

KfK 4187
Januar 1987

**Kryptonabtrennung aus dem
Auflöserabgas einer
Wiederaufarbeitungsanlage
durch Tieftemperaturrektifikation**

**Sammlung der Beiträge eines
KfK-Seminars am 21./22. November 1985
aus Anlaß des Abschlusses der
F+E-Arbeiten**

Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

KfK 4187

PWA 92/86

Kryptonabtrennung aus dem Auflöserabgas einer
Wiederaufarbeitungsanlage durch Tieftemperaturrektifikation

Sammlung der Beiträge
eines KfK-Seminars am 21./22. November 1985
aus Anlaß des Abschlusses der F+E-Arbeiten

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

INHALTSVERZEICHNIS

Seiten

Vorwort zum Seminar und KfK-Bericht R. Kroebel, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH	1-6
<u>Stand der Entwicklung zum TTR-Verfahren</u>	
1. Auswahl und Entwicklung des KRETA-Verfahrens R. von Ammon, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH	7-42
2. Verfahrenstechnische Entwicklungen zur Krypton- abtrennung mit dem Tieftemperatur-Rektifika- tionsverfahren E. Hutter, G. Neffe, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH	43-72
3. Betriebserfahrungen mit den Versuchsanlagen REDUKTION und KRETA-ADAMO J. Amend, S. Oberacker, R. von Ammon, W. Bumiller, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH	73-88
4. Sicherheitsbetrachtungen zur Tieftemperatur- Rektifikation von Spalteredelgasen R.-D. Penzhorn, M. Weh, K. Günther, H.J. Ache, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH	89-102
5. Krypton Recovery from Reprocessing Off-Gases by Cryogenic Distillation L.P. Geens, W.R.A. Goossens, J. Marien S.C.K/C.E.N, - Mol/Belgium	103-110
6. Entwicklung der Tieftemperaturrektifikation (TTR) zur Kr-85-Abtrennung an einer Wieder- aufarbeitungsanlage J. Amend, R. von Ammon, E. Hutter, R. Kroebel, C.H. Leichsenring, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH	111-114
<u>Stand der Alternativverfahren zur Kryptonabtrennung</u>	
7. Entwicklung der Edelgaswäsche mit R-12 als Teil eines integrierten Auflöserabgassystems E. Henrich, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH	115-122
8. Adsorptive Kr-Abtrennung aus dem Auflöserab- gas unter Berücksichtigung der Spurenverun- reinigungen H. Ringel und G. Assmann, Kernforschungsan- lage Jülich GmbH	123-135

V O R W O R T

zum Seminar

"Krypton-Abtrennung aus dem Auflöserabgas einer Wiederaufarbeitungsanlage durch Tieftemperaturrektifikation"

am 21. und 22. November 1985

R. Kroebel

Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

1. Ziel des Seminars

Ziel des Seminars aus Anlaß der Beendigung unserer F+E-Arbeiten war es, die Ergebnisse der Arbeiten zur Krypton-Abtrennung durch Tieftemperaturrektifikation (TTR) für das Auflöserabgas einer Wiederaufarbeitungsanlage vorzustellen und zu diskutieren. Als 6. Beitrag ist die Ansicht unserer Mitarbeiter als Quintessenz ihrer Versuchsergebnisse zur Auslegung einer solchen Anlage zusammengefaßt, wie er zwischenzeitlich in den KfK-Nachrichten 2/86, S.107-110, veröffentlicht wurde.

Die beiden anderen infrage kommenden Verfahren zur Krypton-Abtrennung sind außerhalb der Ziele dieses Seminars mit je einem Beitrag (Nr. 7 und 8) zum Stand der Entwicklung vorge-tragen und in den Berichtsband aufgenommen worden.

Für das R-12-Verfahren (Beitrag Nr. 7), wie es im Institut für Heiße Chemie des KfK entwickelt wird, soll zu gegebener Zeit ein entsprechendes Seminar ausgerichtet werden.

2. Geschichtlicher Werdegang des TTR-Verfahrens bei KfK

Anfang der 70-er Jahre wurde die Frage nach einer Kr-85-Abtrennung bei der kommerziellen WA aktuell. Bei KfK wurden 2 Studien zur Erfassung des Standes der Technik (ADB, IT) 1972 und eine radiologische Beurteilung (INR) 1974 angefertigt. Es schlossen sich 2 Ingenieurstudien zu den beiden aussichtsreichsten Verfahren an. KfK arbeitete mit zwei Ingenieurfirmen zusammen:

- 1) mit NUKEM zur FREON-Wäsche. Der damalige Stand war ein 3 Kolonnenverfahren mit höheren Drücken (1973) entsprechend einem amerikanischen F+E-Vorhaben und
- 2) mit LINDE zum TTR-Verfahren (1974) aufgrund von Literaturdaten und aufgrund der industriellen Erfahrung zur Luftzerlegung.

Der Verfahrensvergleich ergab Vorteile für das TTR-Verfahren. Dabei spielte auch eine Rolle, daß schon damals in USA (Idaho) eine TTR-Anlage zur Gewinnung von Krypton-85 in Betrieb war und daß etwa zur gleichen Zeit im SCK-Mol, im CEA (Fontenay aux Roses) und in Japan (PNC und KOBE Steel) Entwicklungsarbeiten nach dem TTR-Verfahren begonnen wurden.

In intensiven Diskussionen sowohl mit unseren an dem Vorhaben zur Entwicklung der Kryptonrückhaltung beteiligten Instituten als auch mit der damaligen Projektleitung KEWA haben wir uns damals (Ende 1974) für die Entwicklung der TTR als dem am schnellsten zu realisierenden Verfahren entschieden. Die erste RSK-Begutachtung zur WA-Anlage in Gorleben mit 1400 jato Durchsatz forderte dann ja auch eine Kryptonrückhaltung (SSK-Empfehlung vom 26.6.75), das parallel zur Planung einer heißen Versuchsanlage zur Rückhaltung von Krypton an der WAK (AZUR) führte (= heiße Versuchsanlage).

1975 wurde die kalte Versuchsanlage KRETA bestellt. Sie wurde von Leybold-Heraeus*) geliefert. als Konzept wurde eine möglichst einfache TTR-Variante gewählt, die jedoch neben der Gastrocknung durch Zeolithe (Anlage ADAMO 1976, Leybold-Heraeus) noch eine aufwendige Stickoxid- und Sauerstoffentfernung (katalytische REDUKTION mit Wasserstoff - bestellt 1976 bei Calorix München, durch Aufstellungsprobleme Versuchsstart erst 1981!) vorsah. Die drei Anlageteile wurden entsprechend den technischen Liefer- und Abnahmebedingungen (TLA) der WAK bestellt, da man eine Umsetzung der kalten Versuchsanlagen an die WAK nicht grundsätzlich ausschließen wollte. Hierdurch waren ein Teil der Investitionskosten in Höhe von ca. 6 MDM bedingt.

Begleitend zu den Arbeiten des PNS erarbeitete PWA mit WAK und Lurgi die Grundsätze für die schon erwähnte AZUR-Anlage an der WAK.

Die AZUR-Vorplanung von Lurgi/Linde 1976-82 im Auftrag des WAK-PB (ca. 10 MDM) übernahm eine Filterstrecke nach dem Vorbild der PASSAT-Anlage des LAF/IT und die Krypton TTR-Technologie zur Auslegungszeit, zu der nur wenige F+E-Ergebnisse vorlagen. Infolgedessen war AZUR sehr konservativ mit Krypton-Rückführung und vergleichsweise hohen Kryptoninventaren ausgelegt. Doch auch die hohen Inventare von ca. 600.000 Ci führten nachweislich zu keinen Störfalldosen am Zaun der WAK oberhalb der gesetzlichen Werte.

Die F+E-Zuarbeit des KfK zur AZUR-Planung wurde mitvereinbart und auch bis zum Ende durchgeführt, die typischen WAK-Verhältnisse in Versuchskampagnen vorgeprüft.

*) Bei der Auslegung war Prof. Knapp (TU Berlin) beteiligt.

AZUR erhielt 1982 die der 1. TEG vergleichbare Baugenehmigung. Leider wurde die AZUR-Planung an der WAK nicht realisiert.

3. Ausblick

Da uns heute nur die inaktiven Versuchsergebnisse aus den Anlagen REDUKTION, ADAMO und KRETA zur Verfügung stehen und Krypton nur ohne die chemisch wirksame β -Strahlung simulierbar war, komme ich zu dem Schluß, daß die erste aktive technische Anlage diese Absicherung des Strahlungseinflusses auf die Verfahrenstechnik noch bringen muß und daher keine Betriebsanlage a priori sein kann. Diesem Urteil haben sich die Kollegen des WA-Ausschusses der RSK sowie die RSK selbst angeschlossen. Hinzu kommt die Ansicht der SSK, daß für eine gegenüber Gorleben wesentlich kleinere WA-Anlage eine Krypton-Rückhaltung aus Strahlenschutzgründen nicht erforderlich sei, was das Vorgehen der bayrischen Genehmigungsbehörde zum Bau einer Krypton-Versuchsanlage an der WAW sinnvoll und möglich macht.

Die Eile, die also seinerzeit zur AZUR-Planung notwendig war, ist weggefallen und läßt daher einen sorgfältigen Vergleich zu, dem hier nicht vorgegriffen werden soll.

Aus meiner Erfahrung als Projektleiter möchte ich Ihnen gleichwohl nicht vorenthalten, daß alle neuen Verfahren oder Verfahrensschritte mit deutlich geänderter Auslegung gegenüber der eingeführten Technik eine Entwicklungszeit von mindestens acht, in Sonderfällen bis 15 Jahre bis zur gelungenen Einführung in die Kerntechnik gedauert haben und ihre F+E-Kosten die Kosten der jeweiligen Betriebsanlage erreichen oder übertreffen.

Zusätzlich ist in allen betrachteten Fällen eine internationale Absicherung durch Parallelentwicklungen vorhanden gewesen, die Kosten und Zeit durch Vermeidung von Irrwegen sparen half. Wer diese Erfahrung mißachtet hat, mußte sie mit teuren Nachbesserungen bezahlen. In der Kerntechnik gibt es nichts geschenkt, auch wenn bisher beim LWR-Kreislauf alles bezahlbar geblieben ist, nicht zuletzt dank der aufwendigen intensiven F+-E-Arbeiten.

4. Danksagung

Namens PWA-PL möchte ich mich zum Abschluß meiner Einführung bei allen bedanken, die entweder im KfK die Versuche geplant und durchgeführt haben, wobei außer einigen Edelgasverlusten niemals Störfälle aufgetreten sind, obwohl mit unangenehmen Gasen wie Wasserstoff, Stickoxiden und Ozon in großen Mengen hantiert wurde.

Die Zusammenarbeit mit der WAK-Mannschaft und dem KfK WAK-PB zur AZUR-Planung war die erste größere gemeinsame Anstrengung dieser Art; auch hier möchte ich mich bedanken.

Die kollegiale Zusammenarbeit mit KFA und SCK-CEN Mol wurde eingangs besonders erwähnt und drückt sich auch durch die Gastvorträge (Nr. 5 und 8) aus.

Auswahl und Entwicklung des
KRETA-Verfahrens

R. von Ammon, KfK-IHCh

Vortrag auf dem Seminar zur
"Krypton-Abtrennung durch Tieftemperaturrektifikation (TTR)"
am 21./22.11.85
im Kernforschungszentrum Karlsruhe

Bei der Beendigung eines Vorhabens ist es angebracht, nicht nur die wichtigsten Ergebnisse darzustellen, sondern auch, sich die Entwicklung seit seinem Beginn nochmals vor Augen zu halten.

Wir hatten bereits 1972 begonnen, uns mit der Krypton-Abtrennung aus dem Abgas von Wiederaufarbeitungsanlagen zu beschäftigen; 1974 fiel nach zwei Ingenieur-Studien (eine durch NUKEM zum Verfahren der Absorption in Freon, eine durch LINDE zur TTR) die Entscheidung, zunächst nur das TTR-Verfahren weiter zu verfolgen. Hauptgründe dafür (1) waren der hohe Entwicklungsstand dieses Verfahrens in der Luftzerlegungstechnologie, die Erfahrung der Amerikaner mit der kleinen, aktiven Kr-85-Gewinnungsanlage bei der ICPP in Idaho (2) und die zur selben Zeit beginnenden TTR-Entwicklungen des CEN in Mol (Belgien), des CEA in Fontenay und des PNC in Tokai (Japan). Mit der Beschaffung der halbtechnischen Versuchsanlagen ADAMO, KRETA und REDUKTION wurde unmittelbar danach begonnen. Wie kam es zur Wahl der KRETA-Variante aus den verschiedenen denkbaren Verfahrensmöglichkeiten?

1 Verfahrenswahl

Ausgangspunkt aller Entwicklungen zur Krypton-Rückhaltung durch TTR war die Edelgasgewinnung bei der Luftzerlegung (3) (Abb.1). Hier wird das Krypton in dem eigentlichen Luftzerleger, der häufig aus zwei aufeinander gestellten Siebbo-denkolonnen besteht, in der O_2 -Fraktion von seiner ursprünglichen Luftkonzentration (1 vpm) auf 50-100 vpm angereichert. Zur weiteren Anreicherung bis in den Promillebereich kommt es in einer Reihe von hintereinandergeschalteten Wäschern, in denen das Krypton aus gasförmigem O_2 mit Flüssig- O_2 herausgewaschen wird. Nach einer Abtrennung der mitangereicherten Kohlenwasserstoffe (gefährlich ist vor allem Acetylen) durch katalytische Oxidation erfolgt die Feinreinigung durch Destillation in einer Füllkörperkolonne.

Bei der Auflöserabgasreinigung einer Wiederaufarbeitungsanlage müssen gegenüber der Luftzerlegung zwei veränderte bzw. zusätzliche Randbedingungen beachtet werden (4):

1. Das Molverhältnis Xe/Kr im Spaltgas ist mit rund 10 gerade umgekehrt wie das in der Luft (0,08). Da Xe die schwerstflüchtige Komponente und seine Löslichkeit in flüssiger Luft nicht groß ist, muß man damit rechnen, daß es zu Ausfrierungen von Xenon kommt.
2. Aus O_2 bildet sich in Gegenwart von radioaktiver Strahlung radiolytisch Ozon (O_3). Bei einer Anreicherung des Kryptons in flüssigem O_2 könnten kritische O_3 -Konzentrationen erreicht werden.

Beide Schwierigkeiten lassen sich im Prinzip umgehen, wenn man entsprechende Vorreinigungsschritte vor der TTR anbringt: Xenon läßt sich adsorptiv oder durch Ausfrieren entfernen, Sauerstoff am besten durch katalytische Verbrennung mit H_2 . Je nachdem, wie ernst man die beiden Schwierigkeiten nimmt bzw. wie sehr man den zusätzlichen Aufwand bei

ihrer Umgehung scheidet, ergeben sich vier verschiedene Varianten (Abb.2). Die Kr-85-Gewinnungsanlage in Idaho (U.S.A.) (2) folgt am weitesten der konventionellen Luftzerlegung (sie wurde von der Luftzerlegerfirma AIRCO ausgelegt), indem sie weder den Sauerstoff, noch das Xenon vor den TTR-Kolonnen abtrennt (Variante 2b). Bei den kleinen Durchsätzen dieser Anlage ist das noch möglich. Die wesentlich größere japanische Anlage des PNC in Tokai, ebenfalls von AIRCO ausgelegt, besitzt eine katalytische O₂- und eine adsorptive Xe-Vorabtrennung (5) (Variante 1a). In der schon erwähnten Ingenieurstudie hat die Fa. Linde uns ebenfalls diese vorsichtigste, aber aufwendigste Variante vorgeschlagen.

Wir sind diesem Vorschlag allerdings nicht gefolgt, weil wir den zusätzlichen Aufwand der Xenon-Vorabtrennung scheuten und ihn auch nicht für erforderlich hielten. Die Entfernung des Sauerstoffs sahen aber auch wir als unumgänglich an. Wir entschieden uns also für Variante 2a und legten somit das Fließschema fest (Abb.3). Die katalytische Reduktion von O₂ und Rest-NO_x mit H₂ wurde in der Versuchsanlage REDUKTION (Abb.4), die Tieftemperatur-Rektifikation in der Anlage KRETA (Abb.5) realisiert. Als zweiter konventioneller Vorreinigungsschritt zur Rückhaltung hochsiedender Verunreinigungen, die in den TTR-Kolonnen ausfrieren könnten (H₂O, CO₂, NH₃ etc.), dient die Adsorber-Anlage ADAMO.

Die Anforderungen, die wir damals an die Leistungsfähigkeit dieser Anlagen stellten (Abb.6), waren z.T. erheblich, und ich will anhand der erzielten Ergebnisse zeigen, wie weit sie erfüllt werden konnten.

2 Versuchsergebnisse

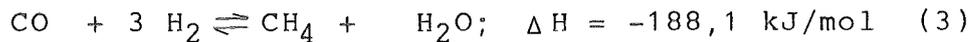
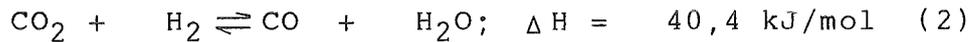
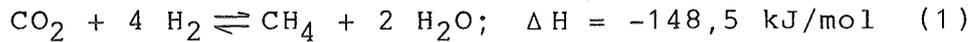
Mit der Anlage REDUKTION wurden fünf Versuchskampagnen von jeweils mindestens vierwöchiger Dauer, dazu eine Langzeitkampagne mit 3 1/2 Monaten, durchgeführt, mit den im Verbund betriebenen Anlagen ADAMO/KRETA waren es 18, dazu eine Langzeitkampagne von 3 1/2 Monaten Dauer. Der Anlagenbetrieb wurde begleitet von Laborversuchen zur Bestimmung von grundlegenden Stoffdaten.

2.1 Katalytische Reduktion von O₂ und NO_x

Vor der Inbetriebnahme der Versuchsanlage REDUKTION waren ausführliche Laborversuche an einer Durchfluß- und einer Kreislaufanlage (Durchsatz max. 1 m_N³/h) zur Katalysatorauswahl (6), zur Stabilität des Katalysators gegen Vergiftung (7) und zur Kinetik der beteiligten Reaktionen, insbesondere einer störenden Nebenreaktion, nämlich der Methanisierung von CO₂ durchgeführt worden (8,9). Dabei hatte sich ein Ruthen-Kontakt (0,3 Gew% auf Al₂O₃) mit relativ niedriger spezifischer Oberfläche als am günstigsten erwiesen: Er zeigt die größte Selektivität bei der NO_x-Reduktion, indem sehr wenig NH₃ gebildet wird, und ist am stabilsten gegenüber Vergiftung durch I₂ und TBP, ohne daß seine Aktivität besonders niedrig wäre. Er benötigt allerdings eine Zündtemperatur von ca. 300°C. Insbesondere Jod ist wenig vergiftend, weil es bei Temperaturen $\geq 500^\circ\text{C}$ leicht desorbiert wird, teilweise unter Reduktion zu HI. TBP wird zwar unter Zersetzung irreversibel festgehalten; wegen der geringen im Abgas zu erwartenden Spuren wird seine Vergiftungswirkung aber nicht als limitierend für die Standzeit erachtet.

Ruthen ist zwar ein sehr guter Methanisierungskatalysator (10), doch wird die Bildung des im Kr-Produkt wegen seiner Radiolyse störenden Methans aus thermodynamischen Gründen umgangen: Als exotherme Reaktion wird Gleichung 1 mit stei-

gender Temperatur unterdrückt (9); zudem wirkt der bei gleichzeitiger Reduktion von O₂ und NO_x im Kreislauf vorliegende hohe H₂-Partialdruck der Reduktion von CO₂ entgegen (11): Oberhalb von 500°C liegt die CH₄-Konzentration bereits unterhalb der Meßgrenze von 0,1 vpm.



Die CO-Bildung als endotherme Reaktion (Gl.2) wird zwar mit steigender Temperatur begünstigt (9), aber auch hier wirkt der H₂O-Partialdruck seiner Bildung entgegen; außerdem wird sie durch Begrenzung des H₂-Überschusses eingeschränkt, der bei 0,1-0,3 Vol% gehalten wird.

Diese Befunde konnten in der Versuchsanlage REDUKTION voll- auf bestätigt werden. Es mußte nur die günstigste Katalysator-Geometrie mit der optimalen Belastung gefunden werden. Die GHSV (Gaseous Hourly Space Velocity) liegt bei ca. 10.000 h⁻¹. Nach Beseitigung aller Leckagen wurden O₂ und NO_x bis auf Restwerte ≤ 1 vpm umgesetzt, vorausgesetzt, es herrschten konstante Fluß- und Konzentrationsbedingungen.

Schwierigkeiten machte zunächst die Regelung der H₂-Dosierung bei schnellen Erhöhungen der O₂- und NO₂-Konzentrationen im Speisegas. Es kam dabei meist zu Durchbrüchen der Schadstoffe durch den Katalysator, weil die H₂-Messung hinter dem Katalysator (siehe Abb.7) zu träge und die Totzeiten von H₂ und Schadstoffen nicht aufeinander abgestimmt waren. Dem wurde erst mit dem Einsatz eines Mikrorechners abgeholfen, der den Verhältnisregler des Grobregelkreises ersetzte und durch geeignete Programmierung dafür sorgte, daß der vom Feinregelkreis zu steuernde H₂-Strom erhöht und weitgehend konstant gehalten wurde (12). Damit wurde die wesentliche

Regelbarkeit von dem sehr schnellen Grobregelkreis geleistet. In der Folge konnten auch sekundenschnelle Erhöhungen der O_2 - und NO_x -Konzentrationen im Speisegas um mehrere Prozente ohne Durchbruch verarbeitet werden.

2.2 Tieftemperatur Rektifikation

Das Versuchsprogramm für die Kampagnen an den Anlagen ADAMO/KRETA war auf zwei Problemkreise ausgerichtet: Das Ausfrieren von Xenon in der ersten und das Verhalten von Verunreinigungen in beiden Trennkolonnen. Im Vergleich dazu nahm die Bestimmung der Adsorption und Desorption von Krypton (7) sowie der Durchbruchzeiten von H_2 , CO_2 , NO_x und anderen Komponenten in den Adsorberbetten (Silicagel und Molekularsieb 10A) einen unbedeutenden Raum ein.

2.2.1 Ausfrieren von Xenon

Das Auftreten von festem Xenon im Rektifiziergemisch N_2 -Kr-Xe wird einmal durch seine Löslichkeit in flüssigem Stickstoff (13), zum anderen durch seinen Sublimationsdruck (7) bei den in den Kolonnen herrschenden Temperaturen bestimmt.

Die Löslichkeitsdaten, die zunächst unbekannt waren, wurden in unserem Auftrag an der TU Berlin gemessen (14). Abb.8 zeigt die große Diskrepanz zwischen Experiment und den unter Annahme idealer Bedingungen berechneten Werten. Bei 95 K, dem Siedepunkt von N_2 unter dem Kolonnendruck von 5 bar, beträgt die Xe-Löslichkeit aber immerhin noch ca. 1 Mol%, was einen störungsfreien Transport des in die 1. Kolonne eingespeisten Xenons in den Kolonnensumpf eigentlich gewährleisten sollte. Im Dreistoffdiagramm (Abb.9) ist die Projektion der größten Löslichkeitslücke auf die Grundfläche, ideal berechnet zusammen mit den experimentellen Werten, dem Konzentrationsprofil entlang der Kolonne gegenübergestellt.

Es ist klar ersichtlich, daß der Ausfrierbereich an keiner Stelle der Kolonne berührt wird, daß dies allenfalls beim Anfahren der Kolonne geschehen könnte, wenn sie mit reinem Stickstoff gefüllt ist. Es empfiehlt sich, ein Gemisch von 40-50% Kr-N₂ vorzulegen, bevor mit dem Einspeisen des Xe-haltigen Gases begonnen wird.

Die Sublimationsdruckkurve des Xenons (Abb.10) legt fest, welche Xe-Konzentration im Speisegas von der Kolonne verarbeitet werden kann, ohne daß es zu Ausfrierungen im Einspeisebereich kommt. Demzufolge dürfte die Grenzkonzentration bei 95 K nur 50 vpm betragen. In Wirklichkeit fanden wir ca. 800 vpm. Bei höheren Konzentrationen verstopften sich die Sieblöcher des Bodens oberhalb der Einspeisestelle langsam mit festem Xenon (15, 16).

Zwar wäre damit die ursprünglich aufgestellte Forderung (Abb.6) erfüllt gewesen, doch hatten inzwischen veränderte Randbedingungen der Abgasführung in der geplanten großen Wiederaufarbeitungsanlage zu Xenon-Konzentrationen von 5000-6000 vpm geführt. Um die Kolonne auch mit einem solchen Gasgemisch betreiben zu können, mußte die Temperatur am Speisepunkt erhöht werden. Dies geschah dadurch, daß ein Gemisch von ca. 20% Kr-N₂ in der Gasphase an dieser Stelle eingestellt wurde, was einer Temperatur von 120 K entspricht (Abb.10, 11). Unter diesen Bedingungen lassen sich auch noch 1% Xe ohne Ausfriererscheinungen verarbeiten (15, 16).

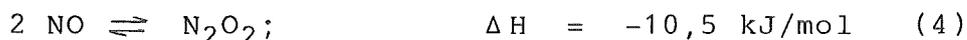
Mit dieser Betriebsweise wurden zwar einige Trennstufen im Kolonnenoberteil verschenkt, doch machte sich dies beim erzielten Kolonnen-Dekontaminationsfaktor nicht bemerkbar. Dieser war von der Empfindlichkeit der Analysengeräts bestimmt (Quadrupol-Massenspektrometer, 10 vpb) und betrug somit $\geq 10^4$.

2.2.2 Verhalten von Verunreinigungen

2.2.2.1 Konzentrationsprofile

Es sind vor allem diejenigen Verunreinigungen zu beachten, die sich aufgrund ihrer Flüchtigkeit beim Krypton akkumulieren und dort zu radiolytischen Reaktionen Anlaß geben können. Das sind in erster Linie (Abb.12): O_2 , CH_4 und NO . Als erstes vermaßen wir die Konzentrationsprofile dieser Gase in der 1. Trennkolonne, die sich bei einer bestimmten Speisegaszusammensetzung im stationären Zustand einstellen. Für O_2 und CH_4 stellten wir dabei eine gute Übereinstimmung mit berechneten Kolonnenprofilen fest (15) (Abb.13). Für CH_4 , das über den Sumpf mit in das Krypton-Produkt transportiert wird, ist die Akkumulation dabei erheblich; sie kann vom ppm- bis in den Prozentbereich gehen. O_2 wird weniger stark angereichert und verläßt die Kolonne mit dem Kopfprodukt.

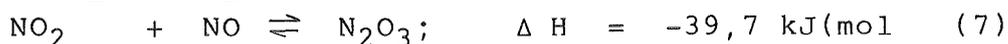
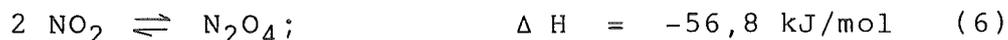
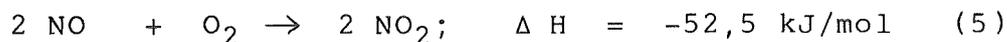
NO verhält sich etwas anders, als es von der Kolonnenrechnung unter Zugrundelegung des publizierten Siedepunkts (Abb.12) vorausgesagt wurde: Es hätte eigentlich wie das CH_4 in den Kolonnensumpf zum Krypton gehen sollen; in Wirklichkeit verläßt es die Kolonne aber über Kopf. Der Grund ist die Dimerisierungsgleichgewichte (Gl.4), das bewirkt,



daß bei der starken Verdünnung in der Kolonne (wenige ppm im Speisegas) vorwiegend Monomeres vorliegt (17, 18). Der Rechnung lag aber zunächst der Siedepunkt der reinen Substanz, des Dimeren zugrunde.

Das Auftreten von NO in der Kolonne ist allerdings ein sehr unrealistischer Fall: Falls es im Störfall durch die vorgeschaltete katalytische Reduktionseinheit durchbrechen sollte, würde es sicherlich von O_2 begleitet sein. Bei den

tiefen Kolonnentemperaturen wird es dann aber augenblicklich zu NO₂ bzw. N₂O₄ und N₂O₃ oxidiert (17) (Gl.5-7), falls es nicht vorher schon am Adsorber zurückgehalten wurde (19).



Die Oxide N₂O₃ und N₂O₄ sind schwerflüchtig und reichern sich daher im Kolonnensumpf an. Da ihre Löslichkeit in flüssigem Kr/Xe beschränkt ist, wie wir im Laborversuch festgestellt haben (11) (Abb.14), kann es zur Auskristallisation kommen. Wir haben einmal gezielt 250 g N₂O₄ im Sumpf der 1. Kolonne angesammelt, ohne daß der Kolonnenbetrieb dadurch ernsthaft gestört gewesen wäre. Lediglich eine Meßleitung hatte sich verstopft.

2.2.2.2 Simulation von Radiolysereaktionen

Mit der gezielten Akkumulation von Stickoxiden haben wir bereits eine radiolytische Reaktion simuliert, da sich Stickoxide auch aus N₂ und O₂ unter dem Einfluß von Strahlung bilden können (11). Allerdings ist der G-Wert dieser Reaktion relativ klein (20). Bedeutsamer ist die Bildung von Ozon (O₃), zumal dieses wegen seiner Zersetzlichkeit ein Sicherheitsrisiko darstellen kann. Seine Bildung läßt sich simulieren, indem man es außerhalb der Anlage erzeugt und dem Speisegas beimischt. Man summiert dabei die Bildungsrate auf den einzelnen Böden zu einem kumulativen Wert auf: Aus einer Speisegaskonzentration von 10 vpm O₂ errechnet sich eine O₃-Speisegaskonzentration von ca. 3 vpm (17, 20). In der Kolonne reichert sich das O₃ aufgrund seiner Flüchtigkeit zwischen Kr und Xe an (Abb.15). Die in der 1. Kolonne gemessenen maximalen Konzentrationen, die immer deutlich unter den berechneten Werten lagen, vermutlich infolge von

teilweiser Zersetzung, liegen noch weit unterhalb von kritischen Konzentrationen. Allerdings findet in der 2. Kolonne eine weitere Anreicherung statt, die sehr leicht bis in den Prozentbereich führen kann, wenn es nicht gelingt, das O₃ zusammen mit dem Xe-Produkt aus der Kolonne zu entfernen (11). Dies bei gleichzeitiger Wahrung der Kr-Freiheit des Xenons zu erreichen, erfordert eine ausgefeilte Kolonnenregelung (siehe auch Beiträge von E. Hutter und von J. Amend).

3 Schlußfolgerungen

3.1 Erfüllung der Forderungen

Mit dieser zuletzt genannten Einschränkung sind somit alle zu Beginn des Vorhabens gesteckten Ziele erreicht und teilweise weit überschritten worden (Abb.6): H₂O-, CO₂-, O₂-, NO_x-Entfernung bis auf Restwerte ≤ 1 vpm, Kolonnen-Dekontaminationsfaktor für Kr $\geq 10^4$ auch bei einer Xenon-Konzentration im Speisegas > 800 vpm, und die Reinheit des Kr-Produkts, die wohl von der CH₄-Konzentration bestimmt wird. Lediglich die Kr-Freiheit des Xenon-Produkts ($\leq 0,8$ vpm) konnten wir nur mit der Einschränkung, daß kein O₃ vorhanden ist, erreichen.

3.2 Notwendigkeit des Reduktionskatalysators

Obwohl die Katalysatoreinheit effektiv und sicher betrieben werden kann, wie die mit der Anlage REDUKTION erzielten Versuchsergebnisse belegen, ist es doch offensichtlich, daß diese Einheit eine Verteuerung des TTR-Verfahrens zur Krypton-Abtrennung verursacht. Bei einem Wirtschaftlichkeitsvergleich mit alternativen Verfahren, wie z.B. der Wäsche mit R12 oder der Adsorption an Festbetten, muß sich das nachteilig auswirken. Wir haben daher untersucht, welche Konsequenzen ein Verzicht auf die Katalysatorstrecke haben würde.

3.2.1 KRETA-Betrieb mit Luft als Prozeßgas

Bei Verwendung von Laborluft als Speisegas für die 1. Trennkolonne kommt es im Kolonnenoberteil zu starker O_2 -Anreicherung (17, 18) (Abb.16). Der Sauerstoff wird aber vollständig über Kopf ausgetrieben, so daß nur ppm-Spuren über das Kolonnenunterteil in die 2. Kolonne und damit in das Kr-Produkt gelangen. Der Kolonnen-DF für die Edelgase leidet darunter nicht.

Die Laborluft enthielt im Mittel 3 vpm Kohlenwasserstoffe, vorwiegend CH_4 , das sich erwartungsgemäß im Krypton anreicherte.

Bei 20 Vol% O_2 im Speisegas ist natürlich die radiolytische O_3 -Bildung erheblich. Abb.17 zeigt die berechneten Konzentrationsprofile in der 1. Kolonne (17, 20). Mit der O_3 -Bildungsrate von ca. 6 g/h können sehr schnell explosive Gemische entstehen, vor allem in der 2. Kolonne. Auch die radiolytische Bildungsrate von NO_2 kann unter diesen Bedingungen beträchtlich sein (ca. 1 g/h).

Interessant ist eine Prüfung, ob für andere TTR-Verfahrensvarianten, wie sie etwa von PNC in Tokai (Japan) verwendet werden oder wie sie vom CEA vorgeschlagen wurden, dasselbe gilt. Diese Varianten haben gemeinsam (Abb.18), daß in der ersten Kolonne keine vollständige Abtrennung des Trägergases erfolgt, sondern daß Kr nur bis auf 2,2% (PNC) bzw. 0,5% (CEA) angereichert wird. Damit sollte sich die O_2 -Radiolyse entsprechend verringern. Nun würde aber ein erheblicher Teil des O_2 bei dieser Verfahrensweise mit in die 2. Kolonne gelangen (Abb.18), wo die Edelgase vollständig aufkonzentriert werden. Vor allem bei der PNC-Variante ist das Kr-Inventar dieser Kolonne groß, da es wegen der vorangegangenen Abtrennung des Xenons nicht mehr durch dieses verdünnt wird. Damit wäre auch die O_3 -Bildungsrate hoch.

Aus diesen Überlegungen muß der Schluß gezogen werden, daß bei keiner der betrachteten TTR-Verfahrensvarianten auf den Reduktionskatalysator verzichtet werden kann, wenn Luft als Trägergas verwendet wird. Ein Verzicht auf die O_2 -Reduktion kann nur dann diskutiert werden, wenn der O_2 -Gehalt des Auflöserabgases aus anderen, verfahrensbedingten Gründen klein gehalten werden kann und wenn das Krypton- und damit Aktivitätsinventar der TTR-Kolonnen um wenigstens eine Größenordnung gegenüber dem der KRETA-Kolonnen verringert werden kann. Ein Weg dazu könnte die Verwendung einer Füllkörperpackung auch für die 1. Trennkolonne sein (siehe Beiträge von Geens und Hutter).

Danksagung:

Bei dem Projekt haben mehrere Institutionen des KfK in hervorragender Weise zusammengearbeitet. Bei Beendigung des Vorhabens ist eine Würdigung der geleisteten Arbeit der Beteiligten angebracht.

Insbesondere danke ich den Kollegen und Mitarbeitern aus dem IHCH: W. Bumiller, der die gesamte Gasanalytik geplant, installiert und betrieben hat, mit seinen Mitarbeitern E. Bolz, A. Edinger, E. Höss, P. Pagenburg und A. Wolff; Frau G. Knittel und Herrn Dr. C. Mas für die Erstellung der H₂-Regelung und der Analytik an der Anlage REDUKTION.

Bei der Aufstellung und Durchführung der Versuchsprogramme an den Anlagen ADAMO/KRETA sowie der Auswertung der Versuchsergebnisse war die Zusammenarbeit mit den Kollegen vom IT stets erfreulich und gewinnbringend: Allen voran mit E. Hutter und G. Neffe, aber auch mit E. Hölzchen und E. Hauss.

Der Betrieb der Anlagen wäre undenkbar gewesen ohne die Betriebsmannschaft unter J. Unk; stellvertretend seien erwähnt J. Amend, G. Kimmig, S. Oberacker und E. Holl.

Schließlich sei auch dem Hausherrn des Standors der KRETA-Anlage, Herrn DCh Wilhelm mit seinen Mitarbeitern Dr. J. Furrer und H.G. Dillmann für die Überlassung des Hallenplatzes herzlich gedankt.

Literaturverzeichnis

1. v.Ammon, R., E. Hutter, C.H. Leichsenring, 1. Halbjahresbericht 1974 des Projekts Nukleare Sicherheit, KFK 2050 (August 1974).
2. Bendixsen, C.L., G.F. Offutt, B.R. Wheeler, Chem. Eng. 1974, 55.
3. Baldus, H., H. Knapp, R. Schlatterer, in: Chem. Technol., Bd.2, Anorg. Technol. II (K. Winnacker, L. Küchler, Hrsg.), C. Hanser Verlag, München 1970, S. 409 ff.
4. v.Ammon, R., H.W. Beaujean, in: Chemie der Nuklearen Entsorgung, Teil II (F. Baumgärtner, Hrsg.), Verlag Karl Thiemig, München 1978, S. 142-161.
5. Kon, T., S. Motoyama, Techn. Committee on Removal, Storage and Disposal of Gaseous Radionuclides from Airborne Effluents, IAEA, Wien 1976.
6. v.Ammon, R., K. Strauch, W. Weinländer, E. Wurster, KFK 3437 (Mai 1977).
7. v.Ammon, R., H.-G. Burkhardt, E. Hutter, G. Neffe, Proceed. 15ht DOE Nuclear Air Cleaning Conf., Boston, 7-10 August, 1978, S. 640.
8. v.Ammon, R., G. Knittel, E. Hutter, IAEA-SM-245/12, Wien 1980, S. 229.
9. Mas, C., G. Knittel, R. v.Ammon, Chem.-Ing.-Tech. 54 (1982) Nr. 9, S. 833.
10. Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie, 4th Edn., Vol. 14, Verlag Chemie, Weinheim 1977, S. 329.

11. v. Ammon, R., E. Hutter, G. Knittel, C. Mas, G. Neffe, Proceed. 18th DOE Nuclear Airborne Waste Management and Air Cleaning Conf., Baltimore, 12-16 August, 1984, S. 951.
12. Mas, C., G. Knittel, R. Leins, J. Unk, R. v. Ammon, Chem.-Ing. Techn. 58 (1986), Nr. 1, S. 43.
13. v. Ammon, R., H.-G. Burkhardt, E. Hutter, G. Neffe, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83 (1979), 1143.
14. Teller, M., H. Knapp, Cryogenics 24 (1984) Nr. 9, S. 471.
15. v. Ammon, R., W. Bumiller, E. Hutter, G. Neffe, Proceed. 16th DOE Nuclear Air Cleaning Conf., San Diego, 20-23 October, 1980, S. 202.
16. v. Ammon, R., W. Bumiller, H.-G. Burkhardt, E. Hutter, G. Neffe, KfK-Nachr. 11 (3) (1979), 19.
17. v. Ammon, R., W. Bumiller, E. Hauss, E. Hutter, G. Neffe, Proceed. 17th DOE Nuclear Air Cleaning Conf., Denver, 2-5 August, 1982, S. 683.
18. v. Ammon, R., W. Bumiller, E. Hauss, E. Hutter, G. Knittel, C. Mas, G. Neffe, KfK-Nachr. 14 (3) (1982), 166.
19. Ringel, H., Jül-1930 (Juni 1984).
20. v. Ammon, R., W. Bumiller, E. Hauss, E. Hutter, G. Knittel, C. Mas, G. Neffe, in: Methods of Kr-85 Management (W. Hebel, G. Cottone, Eds.), Harwood Academic Publ., Chur, 1983, S. 261.

Legenden zu den Abbildungen

Abb.1: Verfahrensfließbild der Krypton-, Xenon-Gewinnung in einem Luftzerleger.

Abb.2: Mögliche Verfahrensvarianten für die Abtrennung von Krypton aus dem Auflöserabgas durch Tieftemperatur-Rektifikation.

Abb.3: Verfahrensfließbild der KfK-Variante zur Krypton-Abtrennung durch Tieftemperatur-Rektifikation.

Abb.4: Verfahrensfließbild der Versuchsanlage REDUKTION zur katalytischen Reduktion von O_2 und NO_x mit H_2 .

Abb.5: Verfahrensfließbild der Tieftemperatur-Rektifikationsanlage KRETA.

Abb.6: Randbedingungen und Forderungen, die an die Versuchsanlagen REDUKTION, ADAMO und KRETA vor ihrer Inbetriebnahme im Jahr 1975 gestellt wurden.

Abb.7: Blockdiagramm des Regelungssystems für die H_2 -Dosierung in den Katalysatorkreislauf.

Abb.8: Löslichkeit von festem Xenon in flüssigem Stickstoff; Meßwerte (o) und ideal berechnete Daten (\square).

Abb.9: Dreistoffdiagramm N_2 -Kr-Xe mit Mischungslücke, in der festes Xenon auftritt; experimentelle Löslichkeit des festen Xenons (o) und ideal berechnete. Außerdem ist das gemessene Konzentrationsprofil der 1. Kolonne im stationären Zustand eingezeichnet (linke ausgezogene Kurve).

Abb.10: Sublimationsdruckkurve des festen Xenons in bar (linke Ordinate) und als Mischungsverhältnis bei 5 bar ($10^{-4} \underline{\approx} 100$ vpm); eingezeichnet sind Temperatur- bzw. Xenonkonzentrationsverhältnisse am Speisepunkt der 1. Kolonne der Anlage KRETA sowie die maximalen Xenonkonzentrationen im Abgas der WAK und der geplanten großen WAA.

Abb.11: Temperaturprofile und Speisepunkte bei verschiedenen Betriebsweisen der 1. KRETA-Trennkolonne.

Abb.12: Siedepunkte (K) bei 5 bar der wichtigsten Gaskomponenten eines Auflöserabgases vor der Tieftemperatur-Rektifikation.

Abb.13: Gemessene Temperatur- und Konzentrationsprofile (O_2 , CH_4 , Kr) in der 1. KRETA-Kolonne.

Abb.14: Löslichkeit von festem N_2O_4 in flüssigem Xenon, bestimmt durch visuelle Beobachtung des Kristallisationspunkts.

Abb.15: Verhalten von O_3 in den beiden KRETA-Kolonnen. Die bei den Produktabzügen der 2. Kolonne angegebenen Zusammensetzungen sind Meßergebnisse, die von den Betriebsbedingungen der Kolonne abhängen und deshalb stark variieren können.

Abb.16: Temperatur- und Konzentrationsprofile in der 1. KRETA-Kolonne mit Luft als Trägergas für das Speisegas; F = Speisepunkt, S = Sumpfabzugspunkt (gasförmig).

Abb.17: Berechnete Konzentrationsprofile in der 1. KRETA-Kolonne bei Verwendung von Luft (20% O₂) als Trägergas für das Speisegas und daraus resultierende radiolytischer O₃-Bildung.

Abb.18: Schematische Darstellung der Trennkolonnen und ihrer Betriebsbedingungen in den TTR-Verfahrensvarianten des PNC (Japan) und des CEA (Frankreich).

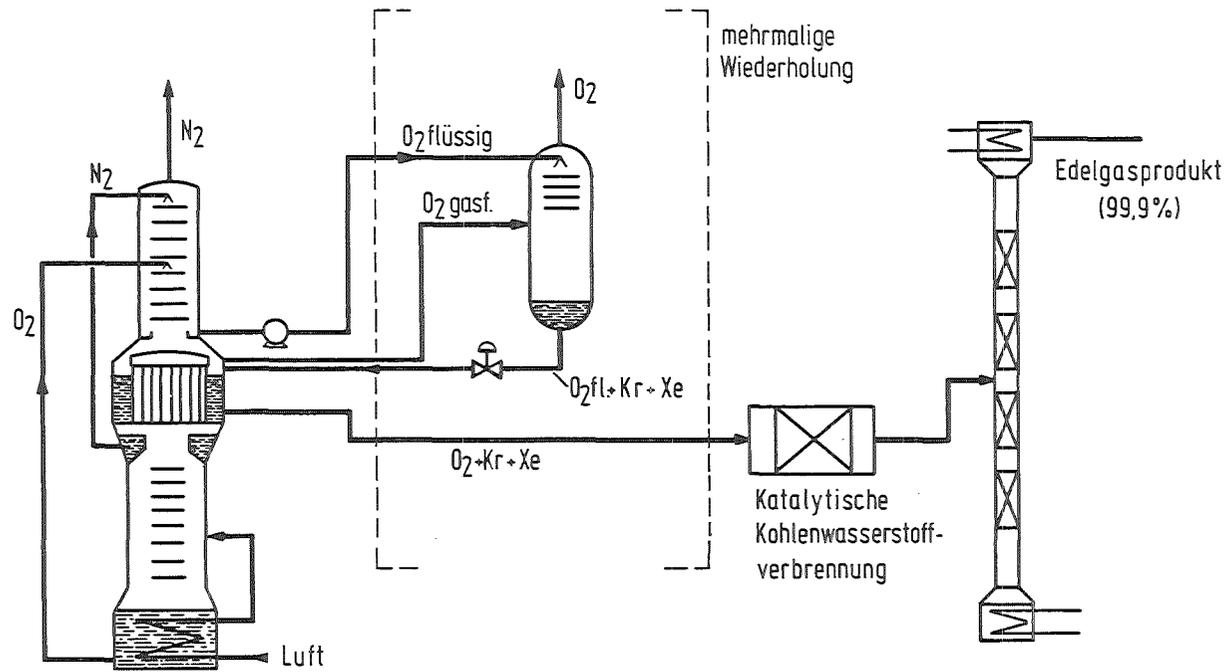
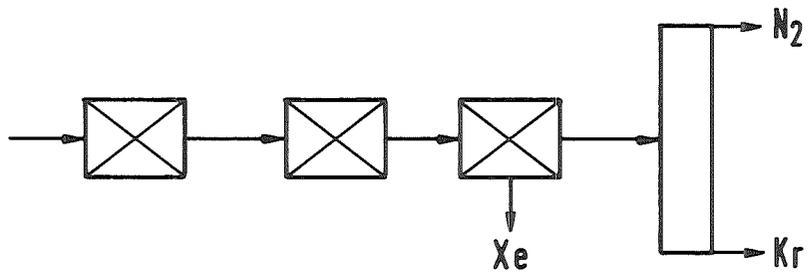


ABB. 1: Krypton-, Xenon- Gewinnung aus Luft

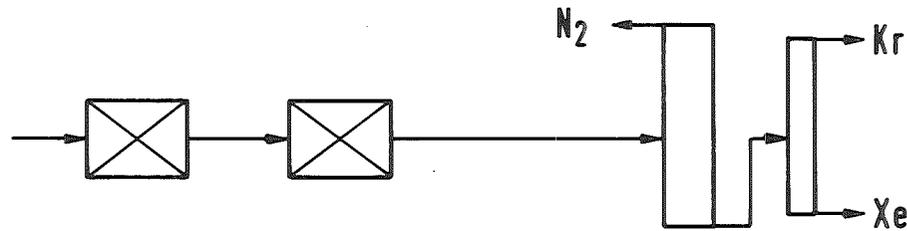
KfK



O_2 -, NO_x -
 Red.-Kat. Adsorber
 Trockner Xe-Abtr.

Varianten:

1. Mit Xe-Vorabtrennung
 - a. Mit Red.-Kat.
 - b. Ohne ..



2. Ohne Xe-Vorabtrennung
 - a. Mit Red.-Kat.
 - b. Ohne ..



ABB. 2: Verfahrensvarianten für die Kr-Abtrennung durch TTR

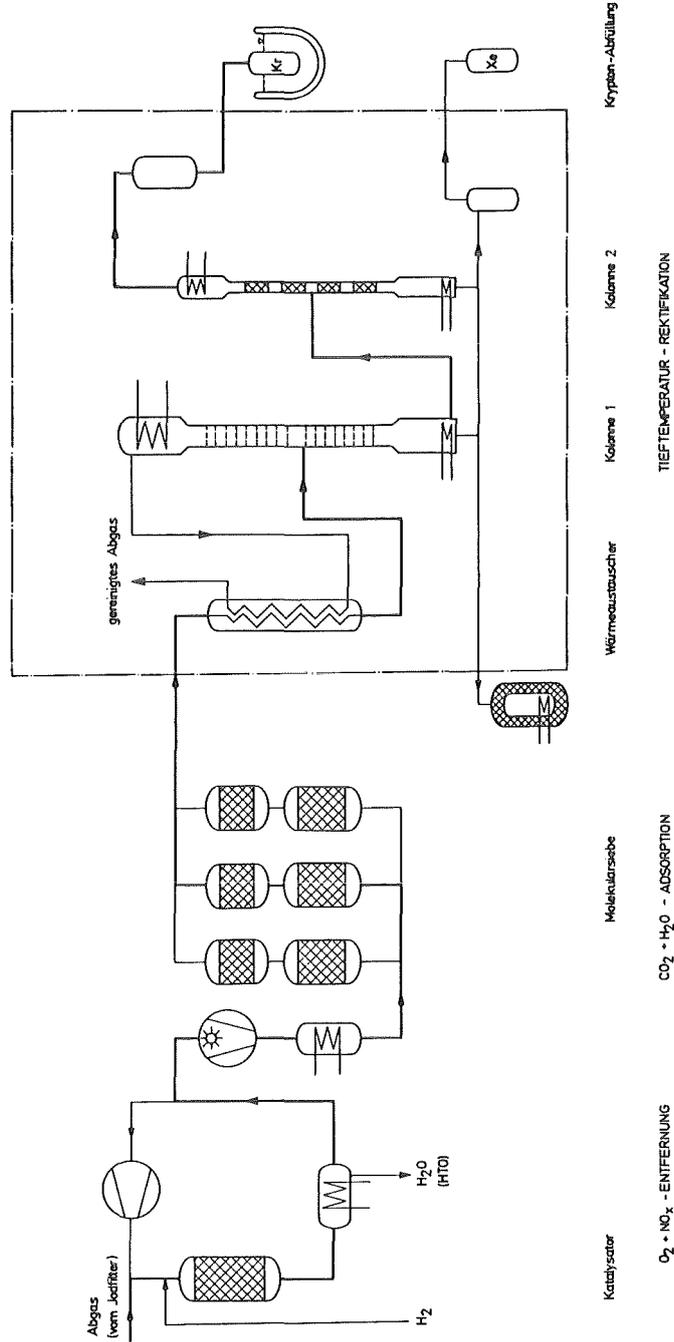


ABB. 3

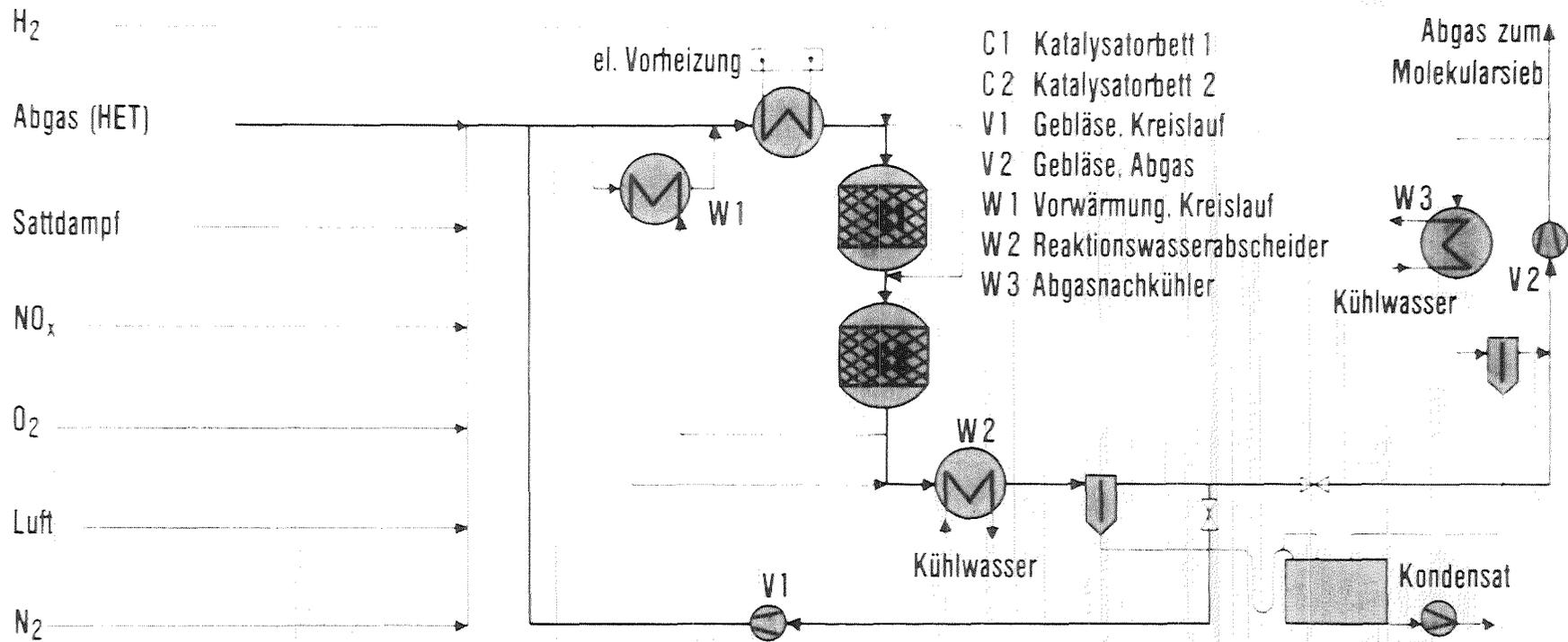


ABB. 4:

IHCH-RBT/IT

Verfahrensfließbild der Versuchsanlage REDUKTION, zur katalytischen Reduktion von O₂ und NO_x mit H₂

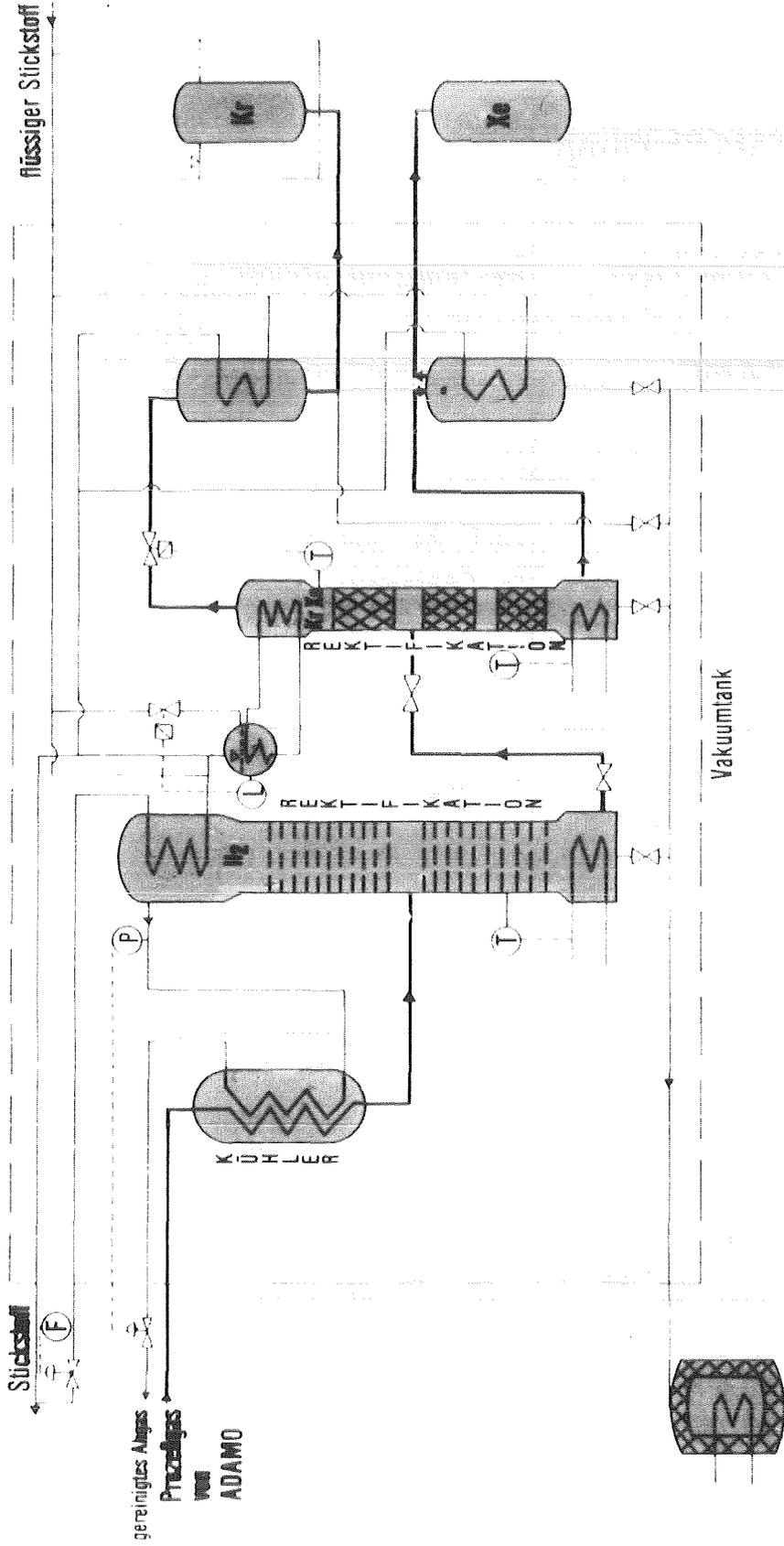


ABB. 5:

Verfahrensfließbild Tieftemperatur-Rektifikationsanlage KRETA

CHH-RT/IT

Versuchsanlage	
REDUKTION	Restkonzentrationen $O_2, NO_x \cong 1 \text{ vpm}$
ADAMO	Restkonzentrationen H_2O, CO_2 $\cong 1 \text{ vpm}$
KRETA	Mittl. Xe-Konzentration im Speisegas : 800 vpm
	Kr - DF 1: Kolonne $\cong 10^4$
	Produktreinheit
	Kr $\cong 80 \%$ (Rest N_2, Ar, Xe, CH_4 etc.)
	Xe Kr-Gehalt $\cong 0,8 \text{ vpm}$
	Ausbeute $\cong 75 \%$



ABB. 6: Randbedingungen und Forderungen
für TTR-Versuchsanlage 1975

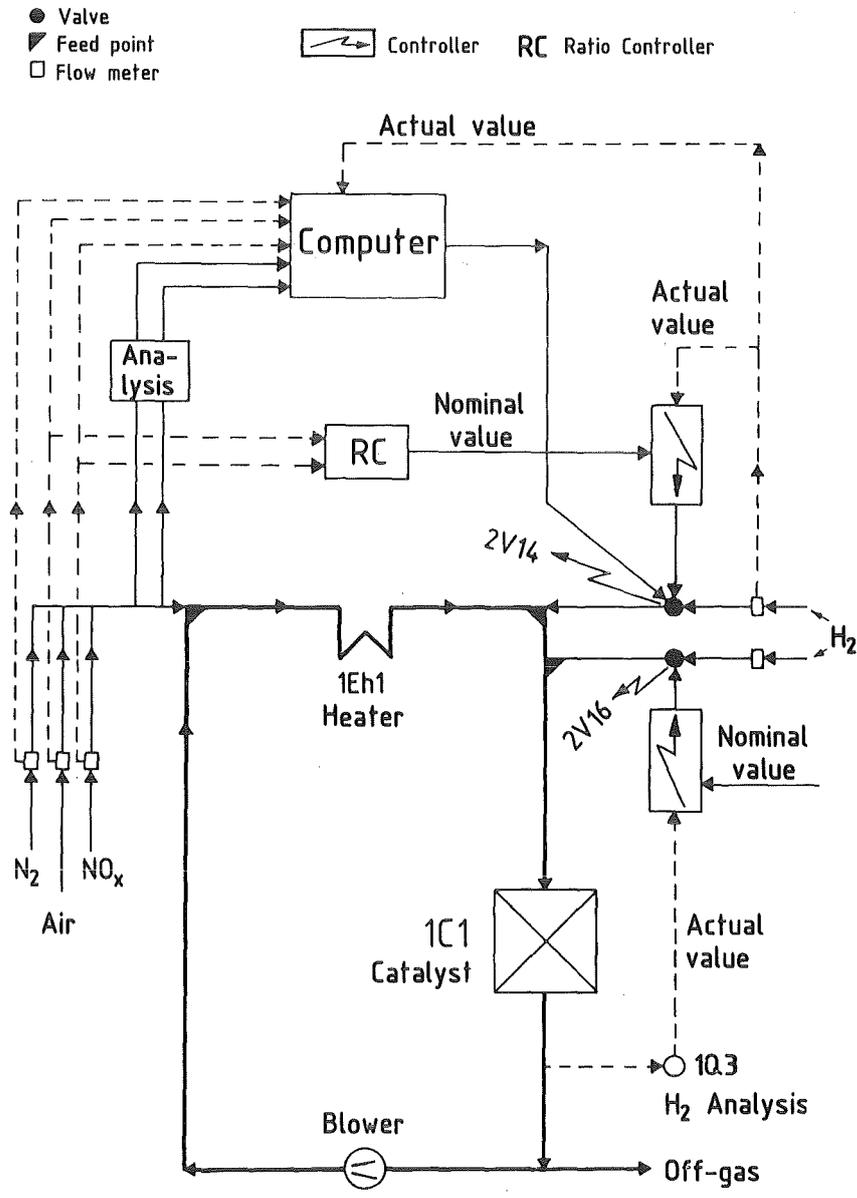
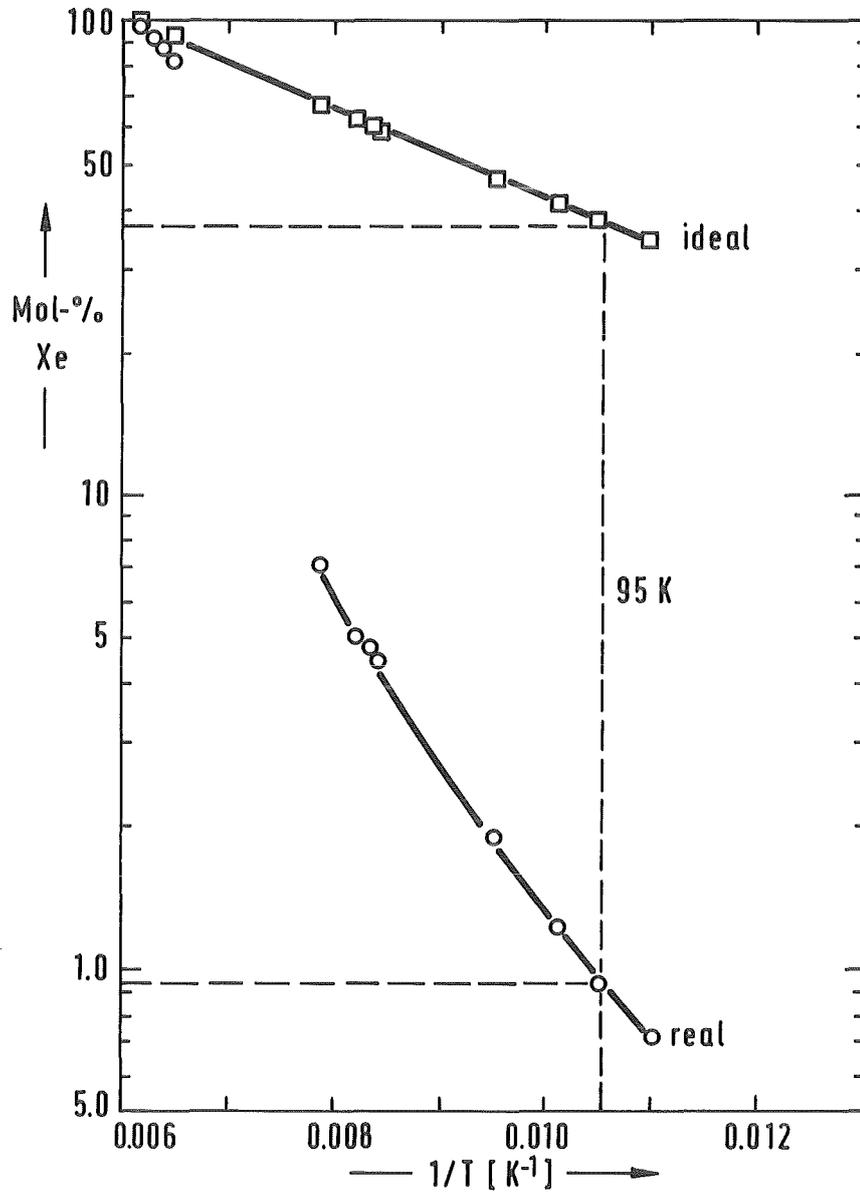
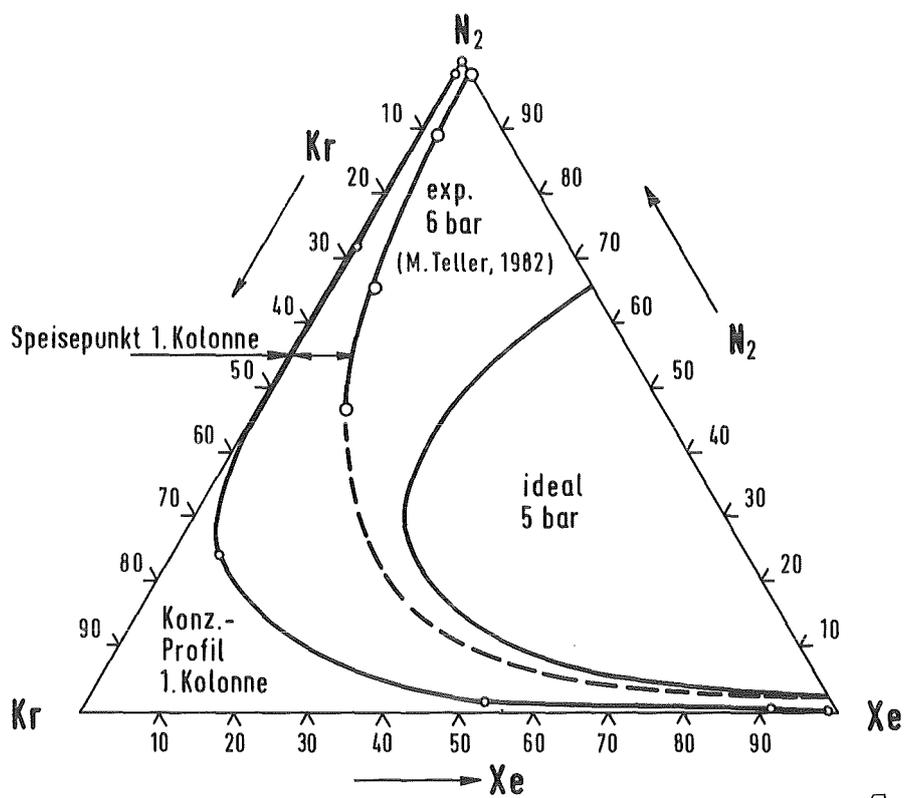


ABB. 7: Schematic of the Control System for the H₂ Feed into the Catalyst Loop



KfK

ABB. 8: Solubility of Xe in Liquid N₂



KfK

ABB. 9

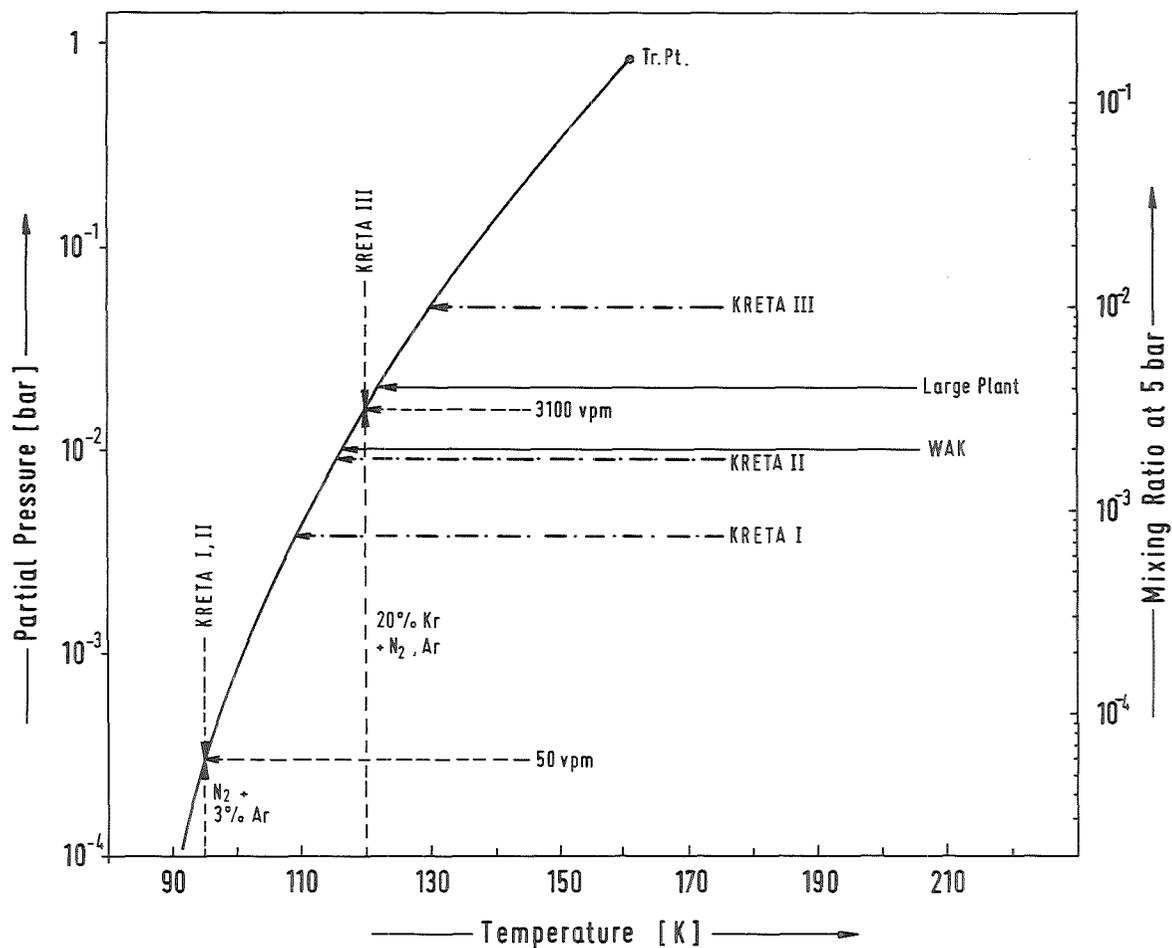
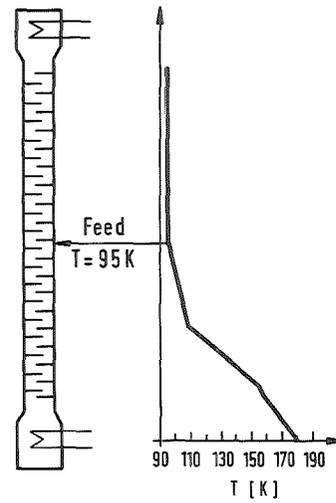


ABB. 10: Desublimation Pressure of Xenon

KRETA I, II



KRETA III

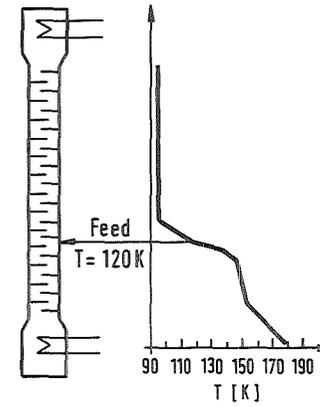


ABB. 11: Feed Points and Temperature Profiles in KRETA Columns

N ₂	93,9
CO	98
Ar	105,7
O ₂	108
CH ₄	135
NO	139
Kr	144,9
Xe	199,2



ABB. 12:

Boiling Points [K at 5 bar] of Offgas Components
Pertinent for the Cryogenic Kr Separation

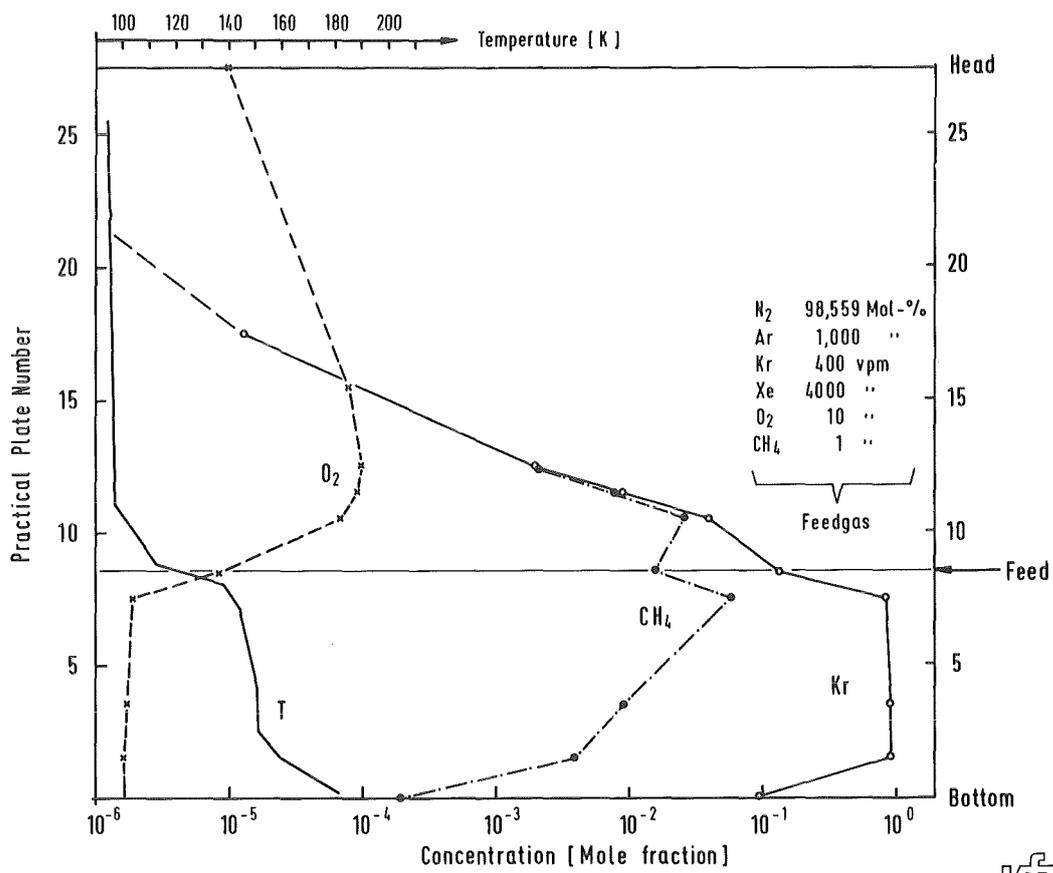


ABB. 13:

Temperature - and Concentration-Profiles in the Modified First KRETA Column

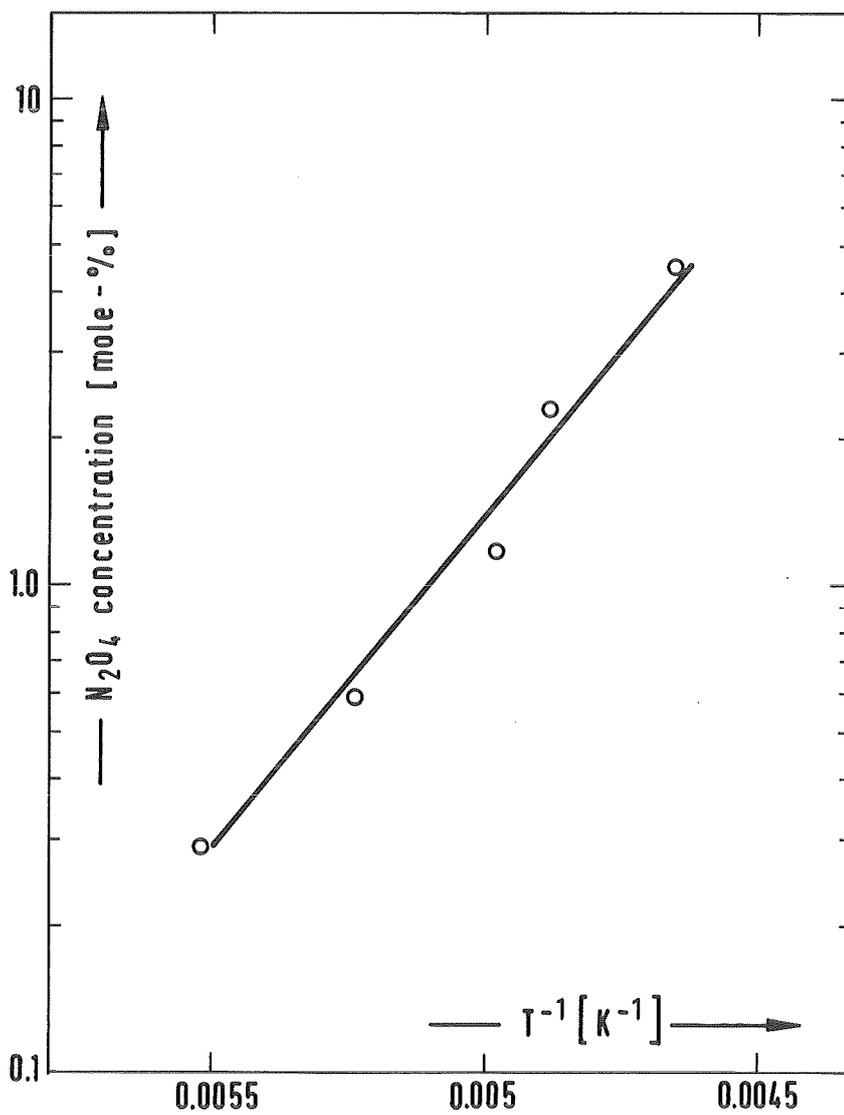
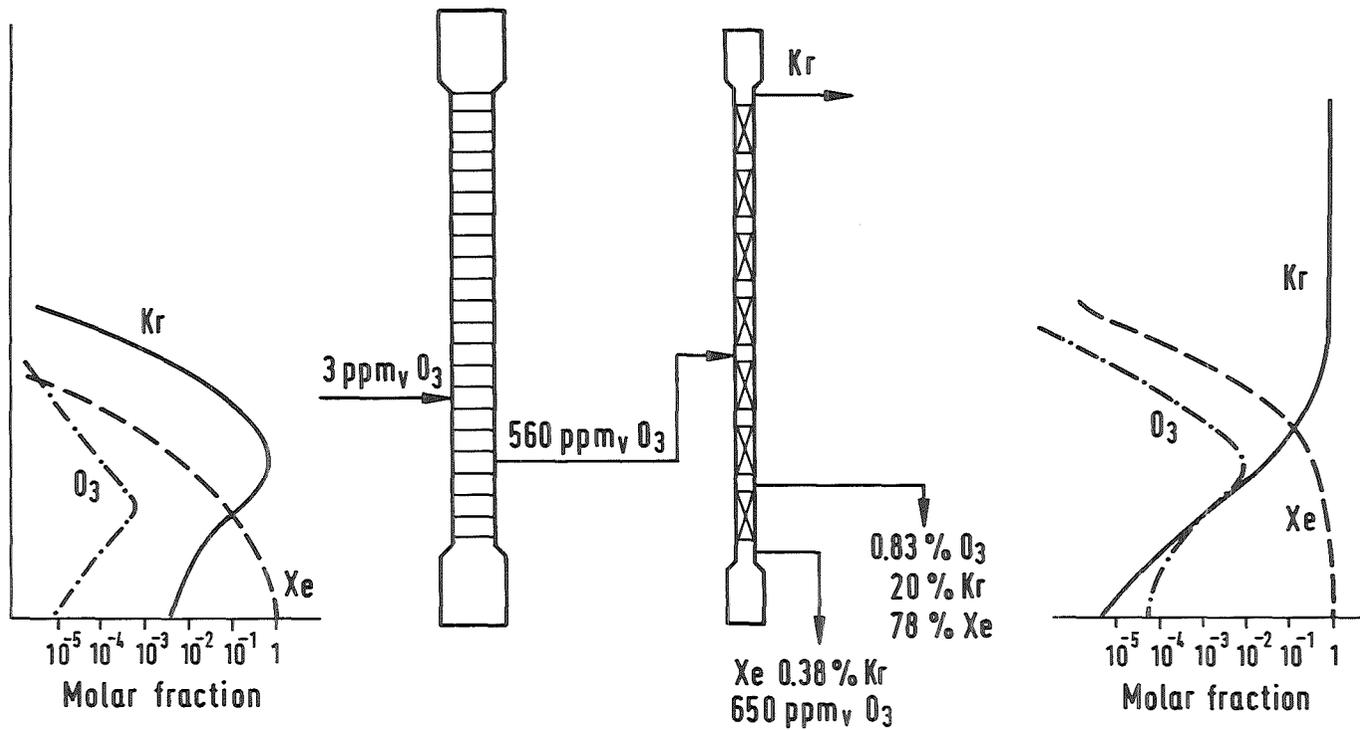
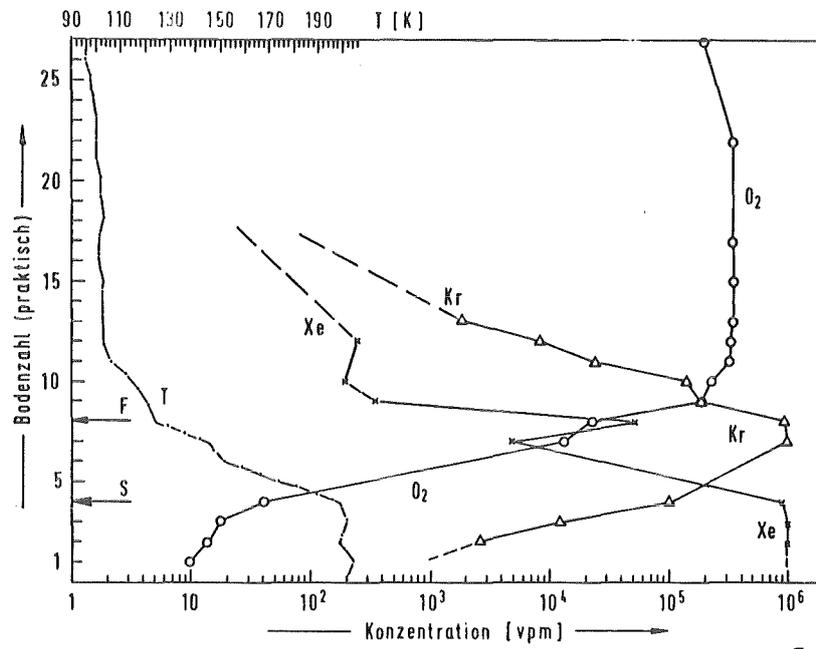


ABB. 14: Solubility of N_2O_4 in liquid xenon



KfK

ABB. 15: Path of O_3 through the KRETA columns



KIK

ABB. 16: Temperatur - und Konzentrationsprofile in der 1. KRETA - Kolonne

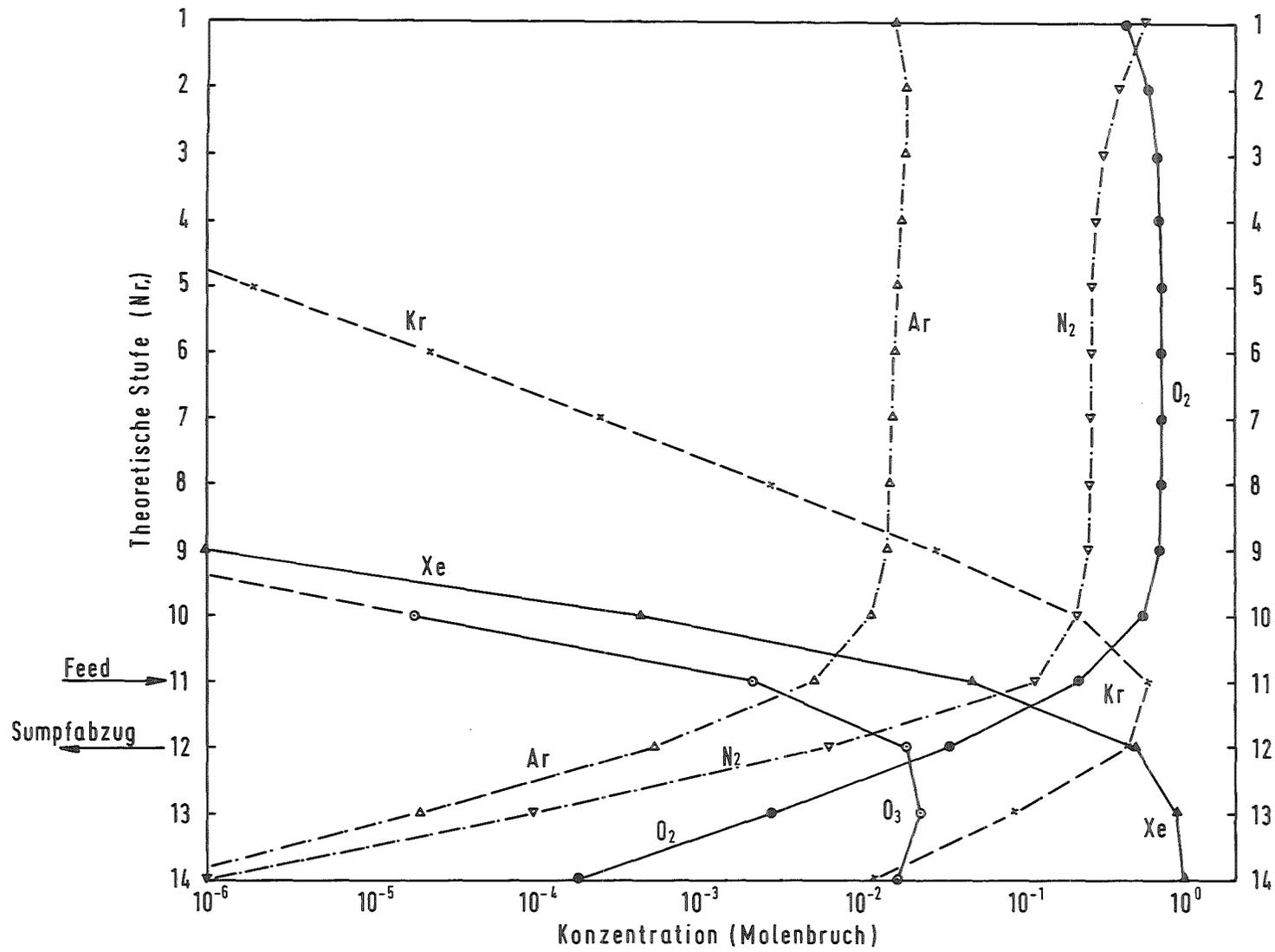
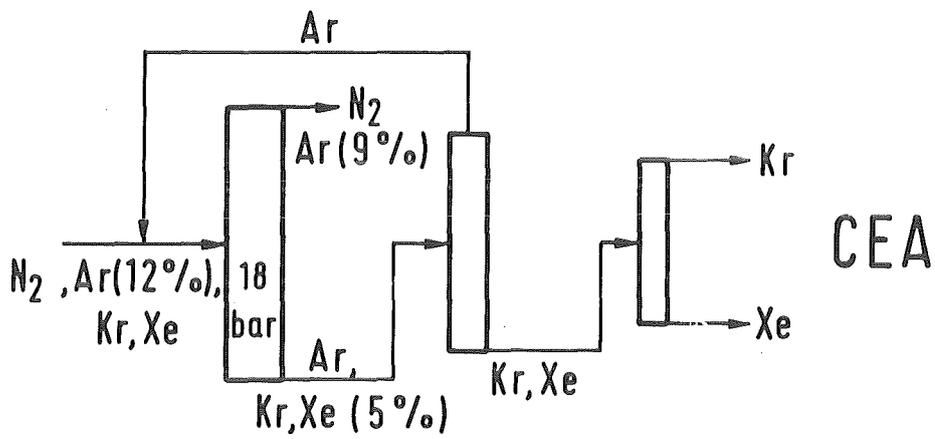
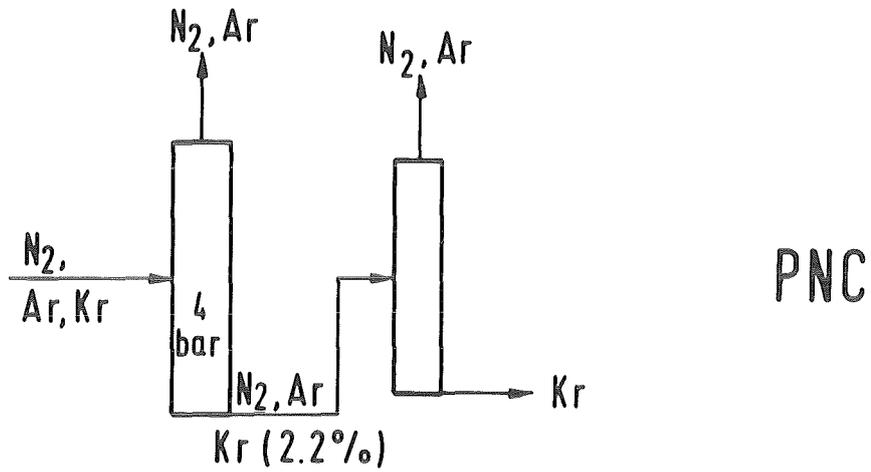


ABB. 17:

Konzentrationsprofile in der 1. Trennsäule



KIK

ABB. 18: Krypton - Abtrennung durch TTR

Verfahrenstechnische Entwicklungen zur Kryptonabtrennung mit dem Tieftemperatur-Rektifikationsverfahren (TTR)

E. Hutter, G. Neffe, KfK/IT

1. Einleitung

Das Referenzfließbild der Auflöserabgasreinigung nach der Jodfilterung (Abb. 1) sei nochmals in Erinnerung gerufen. Es besteht aus den Verfahrensschritten

- NO_x- und O₂- Reduktion REDUKTION
- Druckerhöhung WAKO (Wasserringkompressor)
- H₂O- und CO₂- Entfernung ADAMO
- Kr- und Xe- Rückhaltung KRETA
- Kr- Abfüllung

Diese Anlagen oder Anlagenteile wurden als Versuchsstrecken aufgebaut, wobei REDUKTION örtlich getrennt alleine, die anderen im Verbund betrieben wurden.

Im wesentlichen konnte dieses Konzept beibehalten werden; aus den Versuchserkenntnissen ergeben sich aber einige Vorschläge, die hier oder in anderen Vorträgen dieses Seminars angesprochen werden.

Ebenfalls zur Erinnerung zeigt die Tabelle (Tabelle 2) die Daten an Durchsatz und Zusammensetzung des Auflöserabgases vor der Reduktion, wie sie seit einiger Zeit unverändert zugrunde liegen.

2. Komponenten der Abgasreinigungsstrecke mit TTR und ihre Entwicklung

Technische Weiterentwicklungen und Verbesserungen zu REDUKTION und WAKO werden von anderen Autoren beschrieben [1,2]. Dieser Beitrag konzentriert sich auf die Schritte adsorptive Rückhaltung von Wasser und CO₂ und die eigentliche Krypton-Abtrennung durch Tieftemperaturrektifikation (Foto 3). Es können hier nur die bei der langjährigen Arbeit mit den Anlagen ADAMO und KRETA erzielten Ergebnisse und Erkenntnisse im Überblick dargestellt

und einige Hinweise für die Auslegung einer Folgeanlage gemacht werden. Details sind den Berichten zu den einzelnen Versuchskampagnen zu entnehmen.

2.1 Adsorptive Vorreinigung, ADAMO

Das ausgewählte Konzept für die adsorptive Vorreinigung mit drei parallelen Betriebsschritten (Adsorbieren - Rückspülen des koadsorbierten Krypton und Xenon - Regenerieren) bei Einsatz von Silikagel und Molekularsieb 10A hat sich bewährt (Abb. 4):

- der Restwassergehalt im Prozeßgas nach dem Tropfenabscheider und dem Kühler am Pumpenstand von
Taupunkt $5^{\circ}\text{C} \hat{=} 6,9 \text{ g/Nm}^3$ oder 0,9 % Wasserdampf
wird bis auf den spezifizierten Wert von
 1 vpm
zurückgehalten.
Dies geschieht im ersten Teil des Adsorberrbettes, dem Silikagel-Bett.
- Das nachgeschaltete Molekularsieb nimmt das CO_2 (330 vpm) ebenfalls bis auf Werte von
 1 vpm
auf und steht bei evtl. Wasserdurchbruch noch zur Wasseraufnahme zur Verfügung.
- Die Adsorberrbetten von ADAMO wurden sehr groß ausgelegt, da man ursprünglich auch an die Rückhaltung von NO dachte, was sich ohne zusätzliche Maßnahme nicht als möglich erwies. [2] Deshalb auch die Aufteilung in Silikagel zur Wasseraufnahme und Molekularsieb zur CO_2 -Aufnahme um nichtsäurefestes Molekularsieb einsetzen zu können.
Durch die Überdimensionierung konnte die Zykluszeit der Anlage von anfänglich 8 h auf 24 h vergrößert werden.
- Eine weitere Betriebsverbesserung ist die Umschaltung druckstoßfrei und ohne Feedunterbrechung durch vorheriges Aufpuffern der zuzuschaltenden Behälter mit einem geringen Teilstrom. Damit wird der Einfluß der Umschaltung auf die erste Trennkolonne der KRETA vermieden, der bei der ursprünglichen Betriebsweise mit jeweils 1 Minute völliger Feedunterbrechung störende Auswirkungen hatte.

- Eine Hauptfrage an ADAMO war die, nach der Koadsorption von Krypton (und Xenon) und der Effektivität des Spülvorgangs bzw. der danach verbleibenden Kryptonabgabe mit dem Regeneriergas in den Kamin.

Die Kurve (Abb. 5), mit radioaktivem Tracer Kr85 gemessen, zeigt, daß bereits nach 2 Stunden Spülzeit mit 10% des Prozeßgasstromes das Krypton vollständig entfernt ist. Beim anschließenden Regenerieren wurde ein restlicher Kr-Anstieg von max. 20 vpm über 10 min gemessen. Dies entspräche auf 100 Nm³/h umgerechnet einer Aktivitätsabgabe von ca. 30 Ci pro Regeneriervorgang in den Abgasstrang. Die entsprechende Xenon-Spülkurve wurde mit Xe 133 aufgenommen.

Unter Berücksichtigung dieses Ergebnisses kann daran gedacht werden, den Spül- und den Regenerierschritt im 24-Stunden-Zyklus zusammenzuziehen, so daß nur zwei Apparatestränge parallel in Betrieb sind und der dritte in Reserve steht.

Zur Apparatevereinfachung können beide Adsorberbetten in einen Behälter zusammengezogen werden.

2.2 Kryogene Kryptonabtrennung, KRETA

Vakuumisolierbehälter

Die eigentliche kryogene Kryptontrennanlage KRETA (Abb. 6), Foto 7) haben wir in einen Vakuumisolierbehälter eingesetzt. Selbstverständlich wäre auch eine Feststoffisolierung möglich - dies wurde in der Planungsphase diskutiert -. Die Vakuum-Isolierung hat sich als zuverlässige und saubere Technik erwiesen, die leichten Zugang zur Anlage für Wartung und Reparatur erlaubt.

Wir schlagen eine Vakuum-Isolierung mit zusätzlichem Feststoffmantel zur Erhöhung der Sicherheit vor, obwohl wir zeigen konnten, daß bei Vakuumzusammenbruch kein dramatischer Druckaufbau durch Wärmeeinfall in die verflüssigten Gase geschieht. Es ist genügend Zeit vorhanden, die Flüssig-inhalte in den Schnellablaßbehälter zu verbringen.

Wärmetauscher

Um das Prozeßgas auf die Kolonnentemperatur herunterzukühlen, haben wir dem Einbau eines an sich eleganten, platzsparenden Wärmetauschers mit konzentrischer Führung der drei gegenläufigen Gasströme - Prozeßgas, kaltes Kopfprodukt und kaltes Kondensatorabgas - zugestimmt. Davon ist nach den heutigen Erfahrungen abzuraten, da der relativ enge Ringspalt, durch den das

Prozeßgas strömt, zu Querschnittsverengung durch ausfrierende Stoffe, z.B. Verunreinigungen bei Störungen, führen könnte.

Dieser Wärmetauscher wird weiter unten nochmals in anderem Zusammenhang behandelt.

Erste Trennkolonne

Als erste Trennkolonne, welche die Edelgase aufkonzentriert und von der Masse des Stickstoffs trennt, haben wir eine Siebbodenkolonne gewählt. Durch ihr Flüssigkeitsinventar ist eine solche Kolonne im Betrieb sehr stabil und reagiert bei Störungen gedämpfter, träger als eine Füllkörperkolonne; ihr Nachteil, das relativ hohe Aktivitätsinventar in der Flüssigkeit, muß dagegen abgewogen werden. Erfahrungen mit einer Füllkörperkolonne als erste Trennkolonne liegen aus der ähnlichen Anlage im SCK/CEN Mol vor [3].

Kolonnen Daten: Auslegungsdurchsatz 50 Nm³/h
LN₂-Kühlung,
Druck: 5 bar aus der Luftzerlegungstechnik übernommen
Durchmesser : Oberteil 120 mm; Unterteil 100 mm
Bodenzahl : 27
Rücklaufverhältnis : 1,0

Bei den Versuchen mit erhöhten Edelgaskonzentrationen, den sich verändernden Abgaswerten während der WA-Planung folgend, stießen wir an die Grenzen der Xenon-Verarbeitbarkeit. Xenon, als die höchstsiedende Edelgaskomponente in diesem System, verursachte also Schwierigkeiten, nicht das Krypton! Wir stellten Verlegungen in der Kolonne im Feedbereich ab einer bestimmten Xe-Konzentration fest. Wir gingen verschiedene Wege, dieses Problem zu lösen - Vergrößern der Sieblöcher von 0,8 mm auf 2,0 mm und 5,0 mm Durchmesser was Verbesserung brachte; Umkehr des Kr-Xe-Verhältnisses entsprechend den Konzentrationen in der Luft, was praktisch keinen Einfluß hatte -. Schließlich haben wir verstanden, daß Desublimation, aus der Gasphase ausfrierendes Xenon die Kolonne verstopft.

Damit war die Lösung gegeben, nämlich Einspeisen des Prozeßgases an einer Stelle der Kolonne, wo entsprechend hohe Temperatur herrscht, so daß kein Xenon mehr ausfällt, sondern verflüssigt und weggetragen wird. (Anhand der Sublimationsdruckkurve für Xenon wurde dieses Thema bereits behandelt [1].

Diese Stelle ist theoretisch mit 5000 vpm Xenon bei 124 K gegeben. Diese Temperatur findet man im Übergangsbereich von Stickstoff zum Krypton (Abb. 8). Um die erforderliche Bedingung einstellen zu können, wurde die

Flüssigkeit auf dem Boden über dem Feed als Phase mit eindeutigem Zustand gewählt. Diese Bodenflüssigkeit auf 120 K geregelt (ohne besonderen Aufwand auf ± 1 K einstellbar) erlaubt die Verarbeitung der gegebenen 5000 vpm Xenon (heute 4000 vpm). Diese Stelle ist nicht so empfindlich wie man vermuten könnte. Ein Absinken dieser Temperatur um einige Grad während des Betriebs schadet nichts, wenn nicht stundenlang so gefahren wird.

Wir haben diese Spitzenwerte eines Auflöservorgangs überwiegend konstant eingespeist und somit die Obergrenze abgedeckt; die Mittelwerte sind wesentlich niedriger.

Kurzzeitig (über 8 h) haben wir auch 1 % Xe ohne Störung eingespeist.

Was leistet nun ein solcher Apparat an Kr-Rückhaltung?

Das Quadrupol-Massenspektrometer am Kopfprodukt zeigt für Kr und Xe die Meßgrenze = 10 ppb an.

Das heißt, der Dekontaminationsfaktor der Kolonne für Krypton bei 400 vpm Kryptoneinspeisung beträgt

$$DF_{Kr} = 4000 \text{ und mehr.}$$

Diese Angabe ist aber nicht zu verwechseln mit dem Rückhaltefaktor der gesamten Anlage.

Wie bereits erwähnt, haben wir aus Gründen der Betriebsstabilität einer Bodenkolonne und zwar einer Siebbodenkolonne als erstem Trennapparat den Vorzug gegeben. Einer solcher Kolonne können betriebliche oder störungsbedingte Schwankungen von Prozeßgasdurchsatz und Edelgaszusammensetzung weit über den ursprünglich spezifizierten Bereich ± 20 % hinaus zugemutet werden.

Es wurden auch massive Störungen simuliert, wie

Feedausfall

Sumpfheizungsausfall

Kühlungsausfall

Daß dabei keine Katastrophen geschehen zeigt beispielhaft der Verlauf von gleichzeitigem Feed- und Heizungsausfall (z.B. Spannungsausfall in der Anlage) (Abb. 9).

Die Kolonne wird bis in den Sumpf hinab kalt und regnet ab; sie sollte abgesperrt werden; es kommt zum Ausfrieren des Xenon im Sumpf, sichtbar durch verstopfte Meßleitungen! Anschließend kann wieder angefahren werden

durch Inbetriebnahme der Heizung und die Kolonne geht in den Normalbetrieb über.

Am einfachsten ist der wahrscheinlichste Fall des Feedausfalls zu beherrschen, der durch Störungen weiter vorn in der Abgasreinigungsstrecke entstehen kann: man sperrt die Kolonne ab, geht in den stand-by-Betrieb und erhöht die Sumpfheizung um ein Abregnen der Böden zu vermeiden; die Kondensator Kühlung kann etwas zurückgenommen werden.

Sollte eine länger andauernde Störung vorliegen, kann der Flüssiginhalt der Anlage in den Schnell- oder Notablaßtank abgelassen werden, um die Anlage evtl. sogar warmfahren zu können.

Dieser Tank steht immer gekühlt bereit. Bei KRETA hat er 200 Ltr Inhalt und ist permanentisoliert.

Wir haben auch gezeigt, daß dieser Tank den Inhalt über die Gasphase absaugen kann - falls Feststoff im Sumpf vorliegt -, ohne daß es zu unzulässigem Druckanstieg kommt.

Die Arbeiten zum Verhalten der Verunreinigungen wurden im Vortrag [1] besprochen.

Unsere Arbeit konzentrierte sich dann auf die Verringerung des Aktivitätsinventars dieser Kolonne unter Beibehaltung des Bodenprinzips.

Zwei wesentliche Schritte sind dabei zu nennen:

- 1) der Übergang vom flüssigen Sumpfabzug auf den gasförmigen; bei Flüssigabzug stellt sich im Sumpfbehälter (≈ 10 Ltr. Flüssigkeit) das Gemisch 10 % Kr, 90 % Xe ein wie es der Feedkonzentration entspricht. Bei gasförmigem Abzug über der Flüssigkeit stellt sich dort diese Zusammensetzung im Gas ein und das große Flüssigkeitsinventar enthält nur noch 1% - 2% an Krypton.
- 2) die Auslegung und der Bau einer neuen Kolonne mit kleinerem Durchmesser; (von 160 mm \emptyset auf 120 mm \emptyset im Oberteil und 100 mm \emptyset im Unterteil, trotz Erhöhung des Rücklaufverhältnisses). Dabei stießen wir an konstruktive Grenzen, lernten aber auch unter anderem, daß bezüglich der Belastbarkeit der Kolonne mit Gas eine ausgeprägte Beruhigungszone um den Zu- und Ablauf eines Bodens wichtiger ist, als die Einhaltung des errechneten freien Lochquerschnitts im Siebboden.

Einige Skizzen der Neukonstruktion:

- Röhrenkondensator (Abb. 10): übliche Bauart mit guter Entgasung des LN₂; (Der Kondensator der bisherigen Kolonne hatte eine Kühlschlange an die wir nachträglich einen Entgaser anbauten)
Eine Rückflußmessung auf dem Prinzip der Stauscheibe wurde integriert und getestet. Sie gibt zufriedenstellende Meßergebnisse, ist aber nicht unbedingt für die Betriebsinstrumentierung erforderlich.
- Kolonnenteil (Abb. 11): wir haben auf Tassen zum Flüssigkeitsverschluß am Ablaufrohr verzichtet.
Größerer Bodenabstand wurde gewählt, da wir den Verdacht haben, daß das Gemisch N₂-Kr verstärkt zum Schäumen neigt.
- Bodenkonfiguration (Abb. 12): eine Beruhigungszone ist wichtig; der Durchmesser des Ablaufrohres sollte eher überdimensioniert sein, kurzes Trennblech gewährleistet gleiche Flüssigkeitsverteilung über das ganze Sieb.

Wir haben diese Verbesserungen auch in einem Plexiglasmodell mit Wasser und Luft sichtbar machen können.
- Sumpfbehälter (Abb. 13): mit der Heizstabanordnung für 4,3 kW Heizleistung (8 Heizstäbe) sowie gasförmigem und flüssigem Sumpfabzug.

Zweite Trennkolonne

Als zweite Kolonne zur Trennung der Edelgase voneinander, um das zu lagern-
de radioaktive Volumen klein zu halten, haben wir eine Füllkörperkolonne
gewählt.

Kolonnendaten: Durchsatz : 220 Nl/h
 Kondensator : LN₂-Kühlung und Zwischenkreislauf 20 bar N₂
 Druck : 3 bar
 Durchmesser : 50 mm
 Theoretische Stufenzahl : 7x14
 Rücklaufverhältnis : 120 - 130

Krypton wird über Kopf abgezogen. Damit es nicht beim Kolonnendruck von
3 bar am Kondensator anfriert, ist ein Zwischenkondensator der mit N₂ bei
ca. 20 bar betrieben wird eingesetzt. Dieser erzeugt die erforderliche

Mindesttemperatur von 114 K. Das Kondensatorkonzept könnte vereinfacht werden z.B. durch den Einsatz von Ar als Zwischenmedium. Wir wollten aber bei der Konzeption keinen weiteren Stoff an dieser Stelle einführen.

Die Füllkörperkolonne mit den von uns verwendeten "Braunschweiger Wendeln" erfordert nach einer gewissen Packungslänge (hier 700 mm) ein Sammeln und Neuverteilen der Flüssigkeit (Abb. 14).

Unsere Kolonne hat mit ca. 7 m eine Überlänge. Bei der Auslegung wurden viele Trennstufen ins Abtriebsteil gelegt, um das Sumpfprodukt Xenon möglichst frei von Krypton zu erhalten. Da die Trennung der beiden Edelgase aber sehr scharf ist, haben wir diese Trennfront tief gefahren, um Reserve zu haben, falls Xenon doch einmal nach oben durchbricht. Dieses Kr-gefüllte Oberteil könnte bei einer Neuauslegung gekürzt werden, was ebenfalls das Aktivitätsinventar verringert.

Diese Füllkörperkolonne konnte nicht so stabil betrieben werden wie die Bodenkolonne. Dazu tragen insbesondere auch die nicht optimierten Regelungen von Druck und Heizung bei, die eher als Zweipunktregelung wirkten. Dies hat keinerlei Auswirkung auf die Qualität der Produktströme, wenn nur Kr vom Xe zu trennen ist. Deshalb wurde hier auch kein Schwerpunkt der Weiterentwicklung gesetzt.

Wir haben nun untersucht, wieweit es möglich ist, das Ozon welches aus der ersten Kolonne herübergezogen wird mit dem Xenon über den Sumpf abzuziehen (es darf ja nicht bis zur Explosionsgrenze von 8% in Xenon akkumulieren) und das Produkt dennoch weitgehend frei von Krypton zu halten. Die radiolytische Ozonbildung wurde im Vortrag [1] behandelt. Die Trennung der Stoffe (Abb. 15) findet auf wenigen Zentimetern Packungshöhe statt, d.h. der Übergangsbereich muß sehr tief zum Sumpf hin gedrückt werden. Dabei beeinflussen nun Druck- und Temperaturschwankungen in der Kolonne den Rest-Kryptonanteil im Xe-O₃-Sumpfprodukt. Bei gezieltem Versuchsbetrieb auf diesen Punkt hin konnten wir Kryptongehalte von < 1 vpm erreichen.

Es ist zu erwarten, daß bei Verbesserung der Kolonnenregelung solche Werte auch im Routinebetrieb erreichbar sind. Wir haben dies nicht weitergetrieben, da wir davon ausgehen, daß das Xenon-Produkt über den Kamin abgegeben wird. Dort spielen auch wesentlich schlechtere Werte keine radiologische Rolle, verschlechtern aber den Rückhaltefaktor der Gesamtanlage.

Kolonnensimulationsprogramme

Ein wesentliches Hilfsmittel der Kolonnenauslegung wie auch der Versuchsvorbereitung waren die von uns entwickelten Kolonnensimulationsprogramme, die alle relevanten Stoffe als Datensätze enthalten. Wir konnten gute Übereinstimmung von Rechnung und Messung des Aufbaus der Temperatur- und Stoffprofile in solchen Kolonnen feststellen.

Anfahren

Wie erwähnt, muß das Prozeßgas an einer Stelle der ersten Kolonne eingegeben werden, wo bereits Krypton angesammelt ist. Dazu haben wir als Anfahrprozedur für diese erste Kolonne eine Kryptonvorlage eingebracht, d.h. solange Krypton eingespeist, bis die vorher mit N₂ kaltgefahrene Kolonne von unten her aufgefüllt und die erforderliche Temperatur am Feedpunkt erreicht war. Dies ist zeitaufwendig und verlangt den entsprechenden Kr-Vorrat.

Aus der Verfahrensvariante zur kryogenen Kr-Abtrennung mit Xenon-Vorabtrennung - z.B. in Japan aufgebaut - haben wir nun den Gedanken an eine Xe-Vorabtrennung während der Anfahrzeit entlehnt:

Der Eingangswärmetauscher, über den ich vorhin sprach, kann als Xenon-Ausfrierer ausgelegt werden. Darin wird das Prozeßgas auf ca. 110 K abgekühlt und das Xenon ausgefroren. Dies muß nur bis auf ca. 800 vpm Rest-Xenon geschehen, da bei dieser Konzentration kein Xe mehr in der 95 K kalten Kolonne (LN₂-Siedetemperatur bei 5 bar) desublimiert.

Auf diese Weise kann sofort nach dem Kaltfahren der Kolonne (ca. 2 - 4 h) das Auflöserabgas auf die Tieftemperatur-Rektifikationsanlage geschaltet werden.

Ist der Feedpunkt der Kolonne bei der gewünschten Temperatur angelangt (120K), kann die Temperatur des Wärmetauschers hochgefahren werden, so daß kein Xenon mehr gesammelt wird oder auf einen redundanten Wärmetauscher umgeschaltet werden. Das gesamte Xenon kann z.B. in Auflöserpausen gezielt abgedampft und dem Feedstrom der Kolonne zugemischt werden. Dabei ist nur auf die sicher fahrbare Konzentrationsgrenze von ca. 5000 vpm Xe zu achten. Eine gesonderte Behandlung des zurückgehaltenen Xenons ist wegen des koadsorbierten Kryptions nicht sinnvoll. Mit diesem Vorschlag ist kein zusätzlicher Apparat verbunden.

Damit dies nicht nur ein Gedanke bleibt, haben wir zusammen mit der KFA Jülich, Herrn Dr. Hackfort, an dessen Xe-Ausfrierer einen Versuch durchgeführt, der zeigte, daß das gezielte Abdampfen des gesammelten Xenons leicht möglich ist.

3. Aktivitätsverringern

Es besteht grundsätzlich der Wunsch das Aktivitätsinventar einer Tieftemperatur-Rektifikationsanlage zur Kr-Abtrennung noch weiter zu verringern.

Dazu wurden Rechnungen angestellt. Tabelle 16 zeigt die Aktivitätsinventare der verschiedenen Kolonnenvarianten jeweils für die Gesamtanordnung 1. und 2. Kolonne.

Ein großer Sprung ist der bloße Einsatz einer Füllkörperkolonne anstatt der Siebbodenkolonne.

Weiter haben wir ein Drei-Kolonnen-System betrachtet (Abb. 17), das sich von dem bisher besprochenen nur dadurch unterscheidet, daß die erste Kolonne in ihrer Funktion aufgeteilt wurde und Stickstoff zurückgeführt wird. (Das französische CEA-Konzept wendet eine Argon-Rückführung an):

- die erste Kolonne trennt die große Menge Stickstoff ab, nimmt aber soviel N_2 mit in den Sumpf, daß das Kr nicht hoch angereichert wird und kein Kr-Inventar auf den Böden steht. Das Prozeßgas muß dazu aber durch zurückgeführten Stickstoff verdünnt werden um ca. 800 vpm Xenon nicht zu übersteigen. Das Oberteil kann als Bodenkolonne gebaut werden und trägt zur Betriebsstabilität bei. Für das Unterteil und die weiteren Kolonnen sind Füllkörper mit kleinem Flüssigkeitsinventar vorgesehen.
- die zweite Kolonne trennt den Reststickstoff und den evtl. vorhandenen Sauerstoff ab. Kr am Kopf schadet nicht, da es zurückgeführt wird. Als Füllkörperkolonne für kleinen Durchsatz hat sie geringes Aktivitätsinventar.
- die dritte Kolonne ist identisch der zweiten im Zwei-Kolonnen-Konzept.

Wie man sieht ist der Gewinn bezüglich der Aktivität nicht groß, gegenüber der Zwei-Kolonnen-Variante mit Füllkörper, wohl aber hat man einen Apparat mehr und mehr Betriebsmittelaufwand.

4. Kr-Abfüllung

Am Ende der Abgasreinigungsstrecke steht die Kr-Abfüllung in Flaschen. Das kryogene Abfüllen in eine LN₂-gekühlte Flasche haben wir demonstriert.

Nach unserer Meinung ist aber jedes andere Konditionierungsverfahren an die TTR anschließbar.

5. Schluß

Zum Schluß sei allen an diesem Vorhaben Beteiligten aus dem IHCH, dem IRCH, der Betriebsmannschaft von KTB sowie der PWA-Projektleitung gedankt für ihre engagierte und kollegiale Zusammenarbeit. Zuletzt, aber vor allem, sei den Kollegen im Arbeitsteam der IT, den Herren Hanauer, Hölzchen und Neffe für ihre hervorragende Arbeit gedankt die sie mit viel persönlichem Einsatz geleistet haben.

Weitere Vorträge dieses Seminars auf welche verwiesen wird.

- [1] R. v. Ammon, KfK/IHCH, Auswahl und Entwicklung des KRETA-Verfahrens
- [2] J. Amend, KfK, KTB, Betriebserfahrungen mit den Versuchsanlagen KRETA, ADAMO und REDUKTION
- [3] L. P. Geens, SCK/CEN Mol, Die Entwicklung der TTR zur Krypton-Abtrennung in Mol/Belgien

Abbildungen

- Abb. 1 Schema der Abgasreinigung einer Wiederaufarbeitungsanlage
- Tabelle 2 Zusammensetzung des Auflöserabgases nach der Jodrückhaltung
- Foto 3 Versuchsanlage ADAMO + KRETA
- Abb. 4 Verfahrensfließbild CO₂- und H₂O-Adsorptionsanlage ADAMO
- Abb. 5 Desorption von Krypton und Xenon beim Spülen der Adsorptionsanlage ADAMO
- Abb. 6 Verfahrensfließbild Tieftemperatur-Rektifikationsanlage KRETA
- Foto 7 Versuchsanlage KRETA (geöffnet)
- Abb. 8 Feedpunkte und Temperaturprofile in KRETA-Kolonnen
- Abb. 9 Störfallversuch Feed- und Sumpfheizungsausfall
- Abb. 10 Kondensator der 1. KRETA-Kolonne
- Abb. 11 Erste Kolonne: Kolonnenschuß
- Abb. 12 Siebboden (Oberteil 1. Kolonne)
- Abb. 13 Sumpfbehälter 1. KRETA-Kolonne
- Abb. 14 2. KRETA-Kolonne (Oberteil)
- Abb. 15 Konzentrationsprofile in der 2. KRETA-Kolonne
- Tabelle 16 Möglichkeiten der Krypton-Inventar-Reduzierung
- Abb. 17 Kryogene Krypton-Abtrennung mit geringem Aktivitätsinventar

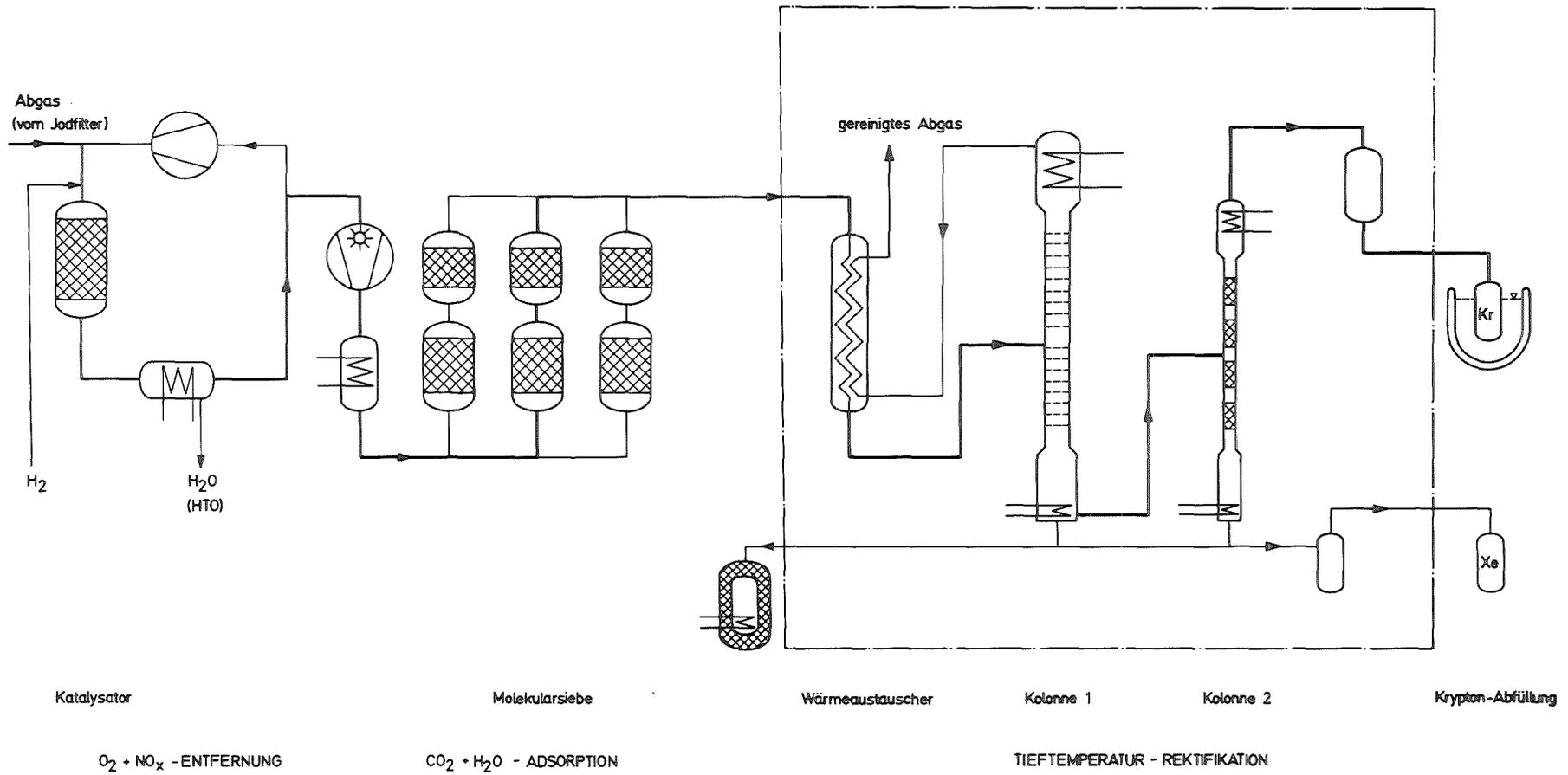


Abb. 1 Schema der Abgasreinigung einer Wiederaufarbeitungsanlage

AUFLÖSERABGAS

AUS 350 TO/A WIEDERAUFARBEITUNGSANLAGE

STAND 1982/83

DURCHSATZ: 100 NM³/H ± 20%

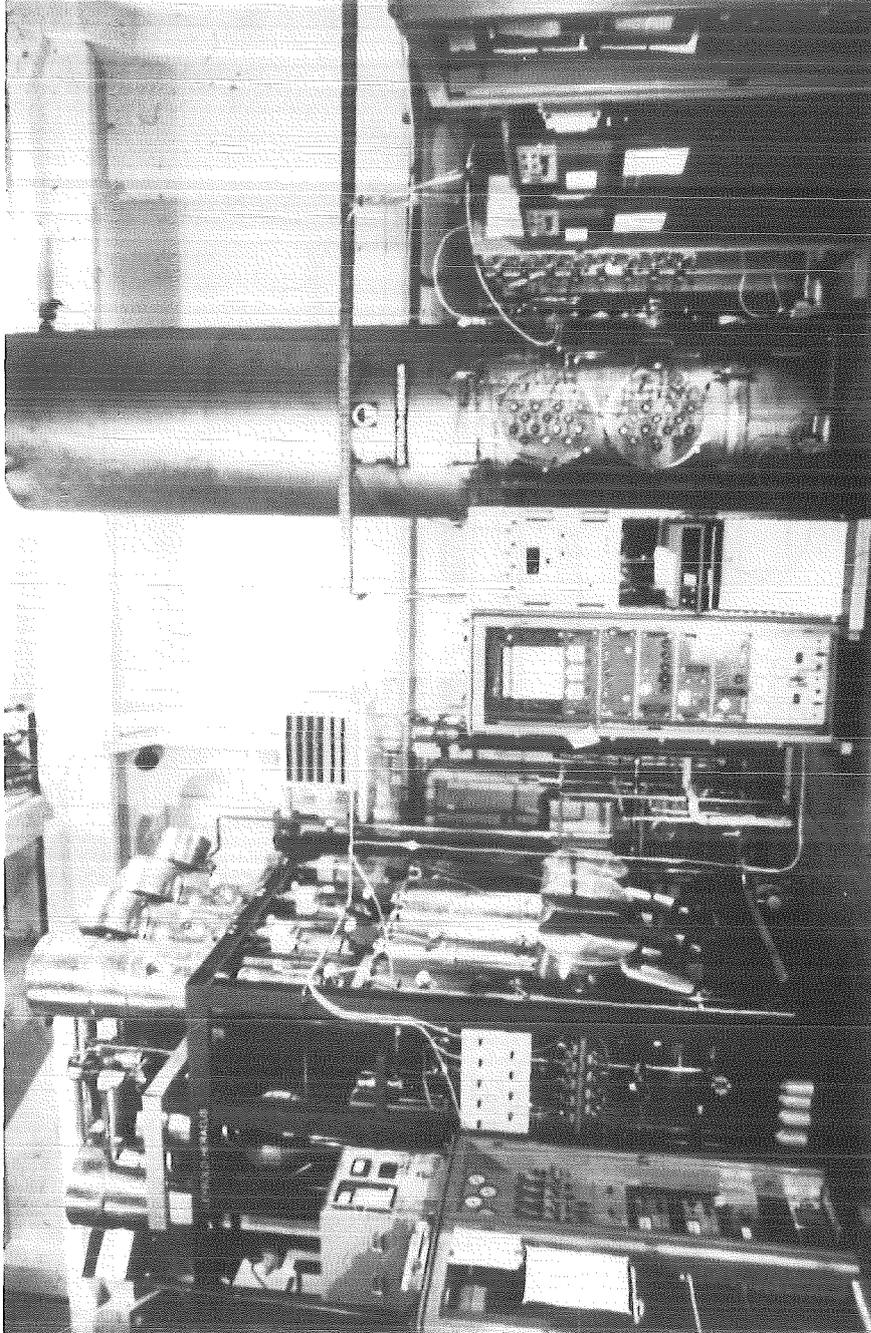
ZUSAMMENSETZUNG NACH DER JODFILTERUNG:

O ₂	21 %
AR	1 %
NO _x	1 %
H ₂ O-DAMPF	5 %
CO ₂	330 VPM
CH ₄	1 - 3 VPM
XE	4000 VPM *
KR	400 VPM *
TRÄGERGAS N ₂	REST

* MAX. AUFLÖSEGESCHWINDIGKEIT 400 KGU/H

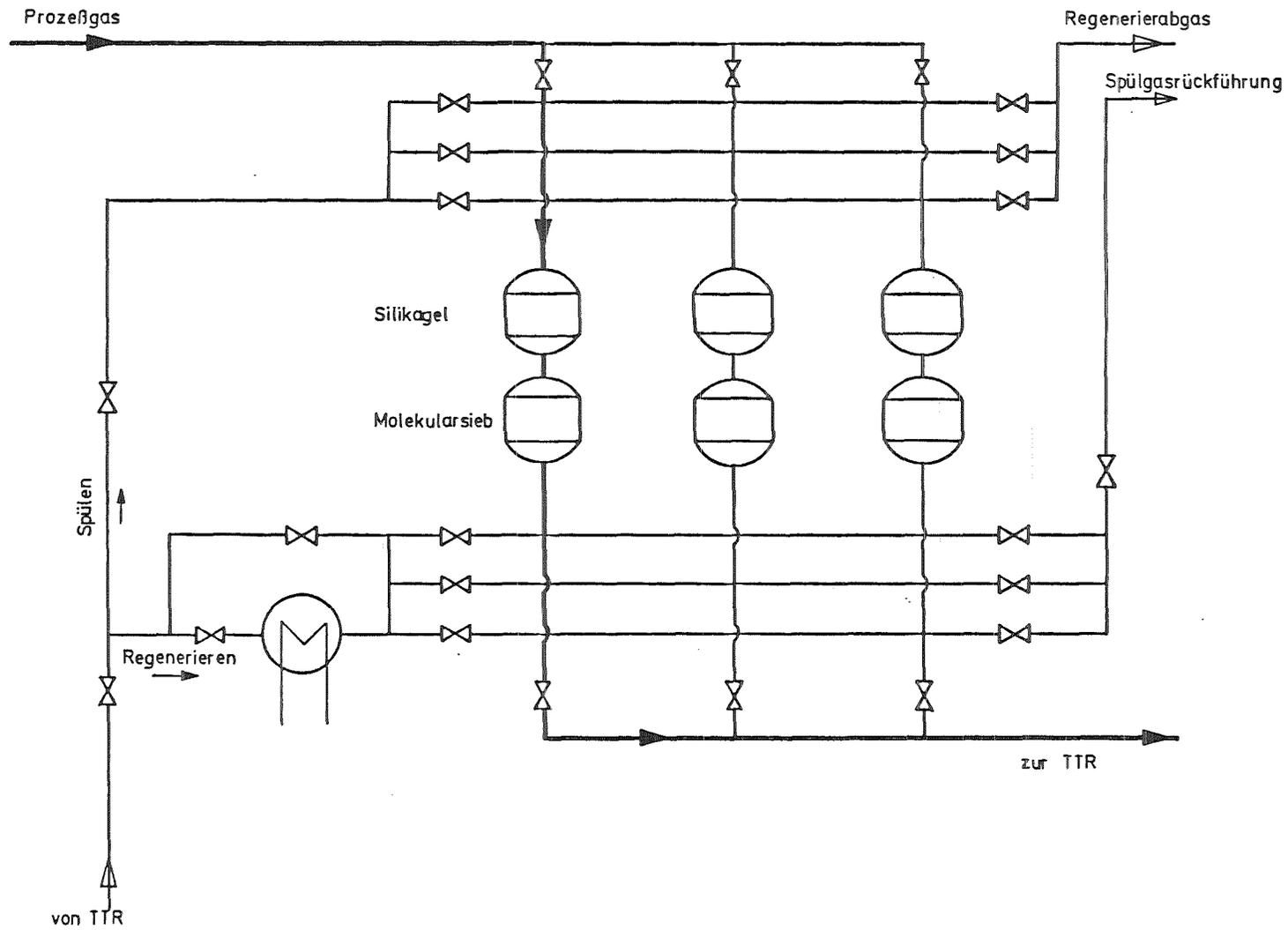


Tabelle 2 Zusammensetzung des Auflöserabgases nach der Jodrückhaltung



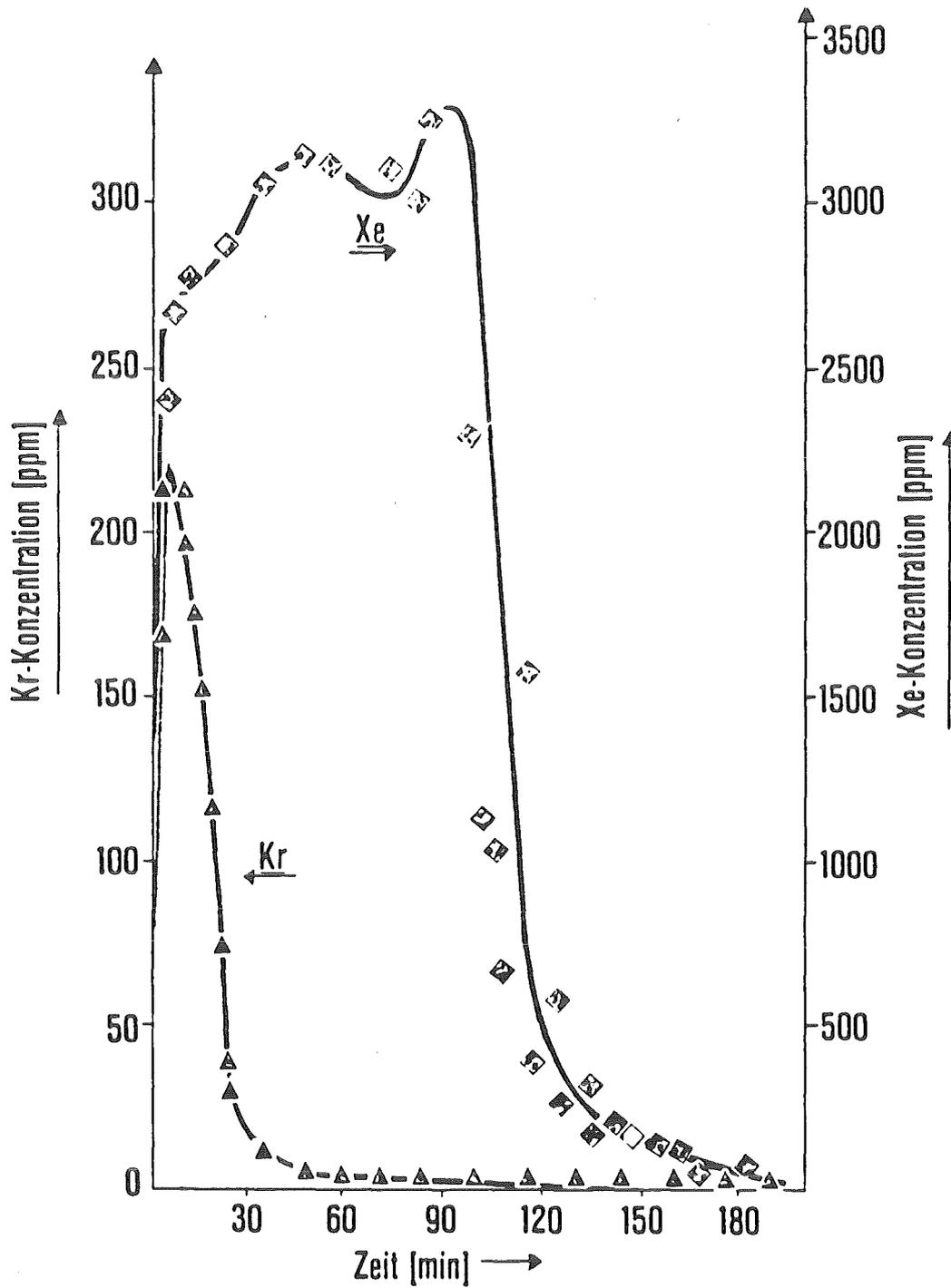
KJK IT/PA

Foto 3 Krypton- und Xenon-Abtrennung Versuchsanlagen ADAMO und KRETA



Verfahrensfließbild CO₂- und H₂O-Adsorptionsanlage ADAMO

Abb. 4



KfK

Abb. 5

Desorption von Krypton und Xenon beim Spülen der Adsorptionsanlage ADAMO

IHCH-RBT/IT

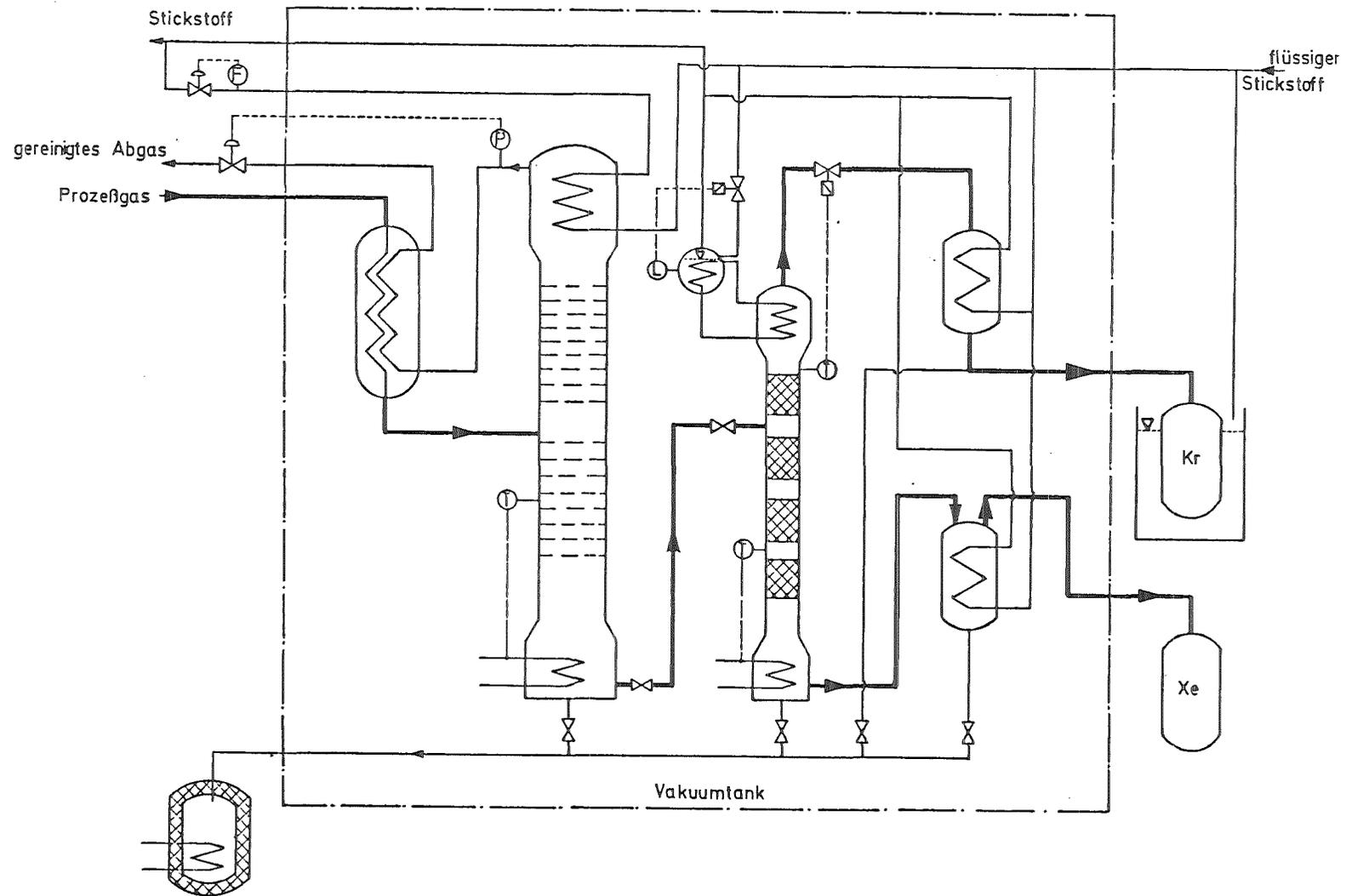
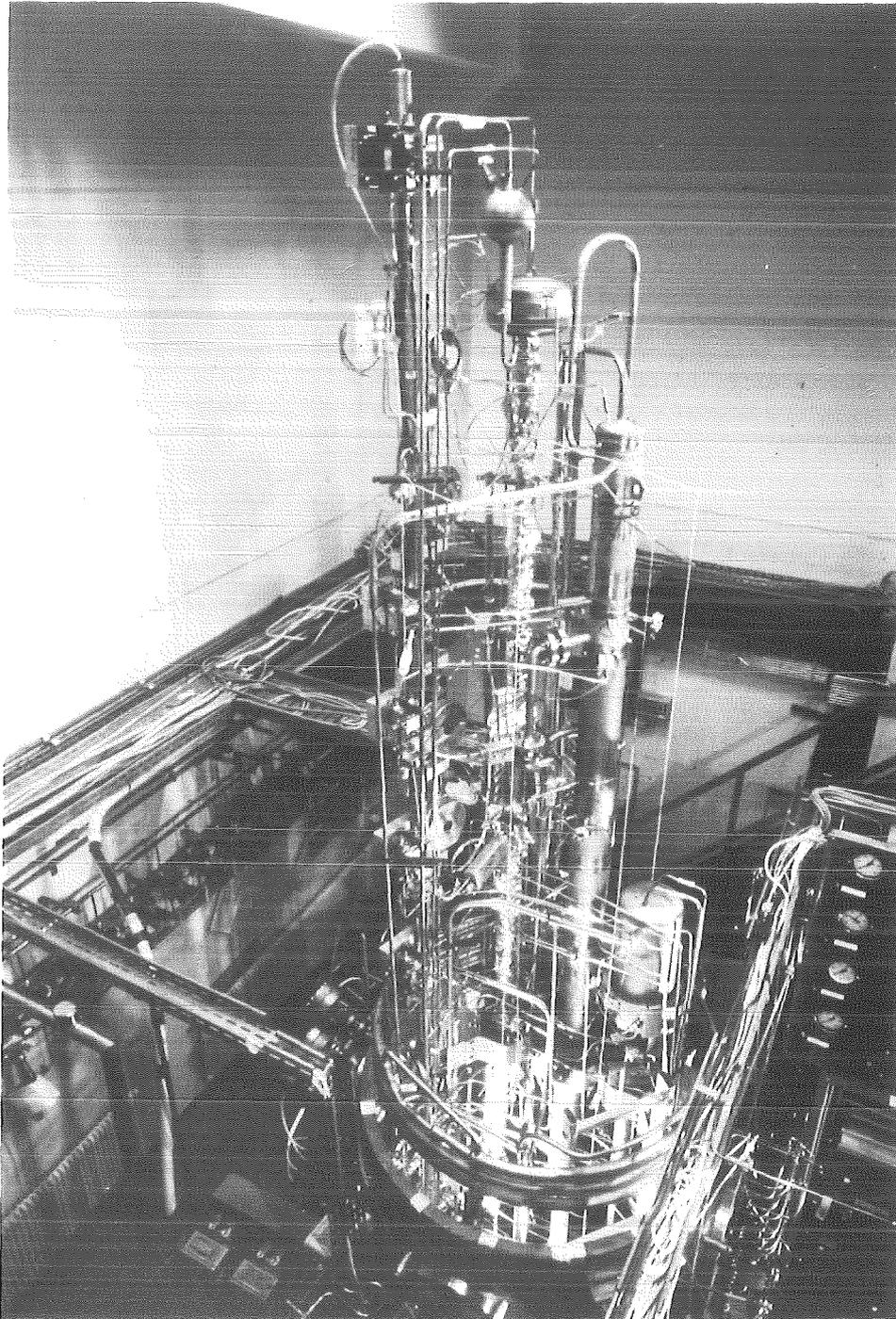


Abb. 6 Verfahrensfießbild Tieftemperatur-Rektifikationsanlage KRETA



KfK

Foto 7 Versuchsanlage KRETA (geöffnet)

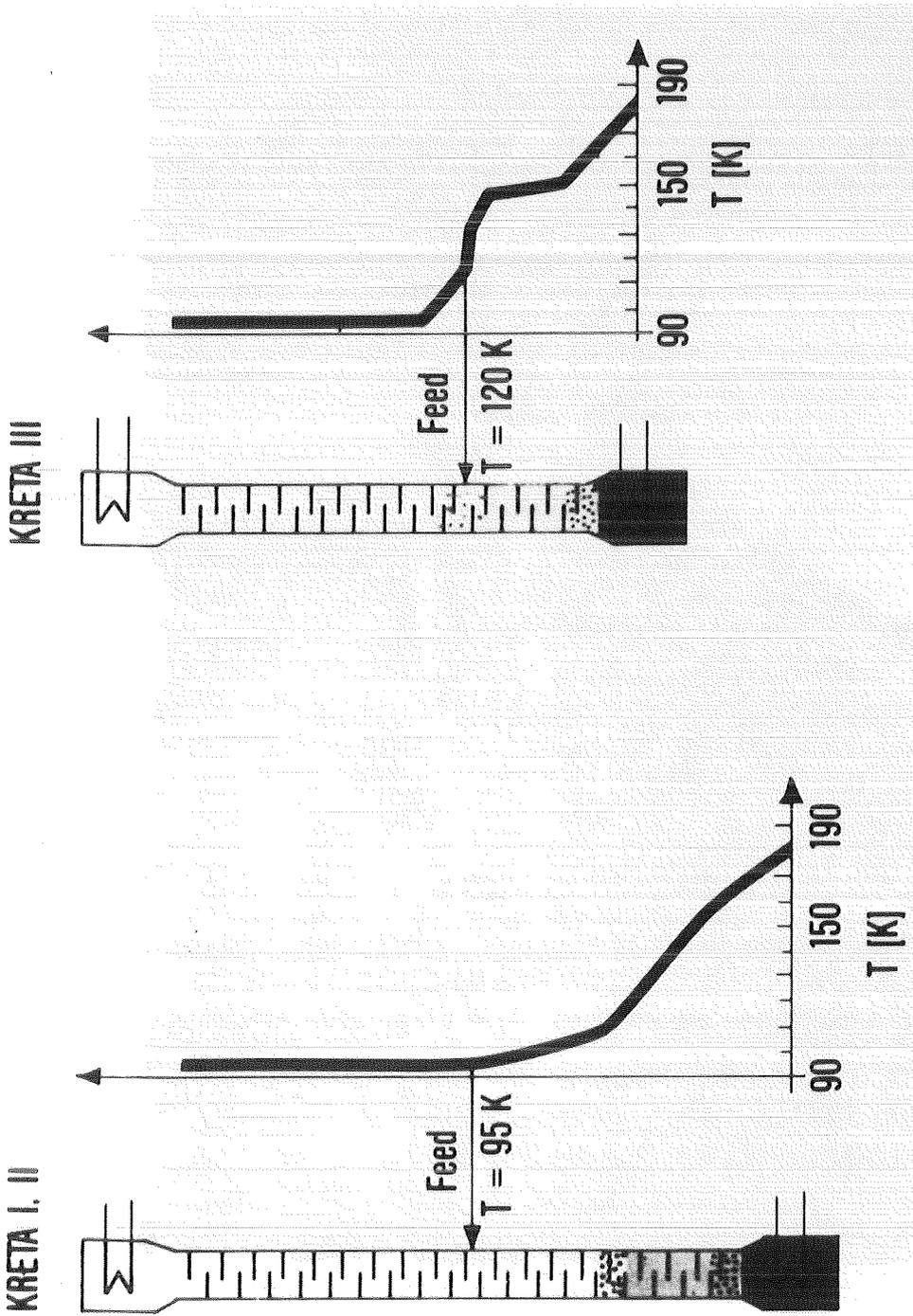


Abb. 8 Feedpunkte und Temperaturprofile in KRETA-Kolonnen

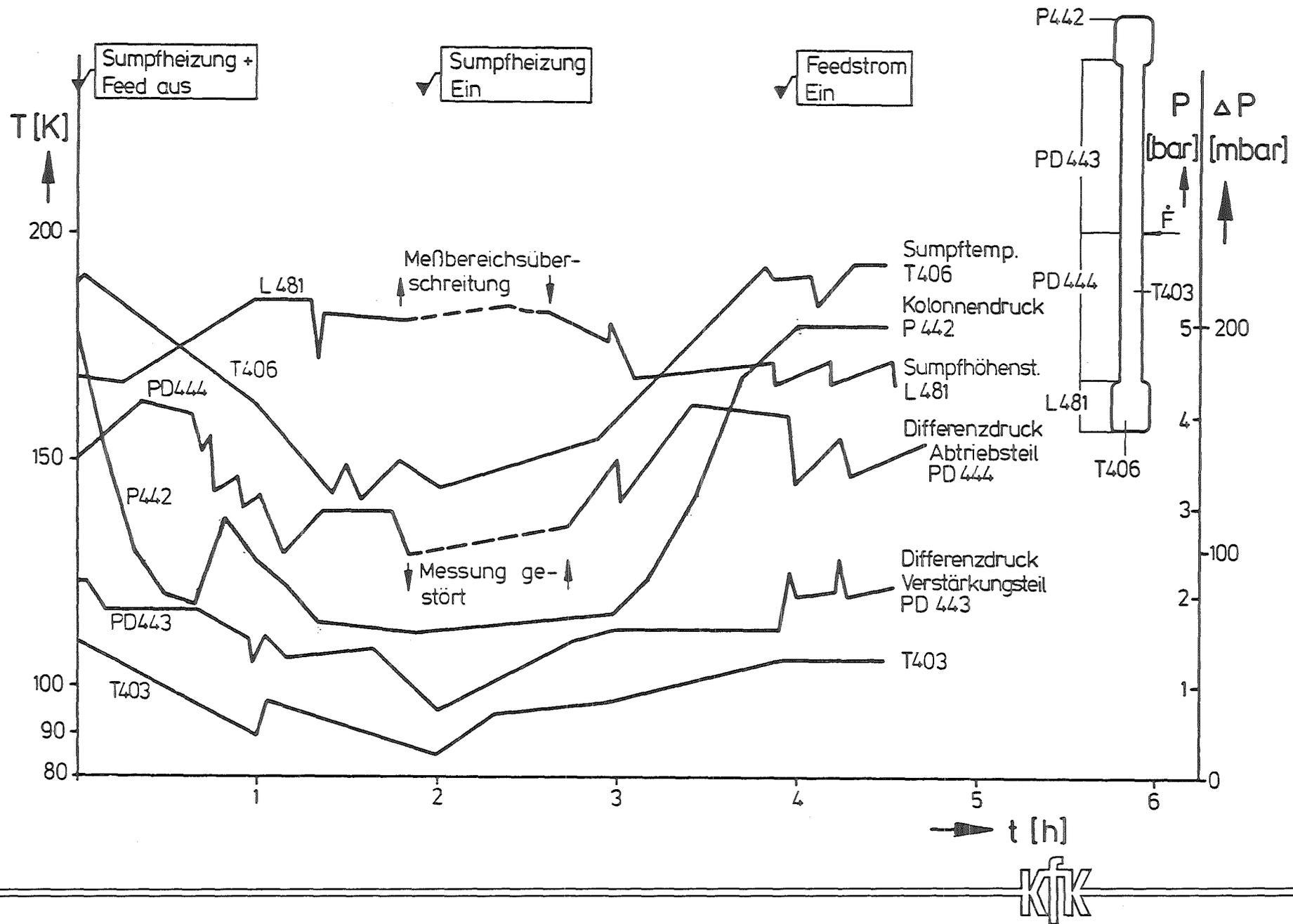
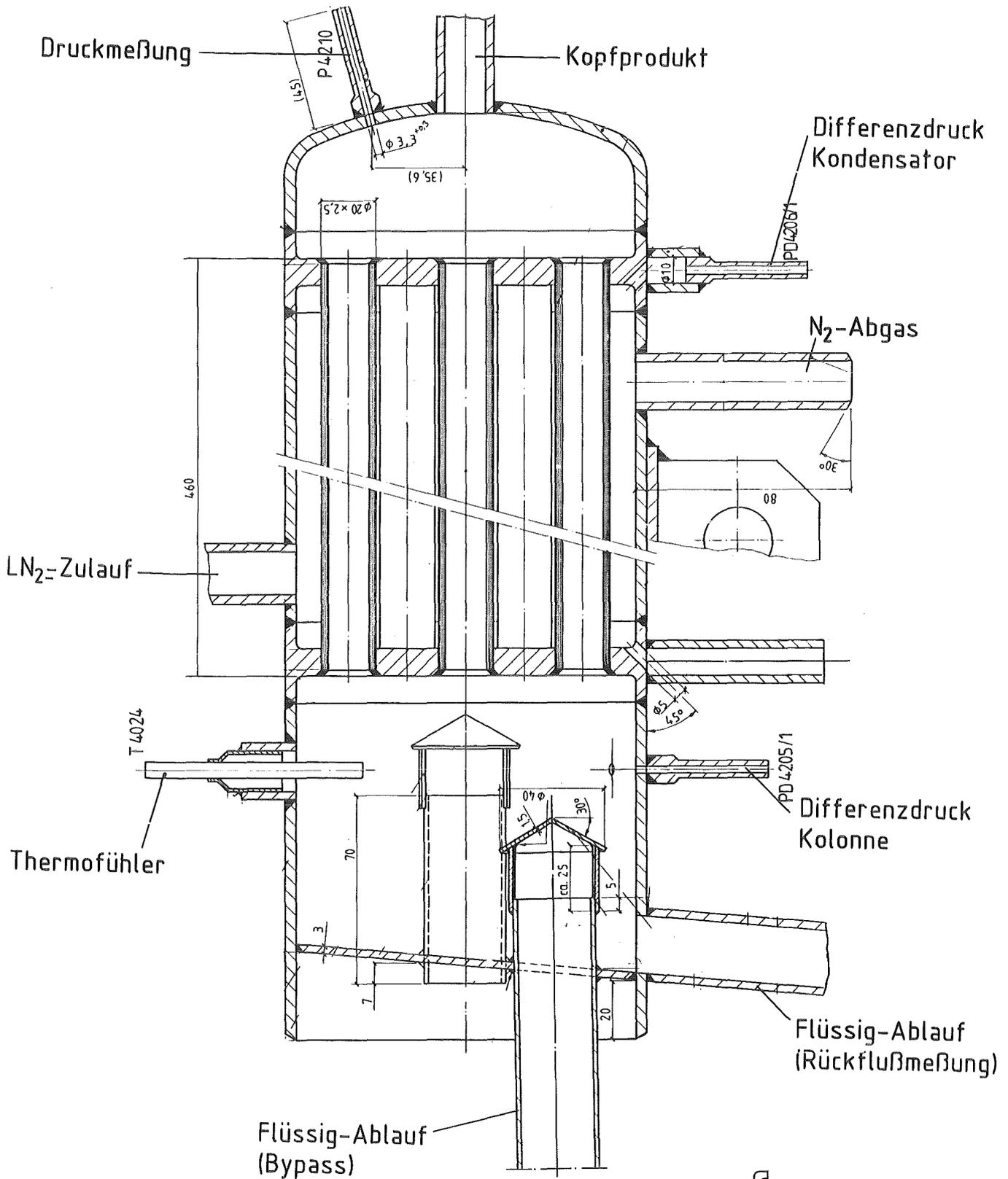


Abb. 9 Störfallversuch Feed- und Sumpfheizungsausfall



KIK
IT/PA

Abb. 10

Kondensator der 1.KRETA-Kolonne

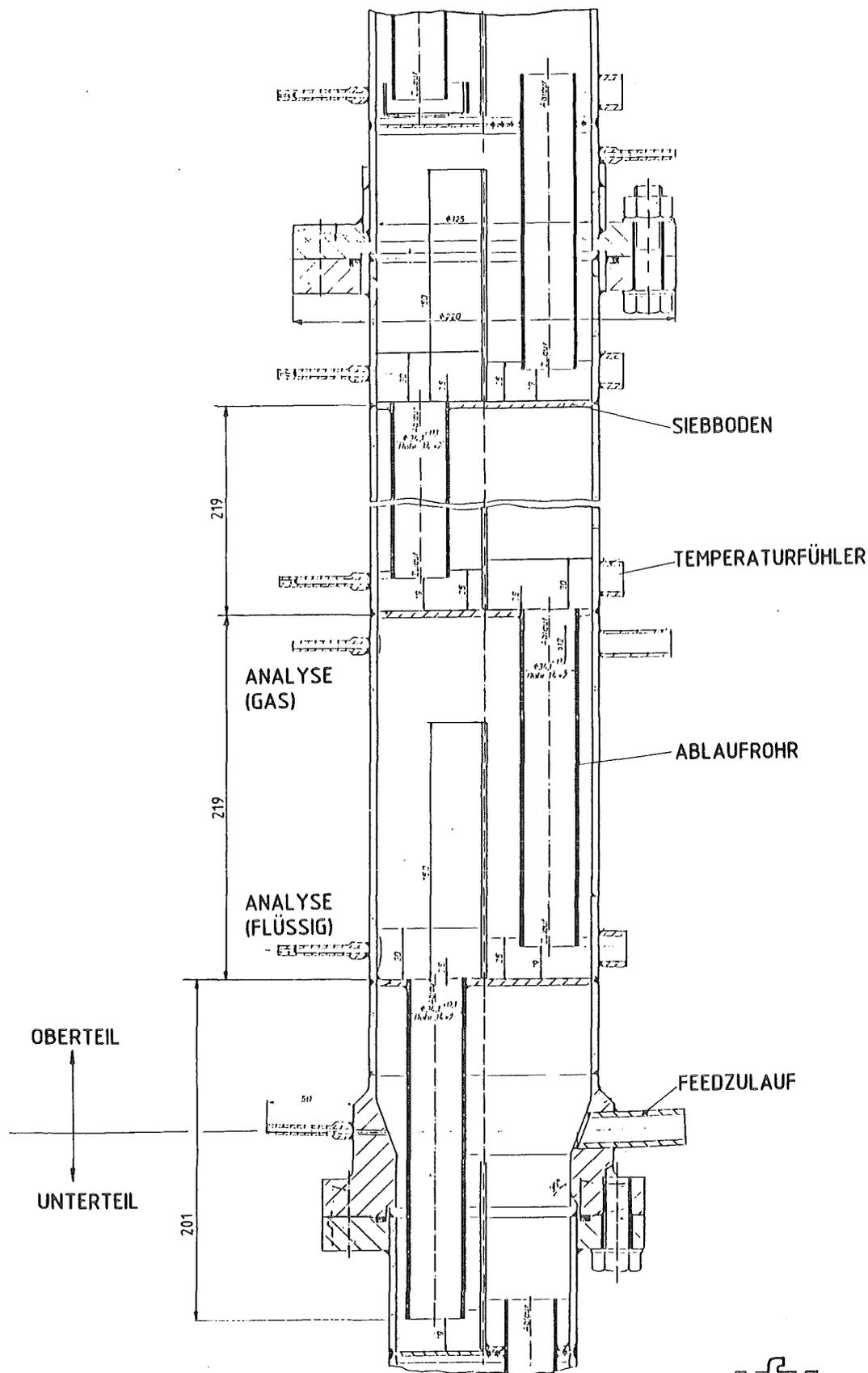


Abb. 11 Erste Kolonne: Kolonnenschuß

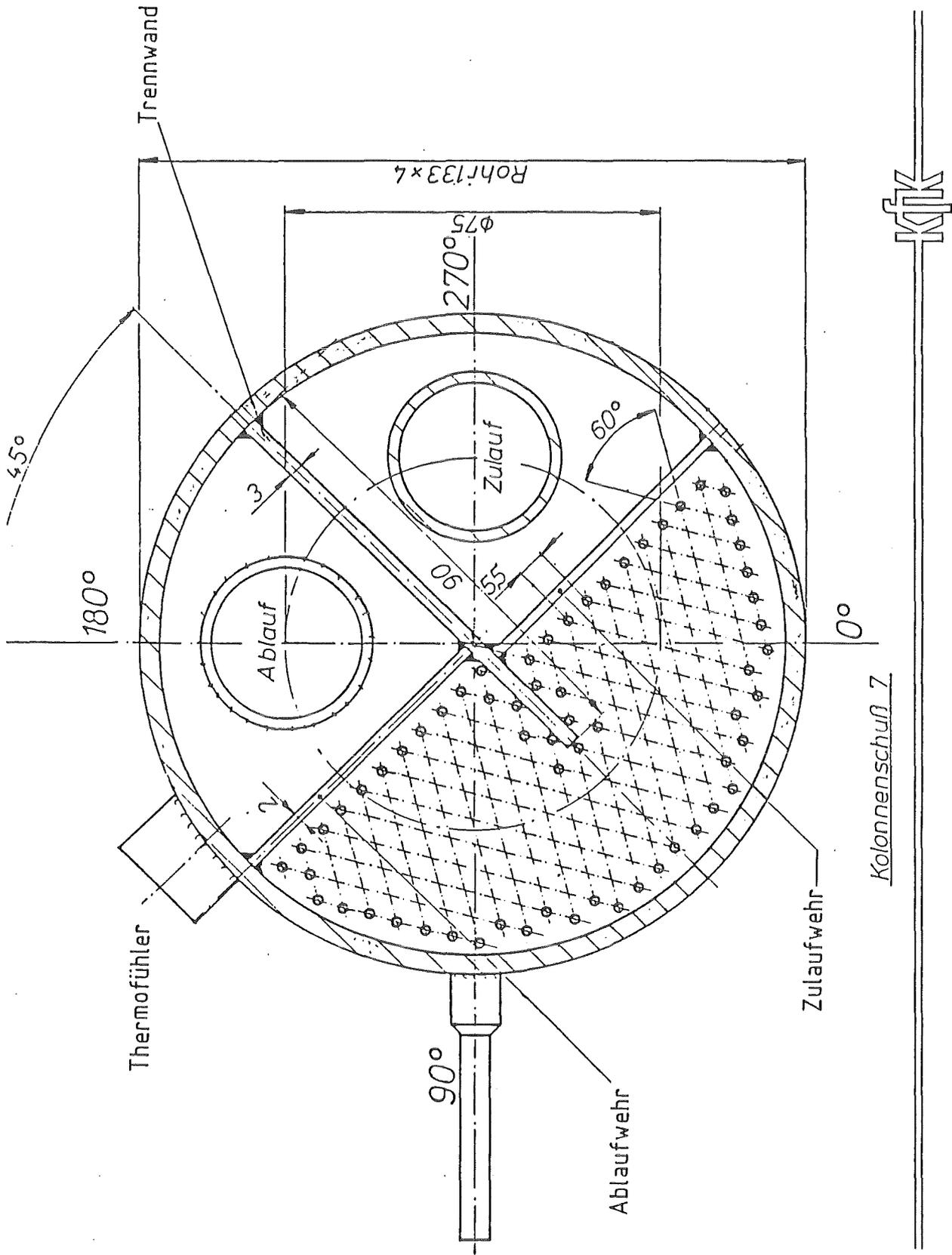


Abb. 12 Siebboden (Oberteil 1.Kolonne)

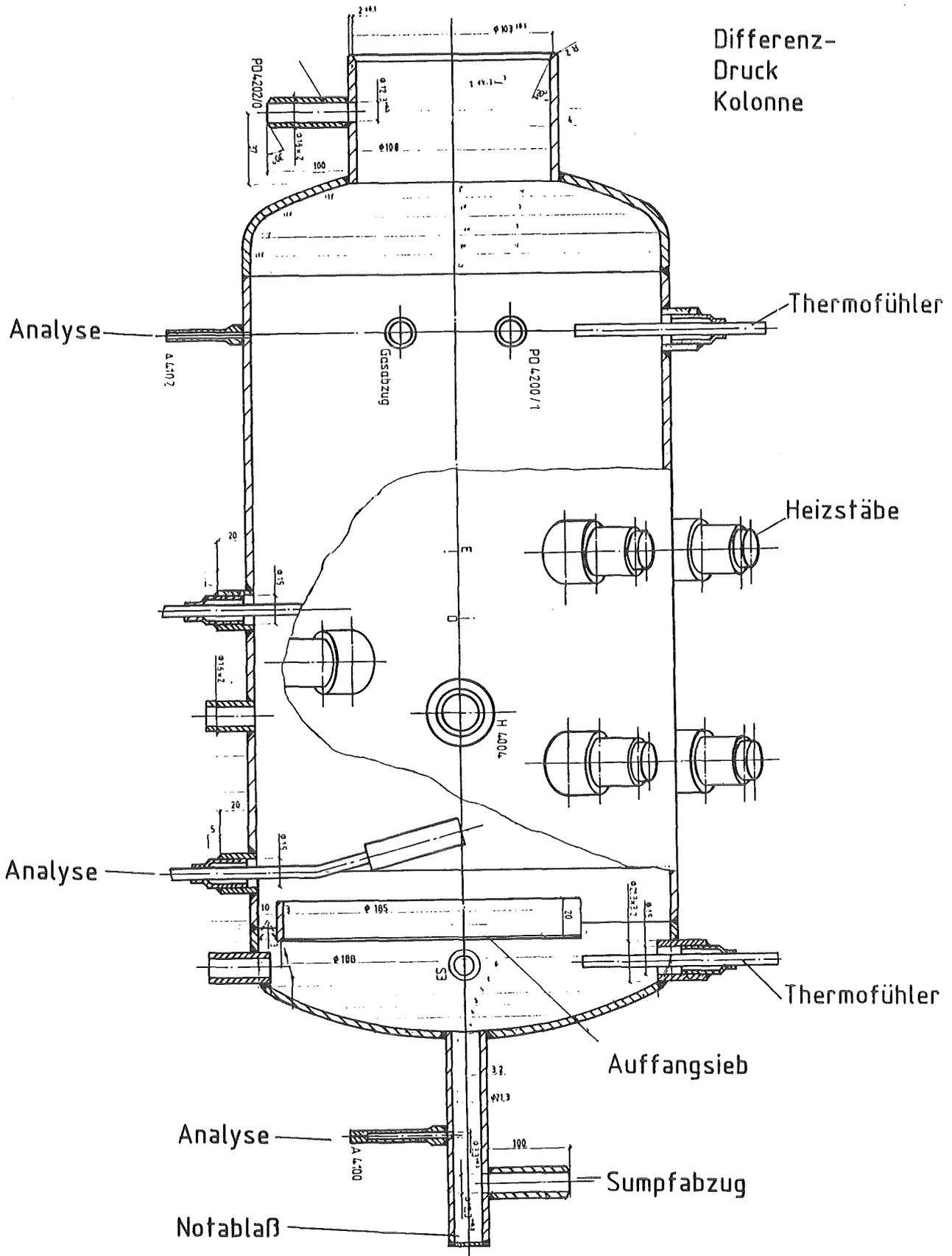


Abb. 13

Sumpfbehalter

1.KRETA-Kolonne

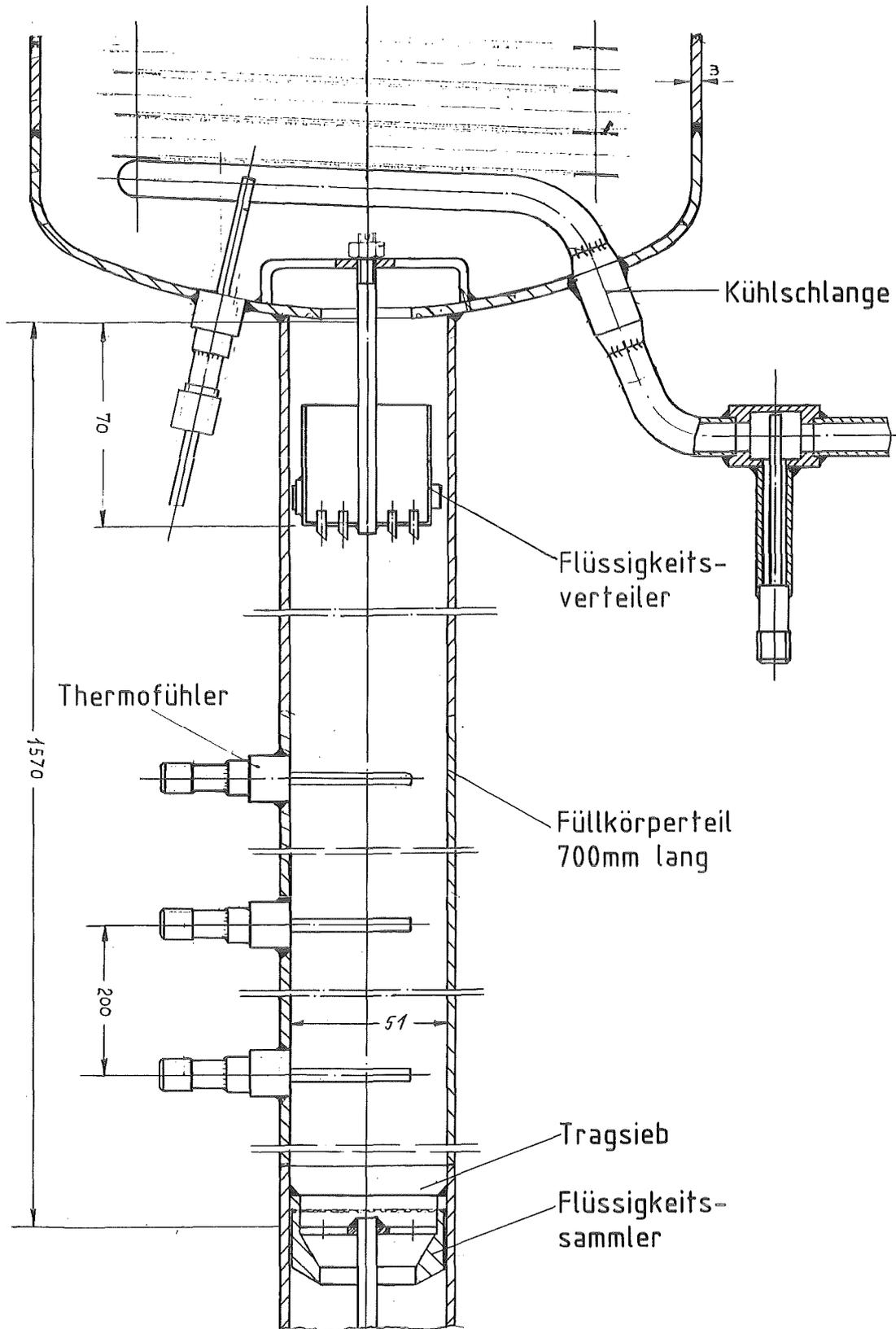


Abb. 14

2.KRETA-Kolonne (Oberteil)

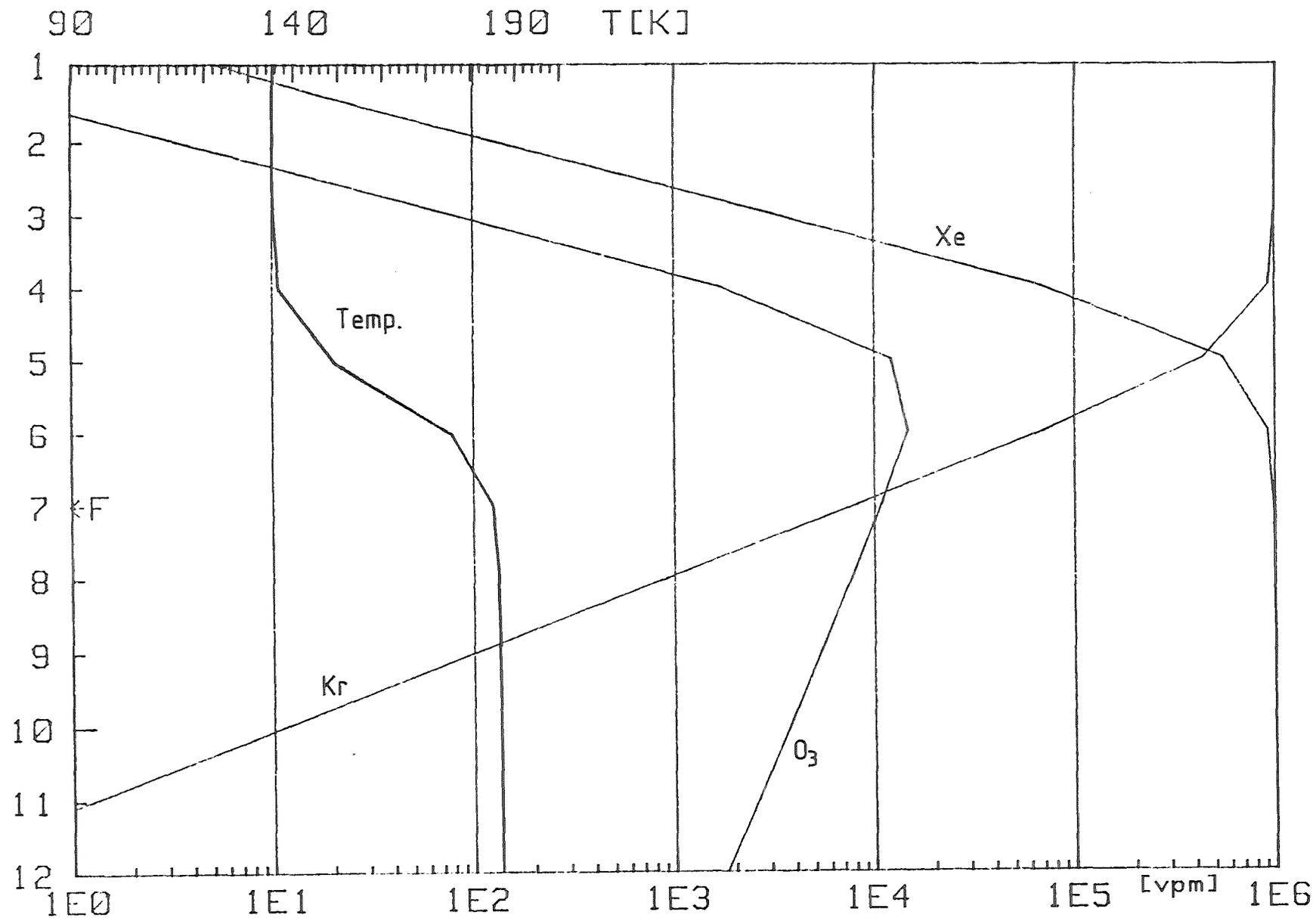


ABB. 15 KONZENTRATIONSPROFILE IN DER 2. KRETA KOLONNE

DURCHSATZ: 50 Nm³/h

FEEDZUSAMMENSETZUNG: [vpm]

N ₂	Ar	O ₂	CH ₄	NO	Kr	O ₃	Xe
Rest	1%	10	1	1	400	-	4000

	KRETA alt	KRETA neu	KRETA Füllkörp.	3 KOL.	
AKT. INV.	284300	120132	6060	4280	Ci
O ₃ BILD.	5800	2214	80	290	Gr/a
N ₂ O ₄ BILD.	5740	2615	1012	1000	Gr/a
KÜHLLST.	3293	3293	3293	13600	Watt
HEIZLST.	2378	2652	2743	10014	Watt
	gebaut	gebaut	ber.	ber.	

Zahlen alle Kolonnen



TABELLE 16

MÖGLICHKEITEN DER KRYPTON —
INVENTAR — REDUZIERUNG

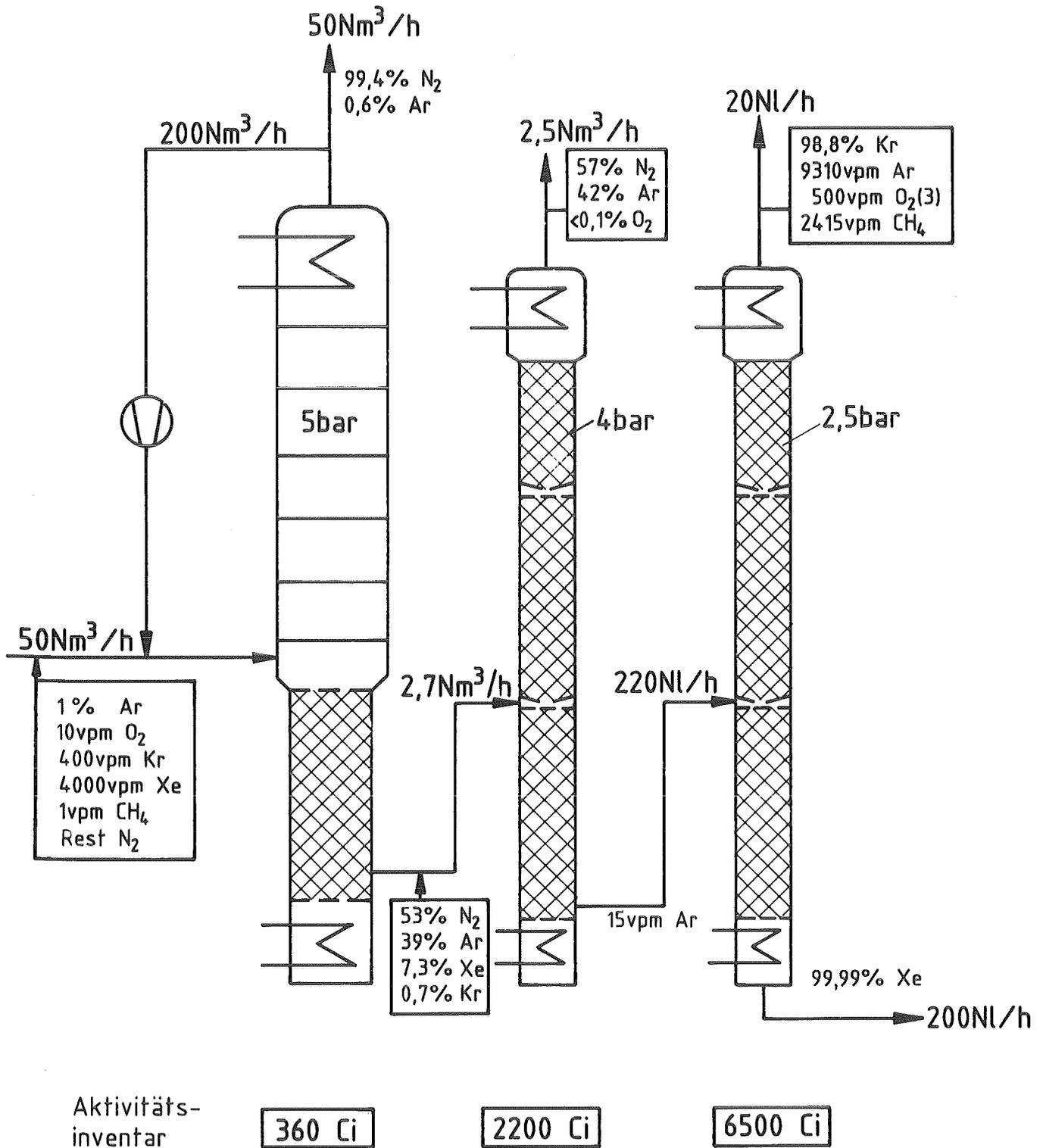


Abb. 17 Kryogene Krypton-Abtrennung mit geringem Aktivitätsinventar



Betriebserfahrungen mit den Versuchsanlagen
REDUKTION und KRETA-ADAMO

J. Amend, S. Oberacker, KfK/KTB
R.v.Ammon, W. Bumiller, KfK/IHCH

Einleitung

Für die Zurückhaltung des bei der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen mit dem Auflöserabgas freigesetzte Kr-85-Isotopes wurde im Kernforschungszentrum Karlsruhe ein Verfahren der Tieftemperatur-Rektifikation (TTR) entwickelt.

In diese Entwicklung eingeschlossen sind auch die für dieses Verfahren notwendigen Verfahrensschritte zur Vorreinigung des Abgases von O_2 , NO_x , H_2O und CO_2 .

Zur technischen Erprobung der Verfahrensschritte wurden dazu folgende Anlagen im halbtechnischen Maßstab erstellt:

- KRETA (Krypton-Entfernungs-Tieftemperatur-Anlage) zur Tieftemperaturrektifikation des Kryptons.
- ADAMO (Adsorptions-Anlage mit Molekularsieben), zur adsorptiven Entfernung von H_2O , CO_2 und NO_x usw.
- REDUKTION, zur katalytischen Entfernung von O_2 und NO_x .

Insgesamt liegen mit diesen Versuchsanlagen Betriebserfahrungen über zusammen 25 Versuchskampagnen und ca. 25 000 Betriebsstunden vor, wobei auf die Versuchsanlage KRETA-ADAMO allein 19 Kampagnen entfallen. In der genannten Anzahl Versuchskampagnen wurde insgesamt ein Schadgasdurchsatz von $10\ 000\ m_n^3\ O_2$ und $150\ m_n^3\ NO_2$ an der Anlage REDUKTION und ein Durchsatz von Krypton an den Versuchsanlagen KRETA-ADAMO in Höhe von $300\ m_n^3$ erreicht.

Bei der Versuchsdurchführung wurde so vorgegangen, daß zunächst das Verhalten einzelner Abgaskomponenten in den jeweiligen Anlagen separat untersucht wurde, z.B. die NO_x -Rückhaltung an ADAMO. Daran anschließend wurden dann die beiden Anlagen KRETA und ADAMO zu einem Verbundbetrieb zusammengeschaltet. Die Einbringung der Versuchsanlage REDUKTION in diesen Verbund war aus Platzgründen nicht möglich.

Im weiteren Verlauf des Versuchsprogramms wurden dann komplexere Abgasgemische verwendet, bis schließlich das vollständige (inaktive) Auflöserabgas simuliert werden konnte.

Sowohl mit REDUKTION als auch mit KRETA-ADAMO wurde zum Abschluß des Vorhabens ein mehrmonatiger Dauerbetrieb mit einem vollständig simulierten Auflöserabgas durchgeführt. Damit sollte der Nachweis der Langzeitverfügbarkeit der für die Abgasreinigung entwickelten Komponenten und für KRETA-ADAMO zusätzlich der Betrieb der Verbundanlage nachgewiesen werden.

Im nachfolgenden wird über die hierbei gewonnenen wesentlichsten Betriebsergebnisse berichtet.

REDUKTION

Die Versuchsanlage REDUKTION diente zur Erprobung der katalytischen Reduktion von O_2 und NO_x mit H_2 im halbtechnischen Maßstab. Eine wesentliche Aufgabe bestand darin, die Regelung für die H_2 -Dosierung so zu optimieren, daß auch bei Schwankungen der Schadstoffkonzentrationen im Speisegas ein vollständiger Schadstoffumsatz erzielt wurde. Hierzu war z.B. bei dem getesteten Ru-Katalysator die H_2 -Dosierung im stöchiometrischen Überschuß von 0,25 vol.-% erforderlich.

Die H_2 -Einspeisung war in eine Grob- und Feindosierung aufgeteilt, wobei als Führungsgröße für die Grobdosierung der Schadstoffstrom am Eingang der Anlage und für die Feindosierung die H_2 -Konzentration nach dem Katalysator diente.

Mit der ursprünglich eingesetzten Regelung (Abb. 1), aus konventionellen Reglern und einer Verhältnisstation wurde ein quantitativer Umsatz der Schadgase nur im stationären Betrieb erzielt. Bei Änderung des Schadstoffstromes kam es zu starken Schwankungen in der H_2 -Konzentration nach dem Katalysator (Abb. 2) und infolgedessen zu einem NO_x - und O_2 -Durchbruch am Katalysator.

Daraufhin wurde das Regelverhalten der H_2 -Dosierstrecke einer Systemstudie unterzogen und daraus schlußfolgernd die konventionellen PID-Regler durch einen Mikroprozessor ersetzt. Mit dieser Einheit konnte neben dem Schadgasstrom auch die Schadgaskonzentration am Eingang der Anlage als Führungsgröße aufgeschaltet werden, wobei aus der mathematischen Verknüpfung dieser beiden Größen der jeweils erforderliche Sollwert für die H_2 -Dosierung errechnet wurde. Unter Berücksichtigung der sich aus der Laufzeit des Schadgases zwischen dem Meßort und der H_2 -Dosierstelle ergebenden Totzeit für die H_2 -Regelung erhielt man sowohl für schwankende Schadgasströme als auch für schwankende Schadgaszusammensetzungen nach dem Katalysator den angestrebten konstanten H_2 -Überschuß (Abb. 2).

In Versuchen mit schwankenden Abgaszusammensetzungen, wie sie an einer WA erwartet werden, konnte nachgewiesen werden, daß durch die konstante Einstellung des H_2 -Überschusses keine O_2 - und NO_x -Durch-

brüche am Ausgang des Katalysators auftreten und die Vergiftung des Katalysators wesentlich reduziert wird.

Insgesamt konnte mit der Optimierung der H_2 -Regelung ein wesentlicher Beitrag sowohl zur Betriebssicherheit der Anlage als auch zum Langzeitverhalten des Katalysators geleistet werden.

KRETA-ADAMO

Die Zusammenschaltung der beiden Versuchsanlagen zu einem Verbundbetrieb ist in Abb. 3 dargestellt. Zur Druckerhöhung und Prozeßgasförderung war ein Wasserringkompressor (WSK) in das Verfahren integriert.

Zur Messung von Wechselwirkungen zwischen einzelnen Schadgasen und der Betriebsflüssigkeit des WSK wurden die Schadgase mit Ausnahme der Edelgase und des Ozons vor dem WSK eingespeist.

Die beim abschließenden Langzeitbetrieb verwendete Feedgaszusammensetzung ist für den Fall der Simulation eines Auflöserzykluses, wie er in der WA erwartet wird, in Abb. 4 dargestellt. Daraus geht hervor, daß die Gase Kr, Xe, NH_3 , NO_2 und NO zyklisch nach dem Verlauf der Auflöserkurve und die Gase Ar, CO_2 , O_3 , CH_4 kontinuierlich in die Versuchsanlage eingespeist wurden.

Dekontaminationsfaktor

Aufgabe des besprochenen Verfahrens ist die Rückhaltung von Krypton aus dem Abgas einer WA. Deshalb stellt die Ermittlung der Dekontaminationsfaktoren (DF) für die Edelgase, insbesondere jedoch des für Kr, ein wichtiges Betriebsergebnis für die Gesamtanlage dar.

Der DF der Gesamtanlage wurde für Kr und Xe im Verlaufe des abschließenden 3-monatigen Langzeitbetriebs bestimmt. Aus meßtechnischen Gründen wurde der Edelgasverlust über den Kampagnenzeitraum aus der jeweils vorrätigen Menge vor und nach der Kampagne

ermittelt. Der DF errechnet sich demnach aus dem Quotienten der über den Zeitraum eingespeisten Edelgasmenge und dem dabei aufgetretenen Edelgasverlust.

Für Kr ergab sich der DF zu $47 \pm 63\%$. Darin enthalten sind alle Anlagen- und Manipulationsverluste vom Beginn der Einspeisung bis zur Abfüllung der Gase am Ende der Kampagne.

Meßbare Verlustmengen traten während des routinemäßigen Betriebes nur an ADAMO zu Beginn eines jeden Regenerierschrittes auf. Dabei wurden über den Zeitraum von ca. 10 min bis zu 20 ppm_V Kr mit dem Regeneriergas ausgetragen. Danach fiel die Kr-Konzentration im Regeneriergas auf Werte $< 1 \text{ ppm}_V$ ab.

Weitere Kr-Verluste traten beim Warmfahren der Kolonnen auf. Sie hängen jedoch im wesentlichen mit der gewählten Vorgehensweise beim Warmfahren zusammen und können weiter reduziert werden.

Für Xe ergab sich der DF zu $73 \pm 7\%$ und ist damit annähernd doppelt so groß wie der des Kr. Dieser höhere DF-Wert hängt im wesentlichen von den günstigeren Manipulationsbedingungen aufgrund des, im Vergleich zu Kr, 10-fach höheren Xe-Gasdurchsatzes ab. Weiter traten im Vergleich zu der durchgesetzten Xe-Menge nur unwesentliche Gasverluste auf.

Die angegebenen Fehler zu den DF-Werten ergaben sich aus den unvermeidlichen Fehlern bei der Analyse zur Bestimmung der Gaszusammensetzung und beim Wiegen der Gase.

Aus dem Vergleich der beiden DF-Werte für Kr und Xe ist zu schließen, daß bei den nicht auftretenden Manipulations- und Abfahrverlusten, wie sie sich z.B. unter den Bedingungen einer WA ergeben, der DF für Kr eher günstiger werden wird.

Produktreinheit der Edelgase

Neben dem DF der Gesamtanlage ist die Produktreinheit der abgetrennten Edelgase von Bedeutung. Dies gilt insbesondere für das Kr, weil dadurch an einer kommerziellen Anlage das notwendige Kr-Lagervolumen gering gehalten werden kann.

An der Versuchsanlage KRETA hing die Produktreinheit der Edelgase im wesentlichen von der Auslegung und der Betriebsweise der 2.Kolonne ab. Bei der Vorgabe, mit dem Xenon auch das Ozon aus der 2.Kolonne abziehen, ergaben sich folgende Produktreinheiten:

Kr \approx 97 vol.-%, mit den Verunreinigungen

O₂ (\leq 2%), CH₄, Ar, N₂ (\leq 1%)

Xe \approx 99 vol.-%, mit den Verunreinigungen

O₃ (\leq 0,1%), Kr (40-400 ppm_v).

Diese Werte wurden bei der unter betriebsähnlichen Bedingungen durchgeführten Langzeitkampagne, d.h. während der die Anlage weitestgehend automatisch und nur mit den in der Anlage installierten Meß- und Regelorganen gefahren wurde, ermittelt.

Darüber hinaus wurde gefunden, daß mit gezielten Steuereingriffen die Kr-Freiheit des Xe-Produktes auch unter der Randbedingung des O₃-Abzuges auf \leq 1 ppm eingestellt werden kann.

Wird eine solche Kr-Freiheit auch für den automatischen Betrieb gefordert, muß eine aufwendigere Regelinstrumentierung z.B. für die gleichzeitige Erfassung des Feedgasstromes und der Feedgaszusammensetzung vorgesehen werden.

Alterung der Adsorbermaterialien

Zur Rückhaltung von H₂O, CO₂, NH₃ und NO_x wurden in ADAMO Silikagel Typ SG 127 und Molekularsieb 10A eingesetzt. Zusätzlich war bei Versuchen mit vollständig simuliertem Auflöserabgas in einer Straße ausschließlich das säurefeste Molekularsieb Zeolon 900 H zur Untersuchung des Alterungsverhaltens, insbesondere gegenüber NO_x, eingesetzt. Das Ergebnis sollte sowohl mit den über 18 Kampagnen eingesetzten Materialien als auch mit den ausschließlich im Langzeitbetrieb eingesetzten Materialien verglichen werden.

Die Versuchsanordnung sowie die Ergebnisse der Alterung, die durch Messung der spezifischen Oberfläche bestimmt wurden, sind in Abb.5 dargestellt.

Es zeigte sich, daß bei beiden, über den Zeitraum von 18 Versuchskampagnen eingesetzten, Materialien in etwa der gleiche Oberflächenverlust auftritt.

Der Einsatz der beiden Molekularsieb-Materialien ergab sowohl für die Alt- als auch für die Neumaterialien nur einen unwesentlichen Abbau der spezifischen Oberfläche, während das Silikagel-Material eine erhöhte Abhängigkeit durch die Beaufschlagung mit NO_x zeigte. Obwohl bei den Altmaterialien gegenüber dem Neumaterial ein Oberflächenverlust von nahezu 50% gemessen wurde, konnten die Schadgase zu jedem Zeitpunkt vollständig zurückgehalten werden.

Auch für die Verlängerung des Betriebszykluses von 16 h auf 24 h wurde kein Schadgasdurchbruch an den Adsorberbetten festgestellt. Diese Maßnahme war notwendig, um eine vollständige Regeneration der Straßen, insbesondere für H_2O , zu erreichen.

Für eine der drei ADAMO-Straßen sind in Abb. 6 die einzelnen Betriebsschritte im 24-h-Zyklus dargestellt. Die Straßen wurden identisch betrieben.

Die Schritte "Druckentlasten" und "Aufpuffern" einer Straße mußten für den störungsfreien Betrieb im Verbund mit KRETA in die Programmsteuerung aufgenommen werden.

Wasserringkompressor

An der Anlage KRETA-ADAMO wurde zur Druckerhöhung auf den Systemdruck von 5 bar und zur Prozeßgasförderung ein Wasserringkompressor (WSK) eingesetzt (Abb. 7).

Zunächst schien es am WSK im Betrieb keine Probleme zu geben. Im Verbundbetrieb mit der Anlage KRETA-ADAMO zeigte sich jedoch, daß das als Betriebsflüssigkeit verwendete Rohwasser aufgrund von Kalkablagerungen an den Sintermetallfiltern der ADAMO zu Verstopfungen führte und daß unter den Betriebsbedingungen die gewählten Gleitringdichtungen nur die Hälfte der geforderten Standzeit von 6000 Betriebsstunden erbrachten.

Daraufhin wurde vollentsalztes Wasser als Betriebsflüssigkeit eingesetzt und dessen chemisches und physikalisches Verhalten in Verbindung mit den Schadgasen untersucht.

Der pH-Wert der Betriebsflüssigkeit stellte sich dabei zwischen 9 und 10 ein und es wurden darin die Ionen NH_4^+ , CO_3^{2-} und NO_3^- nachgewiesen.

Mit einer für diese Flüssigkeitsbedingungen ausgewählten Gleitringdichtung konnte dann eine Standzeit von 6000 Betriebsstunden erzielt werden.

Zusammenfassung

Die getesteten Anlagen REDUKTION und KRETA-ADAMO erlaubten die betriebsmäßige Aufarbeitung eines WA-typischen Auflöserabgases.

Die verwendeten Komponenten sind im Dauerbetrieb einsetzbar und zeigten eine hohe Anlagenverfügbarkeit. Zu keinem Zeitpunkt traten Störungen auf, die den bestimmungsgemäßen Betrieb der Anlagen beeinflussen hätten.

Mit einem gesteigerten Regelaufwand konnte die Vergiftungsgefahr des Katalysators der REDUKTION wesentlich verringert werden. Für die gleichzeitige Abtrennung des O_3 mit dem Xe-Produkt, unter gleichzeitiger Wahrung hoher Kr-Reinheit, scheint eine verbesserte Regelinstrumentierung angebracht.

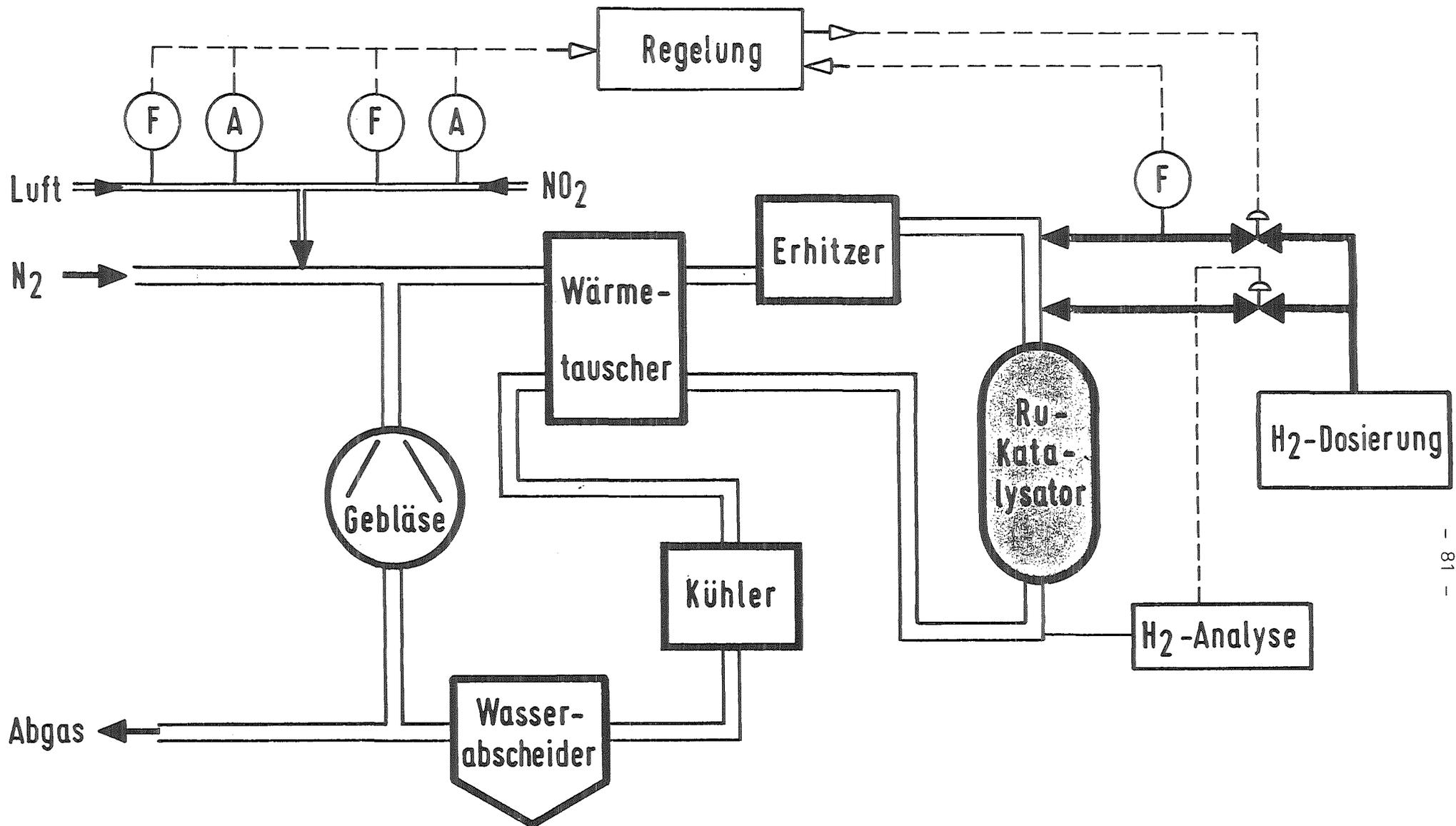


Abb. 1

Wasserstoffdosierung an der Anlage REDUKTION

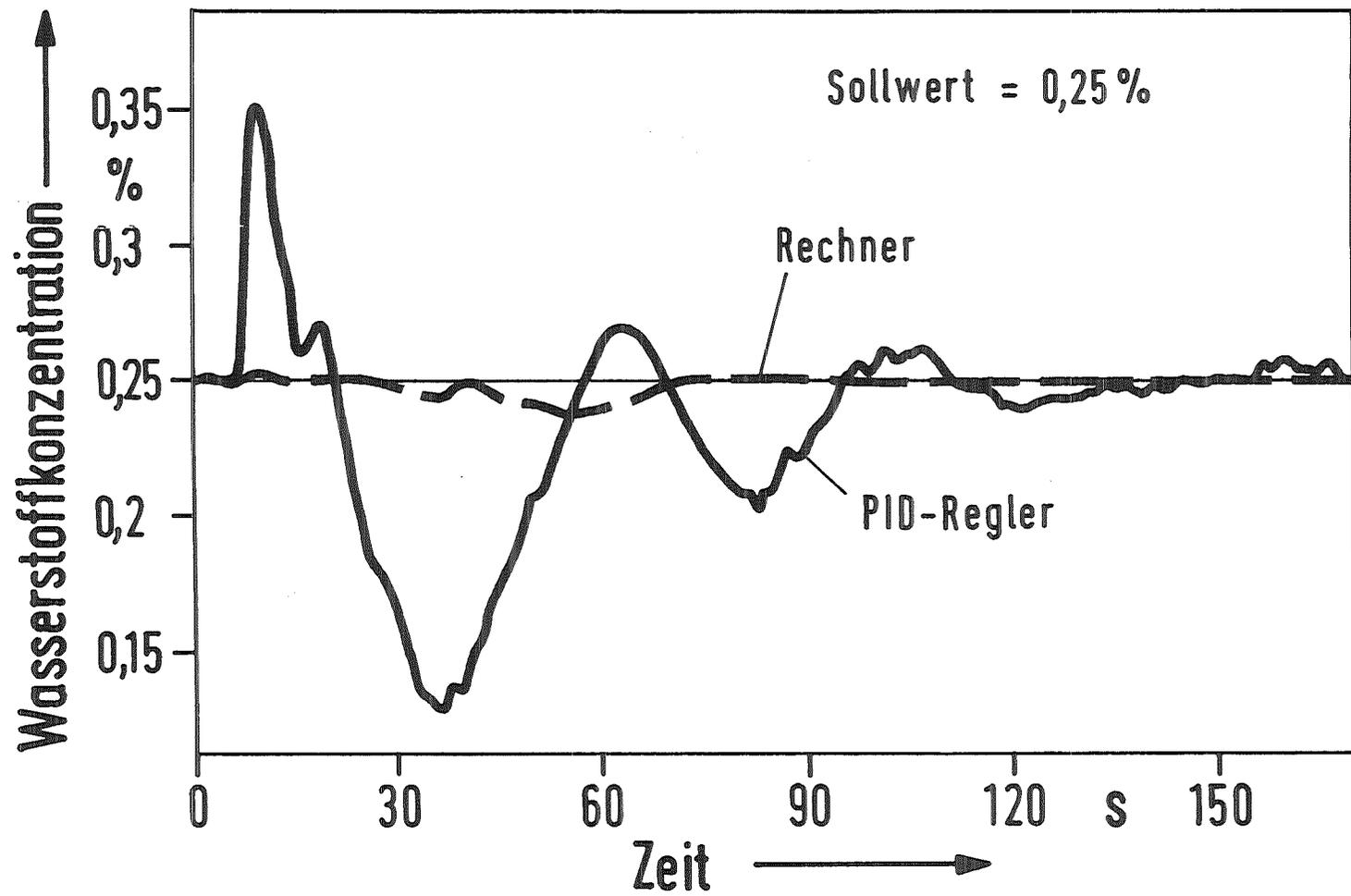


Abb. 2

Verlauf der Wasserstoffkonzentration nach dem Katalysator

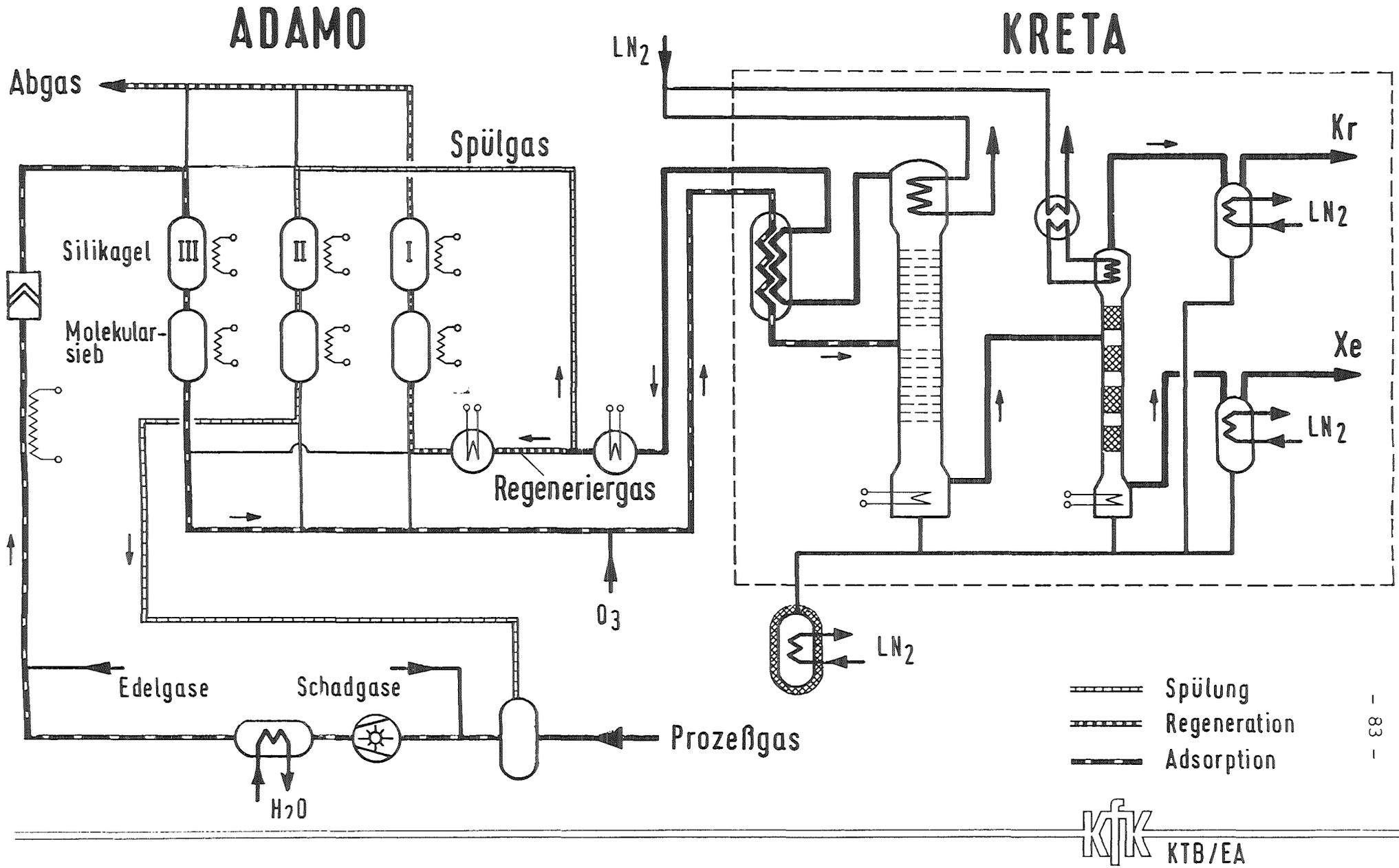
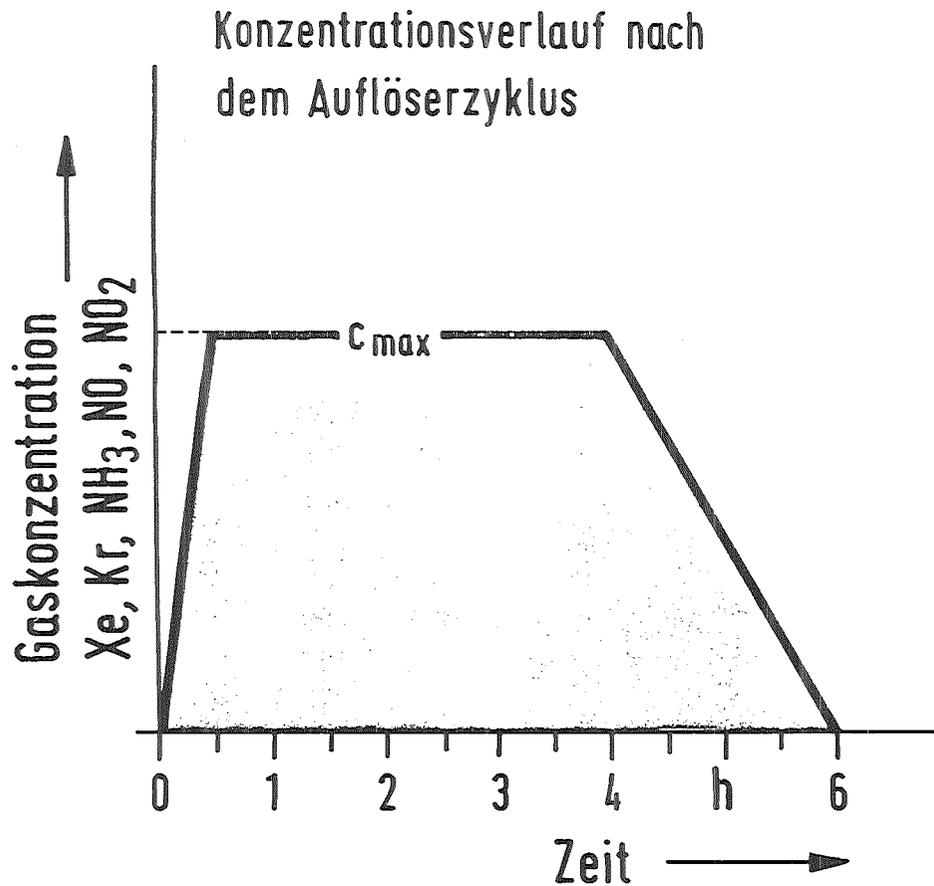


Abb. 3 Verfahrensschema der Anlage KRETA - ADAMO

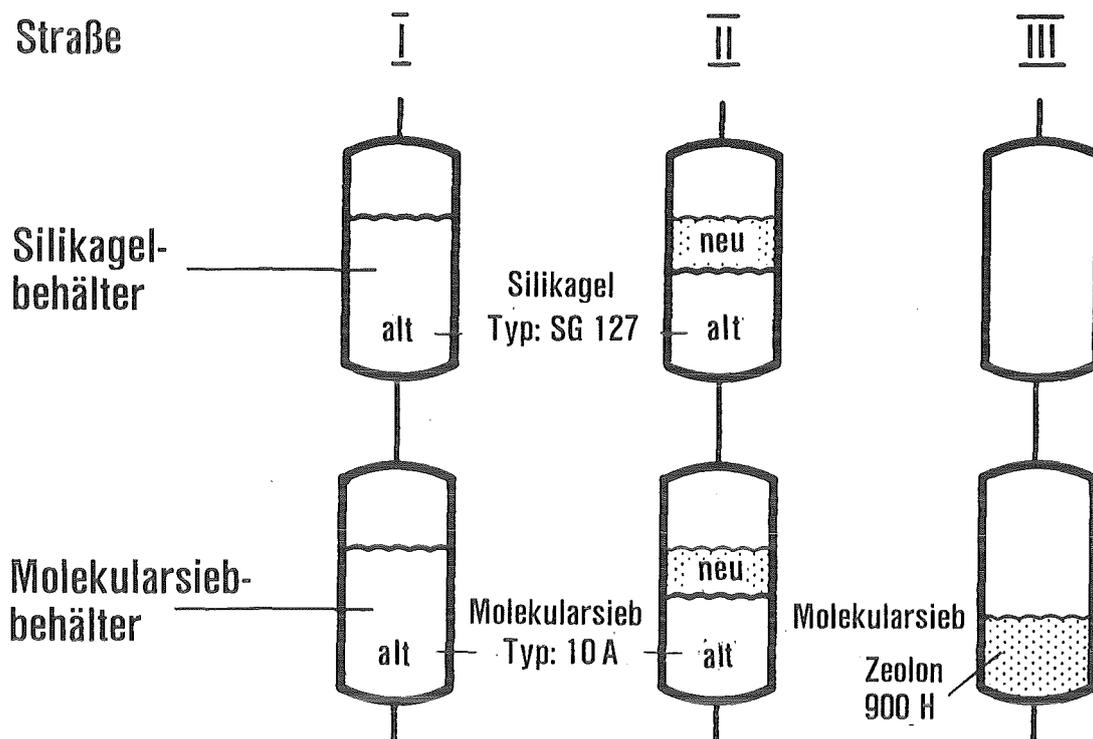


Feedgaszusammensetzung	
während der Betriebszeit konstante Einspeisg. c / ppm_v	im Auflöserzyklus zusätzliche Einspeisg. c_{max} / ppm_v
Ar = 10 ⁴	Xe = 4000
CO ₂ = 330	Kr = 400
O ₂ = 120	NH ₃ = 10
O ₃ = 3	NO = 5
CH ₄ = 1	NO ₂ = 1
H ₂ O = 1450	
(T = 5 °C, p = 6 bar)	

Anm.: Auflöserate 400 kg_{SM}/h
 Abbrand 40 GWd/t_{SM}
 Auflösung durch Säuredosierung

KfK KTB/EA

Abb. 4 Konzentrationsverlauf und Zusammensetzung des Feedgases der KRETA-ADAMO



Adsorbens		spezifische Oberfläche ¹⁾ m ² · g ⁻¹		
		Molekularsieb 10 A	Zeolon 900 H	Silikagel SG 127
Probe				
	Neumaterial	545	395	655
	nach 18 Kamp.	350		430
nach 19. Kamp.	Altfüllung	330		340
	Neufüllung der 19. Kamp.	540	350	450

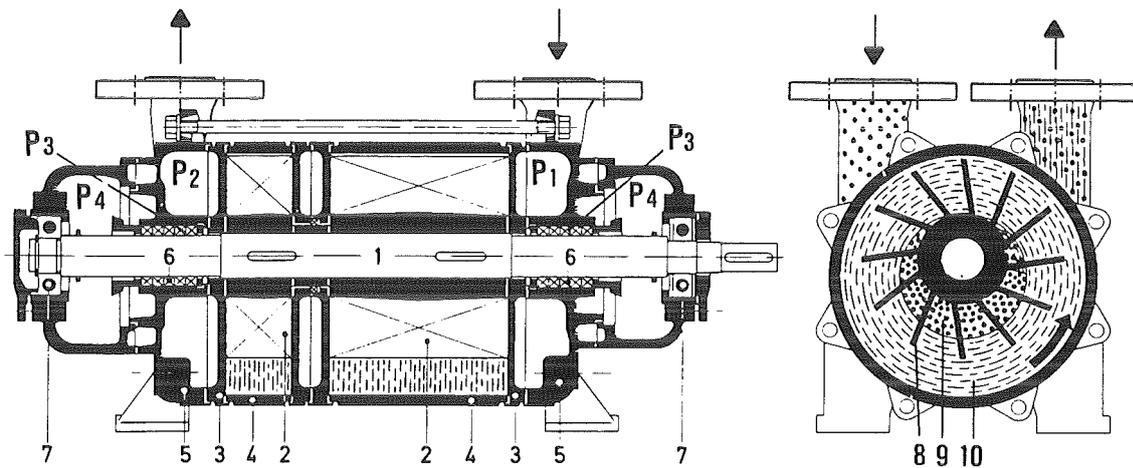
¹⁾ abgeschätzter Fehler der Meßwerte ca. ± 10%.

Abb. 5 Alterung der in ADAMO eingesetzten Adsorbentmaterialien

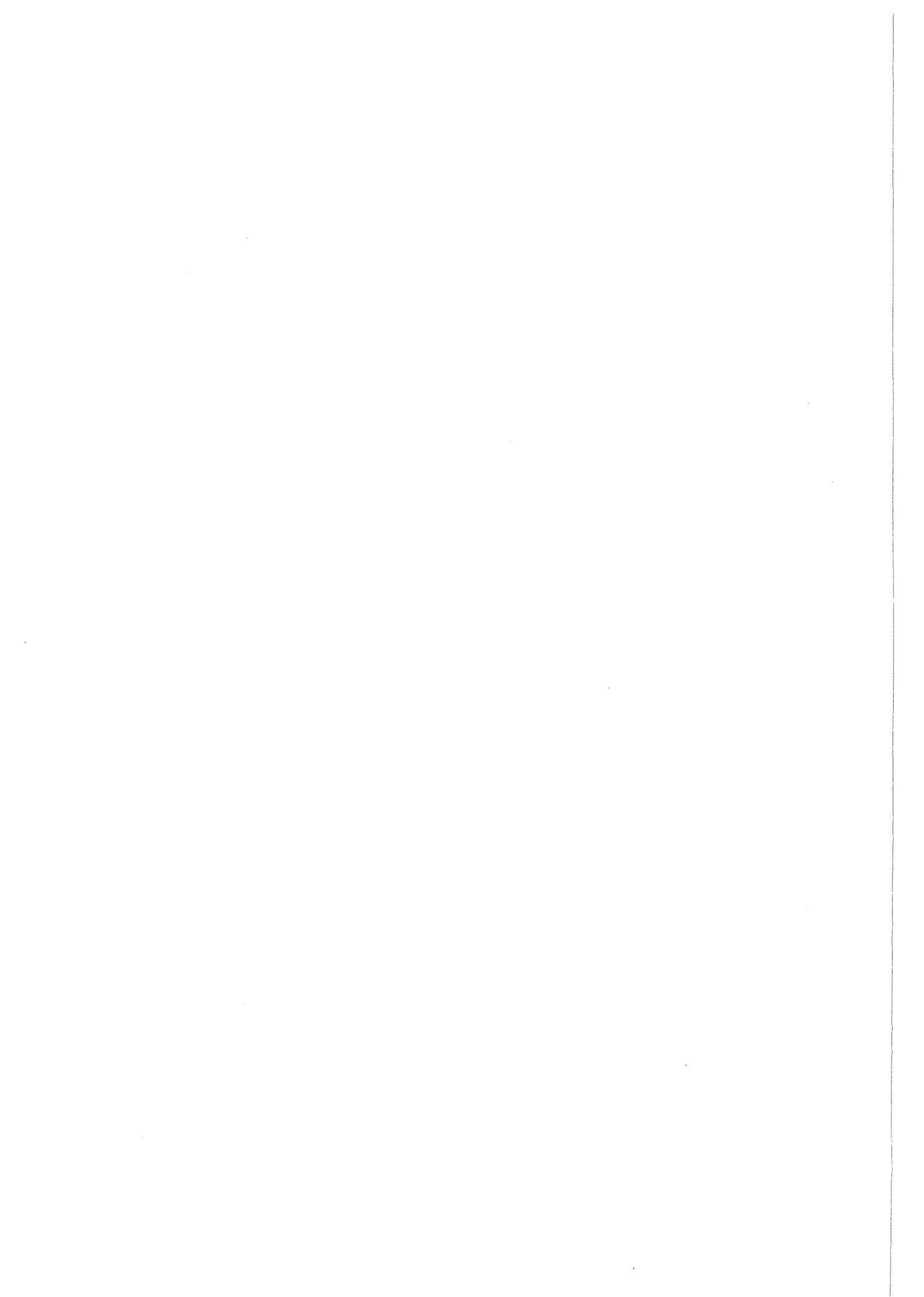
1.	Adsorbieren	24 h
2. ¹⁾	Druckentlasten	20 min
3.	Spülen	23 h 40 min
4.	Regenerieren: Heizen	12 h
5.	Regenerieren: Kühlen	11 h 20 min
6. ¹⁾	Aufpuffern	40 min

¹⁾ für den Verbundbetrieb mit KRETA notwendig

P ₁	Saugdruck	1	Welle	5	Gehäuse	8	Flügelrad
P ₂	Enddruck	2	Flügelräder	6	Wellenabdichtung	9	Gas
P ₃	Sperrdruck	3	Steuerscheiben	(Gleitringdichtung)	10	Flüssigkeitsring	
P ₄	Atmosphärendruck	4	Mittelkörper	7	Wellenlagerung		



- **Betriebsflüssigkeit:**
Vollentsalztes Wasser , $\text{pH} = 9 \dots 10 (\text{NH}_4^+)$
- **Gleitringdichtung:**
Standzeit = 6000 h



SICHERHEITSBETRACHTUNGEN ZUR TIEFTEMPERATUR
REKTIFIKATION VON SPALTEDELGASEN

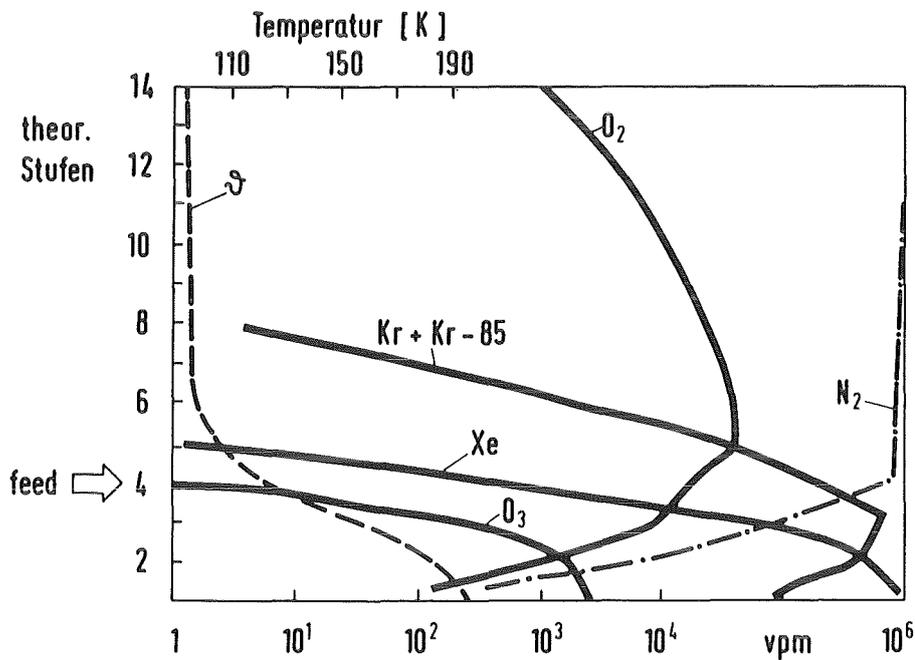
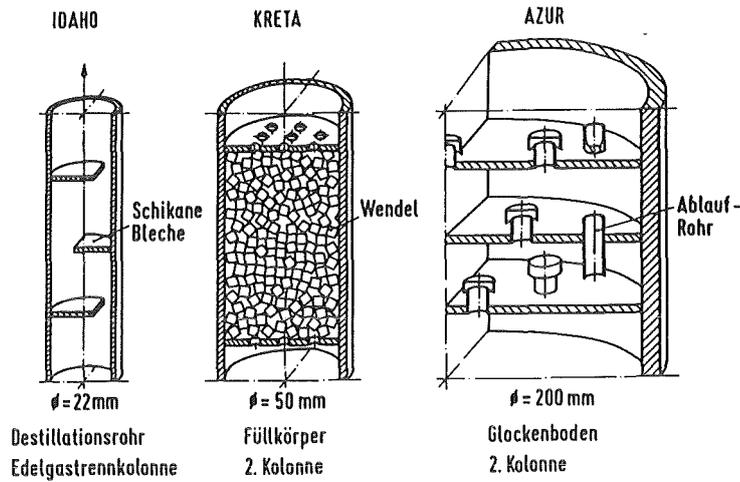
R.-D. Penzhorn, M. Weh, K. Günther, H. J. Ache

Kernforschungszentrum Karlsruhe
Institut für Radiochemie
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe

1. Einleitung

Bei der Wiederaufarbeitung abgebrannter Kernbrennelemente werden die Edelgase Krypton und Xenon freigesetzt. Diese Gase können aus dem Abgas einer Wiederaufarbeitungsanlage durch Tieftemperaturdestillation zurückgewonnen und abgetrennt werden. Das Verfahren ist in Idaho unter aktiven Bedingungen demonstriert worden, wobei Sauerstoff (~ 20 Vol. %) als Bestandteil des Betriebsgases beibehalten wurde, um ein Ausfrieren von Xenon in den Kolonnen zu verhindern /1/. Unter diesen Bedingungen wird durch Radiolyse von Sauerstoff viel Ozon gebildet, weshalb seine Konzentration durch bestimmte Überwachungsmaßnahmen niedrig gehalten werden muß. Vor einiger Zeit wurde in Karlsruhe eine Verfahrensvariante entwickelt, bei der fast der gesamte Sauerstoff durch katalytische Reduktion aus dem Betriebsgas entfernt wird /2/. Besonderer Vorteil dieser Prozeßführung ist eine weitaus geringere Ozonbildung.

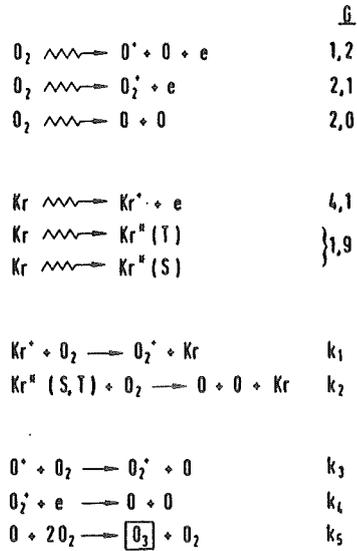
Abb. 1 zeigt schematisch dargestellt einige der zur Abtrennung von Kr-85 vorgeschlagenen bzw. erprobten Tieftemperatur-Kolonnen. In den Rektifikationskolonnen entsteht Ozon bevorzugt im Bereich wo sich die O₂- und Kr-85-Konzentrationsprofile überschneiden (s. Abb. 1 unten). Dabei kumuliert Ozon im überschüssigen Xenon, weil die Siedepunkte beider Komponenten beinahe gleich sind. Daraus folgt, daß sich bei der Beurteilung des Ozonrisikos die Aufmerksamkeit insbesondere auf die Eigenschaften des O₃/Xe-Systems konzentrieren sollte.



Feed: 994640 vpm N_2 , 950 vpm O_2 , 400 vpm Kr,
 4000 vpm Xe

Abb. 1 Schematische Darstellung repräsentativer Tieftemperatur-Trennkolonnen (oben) und typische Konzentrations- sowie Temperaturprofile in KRETA-Kolonnen (unten).

Einige radiochemische Reaktionen, die die Bildung von Ozon in einer Trennkolonne erklären, sind in Abb. 2 zusammengestellt. Durch Strahleneinwirkung werden Sauerstoffmoleküle entweder ionisiert oder in Sauerstoffatome bzw. -ione



Phase	G (+O ₃)	G (-O ₃)
fl	8 ± 4	26
Gas	10 ± 3	10 ³ - 10 ⁴

Abb. 2 Radiochemische Bildung von Ozon im System O₂/Edelgas

gespalten. Die G-Werte der einzelnen Reaktionen, d. h., die Zahl der eine Reaktion eingehenden Spezies pro absorbierte 100 eV Energie, sind rechts daneben aufgeführt. Neben Sauerstoff können die vom Kr-85 ausgesandten γ - und β -Strahlen auch andere Molekeln, beispielsweise N₂, Kr oder Xe, elektronisch anregen oder ionisieren. Diese reaktiven Spezies können ihrerseits Reaktionen mit molekularem Sauerstoff eingehen und somit ebenfalls zur Bildung von Sauerstoffionen bzw. -radikalen beitragen. Die Entstehung von Ozon beschreiben Reaktionen (3) - (5). Die sich einstellende Gleichgewichtskonzentration ergibt sich aus den G-Werten für die Ozonbildung bzw. -zerstörung in der Flüssig- bzw. Gasphase.

2. Zündgrenze von Ozon

Die Zündgrenzwerte für Ozon wurden in zylinderförmigen und kugelförmigen Behältern bestimmt. Reines Ozon wurde aus verflüssigten O₃/O₂-Gemischen durch

Abpumpen der flüchtigeren Bestandteile hergestellt. Vor der Verdampfung von Ozon wurde ein inertes bzw. reaktionsträges Verdünnungsmittel beigegeben. Die Ozonkonzentration in den verschiedenen Gasgemischen wurde vor und nach jeder Explosion durch UV-Absorptionsspektroskopie bei 253,7 nm bestimmt. Die Explosionen wurden mit einem Glühdraht aus Platin ausgelöst, wobei im wesentlichen eine konstante Zündenergie verwendet wurde. Sie wurden mit einem Sensotec Subminiatur-Druckaufnehmer (Ansprechzeit ca. 5 ms, Eigenresonanzfrequenz des Typ S 5 bar ca. 50 kHz) verfolgt. Zur Datenauswertung stand ein Semmec 900 System, bestehend aus einer Spannungsversorgung, einem Verstärker, einem Spitzenwertspeicher und einer Digitalanzeige, zur Verfügung (s. Abb. 3).

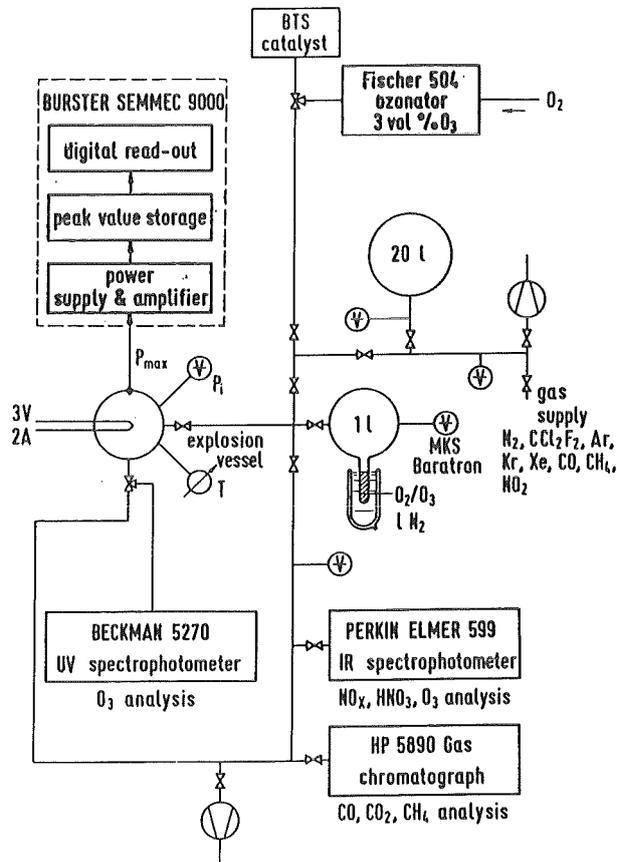


Abb. 3 Versuchsanordnung zur Bestimmung von Zündgrenzen

Der Explosionsgrenzwert für Ozon in Sauerstoff bei Raumtemperatur und 0,45 bar Gesamtdruck ergab sich zu $11,4 \pm 0,4$ Mol. % O_3 , was mit den Ergebnissen anderer Forscher gut übereinstimmt [3 - 8]. Eine Erhöhung des O_3/O_2 -Gesamtdrucks in der Größenordnung von 0,22; 0,44 und 1,00 bar ergibt Explosionsgrenzwerte von 11,7; 10,5 bzw. 10,0 Mol. % O_3 (s. Abb. 4).

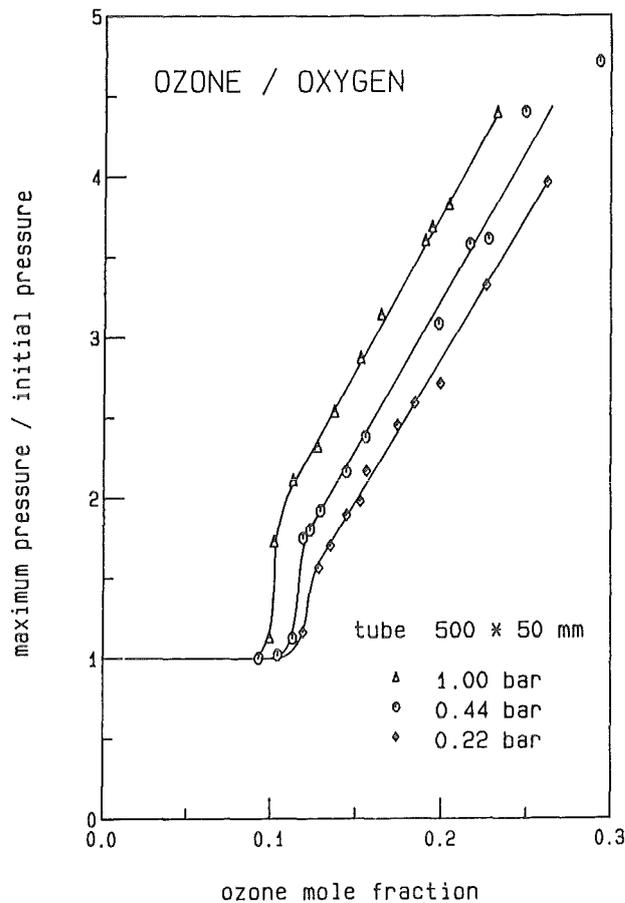


Abb. 4 Abhängigkeit der Zündgrenze vom Ausgangsdruck

Diese Werte fallen weiter ab auf 7 - 8 Mol. % O₃, wenn der Druck über 15 bar angehoben wird /4/. Bei tiefen Temperaturen werden mehr als 35 Mol. % O₃ benötigt, um eine Explosion auszulösen /6, 9/.

In Tabelle I sind die Ergebnisse von Ozonexplosionen in anderen Verdünnungsmitteln als Sauerstoff zusammengefaßt. Die Werte zeigen, daß in Gemischen mit Edelgasen, die bei der Tieftemperaturdestillation vorkommen, die Zündgrenze Werte zwischen 7,7 und 8,8 Mol. % O₃ aufweist. In reaktionsträgen Verdünnungsmitteln mit hohem Wärmeinhalt, beispielsweise CCl₄ oder CCl₂F₂, zeigt sich Ozon wesentlich stabiler.

Bei Erhöhung des Durchmessers des Explosionsrohres von 20 auf 50 mm wurde in Gemischen mit O₂ oder Xe keine wesentliche Veränderung des Explosionsgrenzwertes für O₃ beobachtet. Der Übergang von der Verpuffung zur Detonation fand jedoch in den weiteren Röhren schneller statt. Damit wurde gerechnet, weil sich mit größerem Durchmesser des Explosionsrohres Flammen mit

Tabelle I: Explosionsgrenzwert für gasförmiges Ozon in verschiedenen Verdünnungsmitteln in einem zylinderförmigen Behälter bei Raumtemperatur

Verdünnungs- mittel	Druck bar	Explosionsgrenz- wert Mol. %	Autoren
Xe	0,45	7,7 [±] 0,5	vorliegende Arbeit
Kr	0,45	7,7 [±] 0,4	vorliegende Arbeit
Ar	0,45	7,9 [±] 0,5	vorliegende Arbeit
Ar	1,0	8,8	Yastrebov, Kobozev (1956)
He	0,45	8,9 [±] 0,8	vorliegende Arbeit
N ₂	0,45	10,6 [±] 0,5	vorliegende Arbeit
N ₂	1,0	10,4	Yastrebov, Kobozev (1956)
CO ₂	1,0	10,4	Yastrebov, Kobozev (1956)
Cl ₂	1,0	10,4	Yastrebov, Kobozev (1956)
CCl ₄	1,0	>10,4	Yastrebov, Kobozev (1956)
CCl ₂ F ₂	0,45	25 [±] 2	vorliegende Arbeit

höherer Geschwindigkeit ausbreiten. Folglich ist der Weg, den die Verpuffungswelle bis zur Bildung einer stehenden Detonationswelle zurücklegt, kürzer. Die niedrigste Zündgrenze wurde in einem kugelförmigen Gefäß gemessen (vgl. Abb. 5).

3. Die Detonation von Ozon in verschiedenen reaktionsträgen Verdünnungsmitteln

Detonationsdruck und Detonationsgeschwindigkeit des Ozons in Sauerstoff und in den Edelgasen He, Ar, Kr und Xe wurden in einem 5 m langen Glasrohr von 20 mm Durchmesser untersucht. Die Detonation wurde durch eine starke Knallgas-Stoßwelle ausgelöst, um sicherzustellen, daß weniger detonationsfreudige Gasgemische einen stationären Zustand erreichten. Wie in den schon beschriebenen Explosionsexperimenten wurden zuerst die Ozonanzfangskonzentration und danach

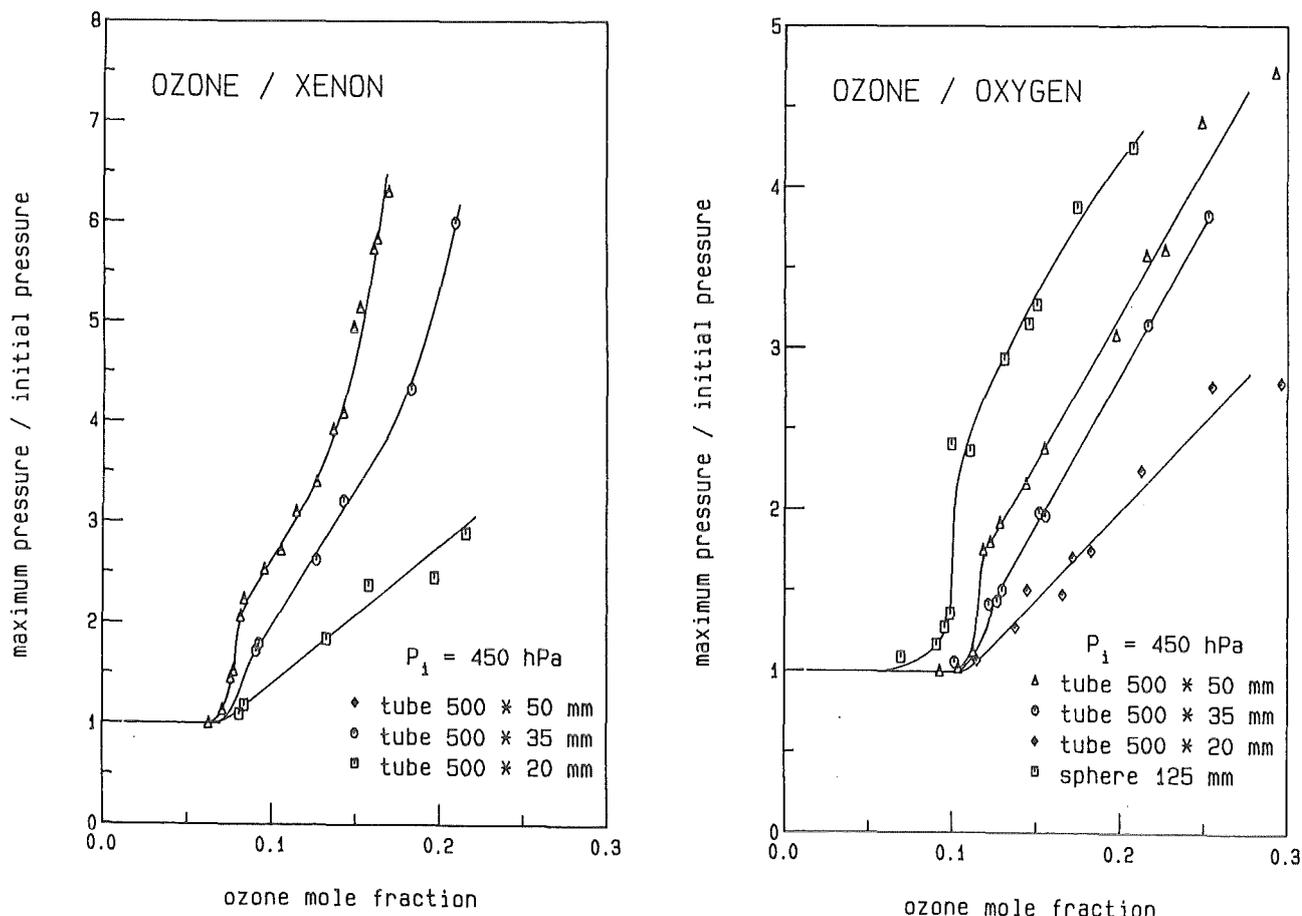


Abb. 5 Abhängigkeit der O₃-Zündgrenze von der Behälterauslegung

das nach der Detonation verbrauchte Ozon mittels UV-Absorptionsspektroskopie bestimmt. Darüber hinaus wurden die Gaschromatographie und die Infrarotspektroskopie zur chemischen Charakterisierung der Gasmische benutzt. Die Geschwindigkeit der Detonationswellen wurde mit Subminiatur-Druckwandlern gemessen, die im Abstand von ca. 2 m voneinander angebracht waren. Die Signale von den Wandlern wurden zunächst verstärkt und dann mit einem Transientenschreiber aufgezeichnet. Zur Datenreduktion wurde ein Tischrechner HP 87 benutzt.

Mit dem beschriebenen Versuchsaufbau wurden Geschwindigkeit und Druck der stationären Detonation von O₃ in O₂, He, Ar, Kr und Xe gemessen. Dabei ergab sich eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den aufgrund der Theorie von Chapman-Jouguet vorausgesagten Werten (siehe Abb. 6). Das Detonations-

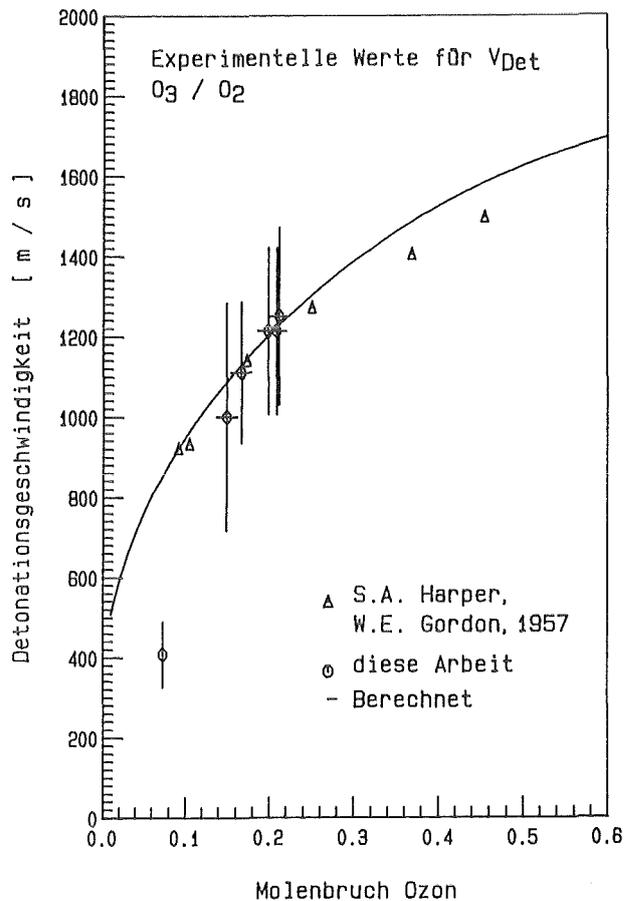


Abb. 6 Detonationsgeschwindigkeit von O_3/O_2 -Gemischen in Abhängigkeit vom O_3 -Molenbruch

Druckverhältnis von Ozon in Edelgasen erwies sich als unabhängig von der Art des Edelgases. Die Detonationsgeschwindigkeit von O_3 in Kr und Xe war wesentlich niedriger als in O_2 . Aus den Ergebnissen kann geschlossen werden, daß die Chapman-Jouget-Theorie Ozon detonationen in verschiedenen Inertgasen ausreichend beschreibt.

4. Fortpflanzung einer Detonation durch einen Kolonnenfüllkörper

In einigen Versuchsreihen wurde die Fortpflanzung der O_3 -Detonation in Xe durch einen typischen Füllkörper einer Tieftemperatur-Rektifikationskolonne untersucht. Dafür wurde ein 5 m langes Glasrohr mit 20 mm Durchmesser verwendet, das aus drei Segmenten bestand (siehe Abb. 7). Die Detonationen wurden mit Knallgas auf einer Seite des Rohrs in Gang gebracht. Die drei Rohrsegmente wurden durch Metallverbindungen miteinander verbunden, die mit senkrechten Lochblechen

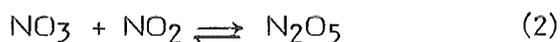
des Explosionsgrenzwertes von O₃ in Xe. Interessanterweise konnten Streng und Grosse /10/ zeigen, daß der für den Abbruch der Explosion erforderliche Durchmesser für die Explosion von 20 Mol % O₃ in O₂ 3 mm beträgt. Dieser Durchmesser entspricht dem der Wendeldrähte. Da die Fortpflanzung der Detonationen von der Höhe der Füllkörperpackung im wesentlichen unabhängig zu sein scheint, ist zu vermuten, daß der bestimmende Parameter der Durchmesser des Füllkörpers ist. Zusammenfassend gilt, daß der Füllkörper in einer Rektifikationskolonne wesentlich zur Betriebssicherheit beiträgt, da er Explosionen auf den Freiraum zwischen zwei Füllkörperbereichen beschränken hilft und außerdem eine Barriere für die Ausbildung einer stationären Detonation in der ganzen Kolonne darstellt.

5. Einfluß von Verunreinigungen auf die Explosion und Detonation von Ozon

Der Einfluß von CH₄, CO und NO₂ auf die Explosion und Detonation von O₃/Xe-Gemischen wurde mit Hilfe bereits beschriebener Meßmethoden untersucht.

O₃/Xe/CH₄: Reines Ozon reagiert mit gesättigten Kohlenwasserstoffen bei Raumtemperatur recht träge /11/. Findet aber eine Explosion statt, dann bewirkt 1 % CH₄ in einem O₃/Xe-Gemisch eine Senkung des Explosionsgrenzwerts von 7,7 auf etwa 6 Mol % O₃. Dieser Effekt kann erklärt werden durch Kettenreaktionen, welche reaktionsfreudige Spezies in Gang bringen, die während des Wärmezerfalls von Ozon gebildet werden.

O₃/Xe/NO₂: Reines Ozon reagiert mit NO₂ sehr rasch und bildet dabei gasförmiges N₂O₅ (siehe Abb 9).



Deshalb explodieren mit großer Wahrscheinlichkeit gasförmige, ozonhaltige Gemische bei Konzentrationen über dem Zündgrenzwert, wenn sie mit NO in Berührung kommen. Dagegen verringert sich das Explosionsvermögen eines Ozon/Edelgasgemisches, wenn die O₃-Konzentration im Gemisch unter dem Zündgrenzwert liegt, weil durch die Reaktion mit Stickoxiden Ozon verbraucht wird (N₂O₅ ist nicht explosiv) /3/.

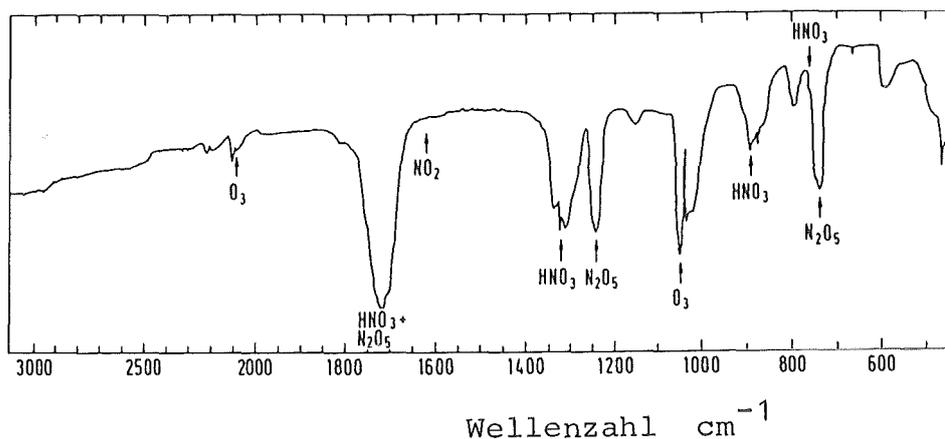


Abb. 9 Infrarot-Spektrum von N₂O₅ aufgrund der Reaktion zwischen O₃ und NO₂

1 % NO₂ in einem O₃/Xe-Gemisch führt zu einer leichten Senkung des Zündgrenzwertes in O₃, hat jedoch fast keine Auswirkung auf die Geschwindigkeit der Detonationswelle.

O₃/Xe/CO: Wird O₃ zu 5 % CO enthaltenden gasförmigen Xe gegeben, oxidiert ein signifikanter Anteil des CO's innerhalb von wenigen Minuten zu CO₂. Arin und Warneck /12/ haben gezeigt, daß die eine zeitlang herrschende erhöhte Anfangsgeschwindigkeit durch eine Verunreinigung im Kohlenmonoxid bedingt ist, die während der Reaktion verbraucht wird. Nach Beendigung dieser ersten Reaktion wurde kein weiterer CO-Verbrauch mehr festgestellt. Nach Garvin /13/ ist die Oxidationsrate von Kohlenmonoxid durch Ozon viel langsamer als der thermische Zerfall von Ozon. Daher war die Feststellung nicht überraschend, daß 2 % CO in Xe keine Auswirkung auf den Zündgrenzwert für O₃ haben. Die Detonationsgeschwindigkeit erhöht sich dagegen um einen Anteil, der vom CO-Partialdruck bzw. dem Beitrag der CO/O₃-Reaktion zur gesamten freigesetzten Reaktionswärme abhängig ist.

6. O₃-Xe-Phasengleichgewicht

Die Werte über die Zusammensetzung des Dampfdrucks flüssiger O₃/Xe-Gemische erhielt man in einem Kryostaten unter Verwendung der UV-Spektrometrie der zweiten Ableitung zur Bestimmung von Ozon in der Flüssig- und Gasphase. Die in Abb. 10 gezeigten Ergebnisse sind auf den Temperaturbereich von 162 bis 180 K bei

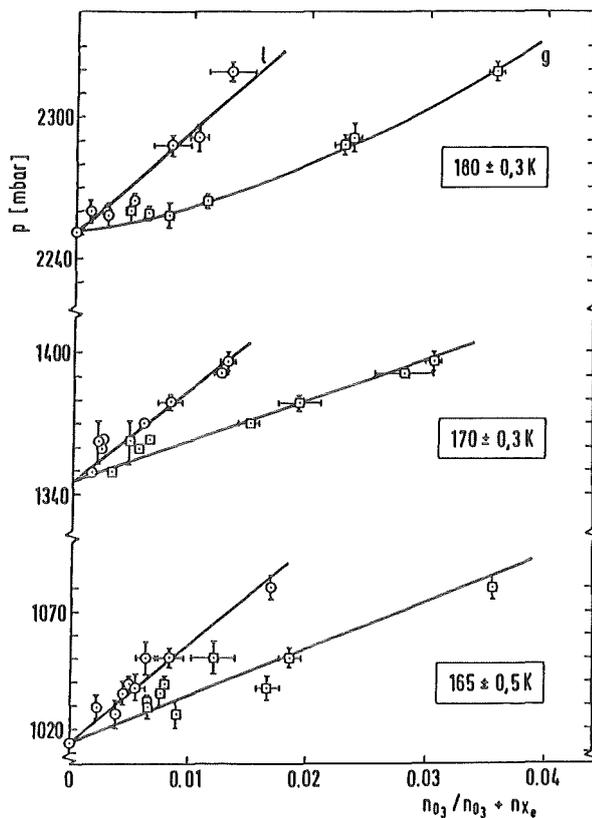


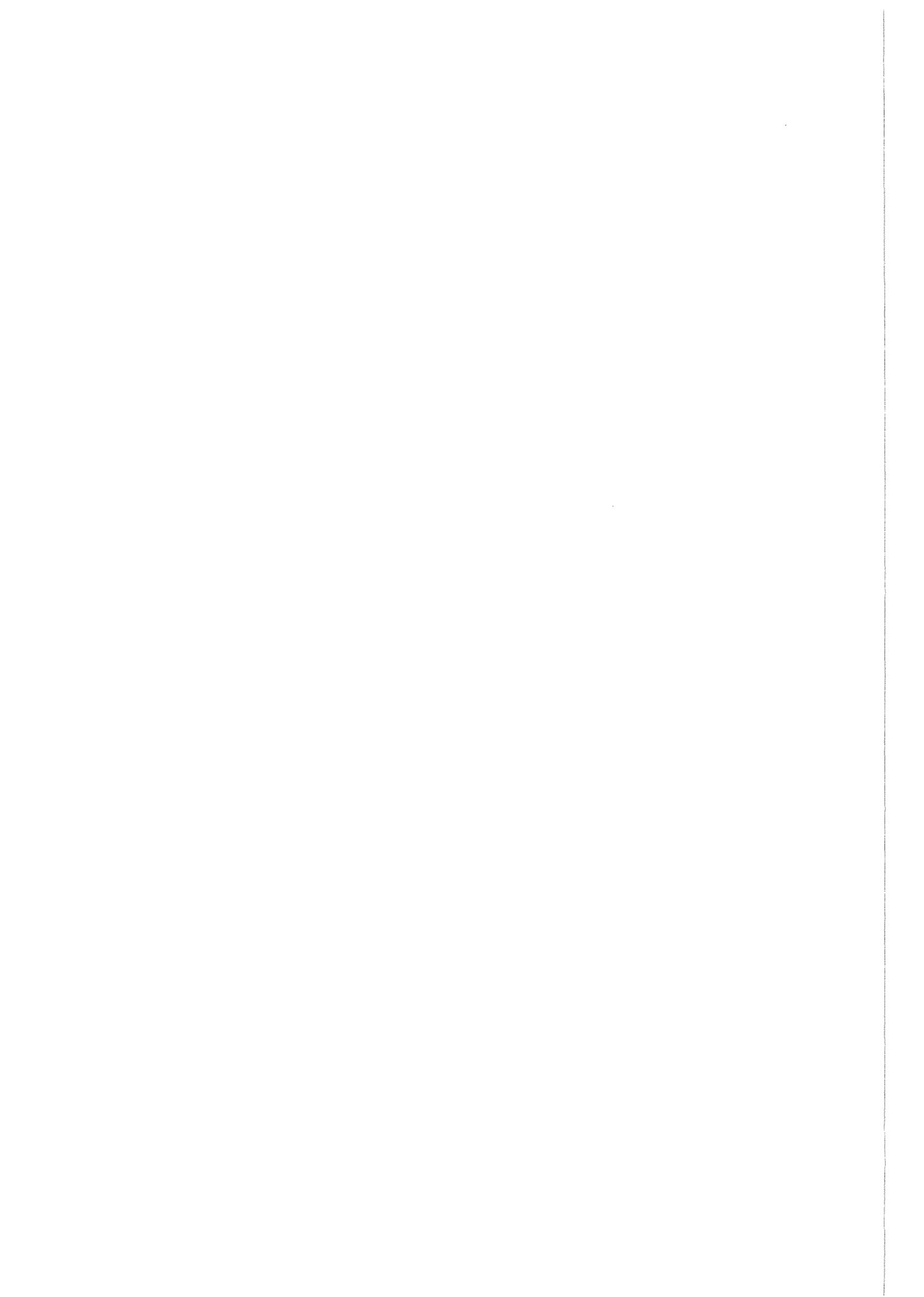
Abb. 10 Phasengleichgewicht für das System O_3/Xe
(\circ Flüssigphase, \square Gasphase)

Ozonkonzentrationen in der Flüssigphase von 0 - 3,5 Mol % beschränkt. Dazu kann folgendes bemerkt werden: a) Die Ozonzersetzungsrate ist bei tiefen Temperaturen sehr gering. b) Flüssiges O_3 und flüssiges Xe sind innerhalb des untersuchten Temperatur- und Konzentrationsbereichs vollständig mischbar. c) Der Dampfdruck von Xe/O_3 -Lösungen zeigt eine positive Abweichung vom Raoult'schen Gesetz.

7. Schrifttum

- /1/ C. L. Bendixsen, F. O. German
ICP - 1057 (1975).
- /2/ R. von Ammon, W. Bumiller, E. Hutter, G. Neffe
Proc. 16th DOE Nucl. Air Cleaning Conf., San Diego (1980).
- /3/ E. A. Riesenfeld
Z. Elektrochemie 29, 119 (1923).

- /4/ H.-J. Schumacher
Ana. Asoc. Quim. Arg. 41, 230 (1953).
- /5/ G. A. Cook, E. Spadinger, A. D. Kifer, C. V. Klumpp
Ind. Eng. Chem. 48, 736 (1956).
- /6/ G. M. Platz, C. K. Hersh
Ind. Eng. Chem. 48, 742 (1956).
- /7/ V. V. Yastrebov, N. I. Kobozev
Russ. J. Phys. Chem. 33, 118 (1959).
- /8/ S. B. Dorofeev, A. V. Eletsii, B. M. Smirnov
Sov. Phys. Dkl. 26, 318 (1981).
- /9/ R. O. Miller
J. Phys. Chem. 63, 1054 (1959).
- /10/ A. V. Grosse, A. G. Streng
US patent 2,928,529 (1960).
- /11/ F. J. Dilleuth, D. R. Skidmore, C. C. Schubert
J. Phys. Chem. 64, 1496 (1960).
- /12/ L. M. Arin, P. Warneck
J. Phys. Chem. 76, 1514 (1972).
- /13/ D. Garvin
J. Am. Chem. Soc. 76, 1523 (1954).
- /14/ S. A. Harper, W. E. Gordon
Adv. Chem. Series Nr. 21, 28 (1959).



KRYPTON RECOVERY FROM REPROCESSING OFF-GASES BY CRYOGENIC DISTILLATION

L.P. GEENS, W.R.A. GOOSSENS, J. MARIEN
S.C.K./C.E.N. - Mol - Belgium

Summary

With the financial support of the C.E.C., krypton recovery by cryogenic distillation in presence of oxygen was investigated. Both oxygen and ozone behavior in the cryodistillation unit were observed. The ozone decay in the rectification column was studied in absence and in presence of a radiation source. Additionally a demonstration run with krypton-85 was performed.

Experiments with different oxygen concentrations up to 21 % volume in the feed gas were carried out. The oxygen was enriched up to 85 % volume in a zone between the krypton layer and the entrance of the rectification column. No oxygen was found in the bottom product. On the other hand, the ozone accumulated in that bottom product.

The decay of ozone in the bottom liquid was measured in absence and in presence of a 500 Ci thulium-170 source. Without the radiation source, it took almost 30 days to observe a decay from 0.90 % volume to 0.45 % volume. The decay rate decreased with decreasing ozone concentration. In presence of the 500 Ci thulium-170, a constant decay rate of 0.24 % volume per day was measured.

Finally, a demonstration run with 100 Ci krypton-85 was performed in the cryodistillation unit, with air as feed gas. The krypton-85 was fed at a concentration of 30 mCi h⁻¹ until the total krypton inventory of the rectification column amounted to 40 - 45 Ci. The active run had a duration of 900 hours, during which no operational problems occurred.

1. Introduction

Cryogenic distillation is probably the most advanced process for krypton recovery from reprocessing off-gases. In the past, the elimination of oxygen was considered as a necessary pretreatment in order to avoid formation of ozone in a cryogenic distillation unit. Indeed, the accumulation of large amounts of ozone represents a serious explosion hazard.

However, since a few years tendencies have been shifted towards operation of a cryodistillation unit in presence of oxygen (1,2). The use of large amounts of hydrogen for the reduction of oxygen not only represents a serious safety problem, it also increases the cost price of the entire purification system. Furthermore, recent research work revealed that the accumulation of ozone in a cryogenic distillation unit can be reduced and even be prevented by application of the proper operation mode (3). In this framework the study of cryodistillation in

presence of oxygen under radioactive conditions was started at the S.C.K./C.E.N., with the financial support of the C.E.C.

The experimental research programme comprised the following items :

- the study of the oxygen behavior in the cryogenic distillation unit,
- the study of the ozone behavior in absence and in presence of a radiation source,
- the demonstration of cryogenic krypton recovery in presence of oxygen with 100 Ci krypton-85.

2. Description of the cryogenic distillation unit

Figure 1 shows a flow sheet of the cryogenic distillation unit, as it was developed at the S.C.K./C.E.N. The unit essentially consists of three main parts. In one of the two parallel heat exchangers, the feed gas is cooled. Krypton and xenon are separated from the feed gas in a first continuously operating rectification column. Both noble gases are then separated from each other in a batch distillation column. A more elaborate description of the unit and its operation mode has already been given in previous reports (4,5). Table I summarizes the main characteristics of the principal rectification column.

Table I : Characteristics of the rectification column

Gas flow rate	: 25 Nm ³ h ⁻¹
Operating pressure	: 0.70 MPa
Inlet temperature	: 124 K
Reflux ratio	: 0.3 - 1.0
Packing	: 3x3x0.4 mm spring Raschig rings
Upper packing	: h = 0.80 m, d = 0.10 m
Lower packing	: h = 0.72 m, d = 0.07 m

3. Oxygen behavior in the cryogenic distillation unit

Since all experimental experience in the past was obtained with nitrogen as carrier gas, the first step of the new programme was to observe the behavior of oxygen in the unit under non-radioactive conditions. More particularly temperature profiles had to be recorded in order to establish the necessity for changes in control or alarm set points. Oxygen concentrations in the bottom product were also measured.

Experiments were carried out with three different oxygen concentrations in the 20 Nm³h⁻¹ feed gas stream : 6 %, 12 % and 21 % volume, the latter being air. The recording of the temperature profiles was in fact limited to the lower packing, where we have six thermoresistances with 7.5 cm between each pair. The thermal balance of the column is controlled in such a manner that the krypton layer always reaches measurement point TR 18.

Figure 2 gives the equilibrium temperature profile for the experiment with 6 % of oxygen in the feed gas. From TR 20 to TR 18 153 K was measured, which corresponds to a pure krypton layer. In the kettle, temperatures greater than or equal to 153 K were recorded, depending on the xenon content of the boiling liquid. The 116 K measured at TR 17 corresponds to a very oxygen rich layer. In TR 16 and TR 15 the temperature is decreasing with the oxygen content. In the upper

packing, where only one temperature measuring point is provided, 103 K was recorded. The equilibrium profile was established in 100 to 120 minutes.

Figure 2 shows the temperature profile for the 12 % experiment. Obviously the profile is identical below TR 18. However, on the three points above TR 18, the same temperature of 116 K was measured. When lowering the krypton layer it was observed that the oxygen rich layer of 116 K extended over all six measuring points, so that in normal operation it will extend from TR 17 almost up to the inlet section of the column. In the upper packing 105 K was recorded. The profile was established in about 60 minutes.

The temperature profile of the experiment with air as feed gas is shown in Figure 4. In the lower packing the profile corresponds with that in Figure 3. When lowering the krypton layer, an oxygen concentration of 85 % volume was measured in the 116 K oxygen rich layer. A temperature of 106 K was measured in the upper packing. The time to establish this equilibrium profile was about 30 minutes.

Even more than the temperature measurements, the oxygen analyses were limited to very few points. In Table II the oxygen concentrations measured at the different sampling points are summarized. The compositions given are gas phase compositions. In the bottom product the oxygen concentrations were lower than 0.1 ppm volume, the detection limit of the oxygen monitor used.

Table II : Oxygen concentrations in the first column

Experiment number	1	2	3	
Feed	6.0	12.0	20.9	% vol.
Out	6.2	12.1	20.9	% vol.
AP 2	7.0	13.0	22.8	% vol.
AP 7	<0.1	<0.1	<0.1	ppm vol.
Bottom	<0.1	<0.1	<0.1	ppm vol.

According to the temperature profiles recorded, even with air, no changes in any set point of the different control and alarm systems had to be made. Furthermore, the very low oxygen concentration of 0.1 ppm volume in the bottom product means that, if ozone accumulation can be avoided, no oxygen will be transferred to the second batch distillation column.

4. Ozone behavior in the rectification column

The next experimental step was the study of the ozone behavior in the rectification column. Ozone was added to the air feed stream and ozone concentrations were monitored at different points in the column. As accumulation of ozone was observed in the bottom liquid, its decay rate was measured both in absence and in presence of a radiation source.

The ozone was fed to the rectification column in concentrations between 35 and 140 ppm volume in a 20 Nm³h⁻¹ air carrier stream. No ozone was detected in the upper packing, nor in the outlet gases. All the ozone was found to accumulate in the liquid bottom product. The accumulation was limited to 1 % volume for safety reasons. Table III

gives the results of the ozone analyses at the different sampling points.

Table III : Ozone concentrations in the first column

Experiment number	1	2	3
Feed	35	90	140 ppm vol.
AP 4	< 0.4	< 0.4	< 0.4 ppm vol.
Out	< 0.4	< 0.4	< 0.4 ppm vol.
Bottom	acc.	acc.	acc.

Note : acc. = accumulation.

The ozone distribution in the column being observed, its decay in the bottom liquid was measured. To investigate the influence of a radiation source, the decay was measured in absence and in presence of a 500 Ci thulium-170 source. Thulium-170 was chosen because it can rather easily be obtained by neutron irradiation of natural thulium (100 % Tm-169). It is a beta emitter with a half life period of 129 days. Its energy spectrum differs not so much from that of krypton-85 and it has very weak gamma energies : 80 keV. The decay product is a stable isotope : ytterbium-170.

In Figure 3 the decay curves for ozone are given, with and without the radiation source in the kettle. In absence of the 500 Ci Tm-170, it took almost 30 days to have a decay from 0.90 to 0.45 % volume. The decay rate decreased with the decreasing ozone concentration. In presence of the thulium source, a constant decay rate of 0.24 % volume per day was measured. The qualitative conclusion which can be drawn from these experiments, is that the possibility exists to prevent ozone accumulation in the bottom liquid of a cryodistillation column by providing the proper radiation intensity. However, it is difficult to interpret these data in a quantitative way. Indeed, there are too many unknown parameters, which influence the decay rate :

- the presence of radioactive by-products,
- the degree of dispersion of the Tm-170 source.

5. Cryogenic distillation in presence of krypton-85

The final step of the experimental programme was the demonstration of the feasibility of cryogenic distillation in presence of oxygen, under moderate radio active conditions, i.e. with 100 Ci krypton-85. For this purpose, both columns and all krypton and xenon containing bottles of the installation were shielded with 2 cm of lead. A 6 cm lead shielding was even provided for the kettle of the rectification column, which also had to contain the 500 Ci Tm-170.

In the experiment, radioactive krypton-85 was fed to the cryo-distillation unit in an air carrier stream, at about 30 mCi h⁻¹. The maximum inventory of Kr-85 in the rectification column amounted to 40 - 45 Ci. The campaign lasted for almost 900 hours, during which no special problems due to the radioisotope were encountered. The only problems that occurred with the Kr-85, were met while transferring the rather concentrated Kr-85 from the delivery containers into the storage bottles of the cryodistillation unit. So, the cryogenic krypton

recovery in presence of oxygen was demonstrated with a limited inventory of Kr-85 for a period of 900 hours.

Conclusion

The experiments with oxygen in the feed stream of the cryogenic distillation unit revealed that the operation of the unit was not influenced by the presence of oxygen, not even at concentrations corresponding to an air feed stream. Furthermore, in the liquid bottom product of the rectification column no oxygen was detected.

On the other hand, ozone was found to accumulate in the bottom liquid. Nevertheless, when its concentration was limited below 1 % volume, no operational problems occurred. After accumulation up to 1 % volume, its decay was measured in absence and in presence of a 500 Ci Tm-170 source. The conclusion of these experiments was that ozone accumulation can be prevented by providing the proper radiation intensity in the kettle of the rectification column.

Finally, the feasibility of cryodistillation for krypton recovery in presence of oxygen was demonstrated with 100 Ci krypton-85, during a period of 900 hours.

References

- (1) COLLARD G.E.R., GEENS L.P.M. et al., "Développements récents dans le domaine de la retention du krypton par distillation cryogénique", CEC Specialists' Meeting on "Methods of Krypton-85 Management", Brussels, 29 June 1982.
- (2) von AMMON et al., "Considerations on cryogenic krypton separation with or without preceding oxygen removal", CEC Specialists' Meeting on "Methods of Krypton-85 Management", Brussels, 29 June 1982.
- (3) HUYSKENS P. et al., Personal communication.
- (4) COLLARD G.E.R., GEENS L.P.M. et al., "Experimental development and design aspects of a krypton-85 removal distillation unit", 16th DOE Air Cleaning Conference, San Diego, California, 1980.
- (5) GEENS L. et al., "Experience gained in the cryogenic distillation unit for krypton removal", BLG 547, 1981.

Acknowledgement

The authors would like to thank Prof. Huyskens and his co-operators, especially Dr. Cleuren, of the University of Leuven, for their valuable contribution to the acquisition of the results, presented in this paper.

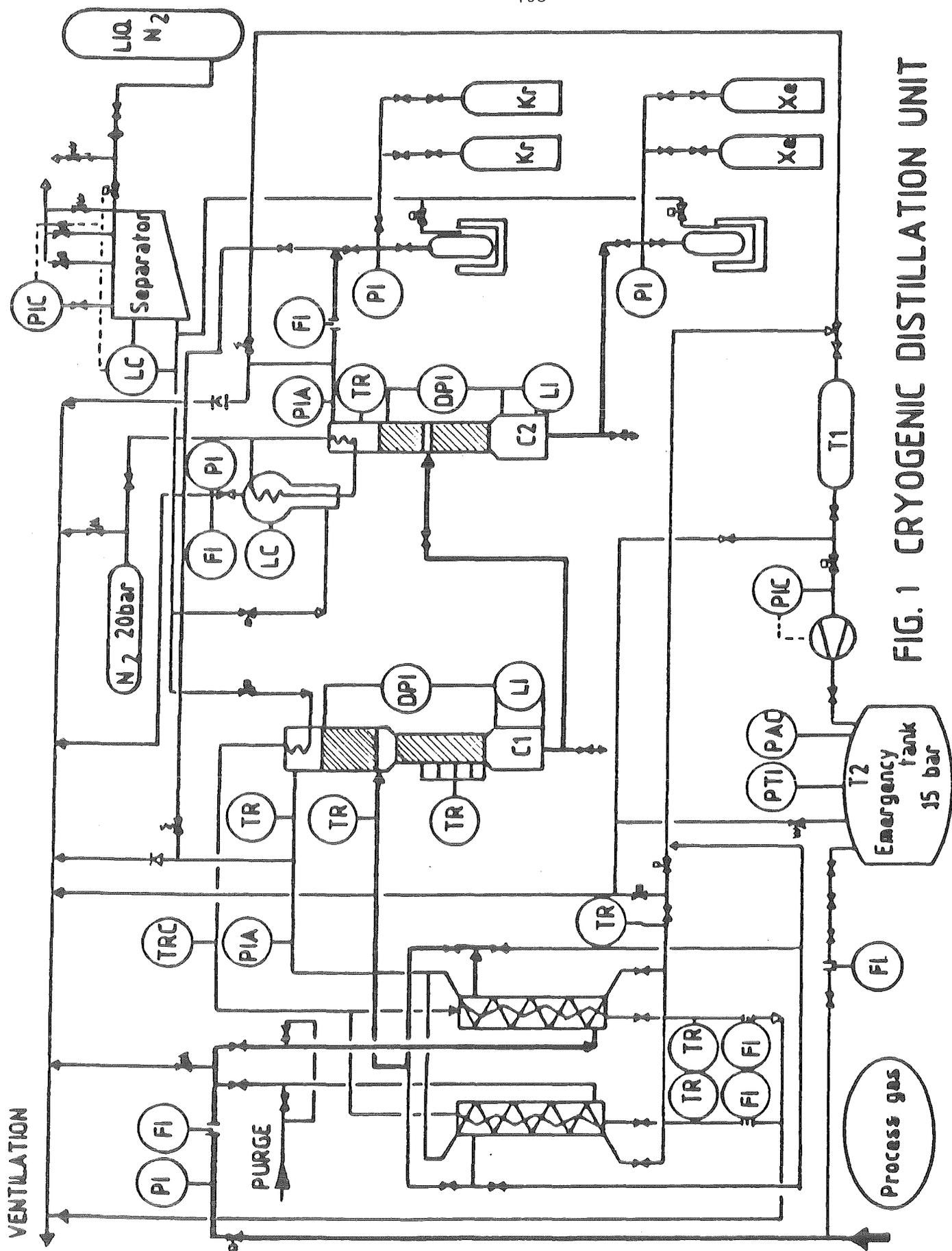


FIG. 1 CRYOGENIC DISTILLATION UNIT

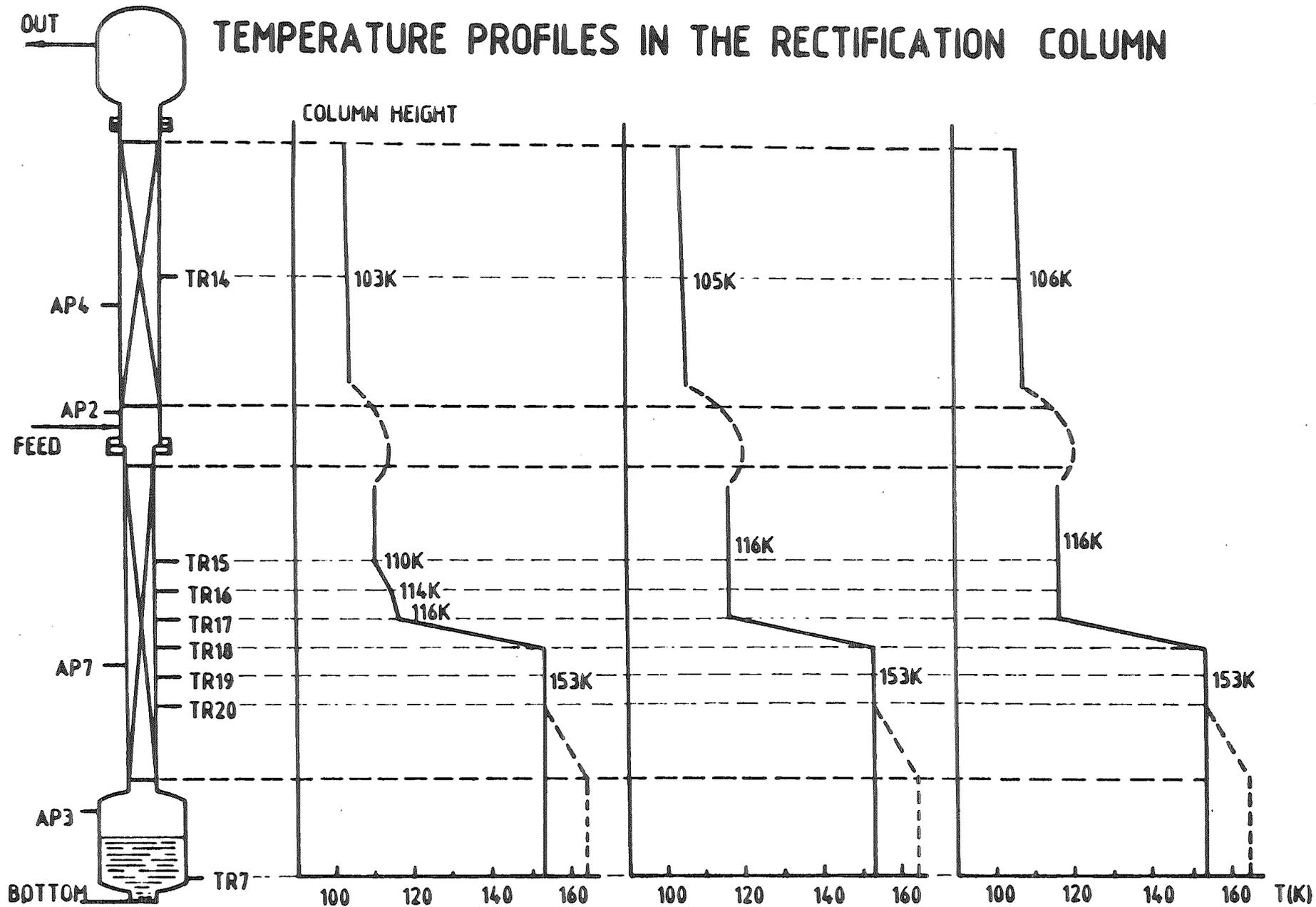


FIG. 2 : 6 %VOL. O₂
IN THE FEED

FIG. 3 : 12 %VOL. O₂
IN THE FEED

FIG. 4 : 21 %VOL. O₂
IN THE FEED

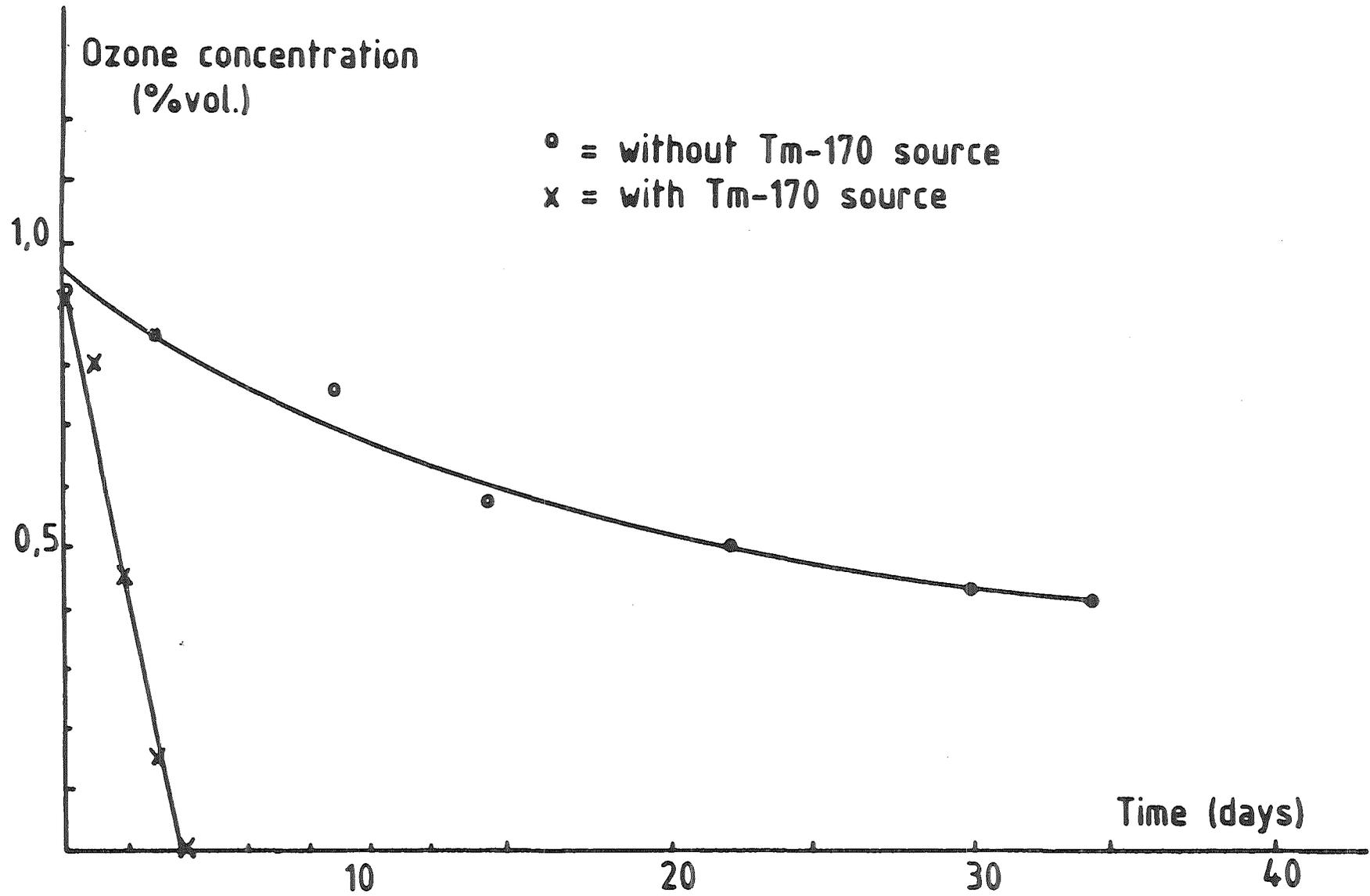


FIG. 3: OZONE DECAY IN THE BOTTOM PRODUCT OF THE RECTIFICATIO COLUMN

Entwicklung der „Tiefentemperaturrektifikation (TTR) zur Kr-85-Abtrennung“ an einer Wiederaufarbeitungsanlage

J. Amend, KTB; R. v. Ammon, IHCh; E. Hutter, IT; R. Kroebel, C.H. Leichsenring, PWA-PL

Geschichtlicher Werdegang des TTR-Verfahrens bei KfK

Anfang der 70er Jahre wurde die Frage nach einer Kr-85-Abtrennung bei der kommerziellen Wiederaufarbeitung aktuell. Bei KfK wurden 2 Studien zur Erfassung des Standes der Technik (ADB und IT 1972) und eine radiologische Beurteilung (INR 1974) angefertigt. Es schlossen sich 2 Ingenieurstudien zu den beiden aussichtsreichsten Verfahren an. KfK arbeitete mit zwei Ingenieurfirmen zusammen.

1. Die Firma NUKEM beurteilte die FREON-Wäsche nach dem damaligen Stand: Ein 3 Kolonnenverfahren mit höheren Drücken (1973) nach einem amerikanischen F+E-Vorschlag aus Oak Ridge [3].

2. Firma LINDE untersuchte das TTR-Verfahren (1974) aufgrund von Literaturdaten, verbunden mit der industriellen Erfahrung zur Luftzerlegung.

Der Verfahrensvergleich ergab dann gewisse Vorteile für das TTR-Verfahren. Dabei spielte auch eine Rolle, daß schon damals in USA (Idaho) eine TTR-Anlage zur Gewinnung von Krypton-85 in Betrieb war [1] und daß etwa zur gleichen Zeit im SCK-Mol [2], im CEA (Fontenay aux Roses) und in Japan (PNC und KOBE Steel) Entwicklungsarbeiten mit TTR-Verfahren begonnen wurden.

Nach intensiven Diskussionen haben wir uns 1974 für die Entwicklung der TTR als das am schnellsten zu realisierende Verfahren entschieden. Die erste Begutachtung durch die Reaktor-Sicherheitskommission (RSK) zur Anlage in Gorleben mit 1400 jato Durchsatz forderte auch eine Kryptonrückhaltung (Empfehlung der Strahlenschutzkommission (SSK) vom 26. 6. 75), was schon im Vorfeld zur Planung der Versuchsanlage zur Rückhaltung von Krypton an der WAK (AZUR) führte (heiße Versuchsanlage!) [4].

1975 wurde die „kalte“ Versuchsanlage KRETA bestellt. Sie wurde von Leybold/Heraeus geliefert. Als Konzept wurde eine möglichst einfache TTR-Variante gewählt, die jedoch neben der Gastrocknung durch Zeolith (Anlage ADAMO 1976, Leybold-Heraeus) noch die katalytische Entfernung von Stickoxid und Sauerstoff mittels Wasserstoff (Anlage REDUKTION) vorsah [5].

Diese Anlagen wurden entsprechend den technischen Liefer- und Abnahmebedingungen (TLA) der WAK bestellt, da man eine Umsetzung der kalten Versuchs-

anlagen an die WAK nicht grundsätzlich ausschließen wollte. Hierdurch waren ein Teil der Investitionskosten in Höhe von ca. 6 Mio DM bedingt.

Begleitend zu diesen Arbeiten wurden die Grundsätze für die schon erwähnte AZUR-Anlage an der WAK erarbeitet. Die AZUR-Vorplanung von Lurgi/Linde 1976-82 im Auftrag der WAK-PB (ca. 10 Mio DM) übernahm eine Filterstrecke nach dem Vorbild der PASSAT-Anlage des LAF/IT und die Krypton TTR-Technologie zur Auslegungszeit, zu der nur wenige F+E-Ergebnisse vorlagen. Infolgedessen erfolgte die Auslegung sehr konservativ mit Krypton-Rückführung und vergleichsweise hohen Kryptoninventaren in der Anlage, um Xenonausfrierungen zu vermeiden.

Die F+E-Zuarbeit des KfK zur AZUR-Planung wurde mitvereinbart und auch bis zum Ende durchgeführt; ebenso erfolgte die Vorprüfung typischer WAK-Verhältnisse in Versuchskampagnen.

Heute könnte man unseres Erachtens den Anlagenumfang deutlich vermindern und auch die Inventare erniedrigen, was im folgenden erläutert werden wird.

Für AZUR wurde die einer ersten Teilerrichtungs genehmigung vergleichbare Baugenehmigung 1982 erteilt. Auch die hohen Inventare von ca. 600.000 Ci führten nachweislich zu keinen Störfalldosen am Zaun der WAK oberhalb der gesetzlichen Werte. Aus verschiedenen Gründen, die hier nicht diskutiert werden können, jedoch nichts mit dem technischen Verfahren an sich zu tun haben, wurde die Vorplanung an der WAK nicht umgesetzt. Da uns dadurch nur die inaktiven Versuchsergebnisse aus den Anlagen REDUKTION, ADAMO und KRETA zur Verfügung stehen, Krypton-85 jedoch nur ohne die chemisch wirksame β -Strahlung (z. B. Ozonbildung in der Anlage) simulierbar war, kommen wir zu dem Schluß, daß die erste aktive technische Anlage diese Absicherung des Strahlungseinflusses auf die Verfahrenstechnik noch bringen muß und daher keine Betriebsanlage a priori sein kann. Diesem Urteil hat sich der WA-Ausschuß der RSK sowie die RSK selbst angeschlossen. Weiterhin hat schon vorher die SSK dazu die Ansicht vertreten, daß für eine gegenüber Gorleben wesentlich kleinere Anlage und bei dem gebremsten Zubau an Kernenergieanlagen eine Krypton-Rückhaltung aus Strahlenschutzgründen nicht erforderlich sei, was

das Vorgehen der bayrischen Genehmigungsbehörde zum Bau einer Versuchsanlage an der WAW sinnvoll und möglich macht.

Für die Kr-85-Abtrennung an der Wiederaufarbeitungsanlage Wackersdorf kommen derzeit grundsätzlich drei verschiedene Verfahren in Betracht:

- Tiefentemperaturrektifikation (TTR) der KfK (Referenzverfahren oder O₂-Variante)
- Tiefentemperaturwäsche mit dem Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoff R-12 (Freon-Wäsche nach KfK-Vorschlag bei Normaldruck) [6]
- Tiefentemperaturadsorption an Festbetten, Verfahren der KFA Jülich [7].

Die Verfahrenswahl ist von der DWK vorzunehmen und derzeit für 1987 vorgesehen.

Die Eile, die also seinerzeit zur AZUR-Planung notwendig war, ist weggefallen und läßt daher einen sorgfältigen Verfahrensvergleich zu, dem hier nicht vorgegriffen werden soll. Wohl aber sollen verschiedene TTR-Varianten im Licht der heutigen Kenntnis miteinander verglichen und das unseres Erachtens Verünftigste vorgeschlagen werden.

Am Ende einer über 12-jährigen F+E-Arbeit zur Entwicklung der TTR mit einem Gesamtaufwand von nahezu 50 Mio DM — einschließlich der Vorplanung AZUR mit ca. 10 Mio DM — haben natürlich auch innerhalb und außerhalb des KfK viele Leute ihren Anteil an Arbeit und Erfolg. Eine enge Zusammenarbeit verband uns mit der KFA Jülich und dem Studiezentrum voor Kernenergie in Mol, wobei Mol praktisch gleichzeitig an demselben Problem arbeitete, KFA an einem ähnlichen für die HTR-Wiederaufarbeitung.

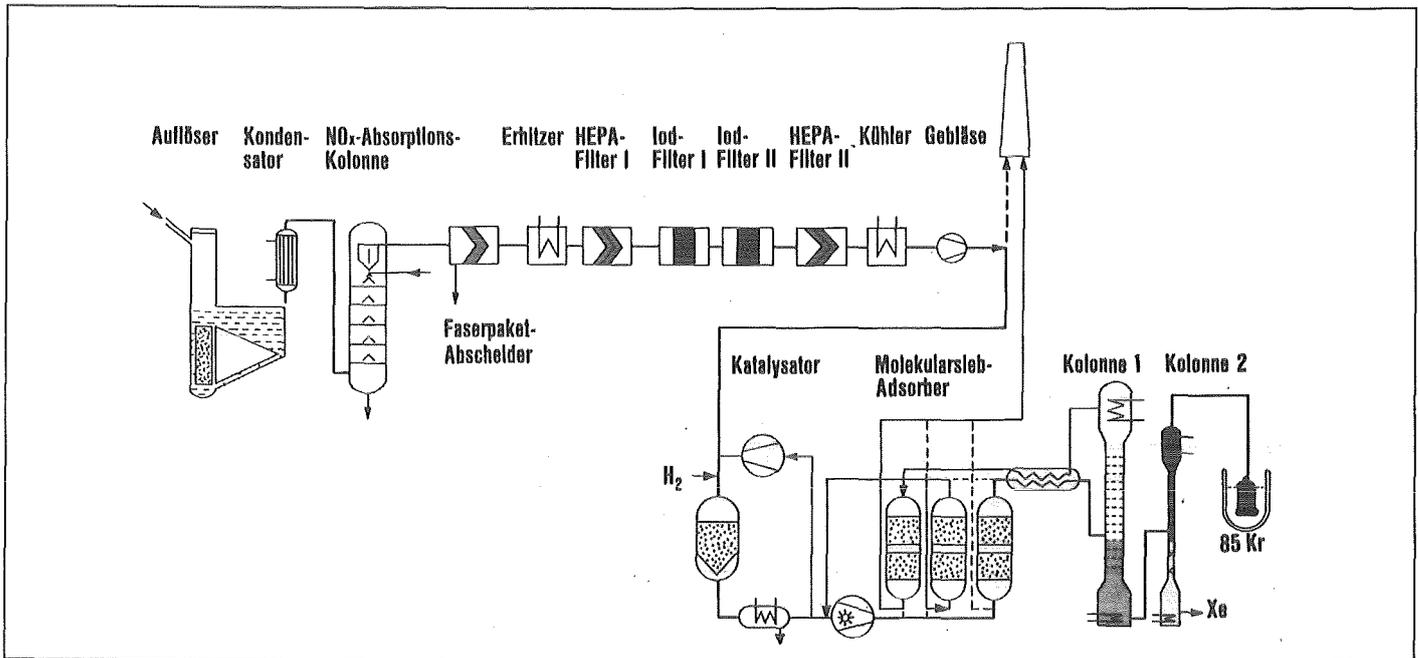
Auch mit USA war ein Austausch von Erfahrungen, z. B. mit der schon historisch zu nennenden Krypton-85-Produktionsanlage in Idaho durch wechselseitige Delegation von Mitarbeitern gegeben.

Das KfK-Referenzverfahren mit O₂- und NO_x-Reduktion ohne Vorabtrennung von Xenon

KfK entschied sich für ein Verfahren nach Abbildung 1 als Grundlage für F+E-Arbeiten.

Es läßt sich durch folgende Punkte charakterisieren

1. Die Vorabtrennung bzw. Verbrennung der sauerstoffhaltigen Abgasanteile



- NO_x und O₂ mit Wasserstoff am Edelmetallkatalysator.
- Die Rückhaltung von Wasser und CO₂ durch Silicagel/Zeolith (Anlage ADAMO), jedoch ohne Rückhaltung des Xenons.
 - Daran anschließend die Tieftemperaturrektifikation zur Abtrennung des Stickstoffs von den Edelgasen in einer 1. Trennsäule und die Trennung von Krypton und Xenon voneinander in einer 2. Säule.

Bei einem innerhalb von ± 20% schwankenden Abgasstrom von 50 m³_N/h wurden etwa 20 m³_N/h Wasserstoff zur Reduktion benötigt. Wie an der Anlage REDUKTION mit einem Rutheniumkatalysator nachgewiesen werden konnte, wird das Abgas hier auf folgende niedrige Restgehalte von den Störsubstanzen

NO_x ≈ 1 vpm O₂ ≈ 1 vpm CH₄ ≈ 0,2 vpm
vorgereinigt. Der Ru-Katalysator erwies sich gegenüber anderen Edelmetallkatalysatoren als überlegen [8].

Zur Verdichtung des so vorgereinigten Gases (im wesentlichen N₂, Ar, Xe, Kr, CO₂, H₂O) auf einen Druck von 5 bar hat sich ein verbesserter Wasserringkompressor hervorragend bewährt, weshalb er an dieser Stelle mit Vorzug eingesetzt werden sollte. Die Größe der nachfolgenden Adsorberbetten mit Silicagel für Restwasser und das Molekularsieb 10 A

für CO₂, wie sie in der Anlage ADAMO ausgeführt sind, gestatten lange Taktzeiten, was sich günstig auf die Lebensdauer der Umschaltventile auswirkt.

Die TTR-Kolonnen waren ebenfalls nach Verbesserungen so gewählt, daß die 1. Kolonne mit Siebböden die o. g. Mengenschwankungen und fast beliebige Konzentrationsänderungen der Edelgase verarbeiten konnte. Bei der 2. Kolonne mit Füllkörpern (Braunschweiger Wendeln), in der die Edelgase Xe und Kr voneinander getrennt werden, war an eine hochreine Xe-Gewinnung nicht gedacht. Diese ist jedoch leicht durch eine entsprechende Auslegung der Kolonne möglich, wenn an einen Verkauf des Xenons für den industriellen Markt gedacht wird.

Zur Konditionierung des Kryptons für eine ca. 100jährige Lagerung stehen verschiedene Verfahren zur Wahl. Zum Referenzverfahren gehört die Druckflaschenlagerung [9].

Verfahrensvorschlag aufgrund der F+E-Erfahrungen

Die Autoren leiten aus den Erfahrungen des F+E der KfK daher heute folgenden Verfahrensvorschlag für eine TTR mit O₂-Fahrweise ab (siehe Abb. 2).

Der Verfahrensvorschlag berücksichtigt die langjährigen Erfahrungen, die wir mit

Abb. 1:
Auflöserabgasreinigung mit Kr-Abtrennung (TTR mit Reduktion)

dem Referenzverfahren gesammelt haben. Er ist durch den Wegfall des Katalysatorschrittes (Sauerstofffahrweise) und die Ausblendung des kryptonarmen Abgases gekennzeichnet.

Für den Wasserringkompressor, der nur das kryptonreiche Abgas erfaßt, wird eine Verdichterleistung von etwas mehr als 100 m³_N/h und 12 bar eine maximale Puffermenge von 1200 m³_N (mehr als das Abgas von 2 Auflösungen) vorgeschlagen. Der Pufferbehälter muß dekontaminierbar sein und ist deshalb aus Edelstahl gefertigt und mit einem Mannloch versehen. Kostengünstig und sicher wäre eine Aufstellung des Behälters im Freien mit einem ebenfalls druckfesten 2. Containment aus Normalstahl. Weitere Sicherheitsmaßnahmen sind bei einem Gesamtinventar von ca. 15-20 KCi u. E. nicht angezeigt, außer dem üblichen Strahlenschutz für die Beschäftigten im Normalbetrieb.

Hinter dem Pufferbehälter sorgt eine exakte Druck- und Mengenregelung für einen kontinuierlichen Gasstrom von 50 m³_N/h bei 5 bar in die eigentliche TTR nach Abbildung 2.

Die Gastrocknung besteht nur noch aus 2 Adsorbentien, die mit Zeolon 900 H zur

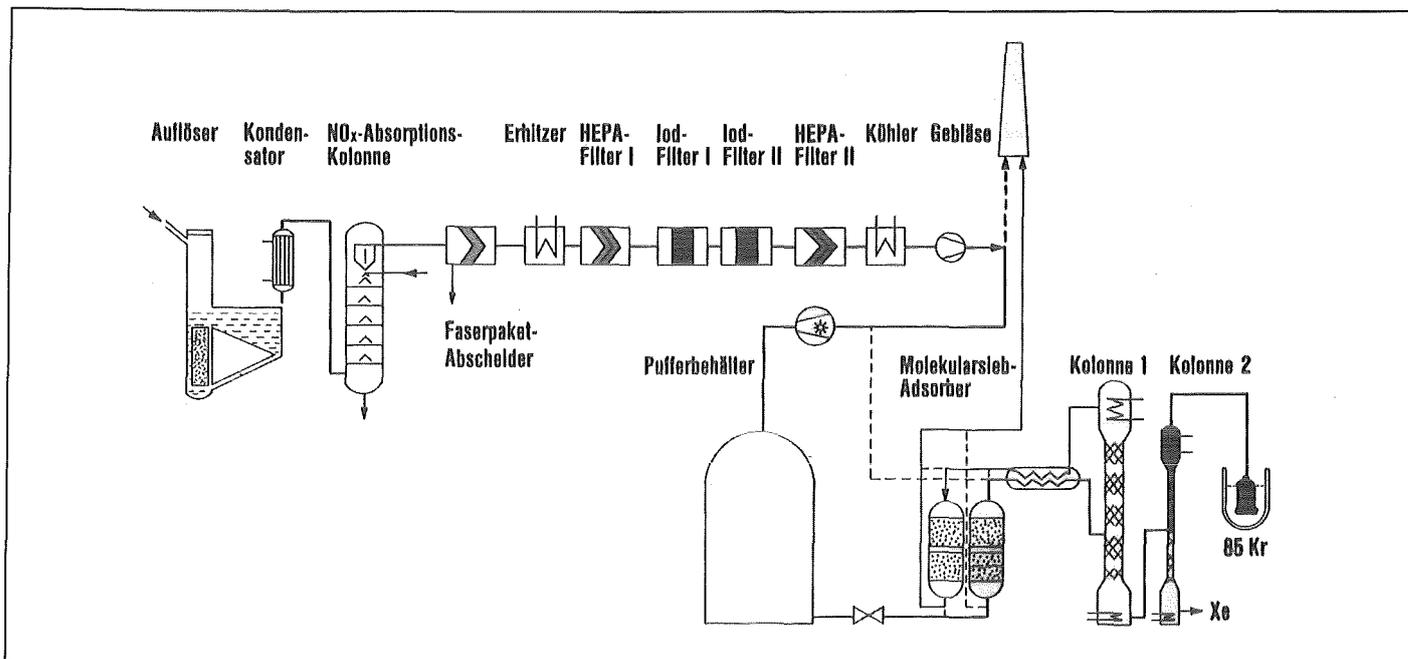


Abb. 2:
Auflöserabgasreinigung mit Kr-Abtrennung
(TTR/O₂-Fahrweise)

Wasser- und NO/NO₂-Abtrennung und Molekularsieb 10 A zur CO₂-Abtrennung gefüllt sind. Die Bettgröße ist für eine Adsorptionszeit von 48 h bis zum Durchbruch auszulegen, womit sogar schon ausreichend Alterungsreserve für eine Taktfolge:

Adsorbieren	24 h
Spülen	4 h
Regenerieren	20 h

besteht.

Die Silicagelfüllung von ADAMO sowie die 3. Adsorberstraße können entfallen; das restliche NO_x wird ebenfalls mit erfaßt und vor der eigentlichen TTR 2-Säulenanlage zurückgehalten. Die Cold-box des Tieftemperaturteils hat — wie unsere Versuchsanlage KRETA — eine Vakuumsolation. Diese zeichnet sich durch gute Zugänglichkeit der Apparate im Falle einer Intervention, durch größere Sicherheit und schnelle Detektion von Leckagen (2. Containment) sowie durch eine gute Dekontaminierbarkeit aus. Sie ist nach Ablassen des Kryptoninventars ohne besonderen Strahlenschutz begehbar.

In Ergänzung zum vorher beschriebenen Verfahren schlagen wir als Eingangskühler der TTR einen Xe-Ausfrierer vor, der

beim Anfahren der Anlage für die notwendige Kr-Vorlage in der 1. Trennsäule sorgt. Durch entsprechend geregelte Temperaturerhöhung des Eingangskühlers wird nach der Anfahrphase das Xe langsam dosiert dem Abgasstrom in die Trennsäulen wieder beigemischt und diese im Gleichgewicht ohne Xe-Vorabtrennung gefahren. Beide Trennsäulen können wegen des gleichmäßigten Abgasstromes aus dem Druckpuffer als Füllkörperkolonnen ausgeführt werden. Dadurch wird nicht nur das Aktivitätsinventar, sondern auch die Bauhöhe der TTR beträchtlich reduziert. In Mol [10] wurde demonstriert, daß die 1. Kolonne auch als Füllkörperkolonne mit sehr niedrigem Kryptoninventar sicher zu betreiben ist. Die 2. Kolonne bleibt der des Referenzverfahrens sehr ähnlich.

Randbedingungen für eine Krypton-85-Abtrennanlage an einer Wiederaufbereitungsanlage

Für den Fall, daß die Wahl auf TTR-Verfahren fällt, wären nach Möglichkeit folgende Randbedingungen wünschenswert:

1. Wenn die Kr-Abtrennung mit hohem Rückhaltefaktor (99%) demonstriert werden soll und das Scherenabgas nach Fließschema einbezogen wird, wäre es von Vorteil, das Scherenabgas

auf einen Wert < 100 m³_N/h zu begrenzen und die Schneidezeit für eine Auflöserfüllung bei < 1 h zu halten.

2. Durch Säuredosierung wird das Auflöserabgas vergleichmäßig. Für die Kryptonabtrennung sollte die max. zulässige Auflösergeschwindigkeit auf ca. 300 kg Schwermetall/h begrenzt sein. Anschließend wäre es vorteilhaft, die Auflösung so schnell wie möglich zu Ende zu bringen, um dadurch ein Kr-reiches Abgas zu erzeugen.

Dies könnte durch relativ rasche Zugabe der Restmenge an Salpetersäure erreicht werden. Dadurch dürfte die Kryptonfreisetzung bis auf Restmengen von < 1% des ursprünglichen Inventars des Brennstoffs innerhalb von insgesamt ca. 4 Stunden erreichbar sein.

3. Der Stickoxidrestgehalt nach der NO_x-Waschkolonne kann bei der vorgeschlagenen Verwendung von Zeolon 900 H ca. 1% betragen, d. h. an die Wirksamkeit der Stickoxidwäsche werden keine hohen Ansprüche gestellt.

4. Nach der Filterstrecke der Auflöserabgasreinigung ist eine Umschaltmöglichkeit für Kr-85-armes Abgas (zum Kamin) und Kr-85-reiches Abgas zur TTR-Anlage bzw. zum Be-

Tab. 1: **Daten zum Konzeptvergleich (katal. Reduktion/O₂-Fahrweise)**

		KRETA C1 Bodenkolonne 100 m³N/h mit Reduktion	KRETA C1 Füllkörperkolonne 50 m³N/h O₂-Fahrweise	KRETA C2 Füllkörper- kolonne
Aktivitätsinv.	[Ci]	170 350	6 460	860
Heizleistung	[W]	4 560	4 630	350
Kolonnen Ø	[mm]	170	200	50
Kolonnenlänge	[mm]	6 000	2 500	2 500
O ₂ -Einspeisung	[vpm]	10	200 000	4 050
O ₃ -Bildung	[vpm]	1 230	2 160	28 (im Xe) 28 500 (im Kr)
O ₂ aus O ₃	[vpm]	1 850	3 250	42 640
+ Rest O ₂	[vpm]	1	800	
NO ₂ (Feed-Bez.)	[vpm]	2,3	3,2	

triebspuffer vorzusehen. Hierdurch wird die Möglichkeit eröffnet, aus dem 19-stündigen Auflösezyklus nur 4 bis max. 5 Stunden mit etwa 99% des Kryptons für die Rückhaltung auszublenzen und so erhebliche Betriebskosten einzusparen.

Vergleich der beiden Verfahrensvarianten

Wie in Tabelle 1 dargestellt, unterscheiden sich die beiden Varianten insbesondere im Durchsatz und in der Ausführung der 1. Kolonne (C1). Wegen des beträchtlich verringerten Aktivitätsinventars wird bei der Sauerstofffahrweise im Endeffekt größenordnungsmäßig gleich wenig Ozon oder Stickoxid radiolytisch gebildet wie im Referenzverfahren mit Reduktion. Ozon wird in der Überführungsleitung zur 2. Kolonne durch einen Katalysator zersetzt und gelangt somit als Sauerstoff in das Krypton-Produkt. Hier wird er teilweise in Ozon zurückgebildet. Da jedoch Ozon durch Strahlung relativ schnell zersetzt wird [11] werden sich tatsächlich niedrigere O₃-Konzentrationen, als in Tab. 1 angegeben, einstellen. Neben dem Wegfall des Katalysators mit seinem H₂-Verbrauch hat die beschriebene O₂-Fahrweise der TTR noch den Vorteil, daß die Kr-Abtrennung von der Betriebsmannschaft am Auflöser bzw. an der Auflöserabgasfilterstrecke mitübernommen werden kann. Diese Mannschaft muß sich im wesentlichen nur um die Gasumschaltung (Kamin/TTR), die

Funktion des Verdichters und die zyklische Füllung des Pufferbehälters kümmern. Da die übrige Anlage sehr gleichmäßig fährt, ist hierfür kein gesonderter Bedienungs-, sondern nur ein geringer Wartungsaufwand erforderlich. Die Produktgewinnung bzw. Konditionierung würde je nach gewähltem Verfahren nur von Zeit zu Zeit (z. B. 1 x pro Woche) zwei Schichten Betriebsmannschaft verlangen.

Bei konsequenter Ausnutzung der im KfK-Versuchsbetrieb der Anlagen REDUKTION, ADAMO und KRETA in den Jahren 1976 bis 85 gewonnenen Erfahrung mit der TTR ist es ohne weiteres zu verantworten, eine Versuchsanlage an der WAW zu konzipieren, die die Nachteile der Referenz TTR, wie sie der AZUR-Planung zugrunde lagen, vermeidet, wenn nach dem Vorschlag auf Abbildung 2 vorgegangen wird.

Dabei kann eine gleichgute Kryptonrückhaltung erzielt, der Gasdurchsatz und damit die Kosten gesenkt, die regeltechnisch aufwendige und verbrauchsintensive Reduktion vermieden und das Kryptoninventar nochmals deutlich abgesenkt werden, was die Schutzmaßnahmen für die Anlage und das Personal ebenfalls vermindert.

Die F+E-Ergebnisse weisen ebenfalls aus (Tab. 1), daß Ozon in ähnlich geringer Menge mit O₂-Fahrweise vorhanden ist, wie ohne, und weiterhin, daß diese Mengen kein Problem für die Verfahrenstechnik darstellen.

Literaturhinweise

- [1] C. L. Bendixsen, G. F. Offut IN-1221 (1968)
- [2] W. R. A. Goossens et al „Seminar on Radioactive Effluents from Nuclear Fuel Reprocessing Plants“, Karlsruhe, Proc pp 567-581 (1977)
- [3] J. R. Merriman, J. H. Pasley, K. E. Herbig, M. J. Stephenson, L. W. Anderson „Treatment of Airborne Radioactive Waste“ New York, Proc pp 303...309 (1968)
- [4] H. Beaujean, G. Engelhardt, G. Israel, U. Tillessen „Seminar on Radioactive Effluents from Nuclear Fuel Reprocessing Plants“, Karlsruhe, Proc pp 551-566 (1977)
- [5] R. v. Ammon, E. Hutter, C. H. Leichsenring, W. Weinländer „Seminar on Radioactive Effluents from Nuclear Fuel Reprocessing Plants“, Karlsruhe, Proc pp 535-550 (1977)
- [6] E. Henrich, U. Bauder, F. Weirich Gaseous Effluent Treatment in Nuclear Installations Luxembourg, Proc ... 1985 (in Druck)
- [7] H. Ringel Gaseous Effluent Treatment in Nuclear Installations Luxembourg, Proc ... 1985 (in Druck)
- [8] R. v. Ammon, E. Hutter, G. Knittel, C. Mas, G. Neffe Proceed. 18th DOE Nuclear Airborne Waste Management and Cleaning Conference, Baltimore Proc 951 (1984)
- [9] H. U. Borgstedt, H. E. Noppel, R. D. Penzhorn KfK-Bericht 3117 (1984)
- [10] G. E. R. Collard, L. P. Geens, W. R. A. Goossens, L. H. Baetsle Methods of Krypton-85 Management Harwood Acad. Publ., Chur, pp. 247-260 (1983)
- [11] L. P. Geens, W. R. A. Goossens Gaseous Effluent Treatment in Nuclear Installations ... 1985 (in Druck)

Entwicklung der Edelgaswäsche mit R-12 als Teil eines integrierten Auflöserabgassystems

E. Henrich

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Institut für Heiße Chemie

1. Einleitung

Ein einfaches Auflöserabgassystem ist ein Schwerpunkt der Verfahrensentwicklungen für die Abgasreinigung in Wiederaufarbeitungsanlagen. Das Auflöserabgas enthält fast alle Abgasschadstoffe, die für die Wiederaufarbeitung typisch sind in hoher Konzentration und muß deshalb besonders effizient gereinigt werden. Die flüchtigen Schadstoffe wie I-129, Kr-85 oder C-14 als CO_2 können durch eine geeignete Prozeßführung praktisch vollständig ins Auflöserabgas geführt und daraus zur anschließenden Abfallkonditionierung abgetrennt werden. Andere Schadstoffe wie Stickoxide oder radioaktive Aerosole können nach der Abtrennung mit den verbrauchten Waschsäuren wieder in den Prozeß zurückgeführt werden, um keine zusätzlichen Abfallströme zu erzeugen.

Nach Voruntersuchungen im Labor wurden eine Reihe von Einzelverfahren ausgewählt und ihre Verfahrensvarianten im kalten $25 \text{ Nm}^3/\text{h}$ Technikungsmaßstab untersucht. Wesentliche Einzelverfahren sind:

- Eine effiziente Ioddesorption aus der Brennstofflösung kann durch Kochen unter Rückfluß und Begasen mit NO_2 erreicht werden.
- Abgaswäschen mit verdünnter HNO_3 in Füllkörper- und Bodenkolonnen wurden über einen breiten Bereich verschiede-

ner Betriebsbedingungen untersucht. Durch die Wahl der Verfahrensführung und der Betriebsbedingungen kann Iod entweder ins Abgas geführt werden oder gemeinsam mit den Stickoxiden in der Waschsäure absorbiert werden. Im letzten Fall wird das Iod durch einen zusätzlichen Dampfstrip vor dem Rückführen der Waschsäure abgetrennt.

- Eine effektive Abgasfeinreinigung kann durch kalte Wäschen mit 30 - 50% HNO_3 plus H_2O_2 bei -35° bzw. -15°C oder durch 90% HNO_3 bei Temperaturen bis -55°C erreicht werden.
- Aus dem vorgereinigten Abgas können die Edelgase am Ende der Auflöserabgasstrecke durch eine drucklose Wäsche mit kaltem CCl_2F_2 selektiv herausabsorbiert werden.
- Das Spaltkrypton kann mit Ionenzerstäuberpumpen kontinuierlich in eine Metallmatrix eingebaut und drucklos gelagert werden.

2. Kurze Beschreibung der Edelgaswäsche mit CCl_2F_2 (R-12)

/2/, /3/

Ziel dieses Versuchs ist die Rückhaltung der Spalteredelgase Xe und Kr sowie von 14 CO_2 aus O_2 -haltigen Abgasen durch eine kontinuierliche, drucklose Wäsche mit CCl_2F_2 ohne extreme Akkumulation großer Kr-85 Inventare. Dabei kann Kr-85-freies inaktives Xe zur technischen Nutzung gewonnen werden.

Die Verfahrensbasis ist die gute Edelgaslöslichkeit in CCl_2F_2 . Es ist ungiftig, unbrennbar und als Kältemittel (R-12) gut verfügbar. Das vereinfachte Fließbild in der Abbildung zeigt, daß die Verfahrensführung einer konventionellen Gasabsorption bei sehr niedriger Temperatur und leichtem Unterdruck entspricht. Im Absorber werden die Edel-

gase mit dem kalten Lösungsmittel aus dem Abgas selektiv herausgewaschen. Im Wärmetauscher wird das Lösungsmittel bis fast zum Siedepunkt erwärmt, und im Fraktionator werden die mitabsorbierten Trägergase mit wenig R-12 Dampf ins Speisegas zurückgespült. Im Entgaser werden die Edelgase unter Rückfluß vollständig herausgekocht. Dann wird das unbeladene Lösungsmittel wieder über den Wärmetauscher zum Kolonnenkopf zurückgepumpt. Der Lösungsmittelkreislauf wird durch ein Adsorberbett sauber und trocken gehalten. In der ersten Kolonne wird das Xe zusammen mit CO₂ bei -120°C und in der zweiten Kolonne das schlechter lösliche Kr bei -150°C herausgewaschen.

Ergebnisse der Technikumsuntersuchungen: Auf der Grundlage von Stoffdatenmessungen, Auslegungsuntersuchungen und Verfahrensrechnungen wurde eine Technikumskolonne für 25 Nm³/h Abgasdurchsatz gebaut und in einer 12 m hohen Kühlbox auf 0,7 m² Stellfläche installiert. Nachfolgend sind die wichtigsten Kolonnendaten zusammengestellt:

Absorber:	1,8 m Länge	0,10 m Durchmesser
Fraktionator:	2,7 m Länge	0,075 m Durchmesser
Entgaser:	1,8 m Länge	0,10 m Durchmesser
Verpackungstyp:	Edelstahlgewebe	

Die wesentlichen Betriebsbedingungen und Versuchsergebnisse sind in nachfolgender Tabelle zusammengefaßt:

• Betriebsdruck:	1 bar	modellkonsistent
• R 12 - Fluß:	bis 450 kg/h	• Xe - Dekofaktor: > 10 ⁵
• Gas - Fluß:	bis 25 Nm ³ /h	(Kr - Dekofaktor: > 10 ³)
• Flutpunkt:	30 - 35 Nm ³ /h	• Rohproduktreinheit: Xe, CO ₂ , N ₂ O > 99,9 %
• Xe - Absorbtemperatur:	-100 bis -125 °C	(ohne R12 - Dampf) (Kr > 99,9 %)
(Kr - Absorbtemperatur:	≥ -145 °C)	• Kr/Xe Trennfaktor: > 10 ⁶
• Speisegas- komponenten	Trägergase: N ₂ , O ₂	• Verweilzeit Xe: ≤ 0,2h
	Produktgase: Xe, Kr, N ₂ O, CO ₂	(Verweilzeit Kr: ≤ 0,4h)
	Verunreinigungen: O ₃ , NO, CH ₄	• Stufenhöhe, Xe-Absorption: ≈ 0,2m
		(Stufenhöhe, Kr-Absorption: ≈ 0,4m)

Tab. Betriebsbedingungen und Versuchsergebnisse

In mehr als 1000 h Versuchsbetrieb konnten über 100 verschiedene Betriebsbedingungen untersucht werden; bei Parameterveränderungen wurden neue stationäre Betriebszustände in weniger als 1 h erreicht.

Der Prozeß wurde mit Hilfe der Stoffdaten und der Material- und Energiebilanzen modelliert. Die Versuchsergebnisse sind modellkonsistent. Rückhaltung und Reinheit der Edelgase sind hoch und können durch Änderung der Betriebsbedingungen oder Anlagenauslegung wunschgemäß eingestellt werden. Die Versuchskolonne war als Xe-Wäscher ausgelegt, wurde aber bei reduziertem Gasdurchsatz auch als Kr-Wäscher betrieben. Das stationäre Kr-Betriebsinventar ist sehr gering. Aus Untersuchungen zur Strahlenempfindlichkeit des Lösungsmittels an der TU München /4/ und unseren Ergebnissen läßt sich für den heißen Betrieb in einer Aufarbeitungsanlage mit 2 t Tagesdurchsatz eine sehr geringe Lösungsmittelzerersetzung von nur rund 1 kg/a abschätzen. Aufgrund des trockenen Lösungsmittels sind potentielle Korrosionsprobleme unwahrscheinlich.

Das Waschverfahren trägt der Sicherheit im Umgang mit radioaktiven Gasen in großem Ausmaß Rechnung: Es arbeitet bei leichtem Unterdruck und mit kleinem Kr-Inventar. Die Abgasvorreinigung bleibt einfach, weil das Verfahren wenig empfindlich gegen Abgasverunreinigungen ist. Lediglich "Ausfrierer" wie H₂O- und HNO₃-Dämpfe oder NO_x müssen durch die Vorreinigung auf ppm-Niveau entfernt werden; O₂ braucht nicht entfernt werden. Auch Ozon stört das Verfahren nicht. Mengen von 500 vpm O₃ im Speisegas wurden über mehrere Stunden eingespeist; O₃ wurde zusammen mit dem Xe abgetrennt und direkt im Produktstrom mit einem kleinen CuO-Katalysatorbett wieder zu O₂ zersetzt. Selbst die ca. 1 - 2 vpm CH₄-Spuren der Luft können bei geeigneten Betriebsbedingungen weitgehend ins Abgas gefahren werden, ohne das Kr-Produkt zu verunreinigen.

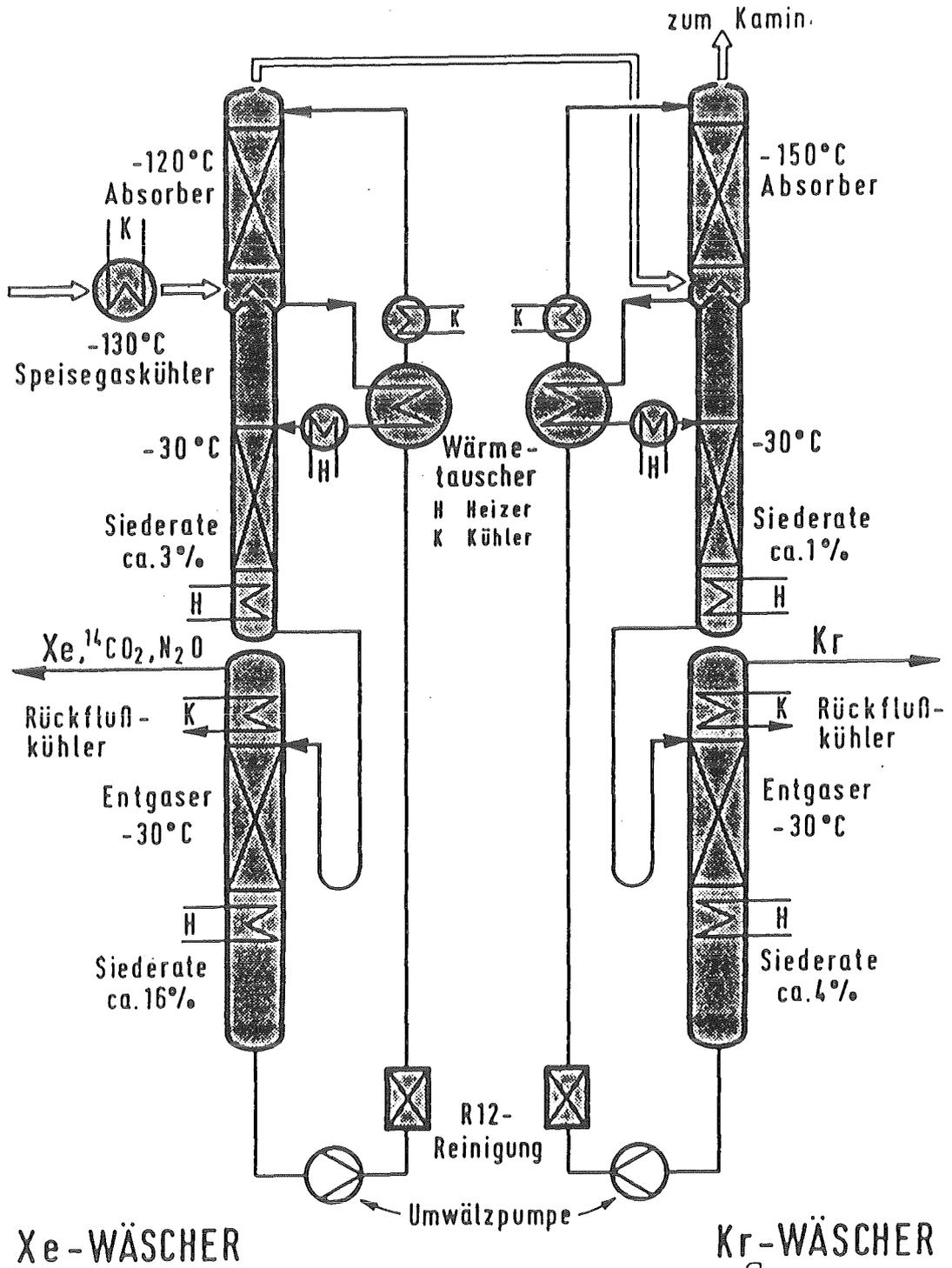
3. Stand der Entwicklungsarbeiten und Ausblick

Zur Zeit werden in den Technikumsanlagen Varianten des Verbundbetriebs für verschiedene Auflöserabgasverdünnung einschließlich der Abgasfeinreinigung, aber noch ohne die Edelgaswäsche untersucht. Für den kompletten Verbundbetrieb wird als letzte Komponente gerade der zweite Edelgaswäscher installiert und in Betrieb genommen. Der Einsatz eines modernen Prozeßleitsystems ist für 1986 vorgesehen und eine Voraussetzung für den anwendungsnahen Verbundbetrieb der Gesamtanlagen ohne extremen Personalbedarf beim Schichtbetrieb. Zweck der Arbeiten ist die weitere Verbesserung der Verfahrensführung und der Apparateauslegung durch zusätzliche Berücksichtigung von Aspekten, die eventuell erst beim direkten Verbund sichtbar werden und Sicherheit oder Zuverlässigkeit des Systems beeinträchtigen könnten. Das Ziel ist, Betriebserfahrungen für die Verfahrensführung und Auslegung von Prototypen zur Verfahrendemonstration in kommerziellen Aufarbeitungsanlagen zu sammeln.

Wir erwarten, daß die neuen Verfahren mit geringer Radionuklidakkumulation, der drucklose Betrieb ohne hohe Temperaturen und ohne Verwendung gefährlicher Hilfsstoffe sowie die Mehrfachberücksichtigung von Schadstoffen durch stufenweise Temperaturerniedrigung zur Verbesserung der Sicherheit, zur Vereinfachung der Technik und damit zur Zuverlässigkeit und Wirtschaftlichkeit beitragen. Das Grundkonzept basiert auf bekannter Technologie und kann zur Reinigung des Auflöserabgases in LWR-, Brüter- und HTR-Aufarbeitungsanlagen oder zur Reinigung der HTR-Verbrennungsabgase nach einer CO₂-Grobentfernung dienen.

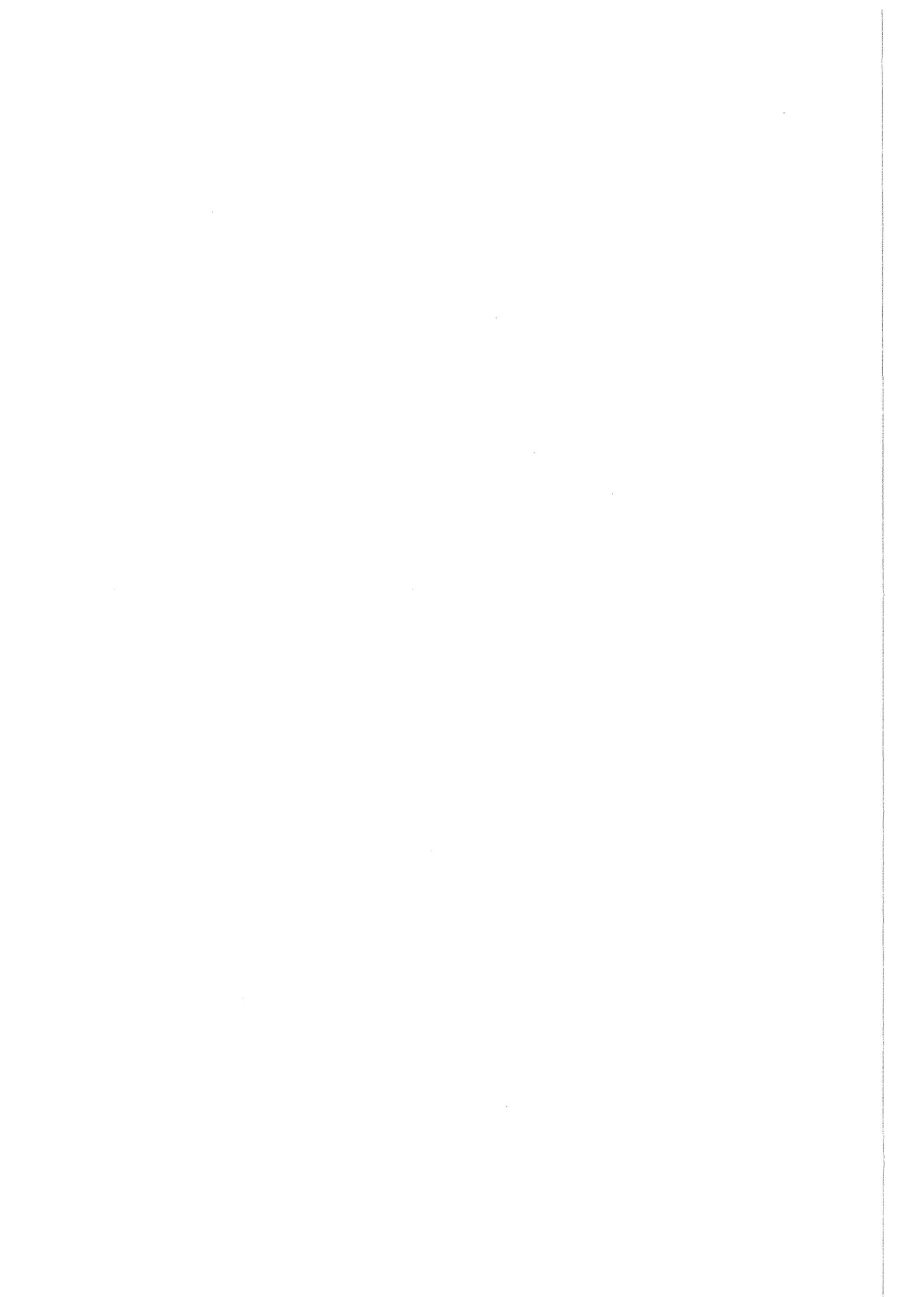
4. Literatur

- /1/ Empfehlung der Strahlenschutzkommission zur Rückhaltung radioaktiver Stoffe bei einer Wiederaufarbeitungsanlage; Bundesanzeiger, Nr. 128, Vol 35, 14. Juli 1983, S. 7037
- /2/ HEBEL, W., COTTONE, G., (CEC editors); "Methods of Kr-85 Management" vol.10 Chur, Harwood Academic Publishers 1983, p.277
- /3/ HENRICH, E., HÜFNER, R., WEIRICH, F., BUMILLER, W., WOLFF, A.; Proc. 18th DOE Nucl. Air Cleaning Conf., Baltimore August 12-16, 1984, p.959
- /4/ FÜRST, W., HEUSLINGER, H., Atomkernenergie-Kerntechnik 45 (1984), S.111



KfK
IHCH

ABB.8 VEREINFACHTES FLIESSBILD DER DRUCKLOSEN EDELGASWÄSCHE MIT CCl₂F₂



ADSORPTIVE KR-ABTRENNUNG AUS DEM AUFLÖSERABGAS UNTER BERÜCKSICHTIGUNG DER SPURENVERUNREINIGUNGEN

H. Ringel und G. Assmann
Institut für Chemische Technologie der
Kernforschungsanlage Jülich GmbH

1. Einleitung

In der Bundesrepublik Deutschland werden entsprechend einer Empfehlung der Strahlenschutzkommission Verfahren zur Kryptonabtrennung aus dem Abgas von Wiederaufarbeitungsanlagen entwickelt /1/. Unter dieser Zielsetzung wurde in den letzten Jahren bei der KFA Jülich ein Prozeß erarbeitet, der es ermöglicht, für diese Kr-85-Abtrennung ausschließlich Adsorptionsbetten einzusetzen. Es kann erwartet werden, daß dadurch eine störungsfreie und betriebssichere Kr-Rückhaltung erreicht wird. Die wesentlichen Prinzipien dieses Prozesses sind die Adsorption von Krypton sowie der weiteren Abgasverunreinigungen an Aktivkohle bei tiefer Temperatur und eine anschließende chromatographische Auftrennung der adsorbierten Gase in die gewünschten Fraktionen.

2. Abgasvorreinigung

Aus dem Abgas eines Auflösers werden zunächst in einer Abgashauptreinigung der größte Anteil an NO_x , die Aerosole und das Jod entfernt. Nach dieser Hauptreinigung besteht das Auflöserabgas aus der Spülluft (N_2 und O_2), das noch in etwa die folgenden Anteile enthält:

0,5 Vol% NO_x
1 Vol% H₂O
0,2 Vol% Xe
0,02 Vol% Kr
0,1 Vol% N₂O
300 ppm CO₂ sowie
ppm-Spuren an CH₄ u.a.

Die Angaben für die Edelgase Xe und Kr sind dabei rechnerische Mittelwerte, falls ein Auflöser von z.B. 200 kg/h SM-Durchsatz mit 100 Nm³/h Luft gespült wird. Die tatsächliche Edelgaskonzentration schwankt während des Auflöserbetriebs zwischen Null und dem 1 Vol%-Bereich.

Aus diesem Abgas müssen in einer Abgasvorreinigung vor der eigentlichen Kr-Abtrennung das Wasser sowie die aus dem NO_x-Wäscher kommenden restlichen Stickoxide abgetrennt werden. Das Wasser (das Spuren von Tritium enthält) würde die Kr-Abtrennanlage durch Ausfrieren verstopfen, ebenso das NO₂. Die Stickoxide NO und NO₂ müssen aber auch aus Sicherheitsgründen daran gehindert werden, in die mit Aktivkohle gefüllten Adsorber der Kr-Abtrennanlage zu gelangen.

Die Abtrennung von H₂O und NO_x erfolgt nach einem in /2/ eingehender beschriebenen Adsorptionsverfahren, dessen wesentliche Merkmale sind:

Coadsorption der beiden Verunreinigungen an einem säurefesten Molekularsieb bei Raumtemperatur und Regeneration der Molekularsiebsäulen durch Erwärmen auf 250°C sowie Spülen mit einer kleinen Menge des teilweise gereinigten Auflöserabgases. Dieses Spülgas wird dann vor die NO_x-Waschkolonne zurückgepumpt, und somit werden das titrierte Wasser sowie die NO_x-Reste in den Auflöserbereich zurückgeleitet. Im weiteren wird vermieden, daß sich die Abgasmenge für die Kr-Abtrennstufe erhöht. Das Abgas hat nach dieser Reinigungsstufe einen H₂O-Restanteil von \approx 1 ppm, der restliche NO_x-

Anteil liegt unter 1 ppm. für einen Abgasfluß von $100 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ist für eine 2-Säulenanlage der Molekularsiebinhalt einer Säule im Minimum etwa 70 l.

3. Verfahrensauswahl zur adsorptiven Kr-Abtrennung

Im Verlauf der Verfahrensentwicklung für ein adsorptives Kr-Abtrennverfahren wurden eine Reihe von Verfahrensvarianten experimentell untersucht /3/. Unter Berücksichtigung der gegebenen Randbedingungen, wie Heißzellentechnologie, höchste Betriebssicherheit und geringe Störanfälligkeit, zeigte sich, daß eine sehr tiefe Kühlung der Aktivkohle bedeutende Vorteile ergibt. Die Wirkung der Abtrennleistung von Aktivkohle für Krypton aus einem Luftträgerstrom in Abhängigkeit von der Temperatur ist in der Abb. 1 verdeutlicht. Die Adsorptionskapazität der Aktivkohle für die Adsorption von Kr aus einem N_2 -Kr-Gasgemisch, das 0,2 Vol% Kr enthält, steigt von 0,04 Nl Kr/l AK. bei 20°C auf 40 Nl Kr/l AK. bei -180°C . Daraus folgt nominell eine Reduzierung des Säulenvolumens um den Faktor von 1000, falls die Säule anstatt bei RT bei -180°C betrieben wird.

Die tatsächlich möglichen Reduzierungen des Säulenvolumens durch Säulenabkühlung sowie die weiteren Auswirkungen auf den gesamten Gasreinigungsprozeß wurden experimentell ermittelt. Die prinzipiellen Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt dargestellt. Durch starke Kühlung kann vor allem ein druckloser Betrieb und eine einfache, d.h. einstufige Prozeßführung erreicht werden. Für einen Abgasdurchsatz von $100 \text{ Nm}^3/\text{h}$ wird ein Gesamtsäulenvolumen von mindestens 200 l Aktivkohle benötigt, der Dekontaminationsfaktor von ≥ 2000 und die Kr-Produktkonzentration von $\geq 98\%$ sind bei weitem ausreichend. Der Heliumfluß für den Chromatographieprozeß muß etwa 4% des Abgasflusses betragen.

4. Experimentelle Untersuchungen zur Kr-Abtrennung

4.1 Versuchsaufbau

Die Versuche zur adsorptiven Kr-Abtrennung wurden in einer Experimentieranlage durchgeführt, die in der Abb. 2 schematisch wiedergegeben ist. Im wesentlichen bestand die Anlage aus zwei Adsorptionsdsäulen von identischer Bauart, die in Reihe geschaltet waren. Die Aktivkohlschüttung jeder Säule hatte eine Länge von 52 cm und einen Durchmesser von 3,5 cm. Über eine Mantelkühlung konnten die Säulen mit LN_2 gekühlt werden; erwärmt wurden sie durch eine elektrische Widerstandsheizung. Die Aktivkohle hatte eine Körnung von 0,5 - 0,75 mm mit einer spezifischen Oberfläche von $1050 \text{ m}^2/\text{g}$. Am Eingang der ersten Säule befand sich ein relativ großer Wärmeaustauscher mit $0,3 \text{ m}^2$ Austauschfläche, zwischen den Säulen ein zweiter kleinerer Wärmeaustauscher. Die Gaszusammensetzung konnte über Kapillarleitungen mit Hilfe eines Quadrupol-Massenspektrometers am Eingang der ersten Säule, zwischen den Säulen und am Ausgang der zweiten Säule gemessen werden.

4.2 Versuchsergebnisse

4.2.1 Krypton- und Xenonabtrennung

Mit der beschriebenen Anlage wurden eine Reihe von Parameteruntersuchungen ausgeführt, um die unter verschiedenen Gesichtspunkten, wie Anlagendurchsatz, Heliumverbrauch, Zykluszeit, Kryptonreinheit u.a., günstigsten Betriebsparameter zu ermitteln. Im folgenden werden nun die Versuchsparameter und die Ergebnisse für den "günstigsten" Betrieb angegeben:

Gasgemisch:	synt. Luft mit 0,1 Vol% und 0,01 Vol% Kr
Gascharge:	$V_G = 2000 \text{ Nl}$
Gasfluß:	$V_G = 1 \text{ Nm}^3/\text{h}$
Druck	drucklos am Säulenausgang, Druckverlust der Gesamtanlage $\approx 0,1 \text{ bar}$
Beladungstempe- ratur:	$T_1 = -130^\circ\text{C}$ (Säule 1) $T_2 = -160^\circ\text{C}$ (Säule 2)
He-Spülfluß bei Regeneration:	1 Nl/min
Beladezeit:	$t_b = 120 \text{ min}$
Regenerierzeit:	$t_{\text{reg}} = 120 \text{ min}$ (Spülung und Abkühlung)
He-Verbrauch:	80 Nl
Kr-Produkt- reinheit:	$\geq 98 \text{ Vol}\%$
Dekontamina- tionsfaktor:	$DF = 2300$

In der Abb. 3 ist der Ablauf der Gastrennung in einem Betriebsdiagramm dargestellt. Während der zweistündigen Beladung tritt gereinigte Luft aus der Säule 2 heraus, der Kr-Anteil in dieser Luft ist kleiner als die Meßgrenze von $\leq 1 \text{ ppm}$. Beim Beladungsende ist die Anlage in folgendem Zustand:

Die beiden Säulen stehen unverändert auf einer Temperatur von -130°C bzw. -160°C . Das gesamte Xenon (2 Nl) wurde im ersten Drittel der Säule 1 adsorbiert; das Krypton (0,2 Nl) wurde dagegen ungefähr je zur Hälfte in der Säule 1 und in der Säule 2 adsorbiert. In der Säule 1 ist jedoch das Krypton über die gesamte Säule gleichmäßig verteilt, während es sich in der Säule 2 - wegen der tieferen Säulentemperatur - ebenfalls nur im ersten Säulendrittel angesammelt hat. Die beiden letzten Drittel der Säule 2 werden für die anschließende chromatographische Gastrennung benötigt und

müssen daher zunächst Kr-frei sein. Im weiteren sind beim Beladungsende noch insgesamt ca. 75 Nl Luft auf beiden Säulen coadsorbiert. Dies bedeutet, daß während der Säulenbeladung von den 2000 Nl Gasgemisch ca. 1925 Nl, d.h. ca. 96%, gereinigt abströmen. Die Edelgase wurden demnach in der Säule adsorbierten Gasgemisch während der Beladung um den Faktor 26 angereichert.

Die beladenen Säulen wurden zur Regenerierung in der Regel mit 1 Nl He/min gespült und mit einer Heizrate von $3,3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ in 30 min auf -30 bzw. 60°C erwärmt. Bei Erreichen dieser Temperatur wurde die Heizung ausgeschaltet. Durch Isolationsverluste stiegen die Säulentemperaturen jedoch geringfügig mit $0,23^{\circ}\text{C}/\text{min}$ weiter an.

Nach einer Regenerationszeit von 66 min lag der Stickstoffanteil im abströmenden Gas unter 100 ppm, der O_2 -Anteil weit unter diesem Wert. Zu diesem Zeitpunkt wurde die Säulenheizung erneut eingeschaltet und die Adsorber mit einer mittleren Heizrate von $6,3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ erwärmt: Daraufhin brach nach $t_{\text{reg}} = 70$ min das Krypton durch. Die Kryptonkonzentration im Helium stieg stark an und erreichte Werte im Prozentbereich. Die durchschnittliche Konzentration des Kr-Peaks betrug ca. 2 Vol%. Nach insgesamt 10 Minuten war das Krypton vollständig desorbiert. Um den He-Verbrauch gering zu halten, wurde nun von Helium- auf Luftspülung umgeschaltet.

Falls Xenon von der Luft abgetrennt werden soll, kann alternativ jedoch auch weiter mit Helium gespült werden. Der He-Verbrauch würde dann von 4 auf 7% der Gascharge und das für einen kontinuierlichen Betrieb erforderliche Säulenvolumen um etwa $1/3$ ansteigen.

Um die Xe-Desorption zu beschleunigen, wurden die Säulen bis zu einer Endtemperatur von $+120^{\circ}\text{C}$ aufgeheizt. Aufgrund dieser starken Temperaturerhöhung brach bald nach dem Krypton,

aber deutlich davon getrennt, das Xenon durch. Dabei stieg der Xe-Anteil im abströmenden Helium bis auf ca. 40 Vol% an. Xenon war nach 12 min (Gesamtregenerationszeit = 93 min) vollständig desorbiert. Die mittlere Xe-Konzentration während des Xe-Peaks lag bei etwa 16 Vol%.

Nach Abschluß der Regeneration sind die Adsorber vor einer erneuten Beladung wieder auf ihre Beladungstemperatur abzukühlen. Die Versuchsanlage konnte in weniger als 27 min abgekühlt werden, womit die Bedingung: gesamte Regenerationszeit \leq Beladezeit erfüllt wurde. Dies würde bei einer zweisträngigen Anlage einen kontinuierlichen Betrieb erlauben.

4.2.2 Kr-Abtrennung unter Beachtung der Spurenverunreinigungen

Neben den Edelgasen Xenon und Krypton befinden sich im vorgereinigten Auflöserabgas noch weitere Gase mit geringen Anteilen, von denen die folgenden in ihrem Verhalten in der Anlage untersucht wurden: Lachgas (N_2O), das aus dem Auflöserprozeß stammt; CO_2 aus der Spülluft, das aber auch das im Kernreaktor gebildete C-14 enthält; Argon aus der Spülluft; CH_4 aus der Spülluft.

Das Betriebsdiagramm der Abb. 4 zeigt das Verhalten dieser Abgasbestandteile in der Versuchsanlage während eines Betriebszyklusses. Um in diesem Fall die einzelnen Gaskomponenten deutlich voneinander zu trennen, wurde ein Gesamtgasmenge von nur 1 Nm^3 geladen und ein vereinfachtes Aufheizprogramm mit langsamer Aufheizrate gewählt.

Das Argon der Luft tritt zusammen mit N_2 und O_2 aus den Säulen während der Beladung heraus und wird auch im an-

schließenden Chromatographie-Betrieb praktisch nicht von der Luft abgetrennt (ebenso werden N_2 und O_2 nicht aufgetrennt).

Das Methan wird dagegen praktisch nicht vom Krypton abgetrennt, d.h. es kann sich nicht in den Säulen anreichern und bedeutet somit kein Sicherheitsproblem.

Kohlendioxid und Lachgas verhalten sich relativ ähnlich und könnten nur unter weiterem Aufwand (Säulenvolumen und He-Einsatz) voneinander getrennt werden. Da mit dem Massenspektrometer prinzipiell nicht zwischen CO_2 und N_2O unterschieden werden konnte, sind ihre beiden Peaks nur qualitativ angegeben.

Das Xenon wurde mit dem angegebenen Temperaturprogramm praktisch vollkommen isoliert. Bei einer beabsichtigten Xenon-Reinstdarstellung und -Verwertung könnte es jedoch sinnvoller sein, das Xe, CO_2 und N_2O in einer Charge zu belassen und in einer anderen Gastrennanlage zu trennen bzw. zu reinigen.

Das Verhalten von NO_x und O_3 , die durch Radiolyse entstehen können, wurde nicht untersucht. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, daß Spuren dieser Radiolyseprodukte keine Probleme aufwerfen. NO dürfte zusammen mit dem N_2 oder zumindest mit dem Kr die Anlage verlassen, während NO_2 -Spuren wahrscheinlich in die Xe-Charge wandern würden. Eventuell gebildetes O_3 würde sich spätestens bei der Säulenregenerierung an der Aktivkohle wieder zersetzen.

5. Weitere Arbeiten für eine Anlagenvergrößerung

In der Tab. 1 sind kennzeichnende Anlagenparameter angegeben, die sich ergeben, wenn aus den Versuchen mit der Laboranlage von $1 \text{ Nm}^3/\text{h}$ Abgasdurchsatz direkt proportional auf

eine Großanlage mit $100 \text{ Nm}^3/\text{h}$ Durchsatz geschlossen wird. Die Angaben in der Tabelle sind daher nur als Anhaltswerte für eine Großanlage zu verstehen. Um zuverlässigere Angaben für eine Großanlage zu erhalten, ist es vorgesehen, den Prozeß in einer Pilotanlage von $10 \text{ Nm}^3/\text{h}$ Durchsatz zu untersuchen. Die Säulen für diese Pilotanlage enthalten die Aktivkohle in der Form einer zylindrischen Schicht, wobei die Schichtdicke unterhalb des inneren Säulendurchmessers der bereits untersuchten Säulen gehalten wird. Es wird erwartet, daß auf diese Weise die radialen Temperaturunterschiede - welche in besonderem Maße den Chromatographieprozeß während der Aufheizphase beeinflussen - bei der vergrößerten Anlage nicht stärker sind als bei der Laboranlage und somit eine Maßstabsvergrößerung keine gravierenden Probleme zeigt.

Das Produkt des Chromatographieprozesses ist zunächst ein Heliumstrom, in dem sich die jeweilige abgetrennte Gasfraktion befindet. Da es Stand der Technik ist, solch einen "verunreinigten" Heliumstrom in einer Heliumreinigungsanlage zu reinigen, wurde dieser Nebenprozeß nicht im Rahmen dieser Arbeit untersucht. Lediglich die Trennung von Helium und Krypton wurde experimentell demonstriert. Das He/Kr-Gemisch wurde dazu in eine mit Aktivkohle gefüllte Flasche geleitet, deren unterster Teil mit LN_2 gekühlt war. Auf diese Art konnte das Krypton ohne Schwierigkeiten mit der gewünschten Beladungsdichte von etwa 20 Nl Kr/l Aktivkohle in die Flasche eingelagert werden; das die Flasche verlassende gereinigte Helium hatte eine Kr-Restkonzentration, die unterhalb der Meßgrenze von 1 ppm lag. Flaschen dieser Art können direkt als Kr-Zwischen- oder Endlagerbehälter verwendet werden.

Literatur

- /1/ "Empfehlung der Strahlenschutzkommission zur Rückhaltung radioaktiver Stoffe bei einer Wiederaufarbeitungsanlage"
Bundesanzeiger, Nr. 128, Vol 35, 14. Juli 1983,
S. 7037
- /2/ Ringel, H. "Adsorptive Abtrennung von NO_x aus dem Auflöserabgas"
Bericht: Jül-1930, Juni 1984
- /3/ Meßler, M. "Entwicklung eines Verfahrens zur adsorptiven Abtrennung von Krypton-85"
Bericht: Jül-1988, März 1985

VERFAHRENSVARIANTE			KENNWERTE FÜR EIN ₃ VERFAHREN MIT 100 Nm ³ /h-DURCHSATZ			
Beladung	Trennung		V _{Säule} [m ³]	Ḃ _{He} [Nm ³ /h]	DF	Kr [Vol. %]
	Druck Temp.	Spülgas Druck Temp.				
1 bar RT	N ₂ 50 mbar +180°C	He 1 bar RT	10,8	62	440	90
10 bar RT	N ₂ 50 mbar +180°C	He 1 bar RT	5	11	400	90
10 bar -70°C	He 1 bar +120°C	-	2	30	1000	98
1 bar -160°C	He 1 bar +120°C	-	0,2	4	2300	98

Tab. 1: Übersicht für einige möglichen Verfahrensvarianten und deren Kennwerte für eine Großanlage

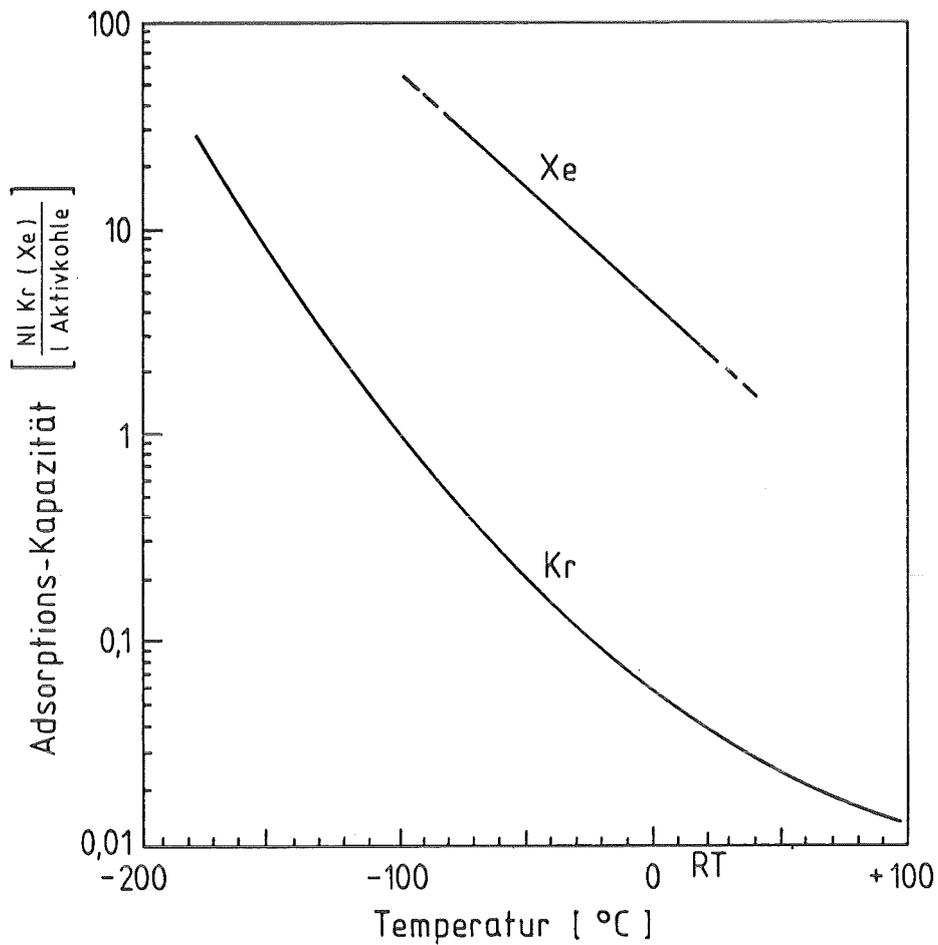


Abb. 1: Adsorptionskapazität von Aktivkohle für Krypton und Xenon in Abhängigkeit von der Temperatur (Gasgemisch: N₂ mit 2 Vol.% Xe und 0,2 Vol.% Kr, Druck: 1² bar)

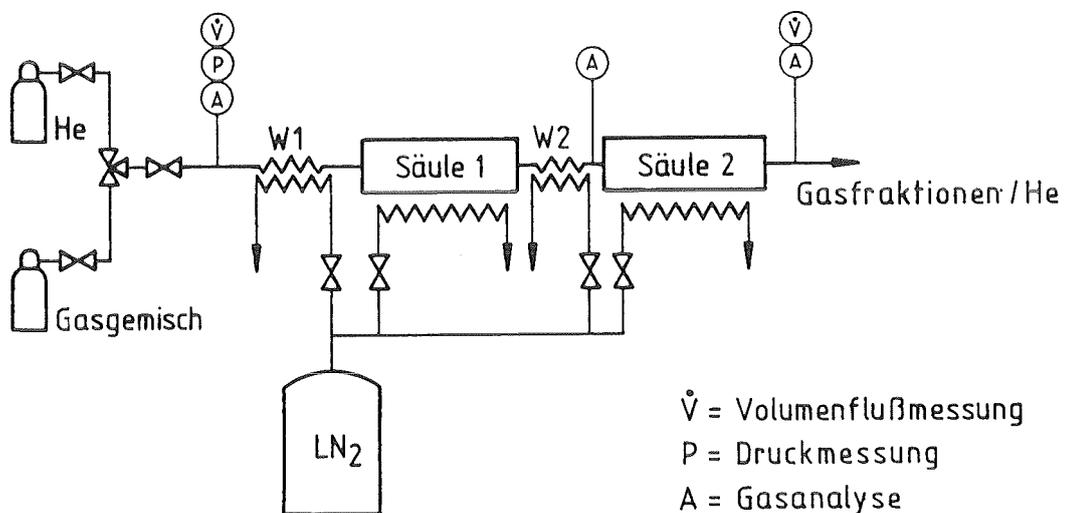


Abb. 2: Schema der Versuchsanlage zur adsorptiven Kryptonabtrennung

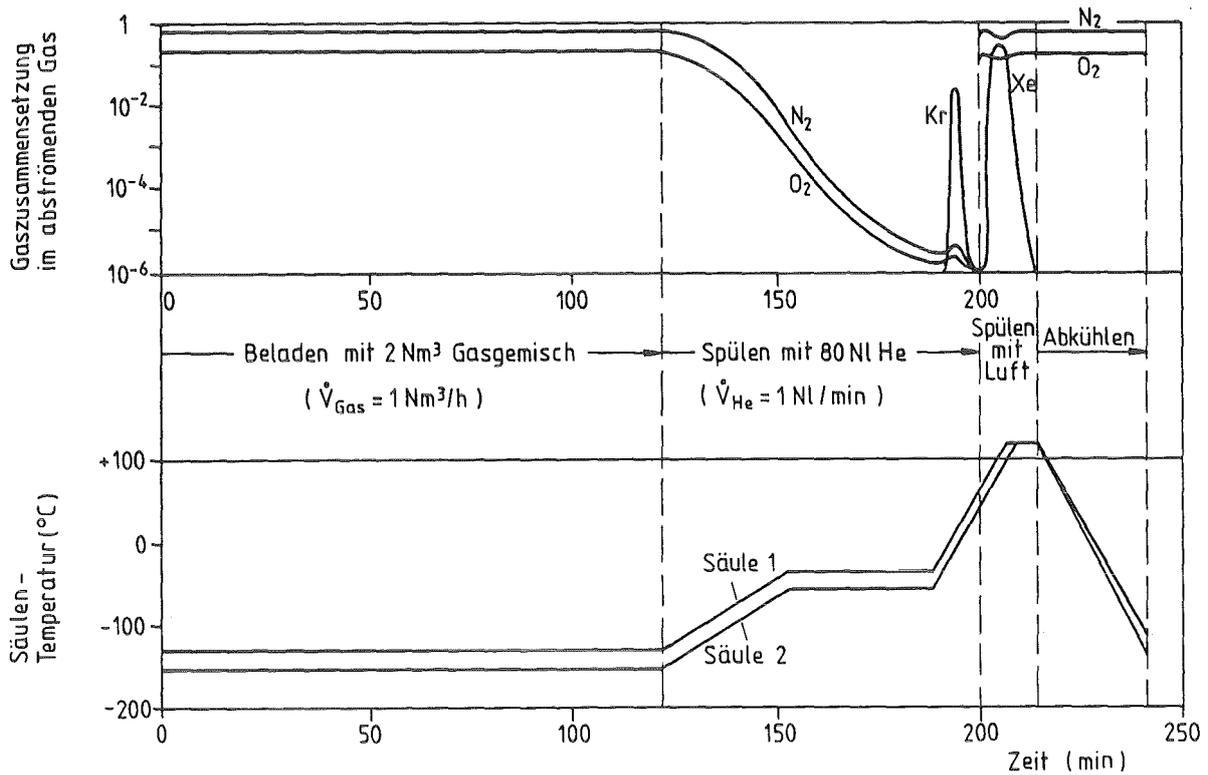


Abb. 3: Betriebsdiagramm für die adsorptiv/chromatographische Kryptonabtrennung (2 Säulen mit je 0,5 l Aktivkohle, Gasgemisch am Eingang: synth. Luft mit 0,1 Vol.% Xe und 0,01 Vol.% Kr)

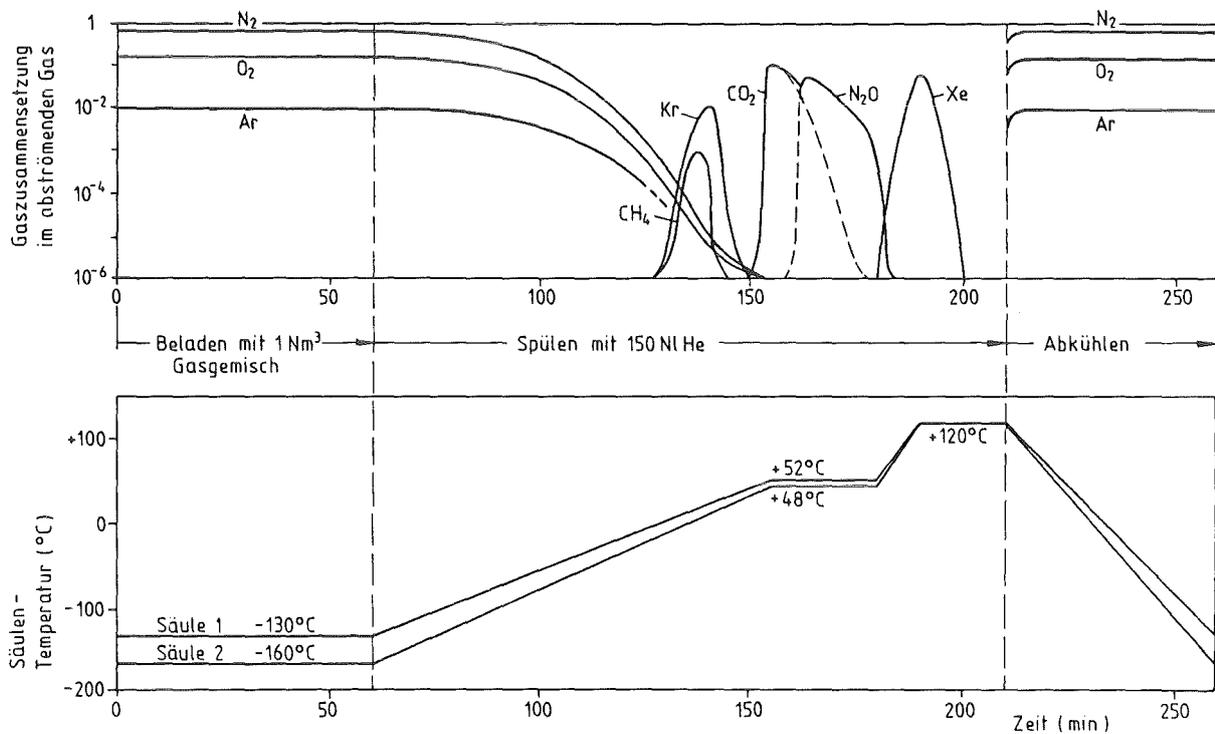


Abb. 4: Betriebsdiagramm für die Kryptonabtrennung unter Beachtung der Spurenverunreinigungen (Gaszusammensetzung am Eingang: N_2 mit 21 Vol.% O_2 ; 1 Vol.% Ar ; 0,1 Vol.% Xe ; 0,1 Vol.% N_2O ; 100 ppm Kr ; 10 ppm CH_4)