhr von Frischgas möglich (Mischluftbetrieb). Anschließend erfolgt die Vakuumtrocknung über Leitung [5]. Der Pumpstand V2 bis V4 ermöglicht die schrittweise Evakuierung des Behälters R. Die Trennelemente werden dabei diskontinuierlich mit erhitztem N₂ als Schleppegas durchströmt, wodurch der Wärmeverlust ausgeglichen wird. Der Verlauf der Trocknung kann durch die Druckerhöhungsmethode kontrolliert werden. Der Enddruck sollte unter 10⁻² mbar liegen.

Zur Konditionierung werden die Trennelemente für etwa 24 Stunden mit 65 mbar elementarem Fluor beaufschlagt (siehe Kap. 4.3). Die IR-Küvette ermöglicht die Analyse des Reaktionsproduktes. Das verunreinigte Fluor wird mit der Pumpe V5 wieder aus dem Behälter R entfernt und in einem Absorber an Al₂O₃ gebunden. Anschließend wird der Behälter mit trockenem N₂ geflutet.

Der Trennelementkorb wird ausgebaut und kann erneut zur Isotopentrennung eingesetzt werden.

5.5 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Zur Reinigung einer kompletten Trennstufenbestückung sind mit den erforderlichen Vorbereitungsarbeiten etwa 3 bis 4 Tage bei einem Personaleinsatz von 1,5 Personen notwendig. Dabei wurden für die Reinigung und das Abtropfen 6 Stunden, für die Trocknung 24 bis 36 Stunden und für die Fluorierung 24 Stunden angesetzt.

Die Investitionskosten der in Kap. 5.4 beschriebenen Anlage zur Reinigung, Trocknung und Fluorierung kompletter Trennstufenbe-

stückungen des großen Stufentyps wird aufgrund der bei der Ausschreibung von Komponenten der Demonstrationsanlage gewonnenen Erfahrungen auf 700.000 DM geschätzt.

Für jeden naßchemischen Behandlungsschritt sind etwa 5 m³ Flüssigkeit notwendig. Bei einer angenommenen Belegung des Trennelementkorbes mit 100 g Uranylfluorid ergibt sich ein Urangehalt der ersten beiden Reinigungsflüssigkeiten (BV, BD) von rund 10 g Uran pro m³ Reinigungslösung, was einer Aktivität von $6,1 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ entspricht.

Die Betriebsmittelkosten einer einzelnen naßchemischen Trennelementkorb-Behandlung betragen ca. 1100 DM für Wasser, Chemikalien und Energie sowie 1500 DM für Personal (48 Stunden zu 30 DM/h). Hinzu kommen noch Kosten für die Aufarbeitung bzw. Beseitigung der Flüssigkeiten entsprechend der Strahlenschutzverordnung, die einen wesentlichen Bruchteil der Gesamtkosten ausmachen können ¹⁷⁾. Der Verbrauch an Reinigungsflüssigkeiten muß daher durch Klassifizierung und teilweise Wiederverwendung soweit als möglich eingeschränkt werden.

Daß die Reinigung und Wiederverwendung der Trennelemente auch unter ungünstigen Voraussetzungen wirtschaftlich ist, zeigt folgende für einen angenommenen Bedarf von 12 Trennelementkorb-Reinigungen pro Jahr gültige Überschlagsrechnung:

Chemikalien und Energie:	8.000 DM
Aufarbeitung der Abfallflüssigkeiten:	180.000 DM
Personal (Betrieb u. Wartung):	20.000 DM
Instandhaltung:	18.000 DM
Annuität	
lin. Abschreibung (5 Jahre):	140.000 DM
Kapitaldienst (Zinssatz 10%):	35.000 DM
<hr/>	
Gesamtkosten pro Jahr bei 12 Trennelementkorb-Reinigungen:	401.000 DM

¹⁷⁾ Bei der Aufarbeitung in der Abteilung Dekontaminationsbetriebe des KfK würden zur Zeit beispielsweise DM 1.800/m³ berechnet werden.

Bei einem durchschnittlichen Preis einer neuen Trennstufenbestückung von 300.000 DM verursacht die naßchemische Reinigung der Trennelemente in dem gewählten Beispiel also Kosten in Höhe von etwa 12 % des Anschaffungswertes.

Literaturverzeichnis

- /1/ Becker, E.W., Bier, K., Bier, W., Schütte, R., Seidel, D.: Separation of the Isotopes of Uranium by the Separation Nozzle Process. *Angew.Chemie Intern. Ed.* 6 (1967), S.507-518. Dieser Bericht enthält eine Zusammenfassung der früheren Veröffentlichungen über das Trenndüsenverfahren.
- /2/ Becker, E.W.: Separation Nozzle, in: S. Villani (ed.): *Topics in Applied Physics, Uranium Enrichment*. Springer Verlag, Berlin/ Heidelberg/ New York (1979), S.245-268.
- /3/ Becker, E.W., Syllus Martins Pinto, C., Völcker, H.: Development and Technical Implementation of the Separation Nozzle Process for Enrichment of Uranium 235. Winter Meeting of the American Nuclear Society, San Francisco (1977). KfK-Bericht 2678, Kernforschungszentrum Karlsruhe (1977).
- /4/ Becker, E.W., Bier, W., Ehrfeld, W., Eisenbeiß, G.: Die physikalischen Grundlagen der Uran-235-Anreicherung nach dem Trenndüsenverfahren. *Z. f. Naturforschung* 26a (1971), S. 1377-1384.
- /5/ Becker, E.W., Bier, W., Fritz, W., Happe, P., Plesch, D., Schubert, K., Schütte, R., Seidel, D.: Current Status of Separation Nozzle Technology. *Proceedings of the International Conference on Uranium Isotope Separation*, London (1975).
- /6/ Bley, P., Ehrfeld, W., Knapp, U., Krieg, G.: Entwicklung von Gasanalysatoren für das Trenndüsenverfahren in Zusammenarbeit mit der Industrie. *KfK-Nachrichten* 11 (1979) Nr.2, S. 48-57.
- /7/ Becker, E.W., Bier, W., Schubert, K., Schütte, R., Seidel, D., Sieber, U.: Technological Aspects of the Separation Nozzle Process. *AIChE Symposium Series* 73 (1976) Nr. 169, S.25-29.
- /8/ Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie. Uran, Ergänzungsband C8, Springer Verlag, Berlin/Heidelberg/New York (1980).
- /9/ Tumanov, Yu.N., Galkin, N.P.: Mechanism of Reduction of Uranium Hexafluoride by Hydrogen. *Sov. At. Energ.* 32 (1972), S. 17-22.

- /10/ Rumpf, H.: Über das Ansetzen fein verteilter Stoffe an den Wänden von Strömungskanälen. Chemie-Ing. Techn. 25 (1953), S. 317-327.
- /11/ Löffler, F., Muhr, W.: Die Abscheidung von Feststoffteilchen und Tropfen an Kreiszyllindern infolge von Trägheitskräften. Chemie-Ing. Techn. 44 (1972), S. 510-514.
- /12/ Cheng, Y., Wang, C.: Inertial Deposition of Particles in a Bend. Aerosol Science 6 (1975), S.139-145.
- /13/ Bier, K., Brandtstädter, H., Ehrfeld, U., Ehrfeld, W.: Untersuchung des Strömungsverlaufs von He/Ar- und He/SF₆-Gemischen in der Trenndüse mit molekular angeströmten Drucksonden. KfK-Bericht 1440, Kernforschungszentrum Karlsruhe (1971).
- /14/ Ehrfeld, U., Ehrfeld, W., Schmid, E.: Untersuchungen mit molekular angeströmten Sonden zum räumlichen Verlauf der Isotopenentmischung in der Trenndüse bei Rückstau der schweren Fraktion. KfK-Bericht 2724, Kernforschungszentrum Karlsruhe (1978).
- /15/ Rumpf, H.: Mechanische Verfahrenstechnik. Carl Hanser Verlag, München/Wien (1975).
- /16/ Rubin, G.: Widerstands- und Auftriebsbeiwerte von ruhenden, kugelförmigen Partikeln in stationären wandnahen laminaren Grenzschichten. Dissertation Universität Karlsruhe (1977).
- /17/ Katz, J.J., Rabinowitch, E.: The Chemistry of Uranium. Natl. Nucl. Energy Ser., Div. VIII, Vol.5 (1951), Dover Publications, Inc., New York (1961).
- /18/ Bacher, W., Jacob, E.: unveröffentlichte Ergebnisse.
- /19/ Linder, N.: unveröffentlichte Ergebnisse.
- /20/ Becker, E.W., Bier, W., Ehrfeld, W., Schubert, K., Schütte, R., Seidel, D.: Uranium Enrichment by the Separation Nozzle Process. KfK-Bericht 2235, Kernforschungszentrum Karlsruhe (1975).
- /21/ Geppert, H., Schuhmann, P., Sieber, U., Stermann, H., Völcker, H., Weinhold, G.: The Industrial Implementation of the Separation Nozzle Process. Proceedings of the International Conference on Uranium Isotope Separation, London (1975).
- /22/ Lieber, H.-W., Schulz, H.: Über das Trocknen naß bearbeiteter Teile. Galvanotechnik 57 (1966), S. 600-610.