

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

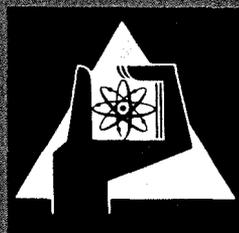
Mai 1977

KFK 2446

Abteilung Behandlung radioaktiver Abfälle  
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

**Aufbau und Inbetriebnahme der  
diskontinuierlichen VERA-Denitrierungsanlage**

H. Kartes, H. Koschorke, F. Kaufmann



GESELLSCHAFT  
FÜR  
KERNFORSCHUNG M.B.H.

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.  
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

KFK - 2446

PWA - 12/77

Abteilung Behandlung radioaktiver Abfälle  
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

Aufbau und Inbetriebnahme der diskontinuierlichen  
VERA-Denitrierungsanlage

von

H. Kartes  
H. Koschorke  
F. Kaufmann

Gesellschaft für Kernforschung mbH, Karlsruhe



## Zusammenfassung

Anfang des Jahres 1976 wurde im Kernforschungszentrum Karlsruhe eine Anlage zur Denitrierung hoch- und mittelaktiver Spaltproduktlösungen inaktiv in Betrieb genommen.

Die Anlage und ihre einzelnen Komponenten werden dargestellt. Der Betrieb sowie die Inbetriebnahme wird ausführlich beschrieben. Ferner sind die Meßmethoden erläutert, die zur Kontrolle des Verfahrensablaufs wichtig sind. Die Verfahrensweise bei der Denitrierung von MAW mit einer Molarität von 1,5 ist detailliert beschrieben. In diesem Zusammenhang wird eine Störfallbetrachtung durchgeführt.

Set-up and start-up of the batch operated VERA-Denitration Facility

## Summary

In the beginning of 1976 a plant for denitration of high and medium level fission product solutions has been set in inactive operation in the Karlsruhe Nuclear Research Center.

The plant and its several components are presented. The operation and the start-up are described in detail. Also the methods of measurement important for controlling the process are explained. The procedure for denitration of medium level waste with a molarity of 1.5 is described in detail. In this connection a discussion of possible failures is included.

## Inhaltsverzeichnis

|   | Seite |
|---|-------|
| 1. Einleitung                                 | 1     |
| 2. Aufbau der Denitrierungsanlage             | 1     |
| 2.1 Beschreibung der Denitrierungs-<br>anlage | 2     |
| 2.2 Technische Daten                          | 6     |
| 2.3 Instrumentierung                          | 6     |
| 3. Betrieb der Anlage                         | 8     |
| 4. Störfallbetrachtungen                      | 11    |
| 5. Inbetriebnahme                             | 14    |
| Abbildungen                                   | 15    |

## 1. Einleitung

Bei der Verfestigung hochradioaktiver Spaltproduktlösungen in Borosilikatglas wird durch eine vorgeschaltete chemische Denitrifizierung die Zerstörung der freien Salpetersäure sowie eines Teils der Nitrate erreicht. Andernfalls würde bei den folgenden Prozessschritten z. B. im Kalzinator durch die pyrolytische Zersetzung der Nitrate eine stark oxidierende Atmosphäre vorherrschen die die Bildung von leichtflüchtigem  $\text{RU O}_4$  begünstigt und das Abgas erheblich belastet.

Nach Abschluß erfolgreicher Versuche im Labormaßstab in denen die Funktionstüchtigkeit des Verfahrens nachgewiesen werden konnte, wurde ein 200 l Denitrator aus Sonderstahl für technische Betriebsbedingungen konstruiert und unter Berücksichtigung der derzeit gültigen Genehmigungsaufgaben für hochaktive Anlagen gefertigt, montiert und zur inaktiven Demonstration in Betrieb genommen.

## 2. Aufbau der Denitrifizierungsanlage

Die Anlage besteht aus folgenden Komponenten: (Abbildung 5)

- Denitrator mit Kondensator
- Vorlagebehälter
- 2 Mischbehälter
- Ameisensäurebehälter
- Kondensatbehälter

## 2.1 Beschreibung der Denitrierungsanlage

Der Denitrator ist ein kühl- und heizbares Reaktionsgefäß. Das Gefäß ist für eine diskontinuierliche Betriebsweise und für ein Chargenvolumen von ca. 60 l HCOOH (98 °/o-ig) und ca. 200 l mittel- und hochaktiver Abfallösung ausgelegt. Das Betriebsvolumen beträgt maximal 300 l.

Das Verfahrenskonzept sah vor, daß der Denitrator in der Prozeßzelle in Racktechnik ausgeführt wird. Der Apparat sollte mittels Manipulatoren von seinen Anschlüssen in der Prozeßzelle zu lösen sein und gegebenenfalls durch eine neue Einheit ersetzt werden können. Der Denitrator ist mit redundanten Leitungen versehen.

Der Denitrator besteht aus einem zylindrischen Gefäß mit Boden und Deckel in Klöpperbodenform. Der Boden und der untere Teil des Zylinders ist mit einer Mantelheizung versehen. Im Reaktionsraum befindet sich ein Kühlsystem, das bei Störfällen die im Apparat befindliche Flüssigkeit herunterkühlt. Als redundantes Kühlsystem kann der "Mantel" verwendet werden (Abbildung 6). Ferner befindet sich im Reaktionsraum ein Dampfjet, der die in der Flüssigkeit befindlichen Feststoffe durchmischen soll. Wegen der Volumenzunahme durch Dampfcondensat soll dieser Jet jedoch nicht kontinuierlich betrieben werden.

Fest am Apparat verschweißt ist eine "Kupplungsplatte", an die alle Prozeß- und Meßleitungen herangeführt werden und über den Deckel des Denitrators in den Reaktionsraum führen. Die "Kupplungsplatte" soll die fernbediente Abkupplung und Auswechslung des Denitrators ermöglichen.

Über eine Abgasleitung ist ein Kondensator mit dem Denitrator fest verbunden. Im Rücklauf zwischen Kondensator und Denitrator fließt das Kondensat in den Reaktionsraum zurück. Mittels Dampf-Jet kann der Kondensator entleert und das Kondensat in den Denitrator zurückgefördert werden.

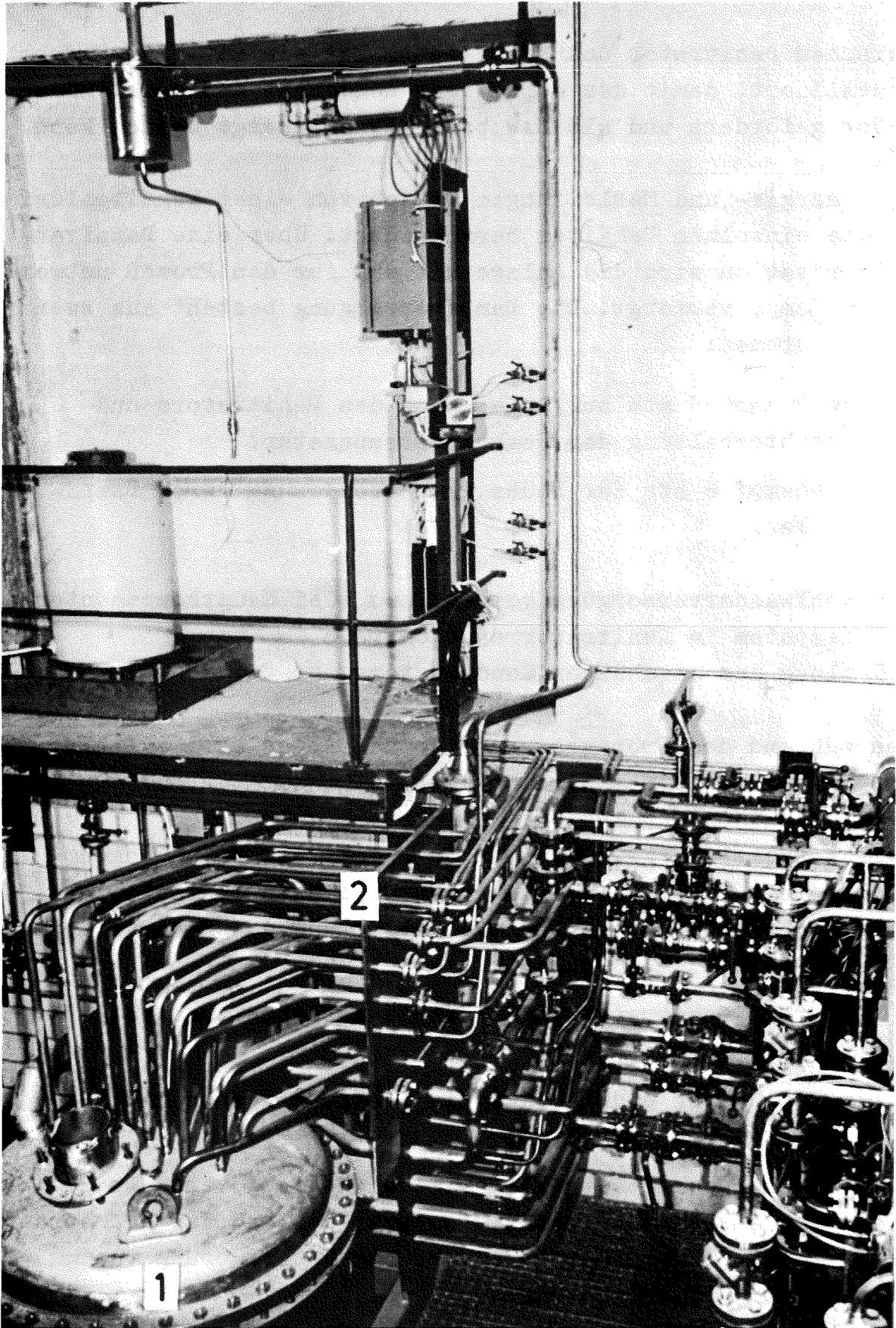


Abb. 1: Denitrator mit Mantelflansch (1) und Kupplungsplatte (2) sowie Teile der Ventilgalerie.

Zwischen Denitrator und Kondensator ist ein air-lift-System installiert, damit das anfallende Kondensat aus dem Kondensator gefördert und als MAW bzw. HAW eingeeignet werden kann.

Die Energie- und Meßleitungen werden von einer Ventilgalerie an die einzelnen Behälter herangeführt. Über eine Dampfverteilerstation wird die Anlage mit dem für den Prozeß notwendigen Dampf versorgt. Die Dampfversorgung besteht aus zwei Dampfsystemen:

- Prozeßdampf 3 ata zur Aufheizung des Denitrators und Aufrechterhaltung der Reaktionstemperatur.
- Treibdampf 6 ata zur Flüssigkeitsförderung durch Dampfstrahler.

Die Kühlwasserversorgung besteht aus zwei Hauptkomponenten:

- Kühlsystem im Denitratorreaktionsraum
- Kühlung des angebauten Kondensators.

Das während des Prozesses entstehende Abgas wird mittels air-jet in die Atmosphäre abgegeben.

Zwischenzeitlich gewonnene Erkenntnisse und Erfahrungen machten eine Überprüfung des ursprünglichen Konzeptes erforderlich und führten für die Ausführung des Denitrators zu folgenden Konsequenzen:

- Der Stahl-Denitrator wird inaktiv aufgebaut und betrieben.
- Der Denitrator und die übrigen Behälter werden nicht in Racktechnik aufgebaut.
- Der Deckel des Denitrators wird nicht fest verschweißt sondern als "Mantelflansch" ausgebildet, so daß der Apparat geöffnet werden kann (z. B. zur Untersuchung von Korrosion und Ablagerungen).
- Im Deckel des Denitrators wird zur besseren Kontrolle des Prozesses ein Schauglas angebracht.

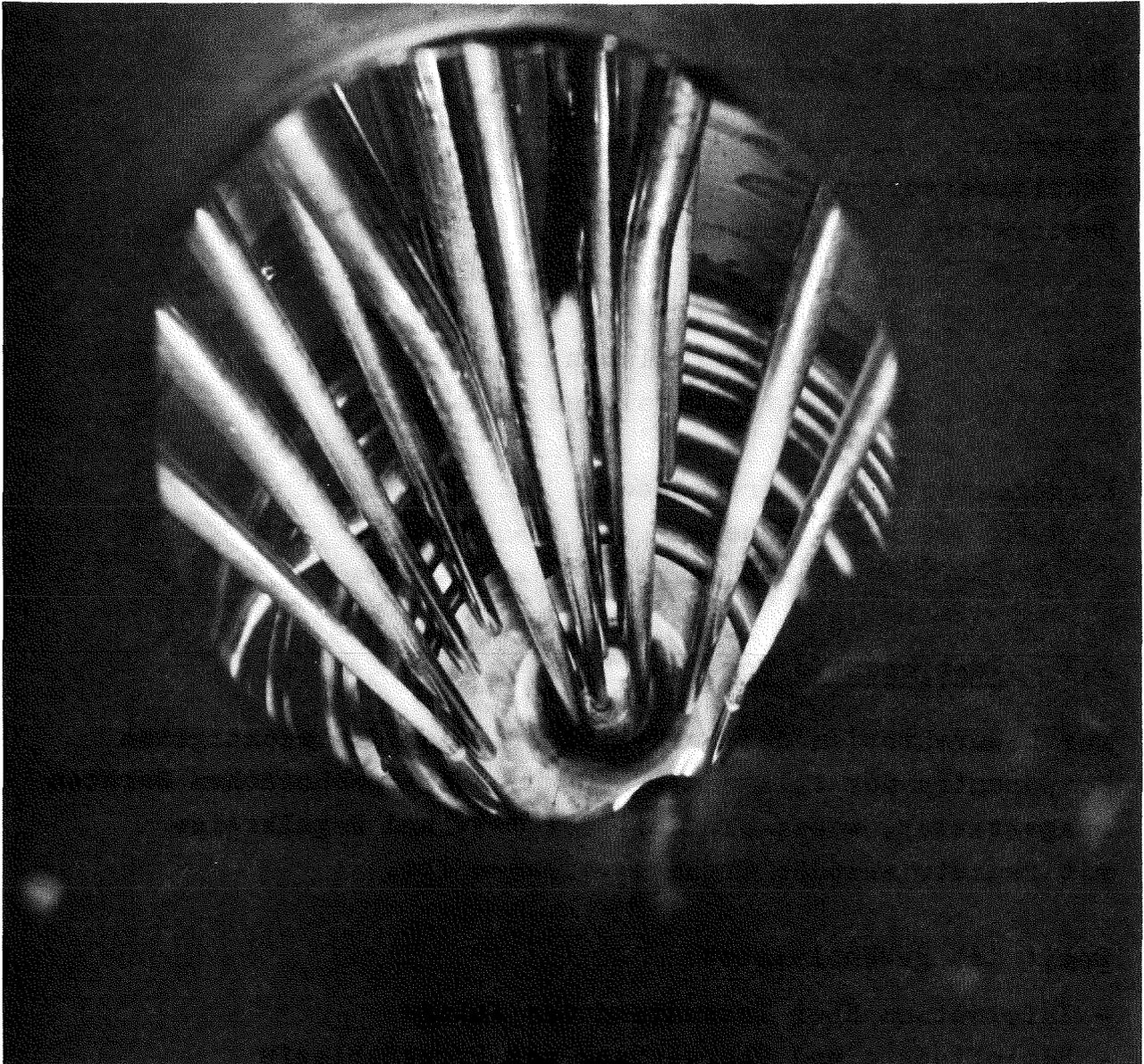


Abb. 2: Blick in den Reaktionsraum des Denitrators

## 2.2 Technische Daten

### Denitrator mit Kondensator

Material: 2.4858 und 1.4306

Hauptabmessungen:

|             |                |   |                    |
|-------------|----------------|---|--------------------|
| Denitrator: | Durchmesser    | = | 1000 mm            |
|             | Höhe           | = | 2500 mm            |
|             | Wandstärke     | = | 7 mm               |
|             | Gesamtvolumen  | = | 1 m <sup>3</sup>   |
|             | Arbeitsvolumen | = | 0,3 m <sup>3</sup> |

|              |             |   |         |
|--------------|-------------|---|---------|
| Kondensator: | Durchmesser | = | 300 mm  |
|              | Höhe        | = | 1500 mm |
|              | Wandstärke  | = | 5 mm    |

## 2.3 Instrumentierung

Zur Dokumentation des Prozeßablaufs sind die wichtigsten Komponenten der Anlage mit meß- und regeltechnischen Geräten ausgestattet, wobei ein Teil der Meß- und Regelkreise mit registrierenden Organen versehen ist.

Damit ist gewährleistet:

- Information über Istzustand der Anlage
- Beeinflussung und Überwachung des Prozeßablaufs
- Information über Fehler im Betriebsablauf und deren rechtzeitige Erkennung.

Die meß- und regeltechnischen Geräte sind in einem Steuer-schrank installiert, von dem auch sämtliche Förder- und Dosiersysteme betätigt werden können. Vorwiegend wurden als registrierende Organe 2-Kanal-Linienschreiber und ein 12-Kanalpunktedrucker verwendet, wobei Meßwerte mit einer relativ schnellen Änderung auf Linienschreiber registriert werden.

Die Steuerung des Prozesses geschieht über Grenzwertgeber. Alle Meßwerte werden über Meßumformer auf Prozeßschreiber übertragen. Die Meßleitungen von den Meßumformern zu den Anlagenkomponenten sind mit Gefälle zur Anlage hin verlegt. Nachfolgend sind die Meßverfahren beschrieben, die in der Anlage für die Messung der verschiedenen Größen verwendet werden.

#### Füllstandsmessung

Bei der Füllstandsmessung läßt man durch ein Tauchrohr in die Flüssigkeit einen Luftstrom einperlen. Mit einem Referenzrohr kann man den Druck oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche erfassen. Ist das spezifische Gewicht der Flüssigkeit unbekannt, ist eine zusätzliche Messung der Dichte notwendig, mit der der Füllstand korrigiert werden kann.

#### Druckmessung

Diese Messung wird mittels pneumatisch/elektrischem Meßumformer gemessen. Es wird nur im Denitrator eine Druckmessung durchgeführt, wobei der Differenzdruck zwischen Reaktionsraum des Denitrators und der Atmosphäre gemessen wird.

#### Durchflußmessung

Für örtliche Durchflußmessungen werden durchweg Schwebekörperdurchflußmesser verwendet.

#### Temperaturmessung

Als Geber werden im gesamten Prozeß Mantel-Thermoelemente NiCrNi verwendet, deren Meßwerte von Linienschreibern- bzw. Vielfach-Komponentenschreibern registriert werden.

### NO-Infrarot-Gasanalysator

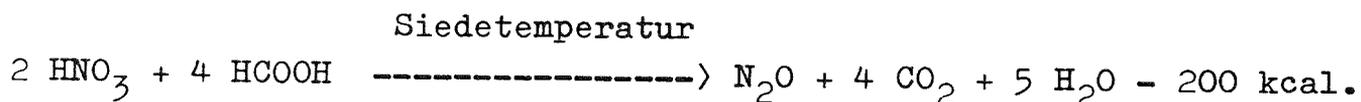
Die von einem Strahler ausgehende Infrarot-Strahlung wird durch eine Blende in intensitätsgleiche Anteile zerlegt, die abwechselnd die Analysenhälfte und die Vergleichshälfte eines Küvettenrohres durchsetzen. Die Strahlungsanteile treten in eine Doppelschicht-Absorptionsmeßkammer ein, die mit der zu messenden Gaskomponente gefüllt ist. Die Schichten der Meßkammer stehen über Kanäle mit einer Membrane eines Meßkondensators in Verbindung. Die durch die Strahlung aufgenommene Energie erwärmt das Gas in den Schichten. Der dadurch entstehende Gasdruck wirkt auf eine Membrane, die eine elektrische Kapazitätsänderung bewirkt. Das Signal wird auf einen Linienschreiber übertragen.

### Massendurchflußmessung

Dieses Gerät ist ein thermischer Durchflußmesser mit Widerständen die eine Wheatstone-Brücke bilden. Ein elektrischer Strom durchläuft die Widerstände. Ist kein Durchfluß vorhanden, so ist die Brücke im Gleichgewicht. Sobald Gas strömt, tritt eine Temperaturabweichung auf und das Wärmeprofil verformt sich. Die Brücke ist nicht mehr im Gleichgewicht. Die Anzeige ist der durchlaufenden Strömung direkt proportional.

### 3. Betrieb der Anlage

Es wird bei einem 8 Stunden Betrieb eine Charge a 200 l 1 WW bzw. MAW denitriert. Der Denitrierung mittels HCOOH liegt folgende Reaktionsgleichung zugrunde:



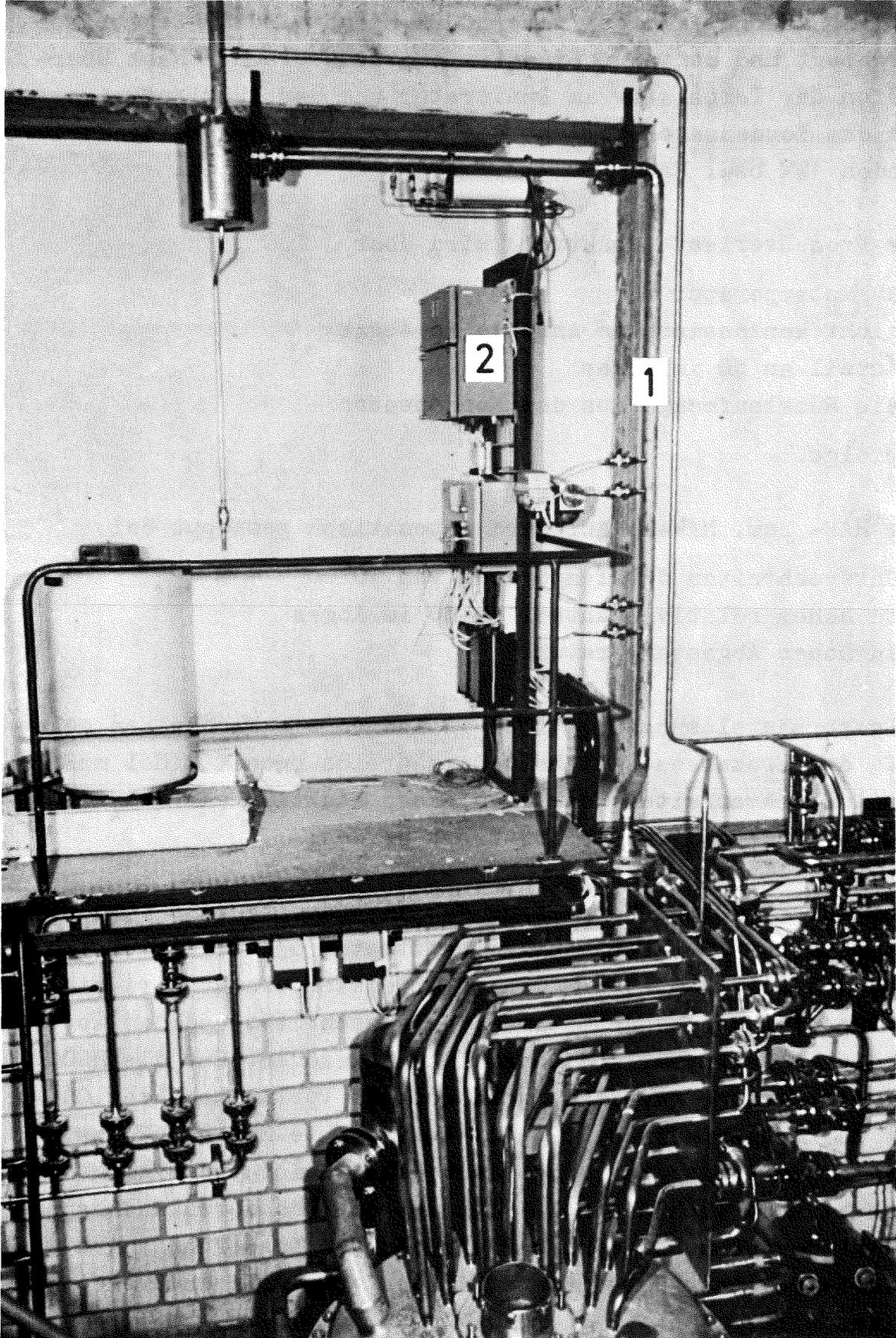


Abb. 3: Abgasstrecke (1) mit Analysenteil (2)

Die pro Charge erforderliche HCOOH-Menge wird im Denitrator vorgelegt und dort auf Siedetemperatur gebracht. Nach Überprüfen der Temperatur im Denitrator und der Rücklaufmenge aus dem Kondensator beginnt die Zudosierung des zu denitrierenden 1WW bzw. MAW.

Der Prozeßverlauf (Reaktion) wird über

- Abgastemperatur
  - nicht kondensierbare Anteile im Abgas
  - Anteil an NO im Abgas
  - die Rücklaufmenge aus dem Kondensator
- verfolgt.

Der HAW- bzw. MAW-Zulauf wird automatisch gestoppt bei

- Unterschreiten der Temperatur von 90° C
- zu hohem relativen Anteil an NO im Abgas
- zu hoher Abgastemperatur.

Salpetersäurelösungen  $\gg$  4 Mol verlangen ein Nachheizen gegen Ende des Prozesses. Bei Salpetersäurelösungen  $\lt$  4 Mol muß zur Aufrechterhaltung der chemischen Reaktion während der gesamten Prozeßzeit Wärme zugeführt werden.

Nach der Funktionsüberprüfung der Instrumentierung wird über den Behälter O34 HCOOH in den Denitrator O3 vorgelegt. Während des Erhitzens der HCOOH auf Siedetemperatur wird die Kühlung für den Kondensator O31 eingeschaltet und das Abgas ab diesem Zeitpunkt kontinuierlich abgezogen. Hat die HCOOH Siedetemperatur erreicht, wird aus dem Vorlagebehälter O1 mit der Dosierpumpe D 102 eine äquivalente Menge HAW bzw. MAW in den Denitrator eindosiert. Die Dosiergeschwindigkeit richtet sich nach der Molarität der einzudosierenden Lösungen. Es ist darauf zu achten, daß während des Dosiervorganges die Siedetemperatur im Denitrator in den vorgegebenen Grenzen gehalten wird.

Nach Beendigung dieses Prozeßschrittes wird über das Kühlsystem im Reaktionsraum das Denitrat auf ca. 60° C heruntergekühlt. Danach wird der Kondensator mittels Dampfstrahler I 122 in den Denitrator entleert. Das Denitrat wird mit den Dampfstrahlern I 114 bzw. I 113 aus dem Denitrator in die Mischbehälter 04 bzw. 05 gefördert. Ein eventuelles Einengen (konzentrieren) muß während des Prozesses vorgenommen werden indem aus dem Kondensator 031 das anfallende Kondensat über den air-lift-Topf 033 mittels air-lift A 104 in den Kondensatbehälter 035 gefördert wird. Die Kondensatpumpe KO 103 entleert den Kondensatbehälter 035.

Soll beispielsweise MAW mit einer Molarität von 1,5 denitriert werden, so wird folgende Verfahrensweise gewählt:

Der MAW wird auf Protonenkonzentration untersucht, wobei 2 Mol HCOOH (98 °/o) pro Mol Protonen H<sup>+</sup> vorgelegt werden müssen. Das bedeutet, daß bei einer 1,5 molaren Charge von 200 l MAW 25 kg HCOOH (98 °/o) zur Denitrierung nötig sind. Um die 25 kg HCOOH auf Siedetemperatur (101° C) zu bringen, sind ca. 20 - 30 min. erforderlich. Die Dosierzeit für diesen 1,5 molaren MAW beträgt 1 Stunde, die Nachreaktionszeit etwa 5 Stunden. Da die Charge niedrigmolar ist, wird während des gesamten Denitrierungsprozesses geheizt. Die Temperatur des MAW in der Nachreaktionsphase liegt zwischen 95-100° C. Etwa 1/2 Stunde vor Ende der Nachreaktionsphase wird H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zugegeben um die nichtausreagierte Ameisensäure zu entfernen. Der Gehalt an NO im Abgas ist am Ende des Eindosierungsvorgangs am größten; in der Nachreaktionszeit fällt er leicht ab.

#### 4. Störfallbetrachtungen

Beim Betrieb des Denitrators sind folgende Störfälle denkbar:

- Störfall durch Fehlbedienung, z. B. zu schnelles Eindosieren des HAW oder MAW

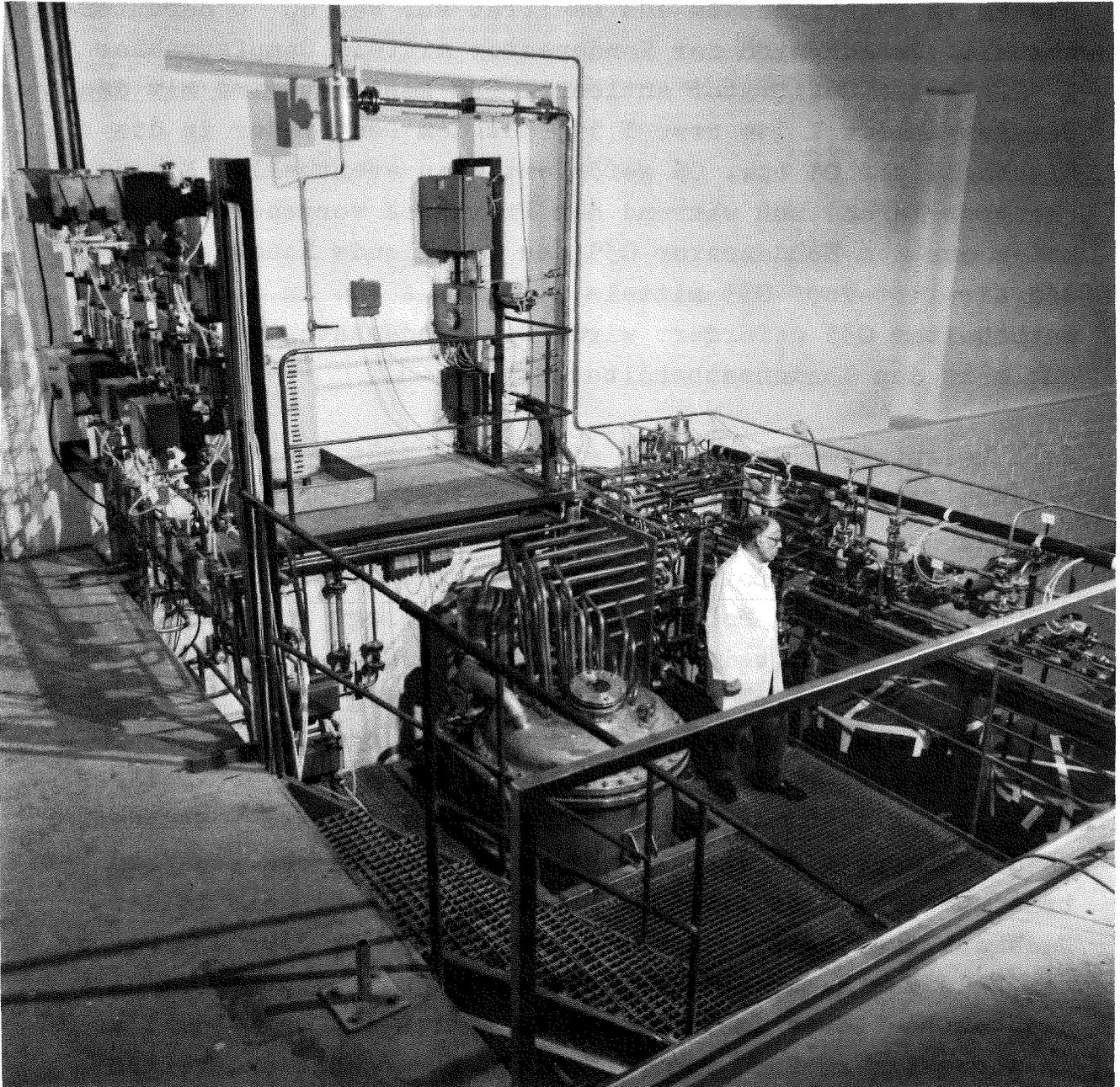


Abb. 4: Denitrierungs-Anlage nach Fertigstellung

- Störfall durch äußere Einflüsse, z. B. Ausfall von Strom, Dampf etc.
- Störfall durch Zerknall des Denitrators.

Bei den Störfällen durch Fehlbedienung ist lediglich für die Überdosierung von HAW bzw. MAW eine nähere Betrachtung notwendig, da mit der heftigen Reaktion eine Zunahme der Wärme- und Gasentwicklung verbunden ist. Eine Gefährdung des Bedienungspersonals oder die Zerstörung von Anlagenteilen ist jedoch nicht zu befürchten, da

- das Dosiersystem nur eine Erhöhung der 1WW Dosiermenge um ca. 50 % zuläßt, die unkritisch ist
- das System nicht geschlossen ist, so daß sich kein Druck aufbauen kann.

Bei Ausfall von Strom oder Dampf muß die Dosierung von HAW bzw. MAW gestoppt werden, da sich sonst bei Abkühlung des Reaktionsgemisches unter 90° C Salpetersäure im Denitrator akkumulieren kann. Wenn dieser Zustand dennoch eintreten sollte, darf keinesfalls dieses Reaktionsgemisch wieder aufgeheizt werden, da sonst ebenfalls eine heftige Reaktion erfolgen kann. Ein detailliertes Versuchsprogramm zur genauen Untersuchung dieser Störfälle wird zur Zeit erarbeitet.

Ein Störfall durch den Zerknall des Denitrators als Folge einer HCOOH-Luftexplosion kann eintreten

- bei Konzentration von HCOOH in Luft zwischen 14-35 Vol.%, sofern gleichzeitig die Temperatur von 480° C (Zündtemperatur von HCOOH in Luft) überschritten wird
- bei Konzentration von HCOOH in Luft zwischen 14-34 Vol.%, sofern gleichzeitig eine offene Flamme mit einer Temperatur  $\geq 64^{\circ}$  C (Flammtemperatur) vorliegt.

Ein Denitratorzerknall ist jedoch nicht zu befürchten, da

- die gewählte Verfahrensweise mit max. 180°C im Dampfversorgungssystem weit unter der Zündtemperatur liegt
- eine Flammen- bzw. Funkenbildung auszuschließen sind und
- der Denitrator ein offenes System darstellt, in dem entstehende Druckwellen abgebaut werden können.

## 5. Inbetriebnahme

Nach dem Eichen der Behälter wurde die Anlage angefahren. Alle Komponenten haben zufriedenstellend gearbeitet. Probleme bereiteten jedoch die Analysengeräte in der Abgasanlage. Durch das im Abgas enthaltene Kondensat waren die Meßwerte nicht repräsentant. Dieses Problem konnte durch Beheizen der Abgasstrecke behoben werden. Am Denitrator wurde außerdem das Probenahmesystem verbessert.

Aufbau und Inbetriebnahme der Denitrierungsanlage erfolgten reibungslos, größere Schwierigkeiten traten auf Grund intensiver Vorbereitung nicht ein. Da die Denitrierungsanlage für andere Forschungsvorhaben auf dem Gebiet der Behandlung von HAW und MAW von großer Bedeutung ist, wurde ihr Aufbau mit hoher Priorität versehen und in recht kurzer Zeit vollendet.

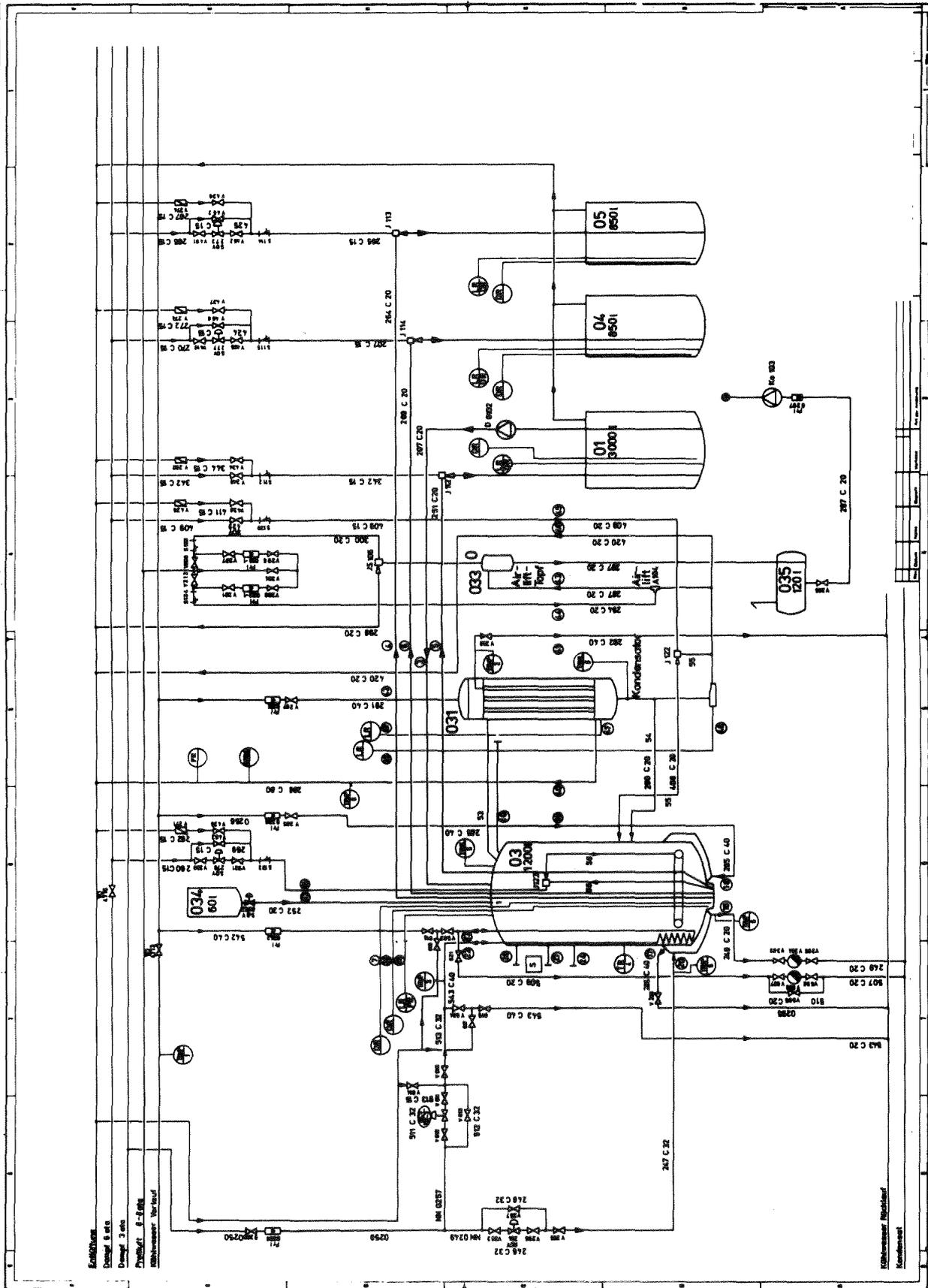


Abb. 5: Fließbild des VERA-Stahl-Denitrators

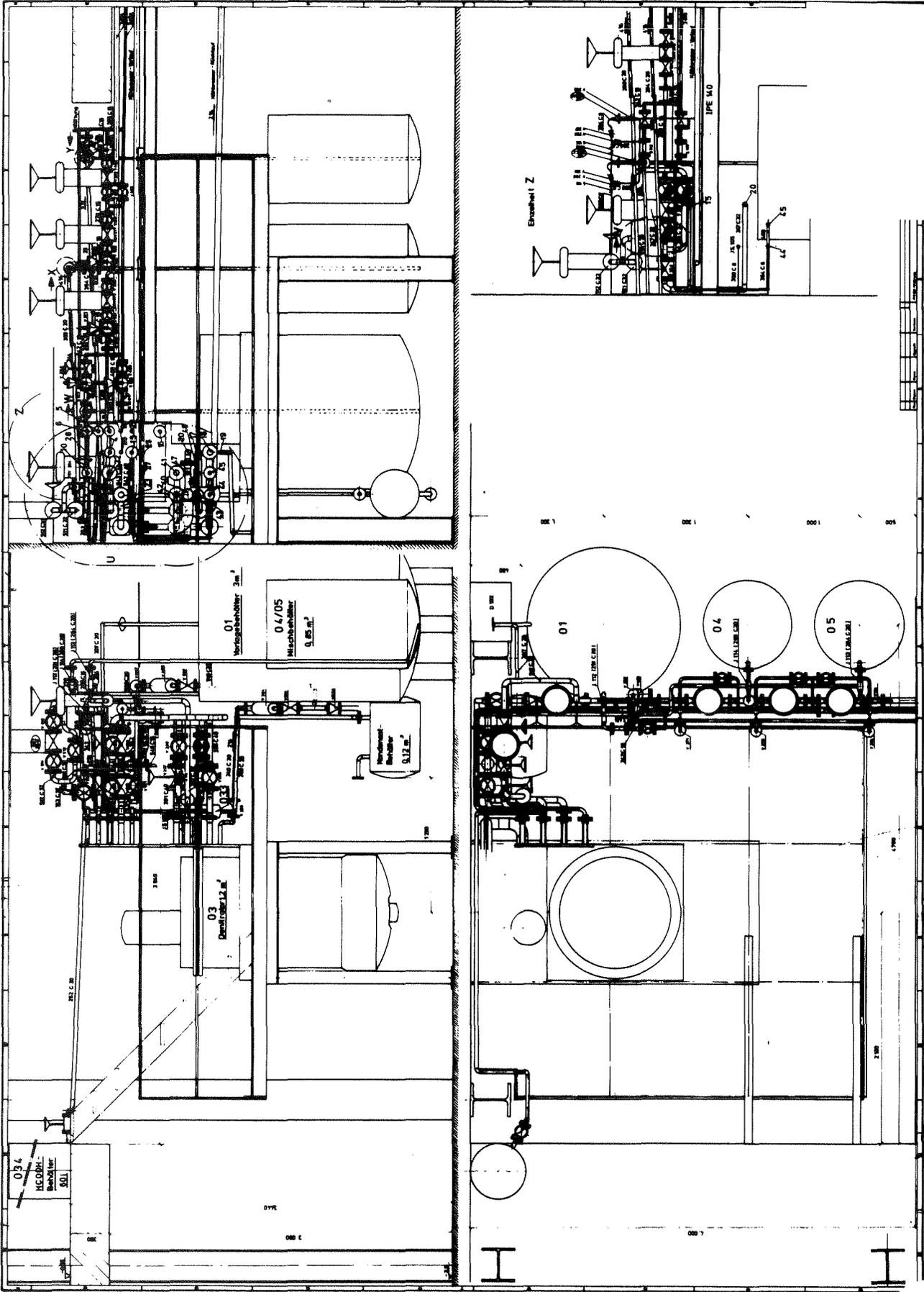


Abb. 6: Aufbau der Anlage mit Verrohrung