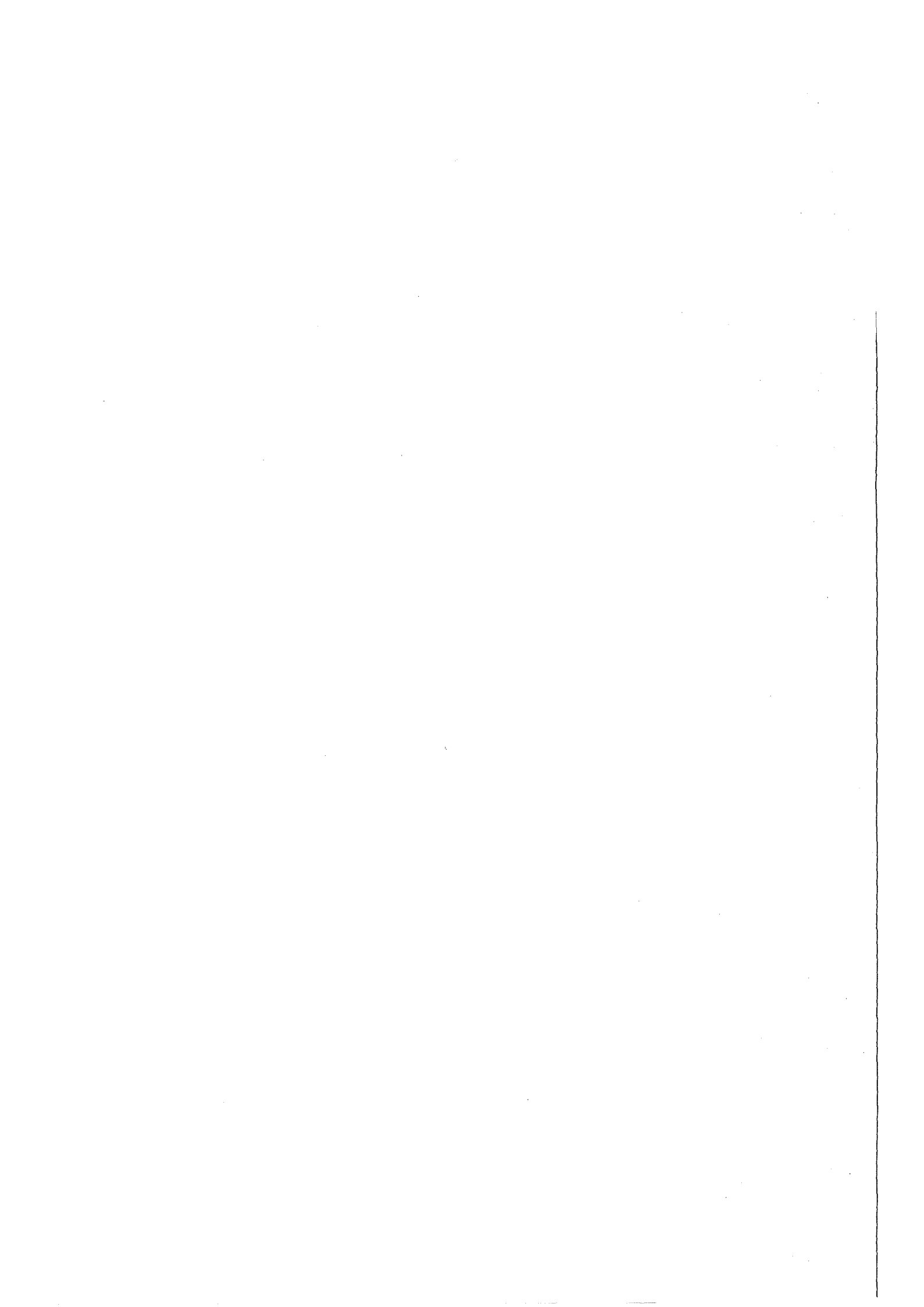


KfK 4659
August 1990

Lösungsmittelbrände in Wiederaufarbeitungsanlagen

W. Lindner
Laboratorium für Aerosolphysik und Filtertechnik
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

Kernforschungszentrum Karlsruhe



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Laboratorium für Aerosolphysik und Filtertechnik

Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

KfK 4659

PWA 6/90

Lösungsmittelbrände in Wiederaufarbeitungsanlagen

W. Lindner

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

In einem mehrjährigen experimentellen Arbeitsprogramm wurden der Ablauf und die Auswirkungen von Lösungsmittelbränden in Wiederaufarbeitungsanlagen untersucht. Schwerpunkte der Arbeiten waren die Bestimmung der Abbrandgeschwindigkeiten in freier Atmosphäre und in geschlossenen Behältern verschiedener Größe, die Bestimmung der Rußproduktion und die Messung der Freisetzung radioaktiver Partikeln.

Die Brandrate ist abhängig von der Brandfläche und erreicht bei 2 m² einen Maximalwert von ca. 150 kg/m² · h. In geschlossenen Behältern wurden aufgrund der abnehmenden Sauerstoffkonzentration und einer Teilinertisierung durch die entstehenden Brandprodukte (CO₂ und H₂O) geringere Werte ermittelt.

Der überwiegende Anteil des bei der Verbrennung von Lösungsmittel freigesetzten Rußes entsteht bei der Verbrennung von TBP. Bei dem im PUREX-Prozeß üblichen Mischungsverhältnis Kerosin/TBP 70/30 entstehen ca. 10 Gew.% des verbrannten LM als Ruß, bei reinem Kerosin beträgt die Rußfreisetzung 2 Gew.%. Die Rußpartikeln koagulieren sehr schnell zu kettenförmigen Agglomeraten von mehreren µm Größe.

Die Freisetzung von radioaktiven Partikeln, insbesondere von Uran, ist abhängig von der Beladung des TBP, es wurden Maximalwerte bis zu 10 % ermittelt.

Der Ruß und die Uranpartikeln können im speziell entwickelten Mehrschichten-sandbettfiltern mit hohem Wirkungsgrad abgeschieden werden. Sandbettfilter arbeiten zuverlässig bei Störfallbedingungen und bieten einen wirksamen Schutz für die nachgeschalteten Komponenten des Gebäudeabluftsystems.

Kerosene Fires in Reprocessing Plants

Summary

The thermodynamic and radiological consequences of accidental kerosene fires in reprocessing plants have been investigated and analyzed. The burning rate of kerosene fires depends mainly on the burning area and in closed containments on the available oxygen and the ventilation rate in the cells of the reprocessing plants. Maximum burning rates of $150 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$ were measured.

Burning kerosene-TBP mixtures produce large amounts of airborne soot. These particles agglomerate very fast to chainlike aerosols. The soot formation rate depends on TBP concentration and can be 10 % of the organic layer. The smoke production has a maximum at the end of combustion.

Uranium containing TBP releases radioactive particles during fires. The release rate depends on the uranium concentration in the organic liquid and might be up to 10 % of the uranium dissolved in the organic liquid.

Special safety filters were developed and tested under accident conditions. Multilayer sandbed filters have filtration efficiencies as high as HEPA filters and proved to have high resistivity against pressure, temperature, and chemicals.

Inhalt

	Seite
1. Einleitung	1
2. Schwerpunkte und Ziele des Arbeitsprogrammes	2
3. Störfallablauf und allgemeine Versuchsbedingungen	3
4. Die Experimente	4
4.1. Die wichtigsten Stoffdaten der verwendeten Flüssigkeiten	4
4.2. Flächenbrände in freier Atmosphäre	5
4.2.1. Versuchsparameter und -durchführung	5
4.2.2. Versuchsergebnisse	6
4.2.3. Diskussion	7
4.3. Flächenbrände in geschlossenen Behältern	7
4.3.1. Experimente im 4 m ³ -Gefäß	
4.3.1.1. Versuchsergebnisse und Diskussion	9
4.3.2. Experimente in 220 m ³ -Behälter	11
4.3.2.1. Versuchsbedingung und Ergebnisbericht	12
4.3.2.2. Einzeldarstellung und Diskussion der Ergebnisse	12
4.3.2.2.1 <i>Brandrate und Sauerstoffkonzentration</i>	12
4.3.2.2.2 <i>Temperatur und Druck im Brandkessel</i>	12
4.4. Aerosolentstehung bei Lösungsmittelbränden	13
4.4.1. Messung der entstehenden Aerosolmenge	14
4.4.2. Messung der Partikelform- und -größe	16
4.5. Gemischbrände organisch-wässrig	18
4.5.1. Experimente und Diskussion der Ergebnisse	18
4.6. Brände mit "beladenem" TBP	21
4.6.1. Herstellung der Versuchsflüssigkeiten	21
4.6.2. Einfluß des TBP-Nitrat-Komplexes auf den Brandverlauf	22
4.6.3. Zusammenfassung und Diskussion	24

	Seite
4.7. Die Freisetzung von Spaltstoff und Spaltprodukten bei Lösungsmittelbränden	24
4.7.1. Bestimmung der Freisetzung von Spaltstoff	
4.7.1.1. Laborexperimente	26
4.7.1.1.1 <i>Versuchskonzept und Dimensionierung</i>	26
4.7.1.1.2 <i>Sicherheitsmaßnahmen</i>	27
4.7.1.1.3 <i>Versuchsdurchführung</i>	28
4.7.1.1.4 <i>Versuchsauswertung und Ergebnisse</i>	28
4.7.1.2. Experimente mit Brandflächen bis max. 0,1 m ²	29
4.7.1.2.1 <i>Versuchsdurchführung und Ergebnisse</i>	30
4.7.1.3. Diskussion der Ergebnisse	30
4.7.1.4. Identifizierung der freigesetzten Uranpartikeln; Unterscheidung Ruß-Uran	32
4.7.2. Bestimmung der Freisetzung von Spaltprodukten	32
4.7.2.1. Versuchsdurchführung, Ergebnisse und Diskussion	33
5. Die Entwicklung von Störfallfiltern	34
5.1. Beschreibung des Versuchskreislaufes	35
5.1.1. Instrumentierung und Meßtechnik	37
5.2. Versuchsdurchführung	37
5.2.1. Verwendete Sandarten- und Körnungen	38
5.2.2. Eigenschaften des unbeladenen Filters	40
5.2.3. Eigenschaften des Filters während der Beladung	41
5.2.3.1. Abscheidegrad	42
5.2.3.2. Beladung	43
5.2.3.3. Druckverlust und Temperaturverlauf	44
5.2.4. Eigenschaften des beladenen Filters	46
5.2.5. Der Uran-Abscheidegrad des entwickelten Störfall-Sandbettfilters	46
5.2.6. Die Eigenschaften des Sandbettfilters bei Störfallbedingungen	47
Tabellen	51
Literatur	62

1. Einleitung

Die Wiederaufarbeitung abgebrannter Kernbrennstoffe hat das Ziel, die in den entladenen Brennelementen vorhandenen Spaltstoffe Uran und Plutonium zurückzugewinnen und sie für einen erneuten Einsatz im Reaktor zur Verfügung zu stellen. Weiterhin soll im Wiederaufarbeitungsprozeß eine Minimierung und endlagergerechte Konditionierung der radioaktiven Abfälle erfolgen.

Als Verfahren zur Wiederaufarbeitung hat sich der ursprünglich in den USA entwickelte PUREX - (Plutonium-Uranium-Reduction-Extraction) Prozess weltweit durchgesetzt [1]. Bei diesem Verfahren wird der Brennstoff zunächst in Salpetersäure gelöst. Die Wertstoffe Uran und Plutonium werden anschließend durch mehrstufige Extraktion mit Tributylphosphat (TBP) von den Spaltprodukten getrennt. Bei der technischen Durchführung der Extraktion ist ein gutes Fließverhalten (geringe Viskosität) des Extraktionsmittels und eine genügend große Dichtedifferenz zur wäßrigen Phase notwendig. Reines TBP erfüllt diese Forderungen nicht, man verwendet deshalb Lösungen in einem wasserunlöslichen Verdünnungsmittel [2]. Aufgrund der chemischen Stabilität gegen Salpetersäure, der Strahlenbeständigkeit und des relativ hohen Flammpunktes wird Kerosin als Verdünnungsmittel verwendet. Die TBP-Konzentration im Verdünnungsmittel beträgt bei fast allen technischen Wiederaufarbeitungsanlagen 30 Vol.%. Aufgrund der Verwendung von Kerosin als Verdünnungsmittel und TBP als Extraktionsmittel ist der PUREX-Prozeß prinzipiell mit dem Risiko eines Lösungsmittelbrandes behaftet. Um das Risiko eines Lösungsmittelbrandes und dessen Auswirkungen zu minimieren, wird eine Vielzahl aktiver und passiver Brandschutzmaßnahmen bei der Prozeßführung und beim Bau von Komponenten und Gebäuden berücksichtigt [3]. Unter Berücksichtigung dieser Maßnahmen führen systematisch durchgeführte Störfallanalysen zu sehr geringen Eintrittswahrscheinlichkeiten (ca. 10^{-6} bis $10^{-7}/a$) [4].

Um den Ablauf und die Auswirkungen von Lösungsmittelbränden quantitativ zu beschreiben, wurde bei LAF I ein mehrjähriges Forschungs- und Entwicklungsprogramm durchgeführt.

2. **Schwerpunkte und Ziele des Arbeitsprogrammes**

Die experimentellen Arbeiten werden in folgende Schwerpunkte unterteilt:

- Flächenbrände in freier Atmosphäre. In Abhängigkeit von der Brandfläche der Lachentiefe und der Lösungsmittelzusammensetzung wurden Brandablauf und Abbrandgeschwindigkeit bestimmt.
- Flächenbrände in geschlossenen Behältern. In Behältern von 4 m³ und 220 m³ Volumen wurde der Brandablauf bei verminderter Sauerstoffkonzentration und die Belastung der Behälter durch Druck und Temperatur untersucht.
- Gemischbrände organisch/wäßrig. Bei diesen Untersuchungen wurde unterstellt, daß neben der brennbaren organischen Flüssigkeit auch die wäßrige Phase ausläuft und den Brand beeinflusst.
- Brände mit "beladenem" TBP. Hierbei wurde die während des Brandes auftretende TBP-Nitratkomplex-Zersetzung untersucht und deren Einfluß auf den Brandablauf bestimmt.
- Aerosolfreisetzung bei Bränden. Die Menge des freigesetzten Rußes und dessen Partikelform- und -größe wurde in freier Atmosphäre und in geschlossenen Behältern gemessen.
- Aktivitätsfreisetzung bei Bränden. Für Aussagen zur radiologischen Umgebungsbelastung während eines Brandes sind diese Freisetzungsraten von großer Bedeutung. Die Menge und Form von freigesetztem Spaltstoff und Spaltprodukten wurde bestimmt.
- Entwicklung von Störfallfiltern. Parallel zu den genannten Punkten wurde ein Störfallfilter entwickelt, welches den anfallenden Ruß und die radioaktiven Partikeln mit hohem Wirkungsgrad abscheidet und dabei den hohen Belastungen durch Temperatur und Druck standhält.

Die genannten Schwerpunkte des Arbeitsprogrammes sind hier nur kurz erwähnt, in den folgenden Kapiteln wird die Vorgehensweise bei den Experimenten, die Versuchsparameter und Ergebnisse ausführlich beschrieben.

3. Störfallablauf und allgemeine Versuchsbedingungen

Bei der Störfallanalyse [4] werden verschiedene Möglichkeiten für den Beginn und Ablauf eines LM-Brandes betrachtet. Näher eingegangen wird auf einen Brand in einer Prozeßzelle aufgrund einer LM-Leckage aus Behältern oder Rohrleitungen. Neben der Leckage ist dazu eine Erwärmung des LM über den Flammpunkt und eine Zündquelle ausreichender Energie Voraussetzung. Die beiden letztgenannten Bedingungen werden bei den durchgeführten Experimenten als gegeben angesehen, quantitative Aussagen insbesondere zur notwendigen Zündenergie werden nicht gemacht. Das LM wurde "störfalluntypisch" mit einer offenen Flamme entzündet. Bei der Leckage von Behältern oder Rohrleitungen sind zwei verschiedene Brandabläufe denkbar. Erstens wird angenommen, daß die auslaufende Flüssigkeit auf dem Zellenboden eine Lache bildet und dann entzündet wird. Zweitens wird unterstellt, daß das austretende LM an der Leckstelle in feine Tröpfchen zerteilt wird und ein Spraybrand entsteht bzw. ein brennbares LM-Luftgemisch gebildet wird. Zur Ausbildung eines Sprays ist ein bestimmter Flüssigkeitsdruck erforderlich. Der PUREX-Prozeß ist drucklos, so daß ein nennenswerter Überdruck von ca. 2 bar nur am Boden der Pulskolonnen besteht. Eigene Versuche haben gezeigt, daß mit diesem Druck ein Spray mit feinen Tröpfchen nicht ausgebildet wird. Die Vorstellung, daß bei einem Druck von 2 - 3 bar und einem Leck (Korrosion, Riß) ein Spraybrand ähnlich wie bei einem Ölbrenner einer Hausheizung entstehen kann, ist unzutreffend.

Die erforderliche Energie zur Zündung von Tröpfchen ist höher als die für die Zündung von LM-Dampf über einer Lache. Auch aus diesem Grunde ist die Eintrittswahrscheinlichkeit für einen Spraybrand geringer als die für einen Lachenbrand. Bei den durchgeführten Experimenten wurde deshalb der Spraybrand nicht näher betrachtet.

Bei theoretischen Arbeiten zum Ablauf eines LM-Lachenbrandes wird nur der Brand in einer Prozeßzelle - d.h. bei abnehmender Sauerstoffkonzentration und begrenztem Sauerstoffangebot - betrachtet. Der größte Teil der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente fand in freier Atmosphäre statt. Dies muß bei der Übertragung auf die Vorgänge in der Zelle berücksichtigt werden. Bei dem besonders wichtigen Punkt der Aktivitätsfreisetzung - die Experimente wurden in freier Atmosphäre durchgeführt - ist die Übertragung der Ergebnisse eine konservative Vorgehensweise.

4. Die Experimente

4.1. Die wichtigsten Stoffdaten der verwendeten Flüssigkeiten

Die im PUREX-Prozeß überwiegend benutzte Zusammensetzung der organischen Phase besteht aus 70 Vol.% Kerosin und 30 Vol.% TBP. Diese Zusammensetzung wurde auch für die Experimente benutzt, Ausnahmen werden besonders erwähnt.

Das als Kerosin bezeichnete Verdünnungsmittel ist ein Gemisch aus n-Paraffinen folgender Zusammensetzung:

- n - C₁₀ 10 - 13 Gew.%
- n - C₁₁ 45 - 50 Gew.%
- n - C₁₂ 30 - 35 Gew.%
- n - C₁₃ 5 - 8 Gew.%

An Stelle der Mischung wird auch reines Dodekan verwendet. Die folgende Tabelle gibt die wichtigsten Daten von Kerosin, TBP und der Mischung 70/30 wieder.

	Kerosin	TBP	70/30
Flammpunkt °C	68	145	78
Zündtemperatur °C	210		230
Siedepunkt °C	190	289	235
Explosionsgrenzen Vol. %	0,4-5		0,45-8,7
Dichte g/cm ³ bei 25 °C	0,745	0,973	0,81
Heizwert kJ/kg	44 000	30 000	38 900

Bei Gemischbränden organisch/wäßrig wurde als wäßrige Phase 3 molare Salpetersäure verwendet.

4.2. Flächenbrände in freier Atmosphäre

Von besonderer Bedeutung bei der Beurteilung der Auswirkungen eines LM-Brandes ist die Brandrate (Abbrandgeschwindigkeit).

$$B_R = \frac{\text{verbranntes LM}}{\text{Brandfläche} \cdot \text{Brandzeit}} \left| \frac{\text{Kg}}{\text{m}^2 \cdot \text{h}} \right|$$

Durch Störfallanalysen ist die ausgelaufene LM-Menge und die Fläche der sich ausbildenden Lache bestimmbar. Mit Hilfe der experimentell zu bestimmenden Brandrate, der Brandfläche, der Verbrennungswärme und der ausgelaufenen LM-Menge kann die freigesetzte Wärmeleistung und die Brandzeit ermittelt werden. Diese Daten sind von Bedeutung für die Auslegung aktiver und passiver Brandbekämpfungsmaßnahmen und für die Berechnung der Wärmebelastung von Komponenten und Gebäuden. Da die Wärmeaufnahme durch die Wärmestrahlung der Flammen beeinflusst wird, wurden bei den Experimenten die Flammentemperaturen an verschiedenen Stellen gemessen.

4.2.1. Versuchsparameter und -durchführung

Die Versuche wurden mit runden Blechwannen mit bis zu 2 m² Fläche durchgeführt. Die Lachentiefe betrug immer 65 mm. Ausgehend von der Tatsache, daß beim Lachenbrand die Sauerstoffzufuhr von der Seite erfolgt und der Pfannenrand die Sauerstoffzufuhr behindert, wurde mit größer werdender Brandfläche auch der Pfannenrand erhöht. Als Maß dafür wurde der Winkel zwischen Pfannenrand und Flüssigkeitsoberfläche in der Mitte gewählt; dieser Winkel war immer gleich.

Mit Hilfe einer elektronischen Wiegeeinrichtung wurde die Gewichtsabnahme während des Brands kontinuierlich registriert. Zur Messung der Temperaturen in der Flüssigkeit und über der Brandpfanne wurden Thermoelemente verwendet (Versuchsaufbau siehe Abb. 1).

Neben der Brandfläche wurde die Temperatur des eingesetzten LM variiert, es wurden Versuche mit 15 °C, 30 °C und 60°C durchgeführt. Ergänzend zu der Standardmischung Kerosin/TBP 70/30 wurde reines Kerosin benutzt. Nach dem Einfüllen in die Brandpfanne wurde die Flüssigkeit zunächst auf die gewünschte Temperatur vorgewärmt. Das Zünden erfolgte durch punktförmiges Erhitzen der Flüssigkeitsoberfläche; nach dem Zünden breitet sich der Brand sehr schnell über die gesamte Fläche aus.

4.2.2. Versuchsergebnisse

Die Brandraten von Kerosin/TBP 70/30 bei verschiedenen Brandflächen sind in Bild 2 dargestellt. Die Werte von reinem Kerosin sind dort nicht aufgeführt, da keine nennenswerten Unterschiede zum Gemisch gemessen wurden. Die Brandraten in Bild 2 sind Integralwerte errechnet aus der verbrannten Menge und der Brandzeit. Die benutzte elektronische Wiegeeinrichtung gestattet auch Aussagen über Momentanwerte zu verschiedenen Brandzeiten. In Bild 3 ist das Gewicht des in die Pfanne eingewogenen LM als Funktion der Brandzeit für einen 0,8 m² Flächenbrand dargestellt. Es ist zu erkennen, daß die Gewichtabnahme pro Zeiteinheit annähernd eine Gerade ist, die Angabe der integral berechneten Werte für die Brandraten in Bild 2 ist damit zulässig und hinreichend genau. Während reines Kerosin vollständig verbrennt, verbleibt bei der Mischung 70/30 ein unbrennbarer Rückstand von ca. 3 - 8% des eingesetzten LM (siehe Bild 4). Dieser Rückstand besteht aus TBP und TBP-Zersetzungsprodukten, überwiegend HDBP. Temperaturmessungen ergaben, daß die brennende Flüssigkeit in einer wenige Millimeter dicken Schicht an der Oberfläche siedet. Die Siedetemperatur der Mischung 70/30 beträgt 235 °C, bei dieser Temperatur hat Kerosin einen höheren Dampfdruck als TBP und verbrennt deshalb bevorzugt. Die dadurch hervorgerufene Zunahme der TBP-Konzentration während des Brandes wurde durch Probenahme und chemische Analyse bei verschiedenen Brandzeiten bestimmt (Bild 5). Die Zunahme der TBP-Konzentration hat nur einen geringen Einfluß auf das Brandverhalten, die Rußfreisetzung während des Brandes hängt jedoch stark von der TBP-Konzentration ab (siehe Kap. 4.5)

Der aus Bild 2 zu entnehmende gleichmäßige Brandverlauf ist auch anhand der gemessenen Temperaturen in der Umgebung der Brandpfanne zu erkennen (Abb. 6). Thermoelemente, die sich immer in der Flammenzone befinden (z.B. Meßstelle 7 in Abb. 6) zeigen während der gesamten Branddauer eine Schwankung von ca. 100 °C, eine stetige Veränderung der Flammentemperatur ist nicht gegeben. Thermoelemente, die nicht immer mit der Flamme in Berührung sind, zeigen naturgemäß hohe Temperaturschwankungen an (Meßstelle 10 in Abb. 6). Die Flammentemperaturen sind weitgehend unabhängig von der Brandfläche, sie betragen 800 - 1000 °C. In Höhen bis zu 1 m über der Lache werden Maximaltemp. bis 1200 °C gemessen. Die maximale Flammenhöhe ist abhängig vom Lachendurchmesser. Bei den durchgeführten Bränden betrug die maximale Flammenhöhe ca. das 2,5-fache des Lachendurchmessers. Anhand der Temperaturverläufe von Thermoelementen, die sich in der Flüssigkeit befanden (Meßstellen 3 und 6 in Abb. 6) ist zu erkennen, daß in der Lache eine starke Temperaturschichtung vorliegt. Bei der Brandzeit T=15 erreicht Thermoelement Nr. 6

Siedetemperatur und befindet sich an der Flüssigkeitsoberfläche. Zu diesem Zeitpunkt zeigt Thermoelement Nr. 3, das sich 20 mm unter der Oberfläche befindet, eine Temperatur von 50 °C an. Dies zeigt, daß Kerosin eine sehr geringe Wärmeleitfähigkeit besitzt und ein Temperatenausgleich z.B. durch Konvektion nicht stattfindet.

4.2.3. Diskussion

Die Brandrate bei Lösungsmittelbränden nimmt bei Flächen bis zu 0,5 m² sehr stark mit größer werdender Fläche zu. Eine weitere Flächenvergrößerung bis zu 2 m² bewirkt eine geringe Zunahme der Brandrate bis zum Maximalwert von ca. 130 kg/m²h. Experimente anderer Autoren [5] mit Brandflächen bis 5 m² bestätigen diese Flächenabhängigkeit und die Maximalwerte. Die Sättigung der Brandrate kann mit der Geometrie des Brandes erklärt werden (Abb. 7). Die heißen Reaktionsgase erzeugen einen starken Auftrieb, der zur Reaktion erforderliche Sauerstoff kann nur axialsymmetrisch von der Seite zugeführt werden. Bei großen Flächen kann der Sauerstoff die Mitte der Brandfläche nicht erreichen, er wird durch den starken Auftrieb nach oben mitgerissen. Der entstandene Lösungsmitteldampf kann deshalb nur relativ weit entfernt von der LM-Oberfläche mit dem Sauerstoff reagieren. Die Sauerstoffkonzentration in der Reaktionszone wird durch die inertisierten Brandprodukte CO₂ und H₂O vermindert. Dies führt dazu, daß die Flammenzone in der Mitte der Lache weiter von der LM-Oberfläche entfernt ist und folglich die Aufheizung des LM dort geringer ist als am Lachenrand. Die geringere LM-Temperatur bewirkt eine geringere Verdampfungsrate bzw. Brandrate in der Lachenmitte.

Die Variation der Temperatur des eingesetzten Lösungsmittels hat im untersuchten Temperaturbereich bis 60°C nur einen geringen Einfluß auf die Brandrate. Dies war zu erwarten, da die Brandrate hauptsächlich von der Verdampfung an der LM-Oberfläche abhängt.

4.3. Flächenbrände in geschlossenen Behältern

Bei Bränden in geschlossenen Räumen ist das Gesamtsauerstoffangebot begrenzt, die Sauerstoffkonzentration ändert sich während des Brandes und die freigesetzten Reaktionsgase wirken inertisierend. Die Menge des maximal brennbaren Lösungsmittels hängt deshalb direkt vom Volumen des Brandraumes ab, bei einem Lösungsmittelüberangebot erlischt ein Brand selbständig. Auf-

grund der abnehmenden Sauerstoffkonzentration sind geringere Brandraten als in freier Atmosphäre zu erwarten.

Die durch einen Brand hervorgerufene Belastung der Behälter durch Druck und erhöhte Gastemperatur hängt von der Form und Größe der Behälter, der Art der Einbauten und von verwendeten Materialien ab. Deshalb können experimentell ermittelte Daten nicht unmittelbar auf die Verhältnisse in einer Prozeßzelle einer Wiederaufarbeitungsanlage übertragen werden.

Zur Verbesserung modelltheoretischer Annahmen für die Berechnung der Zellenbelastung bei einem LM-Brand sind die gewonnenen Daten jedoch von Bedeutung [6].

Bei der Durchführung der Experimente ist zu berücksichtigen, daß Prozeßzellen zur Abfuhr von Prozeßwärme mit einem Umluftkühlsystem ausgestattet sind (Abb. 8). Der Einfluß dieser ständigen Luftbewegung auf den Brandablauf wurde bei den Experimenten berücksichtigt. Für die Versuche standen zylindrische Stahlbehälter mit 4 m³ und 220 m³ Inhalt zur Verfügung.

4.3.1. Experimente im 4 m³-Gefäß

Ein Lösungsmittelbrand in einem geschlossenen Gefäß wird durch die folgenden Größen charakterisiert:

- Brandrate
- Sauerstoffverbrauch und Sauerstoffkonzentration bei Brandende
- Produktion der Reaktionsprodukte (CO₂ + H₂O)
- diverse Gastemperaturen

Diese Größen werden durch die folgenden Parameter beeinflusst:

- Brandfläche
- Lösungsmittelmenge
- Luftwechselzahl

Zur Durchführung der Versuche wurde das vorhandene Gefäß, ein Edelstahlbehälter mit 1 m Ø und 5 m zylind. Länge mit den erforderlichen Meßgeräten ausgerüstet (Abb. 9). Die dargestellten Meßgrößen wurden kontinuierlich registriert, so daß Aussagen über die Zeitverläufe gemacht werden können. Bei Geräten mit Gasentnahme wurde das entnommene Gas in den Versuchsbehälter zurückgepumpt. Zum Schutz der Geräte wurden Rußfilter (sie bestanden aus Patronen gefüllt mit Sand) vorgeschaltet. Zur Einstellung verschiedener Luftwechsel wurde ein geschlossener Kreislauf mit regelbarem Gebläse und Filter zur

Abscheidung des entstandenen Rußes installiert. Für Versuche ohne Luftwechsel wurde dieser Kreislauf durch Absperrklappen vom Versuchsbehälter getrennt. Die Zündung der Flüssigkeit erfolgte mit einem Schweißbrenner durch einen speziellen Flansch, der unmittelbar nach Brandbeginn in wenigen Sekunden geschlossen wurde.

4.3.1.1 Versuchsergebnisse und Diskussion

Es wurden 12 Experimente durchgeführt, als Verdünnungsmittel wurde Dodekan ($C_{12}H_{16}$) verwendet. Die Versuchsbedingungen und die wichtigsten Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die in der Tabelle angegebenen Werte beziehen sich auf den Zustand nach Brandende. Die Brandraten sind Integralwerte, errechnet aus der verbrannten Menge und der Brandzeit. Die Brandrate ist ebenso wie in freier Atmosphäre über die gesamte Brandzeit annähernd konstant und unabhängig von der eingesetzten LM-Menge (Abb. 10). Durch Luftwechsel wird die Abbrandgeschwindigkeit erhöht, es ergeben sich folgende Mittelwerte:

	Gefäß 90 Ø	Gefäß 200 Ø
Brandrate ohne Luftwechsel [kg/m ² · h]	18,2	33,6
Brandrate mit Luftwechsel [kg/m ² · h]	23,6	39,2

Dies ist durch die Zwangsdurchmischung der Behälteratmosphäre und durch die verbesserte Sauerstoffzufuhr an die brennende Lache zu erklären. Die in Tabelle 1 angegebenen Temperaturen sind Maximalwerte, die kurzzeitig aufgetreten sind. Zur Temperaturmessung wurden Thermolemente verwendet, eine Unterscheidung zwischen effektiver Gastemperatur und Wärmestrahlung durch die Flamme ist damit nicht möglich. Der zeitliche Verlauf der Temperatur 1 m über der Brandpfanne, der LM-Masse, des Behältersrucks sowie der CO₂- und O₂-Konzentration ist für die Versuche 2 bis 7 in Abb. 11 bis 15 dargestellt. Die relativ starken Schwankungen des O₂-Verlaufs sind auf die ungenügende Durchmischung der Behälteratmosphäre an der Probenahmestelle zurückzuführen. Bei allen Versuchen blieb der Behälter bis zum selbstständigen Erlöschen des Brandes geschlossen. Die verbrannte Menge LM und die Restsauerstoffkonzentration

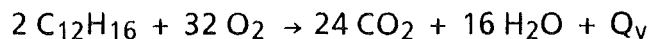
ist abhängig von der Brandfläche und von der bei Beginn eingesetzten LM-Menge. Aus Tab. 1 ergeben sich folgende Mittelwerte:

Gefäß Ø [mm]	LM eingesetzt [g]	LM verbrannt [g]	O ₂ -Restkonz. [%]	TBP-Konz. bei Brandende [%]
90	200	90	16,4	50
	70	52	17,4	65
200	500	120	13,8	35
	120	102	14,6	45

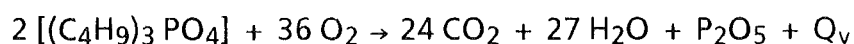
Nach [4] beträgt die theoretische Restsauerstoffkonzentration 12,9%. Die Erklärung für das von der eingesetzten Menge abhängige vorzeitige Erlöschen liegt in der TBP-Konzentrationsänderung und der Bildung von TBP-Zersetzungsprodukten während des Brandes (Abb. 5).

Die Brennbarkeit nimmt mit zunehmender TBP-Konzentration ab, auch in 21 % Sauerstoffatmosphäre verbleibt eine nicht brennbare Restflüssigkeit.

Die Messung des Sauerstoffverbrauchs, die Entstehung von CO₂ und H₂O als Verbrennungsprodukte und die verbrannte LM-Menge erlauben eine Bilanz der Verbrennungsreaktion. Bei der Verbrennung von Dodekan entsteht CO₂ und Wasser.



Tributylphosphat verbrennt zu CO₂, H₂O und Phosphorpentoxid



Bei unvollständiger Verbrennung entsteht CO und Ruß. Die Gesamtbilanz zwischen Verbrauch und Produktion ist für alle Experimente in Abb. 16 dargestellt. Dabei ist zu berücksichtigen, daß entstehendes Phosphorpentoxid nicht gemessen wurde und ein Teil des LM zu CO und Ruß reagierte. Bei der Bestimmung des Wassers konnte nicht ausgeschlossen werden, daß im Behälter Kondensation an den Wänden stattfand, wodurch ein Teil des Wassers nicht erfaßt werden konnte. Die Meßwerte für O₂ und CO₂ stimmen mit den theoretischen Werten nach den obigen Reaktionsgleichungen gut überein (Abb. 17 und 18).

4.3.2. Experimente im 220 m³-Behälter

Die Brände wurden in einer Anlage zur Untersuchung großer Natriumbrände durchgeführt [7]. Das Versuchsgefäß hat 6 m Ø, die zylindrische Höhe beträgt 6 m (Abb. 19). Der Behälter ist evakuierbar und druckfest bis 3,5 bar, zur Kühlung kann er von außen mit Wasser berieselt werden. Es wurden Brände mit max. 0,8 m² Brandfläche durchgeführt, die realen Verhältnisse in der Zelle einer Wiederaufarbeitungsanlage werden damit etwa im Maßstab 1:5 simuliert. Die Behälterinstrumentierung (Abb. 20) ermöglicht die Messung folgender Größen:

- Gasanalytik (O₂; CO₂; H₂O)
- Gastemperaturen
- Wandtemperaturen innen und außen
- Kühlwassertemperaturen (Zu- und Ablauf)
- Kühlwasservolumenstrom
- Druck im Kessel
- Gewicht des Brandgefäßes
- Aerosolmassenkonzentration
- Partikelgrößenverteilung

Der Brand kann mit einer Video-Einrichtung beobachtet und aufgezeichnet werden. Die Zündung der Flüssigkeit erfolgte durch einen druckdicht montierten, fernbedienbaren Schweißbrenner. Während des Zündvorganges war der Brandbehälter bereits dicht verschlossen. Die Beobachtung des Brandes erfolgte zu Beginn mit der Videokamera. Aufgrund der starken Rußentwicklung konnten zur Beobachtung nach 2 - 3 min nur noch Thermoelemente und ein in der Nähe der Flamme montierter Lichtleiter verwendet werden. Das Ende des Brandes wurde anhand des Temperaturverlaufs in der Flamme bestimmt. Wenige Minuten nach Brandende wurde der Behälter belüftet und dabei die verdampfenden LM-Reste die zündfähige Gemische bilden können, über eine Abgasreinigungsanlage abgeführt.

Die Messungen zur Aerosolanalyse (Massenkonzentration und Partikelgröße) konnten deshalb nur während des Brandes durchgeführt werden. In Kap. 4.4 wird darauf näher eingegangen.

4.3.2.1 Versuchsbedingungen und Ergebnisübersicht

Es wurden acht Versuche durchgeführt wobei zwei verschiedenen Brandgefäße (0,125 m² und 0,8 m²) benutzt wurden. Die eingesetzte LM-Menge und die LM-Zusammensetzung wurde variiert. Die gewählten Versuchsbedingungen und eine Ergebniszusammenfassung enthält Tabelle 2. Bei Versuch 6 und 8 wurde reines Kerosin verwendet, alle anderen Brände wurden mit Kerosin/TBP 70/30 durchgeführt. Die in Tab. 2 dargestellten Meßgrößen wurden kontinuierlich registriert.

4.3.2.2 Einzeldarstellung und Diskussion der Ergebnisse

4.3.2.2.1 Brandrate und Sauerstoffkonzentration

Der Verlauf der Sauerstoffkonzentration und der LM-Masse als Funktion der Brandzeit ist in den Abbildungen 21 bis 28 dargestellt. Der Anstieg der Sauerstoffkonzentration kurz nach Brandende ist auf das Öffnen des Brandkessels zurückzuführen. Die bereits in den vorausgegangenen Kapiteln gemachte Aussage, daß die Brandrate während der gesamten Brandzeit annähernd konstant ist, wird durch die Kurvenverläufe bestätigt. Lediglich kurz vor Brandende ist eine Abflachung der Kurven, d.h. Verringerung der Brandrate, zu erkennen.

Eine signifikante Abhängigkeit von der eingesetzten LM-Menge ist nicht gegeben (Abb. 29), auch hier besteht Übereinstimmung mit den beschriebenen Versuchen in freier Atmosphäre und im 4 m³ Behälter.

Die Flächenabhängigkeit der Brandrate ist in Abb. 30 dargestellt. Der Maximalwert beträgt danach ca. 100 kg/m² · h für Brände bis 2 m² Fläche. Die bei den Versuchen im 4 m³ Behälter gemachte Beobachtung, daß das LM nie vollständig verbrennt, obwohl das Sauerstoffangebot dafür ausreichen würde, wird bestätigt. Die verbrannte Menge und die damit verbundene Restsauerstoffkonzentration ist abhängig von der eingesetzten LM-Menge, TBP-Konzentration und der TBP-Konzentrationsänderung während des Brandes. Bei Versuchen ohne TBP (Nr. 6 und 8) verbrennt der größte Anteil bzw. wird die geringste Restsauerstoffkonzentration erreicht.

4.3.2.2.2 Temperatur und Druck im Brandkessel

Die Brandgefäße wurden axialsymmetrisch im Brandkessel angeordnet. Da die Brandflächen (0,8 m² und 0,125 m²) relativ klein sind im Vergleich zur Kesselfläche, stellt sich während des Brandes eine gleichmäßige Konvektionsströmung

ein (Abb. 31). Die durch diese Strömung hervorgerufene Temperaturverteilung in 4,1 m Höhe über der Brandpfanne ist für den Versuch Nr. 8 in den Abbildungen 32, 33, 34 dargestellt. In Abb. 32 ist der Brandbeginn zu erkennen, die in der Kesselmitte aufsteigende heiße Luft erreicht erst nach ca. 180 sec die für den Brand typische Temperatur von etwas über 300 °C. Ab 200 sec Brandzeit zeigen sich nur geringfügige Temperaturschwankungen (Abb. 33). Die Verminderung der Konvektion bei Brandende zeigt Abb. 34, nach 851 sec Versuchszeit ist die Temperatur über dem Kesselquerschnitt ausgeglichen. Die etwas asymmetrische Temperaturverteilung in den Abb. 32 bis 34 ist auf die Positionierung der Brandpfanne nicht exakt in Kesselmitte zurückzuführen.

Die in Tabelle 2 angegebenen Werte zur Gastemperatur beziehen sich auf den Zustand ausgeglichener Konvektion, sie wurden in 4,1 m Höhe in Kesselmitte gemessen (TE Nr. 10 in Abb. 20). Der zeitliche Verlauf dieser Temperatur, die Flammentemperatur und der Kesseldruck ist in Abb. 35 bis 42 dargestellt. Erwartungsgemäß ergibt sich eine unmittelbare Abhängigkeit des Kesseldrucks von der Gastemperatur.

4.4. Aerosolentstehung bei Lösungsmittelbränden

Bei den Auswirkungen eines Lösungsmittelbrandes in einer Wiederaufarbeitungsanlage spielt die Aerosolentstehung eine wesentliche Rolle. Die heißen Brandgase müssen kontrolliert über das Gebäudeabluftsystem abgegeben werden. Filtersysteme müssen dabei die entstandenen Brandaerosole mit hohem Wirkungsgrad abscheiden. Zur Beurteilung der Filterbelastung bzw. zur Auslegung spezieller Störfallfilter sind genaue Kenntnisse über das entstehende Brandaerosol notwendig. Folgende Punkte sind dabei zu berücksichtigen:

- entstehende Aerosolmenge
- Neigung zur Agglomeration bzw. Filterkuchenbildung
- Partikelform und -größe.

Bei der vollständigen Verbrennung von Kerosin und TBP entstehen nur gasförmige Brandprodukte (CO_2 , H_2O und P_2O_5), bei unvollständiger Reaktion außerdem noch CO und Ruß. Die Rußbildung hängt von der Reaktionstemperatur und vom Sauerstoffangebot ab. Beim Brand von LM aus der Wiederaufarbeitung können zusätzlich noch radioaktive Stoffe (Brennstoff, Spaltprodukte) partikelförmig freigesetzt werden. Zunächst wird jedoch nur der Ruß betrachtet, die Freisetzung von Brennstoff und Spaltprodukten wird in Kap. 4.7 behandelt.

Bei den Untersuchungen zur Aerosolentstehung werden Brände in freier Atmosphäre und in geschlossenen Behältern betrachtet.

4.4.1. Messung der entstehenden Aerosolmenge

Die in Gebäudeabluftsystemen installierten Filter bzw. spezielle Störfallfilter arbeiten nicht kontinuierlich wie beispielsweise abreinigbare Schlauchfilter oder Elektrofilter bei Reinigung der Abluft von Industrieprozessen.

Die Filtereinsätze werden nach einer bestimmten Betriebszeit (Standzeit) ausgebaut und durch neue ersetzt. Als Austauschkriterium dient der Filterdifferenzdruck, der durch die abgeschiedene Staubmenge hervorgerufen wird. Störfallfilter müssen zumindest das gesamte Aerosol eines Störfalls abscheiden, der Differenzdruck darf dabei 30 mbar nicht überschreiten. Der Differenzdruck hängt von der Gasgeschwindigkeit und von der Filterbeladung ($B =$ abzuscheidender Staub/ Filterfläche) ab. Zur Ermittlung der Filterfläche ist somit die Bestimmung der abzuscheidenden Aerosolmenge sehr wichtig. Aus Sicherheitsstudien zum Lösungsmittelbrand sind Leckagemengen und maximal brennenden LM-Mengen bekannt [4], zu messen ist folglich die Menge des entstehenden Rußes bezogen auf die brennende LM-Menge.

Beobachtungen bei Brandversuchen in freier Atmosphäre zeigen, daß erhebliche Mengen Ruß freigesetzt werden und daß die Freisetzung nicht konstant während der gesamten Brandzeit ist. Die Rußentwicklung nimmt kurz vor Brandende deutlich zu (Abb. 43 u. 44). Deshalb wurde nicht nur die integral erzeugte Rußmenge sondern auch der zeitliche Verlauf der Freisetzung gemessen. Dazu wurde der 4 m³-Versuchsbehälter als Kamin und Aerosolsammelbehälter verwendet (Abb. 45). Der unten im Behälter mittels Lachenbrand erzeugte Ruß wurde abgesaugt und an einem Schwebstofffilter Klasse S (HEPA) abgeschieden. Durch Wiegen des Filters konnte die integrale Rußerzeugung bestimmt werden. In kurzen Zeitabständen wurde die Ruß-Massenkonzentration des Gesamtvolumenstromes gemessen. Der Gesamtvolumenstrom und die eingesetzte Lösungsmittelmenge wurde dabei variiert. Bild 46 zeigt den Verlauf der Aerosolmassenkonzentration im Abluftstrom für drei verschiedene Volumenströme, die Zunahme der Rußproduktion kurz vor Brandende ist dabei deutlich zu erkennen. Mit der momentanen Massenkonzentration, dem Volumenstrom und der Meßzeit (Brandzeit) konnte für die einzelnen Zeitabschnitte die jeweilige freigesetzte Rußmasse errechnet werden.

$$M_R = C_M \cdot \dot{V} \cdot t$$

$$C_M = \text{Massenkonz. g/m}^3$$

$$\dot{V} = \text{Gesamtvolumenstrom m}^3/\text{h}$$

t = Meßzeit h

M_R = Rußmasse g

Für den gleichen Zeitabschnitt kann die verbrennende LM-Masse ermittelt werden:

$$M_{LM} = B_R \cdot A \cdot t$$

B_R = Brandrate kg/m² h

A = Brandfläche m²

t = Meßzeit h

Der Rußfreisetzungsfaktor ist dann:

$$F_R = M_R / M_{LM} \cdot 100 \%$$

Mit der Einführung von F_R und einer von den Versuchsbedingungen unabhängigen Darstellung der Brandzeit $T_{100\%} = M_{LM} / B_R \cdot A$ ergibt sich die in Bild 47 dargestellte Charakteristik der Rußfreisetzung. Um bei verschiedenen Brandzuständen die Rußfreisetzung zu bestimmen, ist die Kenntnis der LM-Menge, der Brandfläche und der Brandrate erforderlich. Für grobe Abschätzungen ist ein mittlerer Freisetzungsfaktor von 10-12% ausreichend. Diese Angaben beziehen sich auf das LM-Gemisch 70/30. Die Freisetzung von Ruß bei reinem Kerosin wurde nach der gleichen Methode bestimmt, sie beträgt nur 2% und ist während der gesamten Branddauer annähernd konstant (Abb. 47). Dies bedeutet, daß Ruß überwiegend bei der Verbrennung des TBP entsteht. Die bisher gemachten Angaben zur Aerosolproduktion beziehen sich auf Brände in freier Atmosphäre, da der Versuchskessel unten geöffnet war und deshalb immer genügend Sauerstoff zur Verfügung stand. Bei der Bestimmung der Aerosolproduktion im geschlossenen Behälter muß der gesamte Gasvolumenstrom wieder in den Behälter zurückgefördert werden (siehe Abb. 9). Damit eine zu starke Beeinflussung des Brandes vermieden wird, muß dabei der Gesamtvolumenstrom (Luftwechselzahl) relativ gering sein. Die zeitliche Auflösung der gemessenen Aerosolproduktionsrate ist deshalb geringer als in freier Atmosphäre. Die Aerosolproduktion kurz vor Brandende ist ebenfalls geringer, da im Behälter weniger TBP verbrennt, es verbleibt immer ein Rückstand, der aus TBP und TBP-Zersetzungsprodukten besteht. Der mittlere Rußfreisetzungsfaktor beträgt für Brände im geschlossenen Behälter ca. 8%.

4.4.2. Messung der Partikelform und -größe

Angaben in der Literatur weisen darauf hin, daß bei LM-Bränden Partikeln sehr unterschiedlicher Größe entstehen. Nach [8] entstehen neben einzelnen Partikeln von 0,2 μm Größe auch Aggregate von mehreren μm Größe, als mittlere Partikelgröße wird 1 μm angegeben. Die Partikelform und -größe hängt vom Sauerstoffangebot während des Brandes ab. Auch in [9] wird die Bildung kettenförmiger Aggregate sehr unterschiedlicher Größe beschrieben. Es wurde deshalb zunächst die Bildung dieser Agglomerate und die maßgeblichen Brandbedingungen ausführlich untersucht. Die Rußpartikeln wurden dazu auf Nucleporefiltern oder an Haarkristallen abgeschieden und mit dem Elektronenmikroskop untersucht. Abb. 48 zeigt, daß Rußaerosole aus Agglomeraten kleiner Primärpartikeln bestehen. Eine vergrößerte elektronenmikroskopische Aufnahme (Abb. 49) läßt erkennen, daß diese Primärpartikeln annähernd kugelförmig sind und sich kettenförmig aneinanderlagern. Die Auswertung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen ergibt für die Primärpartikeln einen geometrischen Durchmesser von 0,05 μm . Die Aerosole bei den Aufnahmen Abb. 48 und 49 wurden an Haarkristallen in der Flamme gesammelt. Die Primärpartikeln agglomerieren offensichtlich bereits in der Flamme und waren einzeln nicht nachweisbar.

In Kap. 4.4.1 wurde beschrieben, daß die Rußproduktion hauptsächlich von der TBP-Konzentration des LM abhängt. Es ist zu erwarten, daß auch die Partikelform und -größe von der TBP-Konzentration abhängt. Die Partikeln haben bei Brandbeginn eine ausgeprägte Kettenstruktur, bei Brandende, d.h. erhöhter TBP-Konzentration, sind sie eher tropfenförmig. Abb. 50 zeigt ein Aerosol bei Brandbeginn (30% TBP, 70% Kerosin) und bei Brandende (50% TBP, 40% TBP-Zersetzungsprodukte). Chemische Analysen von Aerosolproben haben ergeben, daß an die Rußpartikeln bei Brandende größere Mengen Oxidationsprodukte wie Phosphorsäure und Ölderivate angelagert sind. Diese flüssigen Substanzen führen zu einer Verklumpung der Rußketten.

Ein ähnlicher Effekt wird bei Bränden in geschlossenen Containments beobachtet. Abb. 51 zeigt sowohl eine Aufnahme eines Aerosols, das direkt in der Flamme durch Ablagerung von Haarkristallen entnommen wurde, als auch ein gealtertes Ruß-Aerosol aus dem geschlossenen Behälter. Die kettenförmigen Agglomerate sind hier klumpenförmig zusammengeklebt, vermutlich durch Adsorption von Wasser, das als Reaktionsprodukt in großer Menge bei der Verbrennung entsteht und im Behälter die Luftfeuchte auf mehr als 90% erhöht.

Bei der Angabe der Partikelgröße von LM-Brandaerosol ist es notwendig, die Art des Brandes, die LM-Zusammensetzung, die Umgebungsatmosphäre und das Alter anzugeben. Für die Bestimmung der Partikelgrößen wurden zwei Verfahren angewendet:

Mit dem "Andersen Impactor Mark III" wurde der aerodynamische Partikeldurchmesser bestimmt. Die gravimetrische Auswertung ergibt den mittleren massenbezogenen aerodynamischen Durchmesser. Weiterhin wurde der geometrische Durchmesser durch Zählen der Partikel auf elektronenmikroskopischen Aufnahmen bestimmt. Diese Methode ergibt den anzahlbezogenen mittleren geometrischen Durchmesser.

Bei der Bestimmung des geometrischen Durchmessers anhand elektronenmikroskopischer Aufnahmen ist zu beachten, daß durch subjektive Definition von Einzelpartikeln - insbesondere bei großen Agglomeraten - sowie durch eventuelle Agglomeration während der Probenahme Fehler entstehen können.

In Tabelle 3 sind die gemessenen Partikeldurchmesser zusammengestellt.

Die bisherigen Untersuchungen zeigen, daß Rußaerosole bereits in der Flammenzone zu kettenförmigen Agglomeraten koagulieren, einzelne Primärpartikeln sind nicht nachzuweisen. Um das Aerosolverhalten über sehr lange Zeiten zu verfolgen, wurden spezielle Experimente im 220 m³ Brandkessel durchgeführt. Im geöffneten Kessel wurde LM verbrannt, der entstehende Ruß wurde im Kessel gesammelt. Nach Brandende wurde der Kessel verschlossen. Über einen Zeitraum von insgesamt 112 Stunden wurde dann die Massenkonzentration und die Partikelgröße mehrmals gemessen. Abb. 52 zeigt Rußpartikeln 5 h und 95 h nach Brandende. Die Massenkonzentrationen betragen zu diesen Zeiten 80 bzw. 1 mg/m³. Es ist zu erkennen, daß die sehr schnell entstehenden Partikelketten sich während sehr langer Verweilzeiten im luftgetragenen Zustand sehr wenig verändern. Der gemessene Zeitverlauf der Massenkonzentration wurde mit dem Rechenprogramm PARDISEKO [10] nachgerechnet, wobei eine gute Übereinstimmung gefunden wird (Abb. 53). Wichtige Randbedingungen für dieses Aerosolverhalten sind die Anfangsmassenkonzentrationen und die ruhende Gasatmosphäre im Behälter. Bei den Brandversuchen gemäß Tab. 2 wurde die Rußmassenkonzentration während der Brände gemessen, wobei die in Abb. 31 dargestellte Konvektionsströmung im Kessel ausgebildet ist. Die Aerosolentstehung hängt dabei stark von der Brandfläche ab, denn die Brandfläche beeinflusst wesentlich die Konvektion und die Aerosolquellstärke.

Für die Rußmassenkonzentration im Behälter ergeben sich deshalb für die Brände mit 0,8 m² Fläche große Unterschiede zu den Bränden mit 0,125 m² Fläche (Bild 54). Bei den Bränden mit kleiner Fläche - d.h. geringer Gaskonvektion - steigt die Massenkonzentration während der Brandzeit stetig an, d.h. die Aerosolquelle (ca. 650 g/h) ist größer als die Abscheidemechanismen (im wesentlichen Sedimentation und Diffusion an die Behälterwände). Bei den größeren Bränden - starke Konvektion - wird nach Erreichen einer Maximalkonzentration noch während des Brandes ein starker Abfall der Massenkonzentration gemessen, d.h. die Abscheidung ist größer als die Aerosolquelle. Der Grund hierfür ist einmal eine verstärkte Sedimentation durch Koagulation bei höherer Massenkonzentration. Weiterhin wird eine erhöhte Aerosolabscheidung durch die turbulente Konvektionsströmung im Behälter bewirkt. Wie schon erwähnt erzeugen die Brände ohne TBP die geringste Massenkonzentration im Behälter (Versuche Nr. 6 und 8 in Bild 54). Der weitere Verlauf der Aerosolmassenkonzentration konnte bei diesen Experimenten nicht gemessen werden, da der Brandkessel aus Sicherheitsgründen (Verdampfung von heißem LM) sofort nach Brandende geöffnet wurde.

4.5. Gemischbrände organisch-wäßrig

Zur Verbesserung des Extraktionswirkungsgrades und zur Verkürzung der Kontaktzeit wird im PUREX-Prozeß die wäßrige und organische Flüssigkeit in Mischabsetzern oder Pulskolonnen intensiv durchmischt. Dabei entsteht eine Emulsion, die sich aufgrund der Dichteunterschiede durch Schwerkraft wieder selbständig entmischt. Bei Störfallbetrachtungen muß auch die Leckage beider Flüssigkeiten angenommen werden. Nach dem Auslauf bilden diese eine Lache, in der die leichtere organische Flüssigkeit (LM) die wäßrige Flüssigkeit (HNO₃ unterschiedlicher Molarität) überdeckt und brennen kann.

Der Ablauf dieser Gemischbrände wurde untersucht, die folgenden Parameter wurden dabei variiert:

- Volumenverhältnis organisch/wäßrig
- Lachentiefe
- HNO₃-Konzentration der wäßrigen Phase.

4.5.1. Experimente und Diskussion der Ergebnisse

Zur Interpretation des Brandablaufes ist die Registrierung der Gewichtsabnahme des brennenden Gefäßes gut geeignet. Bei reinen LM-Bränden ergibt sich eine

stetige Gewichtsabnahme während der Brandzeit (siehe Kap. 4.2.2). Bei Gemischbränden ergibt sich eine Unterteilung in 3 oder 4 Brandphasen (Abb. 55). Zunächst wird der Brandablauf an Hand des in Abb. 55 dargestellten Diagramms erläutert.

Phase I

Der Brand beginnt mit der für die jeweilige Fläche typischen Brandrate, die unterschichtete HNO_3 beeinflusst den Brand nicht. Durch Wärmestrahlung der Flamme wird die gesamte Flüssigkeit erwärmt.

Phase II

Bei Erreichen der Siedetemperatur beginnt die Salpetersäure plötzlich und sehr heftig zu sieden. Die entweichenden Dampfblasen durchmischen die beiden Flüssigkeiten und reißen Flüssigkeitstropfen nach oben in die Flammenzone, es kommt zu einer kurzzeitigen starken Zunahme der Brandrate (Gesamtverdampfungsrate). Die aufsteigenden Dampfblasen verdrängen den Lösungsmitteldampf an der Lachenoberfläche. Dadurch wird der LM-Brand stark vermindert oder kann ganz erlöschen.

Phase III

In der durchmischten Flüssigkeit stellt sich eine gleichmäßige Temperatur ein, die etwas über der Siedetemperatur der Salpetersäure liegt. Die Dampfblasenbildung ist vermindert, das LM verbrennt gleichmäßig. Phase III dauert bis zum vollständigen Entweichen der HNO_3 . Bei HNO_3 -Überangebot verbleibt ein Rest, Phase III dauert dann bis Brandende.

Phase IV

Nach dem vollständigen Entweichen der HNO_3 verbrennt das restliche LM mit der für die Fläche typischen Brandrate.

Eine Variation der HNO_3 -Konzentration in der wäßrigen Phase ergibt keine Veränderung des beschriebenen Brandverlaufs.

Die Dauer der beschriebenen Brandabschnitte ist abhängig vom Volumenverhältnis organisch/wäßrig und von der Lachentiefe. In der Tabelle in Abbildung 55 sind Angaben zu verschiedenen Gemischbränden mit gleicher Brandfläche zusammengefaßt, sie zeigen eine gute Reproduzierbarkeit der einzelnen Brandphasen. Als wäßrige Flüssigkeit wurde jeweils 3-molare HNO_3 verwendet.

In Abbildung 56 ist ein Versuch im Detail dargestellt. Neben der Gewichtsabnahme während der Brandzeit sind Temperaturen in verschiedenen Lachentiefen erfaßt. Deutlich zu erkennen ist die Durchmischung beider Flüssigkeiten mit Be-

ginn von Phase II, die Mischungstemperatur beträgt 110 °C. Die Temperatur der Flüssigkeit steigt erst nach vollständigem Verbrauch der HNO₃ wieder auf die Siedetemperatur des LM von ca. 230°C an (TE Nr. 5 und 6).

Bei allen Volumenverhältnissen organisch/wässrig größer 2:1 wird die eingesetzte HNO₃ vollständig verbraucht, unabhängig von der Lachentiefe. Die Untersuchungen wurden bis maximal 90 mm Gesamtlachentiefe durchgeführt. Der Einfluß der Brandfläche auf den Ablauf von Gemischbränden wurde bis maximal 0,2 m² Fläche untersucht. Dabei wurden die Zusammenhänge gemäß Abb. 55 und 56 bestätigt. Für Gemischbrände unterschiedlicher Fläche ergibt sich demnach für die Brandraten:

BR_I = LM-Brand gemäß Abb. 30

BR_{II} = 13 x BR_I

BR_{III} = 2 x BR_I

BR_{IV} = BR_I

Ein bisher nur kurz erwähnter, jedoch wesentlicher Vorgang bei Gemischbränden ist das eventuelle vorzeitige Erlöschen während der Brandphase II. Dies ist bei Bränden großer Fläche relativ häufiger aufgetreten als bei Versuchen im Labormaßstab. Eindeutige Kriterien dafür lassen sich nicht angeben. In geschlossenen Behältern ist das vorzeitige Erlöschen von Bedeutung, da anschließend LM aus der heißen Lache verdampft und dadurch im Behälter zündfähige LM-Luftgemische entstehen können [11].

4.6. Brände mit "beladenem" TBP

Alle bisher beschriebenen Experimente wurden mit reinem LM ohne vorherige Extraktion durchgeführt. Reine TBP-Nitrat Komplexe entstehen bei der Extraktion mit Salpetersäure. Bei der Extraktion mit Uran- bzw. Plutoniumnitrat bilden sich die TBP-Nitrat Komplexe $(\text{TBP})_2\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, $(\text{TBP})_2\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2$ bzw. $(\text{TBP})_2\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$, dieser Vorgang wird Beladung genannt.

Bei Sicherheitsbetrachtungen zum PUREX-Prozeß spielt der TBP-Nitrat Komplex eine herausragende Rolle, da er sich durch eine heftige exotherme Reaktion zersetzen kann. Die bisher schwersten Störfälle in Wiederauflarbeitungsanlagen wurden durch diese Reaktion hervorgerufen [12, 13]. Ablauf und Heftigkeit der Komplexzersetzung hängen von vielen Faktoren ab, die wichtigsten werden stichwortartig genannt:

- für den Beginn der Reaktion ist eine Temperatur von mindestens 130°C erforderlich
- die Heftigkeit nimmt mit zunehmender Nitratbeladung des TBP zu
- Kerosin ist an der Reaktion nicht beteiligt
- hohe Aufheizraten ($\sim 1^\circ\text{C}/\text{min}$) beschleunigen die Reaktion
- das System TBP(HNO_3) Wasser reagiert besonders heftig, wenn es schnell über 150°C erwärmt wird.

Einige der genannten Voraussetzungen sind beim LM-Brand gegeben, für den Brandablauf sind deshalb folgende Reaktionen zu erwarten:

- Verstärkung der Abbrandgeschwindigkeit und der Wärmefreisetzung
- Änderung der Brandproduktfreisetzung

Um diese Einflüsse quantitativ zu ermitteln wurden Experimente im Labormaßstab (maximaler Lachendurchmesser 110 mm, maximale LM-Menge 150 ml) durchgeführt. Als Parameter wurden dabei variiert:

- die Nitratbeladung des TBP
- die TBP-Konzentration
- die Brandfläche

4.6.1. Herstellung der Versuchsflüssigkeiten

Der TBP-Nitrat-Komplex entsteht durch Mischen von HNO_3 -Lösung mit LM. Die Extraktion wurde mit einem Rührgefäß durchgeführt, die Extraktionsintensität wurde durch die Rührerdrehzahl, die Extraktionszeit und die Temperatur variiert. Zunächst wurde 3-molare HNO_3 und Kerosin/TBP 70/30 verwendet, wobei das Volumenverhältnis organisch/wäbrig verändert wurde. Mit einem Scheidetrichter

wurden die beiden Flüssigkeiten anschließend getrennt.

Die HNO₃-Konzentration in der organischen Phase wurde durch Titration mit NaOH-Lösung bestimmt.

Die Ergebnisse der Extraktion sind in Tabelle 4 zusammengefaßt. Zur Bilanzierung wird ein Versuchsbeispiel herausgenommen:

Bilanz

vor der Extraktion	nach der Phasentrennung
150 ml Kerosin/TBP 70/30	153 ml org. Phase mit 0,329 molarer HNO ₃ = 50,34 mMol HNO ₃
30 ml HNO ₃ , 3,08 molar = 92,4 mMol HNO ₃	27 ml wäßr. Phase 1,49 molare HNO ₃ = 40,23 mMol HNO ₃
Σ 92,4 mMol HNO ₃	Σ 90,57 Mol HNO ₃

Gesamtfehler 2,5 %

In der Abbildung 57 wurde die HNO₃-Konzentration in der organischen Phase in Abhängigkeit von dem wäßrig/organischen Volumenverhältnis aufgetragen. Man erkennt, daß beim Extrahieren von 3 molarer HNO₃ mit 30% TBP-Lösungsmittel nur eine Sättigungskonzentration von 0,6 molar HNO₃-TBP-Lösung erzielt wurde. Die Erhöhung der HNO₃-Konzentration der organischen Phase kann durch Verwendung höher konzentrierter HNO₃-Lösung oder durch Erhöhung der TBP-Konzentration des Lösungsmittels erzielt werden. In Abb. 58 ist die HNO₃-Sättigungskonzentration für LM 70/30 und reines TBP in Abhängigkeit der HNO₃-Konzentration der wäßrigen Phase eingetragen. Das Volumenverhältnis organisch/wäßrig betrug bei der Extraktion jeweils 1:5. Die Werte in Abb. 57 und 58 stimmen mit Literaturangaben [12] gut überein.

4.6.2. Der Einfluß des TBP-Nitrat Komplexes auf den Brandverlauf

Zur umfassenden Untersuchung wurden auch - bezogen auf den PUREX-Prozeß - unrealistisch hohe TBP-Nitrat- und TBP-Konzentrationen untersucht.

Die Brände wurden in runden Gefäßen mit 64 bzw. 110 mm Ø durchgeführt. Die Gefäße waren mit Thermoelementen bestückt (Bild 56), so daß in verschiedenen

Tiefen der Temperaturverlauf registriert werden konnte. Alle Versuchsparameter sind in Tabelle 5 zusammengefaßt. Bevor die Versuchsergebnisse in einzelnen beschrieben werden, erfolgen zunächst einige allgemeine Erläuterungen zum Brandablauf.

Die Zersetzung des TBP-Nitrat Komplexes wird in der amerikanischen Literatur aufgrund der folgenden, typischen Erscheinungen "Red-Oil-Reaction" genannt:

- während der Zersetzung färbt sich die Flüssigkeit rot
- die Flüssigkeit hat eine ölige Konsistenz
- große Mengen von braun-gelbem Rauch wird freigesetzt
- mit fortschreitender Reaktion erfolgt starke Schaumbildung
- am Ende der Reaktion werden brennbare Gase erzeugt.

Die während der Reaktion entweichenden Gase wurden in [14] analysiert. Danach entstehen pro Mol TBP ca. 20 Mol Gas, überwiegend CO₂, NO, N₂O, N₂ und bei Reaktionsende Butene. Für die Reaktion ist ein Brand nicht erforderlich, bei den durchgeführten Versuchen bewirkt er die "Zündung" der Reaktion. Bei hoher TBP-Nitrat Konzentration wird der Brand durch die freigesetztem Gase gelöscht, die Temperatur der Flüssigkeit steigt trotzdem stark an.

Gegen Ende der Reaktion verbrennen dann die entstehenden Butene.

Die quantitative Beschreibung der Vorgänge erfolgt anhand der Ergebnisse (Tab. 6) und eines ausgewählten Experimentes (Abb. 59). Anhand des Gewichts- und Temperaturverlaufs ist die Reaktion gut zu erkennen. Nach dem Entzünden steigt die Temperatur in der Flüssigkeit an, zunächst bestehen dabei Temperaturunterschiede in Abhängigkeit von der Lachentiefe von ca. 80°C. Bei 130-150°C setzt die Reaktion ein, aufgrund der Gasblasenbildung wird die Flüssigkeit durchmischt. Die Mischungstemperatur beträgt 135°C, die Reaktion hat die gesamte Flüssigkeitsmenge erfaßt. Die Gewichtsabnahme (Brandrate) erreicht zu diesem Zeitpunkt den Maximalwert. Bis zum vollständigen Verbrauch des TBP-Nitrat Komplexes steigen die Temperaturen in der Flüssigkeit aufgrund der exothermen Reaktion schnell an. Bei dem gewählten Versuchbeispiel in Abb. 59 betrug die HNO₃-Konzentration des TBP 2,8 mol/l. Dabei ist die Reaktion so stark ausgeprägt, daß sie an Temperatur- und Gewichtsverlauf deutlich zu erkennen ist. Andererseits ist sie nicht so stark, daß die freigesetzten Reaktionsgase den Brand löschen. Das TBP verbrennt somit nach dem Verbrauch des Nitratkomplexes mit normaler Brandrate. Kurz vor Brandende (Brandzeit 45 min) nimmt die Heftigkeit des Brandes aufgrund der verbrennenden Butene nochmals zu. Die

maximale Brandrate (Reaktionsphase in Abb. 59) wurde für alle Experimente bestimmt und in Abhängigkeit der HNO_3 -Konzentration der organischen Flüssigkeit aufgetragen (Abb. 60). Zum Vergleich sind dort auch die Brandraten für TBP und Kerosin/TBP 70/30 ohne HNO_3 -Beladung eingetragen. Die Brandrate nimmt linear mit der HNO_3 -Beladung zu, nach der Reaktion verbrennt das LM mit der für unbeladenes LM gemessenen Brandrate.

Ein anderes Kriterium zur Beurteilung des Einflusses der TBP-Beladung auf den Brandverlauf ist die Wärmeentwicklung während der Zersetzungsreaktion. Ein Maß für die Wärmeentwicklung ist der Temperaturgradient (Temperaturzunahme pro Zeit) in der Flüssigkeit während der Reaktion. Abbildung 61 zeigt, daß auch der Temperaturgradient linear von der TBP-Beladung abhängt.

4.6.3. Zusammenfassung und Diskussion

Die in der Literatur beschriebene "Red-Oil-Reaktion" findet bei LM-Bränden mit beladenem TBP statt. Zur Untersuchung des Einflusses der Reaktion auf den Brandverlauf wurde LM mit Nitratkonzentrationen bis zu 4 mol/l verbrannt. Die Komplexzersetzung beginnt bei ca. 130°C und wird besonders heftig bei 180°C. Die Brandrate (Gesamtverdampfungsrate) des LM wird im Vergleich zu unbeladenem TBP um maximal 25% erhöht. Durch die freiwerdenden Reaktionsgase kann der LM-Brand gelöscht werden. Für die im PUREX-Prozeß üblichen Nitratbeladungen des TBP sind die Brandauswirkungen relativ gering. Der Nitratkomplex besteht im PUREX-Prozeß aus Uranyl- bzw. Plutoniumnitrat, so daß durch die Zersetzung ein Einfluß auf die Freisetzung von Uran bzw. Plutonium zu erwarten ist (siehe Kap. 4.7).

4.7. Die Freisetzung von Spaltstoff und Spaltprodukten bei Lösungsmittelbränden

Von zentraler Bedeutung bei der sicherheitstechnischen Betrachtung eines LM-Brandes ist die radiologische Belastung der Umgebung. Die freigesetzten Brandgase müssen über das Gebäudeabluftsystem kontrolliert in die Umgebung abgegeben werden. Bis zum Erreichen des Kamins wird die Abluft mehrmals gefiltert, so daß eventuell freigesetzte radioaktive Partikeln zurückgehalten werden. Der Gesamtdeskontaminationsfaktor der Abluftstrecke wird mit $DF \geq 1000$ angegeben [3]. Zur Bestimmung der radioaktiven Emission muß die Menge der beim Brand freigesetzten radioaktiven Stoffe bekannt sein. In sehr konservativen Betrachtungen wurde eine 100%ige Freisetzung angenommen. Im Gegensatz dazu

wurden in [15, 16, 17] experimentell ermittelte Freisetzungsfaktoren kleiner 1% angegeben.

Bei der Freisetzung von Spaltstoff und (oder) Spaltprodukten sind drei Störfallabläufe zu betrachten:

- Bei einer Leckage läuft nur die organische Phase aus und brennt. In diesem Fall steht die Spaltstofffreisetzung im Vordergrund. In Abhängigkeit vom Leckageort (Extraktionszyklus) ist die Uran- bzw. Plutoniumbeladung des TBP der bestimmende Parameter.
- Bei einer Leckage nach dem ersten Extraktionszyklus läuft zusätzlich zur organischen Phase auch die wäßrige Phase aus. Die Spaltstofffreisetzung wird dann durch den Gemischbrand organisch/wäßrig beeinflusst.
- Bei einer Leckage im ersten Extraktionszyklus läuft auch die wäßrige Phase (HAF) aus, bei dem folgenden Gemischbrand organisch/wäßrig ist die Spaltstofffreisetzung aus dem HAF zu betrachten.

4.7.1. Bestimmung der Freisetzung von Spaltstoff

Die Freisetzung von Spaltstoff bei LM-Bränden hängt von den folgenden Parametern ab:

- Spaltstoffbeladung des TBP
- Brandfläche
- Volumenverhältnis organisch/wäßrig
- HNO₃-Konzentration der wäßrigen Phase

Außer der Brandfläche sind alle anderen Parameter durch die Verhältnisse im PUREX-Prozeß vorgegeben. Hinsichtlich der Übertragbarkeit der ermittelten Freisetzungsraten auf Störfälle in Wiederaufarbeitungsanlagen (angenommene Brandfläche einige m²) waren Experimente mit möglichst großen Brandflächen anzustreben. Die Festlegung der Brandflächen - und damit verbunden die eingesetzte Flüssigkeitsmenge - hängt von erforderlichen Analysemethoden und von sicherheitstechnischen Erfordernissen ab. Zur Bestimmung der Spaltstofffreisetzung wurden 2 Versuchskampagnen durchgeführt. Bei Laborexperimenten wurden jeweils 50 ml beladenes LM verbrannt, in einer Verbrennungsanlage für radioaktive Abfälle wurden bis zu 2,5 l LM pro Experiment eingesetzt.

Aufgrund der sehr aufwendigen Handhabung von Plutonium - besonders im luftgetragenen Zustand - wurden die Experimente nur mit Uran durchgeführt.

4.7.1.1 Laborexperimente

4.7.1.1.1 Versuchskonzept und Dimensionierung

Aufgrund der erwarteten geringen Freisetzungsraten im Bereich um 1% ist die Bestimmung der freigesetzten Uranmenge aus einer Differenzmessung des eingesetzten Urans und des im Brandrückstand verbliebenen Materials zu ungenau. Deshalb müssen alle luftgetragenen Brandprodukte abgeschieden werden und zur Analyse entsprechend aufbereitet werden. Beim LM-Brand werden ca. 10% der eingesetzten Masse in Form von Ruß mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 0,2 - 0,5 μm freigesetzt. Es wird angenommen, daß das Uran an diesen Rußpartikeln angelagert ist. Somit ist es erforderlich, ca. 10% der eingesetzten LM-Masse als Ruß auf Analysefiltern sehr kleiner Porengröße abzuscheiden. Die pro Versuch einzusetzende LM-Masse wird somit durch die Rußbeladbarkeit der Analysefilter begrenzt. Weiterhin dürfen diese Analysefilter die Probenaufbereitung und die Urananalyse selbst nicht beeinflussen. Da aber nicht nur das beladene Analysefilter für die Auswertung, sondern auch alle anderen mit Ruß (bzw. Ruß und Uran) beaufschlagten Teile zur Analyse herangezogen werden müssen, ist es notwendig, alle Abgasleitungen leicht demontierbar aufzubauen. Letztlich sind bei der Durchführung der Experimente sicherheitstechnische Maßnahmen zu berücksichtigen. Die zulässigen Grenzwerte für luftgetragene Uranpartikeln sind sehr gering; ein Austritt von Brandprodukten in die Umgebungsluft muß deshalb vermieden werden. Die gesamte Versuchsanlage wurde deshalb in einem Laborabzug aufgebaut.

Aus den oben genannten Punkten ergab sich der in Abb. 62 schematisch dargestellt Versuchsaufbau. Die Brandprodukte werden über einen Trichter, möglichst kurze und innen glatte Rohrleitungen auf ein Analysefilter geleitet und dort abgeschieden. Zur Gewährleistung einer 100%-igen Abscheidung ist ein weiteres Analysefilter mit geringer Porengröße nachgeschaltet. Wie beschrieben, bestimmt die maximale Beladbarkeit des Analysefilters die pro Versuch einzusetzende LM-Masse. Um möglichst viel LM pro Versuch einsetzen zu können, wurden die größten verfügbaren Analysefilter mit 293 mm \varnothing verwendet. Durch eine Vielzahl von Vorversuchen mit unbeladenem LM wurde gefunden, daß maximal 50 ml pro Versuch eingesetzt werden können, dies entspricht einer abgeschiedenen Rußmenge auf dem Analysefilter von 5 g. Der Differenzdruck des beladenen Filters beträgt dann 800-900 mbar. Zur restlosen Absaugung der Brandprodukte muß die Saugleistung der Pumpe bei diesem Differenzdruck 20 m^3/h betragen. Um eine Rußabscheidung im Absaugtrichter und in den Rohrleitungen bis zum Analysefilter möglichst gering zu halten, wurden die Teile innen elektropoliert.

Zusammengefaßt ergeben sich somit für den wichtigsten Teil des Versuchsaufbaus folgende Größen:

Brandgefäß:	65 mm Ø, 40 mm Höhe
LM-Menge:	50 ml
Analysefilter:	293 mm Ø Porengröße 1,2 und 0,5 µm eingebaut in Hochdruckfiltrationsgerät Material: Zelluloseacetat

Bild 63 zeigt eine Fotografie der Versuchsanlage.

Zur kontinuierlichen Bestimmung und Registrierung der Abbrandgeschwindigkeit (Brandrate) wurde das Brandgefäß auf eine Waage mit Dehnungsmeßstreifen gestellt. Zur Bestimmung der Temperatur der Flüssigkeit und an diversen Stellen im Abgas wurden Thermoelemente verwendet. Wegen der während der Filterbeladung notwendigen Nachregulierung des Pumpendurchsatzes wurde der Abgasvolumenstrom gemessen. Zum Schutz des Durchflußmessers und der Pumpe wurde das Gas vorher gekühlt. Der Differenzdruck des Analysefilters wurde zur Feststellung eventueller Durchbrüche gemessen.

4.7.1.1.2 Sicherheitsmaßnahmen

Die gesamte Apparatur ist in einem Abzug aufgebaut (Abb. 62), der Unterdruck durch die Laborentlüftung über das HEPA-Filter 1.2 (Abscheidegrad 99,97) und Ventil 2.3 erzeugt. Durch das HEPA-Filter werden somit eventuell durch die Pumpe nicht abgesaugte Gasströme - gut sichtbar anhand von Rußschwaden - gefiltert. Bei Leckagen am Analysefilter wird das Abgas vor Austritt durch das HEPA-Filter 1.1 gefiltert. Im Falle des Verstopfens des Analysefilters oder bei Pumpendefekt werden die Ventile 2.1 und 2.3 geschlossen und 2.2 geöffnet. Diese Ventile (Plattenventile mit 100% Durchflußquerschnitt) sind pneumatisch fernbedienbar, so daß die Brandgase sehr schnell über HEPA-Filter 1.2 gefiltert und abgeleitet werden können. Bei Ausfall der Ventilsteuerung wird der Unterdruck im Abzug durch die Zuschaltung einer zweiten Laborentlüftung über HEPA-Filter 1.3 gewährleistet. Parallel zu den beschriebenen Maßnahmen wird der Brand gelöscht. Mit den geschilderten Vorkehrungen kann der Austritt von Radioaktivität in Form luftgetragener Partikeln aus der Versuchsanlage sicher vermieden werden.

4.7.1.1.3 Versuchsdurchführung

Der wichtigste Parameter bei den durchgeführten Bränden war die Uranbeladung des TBP. Es wurde der im PUREX-Prozeß vorkommende Konzentrationsbereich zwischen 1 und 85 g U/l untersucht. Bei Gemischbränden organisch/wäßrig bestand die wäßrige Phase immer aus 3 molarer HNO_3 . Das Volumenverhältnis organisch/wäßrig betrug 1:1 bzw. 3:1.

Es wurden insgesamt 25 Experimente durchgeführt, die Gesamtflüssigkeitsmenge betrug immer 50 ml. Das Lösungsmittel wurde bis zum selbständigen Erlöschen verbrannt. Bei keinem Experiment mußte auf die oben beschriebenen Sicherheitseinrichtungen zurückgegriffen werden.

4.7.1.1.4 Versuchsauswertung und Ergebnisse

Zunächst wurden alle mit Brandprodukten beaufschlagten Teile (Trichter, Rohrleitung, Ventil 2.1 und Analysenfiltergehäuse) demontiert und mit konzentrierter Schwefel- und Salpetersäure im Verhältnis 5:1 gereinigt. Das Analysefilter selbst wurde in der Säuremischung vollständig gelöst. Durch Erhitzen auf ca. 250°C und durch tropfenweise Zugabe von 100 ml rauchender Salpetersäure wurde der Ruß in einigen Stunden aufgelöst. Man erhielt eine klare gelbe Lösung, die dann bis zur vollständigen Vertreibung der Salpetersäure gekocht wurde. Die verbliebene konzentrierte schwefelsaure Lösung diente als Ausgangssubstanz für die Urananalyse. Für die quantitative Bestimmung des freigesetzten Urans wurde zunächst die Fluorimetrie als Analysenmethode gewählt. Vorversuche dazu hatten jedoch gezeigt, daß diese Methode nicht angewendet werden kann, da bei der Verbrennung von TBP Phosphorpentoxid entsteht. Die Fluoreszenz des Phosphors ist dem Signal des Urans überlagert, so daß gesicherte Aussagen über den Urangehalt der Proben nicht möglich waren. Eine Eichkurve dazu konnte nicht erstellt werden, da die Phosphorproduktion bei der Verbrennung von TBP sehr stark variiert. Aus den genannten Gründen wurde die Fluorimetrie für die Urananalyse nicht weiterverfolgt, stattdessen wurde die Röntgenspektrometrie als Analysemethode gewählt.

Bei vorbereitenden Arbeiten zur Analytik und bei der Erstellung einer Eichkurve hatte sich herausgestellt, daß der Einfluß der Matrixflüssigkeit (H_2SO_4) auf das Analyseergebnis berücksichtigt werden muß. Im Hinblick auf eine gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wurden alle Proben auf eine 4-molare H_2SO_4 -Konzentration verdünnt.

Die Analysegenauigkeit wurde bei verschiedenen Probebränden überprüft. Dabei wurden die Proben wie beschrieben aufgearbeitet und jeweils eine genau bekannte Menge Uran der erhaltenen Schwefelsäure zugegeben.

Die Analyse der durchgeführten Brände mit beladenem TBP ergab die in Tabelle 7 aufgelisteten und in Abb. 64 dargestellten Uranfreisetzungsraten.

4.7.1.2 Experimente mit Brandflächen bis max. 0,1 m²

Wichtigstes Kriterium bei der Auslegung und Durchführung der Experimente war die Vermeidung von Emissionen in Form luftgetragener Uranpartikeln. Die Brände wurden in einer vorhandenen Verbrennungsanlage für flüssige radioaktive Abfälle durchgeführt. Diese Anlage war mit einer Abgasreinigungsanlage ausgestattet. In der Verbrennungsanlage waren Brände mit maximal 0,1 m² Fläche durchführbar. Aufgrund der Geometrie des Verbrennungsofens (Abb. 65) mußten rechteckige Brandpfannen verwendet werden. Der Verbrennungsofen und die Abgasleitung war stark kontaminiert, so daß umfangreiche Instrumentierungen nicht angebracht wurden.

Dem Abgasvolumenstrom mußte zur Analyse ein Teilvolumenstrom entnommen werden, die Probenahmesonde wurde ca. 4 m nach dem Ofen montiert. Zur Erhöhung der Rußaufnahmekapazität wurden 3 Analysefilter parallel geschaltet, das abgesaugte Gas mußte vor Eintritt in die Analysefilter gekühlt werden. Aus Sicherheitsgründen wurde der Meßvolumenstrom in die Hauptabgasleitung zurückgefördert. Die Probenahmeeinrichtung ist in Abb. 66 und 67 dargestellt.

Die Methode der Teilstromentnahme war mit folgenden Fehlerquellen behaftet:

- nicht repräsentative Probenahme durch ungenügend durchmischtes Gas in der Hauptabgasleitung
- nicht immer gewährleistete isokinetische Absaugung durch schwankende Volumenströme in der Hauptabgasleitung
- unübersichtliche Strömungsverhältnisse in der Hauptabgasleitung aufgrund einer vorhandenen Ausmauerung mit feuerfesten Steinen (Rauhigkeit, Stoßstellen).

Der Teilvolumenstrom wurde während der gesamten Brandzeit abgesaugt. Dabei wurde der momentane Volumenstrom gemessen und möglichst konstant gehalten und die integrale Gasmenge bestimmt. Die insgesamt durch die Hauptabgasleitung geförderte Gasmenge wurde aus dem Gasvolumenstrom (gemessen in der Schaltwarte der Verbrennungsanlage) und der Versuchszeit bestimmt.

Die mit Ruß und Uran beladenen Analysefilter und Teile der Probenahmeeinrichtung wurden wie in Kapitel 4.7.1.1.4 beschrieben weiterbearbeitet. Die Urananalyse erfolgte ebenfalls wie bei den durchgeführten Laborexperimenten.

Die insgesamt freigesetzte Uranmenge wurde dann wie folgt bestimmt:

$$M_{U_{gesamt}} = M_{U_{Teilgas}} \cdot \frac{\text{Gesamtgasvolumen}}{\text{Teilgasvolumen}}$$

4.7.1.2.1 Versuchsdurchführung und Ergebnisse

Wie bei den Laborexperimenten wurde die Urankonzentration zwischen 1 g/l und 85 g/l variiert und Gemischbrände organisch/wäßrig mit Volumenverhältnissen 1:1 und 3:1 untersucht. Es wurden Brandpfannen mit 0,03 und 0,1 m² Fläche verwendet, die eingesetzte Gesamtflüssigkeitsmenge betrug 1000 bzw. 2500 ml. Die Brandpfannen wurden leer im Verbrennungsofen positioniert und von außen die Flüssigkeit eingefüllt (Abb. 65). Die Flüssigkeit wurde mit einem Schweißbrenner entzündet. Zur Einstellung eines genügenden Unterdruckes im Verbrennungsofen mußte die Beschickungsöffnung nach dem Entzünden verschlossen werden. Die Verbrennungsluft wurde durch 3 vorgegebene Öffnungen zugeführt. Diese insbesondere für die großen Brandpfannen relativ ungünstige Luftzufuhr konnte aufgrund der starken radioaktiven Kontamination des Verbrennungsofens nicht verändert werden. Bis zum Erlöschen des Brandes wurden die Volumenströme der Hauptabgasleitung und des Teilgasstromes möglichst konstant gehalten. Dazu mußte der Teilgasstrom aufgrund der zunehmenden Rußbeladung der Analysefilter oftmals nachgeregelt werden. Bei Bränden ohne wäßrige Phase verblieb nach Brandende ein trockener koksartiger Rückstand in den Brandpfannen (Abb. 68).

Eine Übersicht aller durchgeführten Experimente ist in Tabelle 8 zusammengefaßt. Die ermittelten Uranfreisetzungsraten sind im Vergleich mit den Ergebnissen aus den Laborexperimenten in den Abb. 69 und 70 dargestellt.

4.7.1.3 Diskussion der Ergebnisse

Unabhängig von der Brandfläche wurde die höchste Uranfreisetzung bei Gemischbränden organisch/wäßrig ermittelt, wobei die Freisetzung mit zunehmender Menge der wäßrigen Phase (Volumenverhältnis 1:1) zunimmt. Weiterhin hängt die Freisetzung von der Uranbeladung des TBP ab (siehe durchgezogene

Linie in Abb. 64). Die Abhängigkeit von der Uranbeladung soll zunächst diskutiert werden.

Der auslösende Mechanismus für die Freisetzung von Uran aus brennendem Lösungsmittel ist wahrscheinlich die Zersetzung des TBP-Nitrat-Komplexes. Die Komplexzersetzung erzeugt innerhalb der brennenden Lache starke Turbulenzen, die gasförmigen Reaktionsprodukte der Komplexzersetzung bilden Blasen, die an der Flüssigkeitsoberfläche zerplatzen, wobei feine Tropfen mitgerissen werden. Dieser Vorgang konnte durch Verbrennung von LM in Glasgefäßen gut sichtbar gemacht werden. Die Flüssigkeitstropfen gelangen damit in die heiße Flammenzone, wobei die Flüssigkeit verdampft, mitgerissene feste Partikel verbleiben im luftgetragenen Zustand. Diese Annahme erklärt auch die gefundene Zunahme der Uranfreisetzung mit steigender Uranbeladung, d.h. steigender TBP-Nitrat-Komplekonzentration. Der Vorgang ist schematisch in Abb. 71, obere Hälfte dargestellt.

Unterstützt wird dies durch Messungen der Brandraten. Die Brandrate von beladenem LM ist im Gegensatz zu unbeladenem während der gesamten Branddauer nicht konstant. Sie wird durch die auftretende exotherme TBP-Nitrat Komplexzersetzung beeinflusst. Die Intensität der Komplexzersetzung nimmt mit steigender Nitratbeladung zu. Die Komplexzersetzung ist anhand der registrierten Massenabnahme des LM während des Brandes gut zu erkennen. In Bild 72 sind beispielhaft drei dieser Kurven aufgetragen, die Steilheit der Massenabnahme entspricht dabei der Brandrate (Verdampfungsrate). Man erkennt, daß besonders bei der TBP-Beladung mit 84,4 g U/l die Phase der Komplexzersetzung stark ausgeprägt ist, bei der Beladung 1 g U/l ist diese Phase nur sehr schwach zu erkennen.

Der erläuterte Freisetzungsmechanismus erklärt auch die ermittelten erhöhten Freisetzungsraten bei Gemischbränden organisch/wäßrig.

Bei den Gemischbränden werden zusätzlich in der Flüssigkeit H₂O-Dampfblasen erzeugt, die einen verstärkten Tropfentransport in die Flammenzone bewirken (Abb. 71 untere Hälfte). Dieser Vorgang ist aufgrund der unregelmäßigen Durchmischung der Flüssigkeit ungleichmäßiger als die Blasenentstehung durch die TBP-Nitrat-Komplexzersetzung und erklärt die relativ starke Streuung der Meßwerte im Vergleich zum reinen LM-Brand (Abb. 64 u. 69). Bei erhöhtem HNO₃-Anteil (Volumenverhältnis org./wäß. 1:1) ist die Uranfreisetzung aufgrund der vermehrten H₂O-Dampfbildung erwartungsgemäß höher.

Bei den Experimenten mit größerer Brandfläche wurde eine größere Streuung der Freisetzungsraten festgestellt als bei den Laborexperimenten. Gründe hierfür

sind die beschriebenen Fehlerquellen bei der Teilstromentnahme und die beinträchtigte Zufuhr der Verbrennungsluft im Ofen. Dadurch sind bei Bränden mit 0,03 m² Fläche die Brandraten zum Teil höher sind als bei Bränden mit 0,1 m² (siehe Tab. 8 und Abb. 70). Festzuhalten ist, daß die Uranfreisetzung bei Brandraten bis 140 kg/m²h (dies entspricht einem Lachenbrand mit 1-2 m² Fläche in freier Atmosphäre) kleiner als 10% ist.

4.7.1.4 Identifizierung der freigesetzten Uranpartikeln; Unterscheidung Ruß-Uran

Für die Auslegung von Abluftfiltern, die während eines Lösungsmittelbrandes Ruß und Uran mit hohen Abscheidegraden zurückhalten müssen, ist nicht nur die Menge des abzuscheidenden Urans, sondern auch die Form und Größe der Partikeln von Bedeutung. Die optische Identifizierung wurde am Rasterelektronenmikroskop vorgenommen. Bei der Probenvorbereitung war besonders zu berücksichtigen, daß das Mengenverhältnis Ruß : Uran ca. 500 : 1 ist und deshalb die verwendeten Nucleporefilter nicht mit Ruß "überladen" wurden. Die Untersuchungen ergaben, daß Uran als annähernd kugelförmiges Partikel mit einem optischen Durchmesser von 1 - 3 µm vorliegt. Abb. 73 zeigt gemeinsam mit Ruß auf Nucleporefiltern abgeschiedene Uranpartikeln. Durch mikroanalytische Methoden am Rasterelektronenmikroskop wurde nachgewiesen, daß die kugelförmigen Partikeln aus Uran bestehen.

4.7.2. Bestimmung der Freisetzung von Spaltprodukten

Während die Wertstoffe Uran und Plutonium den gesamten PUREX-Prozeß durchlaufen, wird der überwiegende Teil der Spaltprodukte bereits im ersten Extraktionszyklus abgetrennt und als HAW-Strom (High-Aktiv-Waste) gesondert weiterbehandelt. Im HAW sind die Spaltprodukte in Salpetersäure gelöst.

Ein wesentlicher Beitrag der Spaltprodukte zur Aktivitätsfreisetzung beim Lösungsmittelbrand ist deshalb nur im ersten Extraktionszyklus zu erwarten. Die Spaltproduktkonzentrationen in den Stoffströmen im ersten Extraktionszyklus betragen:

HAF (wäßrige Speiselösung): bis 2 g/l

HAP (organisches Produkt): max. 1 mg/l.

Aufgrund dieser großen Konzentrationsunterschiede wird der überwiegende Anteil der Freisetzung aus dem HAF geliefert. Deshalb steht die Durchführung von

Gemischbränden organisch/wäßrig im Vordergrund. Für die Untersuchungen wurde Strontium und Cäsium ausgewählt, diese Elemente sind im ersten Extraktionszyklus in folgenden Konzentrationen vorhanden:

HAP Cs ~ 30 µg/l Sr ~ 2 µg/l

HAF Cs ~ 800 mg/l Sr ~ 300 mg/l

4.7.2.1 Versuchsdurchführung, Ergebnisse und Diskussion

Obwohl aufgrund der geringen Konzentrationen keine nennenswerte Freisetzung aus dem HAP zu erwarten war, wurde dieser Punkt nicht vollständig vernachlässigt. Bei den Versuchsvorbereitungen wurde jedoch festgestellt, daß eine definierte Beladung des TBP mit Strontium bzw. Cäsium mit den angegebenen Konzentrationen nicht möglich ist. Deshalb wurde nur die Spaltproduktfreisetzung aus dem HAF bestimmt. Die Brände wurden im Labormaßstab mit jeweils 50 ml eingesetzter Flüssigkeit durchgeführt. Es wurden jeweils 3 verschiedene Spaltproduktkonzentrationen verwendet (Sr 100, 200, 300 mg/l; Cs 600, 800, 1000 mg/l) Als weiterer wichtiger Parameter wurde das Volumenverhältnis organisch/wäßrig variiert. Es wurden Brände mit Volumenverhältnissen 1:1, 2:1 und 3:1 durchgeführt. Die Elemente wurden als Nitrate, in Wasser gelöst, hinzugegeben. Die Konzentrationen wurden jeweils vor und nach dem Brand mit einem Ionenchromatographen gemessen. Zur Erfassung der nach Brandende im Gefäß verbliebenen Spaltprodukte wurden alle Brandrückstände mehrmals mit destilliertem Wasser gespült.

Die Versuchsbedingungen und -ergebnisse sind in Tabelle 9 und 10 zusammengefaßt. Zunächst wurden jeweils 9 Brände durchgeführt, wobei immer ein vorzeitiges Erlöschen kurz nach Beginn des Siedens der wäßrigen Phase beobachtet wurde. Bis zu diesem Zeitpunkt waren weniger als 50% des eingesetzten Kerosin/TBP und nur wenige ml der wäßrigen Phase verbrannt bzw. verdampft. Bei jeweils 3 Bränden wurde die erloschene Flüssigkeit mehrmals wieder entzündet.

Weiterhin wurde die wäßrige Phase vollständig eingedampft. Bei diesen für den Brand nicht typischen Bedingungen wurde keine erhöhte Freisetzung ermittelt. Eine klare Abhängigkeit der Freisetzung von der Konzentration oder dem Volumenverhältnis organisch/wäßrig wurde nicht festgestellt.

5. Die Entwicklung von Störfallfiltern

Die Abluft aus allen Gebäuden der Wiederaufarbeitungsanlage wird kontrolliert in die Umgebung abgegeben. Zur Vermeidung bzw. Minimierung von schädlichen Emissionen wird die Abluft durch handelsübliche Filter (z.B. Schwebstofffilter Klasse S) geleitet. Diese Filter werden bei Störfällen extrem belastet, eine sichere Funktion ist dabei nicht gewährleistet. An besonders gefährdeten Stellen werden zum Schutz dieser Filter spezielle Störfallfilter installiert. An diese Filter werden folgende Forderungen gestellt:

- Beständigkeit gegen hohe Temperaturen
- Druckfestigkeit
- Beständigkeit gegen chemisch aggressive Aerosole
- hohe Speicherfähigkeit bei geringem Differenzdruck
- hohe Abscheidegrade bzw. DEKO-Faktoren
- hohe spezifische Volumendurchsätze

Sandbettfilter sind hierfür besonders geeignet, da das Filtermedium weitgehend inert ist, eine hohe Wärmebeständigkeit aufweist und gegenüber Druckstößen unempfindlich ist. In den USA werden große Sandbettfilter (SBF) für die Abluftfilterung in kerntechnischen Anlagen eingesetzt. Anlagen mit einer Filterfläche bis zu 3000 m² sind in Betrieb und erreichen Abscheidegrade bis 99,9% [18]. Hinsichtlich der Zusammenhänge zwischen Aerosolabscheidung, Sandkörnung, Filtertiefe, Anströmfläche und Differenzdruck sind diese Großfilter nicht optimiert. Die Anströmgeschwindigkeit und Staubspeicherfähigkeit ist relativ gering, die Filter sind deshalb sehr groß und teuer. Um diesen Nachteil zu umgehen, wurden spezielle Wechseltechniken zur Abreinigung des beladenen Filtersandes entwickelt [19].

Für Störfälle sind solche Abreinigungstechniken nicht geeignet, da die Funktion der Filter nicht von aktiven Maßnahmen und der Verfügbarkeit von Hilfsaggregaten abhängen soll. Es wurde stattdessen angestrebt, völlig passiv arbeitende SBF hinsichtlich des Abscheidegrades, des Differenzdruckes, der Staubspeicherfähigkeit und der Anströmgeschwindigkeit zu optimieren.

Das Grundkonzept bei der Optimierung besteht darin, mehrere Sandschichten unterschiedlicher Körnung und Tiefe so übereinander anzuordnen, daß möglichst die gesamte Filtertiefe zur Abscheidung beiträgt. Für Störfälle in natriumgekühlten Brutreaktoren wurden Mehrschichten-SBF für hohe Beladbarkeiten und hohe Abscheidegrade entwickelt [20]. Im Containmentsystem des SNR-300 sind diese Mehrschichten-SBF zur Abscheidung von Natriumbrandaerosol bei Exventingbetrieb installiert. Bei den experimentellen Arbeiten zur Optimierung

eines SBF zur Abscheidung von Lösungsmittelbrandaerosol wurde auf diese Arbeiten aufgebaut. Für die Eigenschaften des Filters wurden vom Betreiber folgende Forderungen gestellt:

Abscheidegrad $\eta > 90\%$

Gasdurchsatz $\dot{V} \geq 800 \text{ m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{h}$

Beladbarkeit $B > 1 \text{ kg/m}^2$

Differenzdruck $\Delta p < 20 \text{ mbar}$

Temperaturresistenz bis $800 \text{ }^\circ\text{C}$

Druckstoßfestigkeit bis 10 bar

Das umfangreiche Versuchsprogramm zur Filterentwicklung wurde parallel zu den bisher beschriebenen Lösungsmittelbranduntersuchungen durchgeführt. Dafür wurde eigens ein Versuchskreislauf erstellt.

5.1. Beschreibung des Versuchskreislaufes

Bei der Auslegung des Versuchskreislaufes wurden folgende Anforderungen berücksichtigt:

- Übertragbarkeit der Ergebnisse auf reale Verhältnisse in Wiederaufarbeitungsanlagen; die Versuche wurden deshalb im Technikumsmaßstab durchgeführt.
- Filteroptimierung mit Lösungsmittelbrandaerosol
- Nachweis der Filterfunktion unter Störfallbedingungen (hohe Temperatur, hohe rel. Feuchte, Druckwellen).

Der Kreislauf wurde so aufgebaut, daß sowohl ein offener als auch ein geschlossener Betrieb möglich ist (Abb. 74). Im offenen Betrieb saugt ein Gebläse Raumluft an, erwärmt diese im Erhitzer und speist sie anschließend am Boden des Reaktionsbehälters ein. Im Reaktionsbehälter befindet sich der Aerosolgenerator. Das Abgas tritt am Kopf des Behälters aus, von wo es mit den luftgetragenen Rußpartikeln auf das Sandbettfilter gelangt. Hinter dem SBF folgt ein Luftkühler und das Gebläse, bevor das umgewälzte Abgas ins Freie gelangt. Am Austritt wurde noch ein zusätzlicher Sicherheitsfilter angebracht, der der Restreinigung der Abluft dient.

Im geschlossenen Kreislauf wird die im SBF gefilterte Abluft wieder dem Reaktionsbehälter zugeführt. Die beiden Betriebsarten werden über elektrisch angetriebene Keilplattenschieber umgeschaltet.

Versuche im offenen Kreislauf dienen der Untersuchung der Abscheide- und Beladungsvorgänge des SBF sowie seines Verhaltens bei hoher relativer Feuchte. Im geschlossenen Kreislauf werden die Eigenschaften des SBF bei hoher Temperatur und bei hohem Druck untersucht.

Der maximale Volumendurchsatz im Kreislauf beträgt 1500 m³/h bei 60 mbar Differenzdruck. Das Gebläse ist so drehzahl geregelt, daß bei steigendem Differenzdruck des Filters der Volumenstrom konstant bleibt. Der maximale Volumenstrom kann bei offenem Betrieb auf 260 °C erwärmt werden, bei niedrigen Volumenströmen sind entsprechend höhere Temperaturen möglich. Die relative Feuchte kann bei maximalem Volumenstrom und Raumtemperatur auf 85% erhöht werden. Bei offenem Kreislaufbetrieb wird die Luft vor Abgabe in die Umgebung auf Raumtemperatur abgekühlt und durch ein Sicherheitsfilter (Schwebstofffilter Klasse S) geleitet.

Zur Erzeugung des Aerosoles wurde Lösungsmittel verbrannt. Durch die Wahl von Brandpfannen verschiedener Größe konnte die Aerosolerzeugungsrate und damit die Aerosolmassenkonzentration bei Eintritt das Filter variiert werden. Die Brandpfannen wurden am Boden des zylindrischen Reaktionsbehälters (1 m Ø, 5 m Länge) aufgestellt, durch eine mittlere Verweilzeit der Partikeln im Reaktionsbehälter von ca. 30 sec ist sichergestellt, daß für den LM-Brand typischen kettenförmigen Agglomerate entstehen. Bei den Versuchen zum Verhalten des Filters bei Druckbelastung wurde der Reaktionsbehälter als Druckspeicher benutzt.

Das Sandbettfiltergehäuse wurde so konstruiert, daß bis zu sechs Sandschichten unterschiedlicher Körnung und Tiefe eingebracht werden konnten. Das Gehäuse besteht aus sechs getrennten Kammern, deren Tiefe (Durchtrittsweg für das Gas) von 20 bis 200 mm stufenlos verstellbar ist. Durch senkrechte Anordnung der Sandschichten können neben den Eigenschaften des Gesamtfilters auch die Eigenschaften der einzelnen Schichten gemessen werden. Das Filtergehäuse besitzt eine quadratische Anströmfläche von 0,5 m². Bei dieser Größe sind Wandinflüsse auf das Filterverhalten auszuschließen, die Ergebnisse sind somit auf größere Filter direkt übertragbar. Das Filtergehäuse ist in Abb. 75 dargestellt, Abb. 76 zeigt den gesamten Versuchskreislauf mit Sandbettfiltergehäuse im Vordergrund.

5.1.1. Instrumentierung und Meßtechnik

Die meßtechnische Ausrüstung des Versuchskreislaufes und insbesondere des Versuchsfilters entspricht aus den in Kap. 5 beschriebenen Forderungen. Dabei waren nicht nur die Eigenschaften des Gesamtfilters, sondern auch die Eigenschaften der einzelnen Filterschichten von Bedeutung. Folgende Größen wurden gemessen:

- Aerosolproduktionsrate, bestimmt aus Lösungsmittelverbrauch und Rußfreisetzungsfaktor (siehe Kap. 4.4.1).
- Aerosolmassenkonzentration vor und hinter dem Filter sowie zwischen den Filterschichten, hieraus wurde der Gesamtabscheidegrad des Filters und die Abscheidegrade der Einzelschichten bestimmt.
- Druckverluste des Gesamtfilters und der einzelnen Schichten
- Gasvolumenstrom durch das Filter
- Gastemperaturen vor und hinter dem Filter und zwischen den einzelnen Filterschichten

Mit Ausnahme der Aerosolmassenkonzentrationsmessungen wurden alle Meßwerte kontinuierlich gemessen und registriert. Für die Aerosolmassenkonzentrationsmessungen standen kontinuierlich arbeitende Meßmethoden nicht zur Verfügung. Die Rußkonzentrationen wurden gravimetrisch in Anlehnung an VDI-Richtlinie 2066 und DIN 25423 bestimmt.

5.2. Versuchsdurchführung

Es wurden insgesamt 29 Versuche durchgeführt, wobei die Zusammensetzung des Filters so variiert wurde, daß ein Maximum der Beladung und des Abscheidegrades bei minimalem Druckverlust erreicht werden konnte.

Vor jedem Versuch wurde der Druckverlust des Filters bzw. der einzelnen Filterschichten als Funktion des Gasdurchsatzes (bei konstanter Filterfläche proportional der Filteranströmgeschwindigkeit) aufgenommen und als Beurteilungskriterium des unbeladenen Filters benützt. Die Messung erfolgte bis zum doppelten Gasdurchsatz des Nenndurchsatzes.

Der eigentliche Versuch beginnt damit, daß im Reaktionskessel eine Brandpfanne mit 2 l Lösungsmittelinhalt entzündet wird. Anfänglich wurden zwei bis drei Brände pro Versuch durchgeführt, durch die steigende Beladbarkeit des Filters

stieg die Anzahl der Brände pro Versuch auf fünf bis sechs an. Während eines Brandes (zwischen 37 und 42 min) wurde eine möglichst große Anzahl von repräsentativen Rußproben zur Bestimmung der Aerosolmassenkonzentration vor, zwischen und hinter dem Filter zur weiteren Berechnung des Abscheidegrades und der Beladung gezogen. Die Intervallzeiten betragen dabei zwischen vier und fünf Minuten. Der Druckverlust, der Temperaturverlauf und der Gasdurchsatz wurden kontinuierlich aufgezeichnet. Während des Ansteigens des Druckverlustes infolge der Beladung mit Ruß wurde der Gasdurchsatz konstant gehalten.

Nach Beendigung der Filterbeladung wurde wiederum der Druckverlust als Funktion des Volumendurchsatzes zur Beurteilung des beladenen Filters aufgezeichnet.

Bei der Auslegung des Basisfilters für die Optimierungsversuche wurde auf Erfahrungswerte aus Experimenten bei der Auslegung von Störfallfiltern für Natriumbrände [20] und auf Modellrechnungen nach [21] zurückgegriffen. Das Basisfilter wurde danach aus vier Sandschichten folgender Tiefe und Körnung aufgebaut (Numerierung der Schichten in Strömungsrichtung des Gases):

- Schicht I: Tiefe 20 cm; Körnung 2 - 5 mm
- Schicht II: Tiefe 30cm; Körnung 0,6 - 2 mm
- Schicht III: Tiefe 2 cm; Körnung 0,2 - 0,6 mm
- Schicht IV: Tiefe 10 cm; Körnung 2 - 5 mm

Bei der modellmäßigen Beschreibung der Filtereigenschaften nach [21] wird angenommen, daß sowohl die abzuscheidenden Partikeln als auch das Filtermaterial kugelförmig sind. Bei den Experimenten sind die abzuscheidenden Partikeln kettenförmig, das verwendete Filtermaterial (Basaltsplit) ist scharfkantig. Damit bestehen große Unterschiede zu den modelltheoretischen Annahmen. Weiterhin verändern sich die Filtereigenschaften sehr stark mit zunehmender Partikelbeladung, die Modelltheorie beschreibt diese Veränderung nicht.

Das oben beschriebene Basisfilter hat deshalb die gestellten Anforderungen nicht erfüllt, im Laufe der Experimente hat sich jedoch das Konzept des Schichtenaufbaues als richtig erwiesen.

5.2.1. Verwendete Sandarten- und Körnungen

Bei den Filteruntersuchungen wurde Basalt-Edelsplit und Lava-Filtersand verwendet. Basalt ist ein gebrochenes Material, das aufgrund seines hohen Quarzgehaltes chemisch und thermisch besonders beständig ist. Lava besitzt aufgrund

seiner amorphen Struktur eine sehr große Oberfläche. Es wurden die folgenden Kornzusammensetzungen verwendet.

Basalt	Lava
5 - 11 mm	
2 - 5 mm	2 - 5 mm
1 - 3 mm	0,8 - 3 mm
0 - 1 mm	0,4 - 0,8 mm

Die Siebanalysen der einzelnen Fraktionen zeigt Abb. 77. Ergänzend dazu wurden auch Mischungen aus den einzelnen Kornfraktionen verwendet. Weitere wichtige physikalische Daten und die Hauptbestandteile der chemischen Zusammensetzung sind in der folgenden Tabelle aufgelistet.

	Basalt	Lava
Feststoffdichte g / cm ³	3,09	2,9
Schüttdichte g / cm ³	1,70	1,20
spezifische Oberfläche m ² / g	6 - 8	39

Chemische Zusammensetzung Gew. %

	Basalt	Lava
SiO ₂	43,8	39,9
Al ₂ O ₃	22,9	12,8
Fe ₂ O ₃	11,4	11,1
CaO	10,2	15,0
MgO	4,7	8,1
Na ₂ O	2,5	1,2
K ₂ O	1,3	3,5

5.2.2. Eigenschaften des unbeladenen Filters

Beurteilungskriterium für das unbeladene Filter ist vorrangig sein Druckverlust als Funktion des Volumenstromes bzw. der Filteranströmgeschwindigkeit. Gemessen wurde jeweils vor Beginn des Versuches der Druckverlust des gesamten Filters und aller einzelnen Filterschichten, wobei der Gasvolumenstrom in Schritten von je $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ erhöht wurde (Nennvolumenstrom $\dot{V} = 400 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$).

Eine Zusammenfassung dieser Messungen, gegliedert nach den verschiedenen verwendeten Sandarten und -körnungen, befindet sich in den Abb. 78-81.

Bei allen Abbildungen erkennt man deutlich eine statistische Streuung der Meßwerte für den Druckverlust bei gleicher Körnung und Sandart. Diese Streuung ist bei den Basalt-Sanden größer (bis 65%) ausgeprägt als bei den Lava-Sanden (bis 25%). Hierfür sind mehrere Effekte verantwortlich:

- Bei Basalt-Sanden ist der Reststaubgehalt, der durch den Mahlprozeß entsteht, von Einfluß. Man erkennt deutlich eine stärkere Streuung bei kleineren Körnungen. Hingegen ist bei Lava-Sanden die statistische Streuung bei allen Körnungen nahezu konstant.
- Da keine Möglichkeit besteht, im gefüllten Filtergehäuse die Schüttdichte zu bestimmen und nur durch Rütteln eine Verfestigung des eingefüllten Sandes zu erreichen ist, muß angenommen werden, daß die Porosität, also das Verhältnis des Leervolumens im Sand zum gesamten Volumen, nicht konstant ist. Dadurch ist der Strömungswiderstand der Sandschüttung nicht konstant und bei Messungen gleichartiger Sandschüttung werden verschieden große Druckverluste gemessen. Hierzu kommt, daß Basalt eine scharfkantige, unregelmäßige Oberfläche besitzt, hingegen Lava eine runde Form mit vielen Poren aufweist. Durch die runde Form wird eine gleichmäßige Packungsdichte besser erreicht.
- Das Lieferwerk von Basalt garantiert keine konstante Kornzusammensetzung; hingegen läßt der Lieferant von Lava jährlich den Filtersand von amtlichen Materialprüfungsstellen analysieren. Eigene Messungen der Kornzusammensetzung der Basalt-Sande ergab bei aufeinanderfolgenden Lieferungen Abweichungen von bis zu 15%.

Überlagern sich nun diese Effekte, so kommt es bei Basalt zu deutlich größeren Streuungen der Meßwerte, als bei Lava-Filter sand.

Weitere Schlußfolgerungen sind:

- Wie bekannt besteht eine Abhängigkeit zwischen der Körnung des Sandes und des Druckverlustes. Je kleiner die Kornzusammensetzung, desto größer der Druckverlust.
- Eine Abhängigkeit des Druckverlustes von der Sandart ist nicht beobachtbar. Identische Kornzusammensetzungen decken sich in ihren Meßergebnissen.
- Weiterhin ist bei gleicher Körnung der Druckverlust von der Dicke der Schicht linear abhängig. Deshalb wurde auch in den Abbildungen 78-81 der Druckverlust pro Längeneinheit aufgetragen.
- Die quadratische Zunahme des Druckverlustes als Funktion der Anströmgeschwindigkeit weist auf eine turbulente Strömung im Sand hin, wobei die Geschwindigkeit im Sand sich aus der Anströmgeschwindigkeit v_0 und der Porosität ε errechnet:

$$v_{Sand} = \frac{v_0}{\varepsilon}; v_0 = \frac{V}{A}$$

A = Anströmfläche

\dot{V} = Volumenstrom

ε = Schüttdichte : Materialdichte

Als ein zusätzliches Beurteilungskriterium wird neben dem Druckverlust der Abscheidegrad des unbeladenen Filters herangezogen. Da der Abscheidegrad sich aus Messungen der Massenkonzentration während der Beladung mit Brandaerosolen errechnet, ist ein Anfangsabscheidegrad experimentell nicht zu ermitteln. Vielmehr wird aus der graphischen Darstellung des Abscheidegrads der Anfangswert extrapoliert. Die Aussagekraft dieser Werte ist durch ihren großen Fehler nicht allzu hoch zu beurteilen. Er wird mehr als Trendaussage benützt; in Kap. 5.2.3. wird darauf näher eingegangen.

5.2.3. Eigenschaften des Filters während der Beladung

Ziel der Versuche war es, ein SBF zu entwickeln, das einen möglichst hohen Abscheidegrad und eine große Beladbarkeit besitzt, wobei Druckverlust möglichst gering sein sollte.

In Tabelle 9 sind alle durchgeführten Versuche aufgelistet. In den ersten beiden Spalten werden die Kennwerte des unbeladenen Filters wiedergegeben, wobei der angegebene Abscheidegrad ein extrapoliertes Wert ist, der sich auf Meßwer-

te während der Beladung des Filters stützt. Die nächsten beiden Spalten geben den Abscheidegrad jeweils bei den Beladungen von $0,1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ und $0,5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ an. In den folgenden Spalten ist der Druckverlust und Abscheidegrad bei der Zielbeladung von $1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ und bei maximaler Beladung wiedergegeben.

Die Tabelle zeigt, daß schon bei den ersten Versuchen die Beladbarkeit des Filters etwa 80% der Zielbeladung erreichte. Jedoch entsprach der Abscheidegrad noch nicht den gestellten Anforderungen. Durch Einführen von Sandschichten grober Fraktion (5/11 mm ab Versuch TT-03) als erste und zweite Filterschicht (ab Versuch TT-09) konnte zwar die Beladbarkeit gesteigert, jedoch der Abscheidegrad nur unwesentlich erhöht werden. Die Optimierung der letzten Feinsandschicht ergab bessere Resultate. Es wurde hierbei die Zusammensetzung und Tiefe dieser Schicht so variiert, daß bei kleinstmöglichem Druckverlust der Abscheidegrad trotzdem gesteigert werden konnte.

Nachfolgende Bemerkungen zu Abscheidegrad, Beladung und Druckverlust beziehen sich im wesentlichen auf folgende Versuche, die stellvertretend für alle übrigen näher beschrieben werden:

TT-01/02	erster Versuch
TT-10	erstmaliges Erreichen der Zielbeladung
TT-20/1	Filteraufbau aus TT-10, jedoch wurde die Beladung mit verdoppeltem Volumendurchsatz durchgeführt
TT-24	Optimiertes Filter mit Basalt-Sandfüllung
TT-25	Optimiertes Filter mit Lava-Sandfüllung
TT-26	kombinierter Filteraufbau bestehend aus Lava- und Basalt-Sanden

5.2.3.1 Abscheidegrad

Der Abscheidegrad errechnet sich mit den Meßwerten aus den Massenkonzentrationsbestimmungen vor und nach dem Filter:

$$\eta = \frac{c_{m1} - c_{m2}}{c_{m1}}$$

Die Darstellung des Verlaufes des Abscheidegrades wurde als Funktion von der Beladung des Filters gewählt (Abb. 82 - 87). Man sieht deutlich, daß bei geringen Beladungen ein starker Anstieg des Abscheidegrades zu registrieren ist, der sich mit zunehmender Beladung asymptotisch dem Grenzwert von $\eta = 100\%$ nähert.

Im ersten Versuch (TT-01/02) lag der Abscheidegrad zu Beginn des Versuches unterhalb 90%. Danach steigt der Abscheidegrad rasch auf einen Wert über 98% und nähert sich daraufhin nur noch langsam dem Wert von 99%. Ziel der weiteren Optimierung war es nun, sowohl den anfänglichen Abscheidegrad zu erhöhen als auch den maximal erreichbaren Abscheidegrad zum Ende des Versuches zu verbessern. Mit Versuch TT-10 wurde zwar die Beladung des Filters erhöht, jedoch der Abscheidegrad konnte nicht verbessert werden. Erst durch das Hinzufügen einer Mischschicht aus Feinsand am Ende des Filters wurde sowohl der Anfangsabscheidegrad als auch der Grenzwert zum Versuchsende deutlich erhöht. In den Versuchen TT-24 bis 26 ist dies deutlich zu erkennen. Der Anfangsabscheidegrad liegt jeweils über 90%, bei Versuch TT-24 sogar über 95%. Der Anstieg der Kurve erfolgt rasch und erreicht einen Abscheidegrad von mehr als 99% bei einer Beladung von etwa $0,3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$. Der Endabscheidegrad ist bei diesen Abschlußversuchen größer 99%. In Versuch TT-26 wurde dabei der höchste bisher ermittelte Wert von $\eta = 99,99\%$ erreicht, der optimierte Filteraufbau ist im Vergleich zum Basisfilter in Abb. 88 dargestellt.

Veranschaulicht man sich die Differenz des Anstieges des Abscheidegrades zwischen Versuchsbeginn und -ende, so erkennt man, daß bei den ersten Versuchen eine Steigerung um den Faktor 10 erreicht wird. Die Abschlußversuche weisen eine Steigerung während der Beladung von mehr als einem Faktor 100 auf.

Zur weiteren Beurteilung des Abscheideverhaltens wurde bei den letzten Versuchen neben dem gesamten Abscheidegrad auch der Abscheidegrad jeder einzelnen Schicht ermittelt. In Abb. 89 sind die Abscheidegrade einzelner Filterschichten als Funktion der Gesamtbeladung des Filters wiedergegeben. Diese Abbildung bezieht sich auf Versuch TT-26. Man erkennt, daß die Filterschichten 1 bis 4 und 6 im Bereich einer Beladung kleiner $0,1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ einen Abscheidegrad zwischen 20 und 30 % besitzen. Erst mit zunehmender Beladung des Filters nimmt der Abscheidegrad zu und zwar äquivalent zum Abscheidegrad des Gesamtfilters. Einem steilen Anstieg folgt wiederum die asymptotische Näherung eines Grenzwertes. Erwähnenswert ist der Abscheidegrad der (6.) Feinsandfilterschicht, der maximal 60% beträgt, obwohl diese Schicht nur 5 cm tief ist. Durch die Messung des Abscheidegrades einzelner Schichten konnte neben der Feinsandschicht (Schicht 6) auch die zweite Filterschicht so verändert werden, daß sie zu einem größeren Anteil am Abscheideprozeß beteiligt ist.

5.2.3.2 Beladung

Wie schon erwähnt, wird die Beladbarkeit als ein wichtiges Aussagekriterium für die Qualität des Filters herangezogen. Sie sagt aus, wieviel Masse des Brandaero-

sols in das Filter eingelagert werden kann, ohne daß dieser die festgelegten Grenzwerte für den Differenzdruck überschreitet. Je größer diese Masse ist, desto kleiner kann die Filterfläche sein. Die Beladung erhöht den Druckverlust und hat damit Einfluß auf den Abscheidegrad.

Die Beladung ist die im Filter abgeschiedene Rußmasse. Sie wurde aus den Massenkonzentrationsmessungen im Rohgasstrom, der Versuchszeit und dem Volumendurchsatz berechnet und auf die Filterfläche bezogen.

$$B = \frac{C_M \cdot t \cdot V}{A} \cdot \eta$$

Große Beladbarkeiten wurden zwar schon bei den ersten Versuchen erreicht, aber sowohl Abscheidegrad als auch der Anstieg des Differenzdruckes waren unbefriedigend. Erst in den Abschlußversuchen (TT-24 bis 26) wurde jeweils die Zielbeladung von $1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ überschritten und dies bei einem sehr hohen Abscheidegrad und minimalem Druckverlust. Dieser liegt zwar um 3 mbar (bei TT-26) über den gestellten Zielen von 20 mbar, er ist jedoch durch den Filteraufbau mit Feinsandschichten zur Optimierung des Abscheidegrades nicht weiter zu senken. Die Beladung am Versuchsende lag bei diesem Versuch bei $1,679 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$, einem bis dahin nicht erreichten Wert.

5.2.3.3 Druckverlust und Temperaturverlauf

Neben Beladbarkeit und Abscheidegrad stellt die Zunahme des Druckverlustes während des Beladungsvorganges das dritte Kriterium zur Optimierung des SBF. Der Druckverlust bei einer Beladung von $1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ sollte dabei nicht größer als 20 mbar sein. Diese Vorgabe hatte Einfluß auf den Filtraufbau, denn wie in Kap. 5.2.2. beschrieben, steigt der Druckverlust einer unbeladenen Sandschüttung linear mit der Dicke und quadratisch mit abnehmendem Korndurchmesser an. Ein zu großer Anfangsdruckverlust hätte zwangsläufig zur Folge, daß dieser bei der Zielbeladung ebenfalls größer wird.

Der Anfangsdruckverlust (s. Tab. 2) betrug je nach Filteraufbau zwischen 3,5 und 13,7 mbar, wobei gerade bei TT-11 der Filteraufbau u.a. mit einer Filterschicht aus der Sandkörnung 0/1 bestand, der nicht entstaubt wurde.

In den Abb. 82-87 ist der Druckverlust des Filters als Funktion der Beladung gemeinsam mit dem Abscheidegrad dargestellt. Man erkennt eine nahezu lineare Zunahme des Druckverlustes, hervorgerufen durch die Einlagerung der Rußpartikeln in das Filter. Gleichzeitig hierzu steigt der Abscheidegrad an. Bei Versuch

TT-10 wurde gleichzeitig mit der Zielbeladung auch der zulässige Druckverlust von 20 mbar erreicht. Durch Hinzufügen von Feinsandschichten stieg dieser jedoch rascher an. Bei TT-24 betrug er bei $B = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ z.B. 28,4 mbar. Durch weiteren Filterumbau konnte der Druckverlust bei Versuch TT-26 minimiert werden. Er beträgt zwar immer noch 23 mbar, jedoch wurde dies bei einem Abscheidegrad von über 99,9% erreicht.

Neben den Messungen des Druckverlustes des Gesamtfilters wurde auch der Druckverlust aller Einzelschichten aufgezeichnet (s. Abb. 90-95). Optimaler Druckanstieg ist dann zu verzeichnen, wenn der Anstieg der einzelnen Schichten proportional zueinander steigt. Bei Versuch TT-26 ist dies bis auf die erste Schicht der Fall. Der Druckanstieg in der ersten Schicht ist im Verhältnis zu den anderen Schichten der größte. Wie auch die Messungen des Abscheidegrades dieser Schicht ergaben, wird hier der größte Teil des Brandaerosols abgelagert. Ausnahme ist hierbei der Versuch TT-25. Durch die ungünstige Wahl der Sandkörnung in der ersten Filterschicht, die den gleichen Mischungsanteil wie die zweite und dritte Schicht besitzt, passiert zuviel Aerosol diese Schichten, das erst in der vierten Filterschicht abgefiltert wird. Dadurch steigt der Druckverlust unverhältnismäßig stark an. Ähnlich verhält sich dies bei TT-10, wo die erste und zweite Schicht in ihrer Körnung identisch sind und die dritte überproportional ansteigt. Bei den letzten drei Versuchen erkennt man, daß zu Versuchsbeginn der Anstieg des Druckverlustes bei den Filterschichten fünf und sechs stärker erfolgt, als zu Versuchsende. Durch den wachsenden Abscheidegrad gelangt immer weniger Aerosolmasse zu diesen Schichten, der Anstieg verlangsamt sich, bei Schicht Nr. 1 wird er jedoch leicht größer.

Der Druckverlust des optimierten Filters liegt zwar um 3 mbar über den Zielerfordernungen, jedoch muß berücksichtigt werden, daß der Abscheidegrad um den Faktor 100 höher ist als die gesteckten Ziele.

Der Lösungsmittelbrand erwärmt den Luftstrom vor dem Sandbettfilter auf ca. 100 °C. Abb. 96 zeigt den Temperaturverlauf vor und hinter dem Filter; es ist deutlich zu erkennen, daß das Sandbett eine sehr gute Wärmesenke ist, denn auch nach 2,5 h Betrieb mit rohgasseitig erhöhter Temperatur beträgt die reingasseitige Temperatur nur 30 °C. In Kap. 5.2.6. wird darauf näher eingegangen, indem spezielle Experimente dazu beschrieben werden.

5.2.4. Eigenschaften des beladenen Filters

Nach der Beladung des Filters mit Ruß wurde der Druckverlust als Funktion des Volumenstromes bis zum doppelten Nennvolumenstrom gemessen. Dabei wurde festgestellt, daß der Druckverlust bis zum Nennvolumenstrom quadratisch ansteigt, bei weiterer Erhöhung des Volumenstromes erfolgt jedoch eine geringere Zunahme des Druckverlustes als erwartet (Abb. 97). Bei anschließender Verminderung des Volumenstromes erfolgte eine quadratische Abnahme des Druckverlustes. Die Differenz zwischen anfänglichem Druckverlust der beladenen Schichten und nach Verdoppelung des Volumenstromes betrug 35-45%. Vermutlich lagert sich der im Sand abgeschiedene Ruß durch den erhöhten Volumendurchsatz um, wodurch dann die Druckverlustminderung bewirkt wird. Die Umlagerung des Rußes ist jedoch nicht so stark, daß Ruß aus dem Filter ausgetragen wird, der Abscheidegrad wird jedoch um den Faktor 10 schlechter.

Die beschriebene Abnahme des Druckverlustes ist abhängig von der Sandkörnung. Bei groben Körnungen kann die Abnahme 80% betragen.

5.2.5. Der Uran-Abscheidegrad des entwickelten Störfall-Sandbettfilters

Die bisher gemachten Angaben zu den Eigenschaften des Sandbettfilters beziehen sich auf die Abscheidung von Ruß. Hinsichtlich der Minimierung von radioaktiven Emissionen bei Lösungsmittelbränden wird auch für die Abscheidung von Spaltstoff- und/oder Spaltproduktpartikeln ein hoher Wirkungsgrad gefordert. Aufgrund der relativ großen Uranpartikeln im Vergleich zu Ruß (siehe Kap. 4.7.1.4) wurde für die Uranabscheidung ein Wirkungsgrad erwartet, der mindestens so hoch ist wie für Ruß. Um diese Annahme zu bestätigen, wurde der Uranabscheidegrad experimentell bestimmt. Da Lösungsmittelbrände mit Uranbeladung im Technikumsmaßstab mit vertretbarem Aufwand nicht durchgeführt werden konnten, wurde der Uranabscheidegrad im Labormaßstab bestimmt. Die Laborapparatur zur Bestimmung der Uranfreisetzung (siehe Kap. 4.7.1.1) wurde dazu mit einem Sandbettfilter erweitert (Abb. 98). Dabei wurde nur die Anströmfläche angepaßt, die Korngrößen und Bettiefen des Filters blieben gegenüber den Optimierungsversuchen mit Ruß unverändert. Der Uranabscheidegrad wurde unter folgenden Bedingungen gemessen:

- | | |
|----------------------|----------------------|
| - Lösungsmittelmenge | 50 ml |
| - Uranbeladung | 84,4 g U/l |
| - Abgasvolumenstrom | 20 m ³ /h |

- Anströmfläche des Sandbettfilters 0,018 m²

Der Filterabscheidegrad wird normalerweise durch die Messung der Aerosolmassenkonzentrationen vor und nach dem Filter bestimmt. Man erhält daraus einen momentanen Abscheidegrad, der den Betriebsbedingungen (Beladung, Differenzdruck) genau zugeordnet werden kann. Bei den Laborbränden waren die Urankonzentrationen im Abgasstrom so gering, daß eine Messung der Konzentrationen vor und nach dem Filter nicht durchgeführt werden konnte. Der Abscheidegrad mußte stattdessen aus den während der gesamten Brandzeit integral freigesetzten Uranmenge und der im Sandbettfilter nicht zurückgehaltenen Uranmenge bestimmt werden.

$$\eta = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \cdot 100\%$$

M₁ = freigesetzte Uranmenge, Wert entnommen aus Tabelle 7 (Mittelwert aus den Experimenten 9 bis 15)

M₂ = abgeschiedene Uranmenge auf Analysefilter 3 in Abb. 98. Diese Menge entspricht der nicht im Sandbettfilter abgeschiedenen Uranmenge.

Der auf diese Weise ermittelte Uranabscheidegrad des Sandbettfilters betrug 99,3%. Nach der Verbrennung der 50 ml Lösungsmittel betrug die Rußbeladung des Laborsandbettfilters 5 g, dies entspricht einer spezifischen Filterbeladung von 250 g/m². Der Uranabscheidegrad ist bei dieser Beladung in die Abscheidegradkurve für Ruß eingetragen (Abb. 99). Das Ergebnis zeigt, daß der für Ruß ermittelte Abscheidegrad des SBF für die Filtration von Uran übernommen werden kann.

5.2.6. Die Eigenschaften des Sandbettfilters bei Störfallbedingungen

Während eines Lösungsmittelbrandes ist das Sandbettfilter den folgenden Belastungen ausgesetzt:

- hohen Temperaturen durch die abströmenden heißen Brandgase
- hoher Luftfeuchte, da beim Brand ca. 50% des verbrennenden LM als Wasserdampf freigesetzt wird, kann im kaltem Sandbett auch Wasser kondensieren.
- hohem Druck bzw. erhöhten Volumendurchsätzen durch Druckaufbau in der Zelle, die Druckentlastung erfolgt über das Sandbettfilter.

Diese Belastungen sind prinzipiell kein Problem, da das Filtermedium selbst beständig gegen sehr hohe Temperaturen, chemischen Angriff oder Druckbe-

lastung ist. Bei der konstruktiven Auslegung des Filtergehäuses sind diese Belastungen jedoch zu berücksichtigen. Da jedoch keinerlei mechanisch bewegte Komponenten und empfindliche Materialien (Dichtungen usw.) erforderlich sind, kann auch das Filtergehäuse recht einfach diesen Anforderungen angepaßt werden. Ein totaler Filterausfall - etwa wie das Bersten eines üblichen Schwebstofffilters bei zu hoher Druckbelastung oder das Versagen des Filtermediums bei hoher Temperatur - ist bei einem Sandbettfilter nicht möglich. Da sich jedoch die Eigenschaften (Abscheidegrad, Beladbarkeit, Druckverlust) verändern können, wurden entsprechende Experimente durchgeführt.

Zunächst wurden die Filtereigenschaften bei erhöhter Gastemperatur untersucht. Unter Berücksichtigung eigener Versuchsergebnisse bei Bränden in geschlossenen Behältern (Kap. 4.3) und der Versuchsergebnisse nach [5] wurde die maximale Gastemperatur bei Eintritt in das Filter auf 300°C festgelegt. Mit den optimierten Filteraufbau gemäß Abb. 88 wurden bei dieser Temperatur mehrere Beladungsversuche mit Ruß durchgeführt, der Gasvolumenstrom betrug jeweils 400 m³/h. Während der Filterbeladung wurde der Abscheidegrad und der Differenzdruck gemessen. Der Versuchskreislauf (Abb. 74) wurde dabei so betrieben, daß nur die Frischluftmenge durch den Reaktionsbehälter geleitet wurde, die zur Absaugung des entstehenden Rußes erforderlich war. Der Rest des gewünschten Gesamtvolumenstromes wurde durch den Erhitzer geleitet und dort soweit erhitzt, daß nach der Zumischung der mit Ruß beladenen Luft (nach Ventil S 3 in Abb. 74) die Gastemperatur 300 °C betrug, der gesamte Beladungsvorgang fand somit bei dieser Temperatur statt. Die gefundenen Unterschiede zum Abscheidegrad bei niedrigen Temperaturen bewegen sich im Rahmen der hier möglichen Meßgenauigkeit bzw. Reproduzierbarkeit. Ein signifikanter Einfluß der Gastemperatur auf den Abscheidegrad ist nicht festzustellen (Abb. 100).

Während der Abscheideversuch bei hoher Temperatur wurde der Temperaturverlauf im Sandbettfilter gemessen. Dazu wurden, über die Filterfläche und Tiefe gleichmäßig verteilt, insgesamt 24 Thermoelemente installiert. Beim Versuch wurde die im Kap. 5.2.3.3 kurz angesprochene Beobachtung, daß das Sandbett eine sehr gute Wärmesenke ist, bestätigt. Aus Abb. 102 ist ersichtlich, daß erst nach zwei Stunden Betrieb mit einer rohgasseitigen Temperatur von 300 °C die reingasseitige Temperatur ansteigt, sie beträgt nach 2,5 Stunden noch weniger als 100 °C. Dies bedeutet, daß bei einem Lösungsmittelbrand genügend Zeit für Gegenmaßnahmen bleibt, durch das Sandbettfilter werden nachfolgende Filter oder Komponenten wirkungsvoll vor zu hoher Temperatur geschützt. Die im Sand gespeicherte Wärme könnte durch geeignete Ausführung des Filtergehäu-

ses (z.B. Anbringung von Kühlblechen) an die Umgebung abgegeben werden. Dadurch könnte der Schutz nachfolgender Komponenten noch verstärkt werden.

Bei den Versuchen zum Filterverhalten bei hoher Feuchte wurde der mit Ruß beladene Luftstrom kurz nach Austritt aus dem Reaktionsbehälter mittels Dampf befeuchtet. Als Sollwert für die Befeuchtung wurden 90% r.F. bezogen auf die Temperaturen im Sand vorgegeben. Da während der Beladungsdauer im Filter zeitlich und örtlich verschiedene Temperaturen vorliegen (siehe Abb. 96 und 102) war eine genaue Einhaltung der vorgegebenen Feuchte nicht möglich, so daß eine Unterschreitung des Taupunktes in den hinteren Sandschichten nicht ausgeschlossen werden konnte.

Bei einigen Versuchen wurde der Wassergehalt des Gases bei Eintritt in das Filter soweit erhöht, daß Wasserkondensation im gesamten Sandbett stattfand. Der Einfluß der hohen Feuchte und der Wasserkondensation auf den Wirkungsgrad des Filters sind im Vergleich zu Normalbedingungen in Bild 100 dargestellt. Die Taupunktunterschreitung bedingt eine sehr starke Verminderung des Abscheidegrades. Vermutlich wurde durch das niedergeschlagene und nach unten abfließende Wasser ein homogener Filterkuchenaufbau in den vorderen groben Sandschichten verhindert. In den hinteren feinen Sandschichten bewirkt das Wasser, da es aufgrund der erhöhten Kapillarkräfte nicht oder nur langsam abfließen kann, eine starke Verminderung des Porenvolumens im Sand. Dies führt zu einer sehr starken Zunahme des Differenzdruckes im Filter (Abb. 101).

Bei hohem Wasserdampfanteil im Abgas wirkt sich die beschriebene hohe Wärmespeicherfähigkeit des Filters nachteilig aus, da die Wasserkondensation dadurch verstärkt wird. Dies spricht dafür, das Filter im "Wartebetrieb" (kein Lösungsmittelbrand) auf erhöhter Temperatur zu halten und eine Wärmeabfuhr nach außen während des Störfalls möglichst zu vermeiden.

Bei den Druckbelastungen des SBF ist von wesentlicher Bedeutung, welche Maßnahmen während oder nach einem Lösungsmittelbrand in einer Prozeßzelle ergriffen werden. Dabei ist besonders der Druckaufbau in der Zelle und die Vorgehensweise bei der Druckentlastung zu berücksichtigen. Die Druckentlastung kann wie folgt vorgenommen werden:

- Die Druckentlastung erfolgt bereits bei Brandbeginn, indem die entstehenden Brandgase über das Sandbettfilter in das Gebäudeabluftsystem abgegeben werden. Ein nennenswerter Überdruck in der Zelle entsteht nicht, das Filter wird jedoch bei erhöhten Volumendurchsätzen mit Ruß beladen.

- Die Zelle wird bei Brandbeginn durch Feuerschutzklappen verschlossen, so daß ein Druckaufbau bis zu einem vorgegebenen Maximalwert (z.B. 1,5 bar) erfolgen kann. Bei Erreichen dieses Druckes erfolgt die Druckentlastung, wobei das Sandbettfilter sehr kurz mit hohem Volumenstrom belastet wird.

Zu beiden Fällen wurden Experimente durchgeführt. Die Filterbeladung bei erhöhtem Volumendurchsatz erfolgte bei $\dot{V} = 800 \text{ m}^3/\text{h}$ (Nennvolumenstrom $400 \text{ m}^3/\text{h}$). Der Verlauf des Abscheidegrades und Differenzdruckes wurde während der Beladung gemessen, Abb. 100 zeigt, daß die Verdoppelung des Volumenstromes den Filterwirkungsgrad nur unwesentlich beeinflusst. Der Druckverlust hat erwartungsgemäß einen höheren Anfangswert und steigt mit zunehmender Rußbeladung stark an (Abb. 101).

Bei den Versuchen zum Filterverhalten bei kurzzeitiger Volumenstromerhöhung wurde der Reaktionsbehälter (Abb. 74) als Druckspeicher benutzt, die Druckentlastung erfolgte durch schnelles Öffnen von Ventil 3. Dieser Vorgang wurde bei verschiedenen Beladungszuständen des Filters mehrmals wiederholt. Der Druck im Reaktionsbehälter betrug dabei maximal 3 bar. Abb. 103 zeigt den Druckverlauf im Filter bei 3 bar Vordruck im Reaktionsbehälter, die maximale Abströmrates betrug dabei etwa $3000 \text{ m}^3/\text{h}$. Der Einfluß dieser sehr hohen, aber kurzzeitigen Volumenströme auf den Abscheidegrad und Druckverlust ist in Abb. 100 und 101 dargestellt, dort sind 7 der beschriebenen Druckentlastungen eingetragen. Abscheidegrad und Druckverlust werden durch die Verlagerung des bestehenden Filterkuchens in tiefere Sandschichten verringert (siehe auch Kap. 5.2.4). Der Abscheidegrad steigt bei anschließender Filterbeladung wieder schnell an. Ein Austrag bereits abgeschiedenen Rußes auf der Reingasseite des Filters wurde während der Druckbelastungen nicht festgestellt.

Versuch Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Brandgefäß Ø [mm]	90	90	90	200	200	90	200	90	90	90	90	200
LM eingesetzt [g]	200	200	200	500	500	70	120	70	70	200	200	120
Luftwechsel [1/h]	6	-	14	-	14	14	17	-	11	-	7	14
Brandzeit [min]	35	44	36	6,5	5,5	18	5	23	21	44,5	43	4,5
LM verbrannt [g]	97	91	84	120	120	55	100	43	52	88	88	104
Brandrate [kg/m ² · h]	24,9	18,6	21	33,6	39,7	27,8	36,4	17,4	23,8	18,9	19,4	41,6
O ₂ -Konz. Brandende [%]	16	16,5	17,3	14,2	13,5	17,5	15,3	17,8	17,1	16,4	15,7	13,9
CO ₂ -Konz. Brandende [%]	3	3,1	2,5	3,75	3,6	1,6	2,9	3,1	2,8	2,7	3,0	2,8
Flammentemp. max [°C]	610	585	625	845	890	570	870	618	575	560	635	875
Gastemp. max [°C] 1)	45	120	80	370	260	40	140	110	35	105	65	170
Gastemp. [°C] 2)	23	32	26	46	38	21	36	33	22	32	26	34
Überdruck im Behälter [mbar]	22	20	28	120	110	20	105	25	23	31	27	118

1) 1 m über Brandgefäß
 2) durchmischte Atmosphäre

Tab. 1: Versuchsbedingungen und Ergebnisübersicht der Brände im 4 m³ Behälter

Versuch Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
Brandgefäß Ø [m]	0,4	0,4	1,0	1,0	0,4	0,4	1,0	1,0
LM eingesetzt [kg]	8,1	9,3	27,9	19,2	8,55	7,9	45	50
LM verbrannt [kg]	6,77	5,56	8,4	11,7	5,72	7,0	8,5	12,5
Brandzeit [min]	60	58	8,8	11,2	58	71,6	8,6	9,8
Brandrate [kg/m ² · h]	53,9	47,0	73,0	77,1	41,5	58,3	73,3	84,7
Rest O ₂ [%]	16,5	16,7	13	12,4	15,6	13,6	13	11,4
Flammentemp. max [°C]	/	510	894	1104	500	520	815	760
Gastemp. mittlere [°C]	170	90	304	297	110	105	315	306
Behälterdruck max. bar	1,14	1,09	1,42	1,56	1,20	1,25	1,48	1,53
Kühlwasserdurchfl. m ³ /h	/	/	5	5	/	/	5	5
Δ T max. Kühlwasser °C	/	/	/	10	/	/	12	13

Tab. 2: Versuchsbedingungen und Ergebnisübersicht der Brände im 220 m³ Behälter

Versuchsbedingungen	mittlerer aerodyn. massenäquivalenter Durchmesser μm	Standard- abweichung	mittlerer geometrischer anzahlbezogener Durchmesser μm	Standard- abweichung
Primärpartikel	-	-	0,05	1,5
in freier Atmosphäre außerhalb der Flamme (Lachenbrand)	0,22	2,0	0,3	1,6
in geschlossenem Behälter; r.F. >90% (Lachenbrand)	0,34	1,8	1,1	1,7
	0,35	2,0	0,9	1,8

Tab. 3: Partikelgrößen des beim LM-Brand entstehenden Rußes

Vers. Nr.	Versuchsbedingung							Ergebnis				
	Lgsm. TBP/Kerosin (30% / 70%)		HNO ₃		Volumenverhältnis	Extr.-Zeit	Temp.	Drehzahl	organische Phase		wäßrige Phase	
	Menge [ml]	Konz. [mol/l]	Menge [ml]	V = wäßrig : org.	t : min	T : °C	U: 1/min	Menge [ml]	NO ₃ -Konz. [mol/l]	Menge [ml]	Konz. [mol/l]	
A 1	150	3	30	0.2	15	21	1500	153	0,329	27	1.480	
A 2	150	3	30	0.2	30	21	1500	153	0,329	27	1.480	
A 3	150	3	30	0.2	5	22	1500	153	0,327	27	1.480	
A 4	150	3	30	0.2	1/2	21	1500	153	0,325	27	1.480	
A 5	150	3	30	0.2	<u>1/2</u>	<u>21</u>	<u>500</u>	153	0,325	27	1.480	
A 6	150	3	30	0.2	15	40	1500	153	0,321	27	1.480	
A 7	150	3	30	0.2	15	60	1500	153	<u>0,323</u>	27	1.480	
A 8	150	3	37,5	0.25	15	20	1500	153,5	0,370	34	1.66	
A 9	150	3	50	1/3	15	20	1500	153,5	0,416	46,5	1.88	
A 10	150	3	75	0.5	15	21,8	1500	153,5	0,476	71,5	2.17	
A 11	150	3	150	1	15	21,8	1500	154,5	0,550	145,5	2.54	
A 12	130	3	260	2	15	21,4	1500	134,0	<u>0,589</u>	256	2.78	
A 13	50	3	250	5	15	21	1500	51,5	0,614	248,5	2.93	
A 14	25	3	250	10	15	21	1500	26,0	<u>0,629</u>	249	3.00	

Tab. 4: Bedingungen und Ergebnisse bei der Herstellung verschiedener TBP-Nitrat-Komplexe

Vers. Nr.	Lösungsmittel		HNO ₃		Volumen- verhältnis	HNO ₃ -Konz. in d. org. Phase
	TBP-Konz. [%]	Menge [ml]	Konz. [mol/l]	Menge [ml]	V = anorg. : org.	[mol/l]
B 1 C 1	30	150	3 M	30	0,2	0,32
B 2 C 2	30	150	3 M	50	0,33	0,41
B 3 C 3	30	150	3 M	75	0,50	0,47
B 4 C 4	30	150	3 M	150	1,0	0,55
B 5 C 5	30	130	3 M	260	2,0	0,59
B 6 C 6	30	100	3 M	500	5,0	0,62
B 7 C 7	30	100	6 M	500	5,0	1,03
B 8 C 8	30	100	10 M	500	5,0	1,20
B 9 C 9	100	100	0,5 M	500	5,0	0,37
B 10 C 10	100	100	1,5 M	500	5,0	1,08
B 11 C 11	100	100	3 M	500	5,0	1,80
B 12 C 12	100	100	4,5 M	500	5,0	2,29
B 13 C 13	100	100	6 M	500	5,0	2,76
B 14 C 14	100	100	8 M	500	5,0	3,20
B 15 C 15	100	100	10 M	500	5,0	3,60
B 16 C 16	100	100	14,3 M	500	5,0	4,1

Tab. 5: Versuchsparemeter bei Bränden mit beladenem TBP

Vers. Nr.	Brandfläche x10 ⁻⁴ m ²	TBP-Konz. [%]	HNO ₃ -Konz. [mol/l]	V = anorg. / org.	HNO ₃ -Konz. in org. Phase [mol/l]	B _R vor Reakt. [kg/m ² h]	B _R ohne Reakt. [kg/m ² h]	B _R Ende [kg/m ² h]	Temp.- gradient d _R [°C/min]
B 01 C 01	32 95	30	-	-	-	-	20,0 29,5	60,0 70,0	-
B 02 C 02	32 95	100	-	-	-	-	19,0 29,5	170,0 183,0	-
B 1 C 1	32 95	30	3 M	0,2	0,32	22,5 33,2	18,7 31,6	56,3 -	5,4 15,6
B 2 C 2	32 95	30	3 M	0,33	0,41	25,0 33,7	21,6 31,6	56,3 -	5,4 16,8
B 3 C 3	32 95	30	3 M	0,50	0,47	24,1 34,7	19,0 31,6	56,3 -	5,4 18,0
B 4 C 4	32 95	30	3 M	1,0	0,55	25,0 37,9	18,7 30,0	56,3 -	5,7 16,8
B 5 C 5	32 95	30	3 M	2,0	0,59	25,6 34,7	21,9 29,0	56,3 -	5,4 16,8
B 6 C 6	32 95	30	3 M	5,0	0,62	26,8 34,7	18,7 33,7	56,3 -	7,5 15,6
B 7 C 7	32 95	30	6 M	5,0	1,03	30,0 39,5	16,4 33,7	56,3 -	6,1 15,6
B 8 C 8	32 95	30	10 M	5,0	1,20	32,8 37,9	20,0 31,6	56,3 -	6,9 14,0
B 9 C 9	32 95	100	0,5 M	5,0	0,37	47,0 60,0	19,0 25,0	169 -	5,0
B 10 C 10	32 95	100	1,5 M	5,0	1,08	43,8 57,0	18,8 26,8	- -	6,5 16,8
B 11 C 11	32 95	100	3 M	5,0	1,80	75,0 69,5	16,0 30,0	- -	12,5 28,6
B 12 C 12	32 95	100	4,5 M	5,0	2,29	103,0 76,0	19,0 25,0	- -	12,5 29,7
B 13 C 13	32 95	100	6 M	5,0	2,76	103,1 88,4	18,75 28,0	- -	15,07 28,6
B 14 C 14	32 95	100	8 M	5,0	3,20	93,8 82,0	19,0 29,0	- -	12,5 32,0
B 15 C 15	32 95	100	10 M	5,0	3,60	150,0 94,7	18,75 27,4	169 -	16,8 32,0
B 16 C 16	32	100	14,3 M	5,0	4,10	169,0	20,0	-	21,0

Tab. 6: Versuchsbedingungen und Ergebnisübersicht der Brände mit beladenem TBP

Nr.	Urankonz. g/l	Volumenverh. org/wäßrig	Uranfreisetzung %
1	1,0	-	0,7
2	1,0	-	0,7
3	10,5	-	0,8
4	50,2	-	1,3
5	50,2	-	1,3
6	69,5	-	1,4
7	69,5	-	1,5
8	69,5	-	1,6
9	84,4	-	2,2
10	84,4	-	1,6
11	84,4	-	1,6
12	84,4	-	1,9
13	84,4	-	1,8
14	84,4	-	1,9
15	84,4	-	1,8
16	10,5	3 : 1	3,6
17	50,2	3 : 1	4,7
18	69,5	3 : 1	3,8
19	69,5	3 : 1	5,5
20	84,4	3 : 1	6,2
21	84,4	3 : 1	7,8
22	84,4	3 : 1	9,2
23	10,5	1 : 1	4,7
24	50,2	1 : 1	8,2
25	84,4	1 : 1	10,2

Tab. 7: Uranfreisetzung für LM-Bränden mit jeweils 50 ml eingesetzter Flüssigkeit

Nr.	Brandfläche [m ²]	eingesetzte Mengen		Uran-Konz. [g/l]	Brandrückstände		Brandrate ¹⁾ [kg/m ² · h]	Uranfrei- setzung [%] ¹⁾
		Ker./TBP [ml]	HNO ₃ [ml]		org. [ml]	wäßr. [ml]		
3	0,1	2500	-	82	-	-	64,7	4,3
4	0,03	1000	-	82	-	-	97,9	6,2
5	0,1	2500	-	50	-	-	67,5	0,45
6	0,03	1000	-	50	-	-	96,4	1,23
7	0,1	2500	-	10	-	-	68,2	1,04
8	0,03	1000	-	10	-	-	99,9	2,2
9	0,1	2500	-	1	-	-	77,4	8,7
10	0,03	1000	-	1	-	-	112,8	1,05
11	0,03	500	500	82	240	460	86,4	0,98
12	0,03	500	500	10	185	465	96,4	6,5
13	0,03	750	250	50	130	50	110	0,34
14	0,1	1250	1250	82	320	930	37	3,1
15	0,1	1250	1250	10	325	1040	47	2,35
16	0,1	1250	1250	50	300	1010	42	0,46
17	0,1	1875	625	82	-	-	49	2,2
18	0,1	1875	625	10	670	220	56	0,43
19	0,1	1875	625	50	-	-	34,7	0,39
20	0,03	750	250	82	130	50	51,8	1,13
21	0,03	750	250	10	400	190	67,4	12,7
22	0,03	750	250	50	260	190	147,0	0,83

¹⁾ bezogen auf die verbrannte organische Flüssigkeit

Tab. 8: Uranfreisetzung bei LM-Bränden mit maximal 0,1 m² Brandfläche

Nr.	C _S -Konzentration der wäßrigen Phase [mg/l]	eingesetzte Mengen		Brandrückstände		C _S -Freisetzung [%]
		wäßr. Lösung [ml]	Ker./TBP [ml]	wäßr. [ml]	org. [ml]	
1	987	25	25	21	13	0,6
2	812	25	25	19,5	14,5	0,7
3	608	25	25	18	11	0,3
4	987	17	33	13	21	1,1
5	812	17	33	11	26	0,9
6	608	17	33	10,5	19	0,3
7	987	12,5	37,5	8,5	24	0,7
8	812	12,5	37,5	7,0	21	0,6
9	608	12,5	37,5	9	24,5	0,4
10 1)	987	25	25	7,5	-	0,8
11 1)	812	25	25	5	-	0,6
12 1)	608	25	25	3	-	0,5
13 2)	987	50	-	-	-	1,2
14 2)	812	50	-	-	-	0,9
15 2)	608	50	-	-	-	0,8

1) mehrmals entzündet 2) eingedampft

Tab. 9: Bedingungen und Ergebnisse der Cäsiumfreisetzungsversuche

Nr.	Sr-Konzentration der wäßrigen Phase [mg/l]	eingesetzte Mengen		Brandrückstände		Sr-Freisetzung [%]
		wäßr. Lösung [ml]	Ker./TBP [ml]	wäßr. [ml]	org. [ml]	
16	325	25	25	18	11,5	3,8
17	215	25	25	15,5	13	4,3
18	95	25	25	17,5	14,5	2,7
19	325	17	33	11	20,5	4,6
20	215	17	33	9,5	19	4,1
21	95	17	33	12,5	18,5	2,9
22	325	12,5	37,5	9,0	22	5,2
23	215	12,5	37,5	7,5	20	3,1
24	95	12,5	37,5	6	21	2,9
25 1)	325	25	25	5,5	-	4,7
26 1)	215	25	25	3,5	-	2,9
27 1)	95	25	25	7,0	-	4,2
28 2)	325	50	-	-	-	5,4
29 2)	215	50	-	-	-	3,7
30 2)	95	50	-	-	-	4,2

1) mehrmals entzündet 2) eingedampft

Tab. 10: Bedingungen und Ergebnisse der Strontiumfreisetzungsversuche

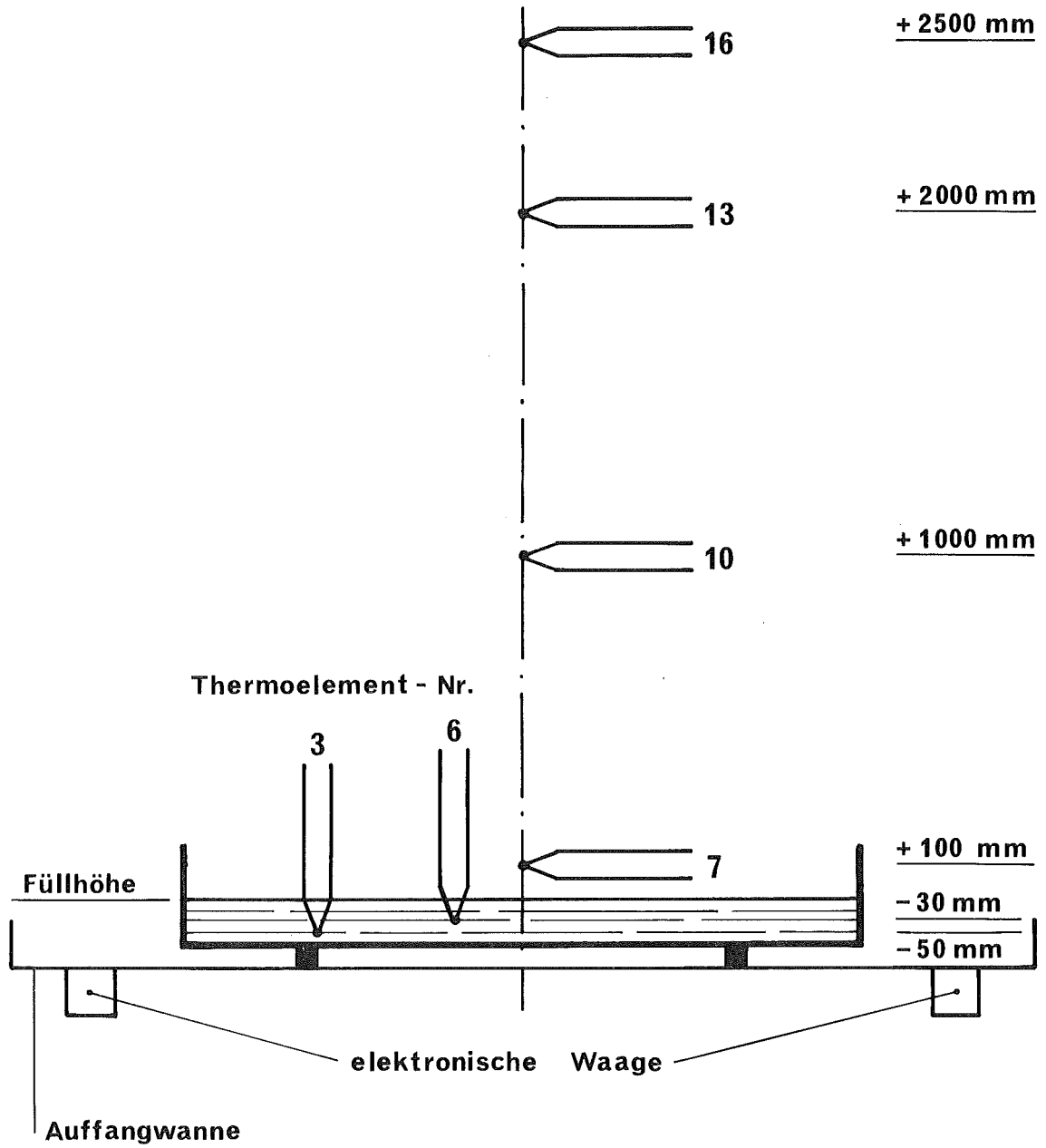
Versuch Nr.	unbeladen		η [%]		B = 1 kg / m ²		B _{max}		
	Δp [mbar]	η [%]	(B = 0,1 kg/m ²)	(B = 0,5 kg/m ²)	Δp [mbar]	η [%]	[kg · m ⁻²]	Δp [mbar]	η [%]
TT-02	4,7	~ 85	94,5	98,6	-	-	0,780	21,8	98,9
TT-03/2	5,2	~ 88	96,2	99,0	-	-	0,860	18,4	99,7
TT-04	6,2	<80	89,5	98,0	-	-	0,880	21,9	98,9
TT-05	1,2	<70	95,0	98,5	-	-	0,700	20,2	99,0
TT-06	10,6	~ 85	98,0	-	-	-	0,220	23,6	99,0
TT-07	11,0	~ 85	99,0	-	-	-	0,160	21,8	99,2
TT-08	5,1	~ 85	95,0	-	-	-	0,480	21,6	99,0
TT-09	5,0	<75	96,0	99,5	-	-	0,770	19,4	99,8
TT-10	3,5	~ 85	90,0	97,5	-	-	0,980	19,8	99,0
TT-11	13,7	~ 85	98,5	-	-	-	0,130	27,5	98,5
TT-12	5,7	~60	75	93	-	-	0,800	19,0	98,0
TT-13	4,1	~80	95,5	99,0	-	-	0,550	20,8	99,0
TT-14	3,7	~80	92	-	-	-	0,350	18,0	98,8
TT-16	7,3	~ 85	97	99,5	-	-	0,670	42,5	99,8
TT-17	6,1	<80	85	-	-	-	0,420	21,4	99,4
TT-18	6,0	~ 85	96	99,7	43,0	99,8	1,060	44,2	99,8
TT-19	4,0	~65	75	88	-	-	0,860	24,3	96,0
TT-20/1	10,4	<80	90	98,8	-	-	0,720	38,8	99,2
TT-20/2	6,5	~ 85	96	-	-	-	0,460	35,3	99,2
TT-20/3	7,1	~ 85	96	99,8	-	-	0,610	41,9	99,9
TT-21	6,4	<80	97,5	99,6	29,7	99,9	1,000	29,7	99,9
TT-22	7,6	<80	98,4	9,9	-	-	0,560	35,5	99,9
TT-23	6,0	96	98,3	99,7	-	-	0,830	46,6	99,9
TT-24	9,2	95,5	98,2	99,7	28,4	99,7	1,110	30,4	99,8
TT-25	6,7	90	98,2	99,7	26,5	99,9	1,130	32,2	99,93
TT-26	6,5	95	96,5	99,5	23,0	99,9	1,670	35,8	99,99

Tab. 11: Ergebnisübersicht der durchgeführten Filterversuche

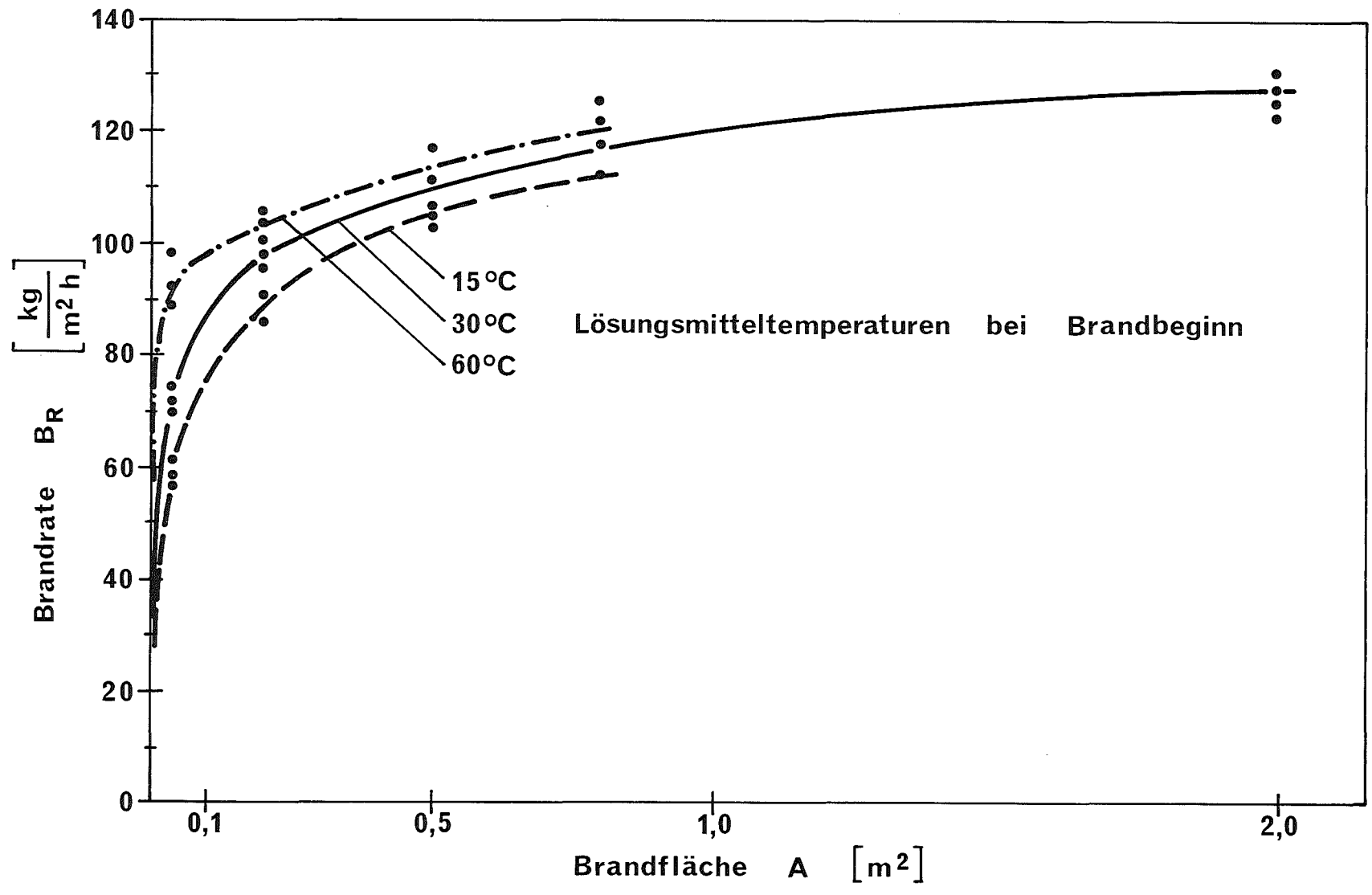
Literatur

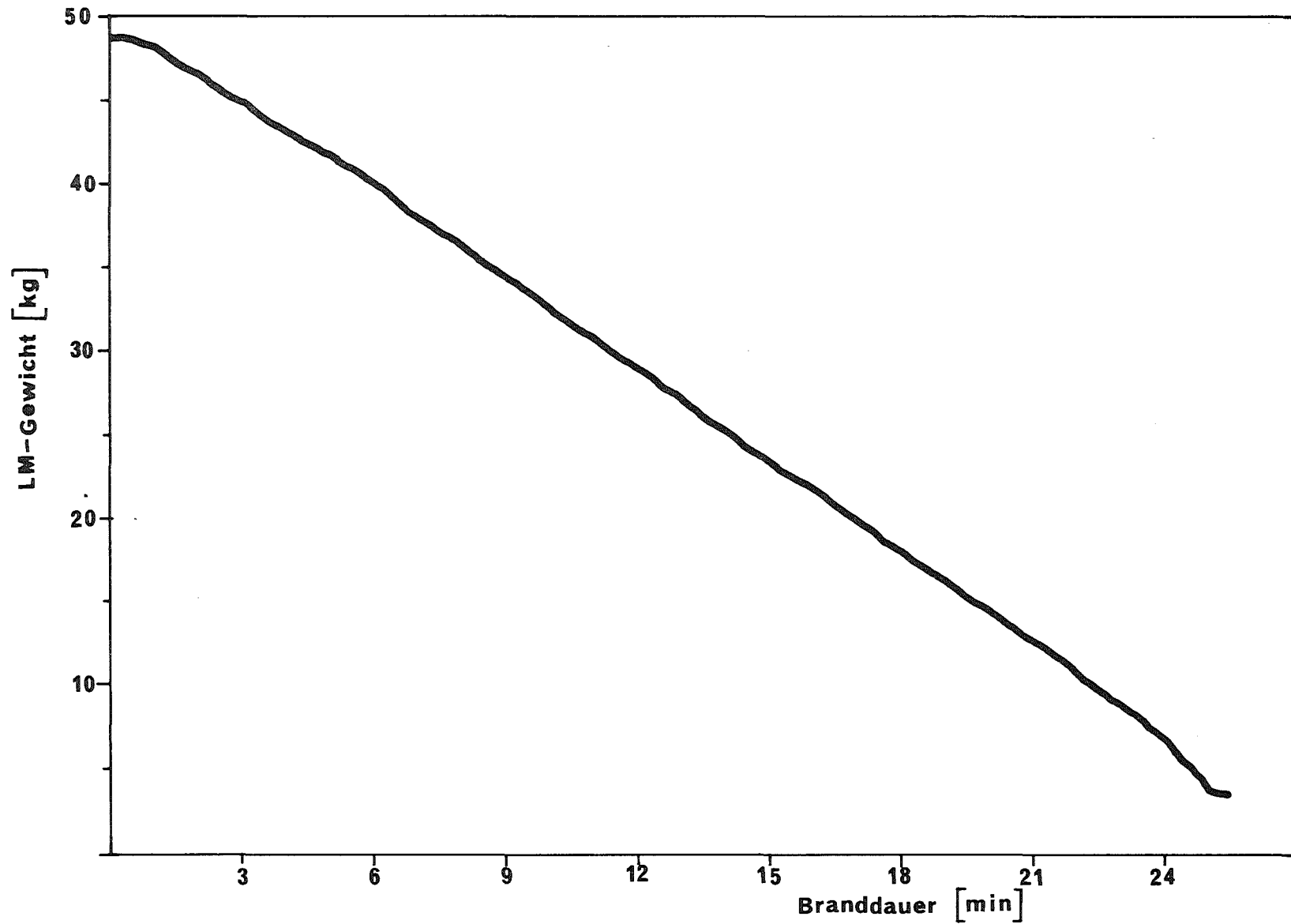
- [1] F. Baumgärtner; Chemie der Nuklearen Entsorgung, Teil I, Kap. 3, Thiemig Taschenbuch Bd. 65 (1978)
- [2] F. Baumgärtner; Chemie der Nuklearen Entsorgung, Teil II, Kap. 9, Thiemig Taschenbuch Bd. 66 (1978)
- [3] F. Baumgärtner; Chemie der Nuklearen Entsorgung, Teil III, Kap. 9, Thiemig Taschenbuch Bd. 91 (1980)
- [4] E. Hörmann et al., Dornier System GmbH, Studie NTK 0430443 000134; KWA 1567/6 (1982)
- [5] C. Malet et al., Bericht DWK-A/20/H/WD/1321/BK/001 (1982)
- [6] H. Sonnenschein, Dornier System, Bericht NTK-0420442000 13412 (1981)
- [7] Kind, Lindner, KfK 3011 (1981)
- [8] H.A. Lee, Fire Protection in Caves Canyons and Hot Cells, 12th AEC Air Cleaning Conf. 1972, Oak Ridge, S. 123-141
- [9] G.A. Schurr et al., Deep Bed Filter Performance Tests, 12th AEC Air Cleaning Conf. 1972, Oak Ridge S. 596-618
- [10] H. Bunz, KfK 3545 (1983)
- [11] G. Nishio et al., Pool Fire Under Atmosphere and Ventilation in Steady State Burning. Fire Technol., 23, 3, 186 (1987)
- [12] G.S. Nichols, DP 625, Nov. 1960
- [13] T.J. Colver et al., DP 25 (1953)
- [14] H.D. Harmon et al., DP 1810 (1976)
- [15] J. Mishima, L.C. Schwendiman BNWL-B-274 (1973)
- [16] S.L. Sutter, J. Mishima, L.C. Schwendiman, BNWL-B-358 (1974)
- [17] H.A. Lee, Guide to fire protection in caves canyons and hot cells, ARH-3020 (1974)
- [18] R.A. Mayer; Deep-bed Sand Filters at Savannah River Laboratory, 13th Air Cleaning Conf. 1974, San Diego, S. 632-640
- [19] L. Paretzky; Panel Bed Filters for Simultaneous Removal of Fly Ash and Sulfur Dioxide, Journal Air Pollution Control Ass. 21; 204; 1971

- [20] L. Böhm, S. Jordan; On the Filtration of Sodium Oxide Aerosols by Multilayer Sandbed Filters, Journ. of Aerosol Science 1976; Vol. 7, 311
- [21] I. Gebhard; C. Roth; W. Stahlhofen, Journ. Aerosol Science 1973; Vol. 4 pp. 355

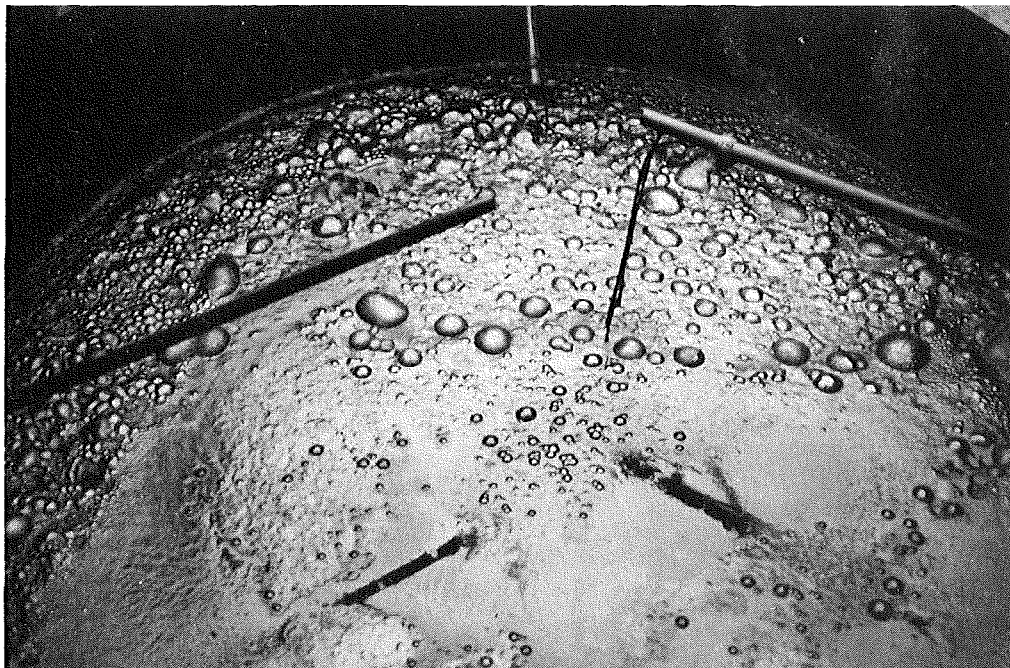
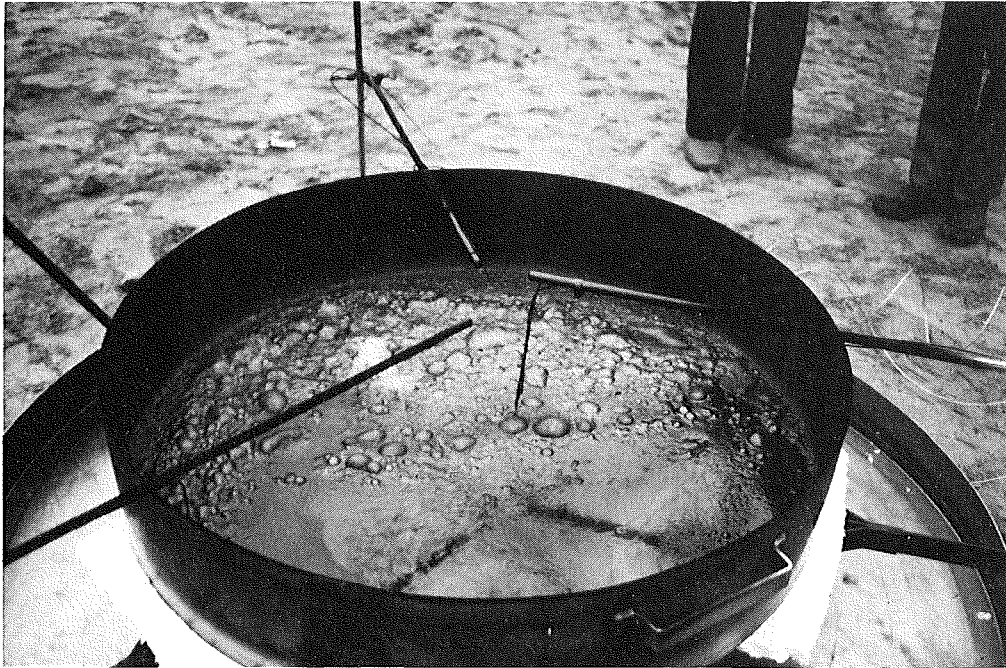


1 Temperaturmeßstellen bei Flächenbränden

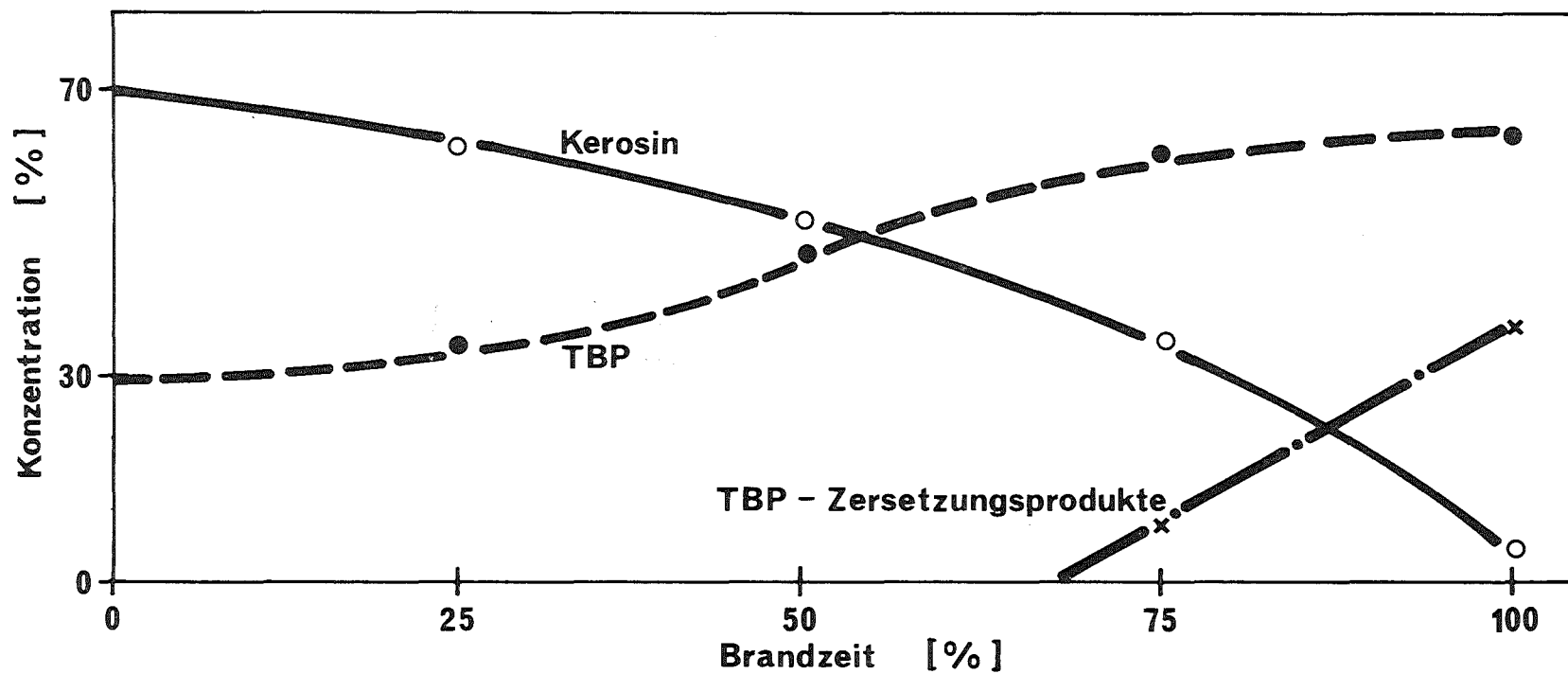




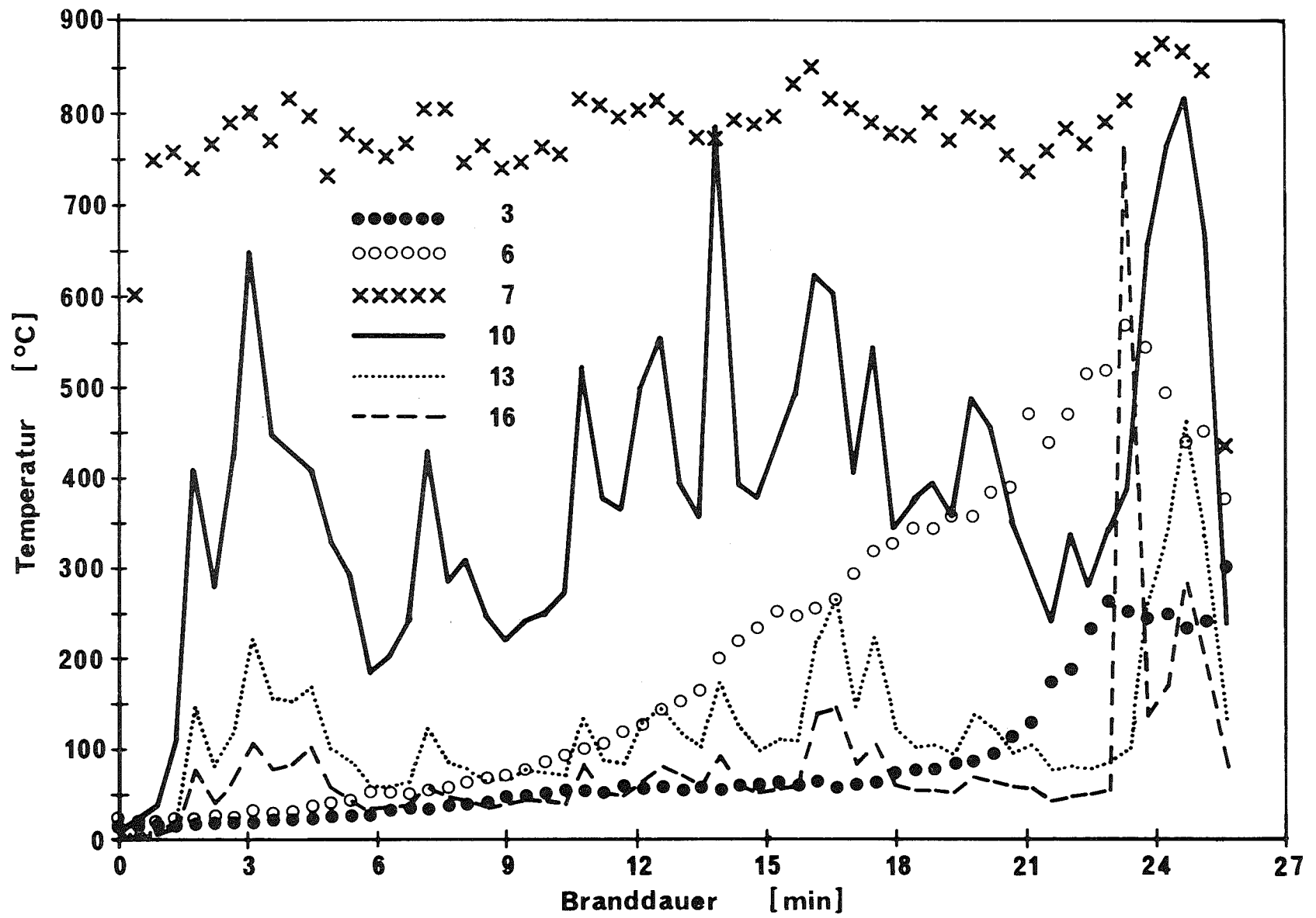
3 Brandrate bei einem $0,8\text{ m}^2$ Flächenbrand



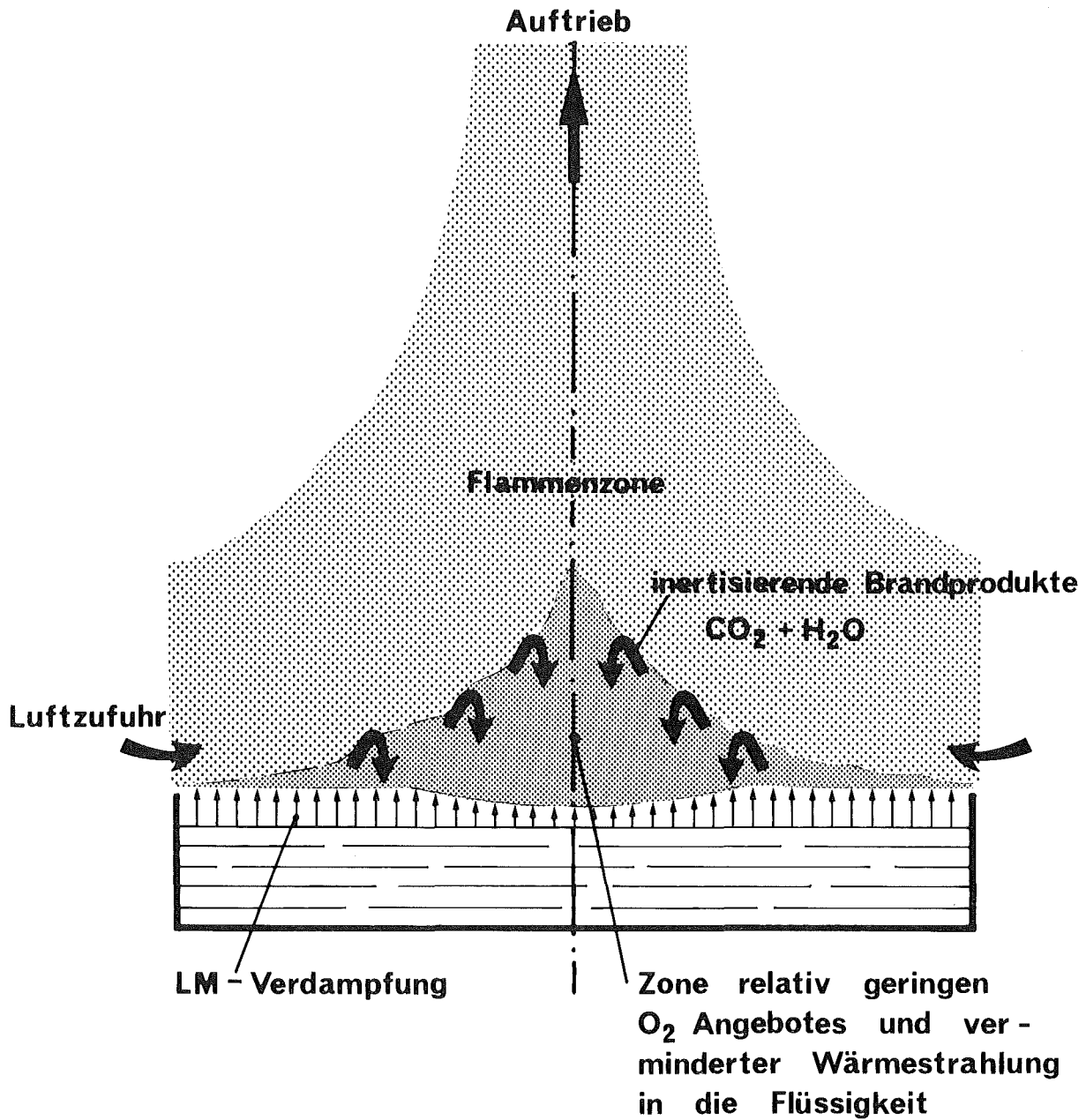
4 **Nichtbrennbarer Rückstand bei Lösungsmittelbränden**



5 LM - Konzentrationen während des Brandes

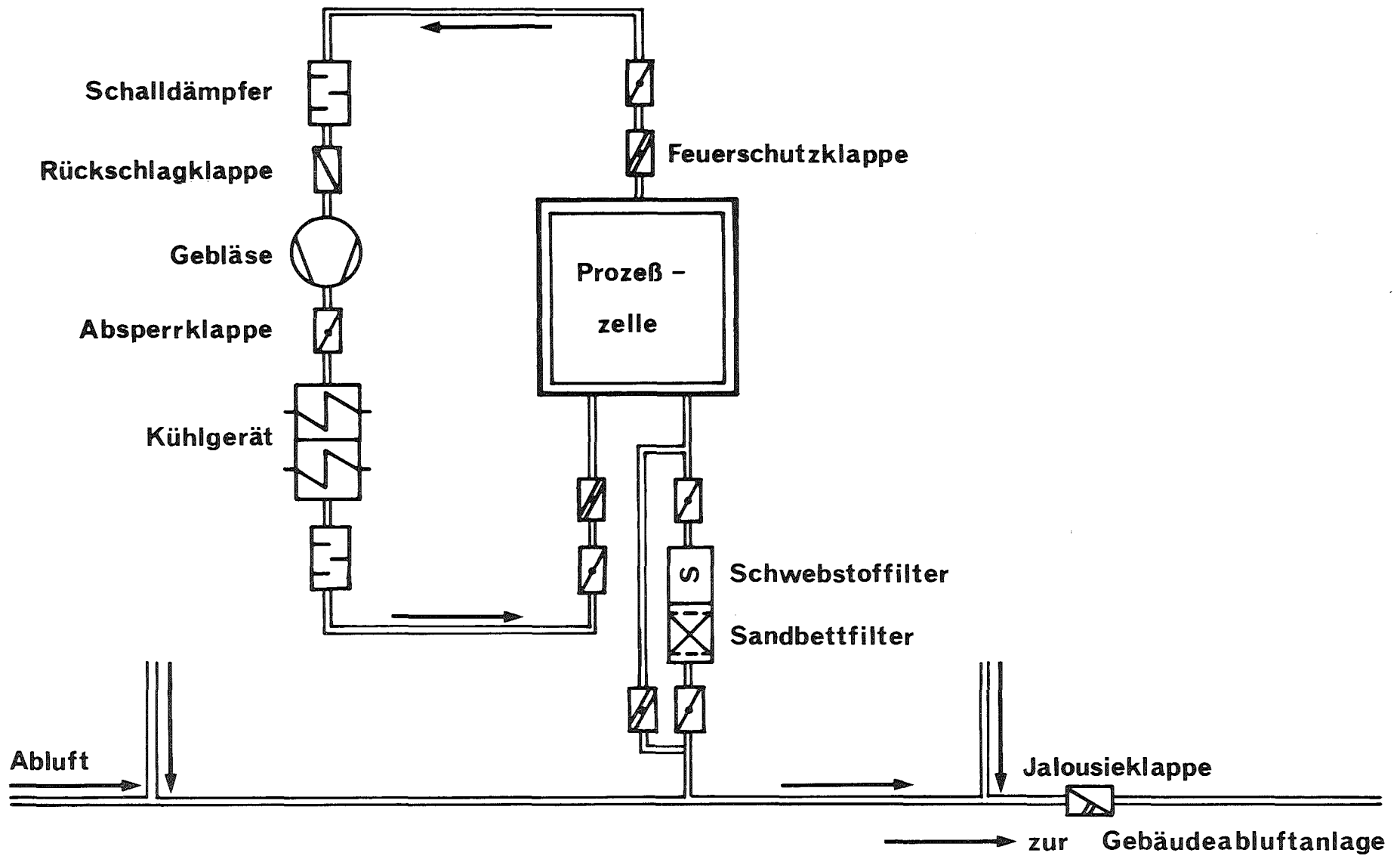


6 Temperaturverläufe bei Flächenbrand 0,8 m²

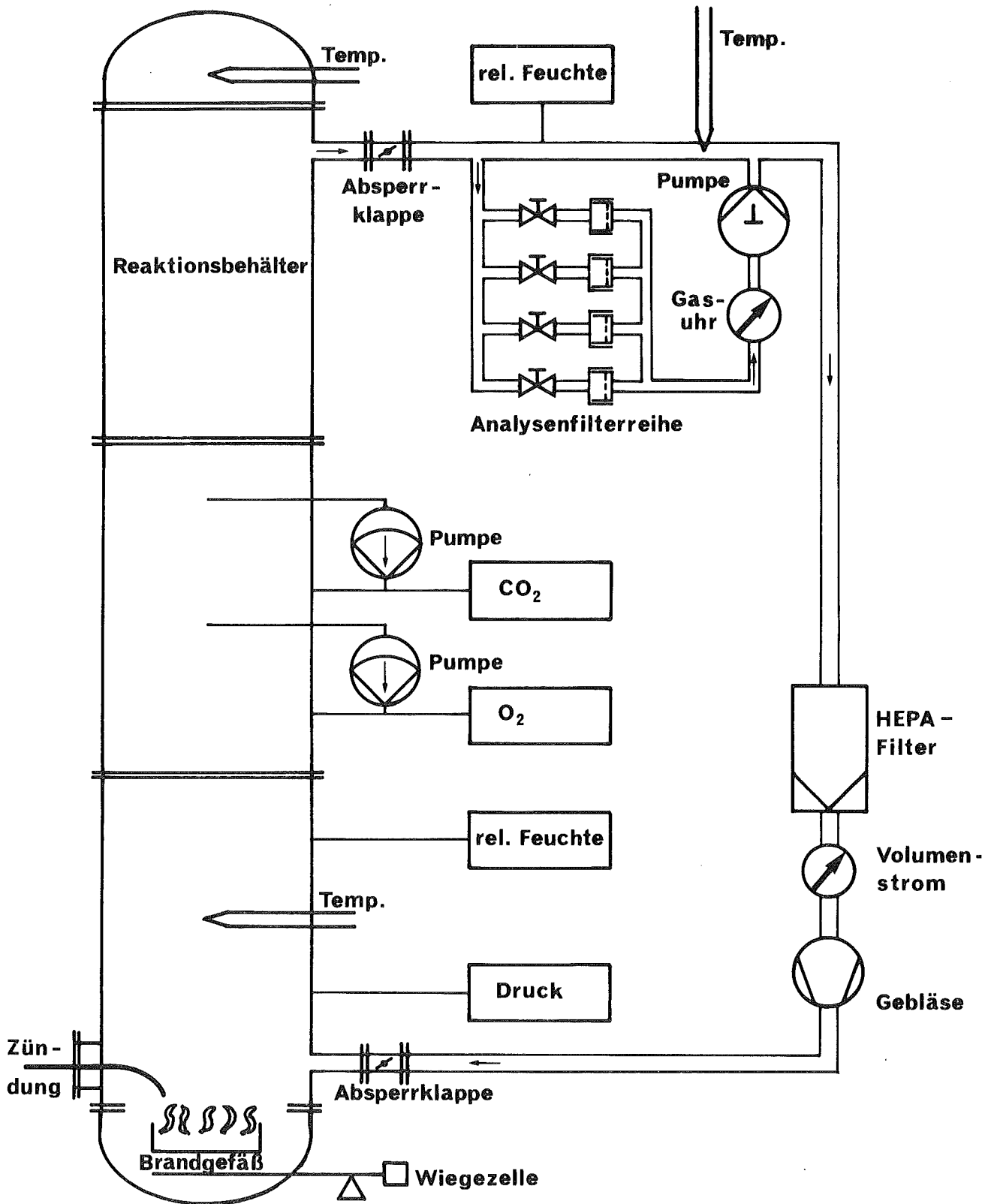


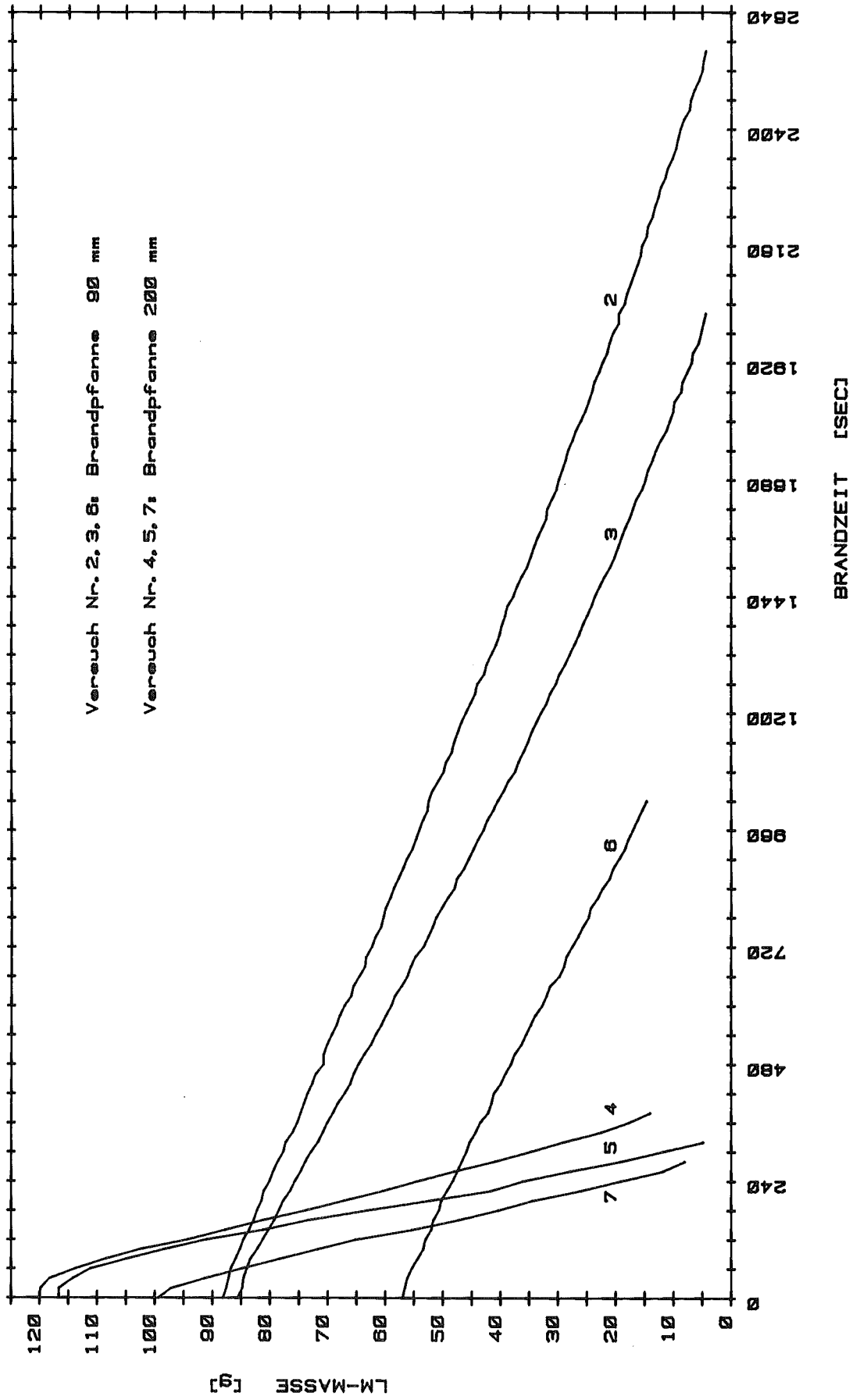
7 Kerosinbrand

Erläuterungen zur Sättigung der Brandrate

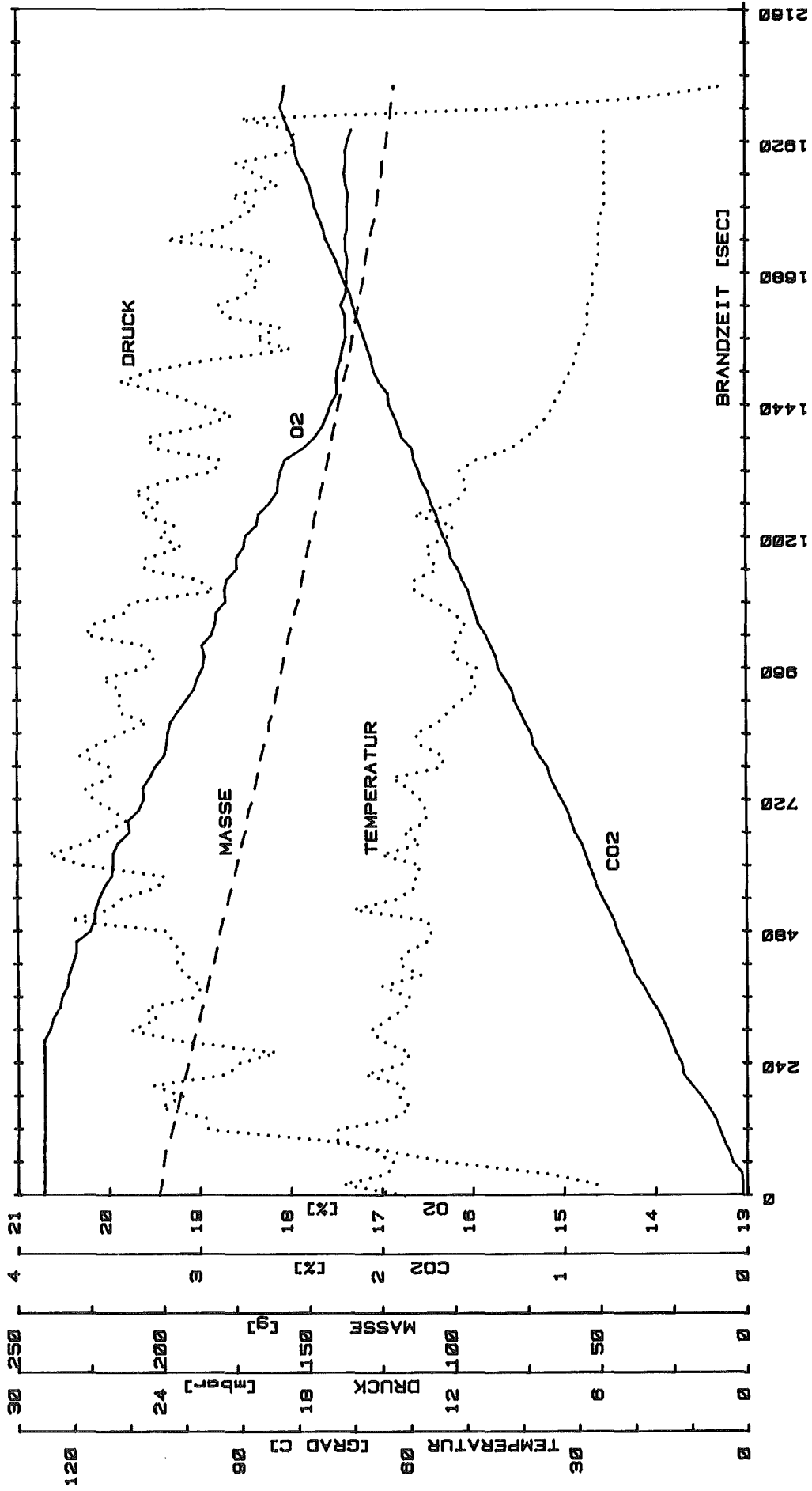


8 Umluftkühlsystem von Prozeßzellen (entnommen aus [3])

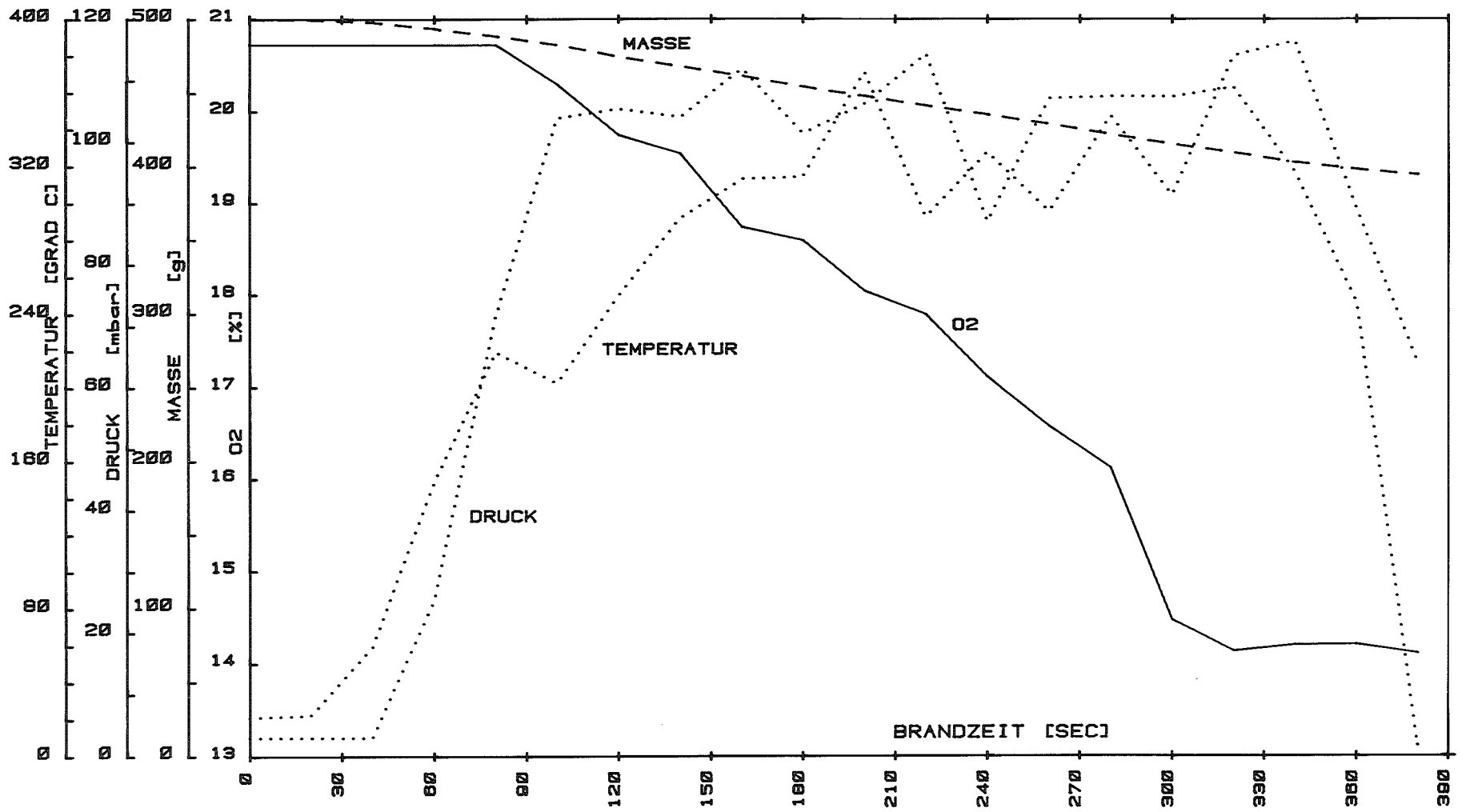




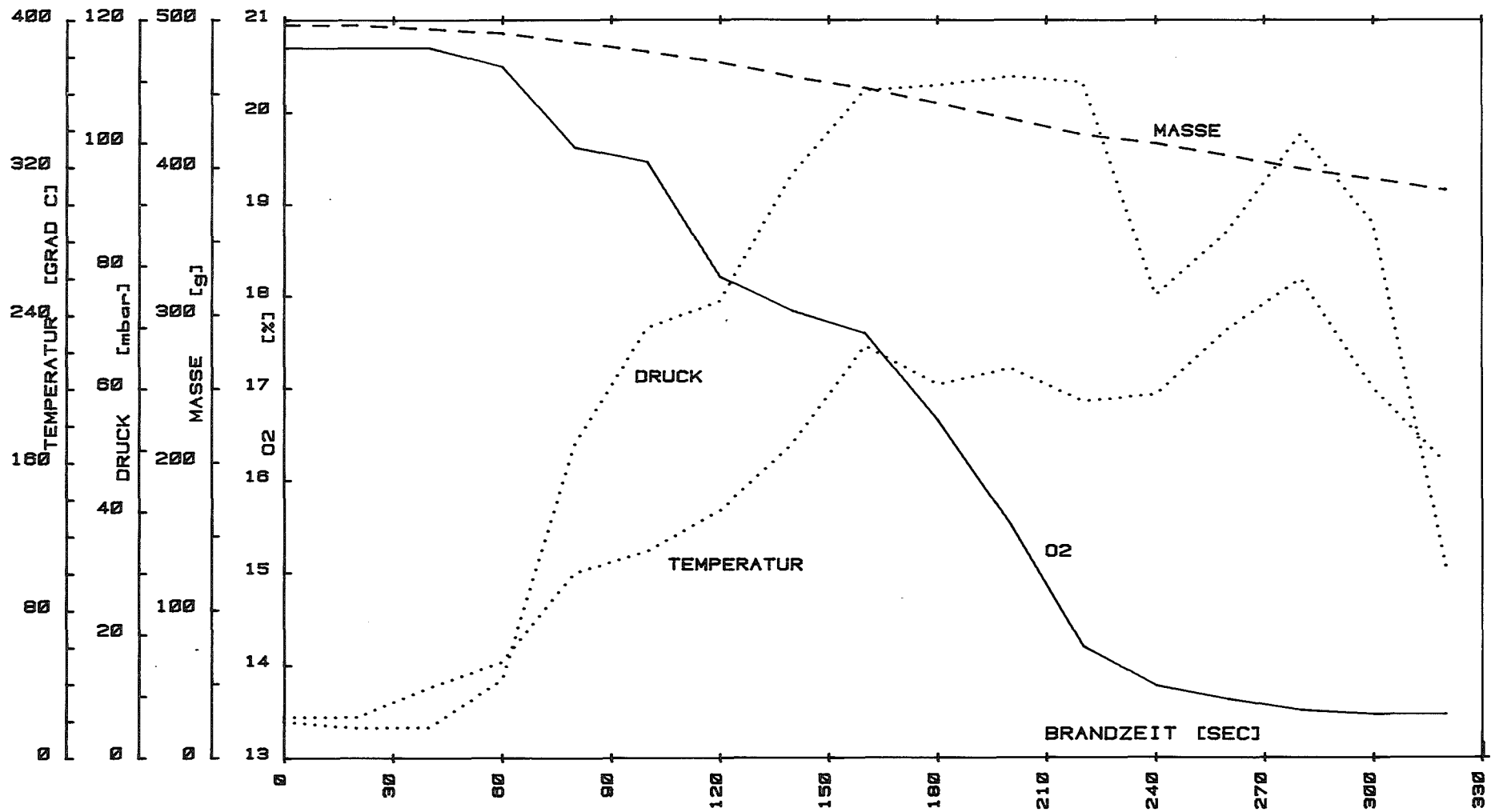
10 Brandraten bei Bränden im 4 m³ Gefäß



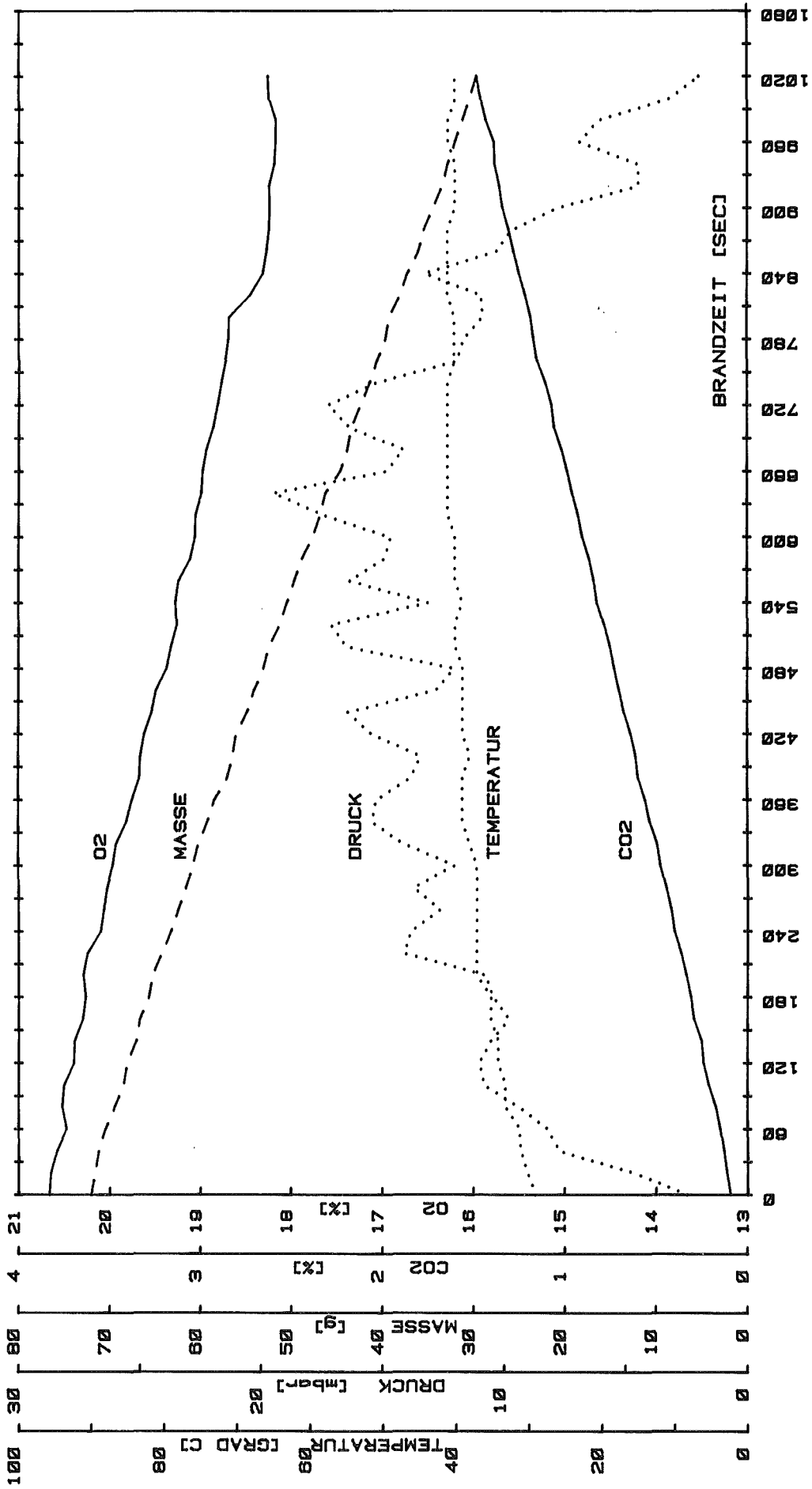
11 Brände im 4 m³ Gefäß: Zeitverlauf der Meßwerte bei Versuch 2



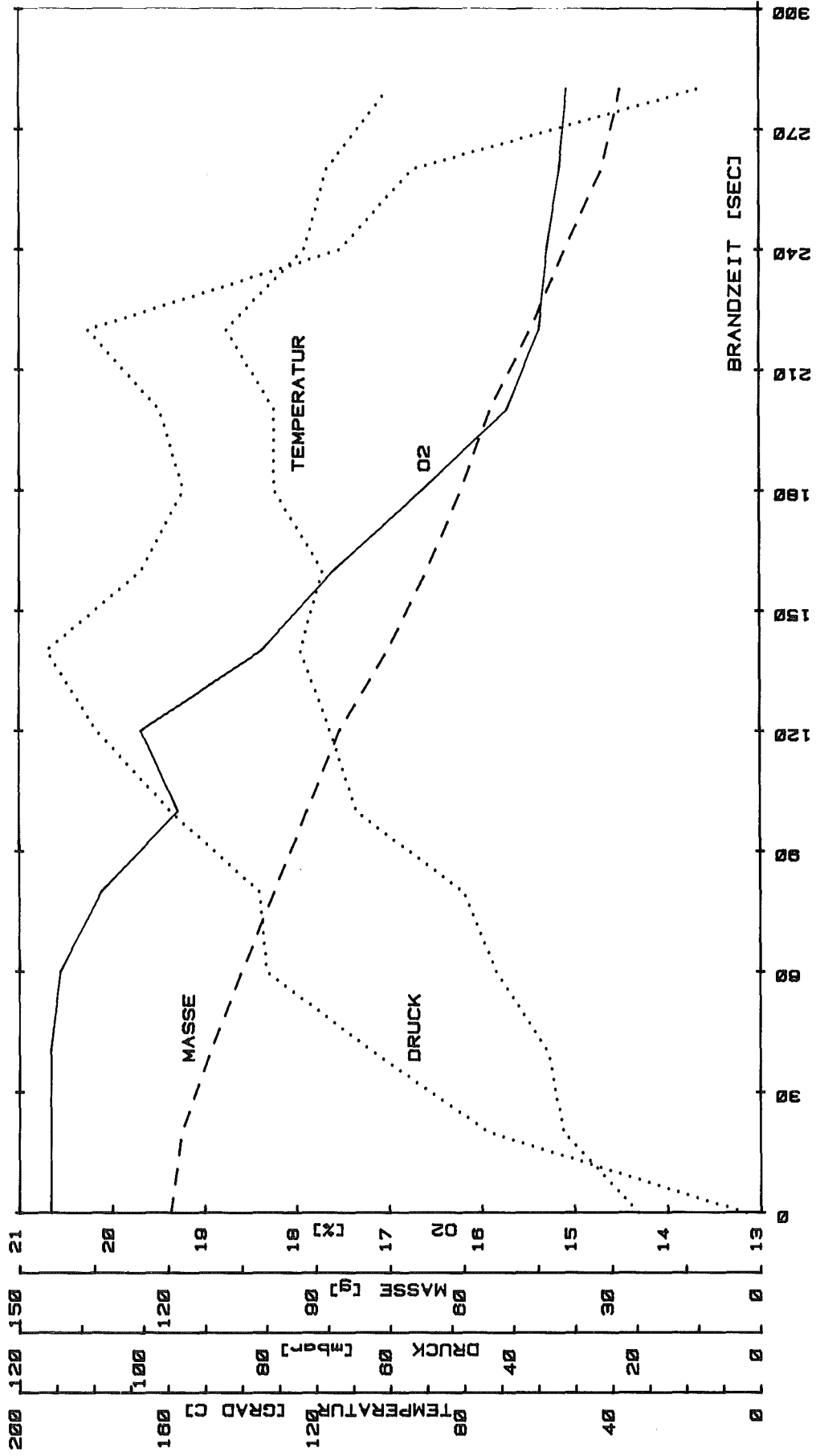
12 Brände im 4 m³ Gefäß: Zeitverlauf der Meßwerte bei Versuch 3



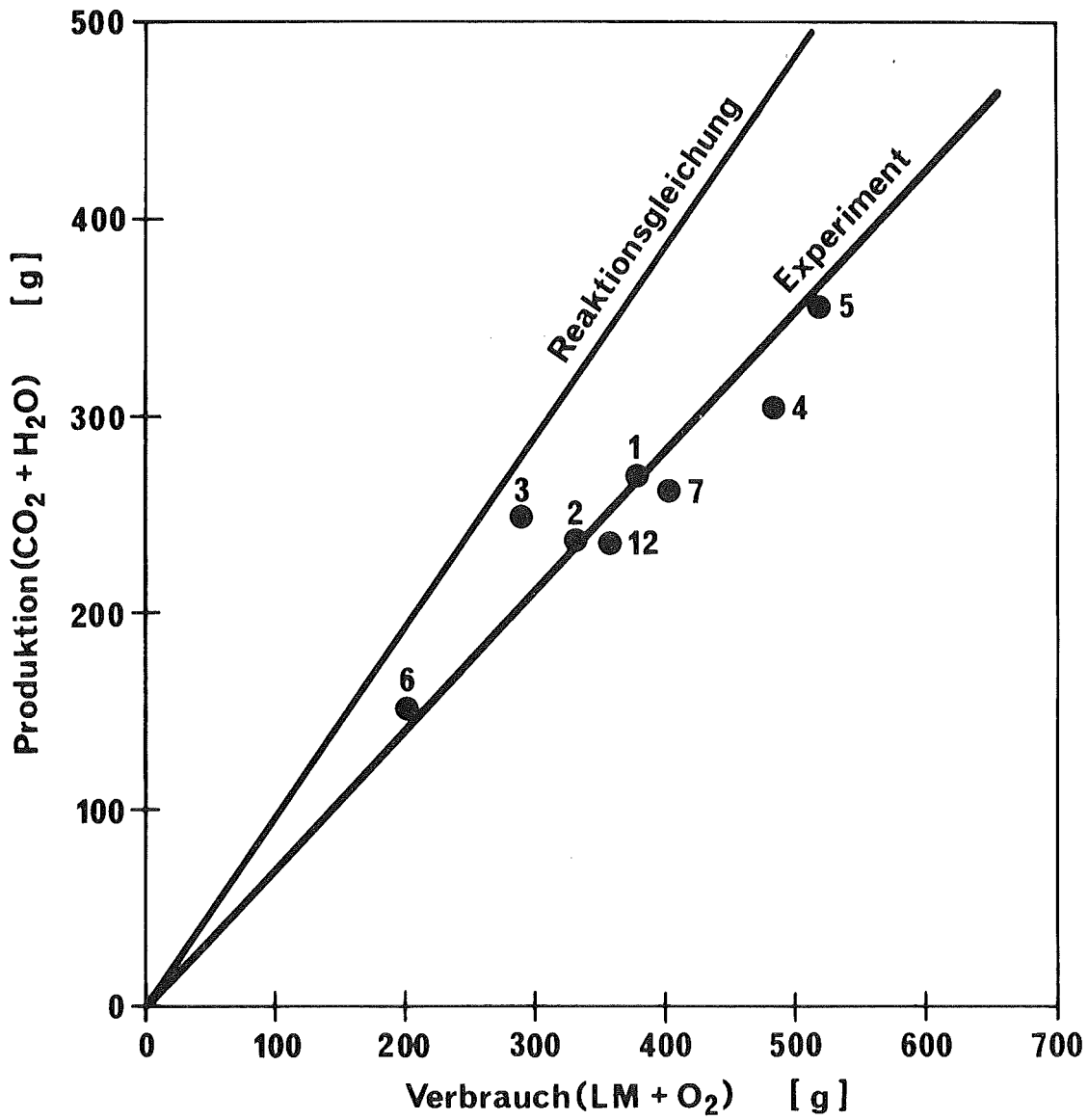
13 Brände im 4 m³ Gefäß: Zeitverlauf der Meßwerte bei Versuch 4

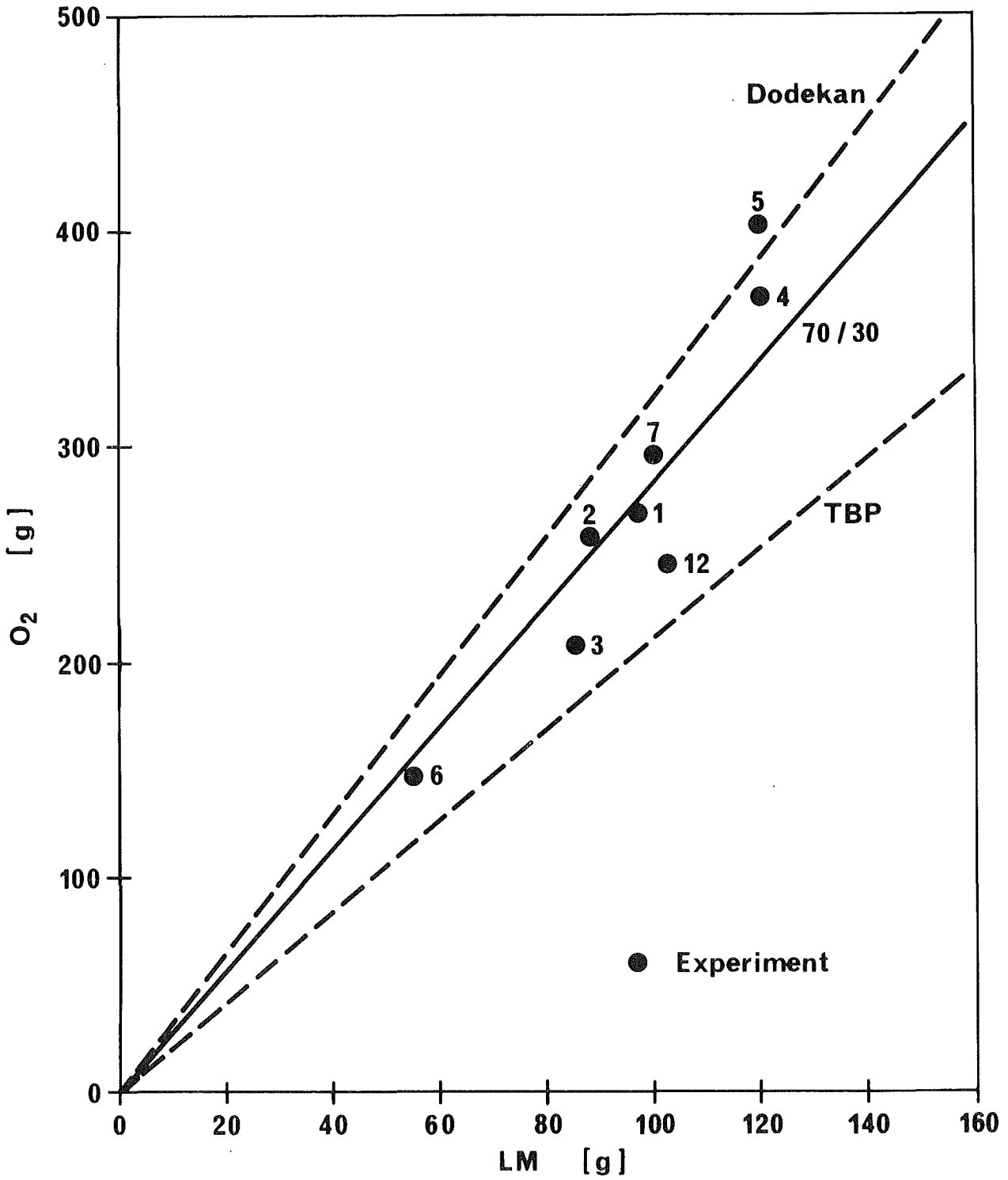


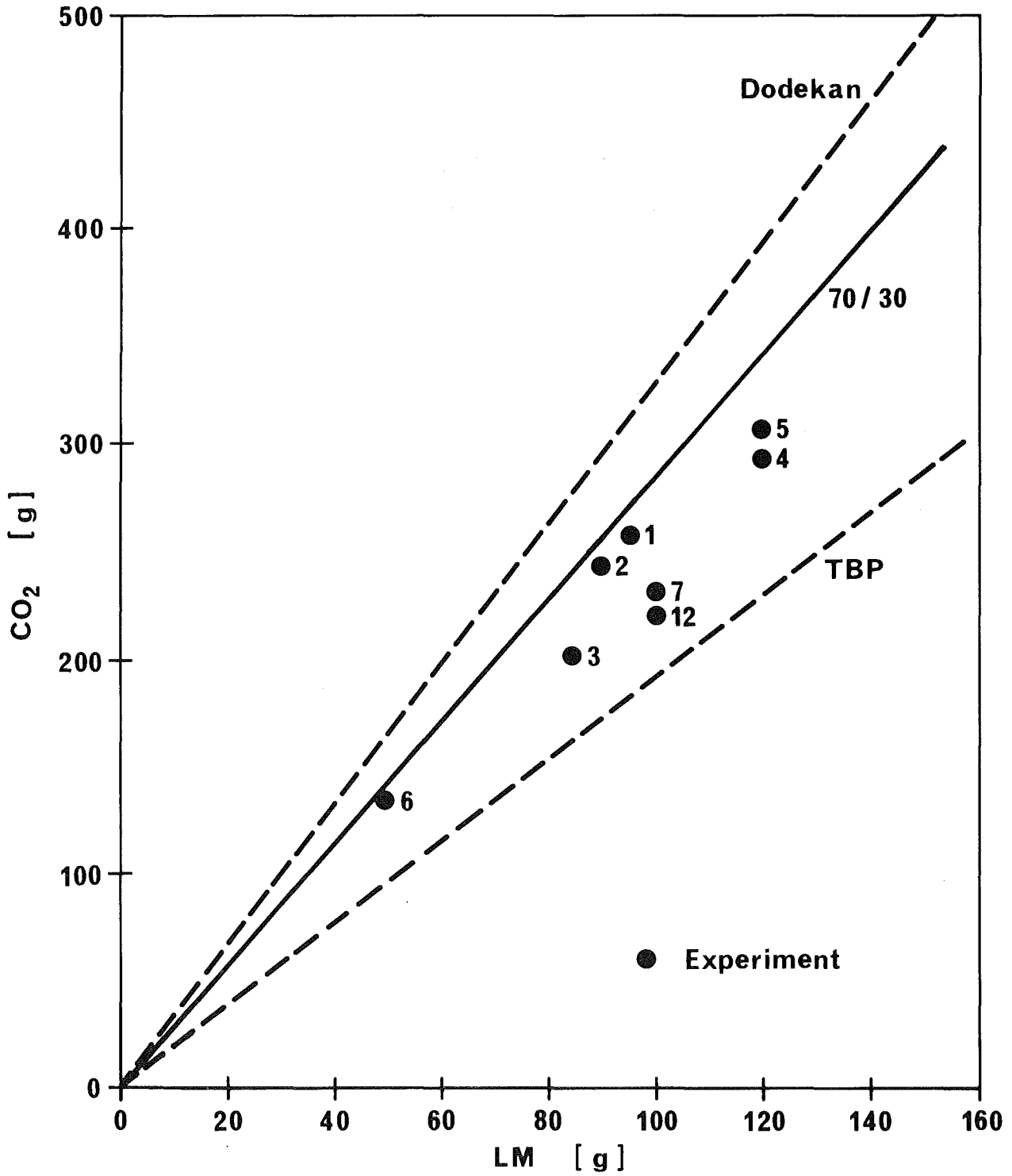
14 Brände im 4 m³ Gefäß: Zeitverlauf der Meßwerte bei Versuch 5

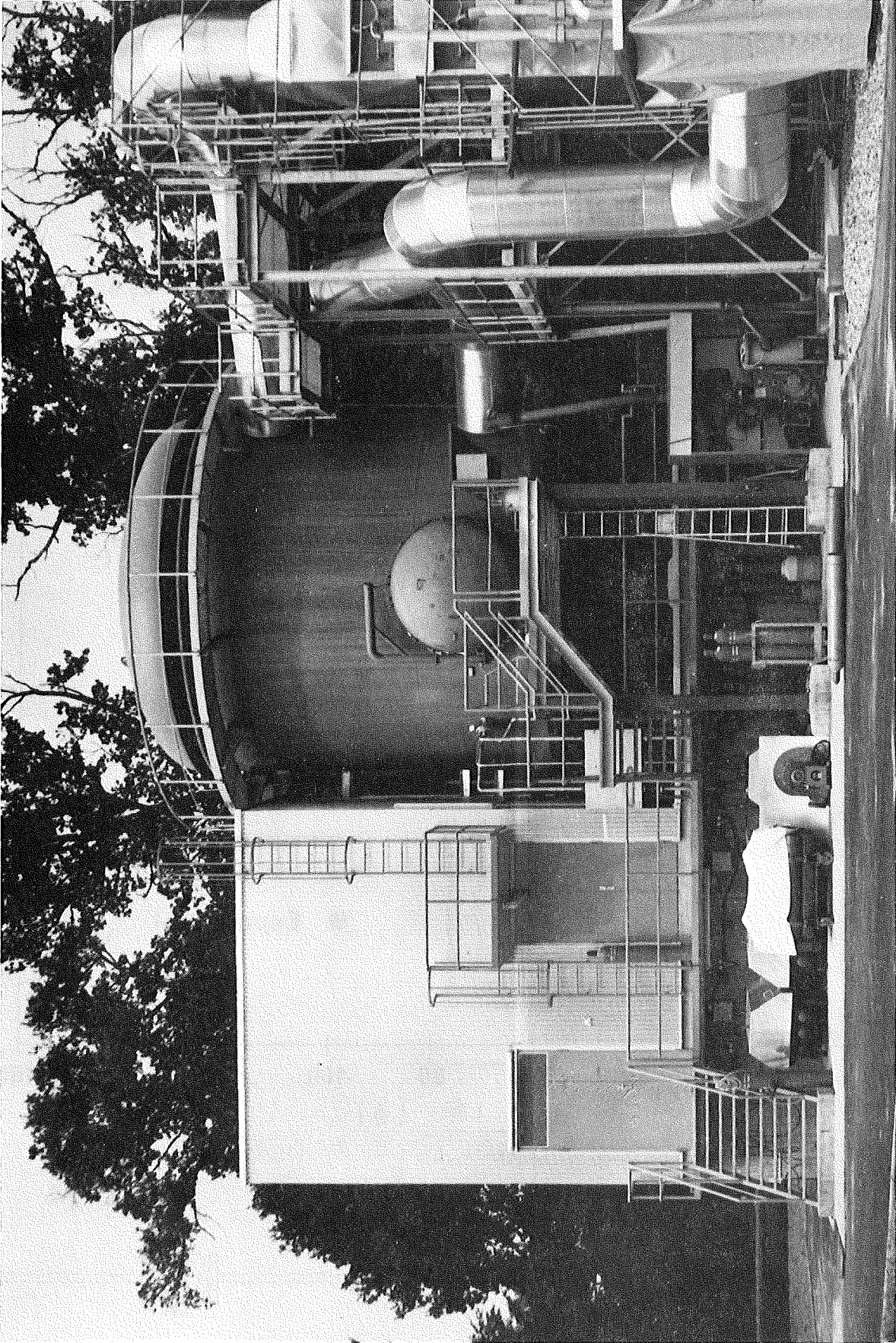


15 Brände im 4 m³ Gefäß: Zeitverlauf der Meßwerte bei Versuch 7

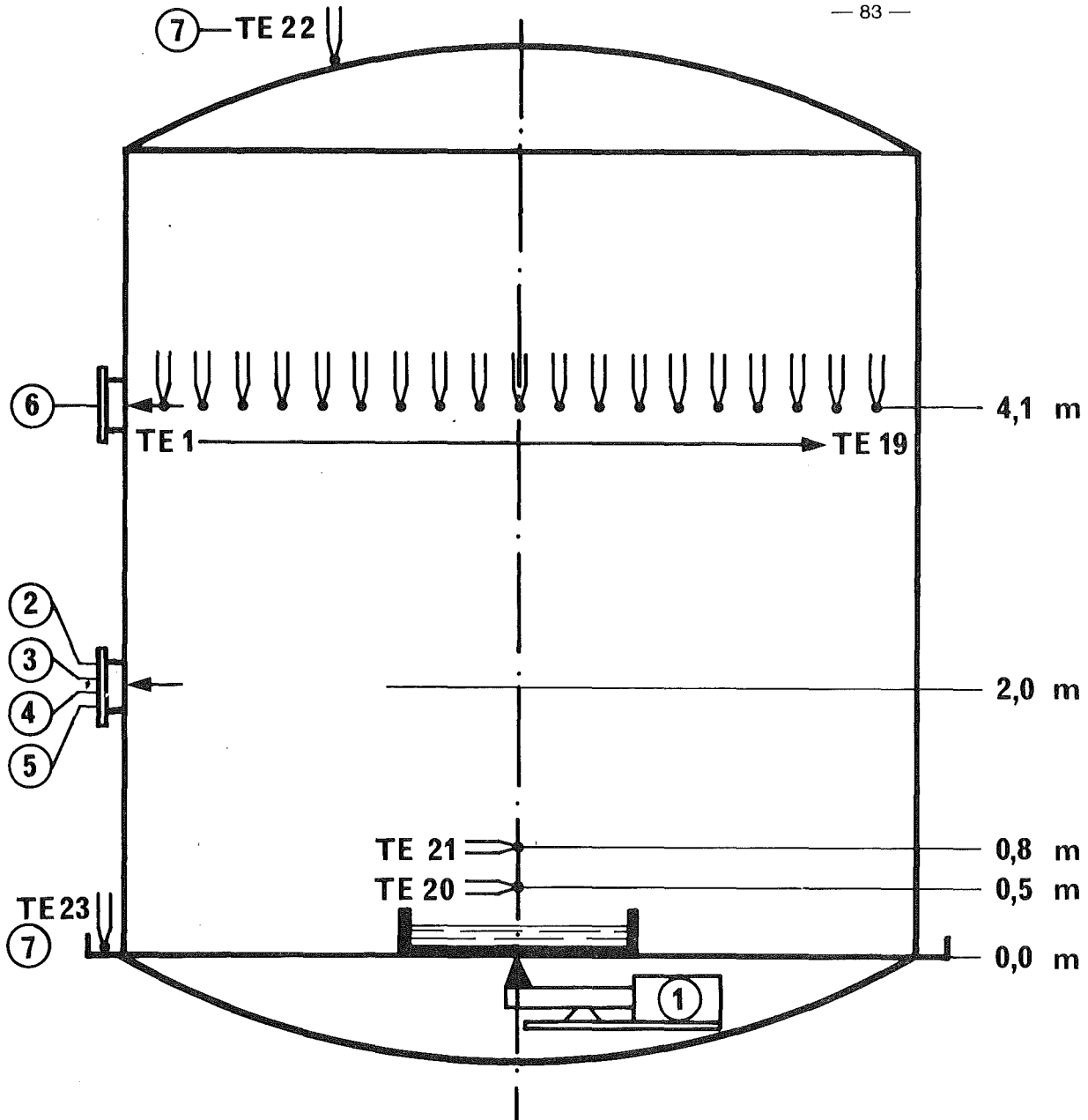






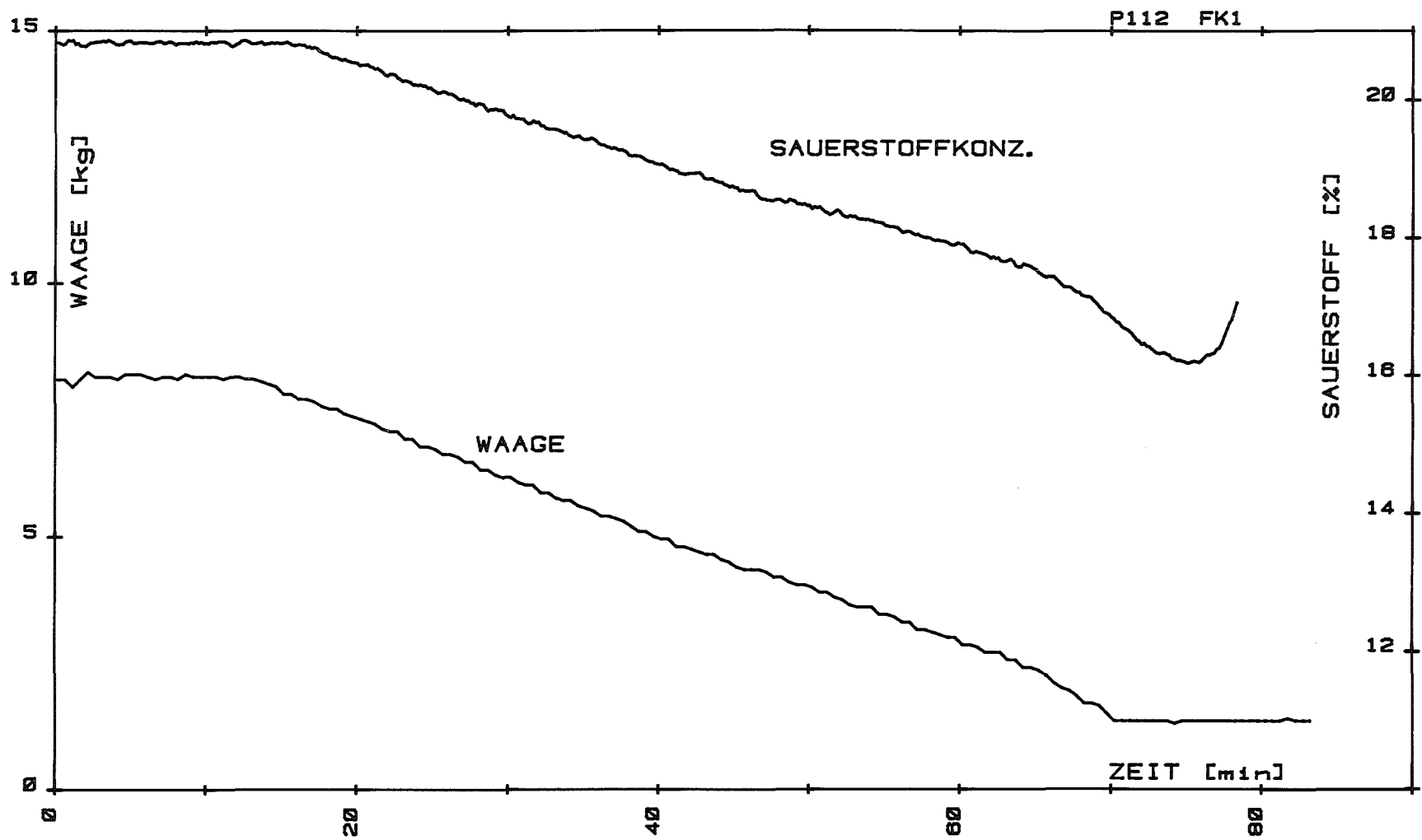


19 Ansicht des 220 m³ Brandgefäßes



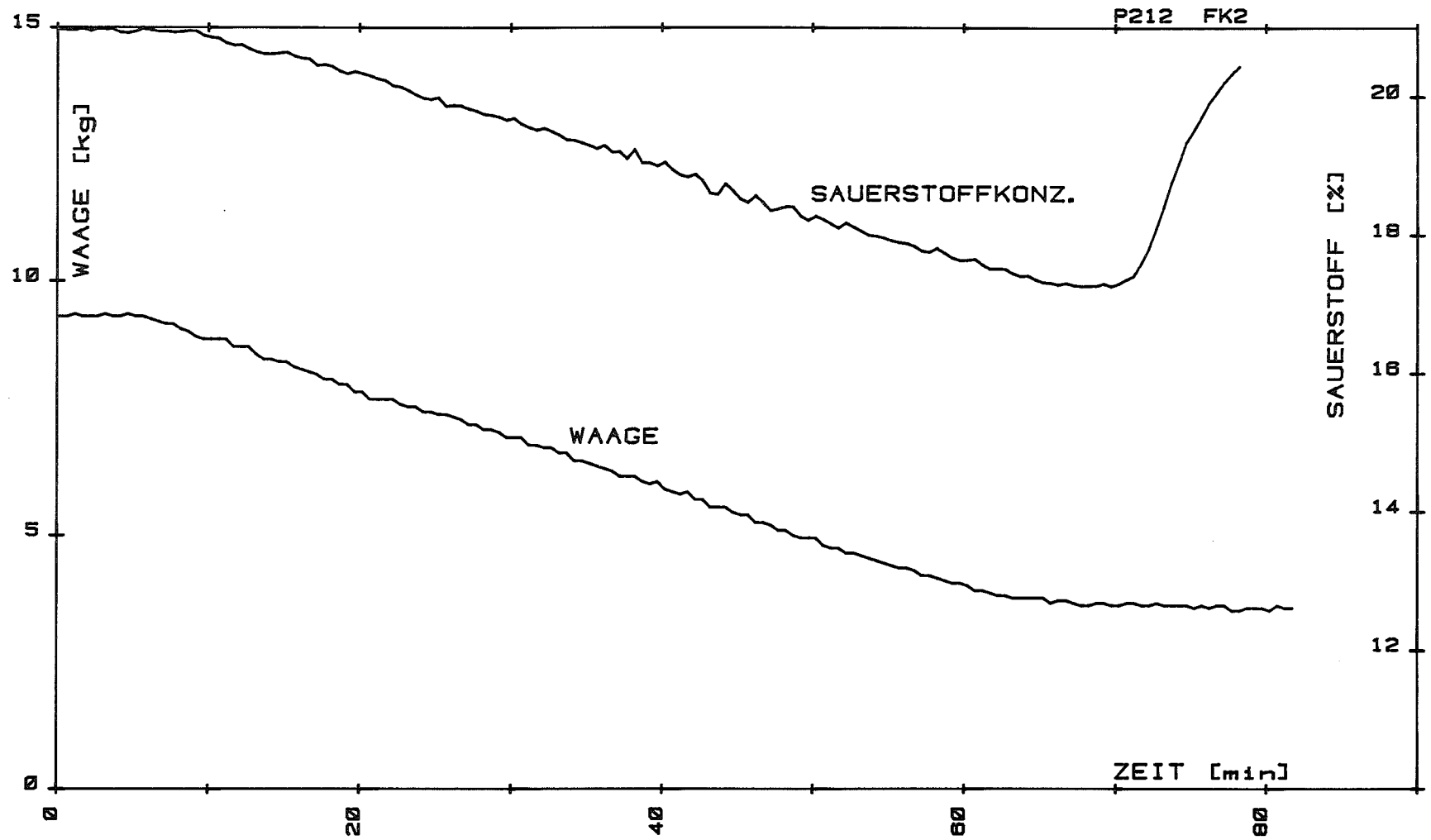
- ① Waage
 - ② O₂ - Konzentration
 - ③ CO₂ - Konzentration
 - ④ Analysenfilterreihe (Aerosolmassenkonzentration)
 - ⑤ Impaktor (Partikelgrößenverteilung)
 - ⑥ Druck
 - ⑦ Kühlwasserdurchfluß
- TE 1 - TE 23 Thermoelemente



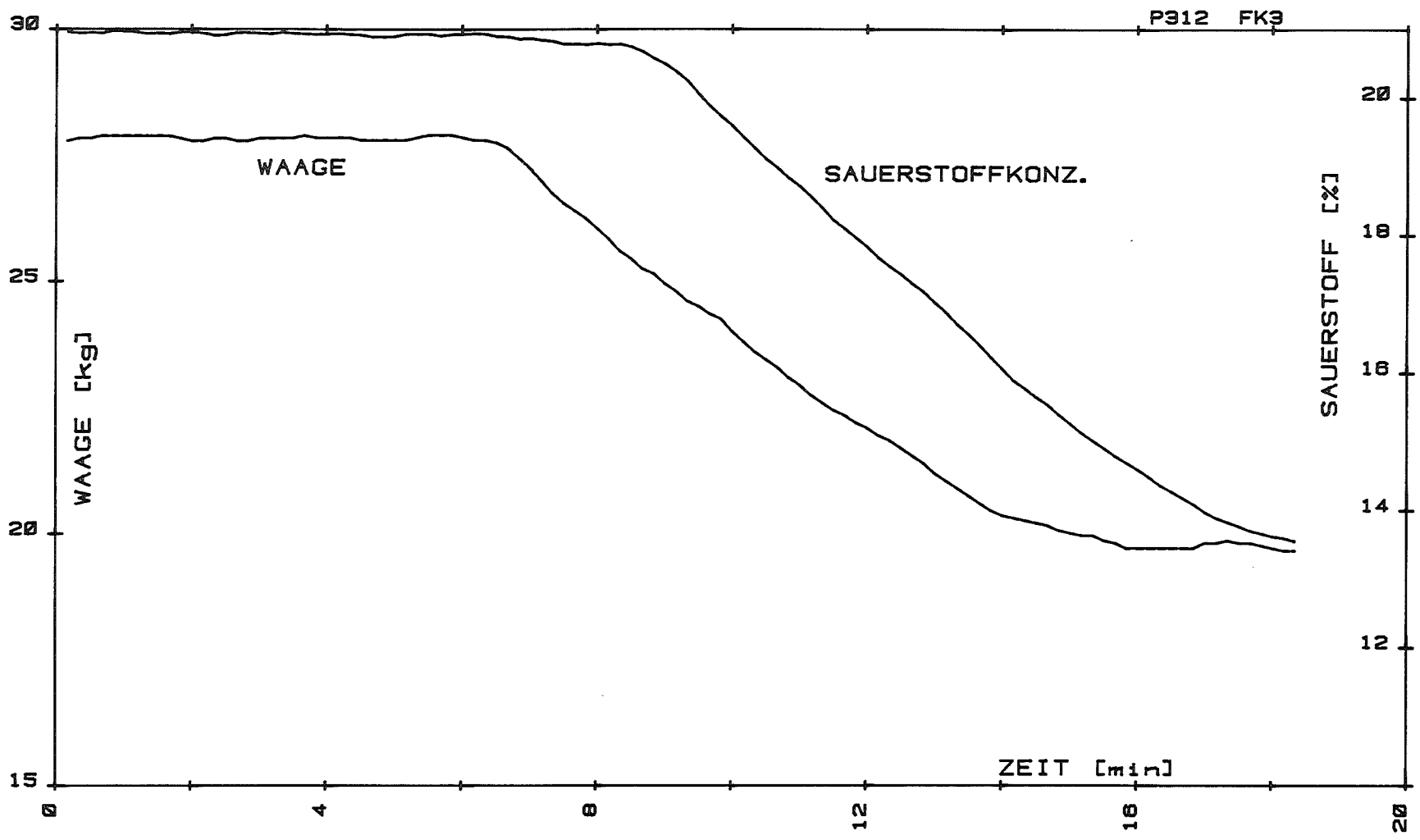


21

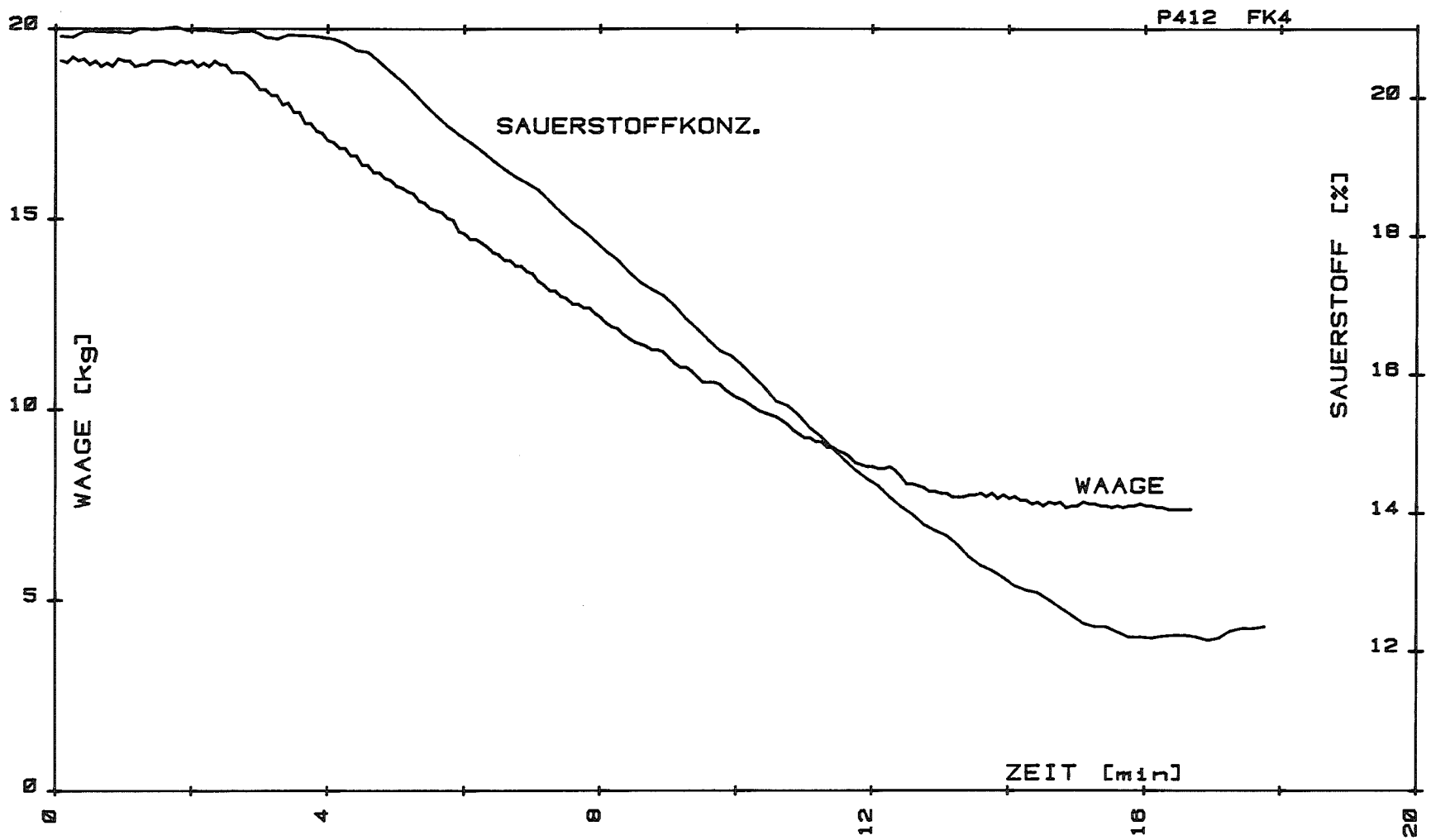
Brände im 220 m³-Behälter: Lösungsmittelmasse und Sauerstoffkonzentration bei Versuch 1



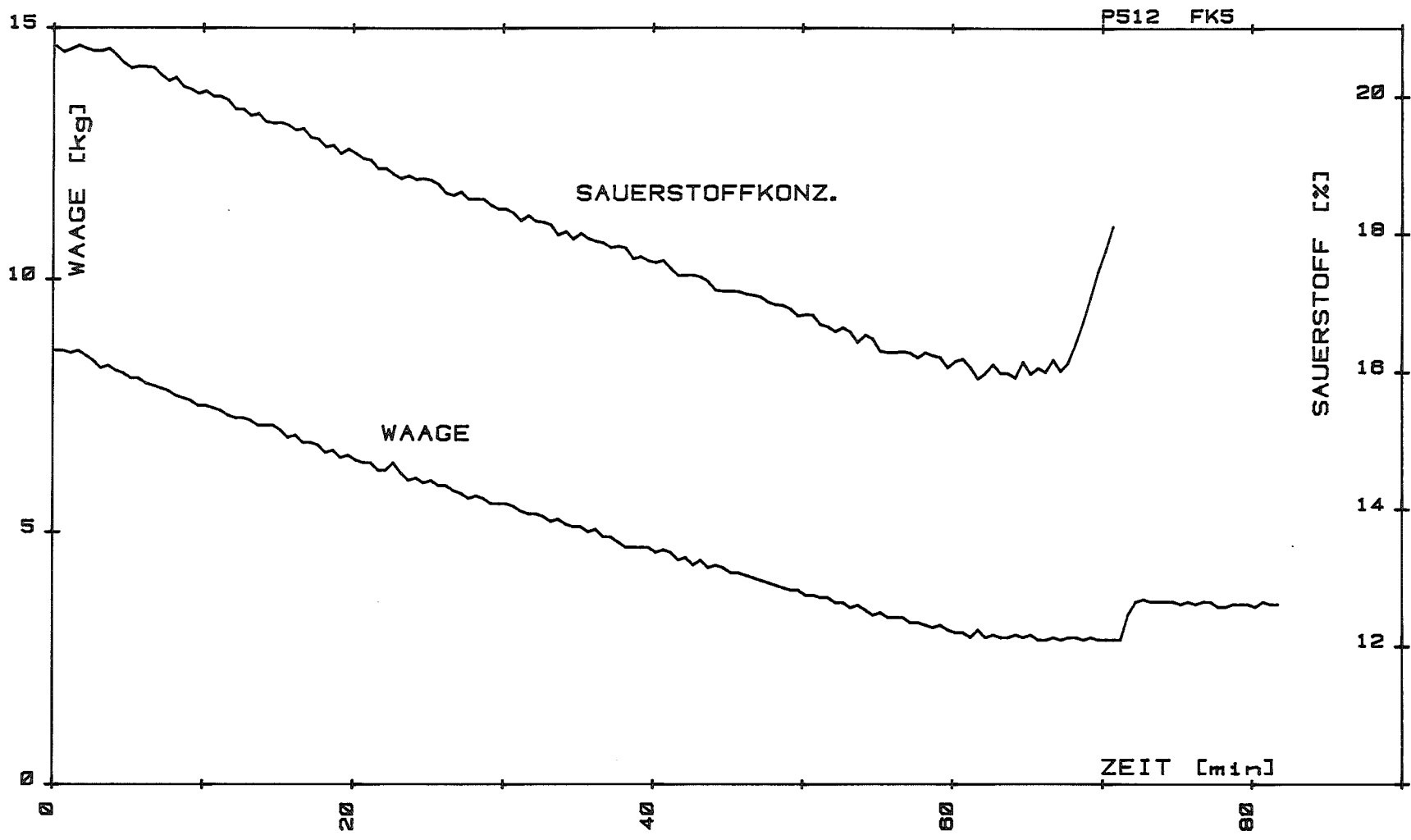
22 Brände im 220 m³ Behälter: Lösungsmittelmasse und Sauerstoffkonzentration bei Versuch 2



23 Brände im 220 m³ Behälter: Lösungsmittelmasse und Sauerstoffkonzentration bei Versuch 3

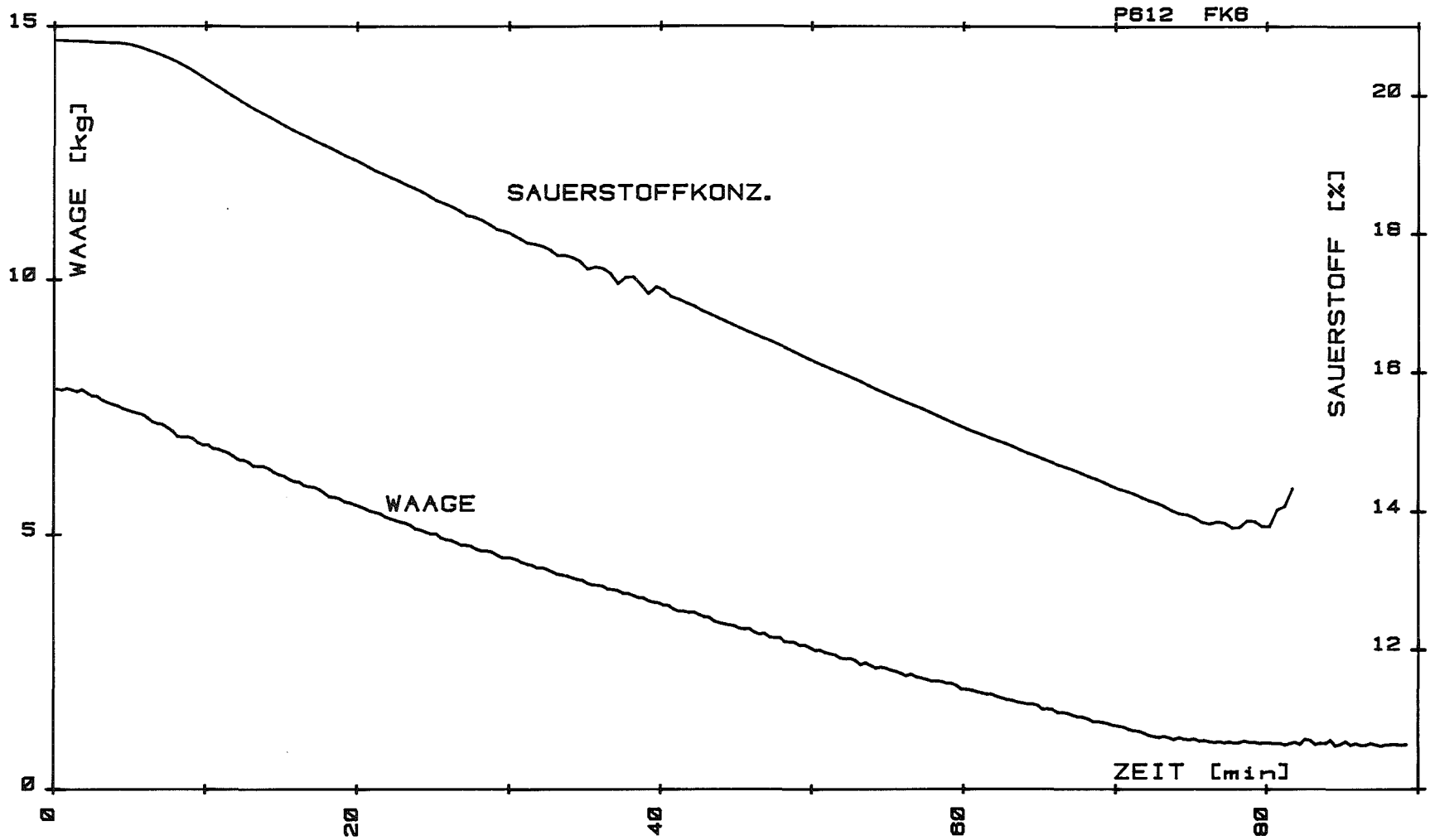


24 Brände im 220 m³ Behälter: Lösungsmittelmasse und Sauerstoffkonzentration bei Versuch 4

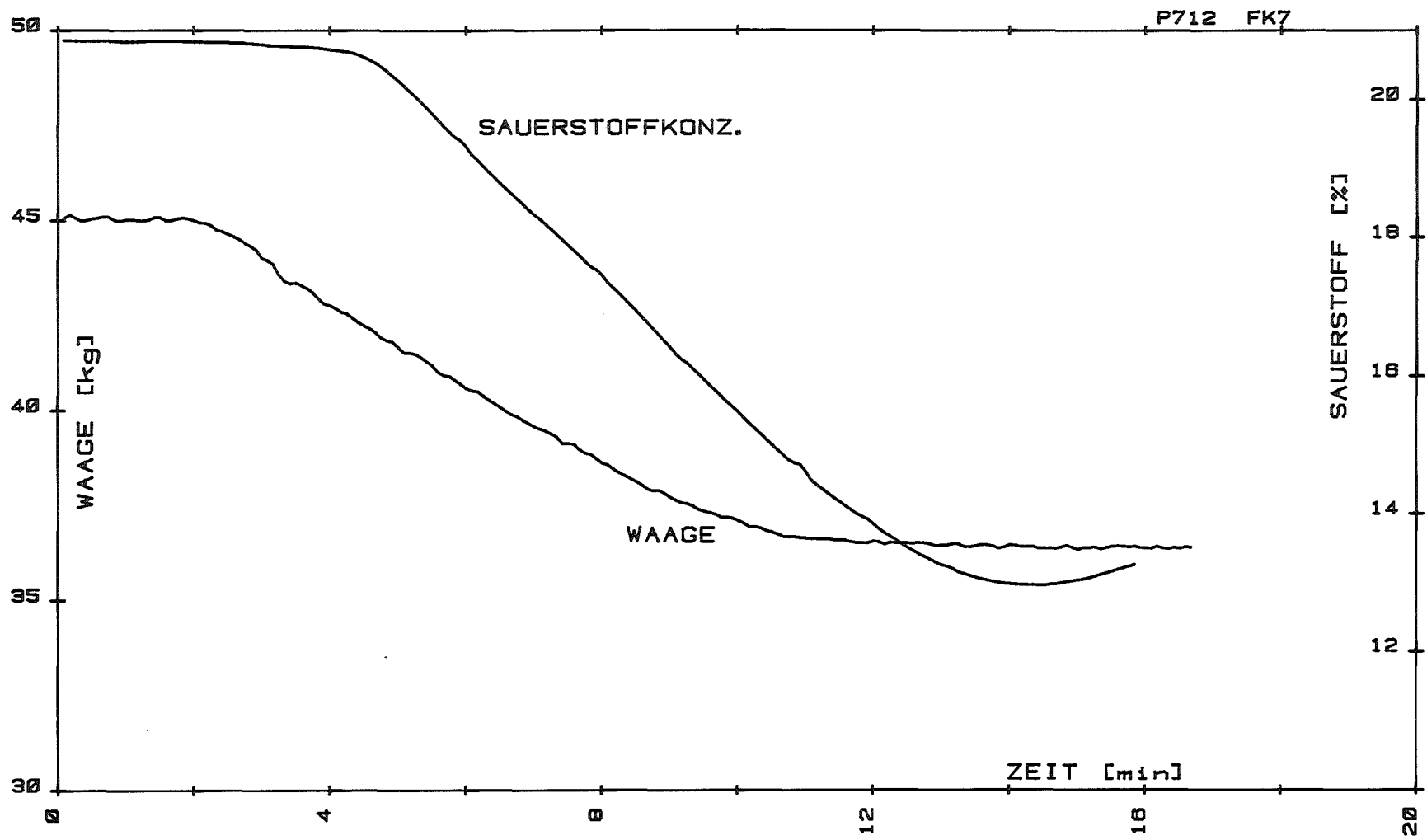


25

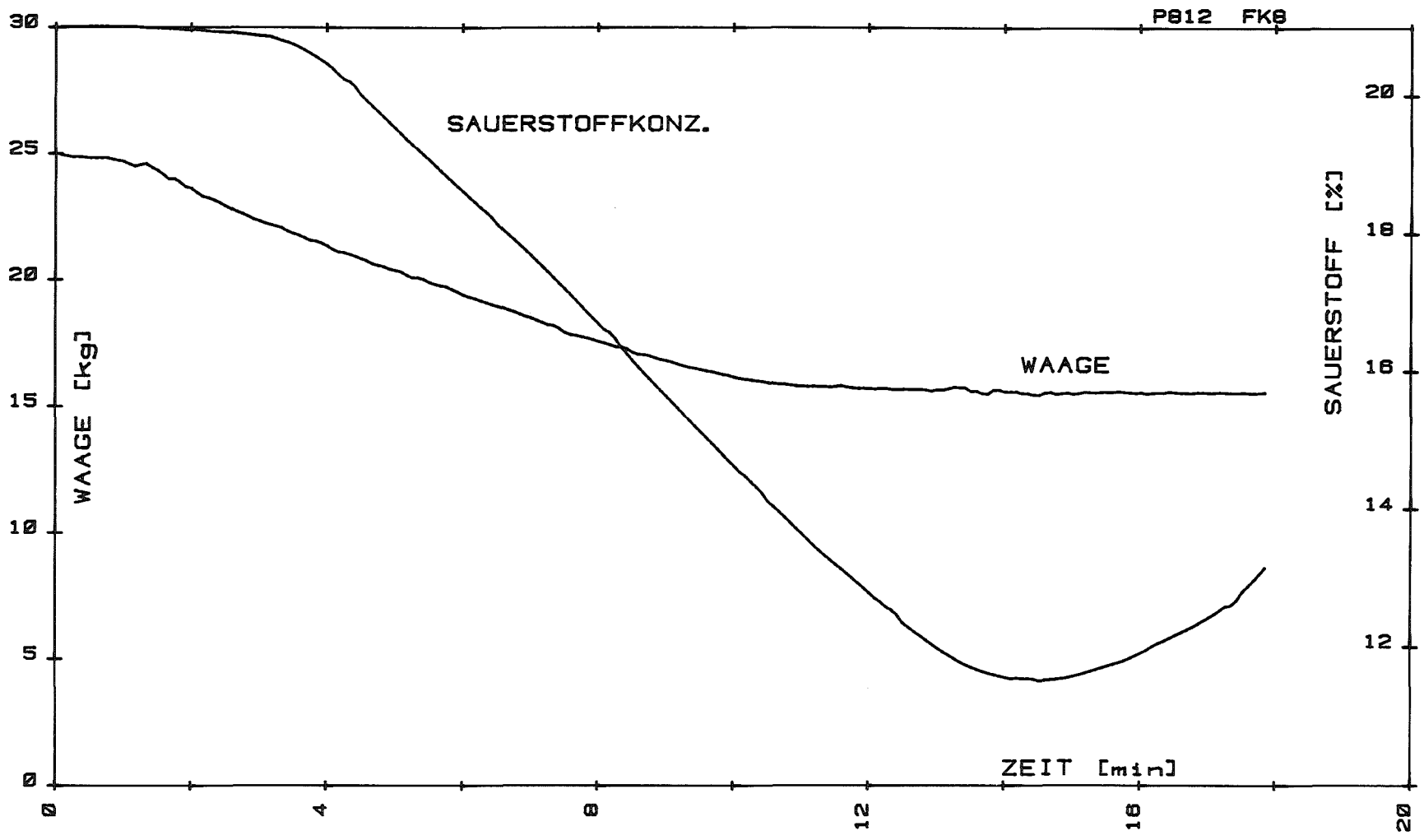
Brände im 220 m³ Behälter: Lösungsmittelmasse und Sauerstoffkonzentration bei Versuch 5



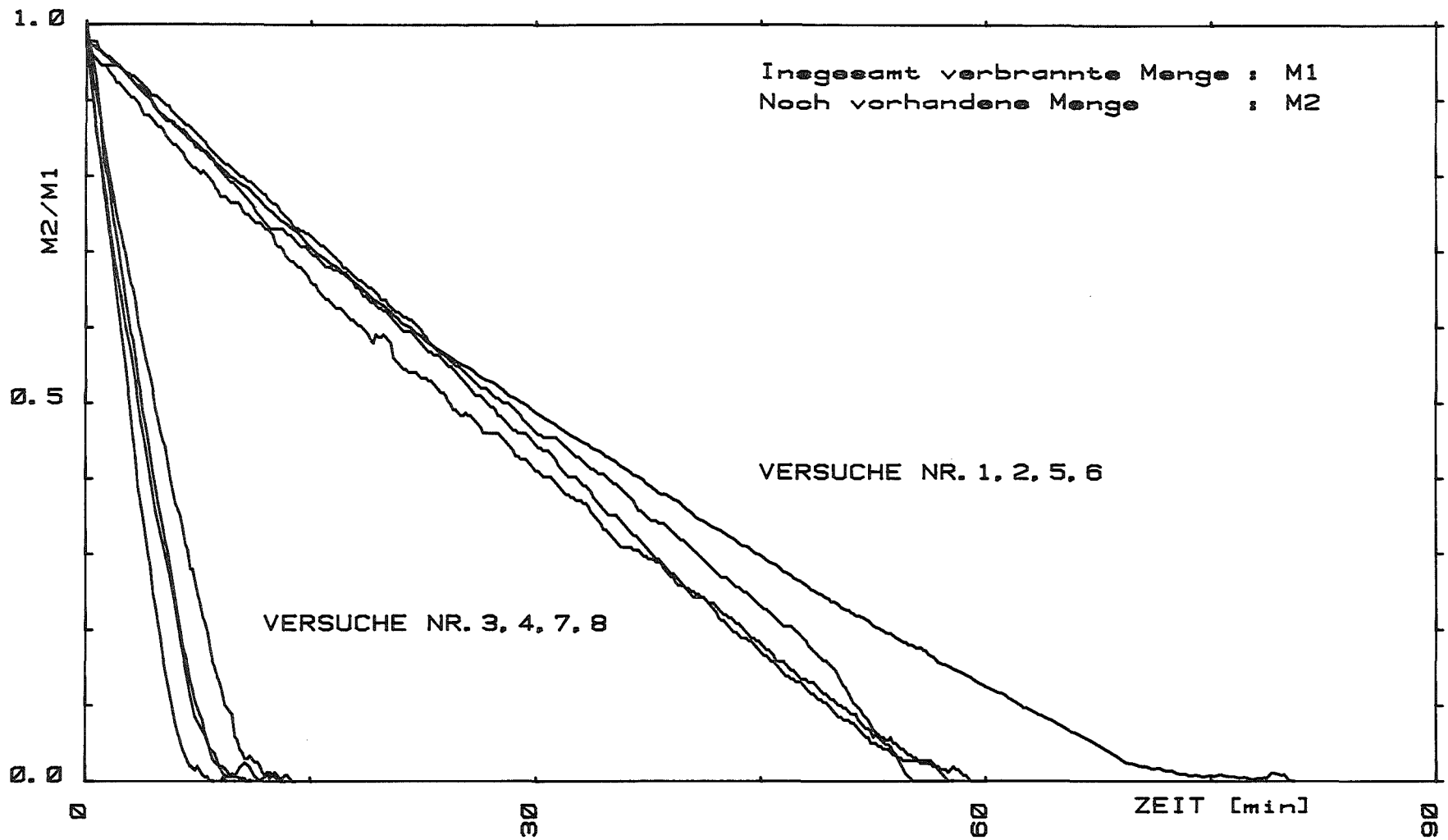
26 Brände im 220 m³ Behälter: Lösungsmittelmasse und Sauerstoffkonzentration bei Versuch 6



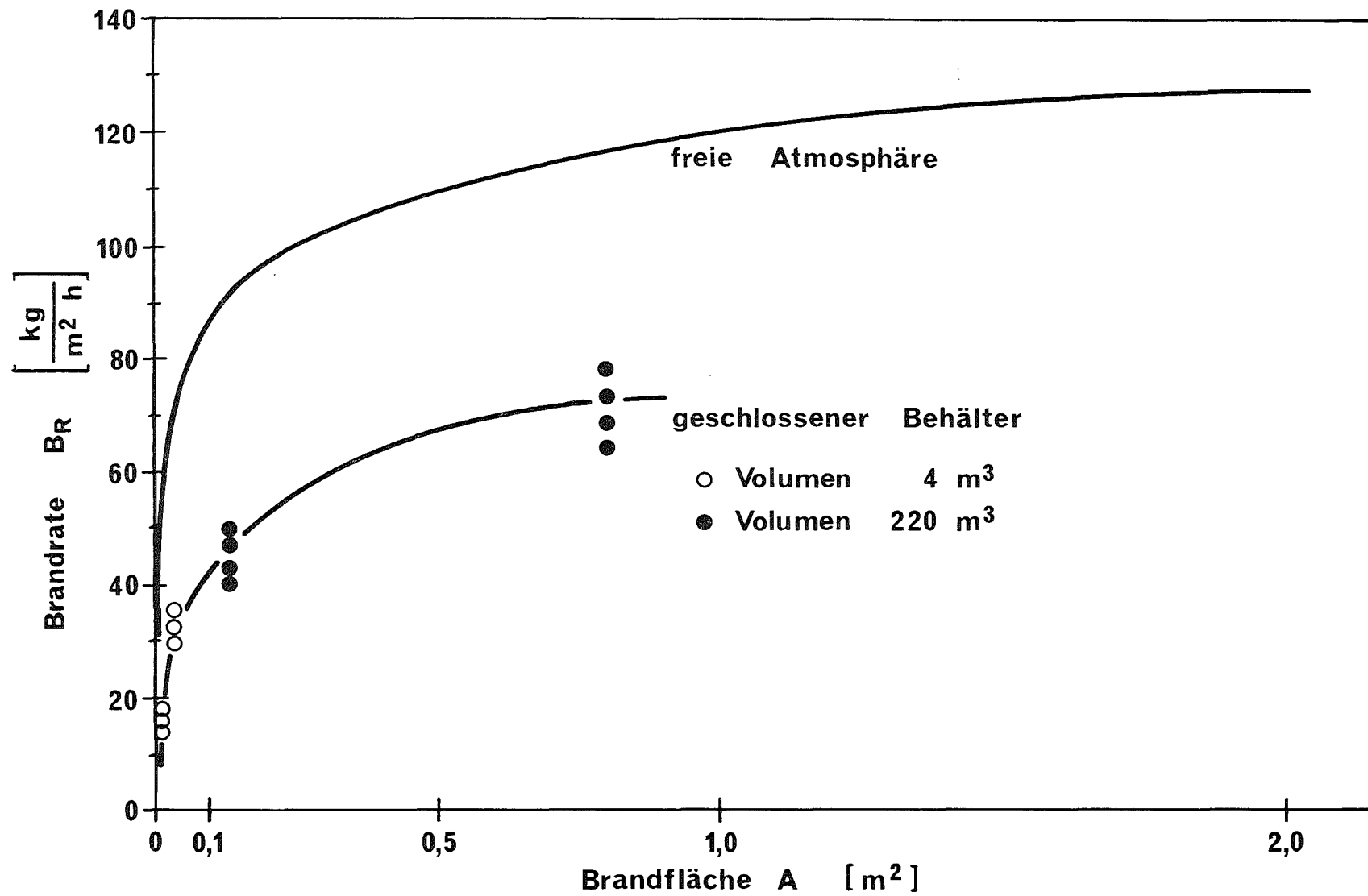
27 Brände im 220 m³ Behälter: Lösungsmittelmasse und Sauerstoffkonzentration bei Versuch 7

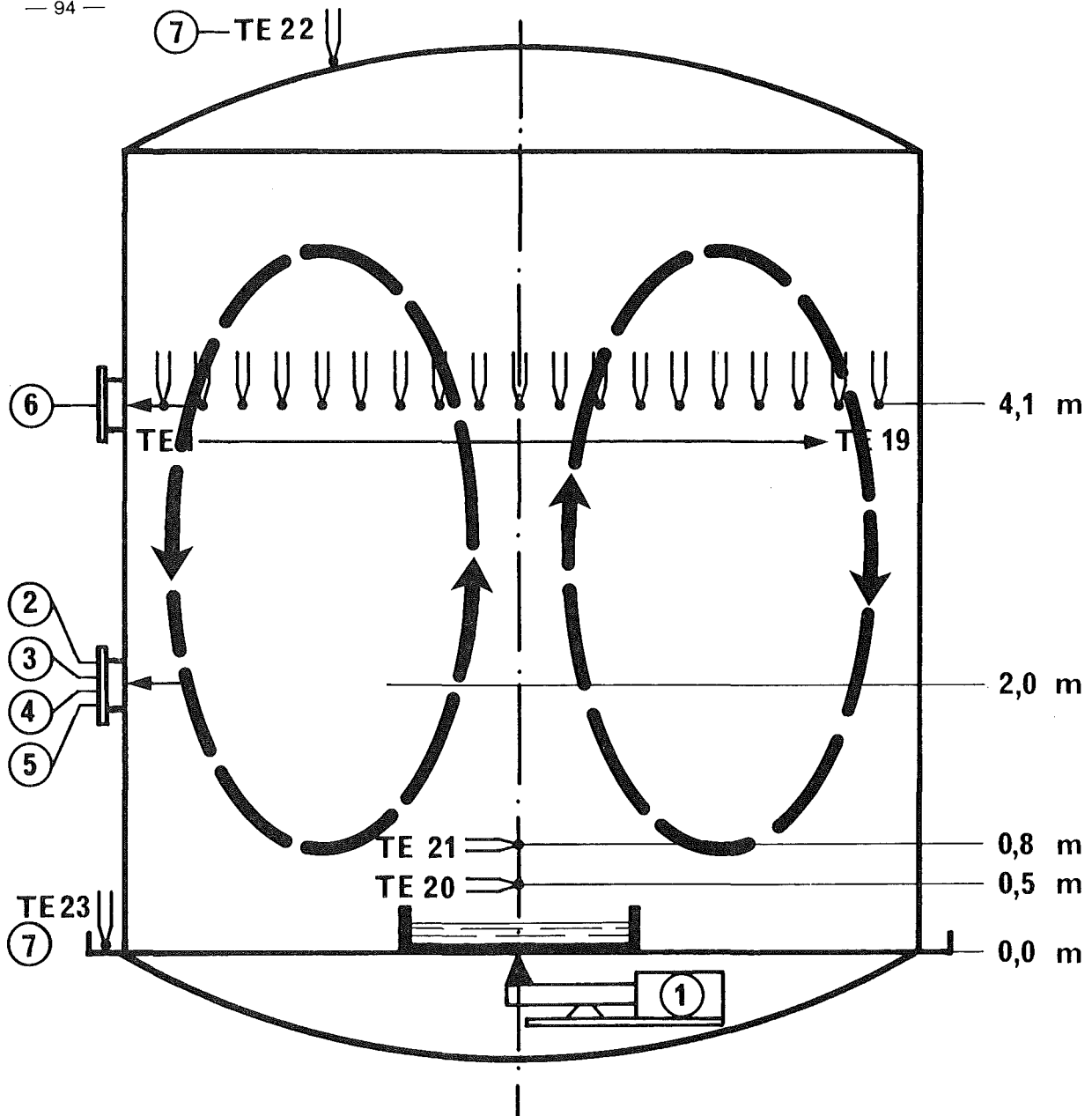


28 Brände im 220 m³ Behälter: Lösungsmittelmasse und Sauerstoffkonzentration bei Versuch 8



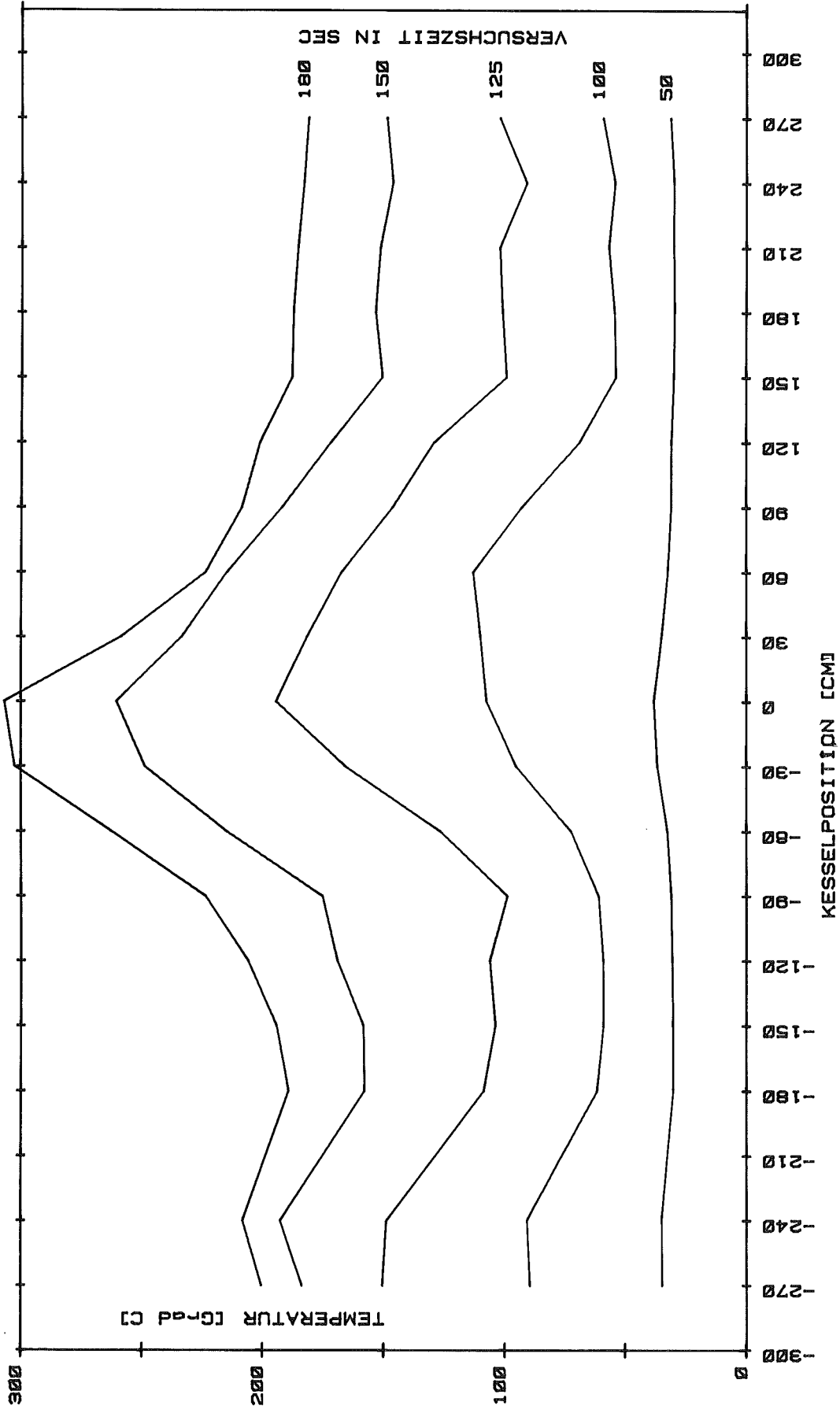
29 Brände im 220 m³ Behälter: Brandraten aller Versuche



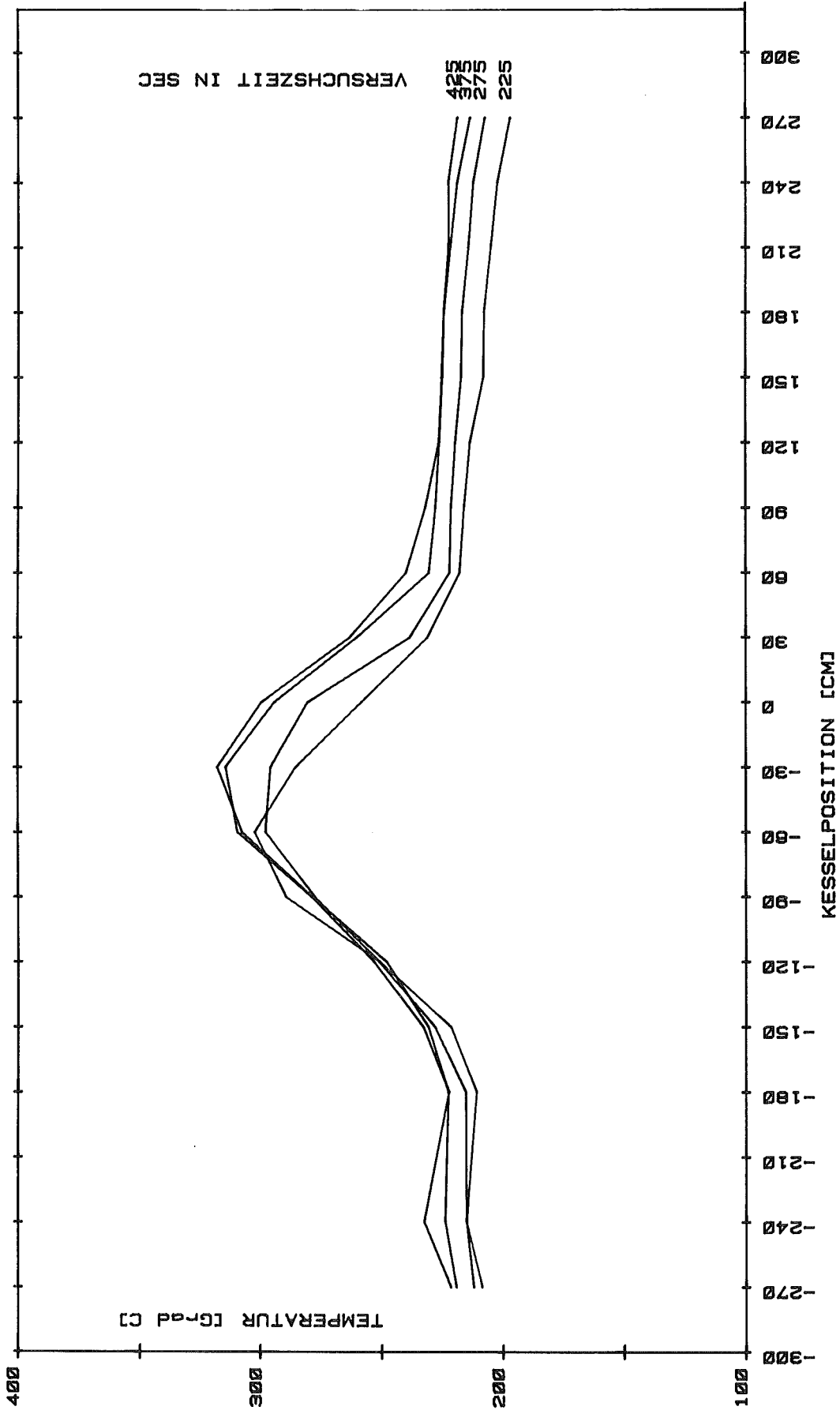


- ① Waage
 - ② O₂ - Konzentration
 - ③ CO₂ - Konzentration
 - ④ Analysenfilterreihe (Aerosolmassenkonzentration)
 - ⑤ Impaktor (Partikelgrößenverteilung)
 - ⑥ Druck
 - ⑦ Kühlwasserdurchfluß
- TE 1 - TE 23 Thermoelemente

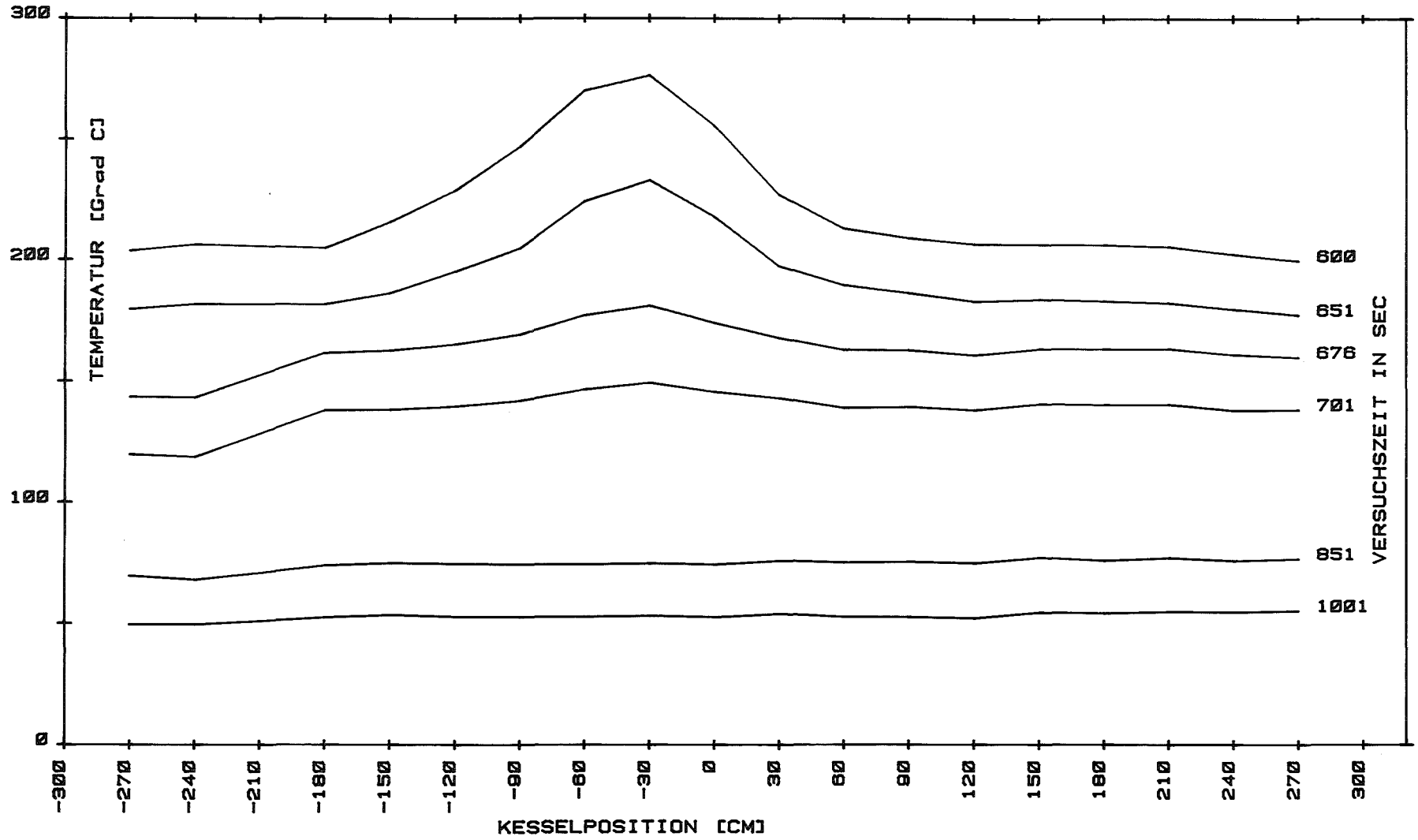


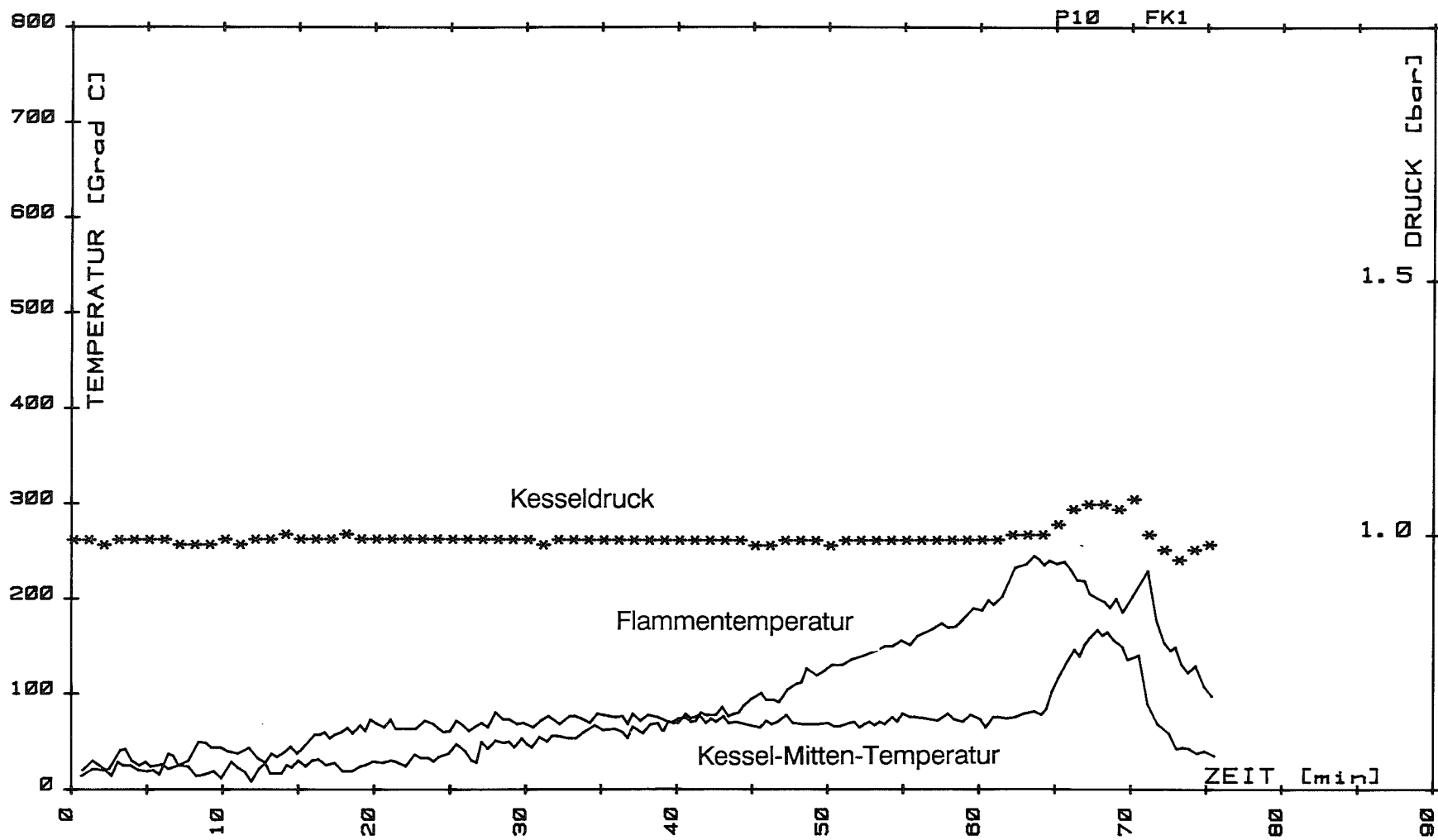


32 Brände im 220 m³ Behälter: Verlauf der Gastemperatur bei Versuch 8

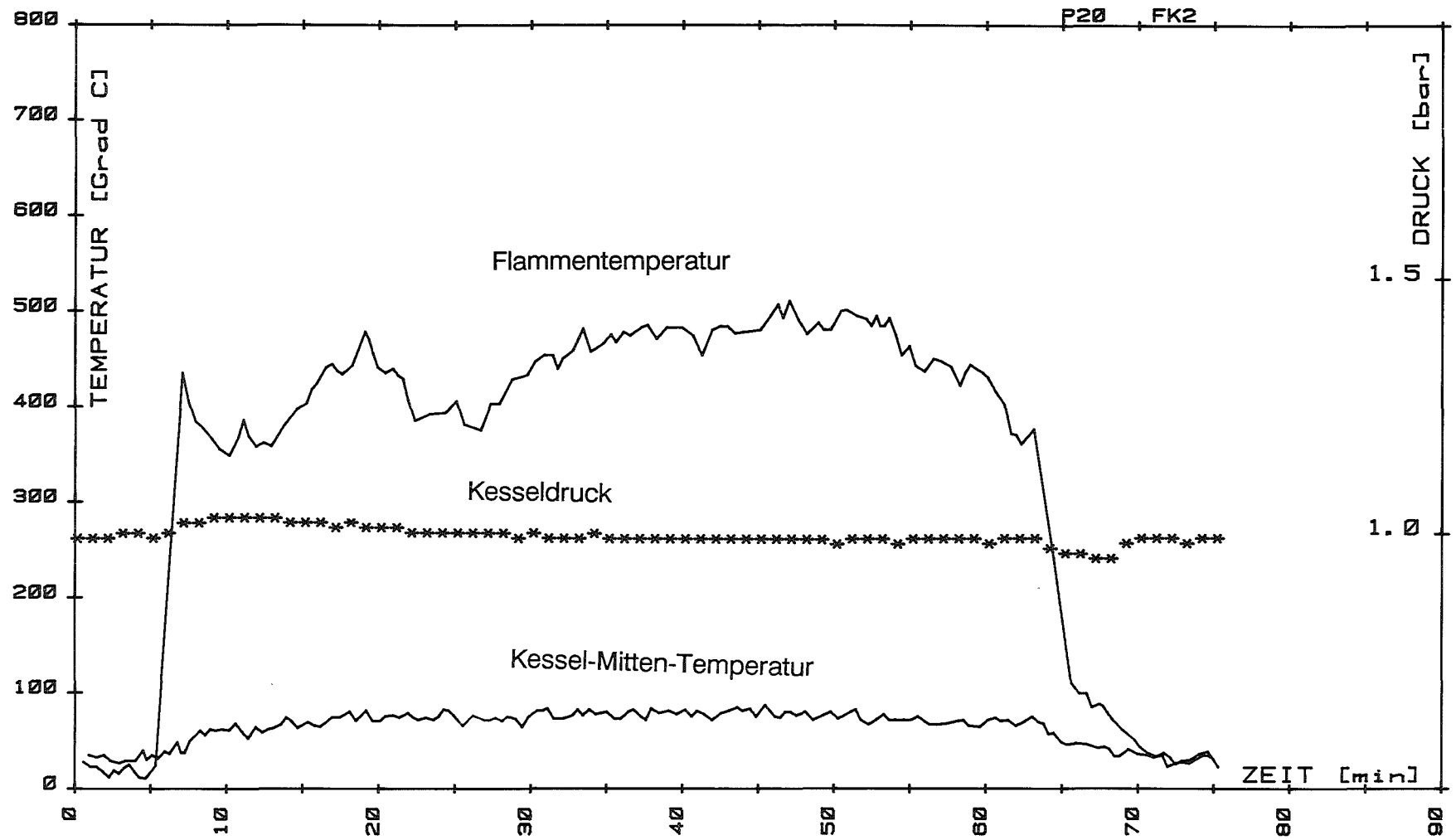


33 Brände im 220 m³ Behälter: Verlauf der Gastemperatur bei Versuch 8

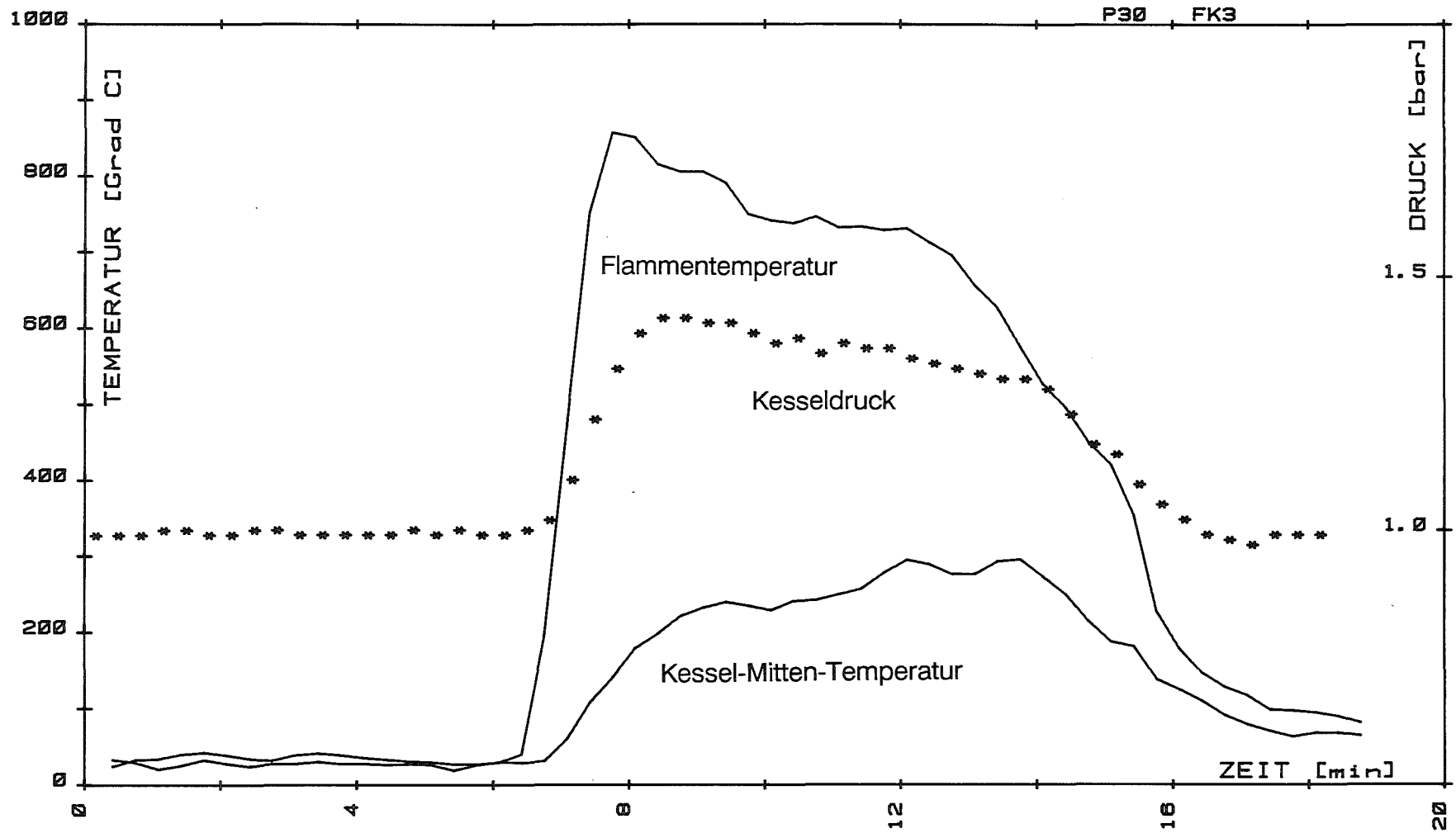




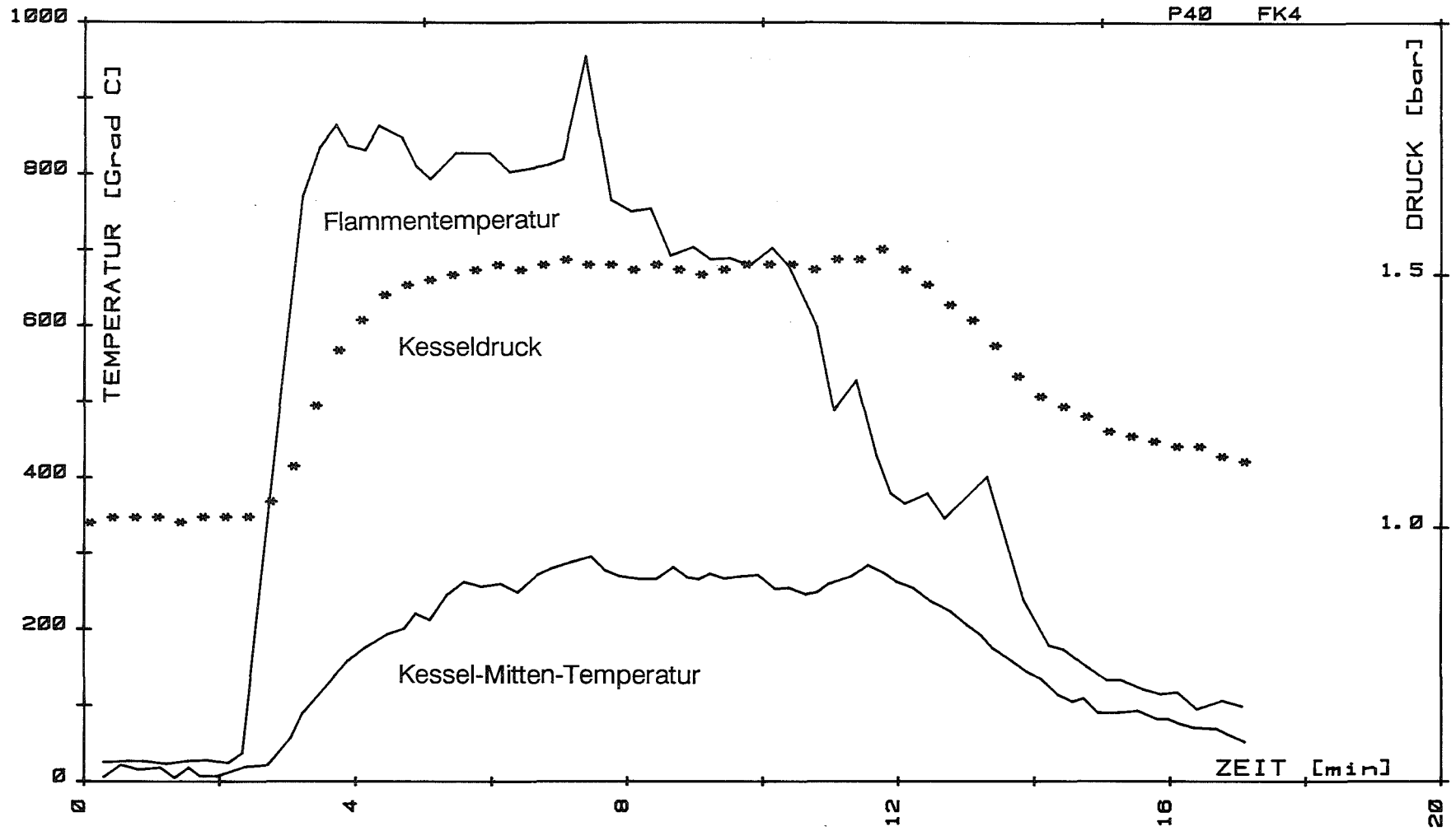
35 Brände im 220 m³ Behälter: Temperatur- und Druckverlauf bei Versuch 1



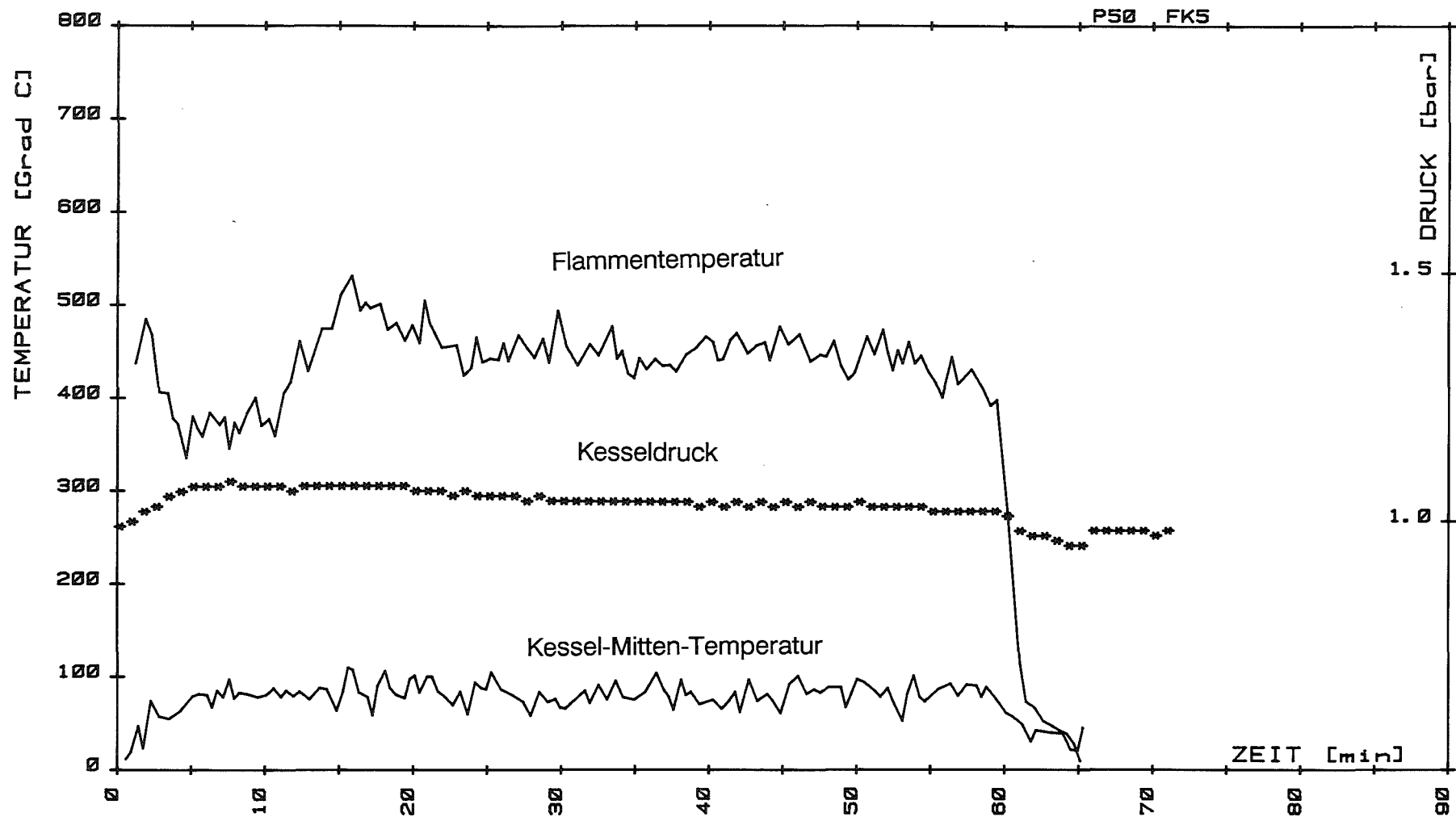
36 Brände im 220 m³ Behälter: Temperatur- und Druckverlauf bei Versuch 2



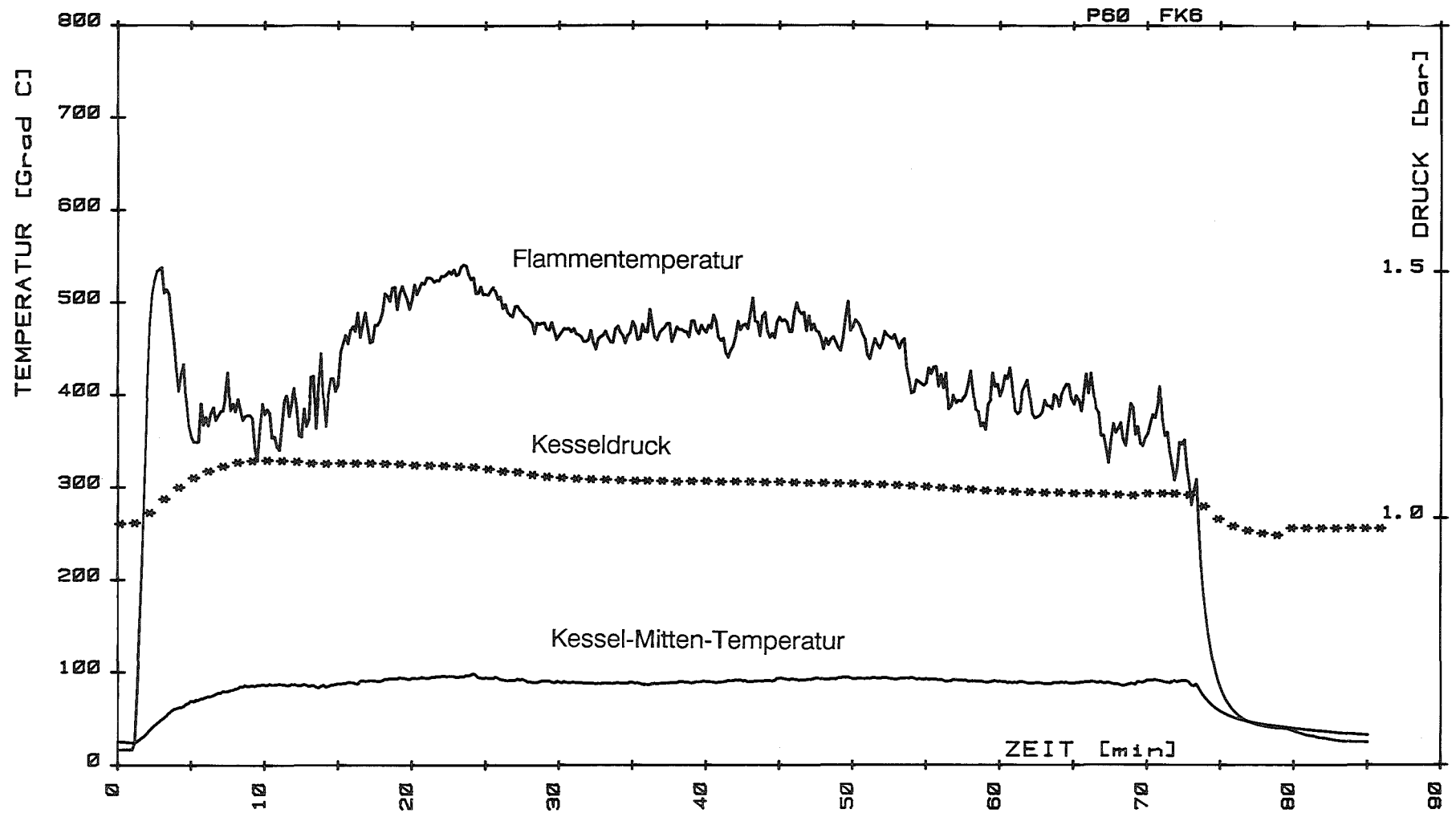
37 Brände im 220 m³ Behälter: Temperatur- und Druckverlauf bei Versuch 3



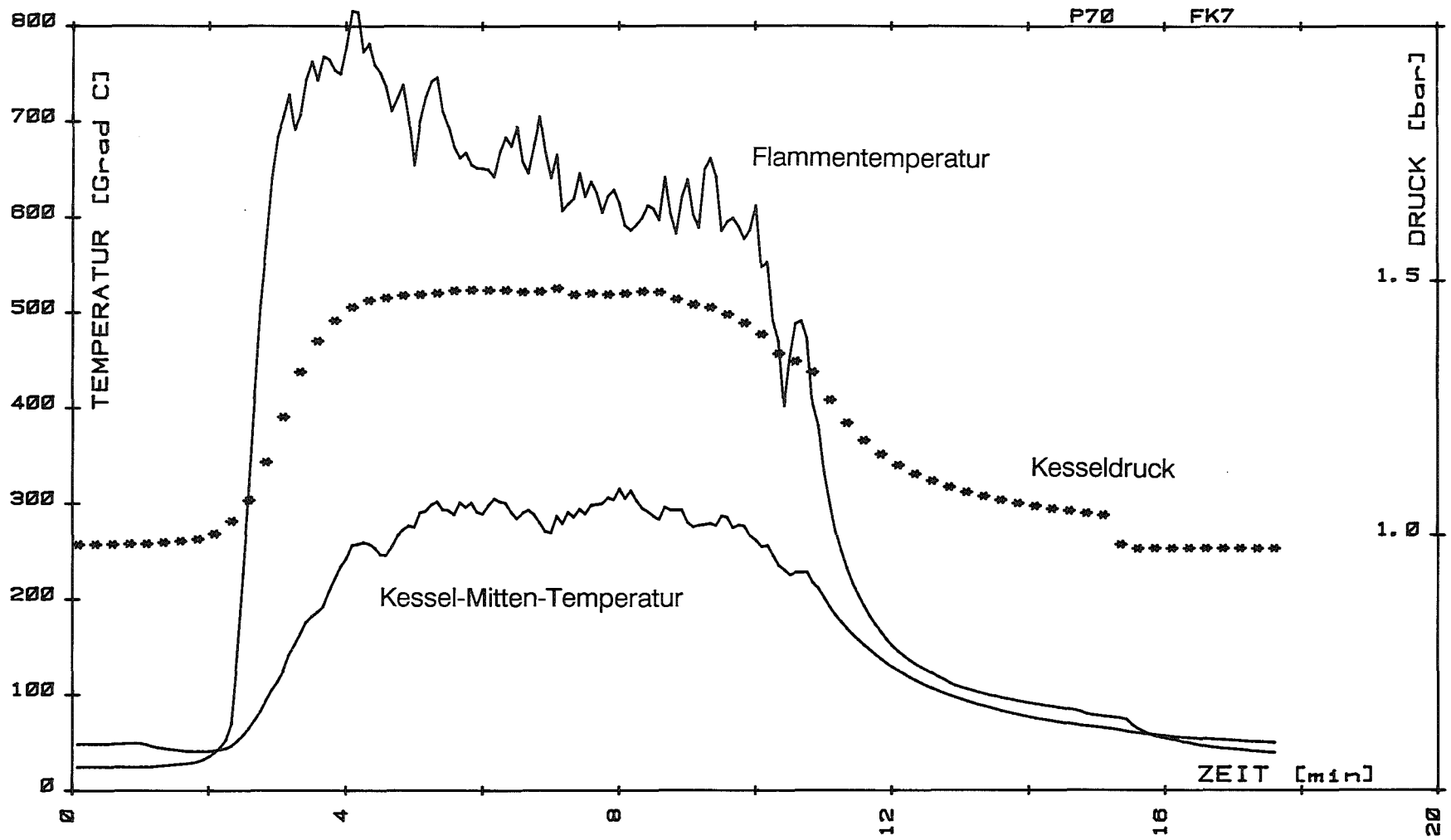
38 Brände im 220 m³ Behälter: Temperatur- und Druckverlauf bei Versuch 4



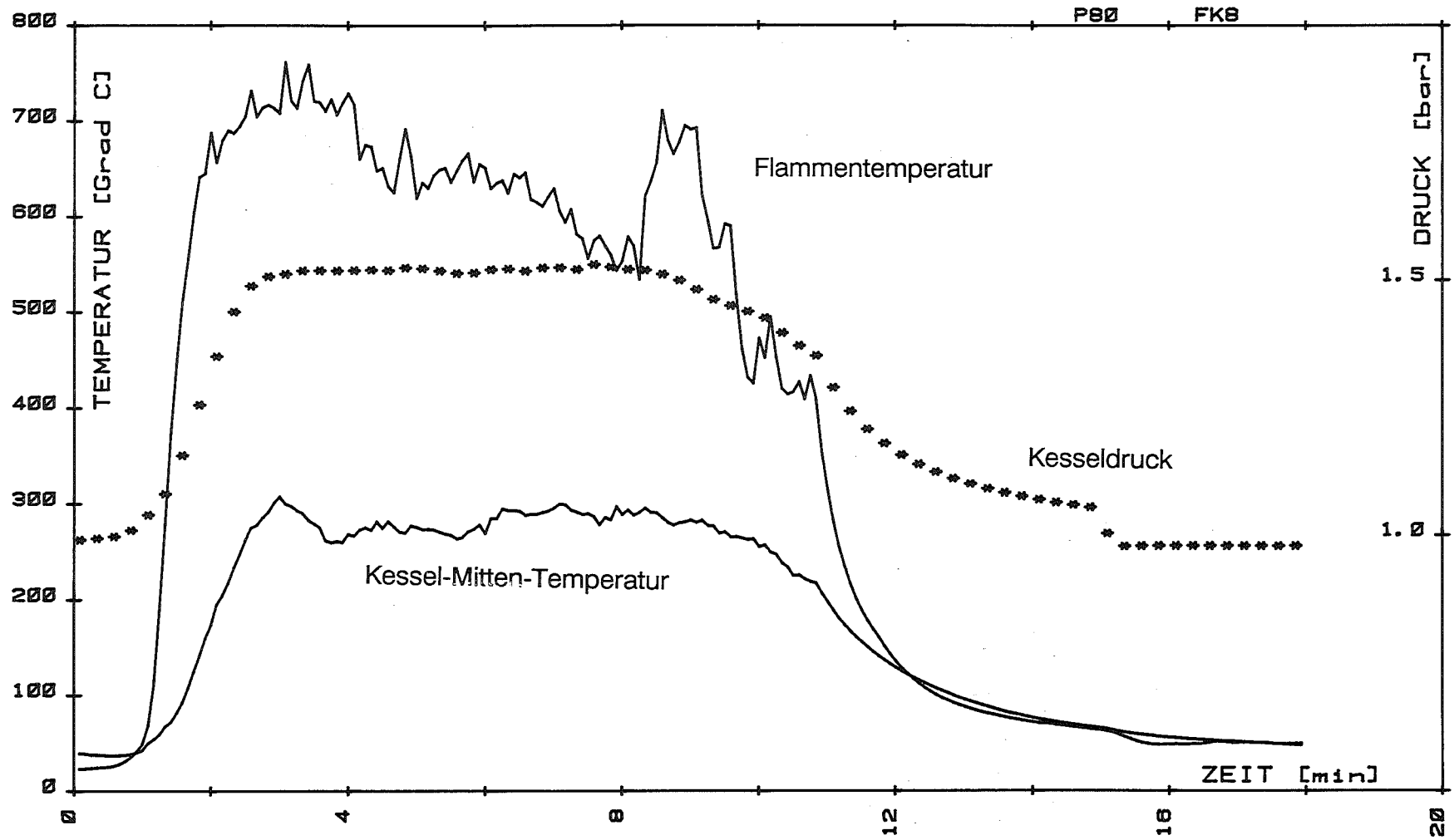
39 Brände im 220 m³ Behälter: Temperatur- und Druckverlauf bei Versuch 5



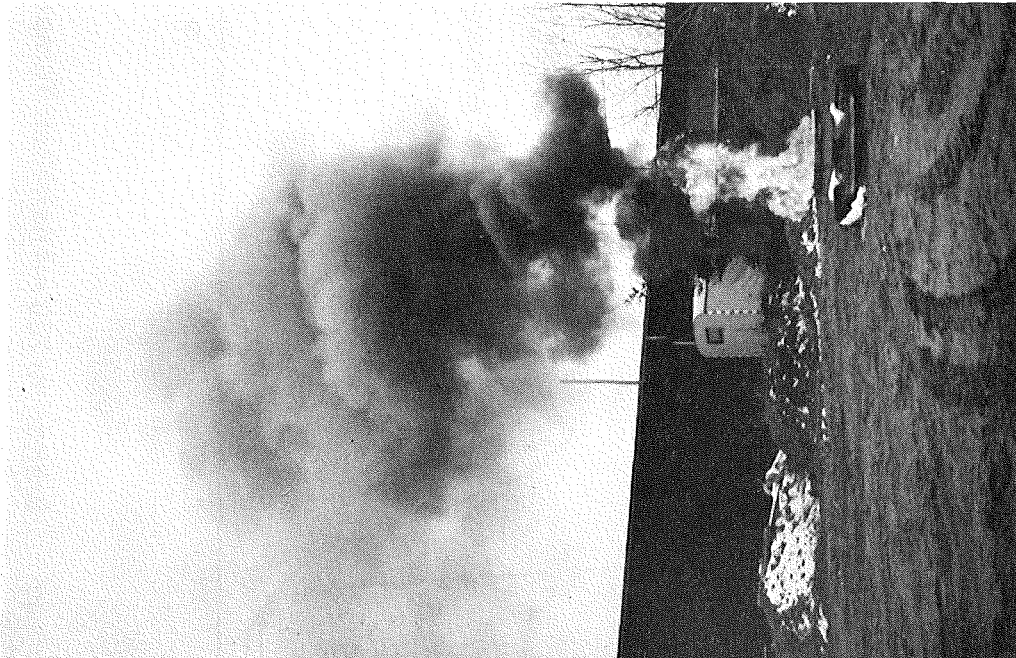
40 Brände im 220 m³ Behälter: Temperatur- und Druckverlauf bei Versuch 6



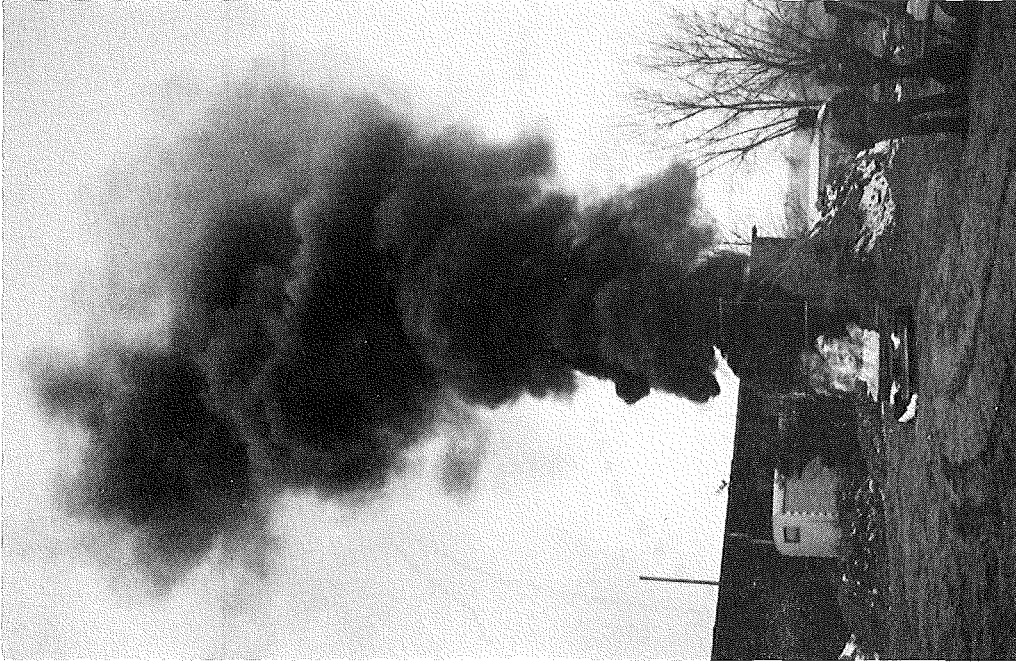
41 Brände im 220 m³ Behälter: Temperatur- und Druckverlauf bei Versuch 7



42 Brände im 220 m³ Behälter: Temperatur- und Druckverlauf bei Versuch 8

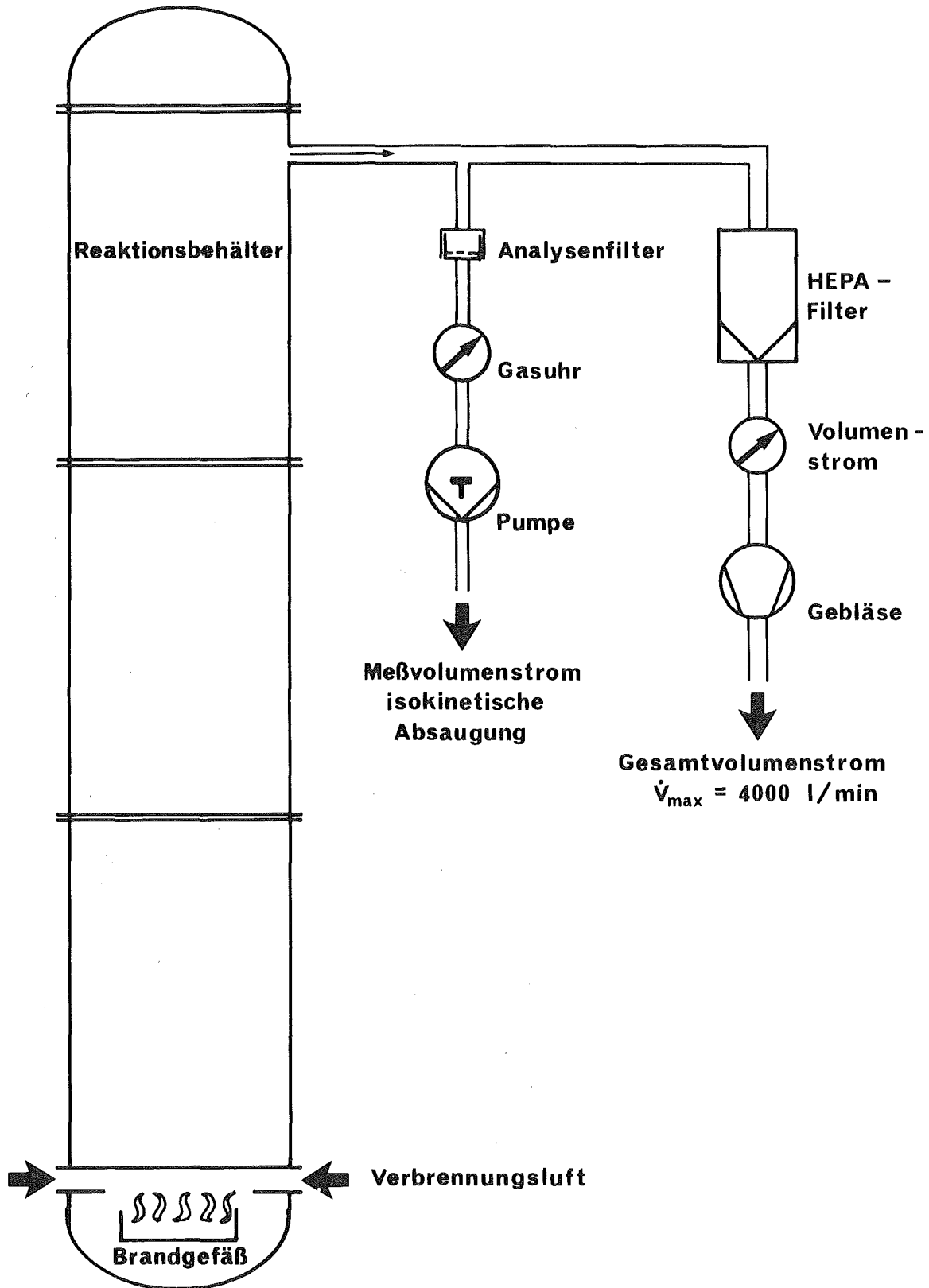


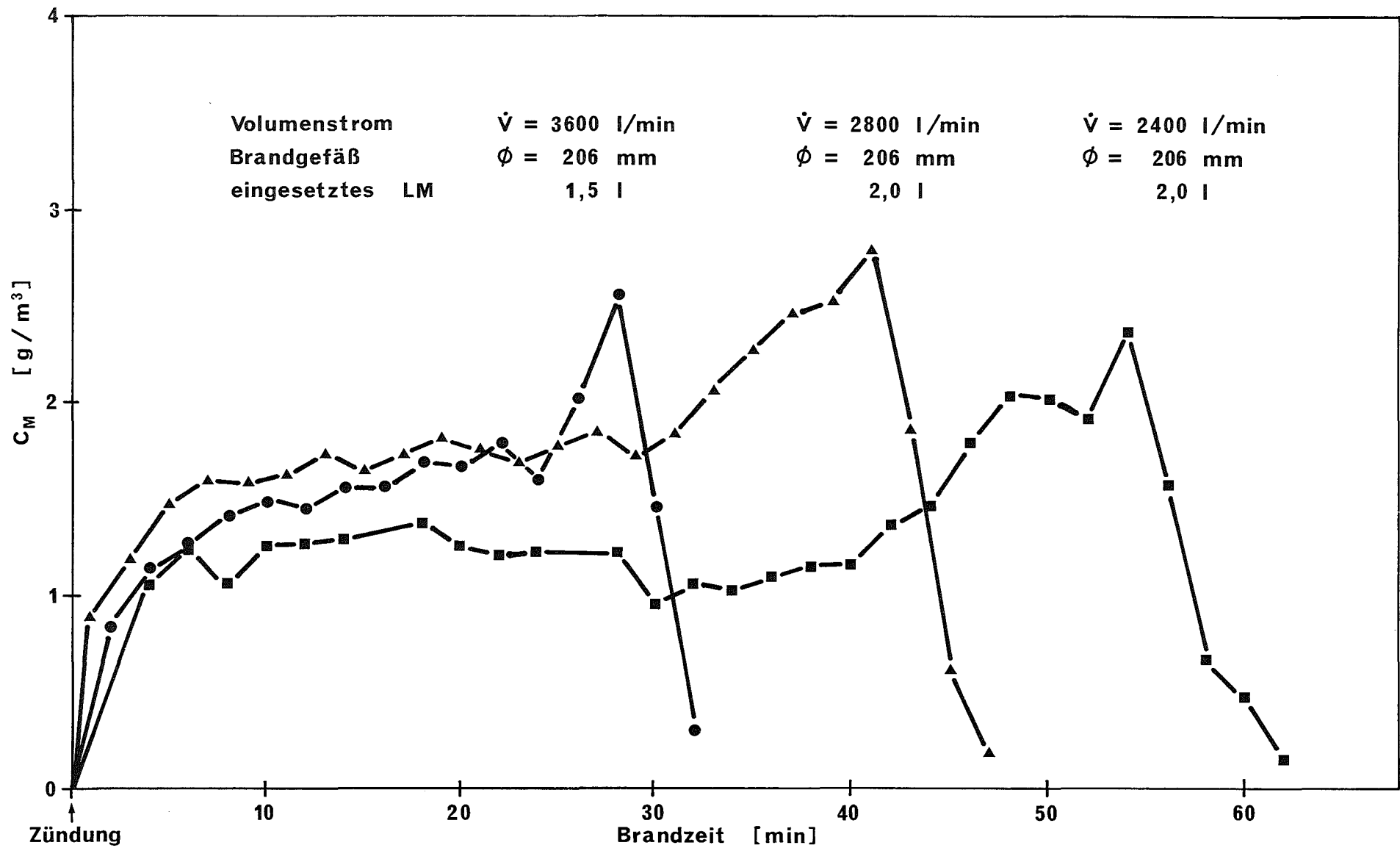
43

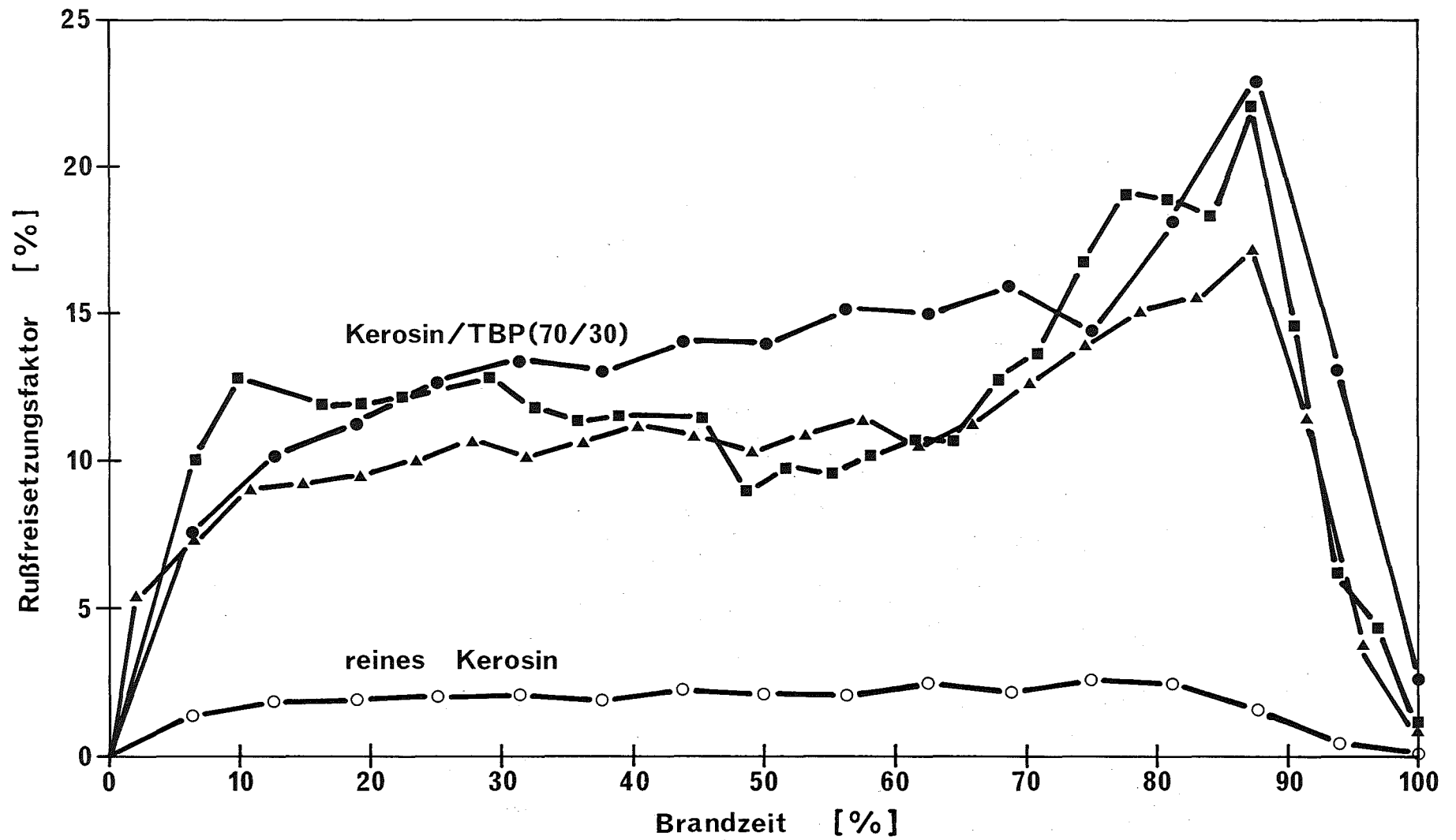


44

Rußentwicklung bei einem Lösungsmittelbrand

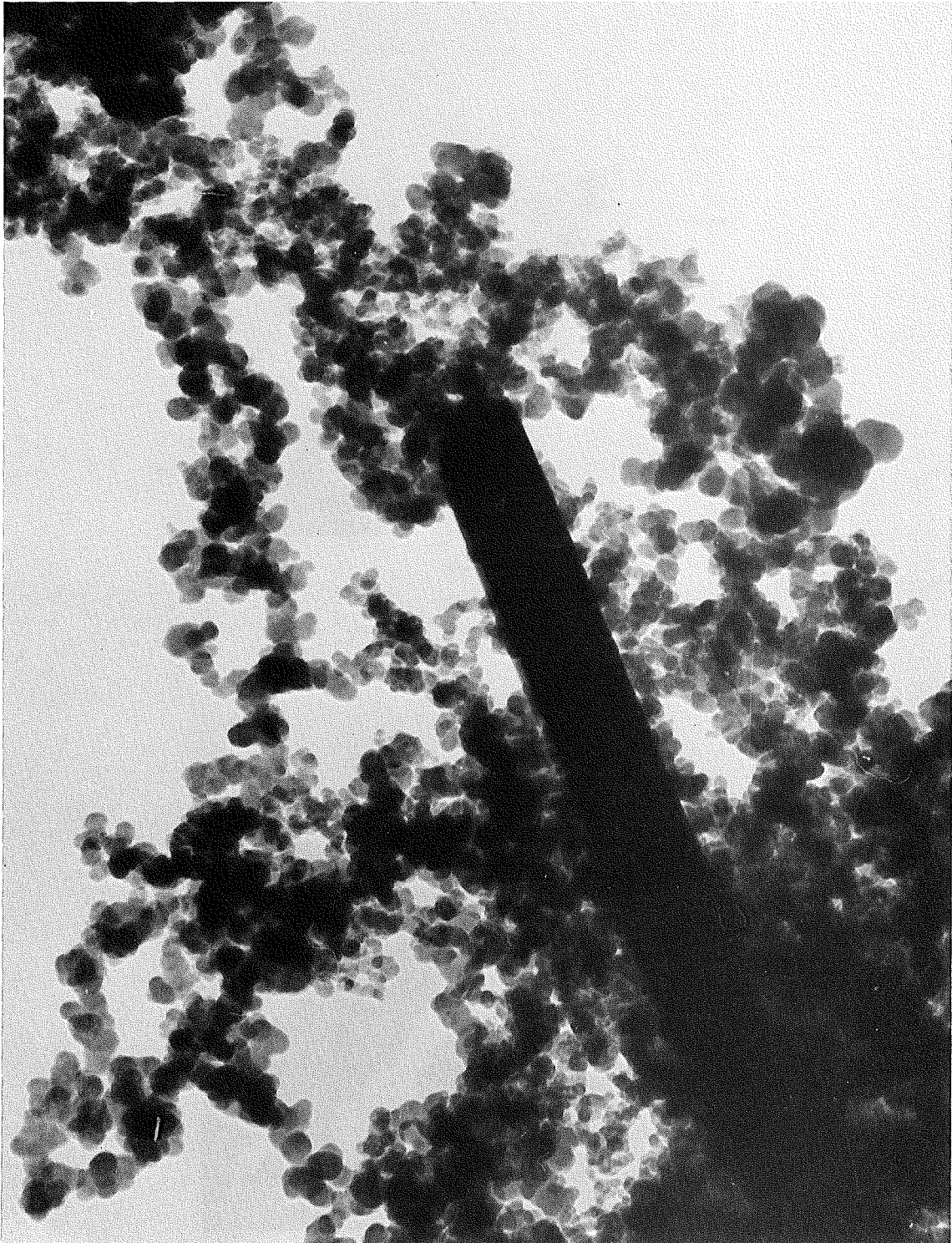








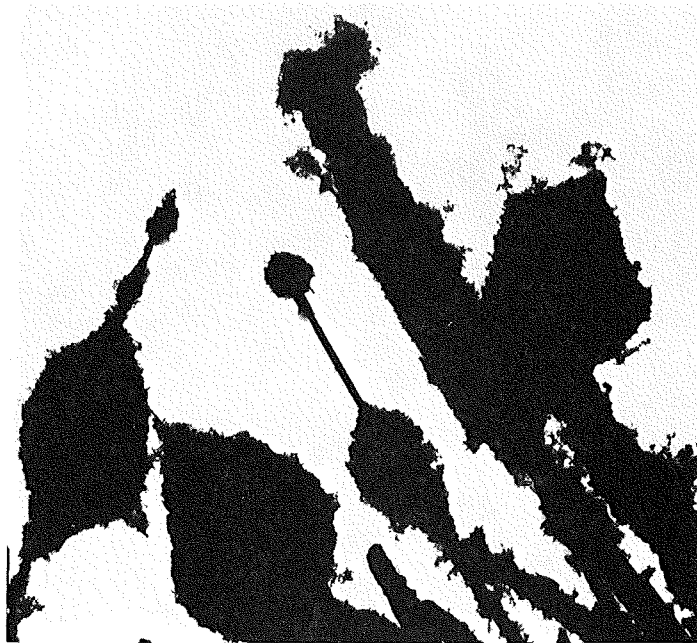
1 μm



1 μm



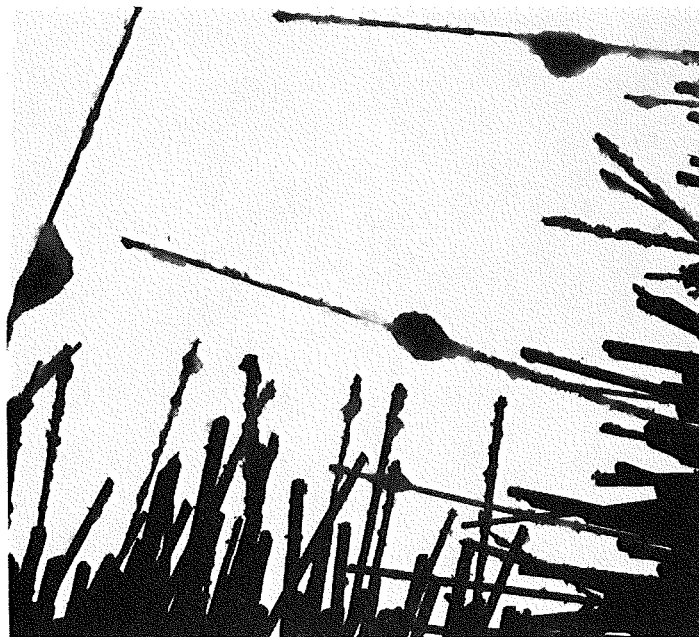
—
1 μm



—
1 μm

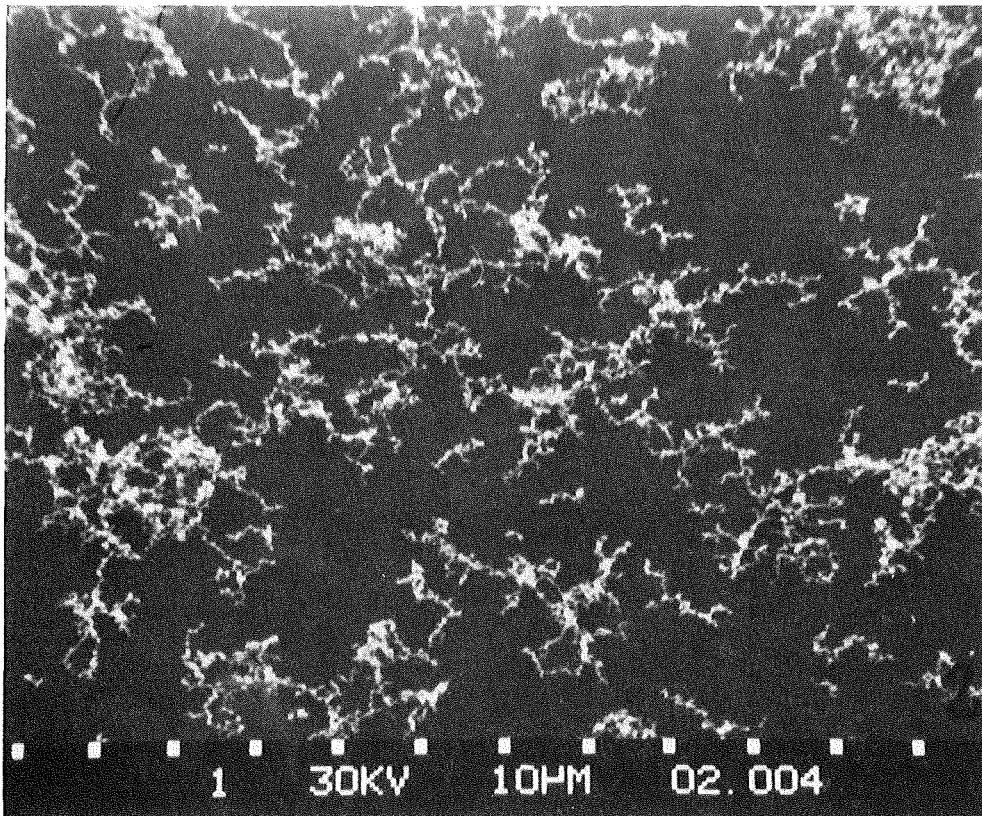


1 μm

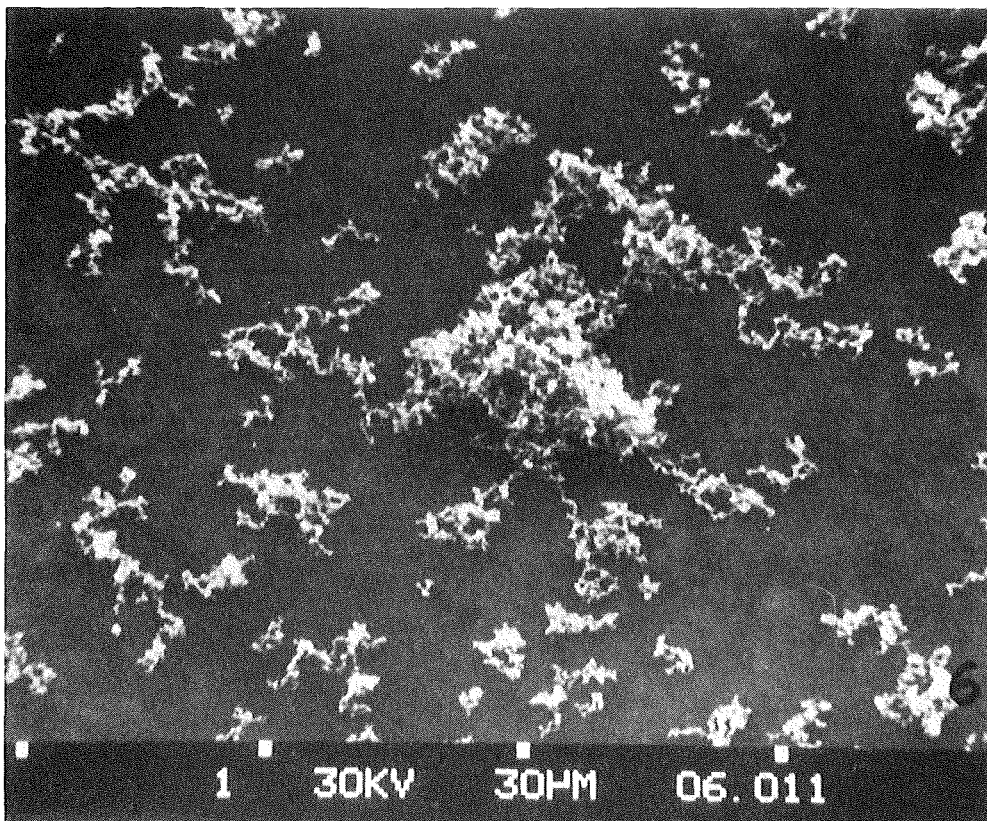


1 μm

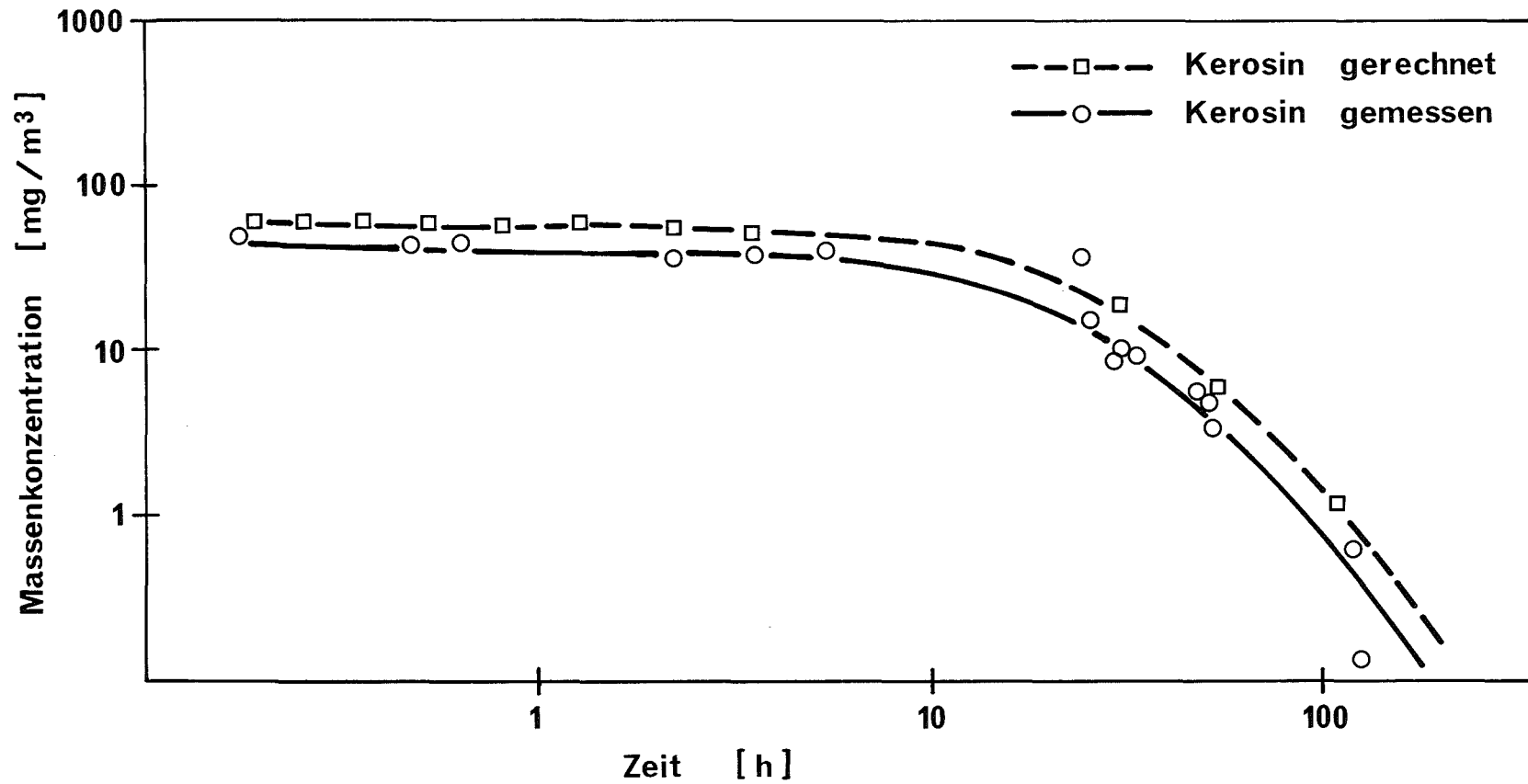
51 Rußaerosol in freier Atmosphäre
und im geschlossenen Behälter



5 h nach Brandende

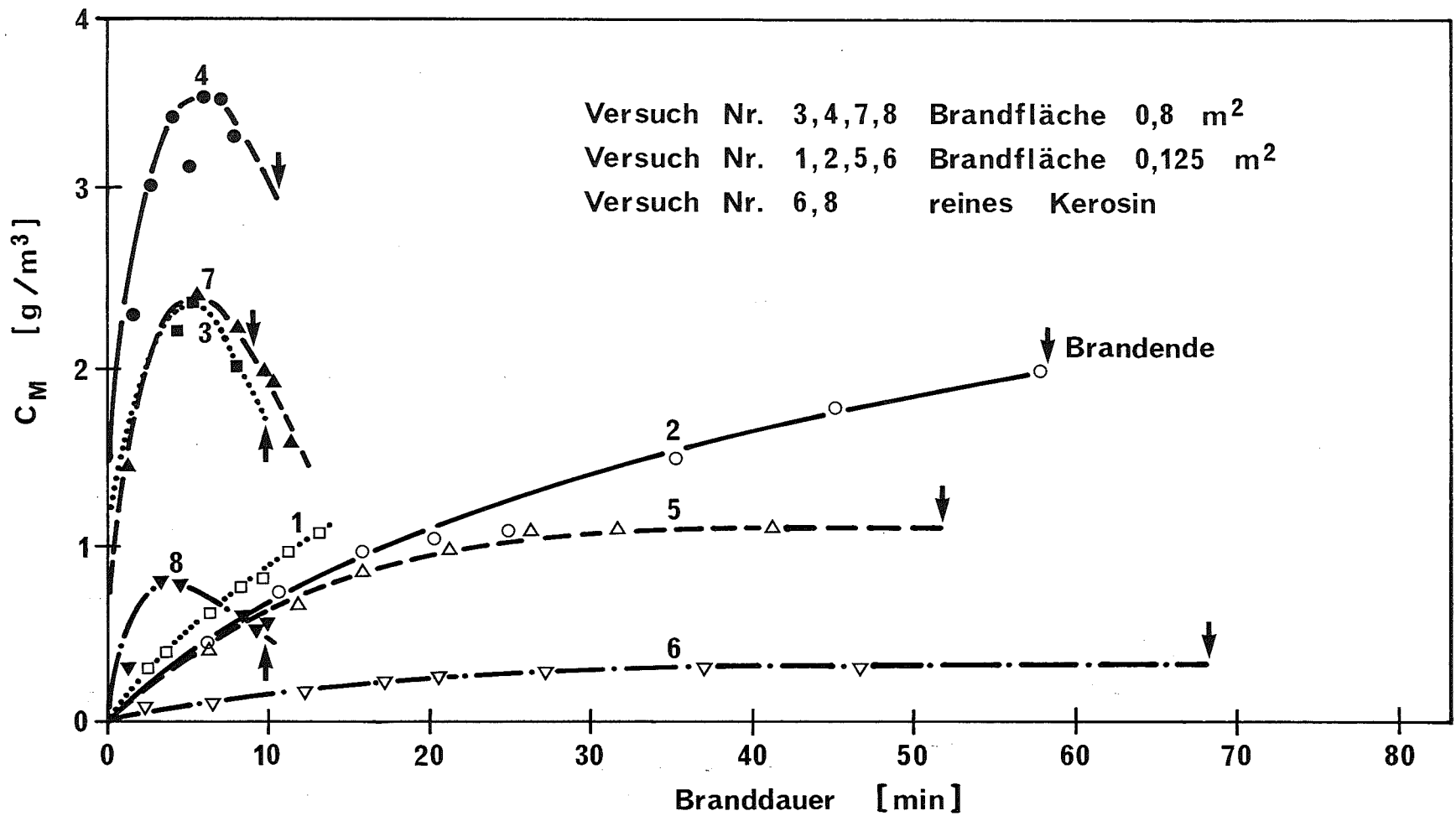


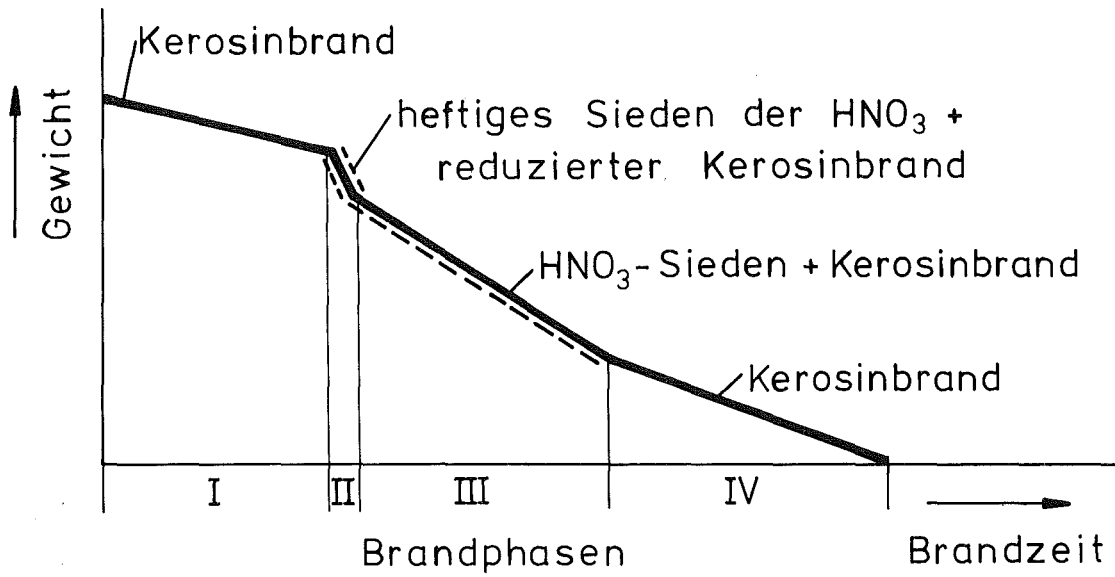
95 h nach Brandende



— 115 —



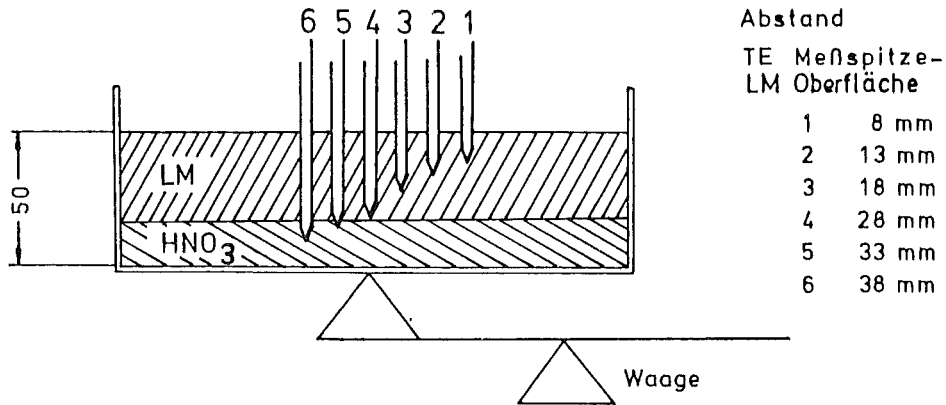
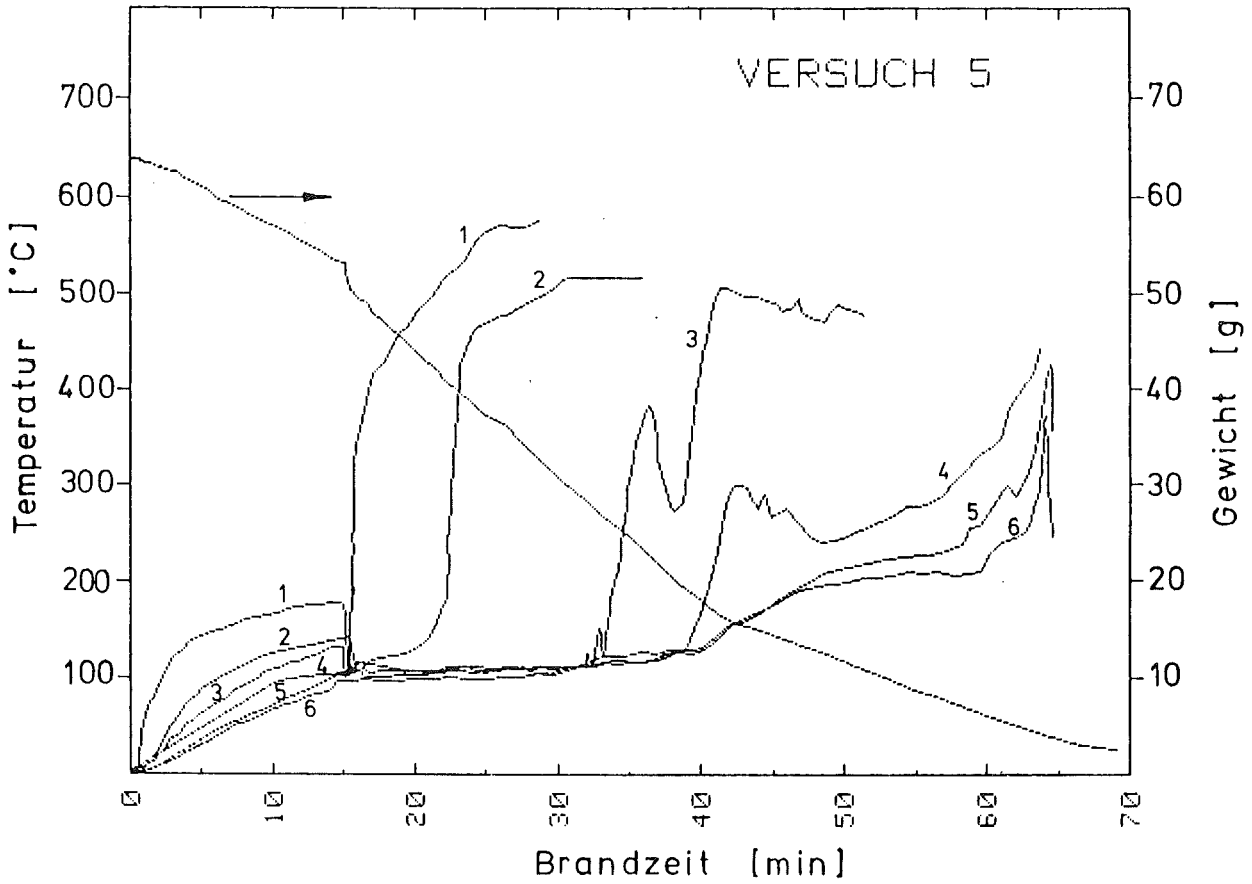




I		II		III		IV	
BR	Zeit	BR	Zeit	BR	Zeit	BR	Zeit
17	13	140	0,4	36	22	15	25
18	14,7	280	0,2	31	26	13	23
18	11,6	96	0,7	32,5	32	19	7
20	11,2	75	0,5	35	34	15	6
18	15,2	281	0,2	31,8	22	13,7	30
22	15,5	375	0,3	37,2	7,9	23	21
16,1	12,7	187	0,2	29,1	38	19	9

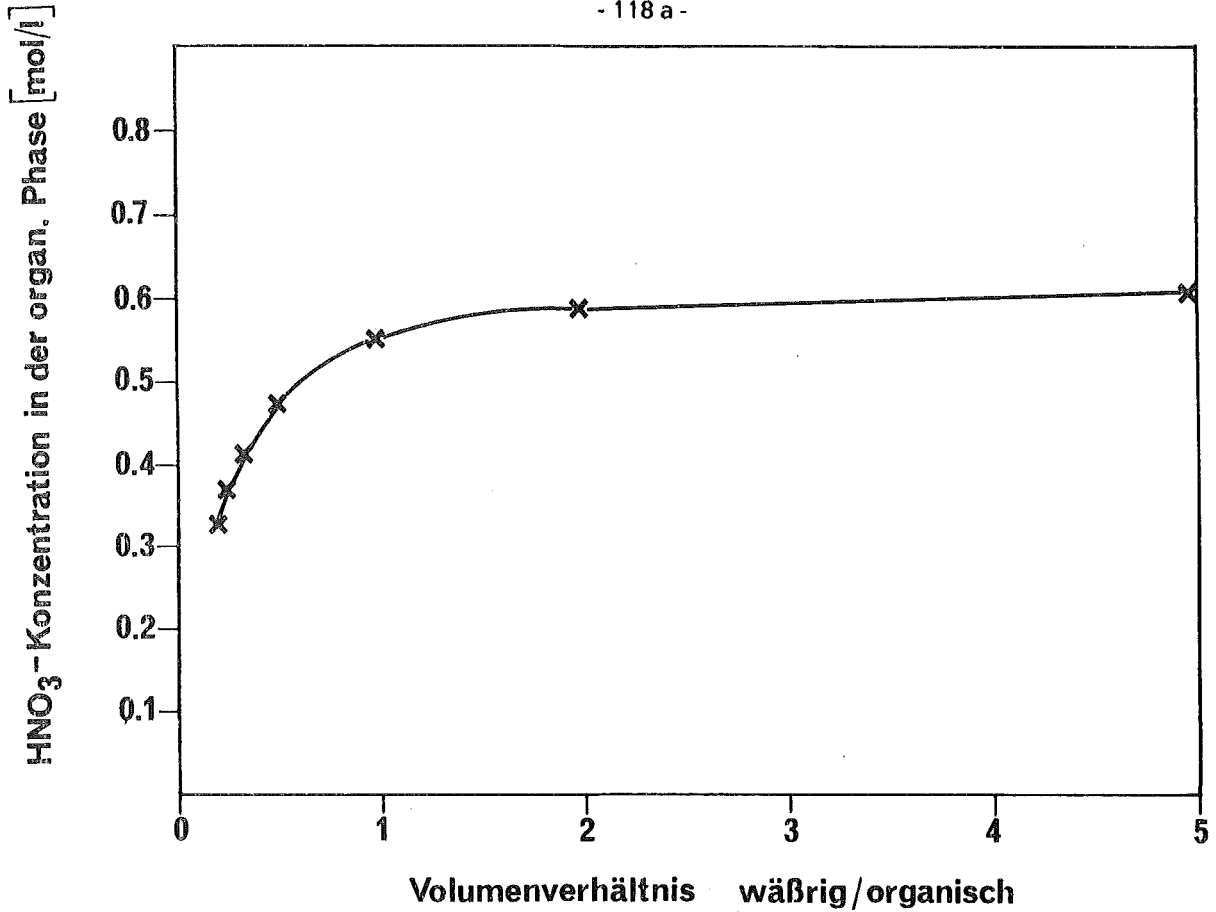
BR $\left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \cdot \text{h}} \right]$

Zeit [min]

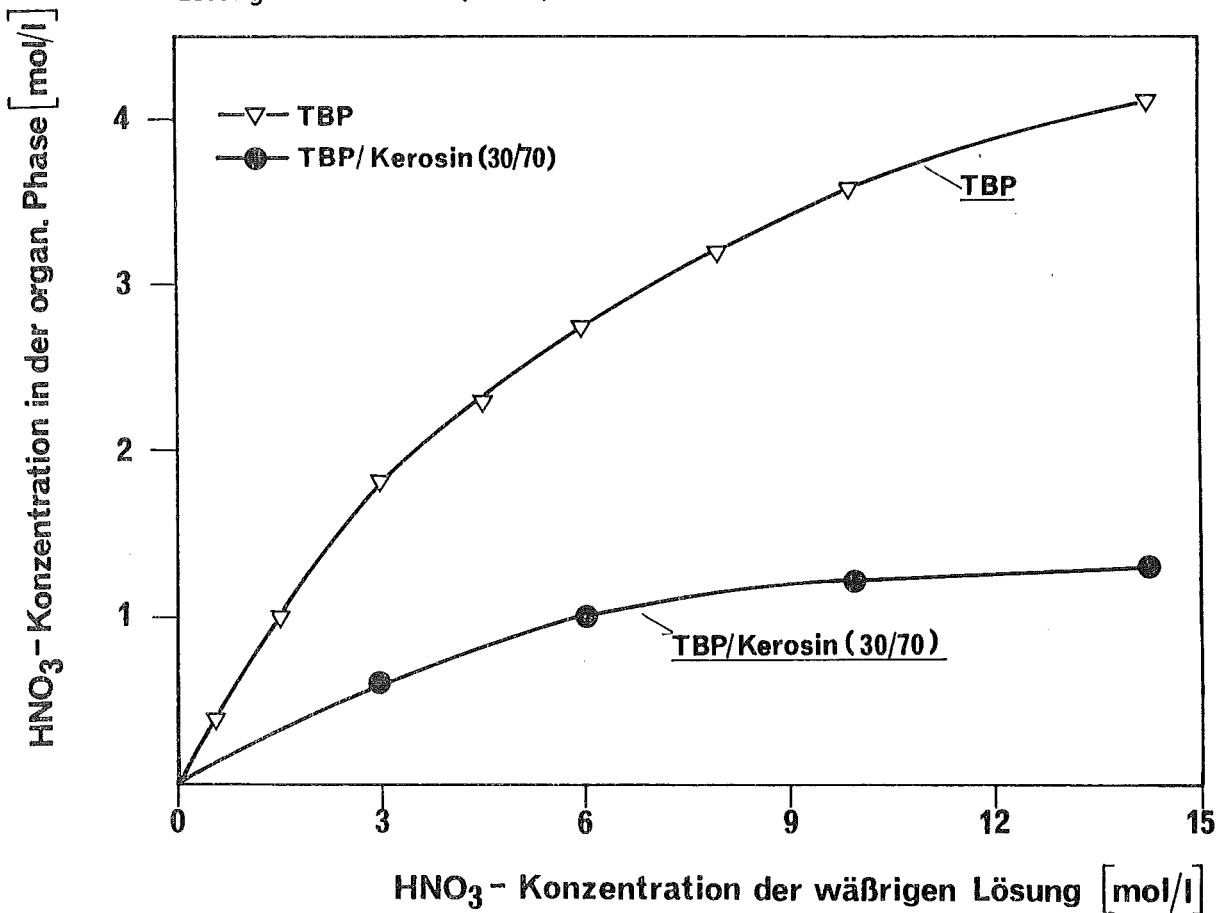


Anordnung der Temperatur-Meßstellen
im Brandgefäß

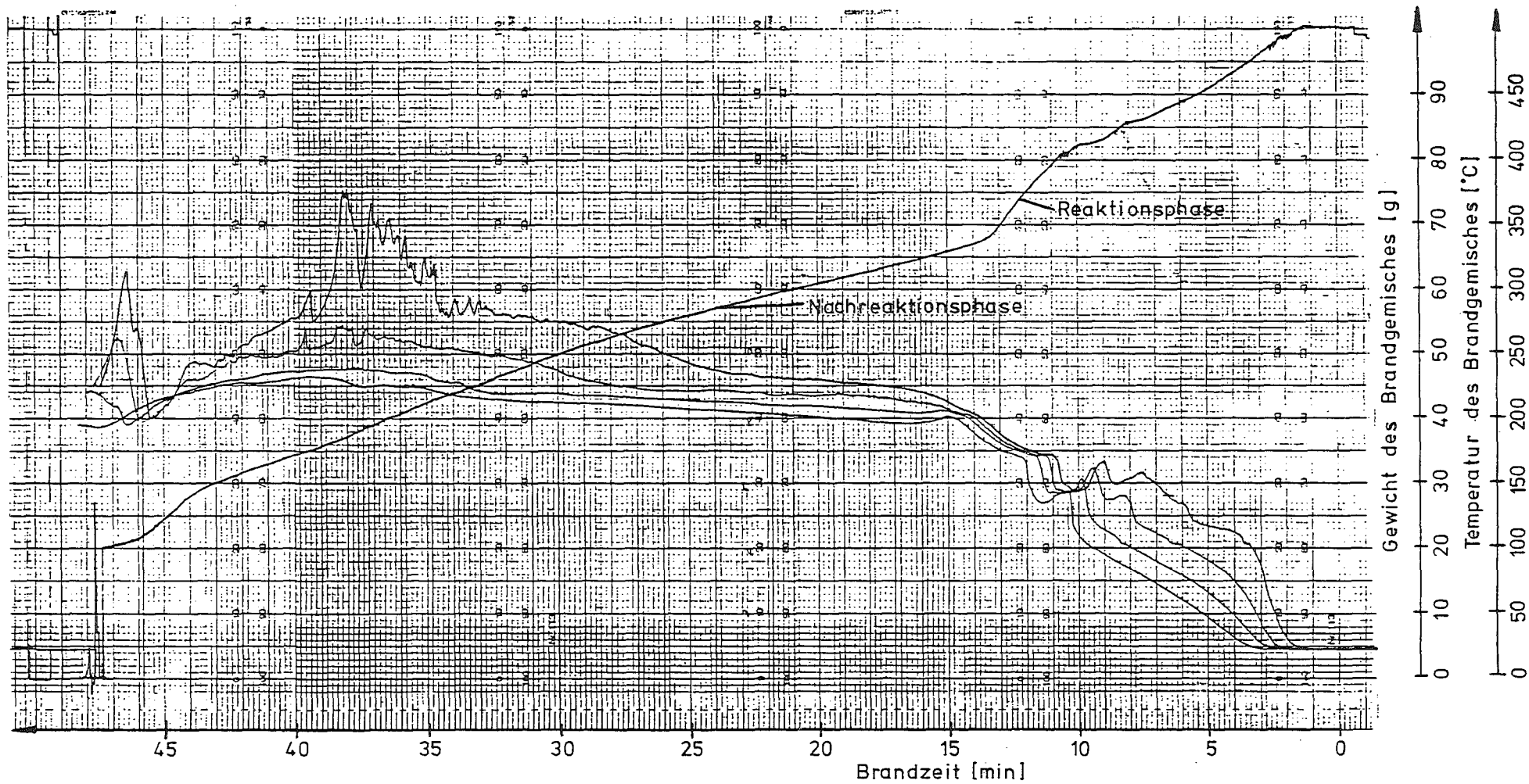




57 Die HNO₃-Konzentration in der organischen Phase in Abhängigkeit vom Volumenverhältnis wäbrig/organisch beim Extrahieren von 3molarer HNO₃ wäßriger Lösung mit TBP/Kerosin (30/70) Gemisch

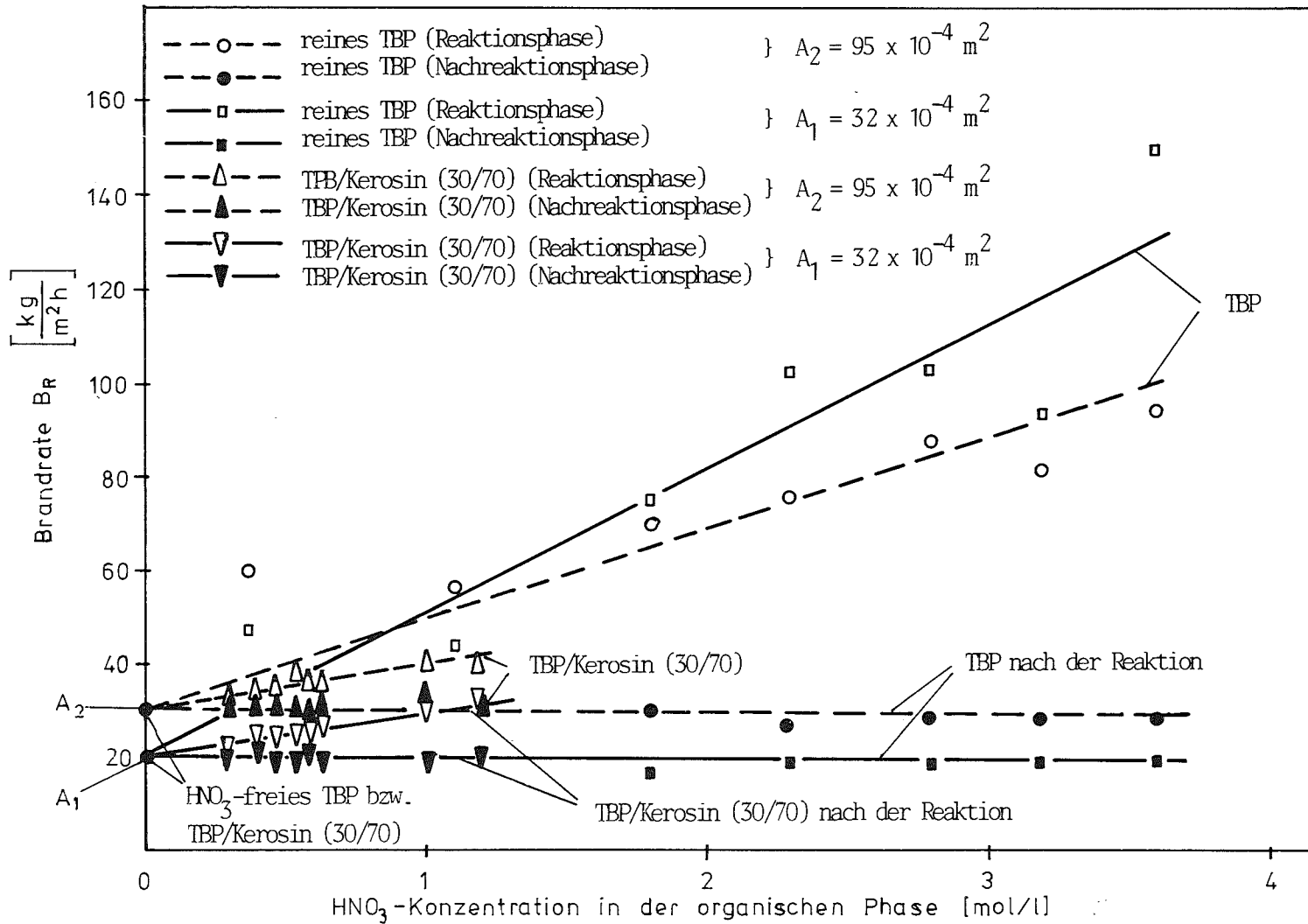


58 Die HNO₃-Sättigungskonzentration in der organischen Phase in Abhängigkeit von der HNO₃-Konzentration der wäßrigen Lösung beim Extrahieren mit reinem TBP/bzw. TBP/Kerosin (30/70) Gemisch

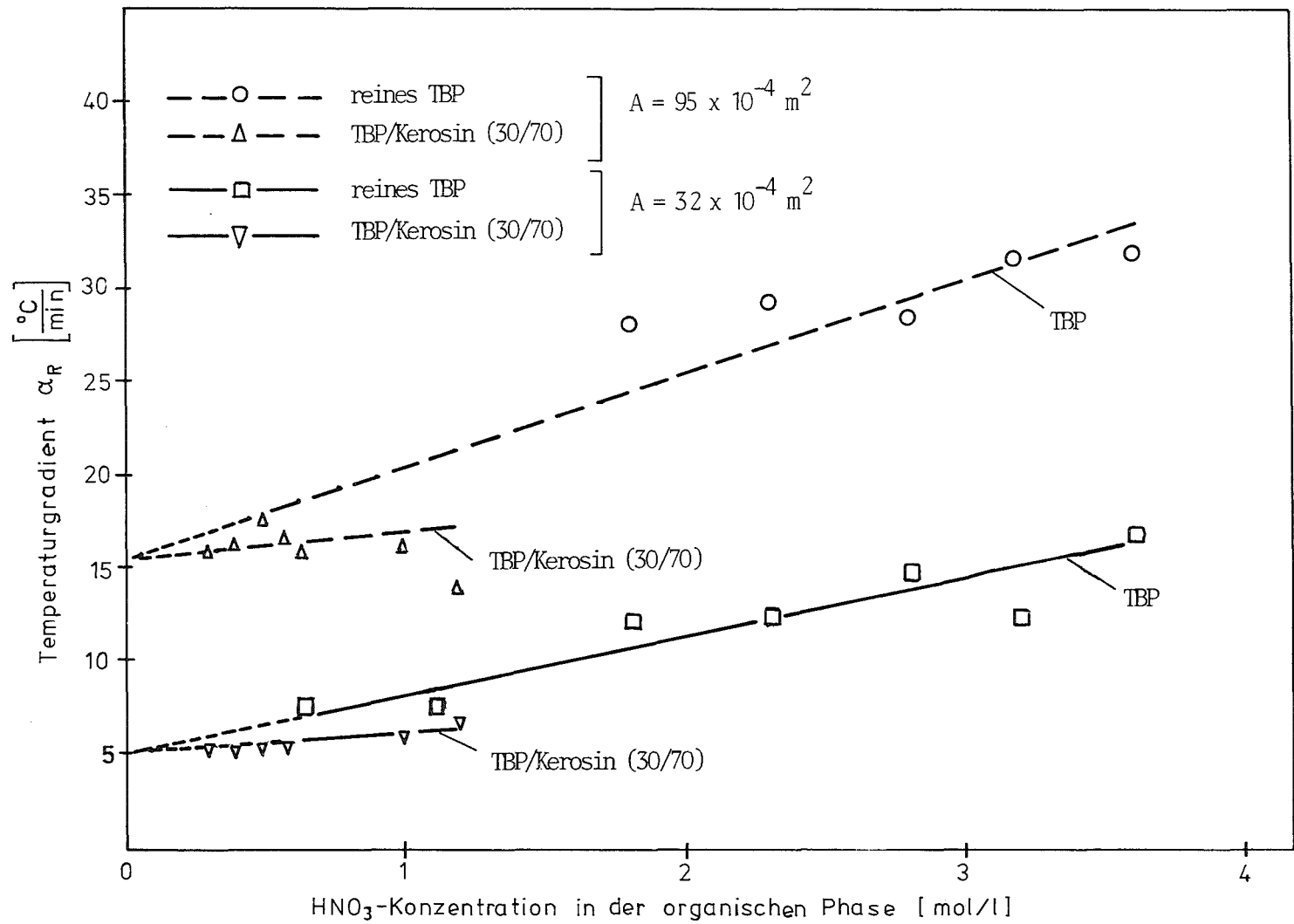


59

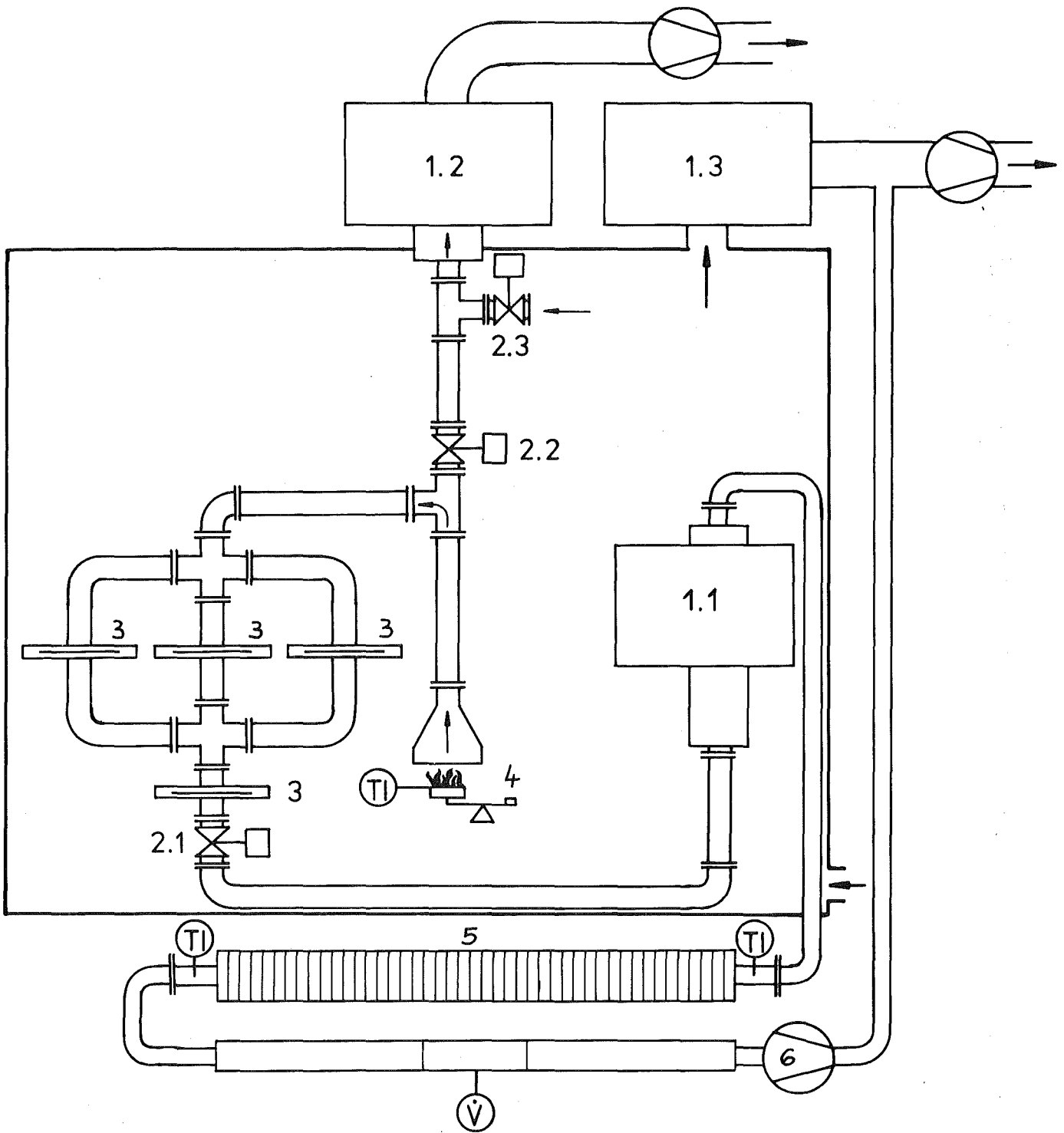
Gewichtsabnahme des Brandgemisches bzw. sein Temperaturverlauf mit der Brandzeit
 (reines TBP, Brandfläche $A = 32 \times 10^{-4} \text{ m}^2$, HNO_3 -Konzentration in der organischen
 Phase $c_{\text{HNO}_3} = 2,8 \text{ mol/l}$)



50 Die Brandrate zum Zeitpunkt der heftigsten Reaktion in Abhängigkeit von der HNO₃-Konzentration in der organischen Phase



61 Der Temperaturgradient in Abhängigkeit von der HNO₃-Konzentration in der organischen Phase



1 Hepa Filter

2 Ventile

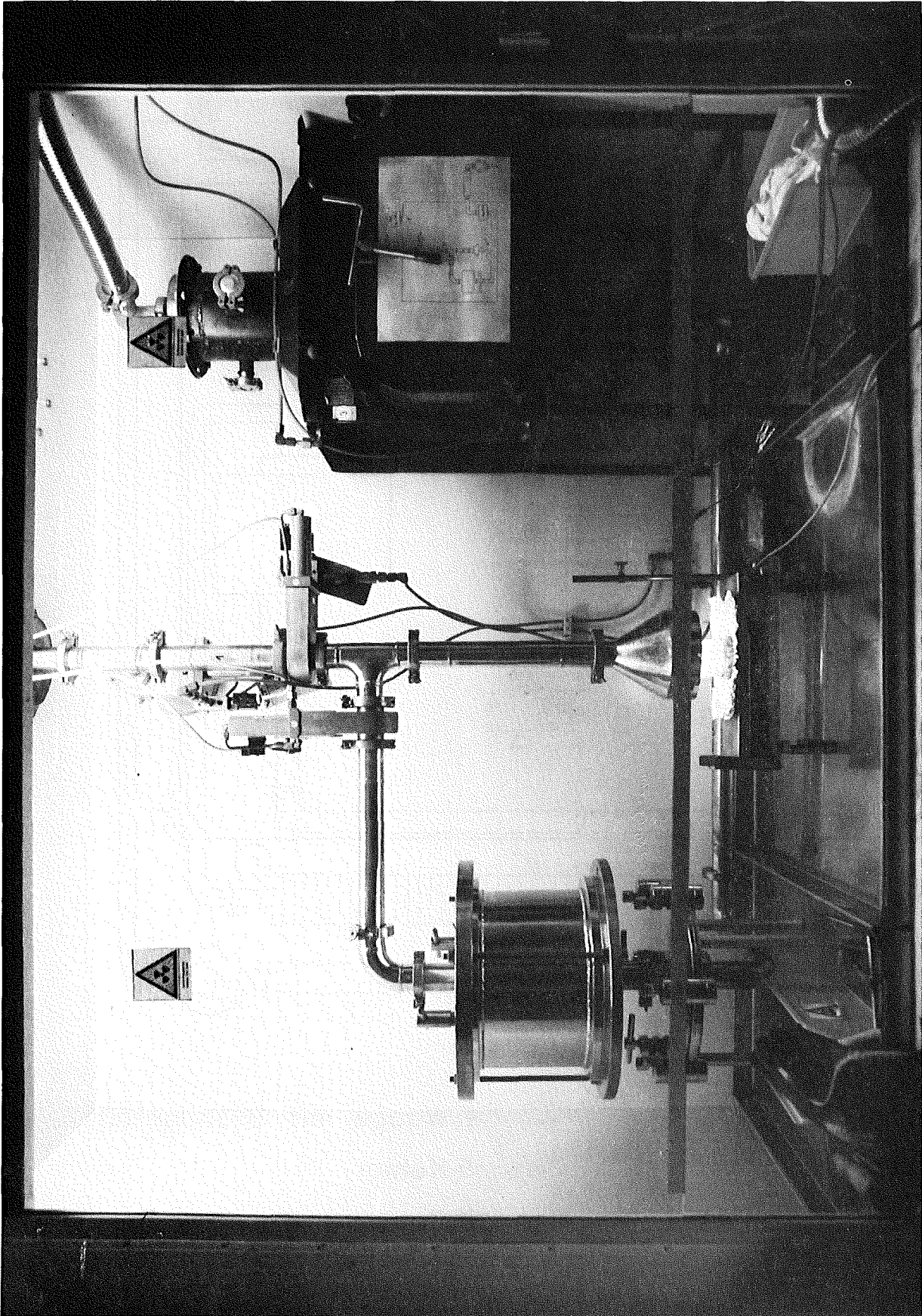
3 Membranfilter

4 Waage mit Brandgefäß

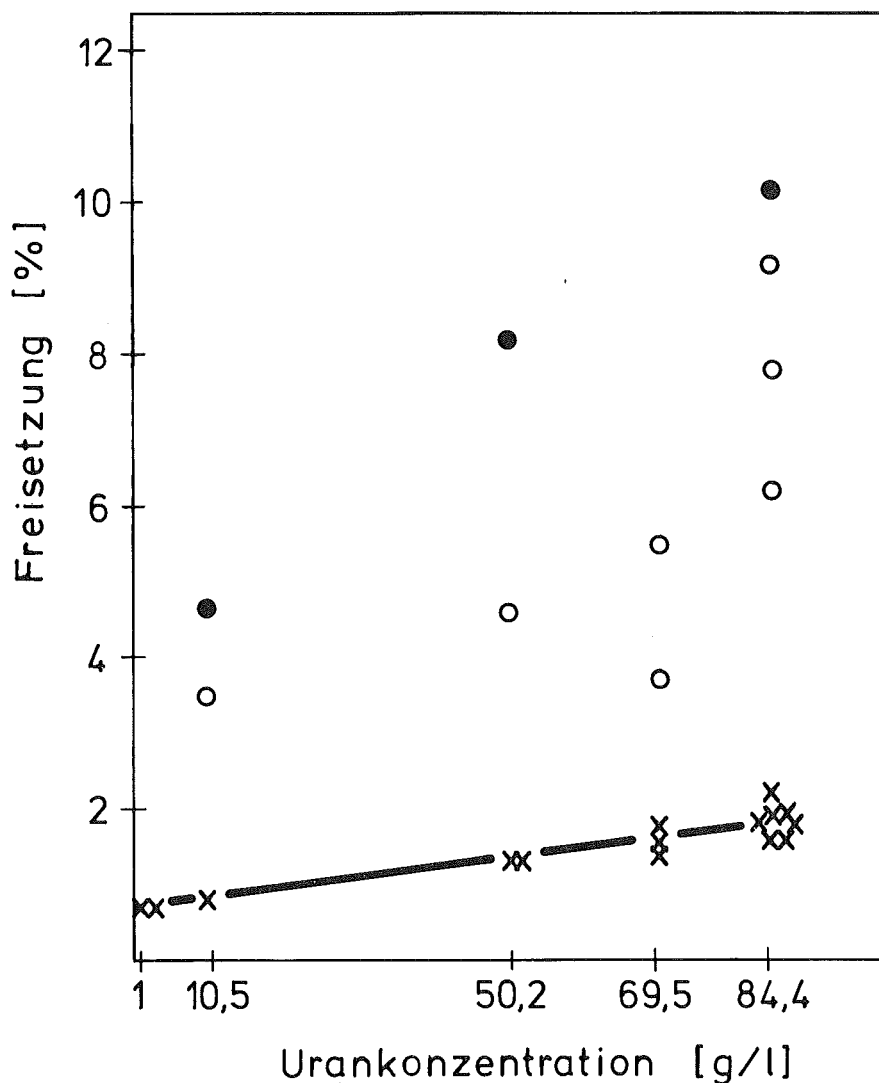
5 Kühler

6 Pumpe

62 Schematische Darstellung der Versuchsanordnung zur Bestimmung der Uranfreisetzung



63 Versuchsaufbau



x nur organische Phase

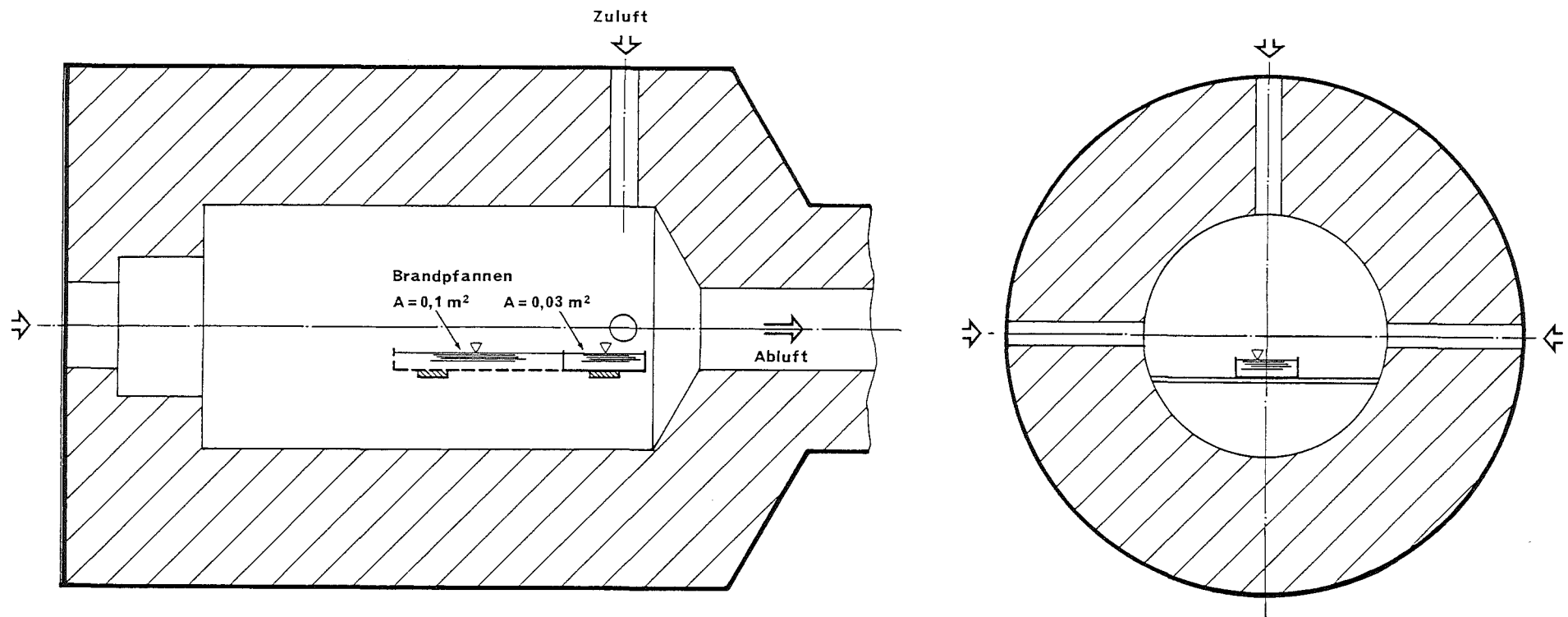
o organisch / wäßrig 3 : 1 (Volumenanteile)

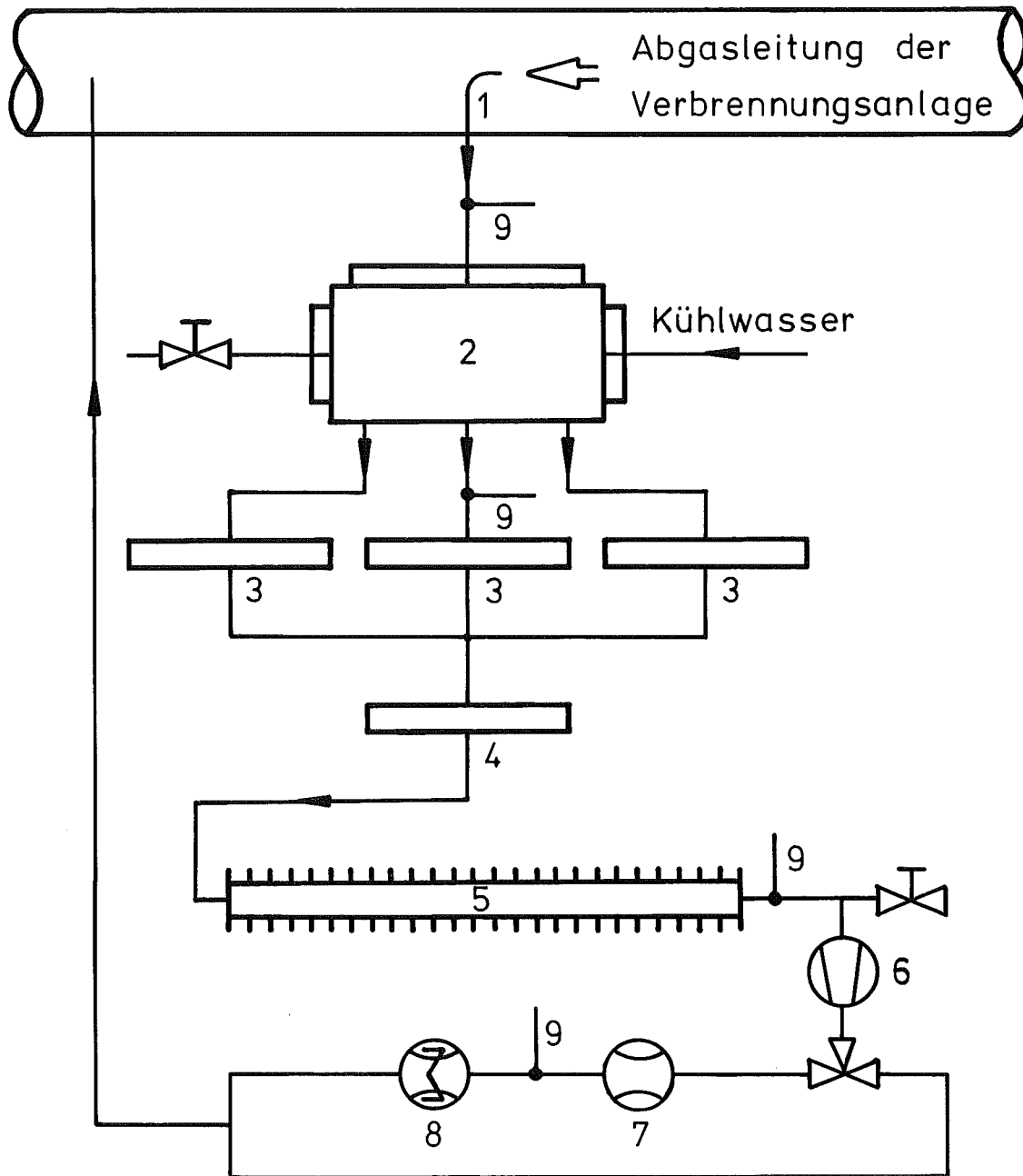
• organisch / warig 1 : 1 (Volumenanteile)

64 Uranfreisetzung bei LM - Bränden (Labormastab)

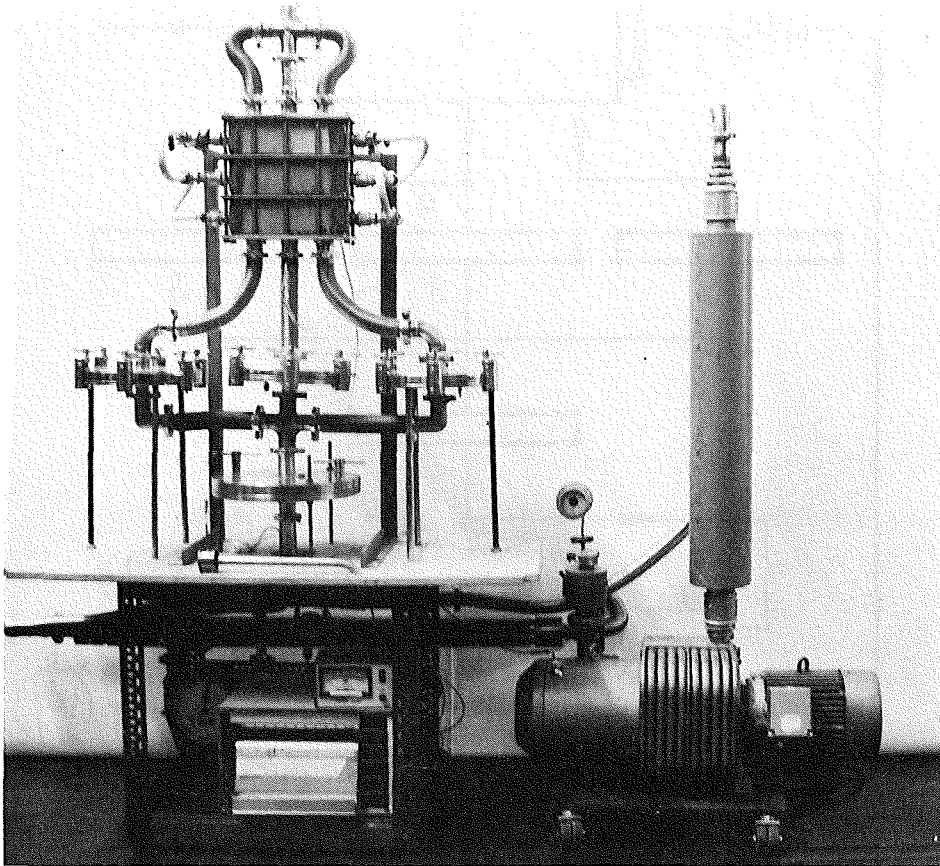
organische Phase: Kerosin/TBP 70/30

wäßrige Phase: HNO₃ 3 - molar

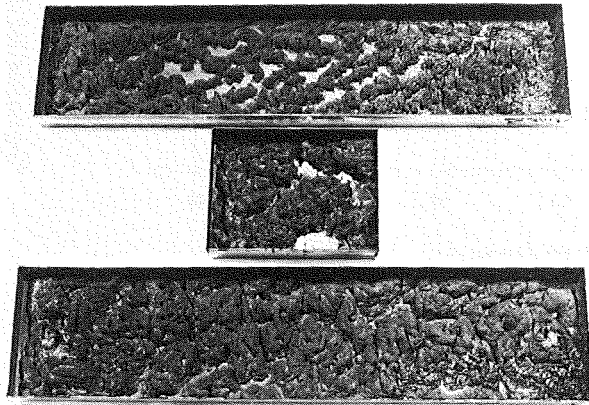




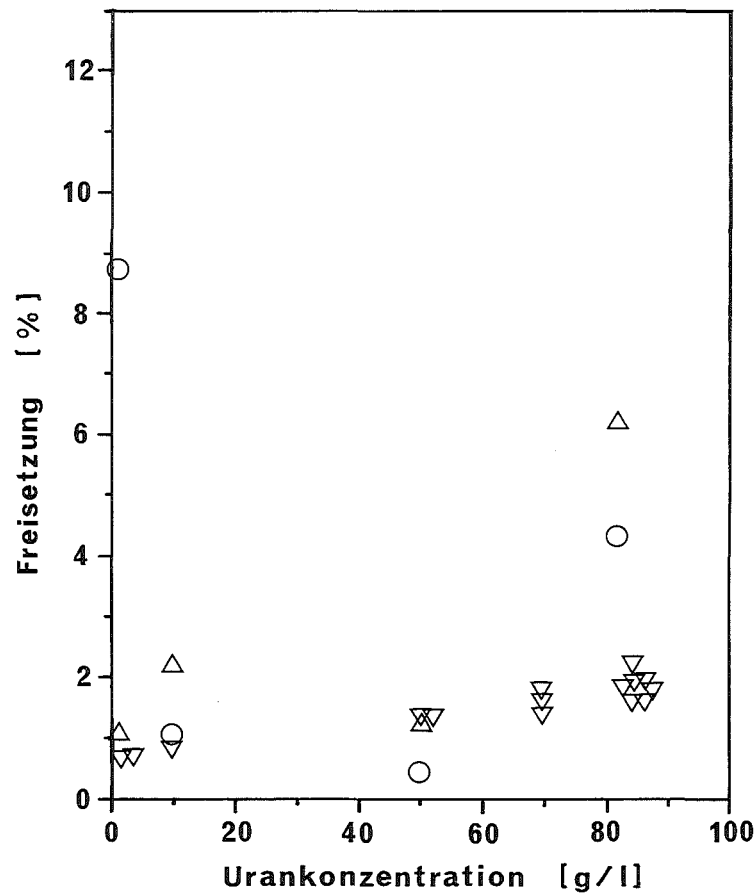
- | | | | |
|---|-------------------|---|-----------------|
| 1 | Probenahmesonde | 6 | Pumpe |
| 2 | Gaskühler | 7 | Durchflußmesser |
| 3 | Analysefilter | 8 | Gaszähler |
| 4 | Sicherheitsfilter | 9 | Thermoelemente |
| 5 | Kühler | | |



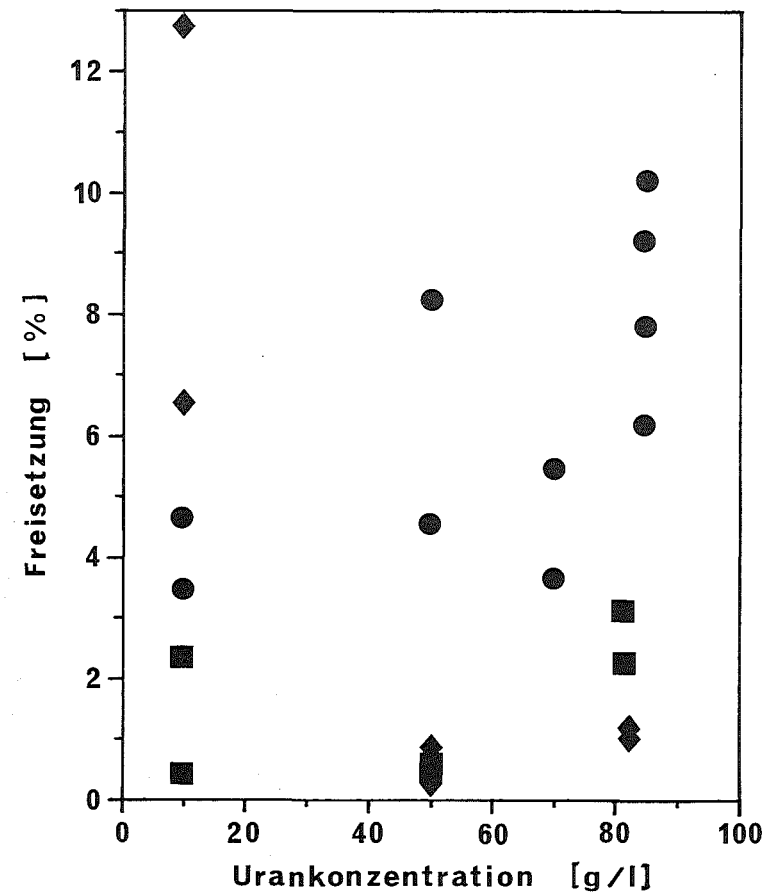
67 Probenahmeverrichtung



68 Feste Rückstände in Brandpfannen

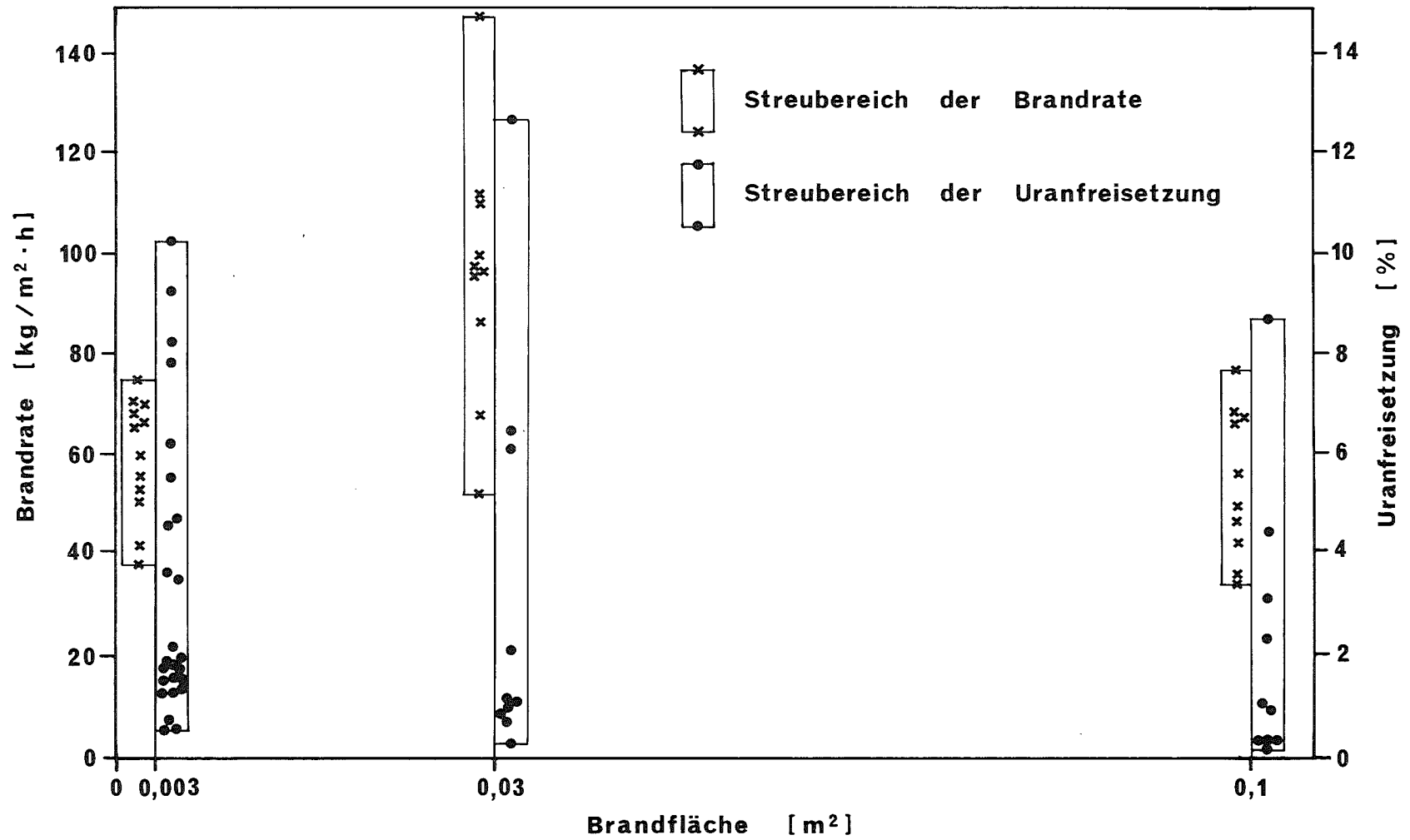


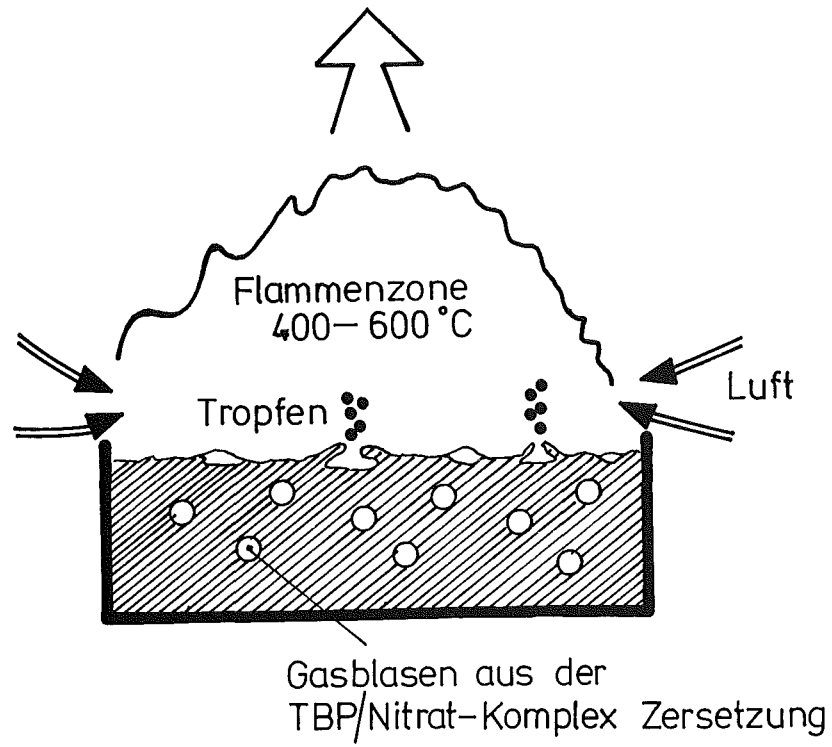
nur organische Phase:
 ▽ Brandfläche 0,0032 m²
 △ Brandfläche 0,03 m²
 ○ Brandfläche 0,1 m²



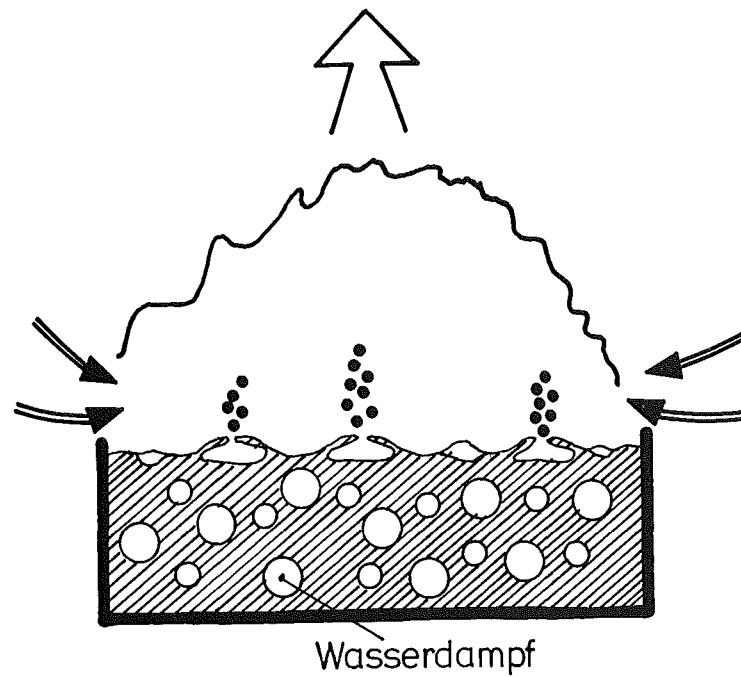
Gemischbrände organisch/wässrig:
 ● Brandfläche 0,0032 m²
 ◆ Brandfläche 0,03 m²
 ■ Brandfläche 0,1 m²



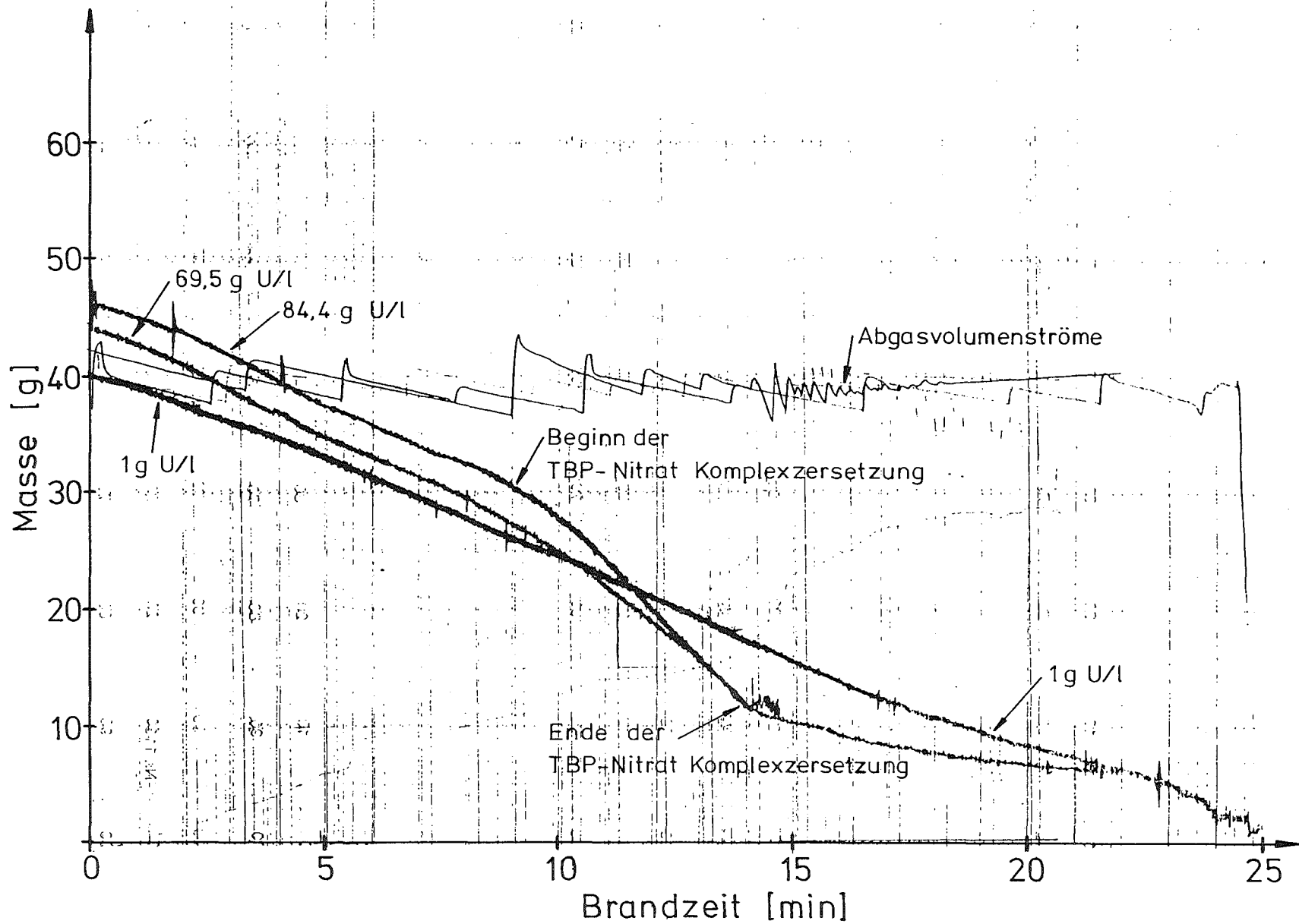




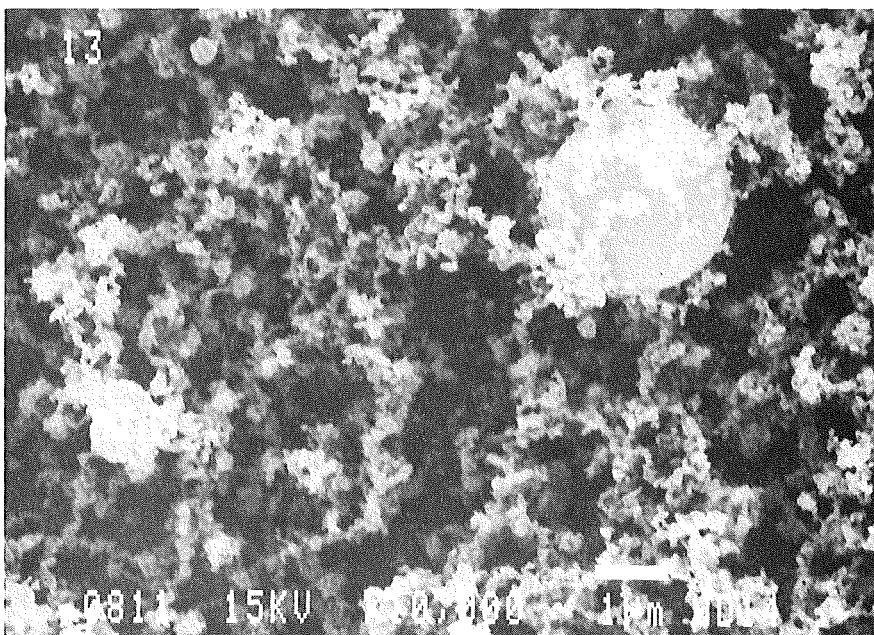
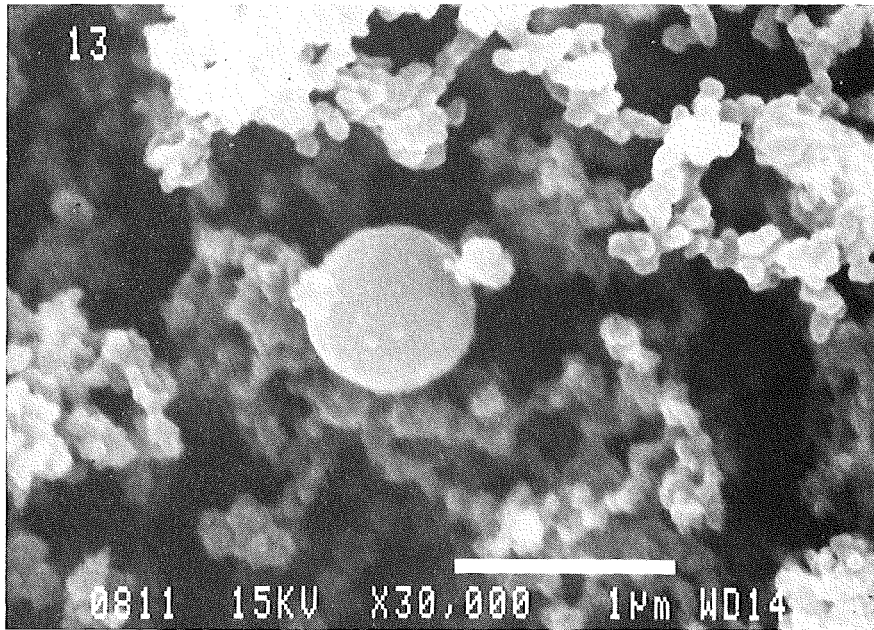
LM Brand



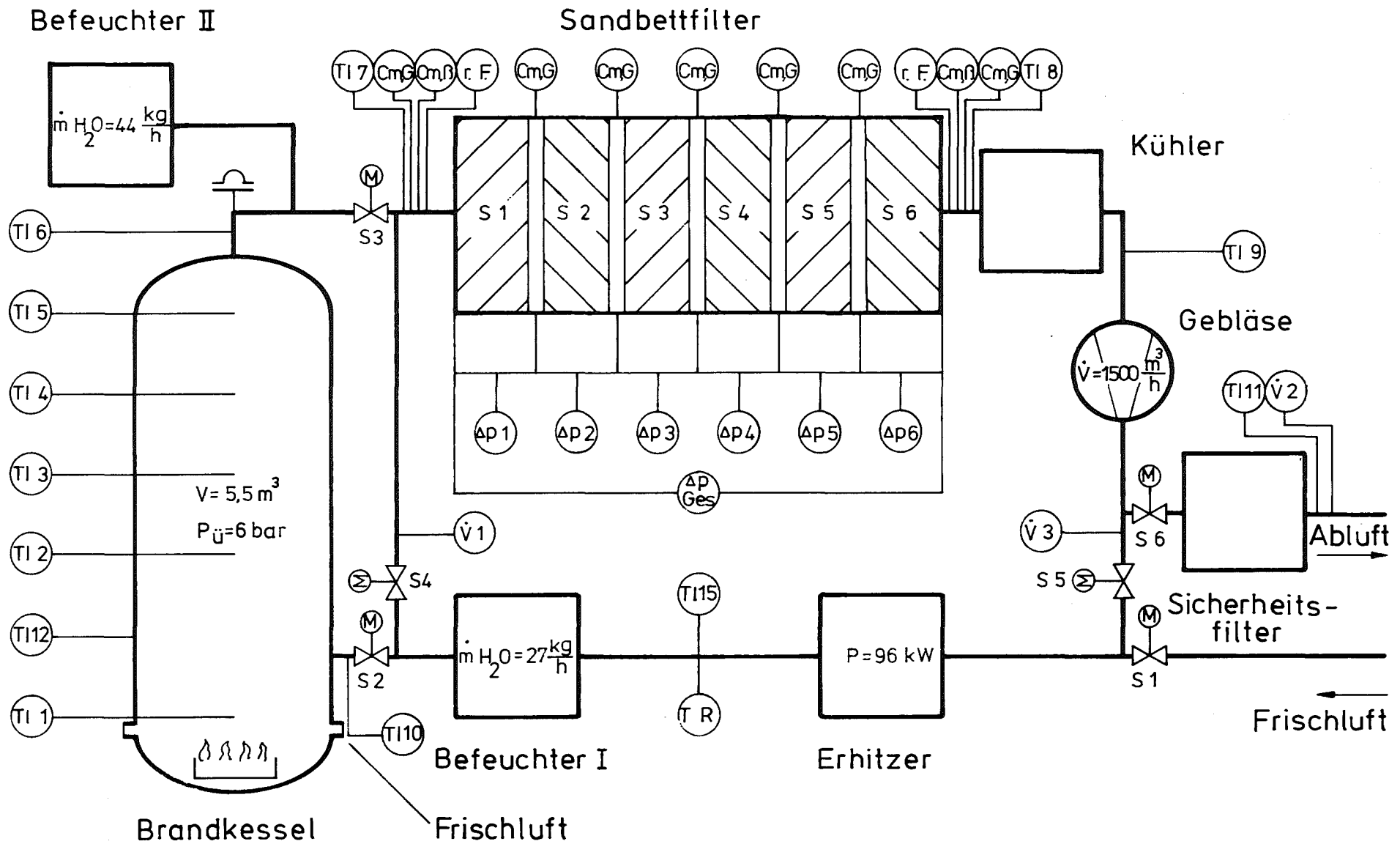
Gemischbrand

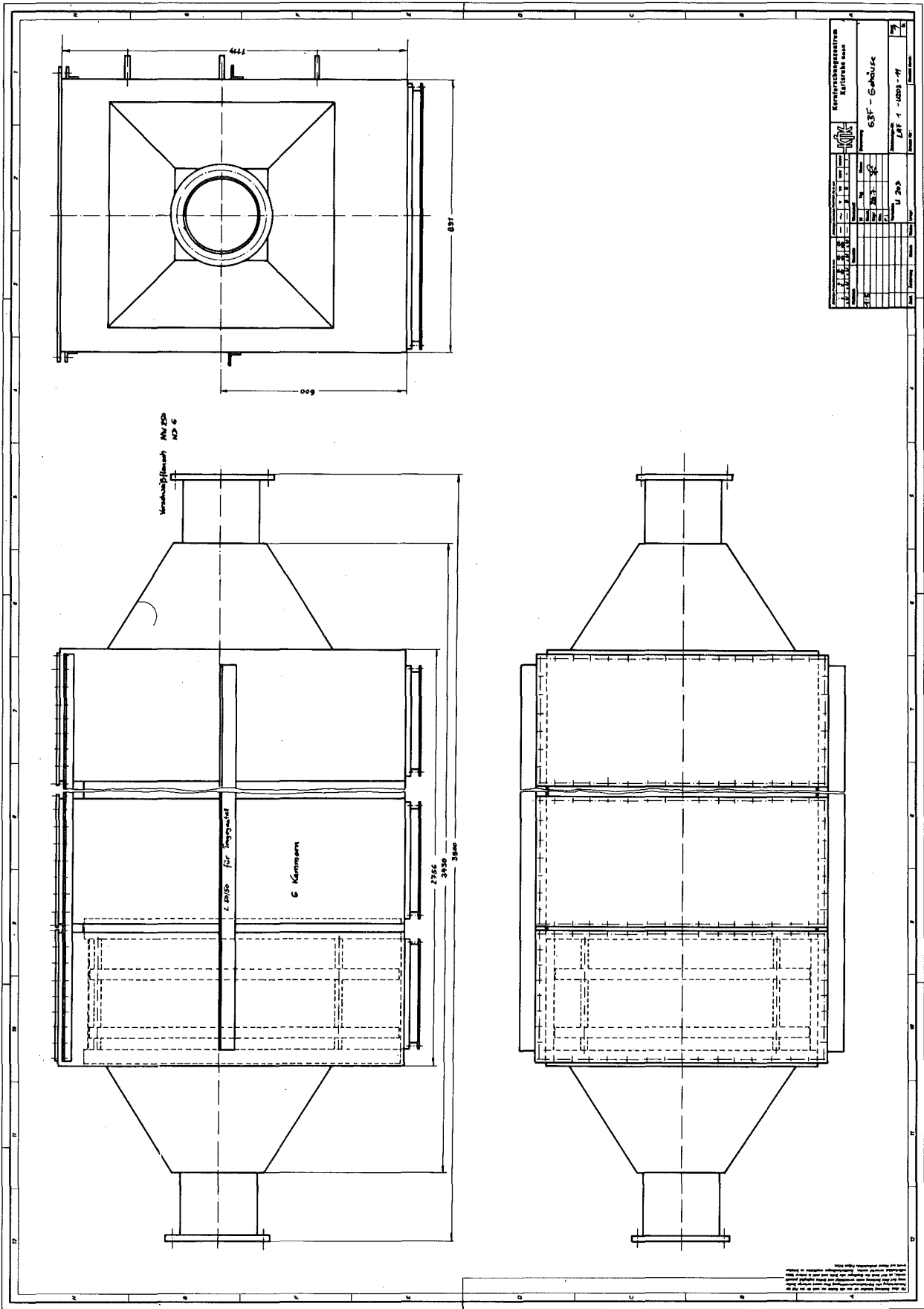


72 Brandverlauf bei verschiedenen Urankonzentrationen

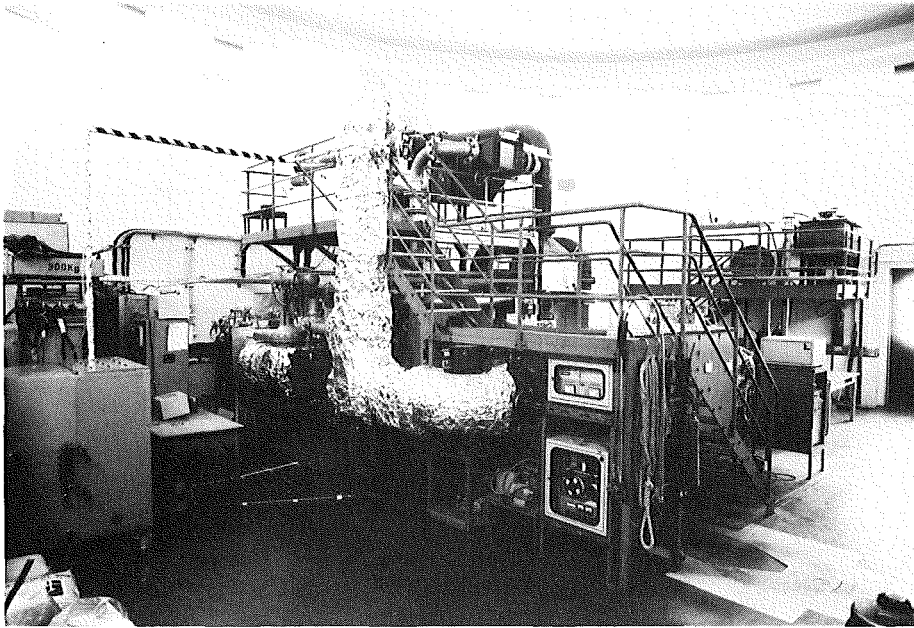


73 Rußaerosol und Uran-Partikel

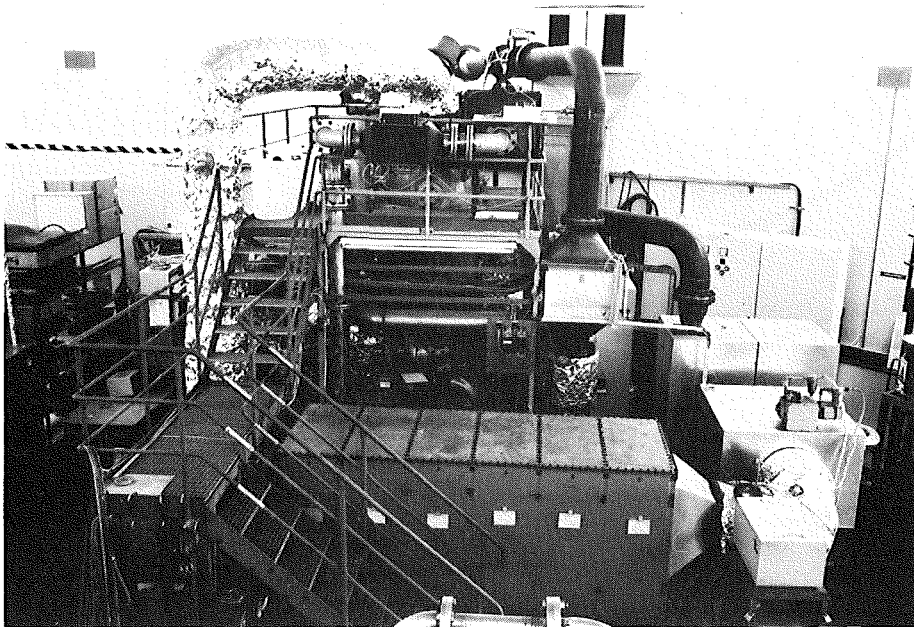




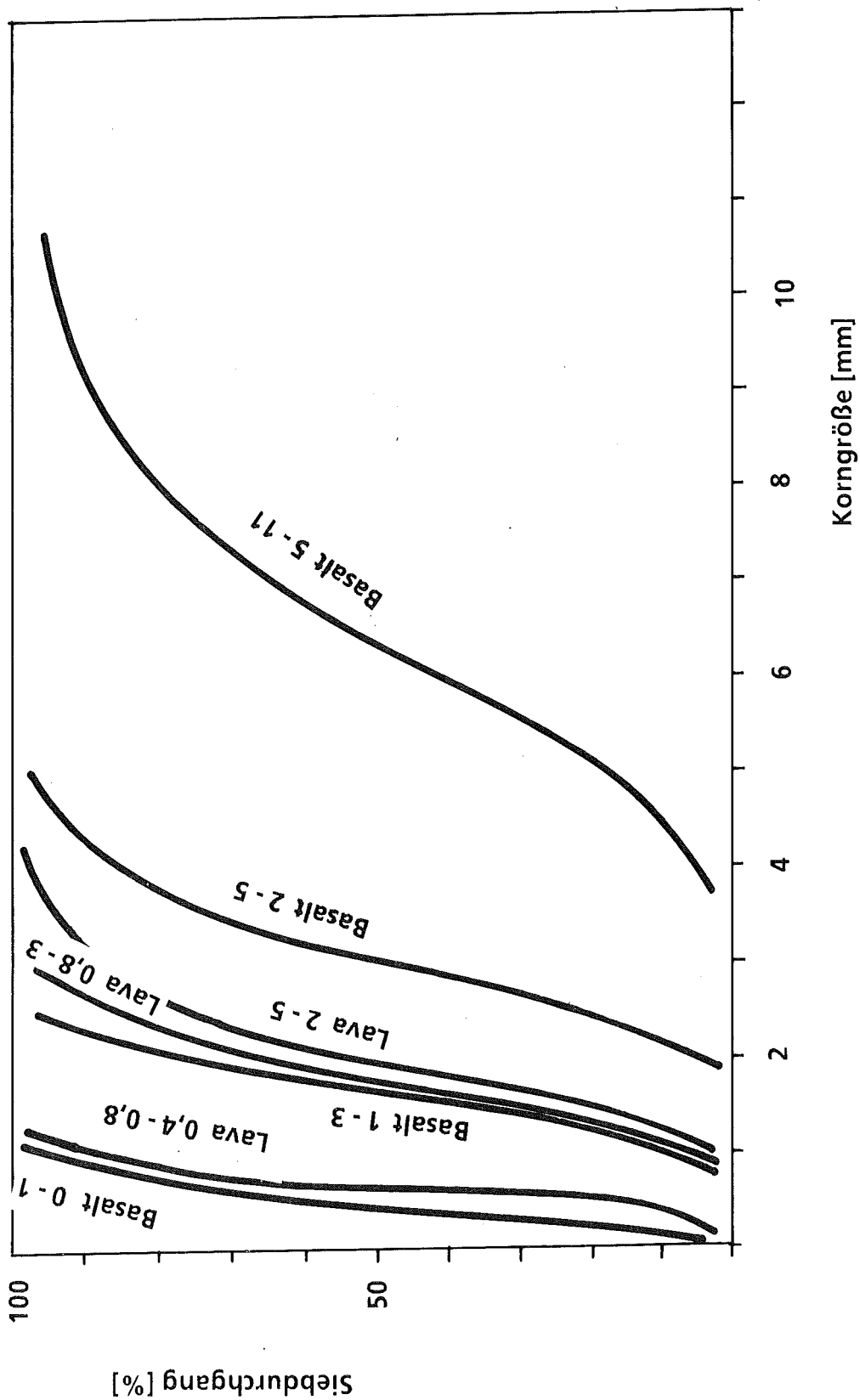
75 SF₆- Gehäuse I

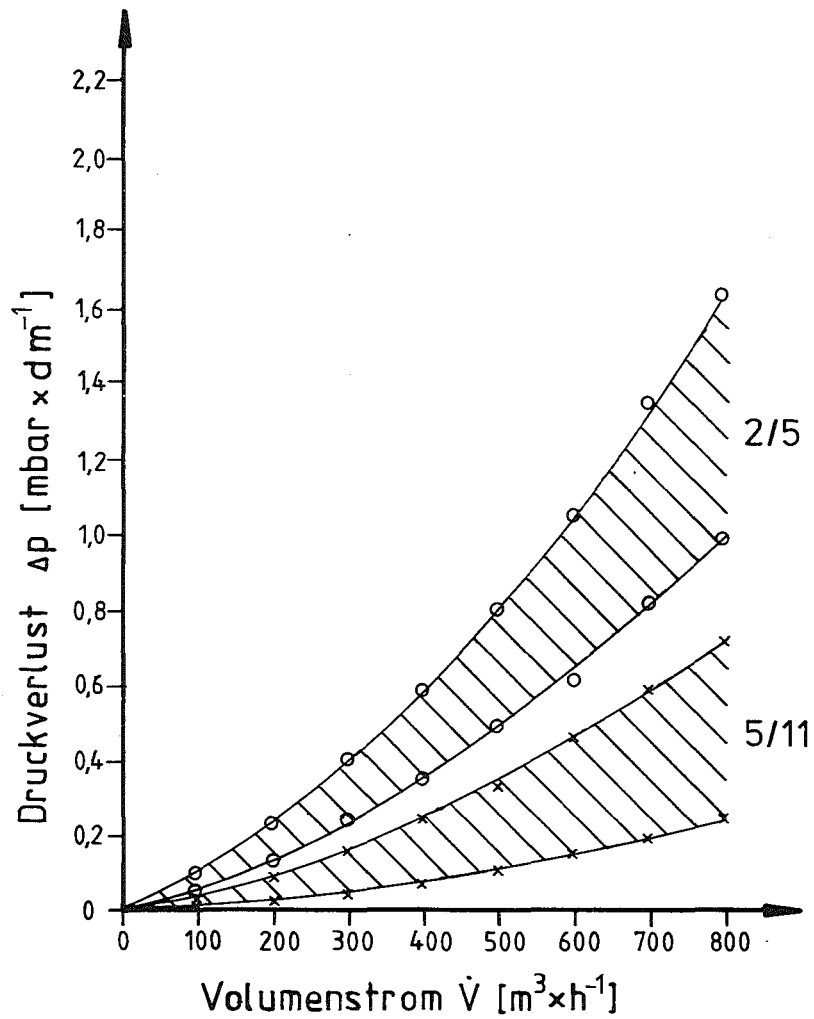


Rohgasseite des Versuchskreislaufes
mit radiometrischer Meßeinrichtung

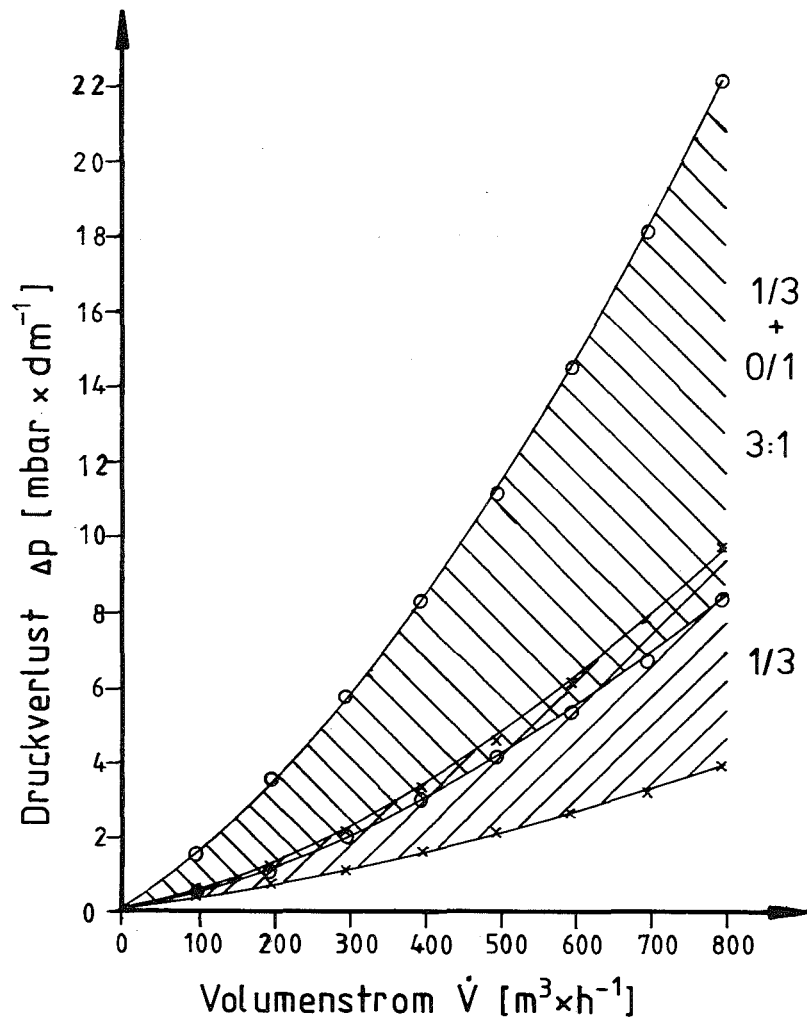


Versuchskreislauf mit Filter im Vordergrund

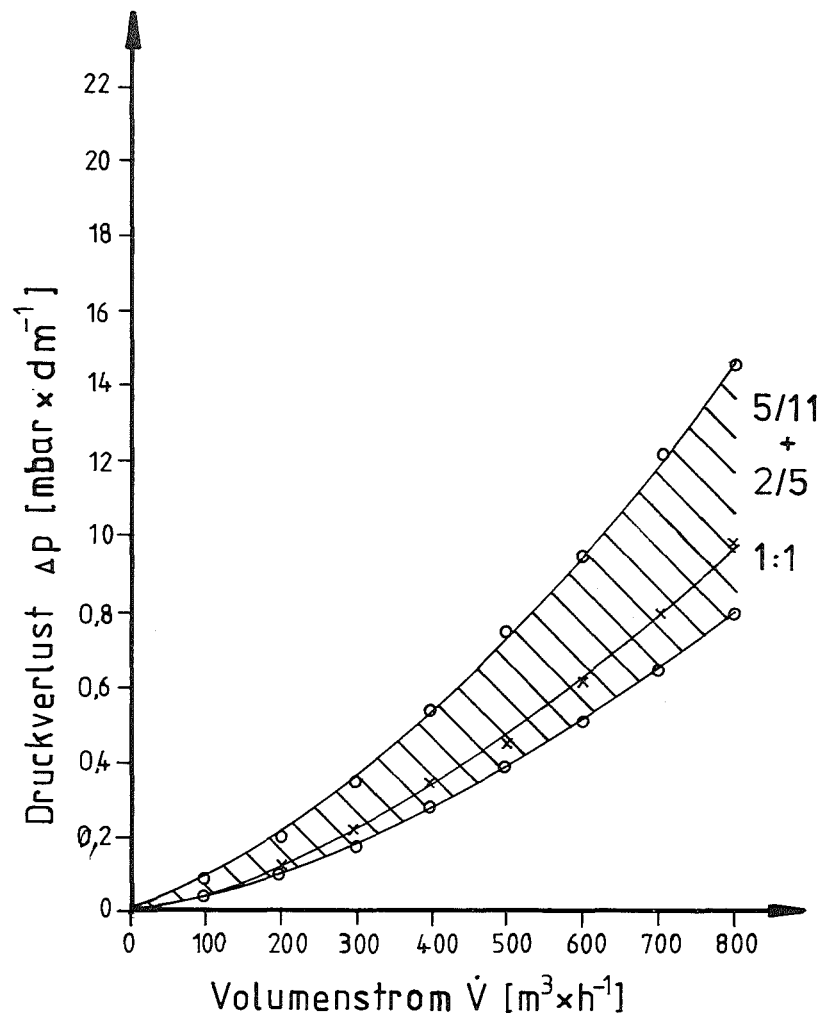




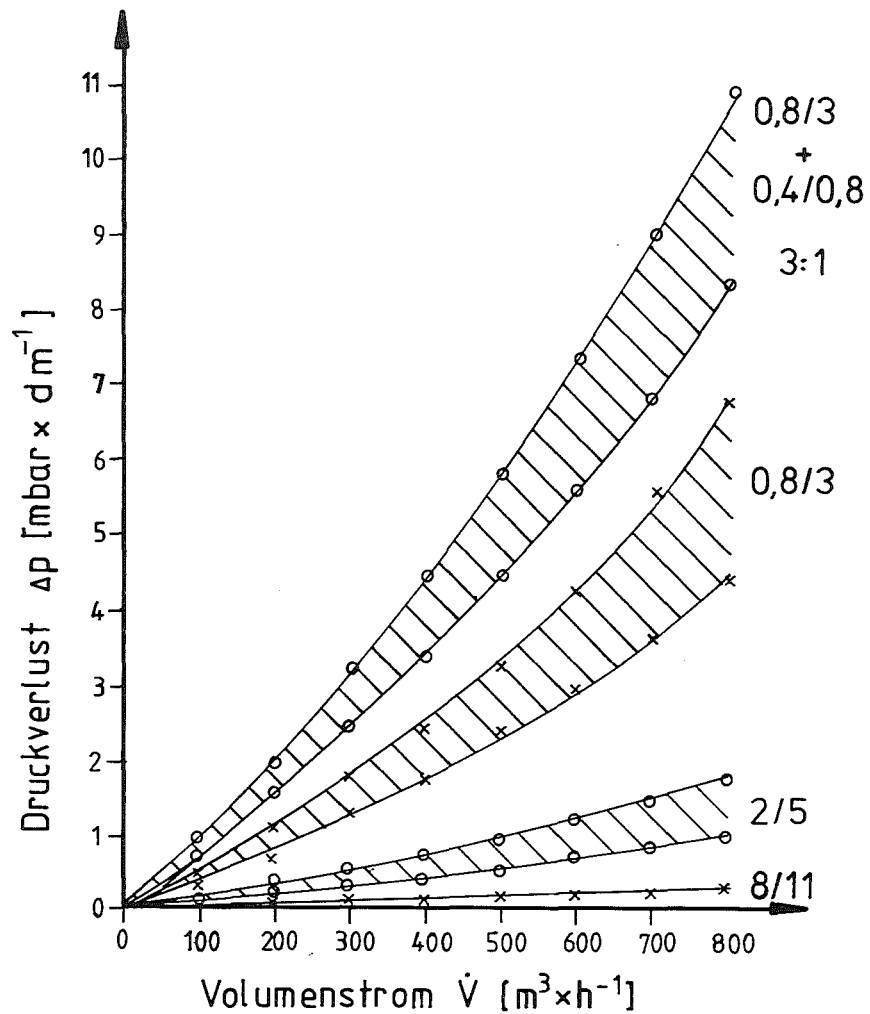
78 Druckverlust von Basalt-Sand
Körnung 5/11 und 2/5



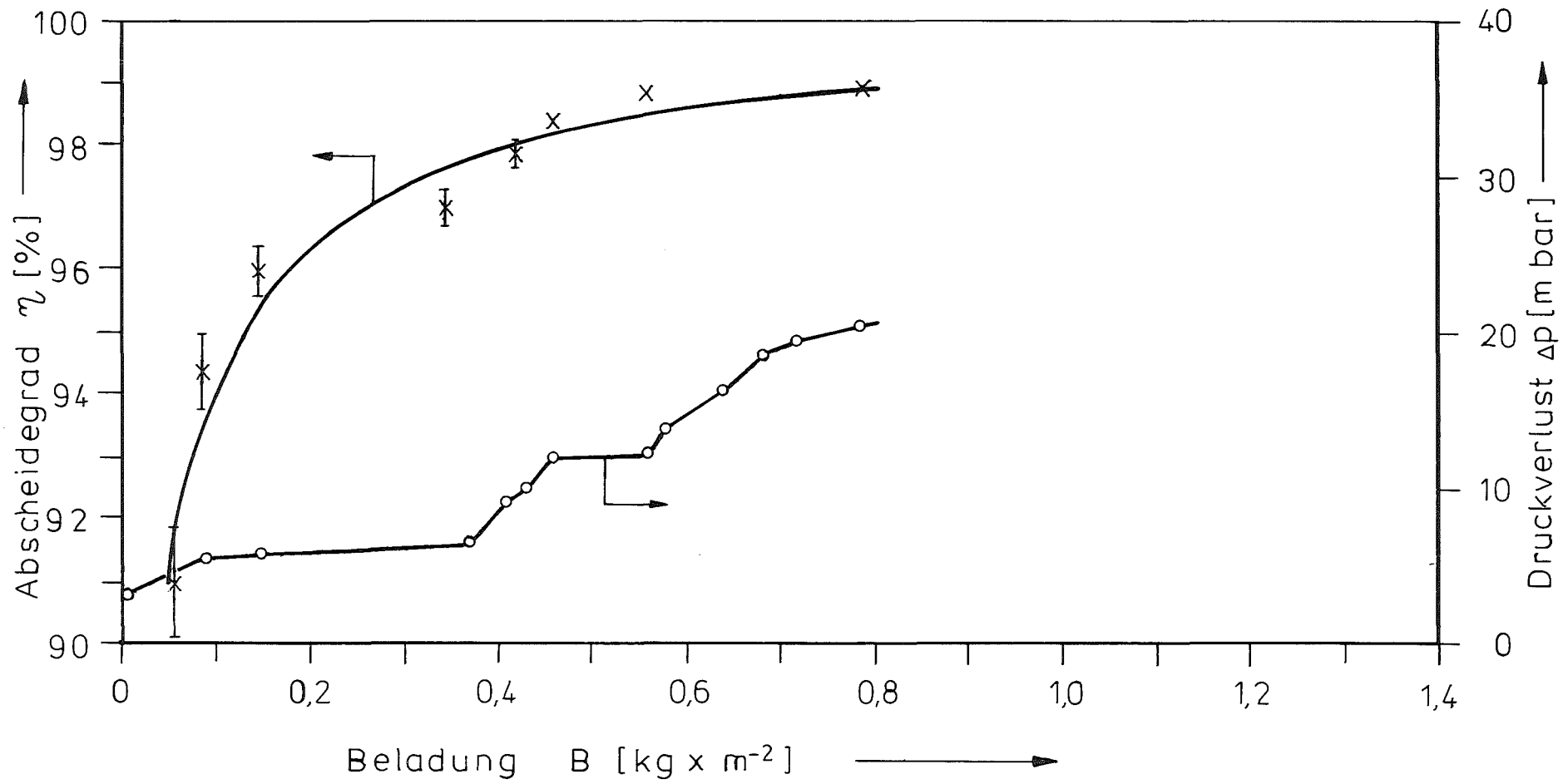
79 Druckverlust von Basalt-Sand
Körnung 5/11 und Mischung 1/3 + 0/1; 3:1



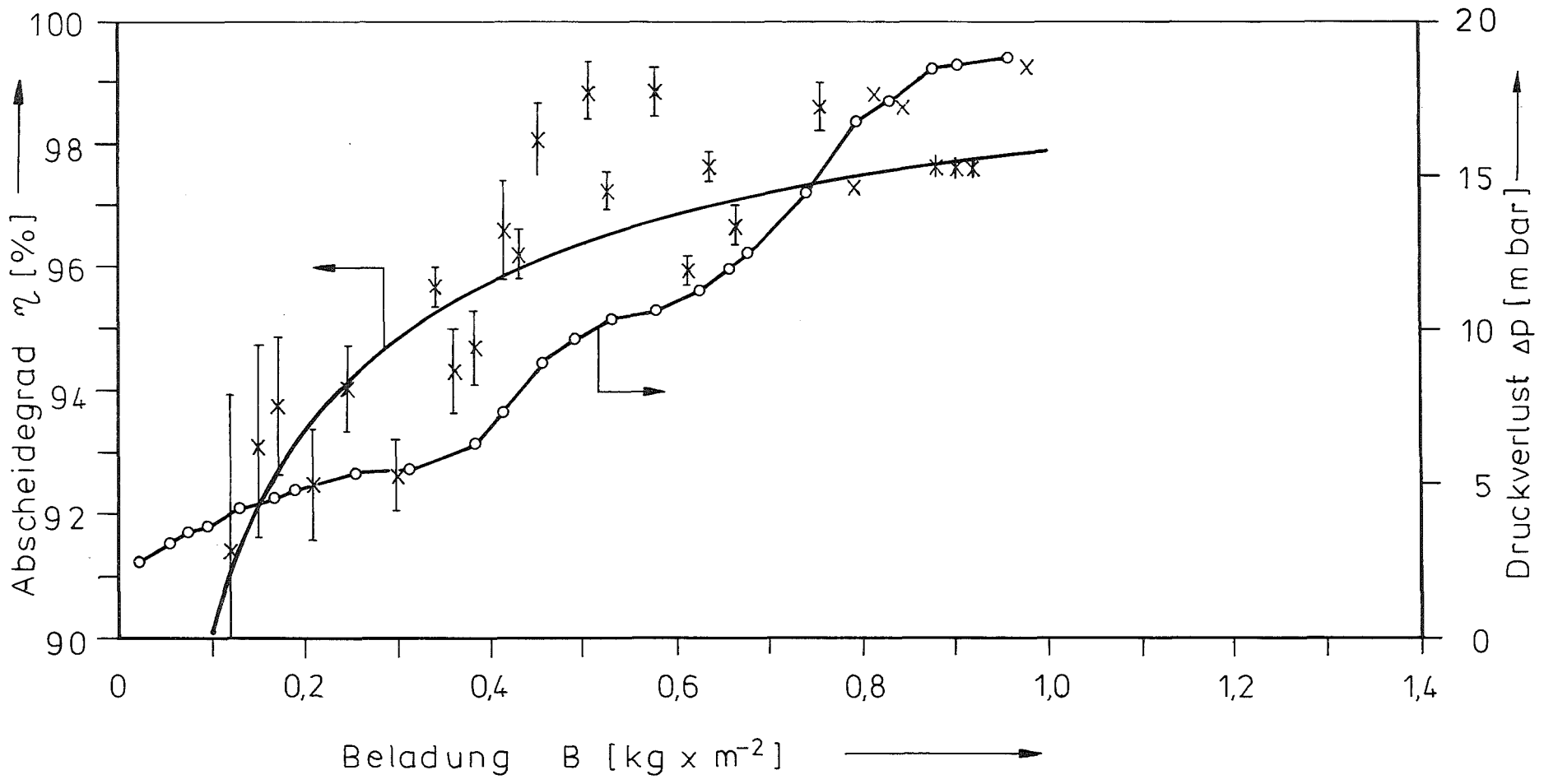
80 Druckverlust von Basalt-Sand
Mischung 5/11 + 2/5, 1:1 und 2:1



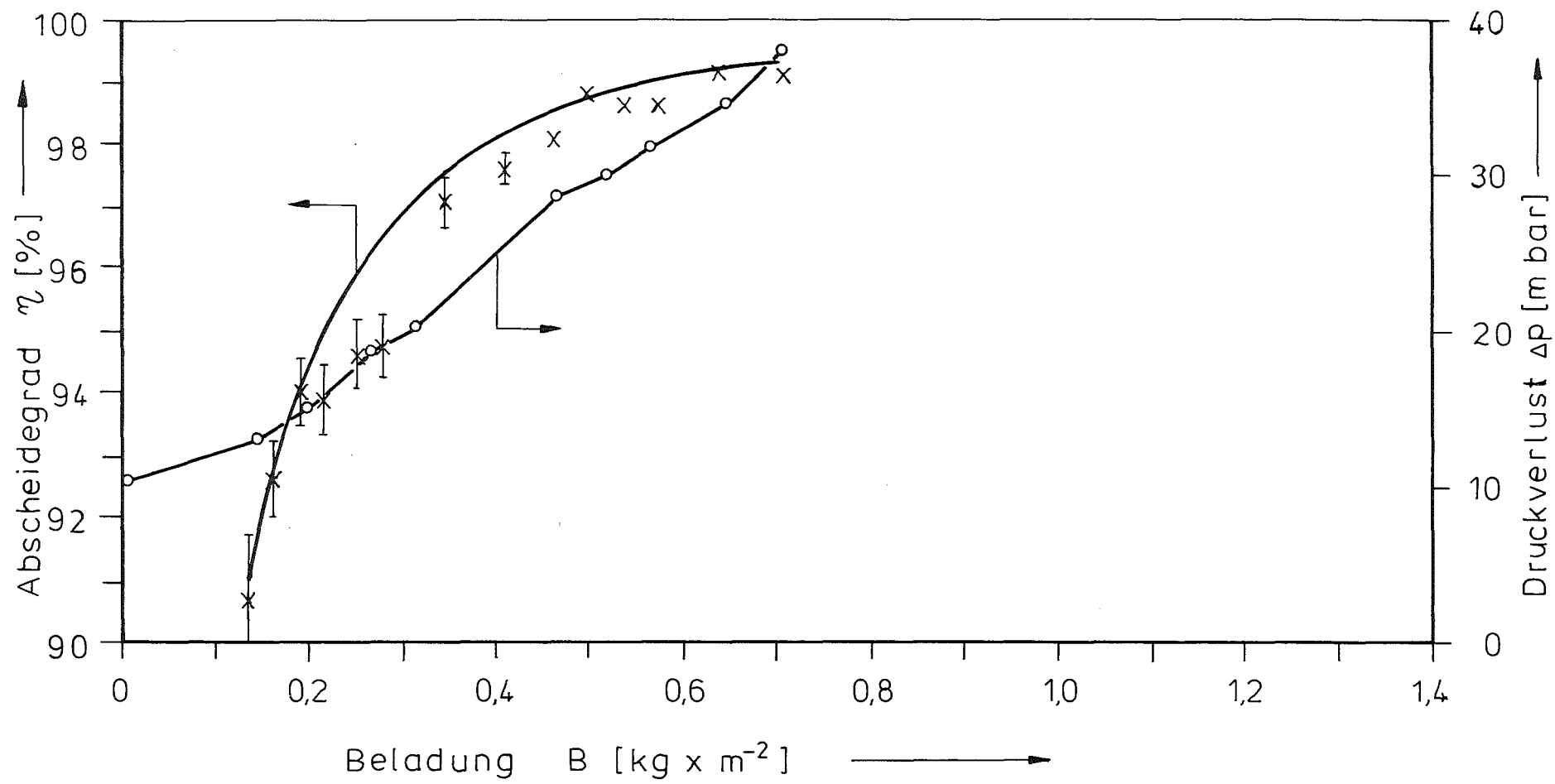
81 Druckverlust von Lava-Sand
Körnung 8/11, 2/5, 0,8/3 und
Mischung 0,8/3 + 0,4/0,8, 3:1



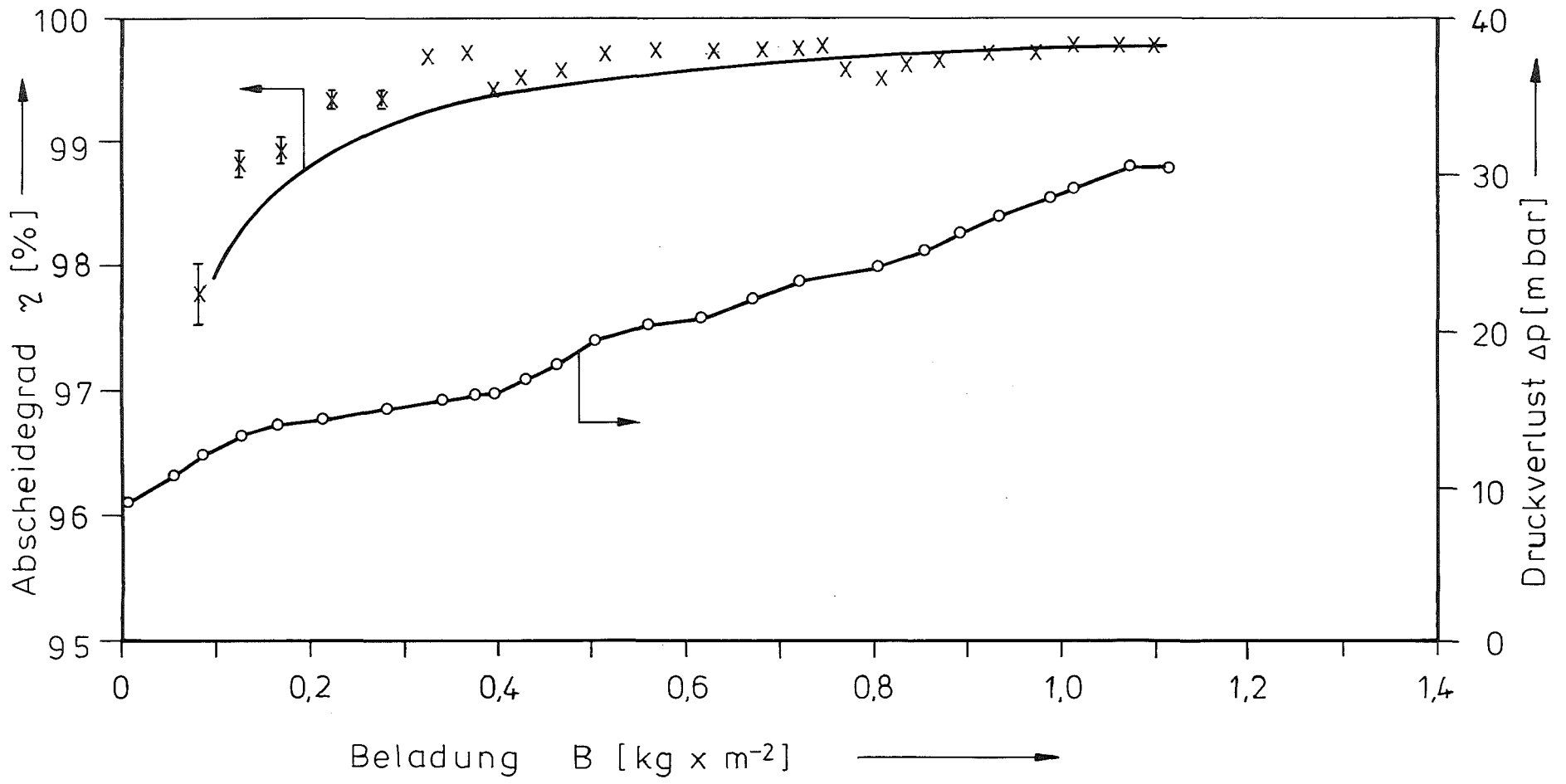
82 Abscheidegrad und Druckverlust (Versuch TT-02)



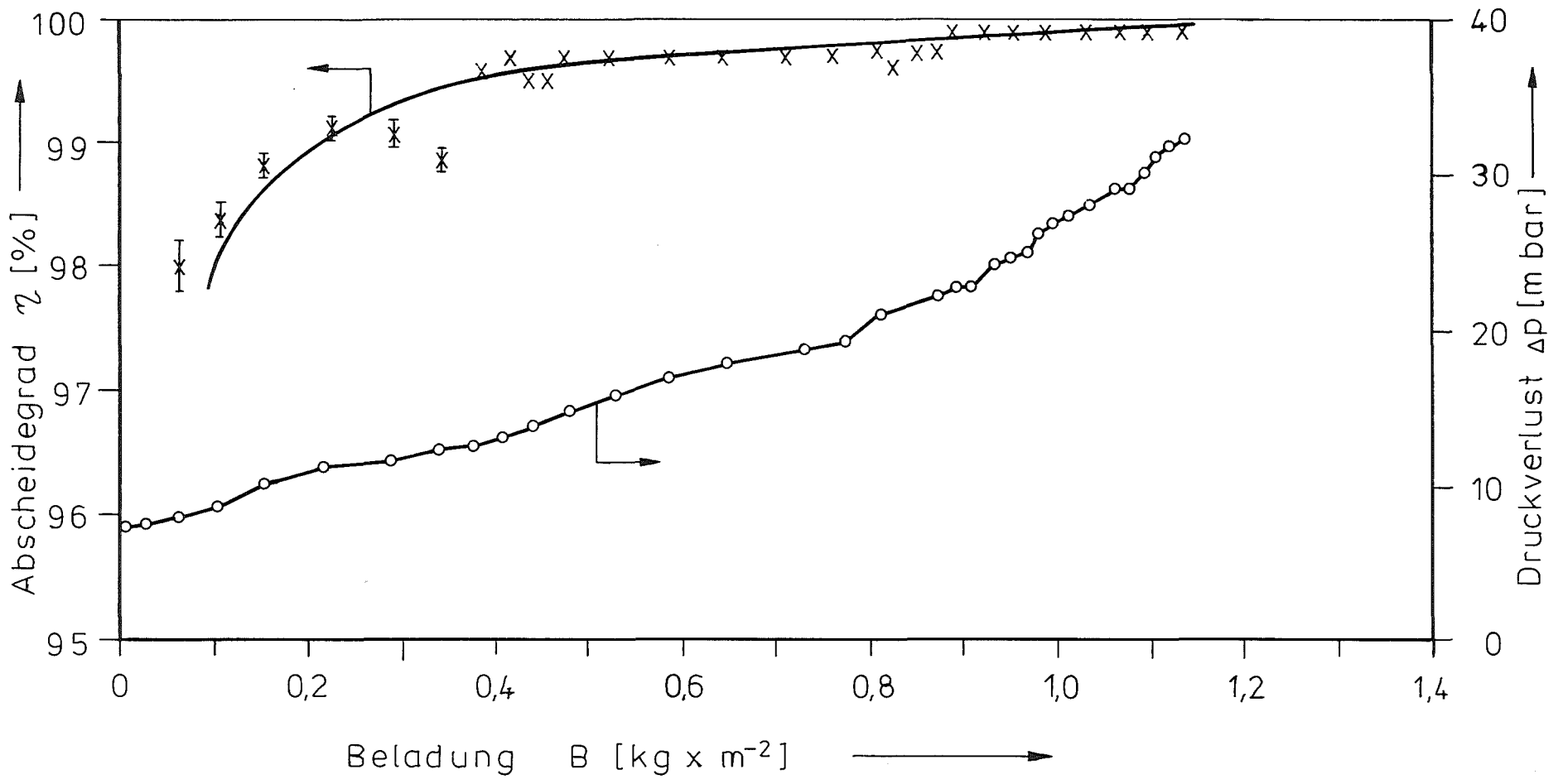
83 Abscheidegrad und Druckverlust (Versuch TT-10)



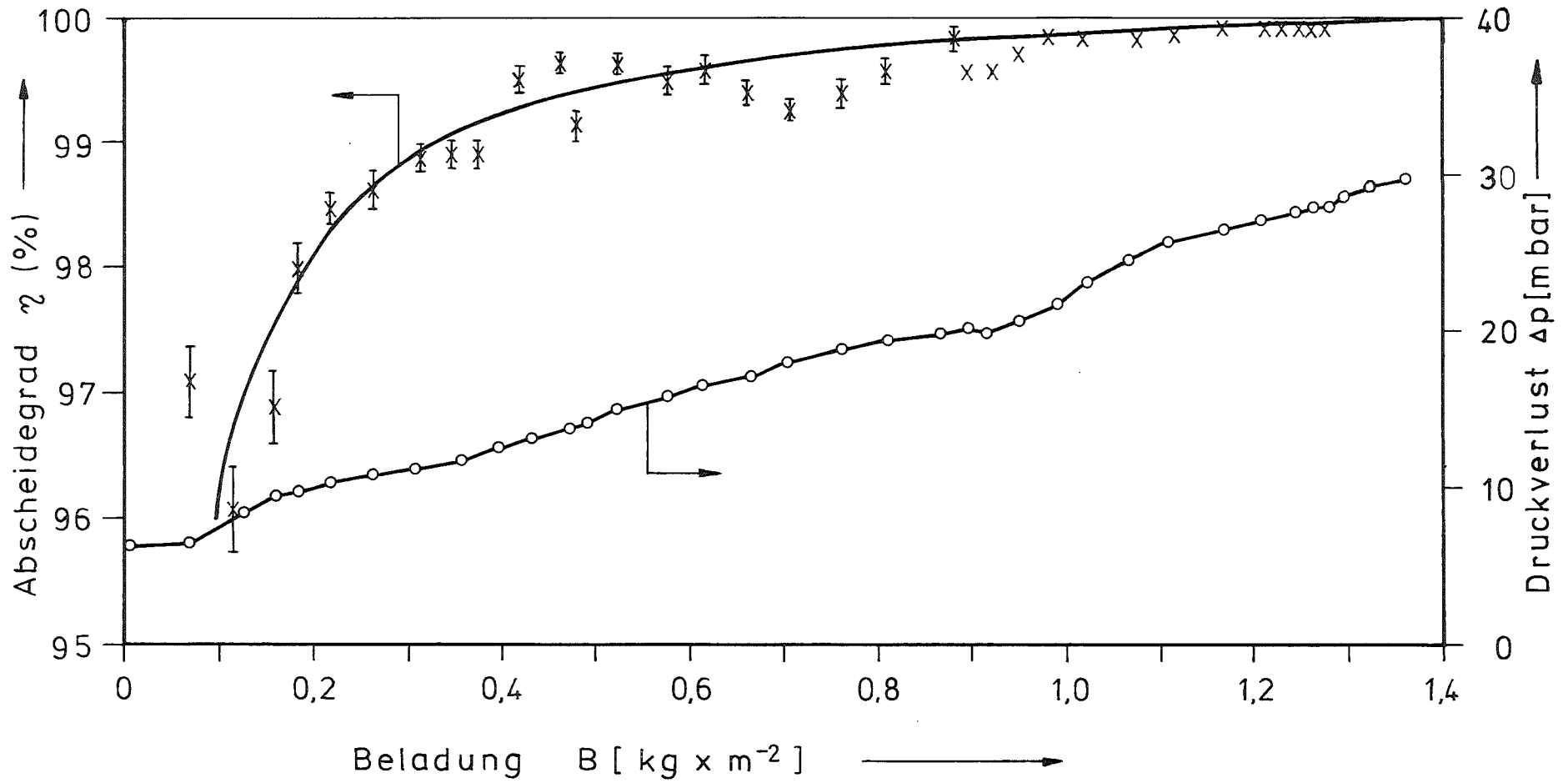
84 Abscheidegrad und Druckverlust (Versuch TT-20/1)



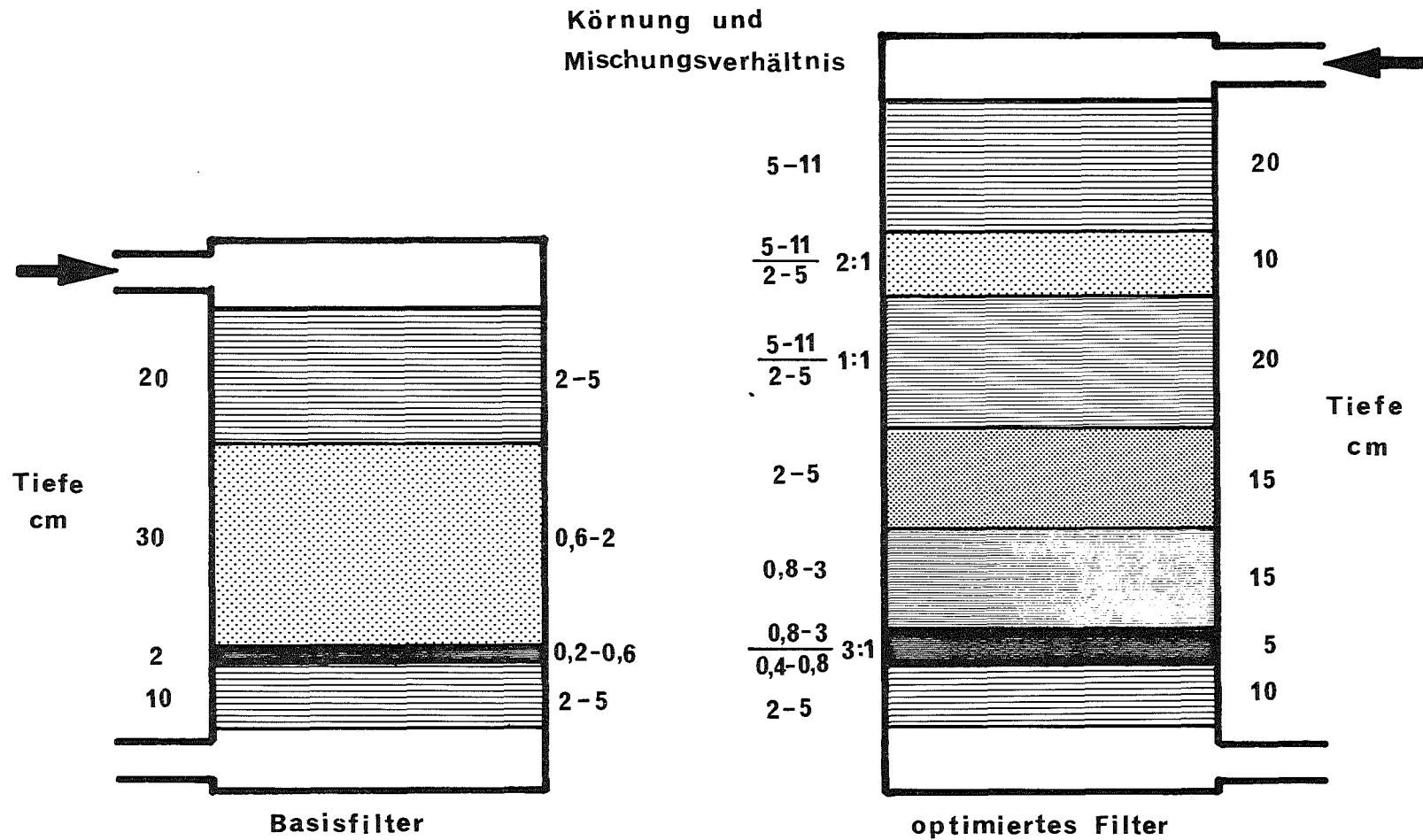
85 Abscheidegrad und Druckverlust (Versuch TT-24)



86 Abscheidegrad und Druckverlust (Versuch TT-25)

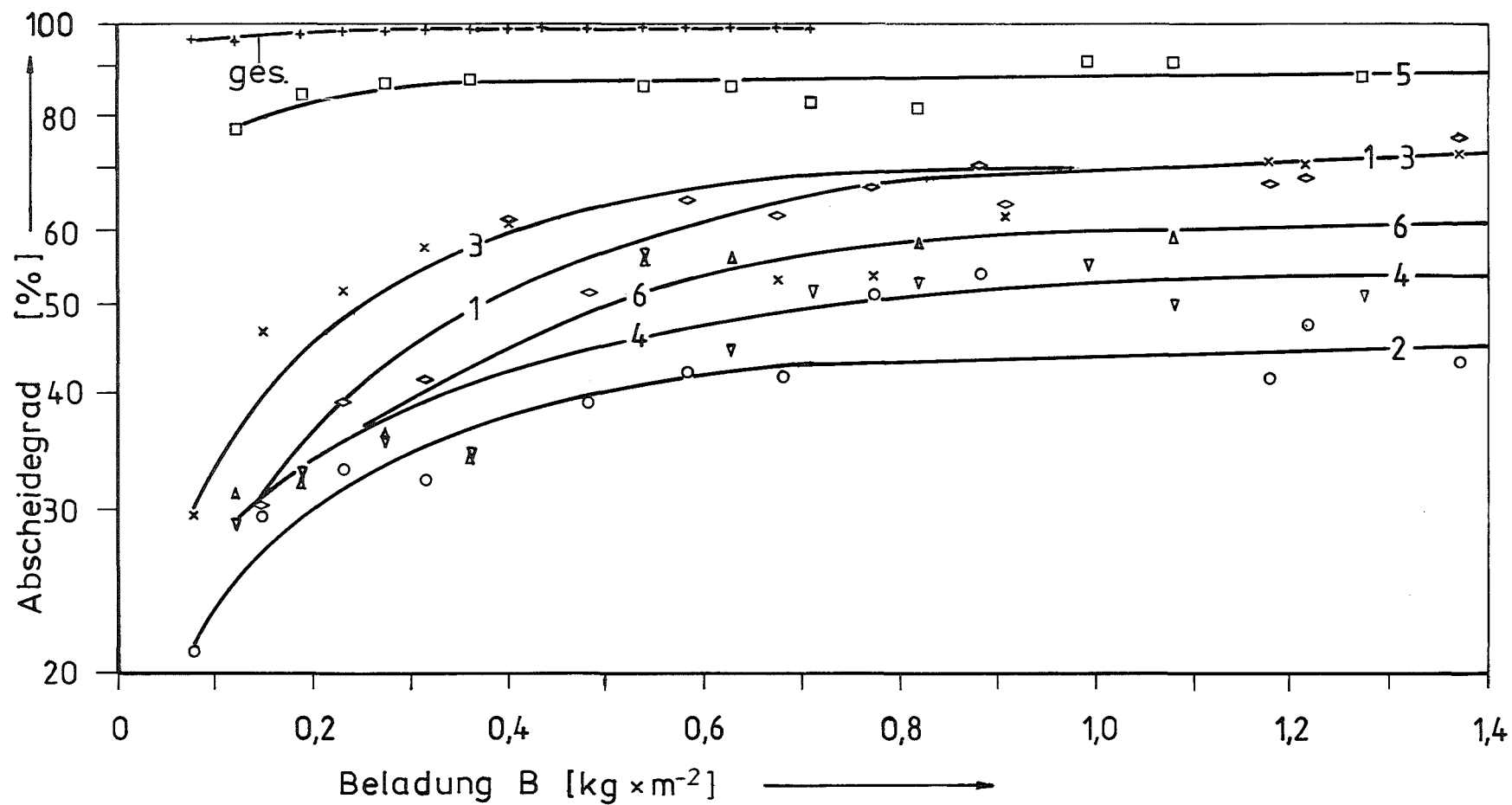


87 Abscheidegrad und Druckverlust (Versuch TT-26)



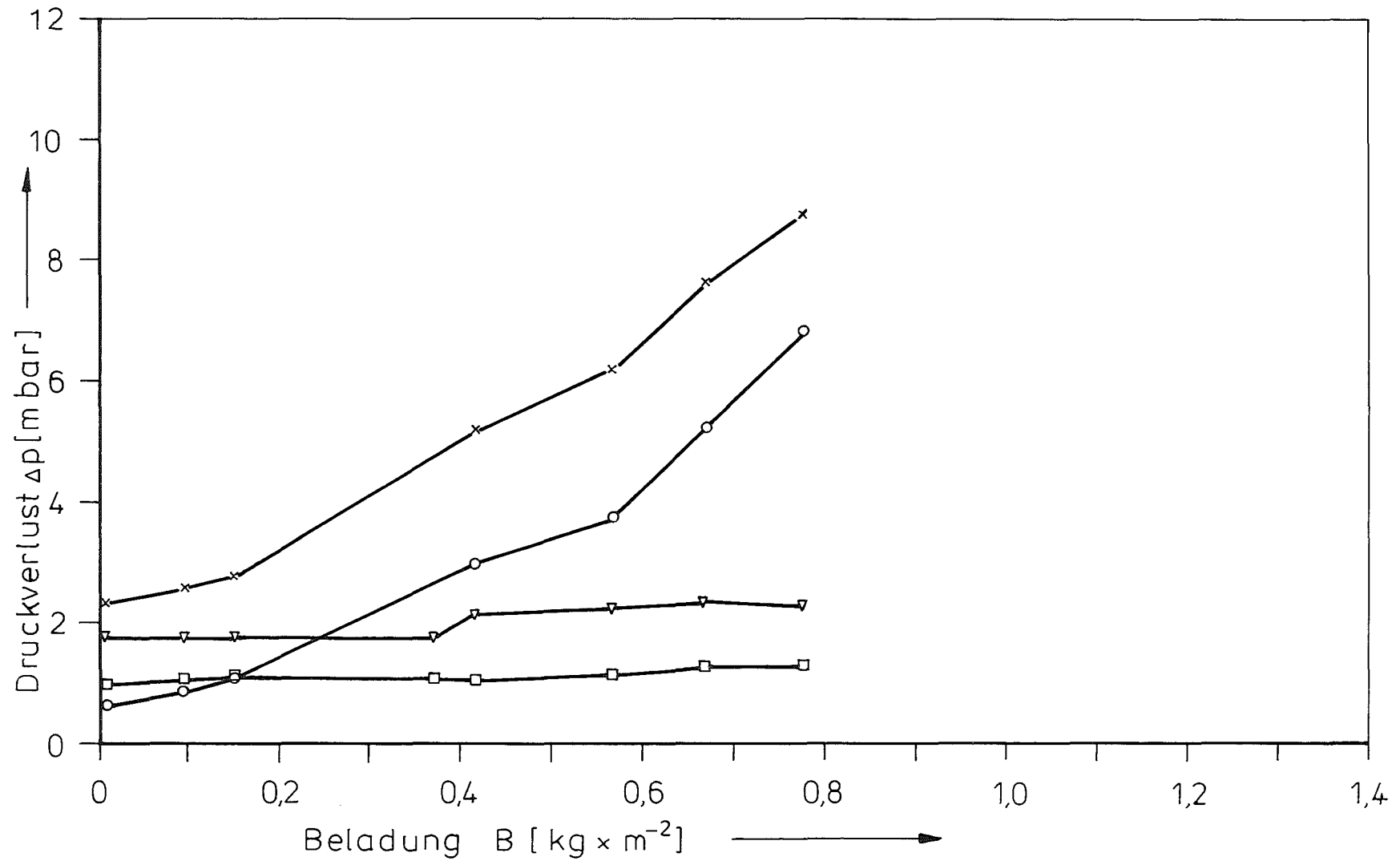
— 145 —



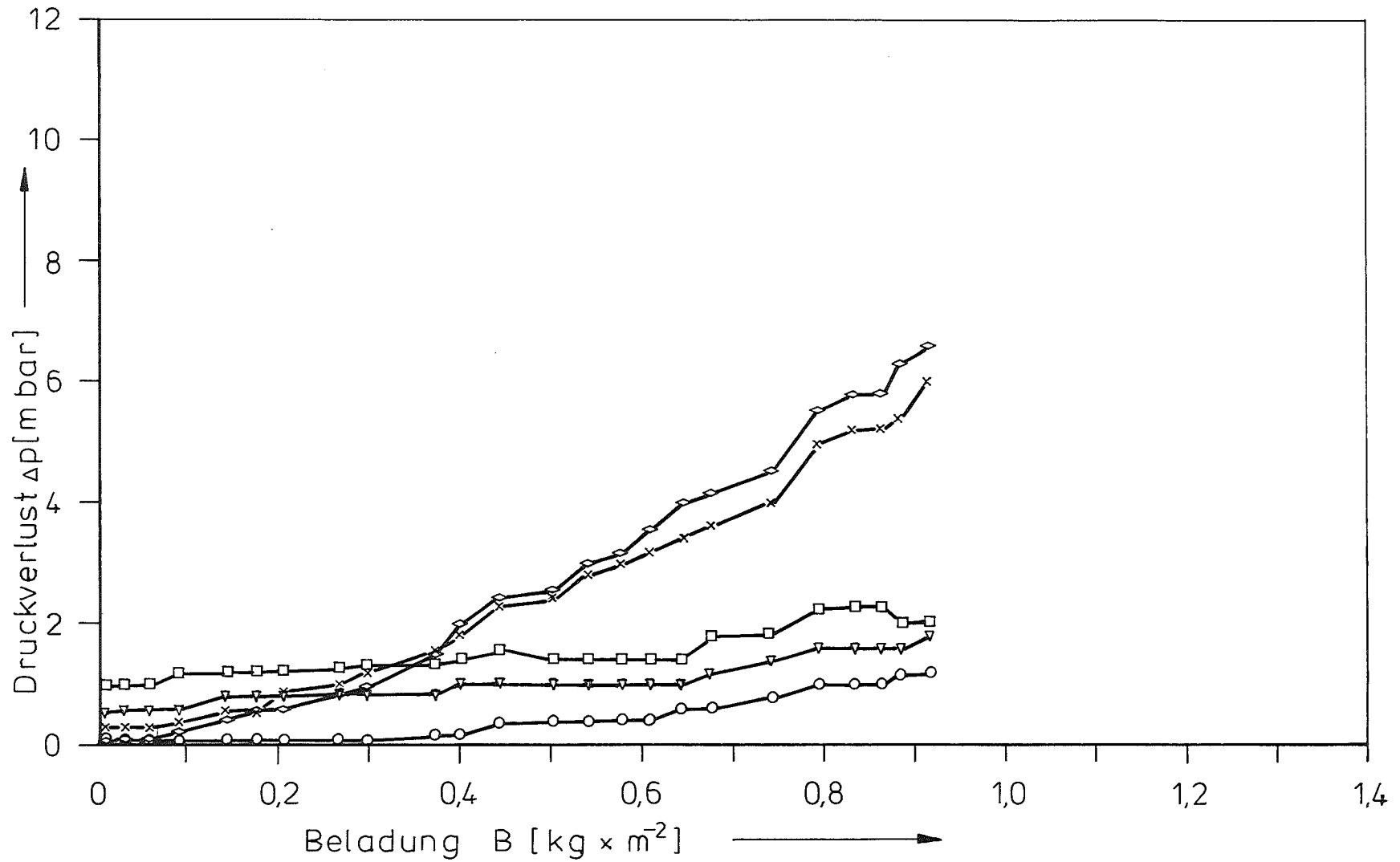


89 Abscheidegrad einzelner Filterschichten (Versuch TT-26)

- | | |
|----------------------|----------------------|
| ◇ - 1. Filterschicht | ○ - 2. Filterschicht |
| x - 3. Filterschicht | ▽ - 4. Filterschicht |
| □ - 5. Filterschicht | △ - 6. Filterschicht |

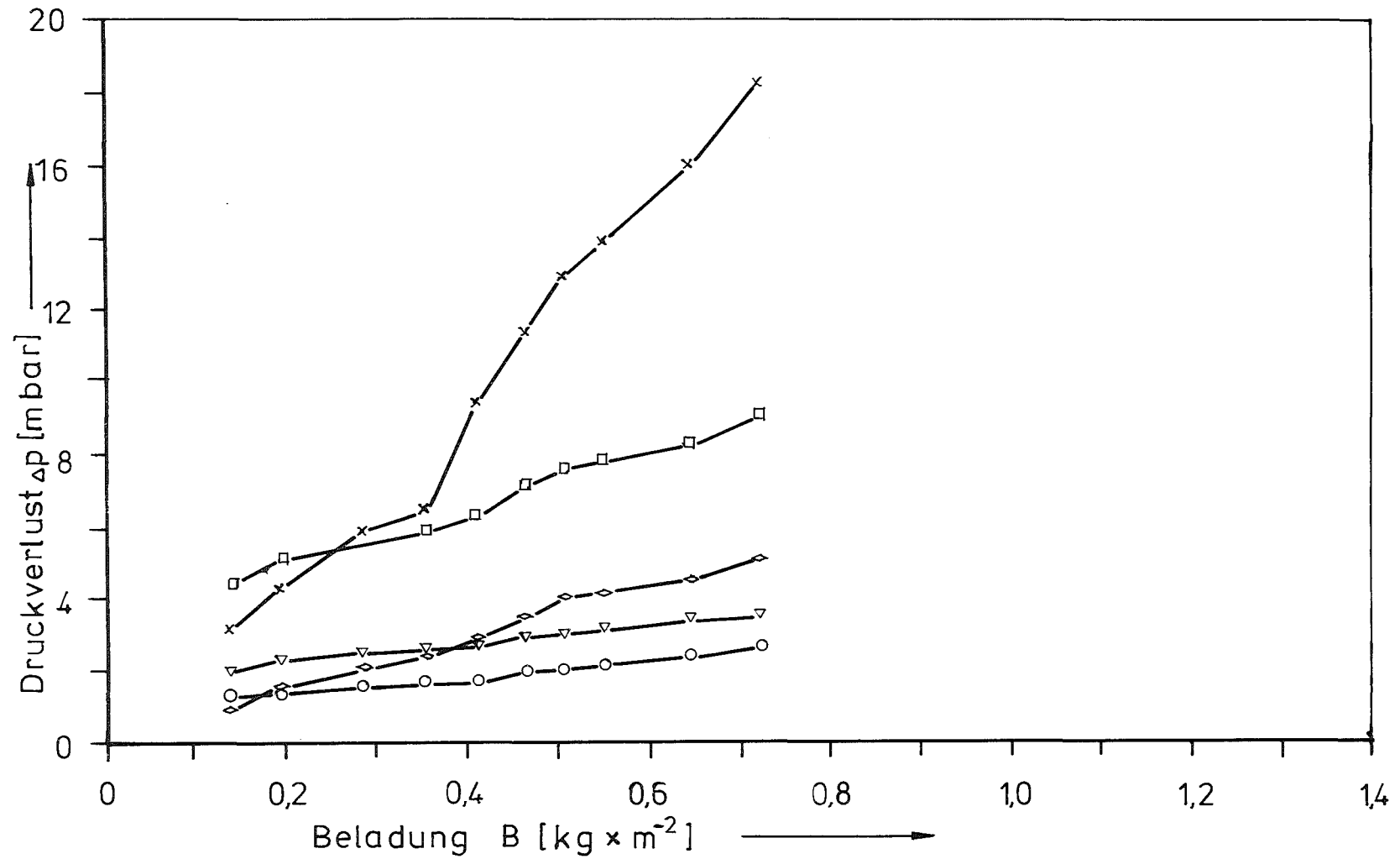


90 Druckverlust einzelner Filterschichten (Versuch TT-02)
 ◻ - 1. Filterschicht o - 2. Filterschicht
 x - 3. Filterschicht v - 4. Filterschicht

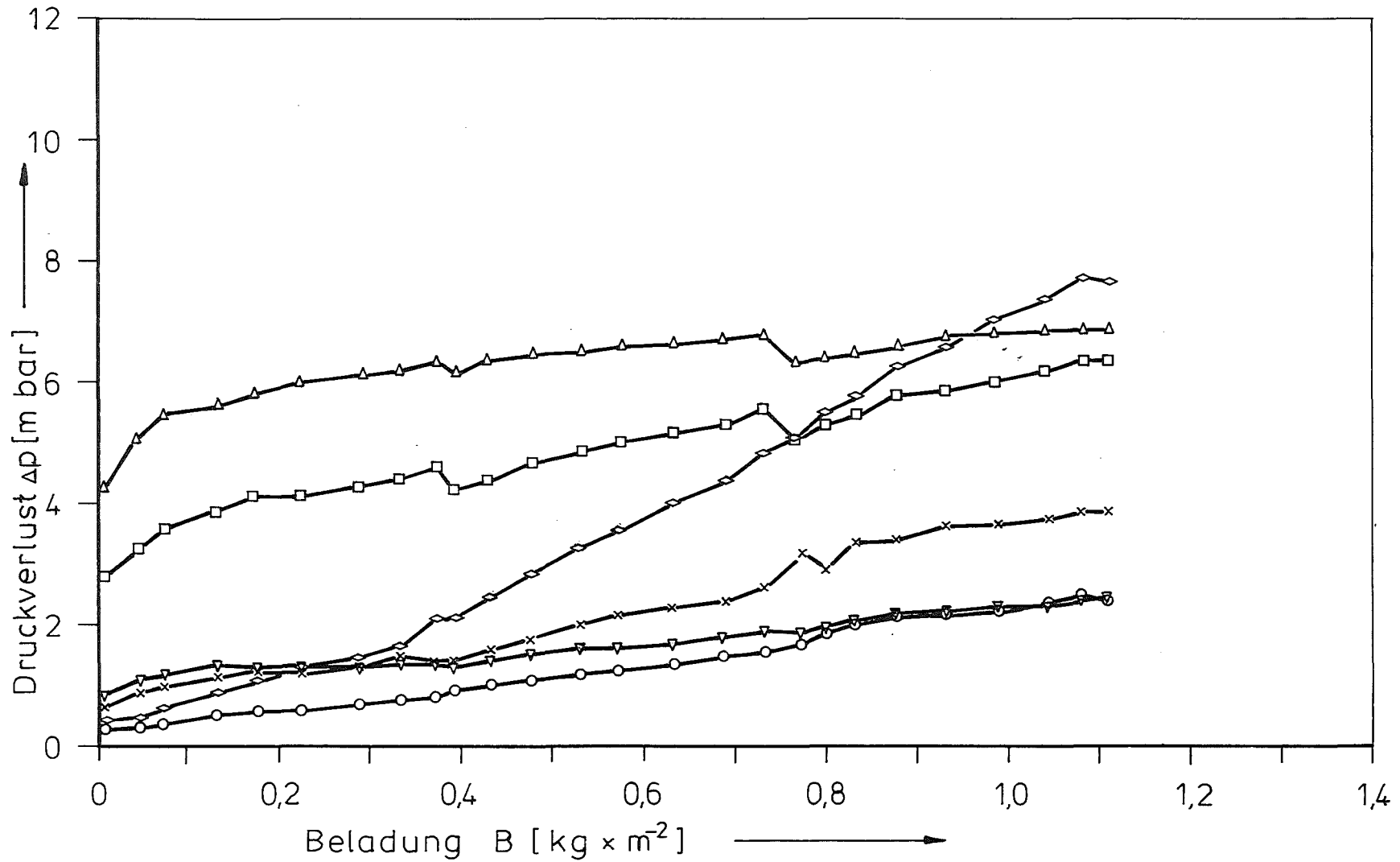


91 Druckverlust einzelner Filterschichten (Versuch TT-10)

- ◊ - 1. Filterschicht
- - 2. Filterschicht
- × - 3. Filterschicht
- ▽ - 4. Filterschicht
- - 5. Filterschicht

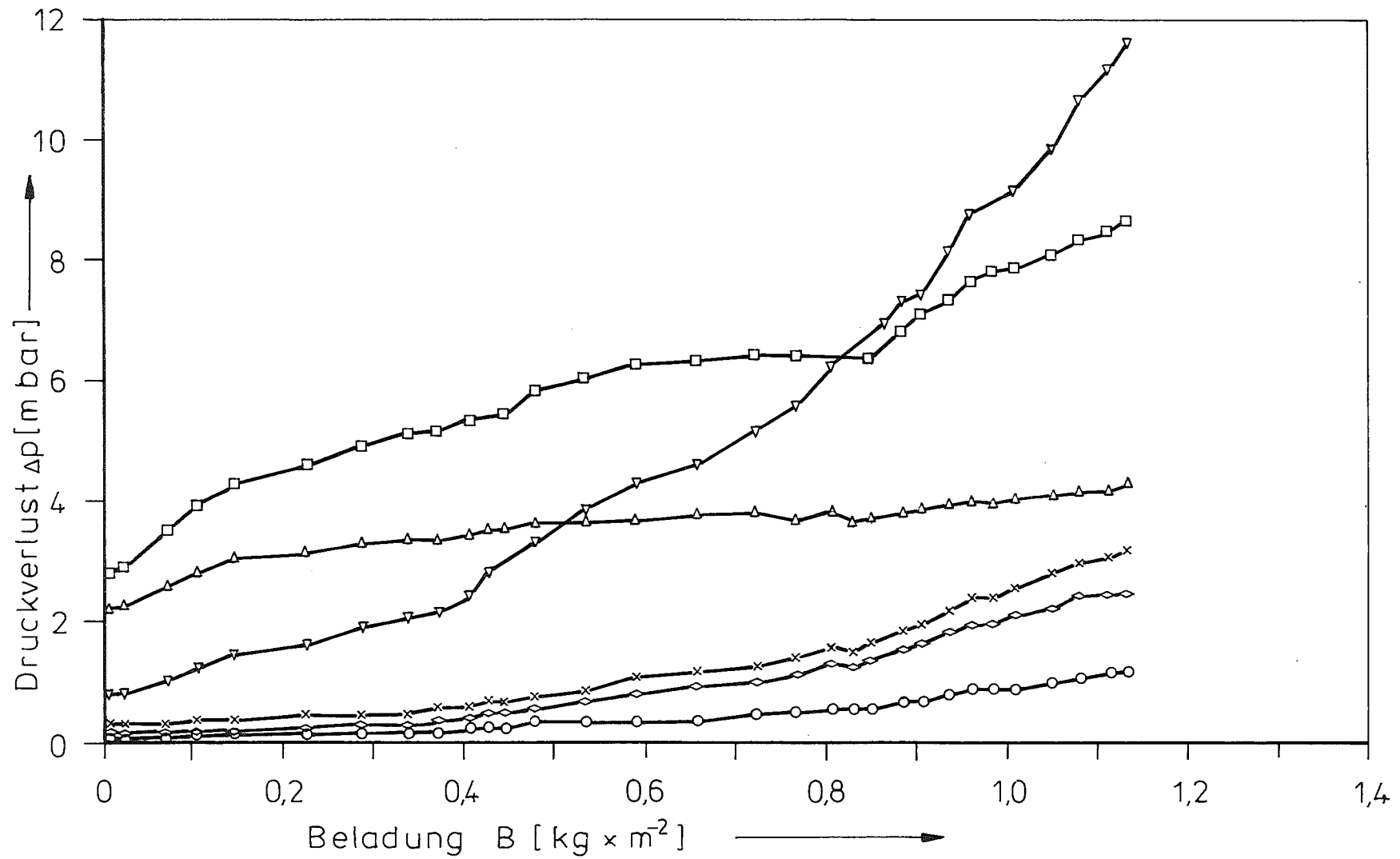


92 Druckverlust einzelner Filterschichten (Versuch TT-20/1)
 ◊ - 1. Filterschicht ○ - 2. Filterschicht
 × - 3. Filterschicht ▽ - 4. Filterschicht
 □ - 5. Filterschicht



93 Druckverlust einzelner Filterschichten (Versuch TT-24)

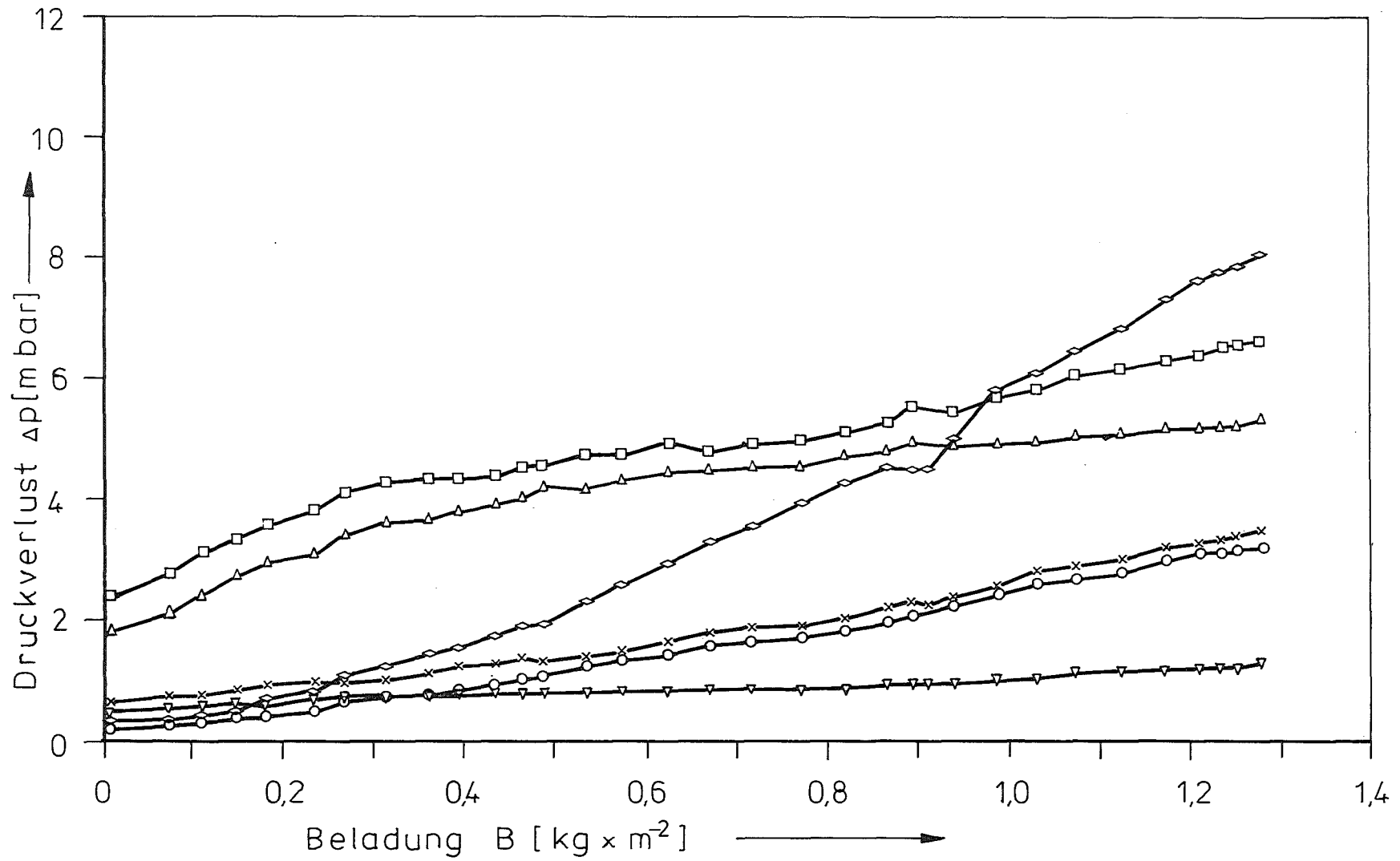
◇ - 1. Filterschicht	○ - 2. Filterschicht
× - 3. Filterschicht	▽ - 4. Filterschicht
□ - 5. Filterschicht	△ - 6. Filterschicht



94

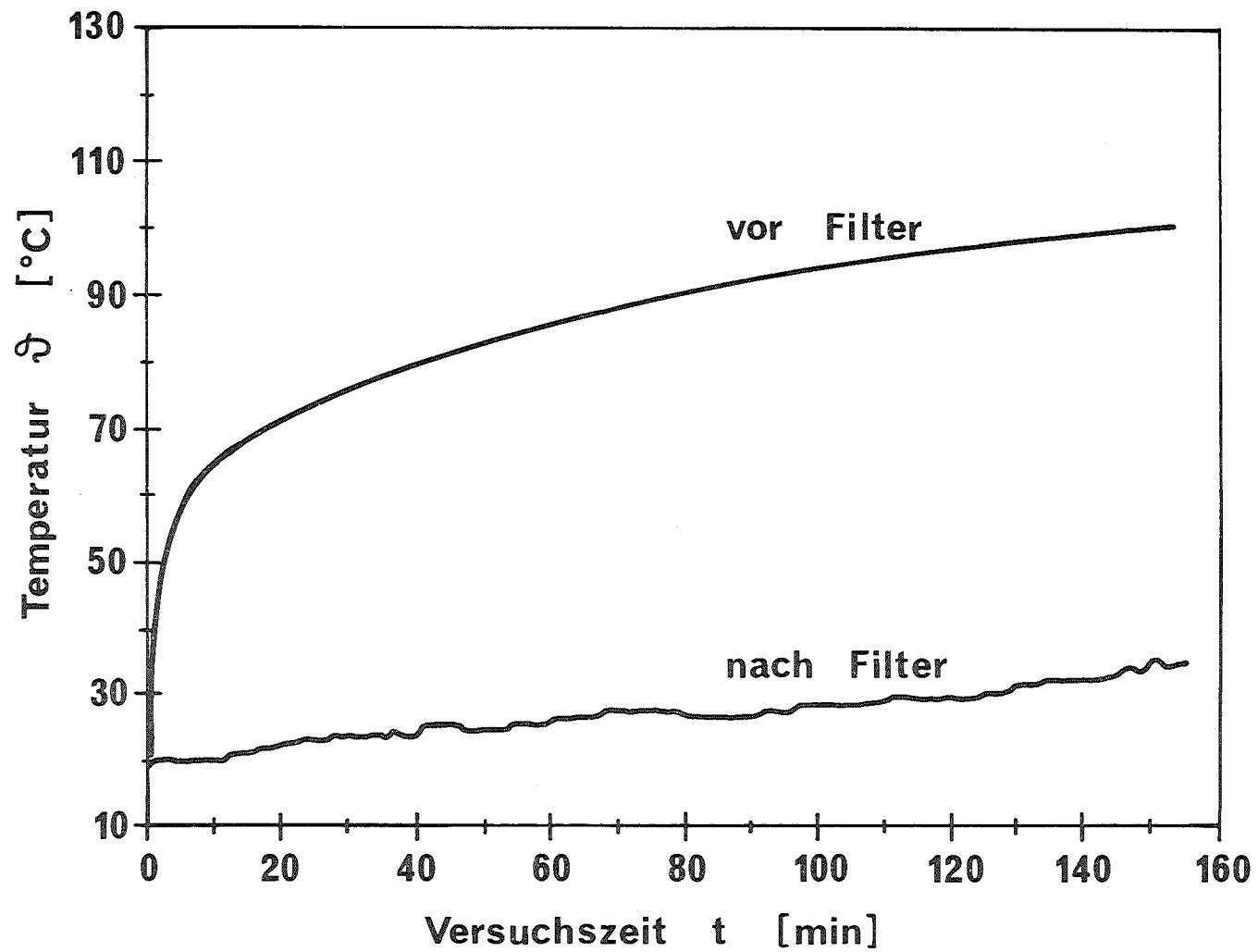
Druckverlust einzelner Filterschichten (Versuch TT-25)

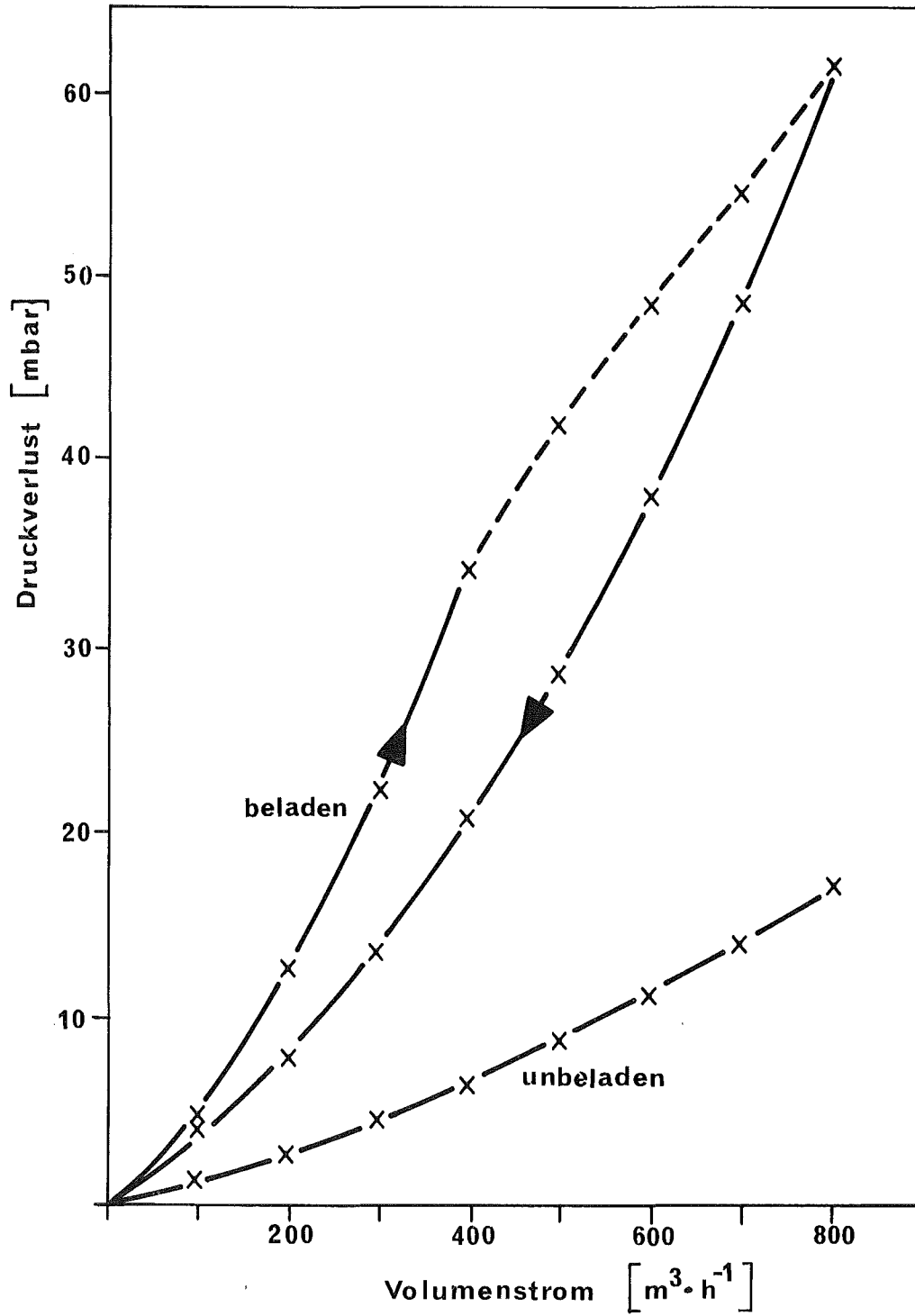
- ◇ - 1. Filterschicht
- - 2. Filterschicht
- × - 3. Filterschicht
- ▽ - 4. Filterschicht
- - 5. Filterschicht
- △ - 6. Filterschicht

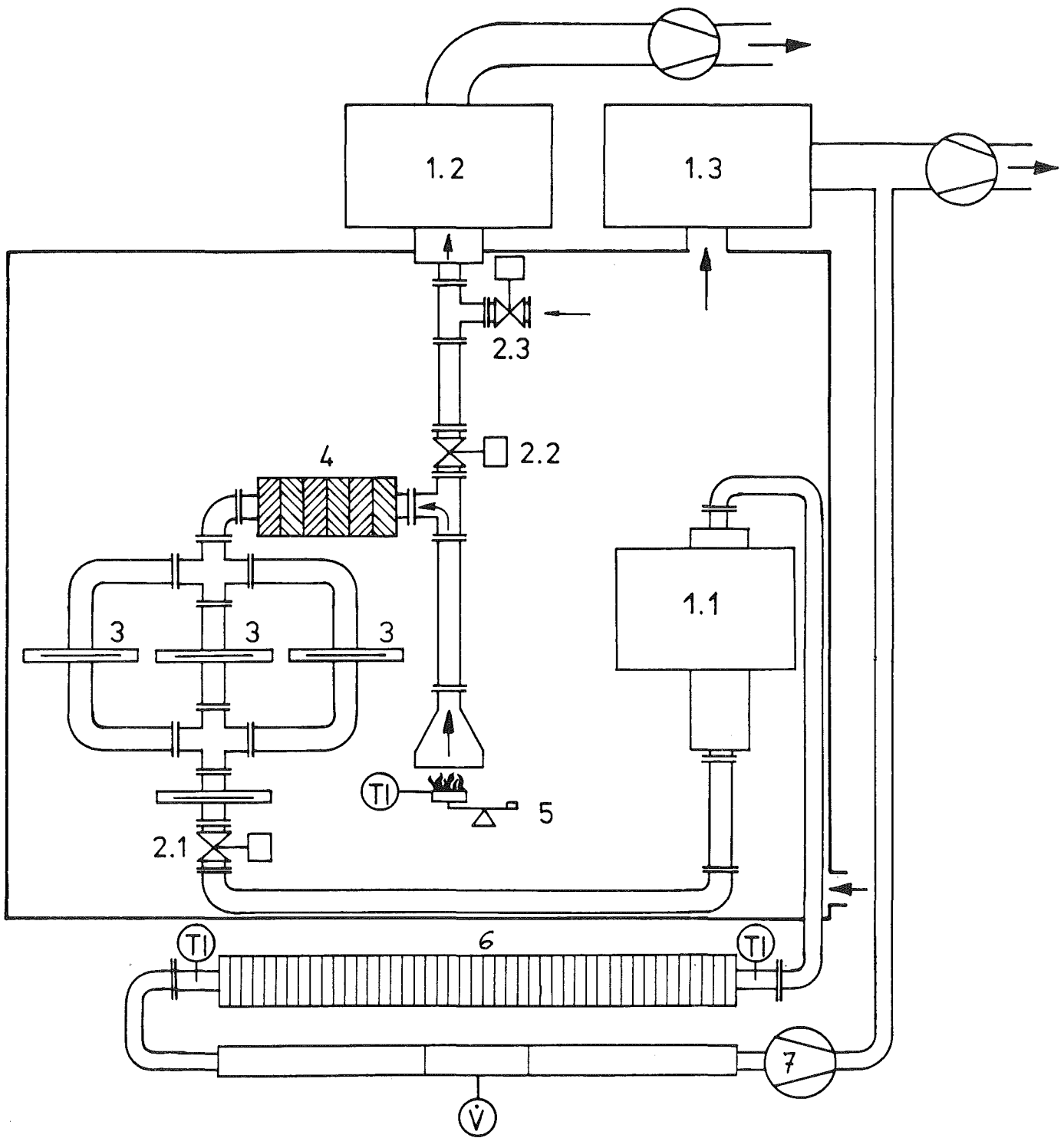


95 Druckverlust einzelner Filterschichten (Versuch TT-26)

◇ - 1. Filterschicht	○ - 2. Filterschicht
× - 3. Filterschicht	▽ - 4. Filterschicht
□ - 5. Filterschicht	△ - 6. Filterschicht

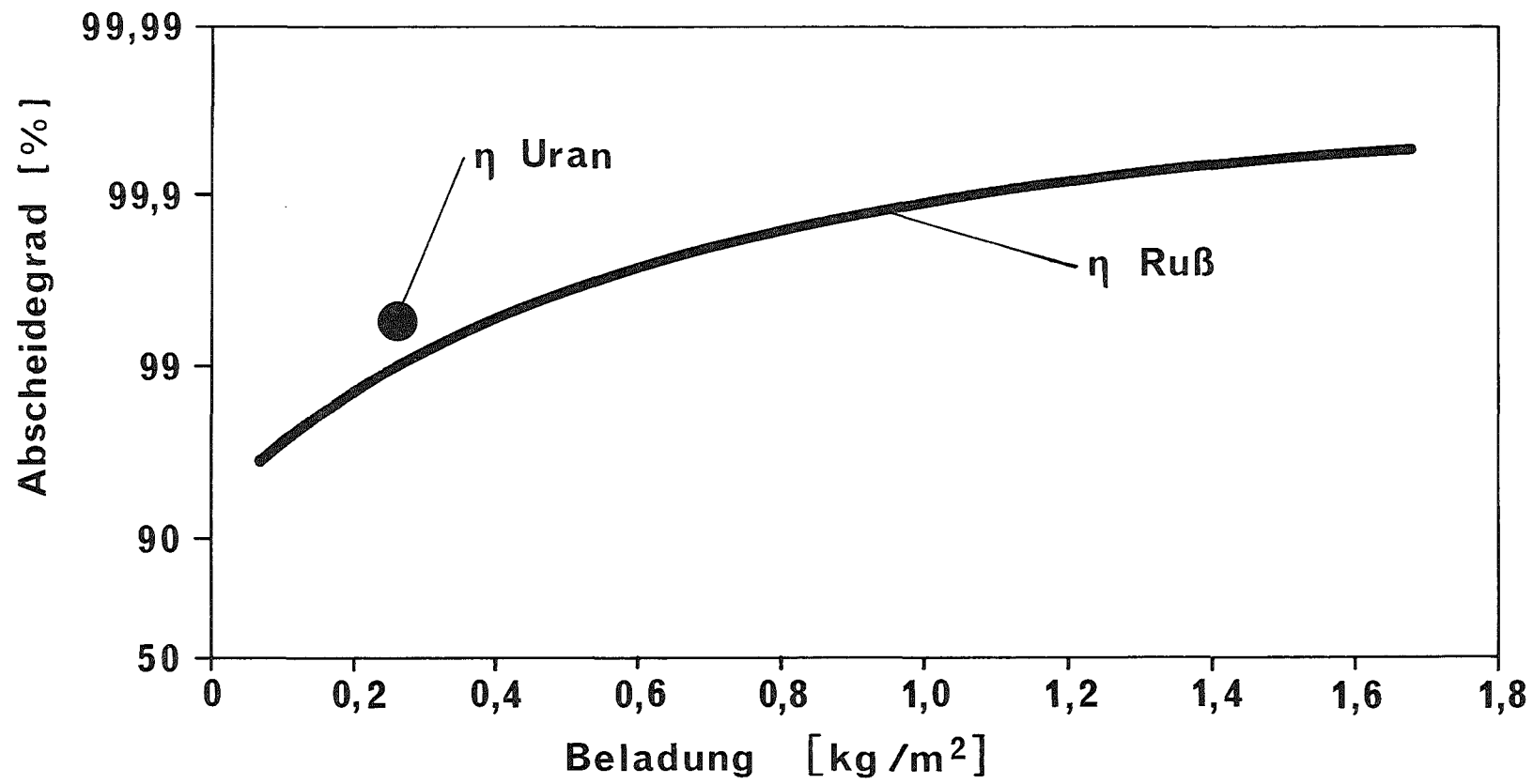


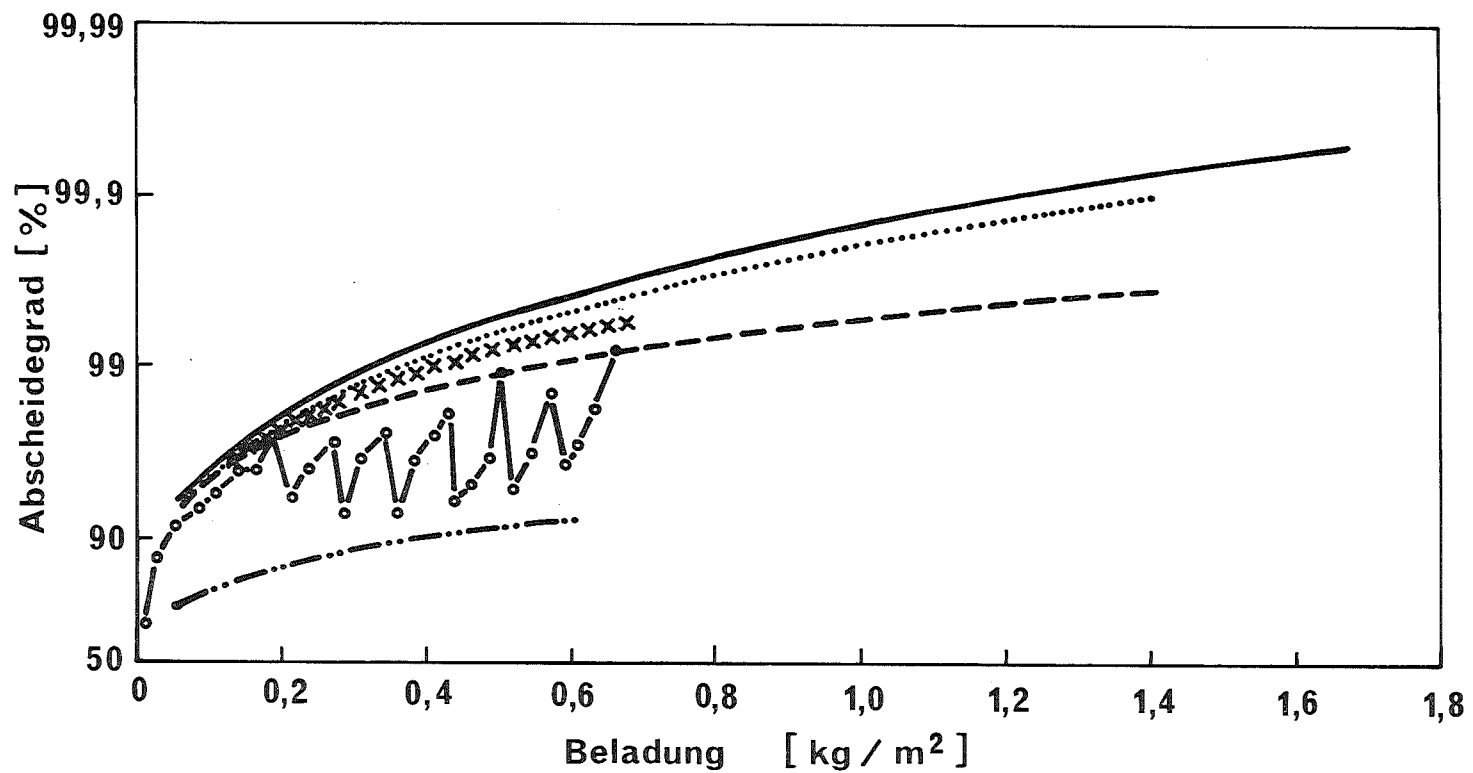




- 1 Hepa Filter
- 2 Ventile
- 3 Membranfilter
- 4 Sandbettfilter

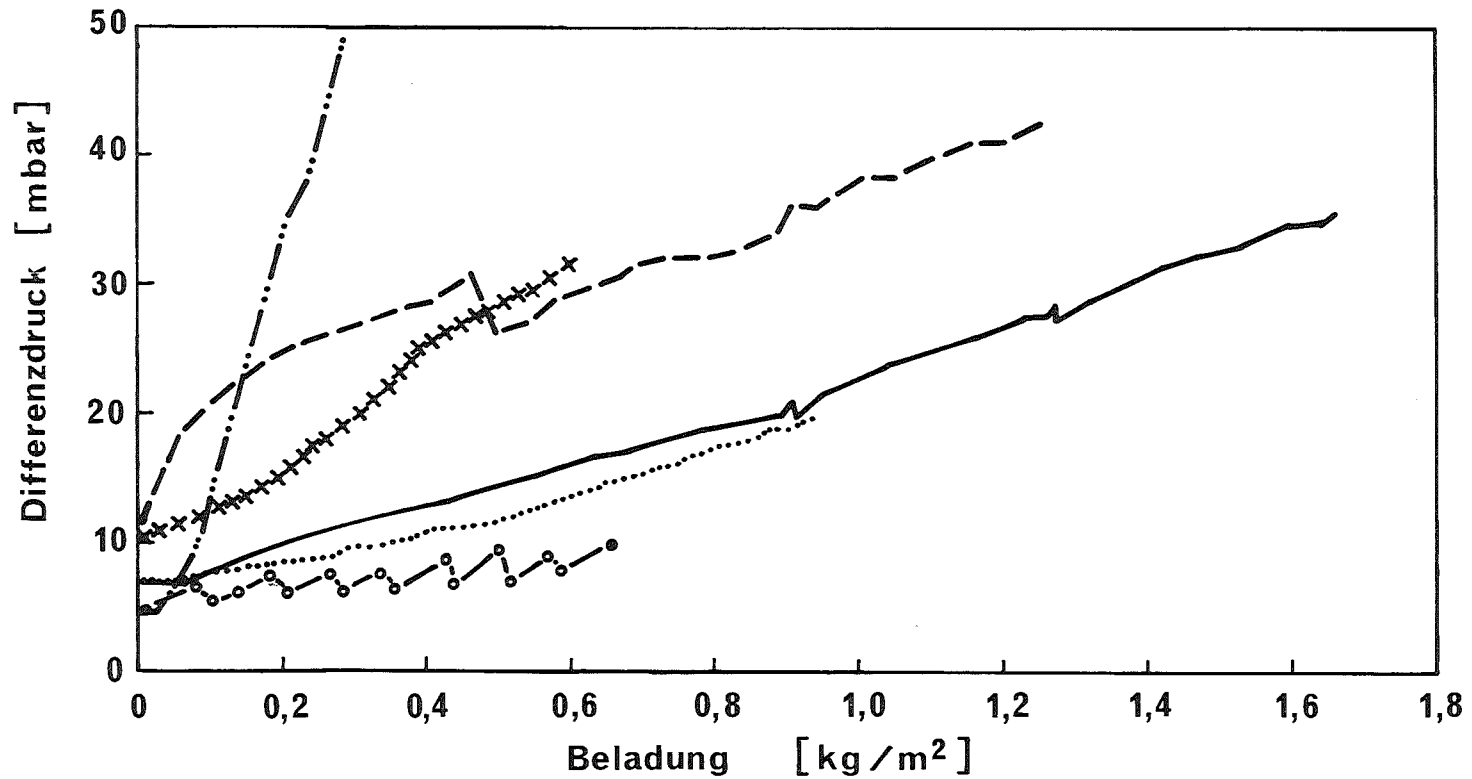
- 5 Waage mit Brandgefäß
- 6 Kühler
- 7 Pumpe





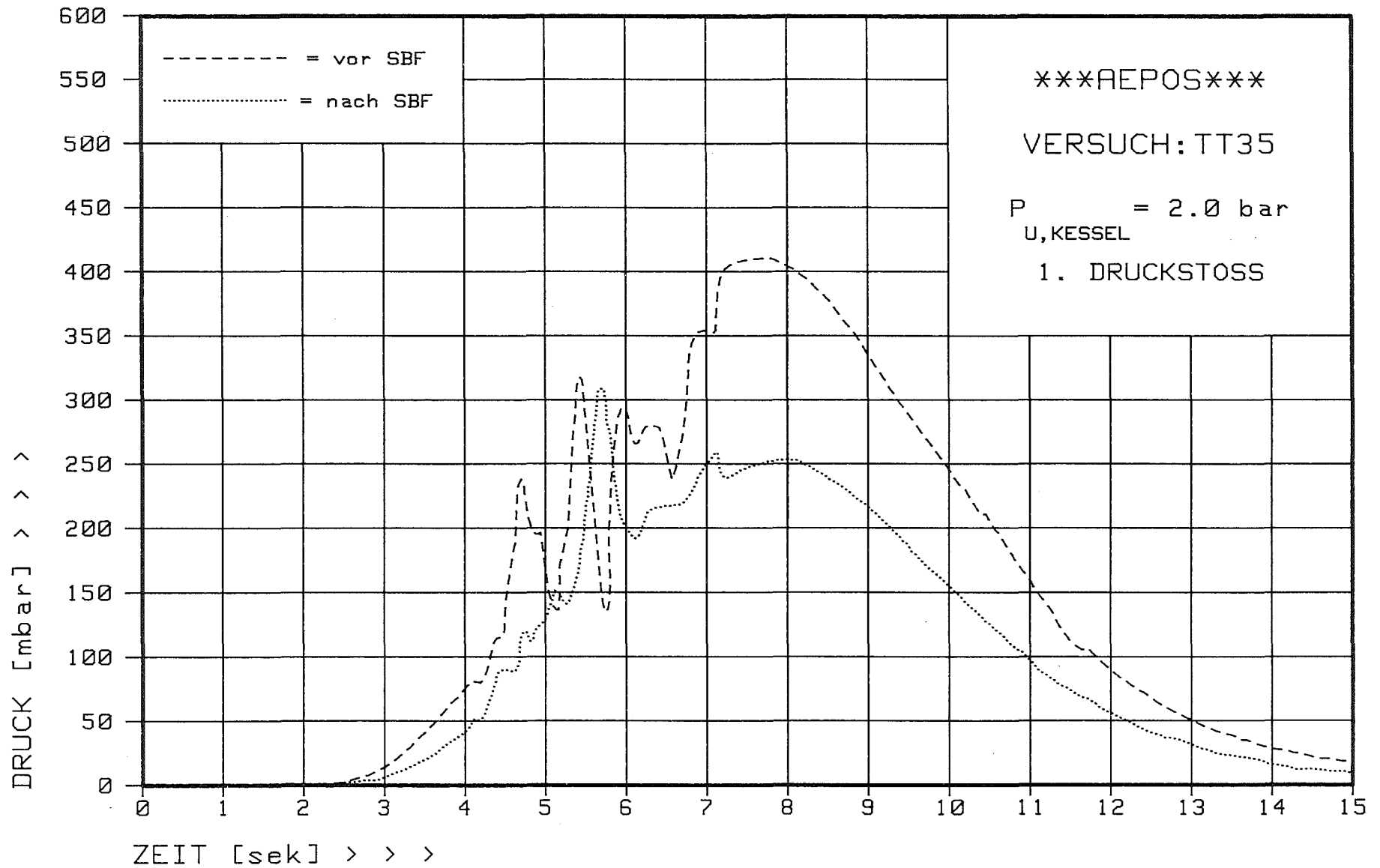
- Normalbedingungen mit Druckwellen
- Wasserkondensation
- - - - relative Feuchte > 90 %
- T = 300 °C
- Normalbedingungen
- xxxxxxxxx erhöhter Volumenstrom





- Normalbedingungen mit Druckwellen
- Wasserkondensation
- — — — relative Feuchte > 90 %
- T = 300 °C
- Normalbedingungen
- xxxxxxx erhöhter Volumenstrom





103 **Druckverlauf im Filter bei erhöhtem Volumenstrom**