

KfK 4780  
Oktober 1991

# **Abschlußbericht zur Tritiumanreicherungsanlage**

**U. Berndt, E. Kirste, V. Prech, F. Rückert,  
Sameh A. Ali, H. J. Ache**  
**Institut für Radiochemie**  
**Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung**

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie

Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

KfK 4780

PWA 45/90

## **Abschlußbericht zur Tritiumanreicherungsanlage**

U. Berndt, E. Kirste, V. Prech, F. Rückert,  
Sameh A. Ali, H. J. Ache

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**

Zur Erprobung der Tritiumanreicherung in den Abwässern aus der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen wurde eine Anlage nach dem CECE-Verfahren errichtet. Der Aufbau der Anlage und die Komponenten für den sicheren Dauerbetrieb werden beschrieben. Eine neu entwickelte Austauschkolonne mit getrennten Reaktionsräumen wird vorgestellt. Die Ergebnisse der Anlage in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen werden dargestellt und kommentiert.

## **Summary**

### **Plant to enrich tritium - concluding report**

The tritium enrichment in waste water is tested.

A plant is constructed.

The CECE process is used.

The construction of the plant and the safety components are described.

A newly developed exchange column using separated reactors is presented.

The results of the experiments are described and discussed.

# Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung	1
Das CECE Verfahren	3
Testergebnisse hydrophober Platin-Katalysatoren	4
Beschreibung der Tritiumanreicherungsanlage im IRCH	8
Beschreibung der Einzelkomponenten der Tritiumanreicherungsanlage für den sicheren Dauerbetrieb	13
Experimente mit der Tritiumanreicherungsanlage	59
Die Kolonne mit getrennten Reaktionsräumen	64
Experimente mit der Kolonne mit getrennten Reaktionsräumen	69
Auslegungsdaten einer CECE-Anlage im technologisch relevanten Maßstab	74
Abschließende Arbeiten	77
Literatur	82

## Isotopenanreicherung Tritium-haltiger Abwässer

### Einleitung

Abgebrannte Brennelemente enthalten Tritium, das bei der Brennstoffauflösung vollständig als HTO anfällt. Im Hüllmaterial enthaltenes Tritium ist davon nicht betroffen. Das Tritium gelangt über den Extraktionsprozeß in die Destillate der Anlagewässer (1). Pro Tonne aufgearbeitetem Brennstoff fallen ca. 2 m<sup>3</sup> Wasser mit einer Tritiumkonzentration von ca.  $3,7 \cdot 10^9$  Bq/L (0,1 Ci/L) an.

Die Abfallbehandlung dieses Abwassers verursacht erhebliche Kosten. Eine Reduzierung des Kostenaufwandes ist durch Konzentration des Tritiums in einem kleinen Wasservolumen möglich.

Die größere Wassermenge wird soweit von Tritium befreit, daß sie an die Umwelt abgegeben werden oder teilweise in der Aufarbeitungsanlage wiederverwendet werden kann. Die Verwirklichung eines solchen Konzeptes ist durch verschiedene Verfahren möglich.

In Frage kommen die Wasserdestillation (2), Wasserstofftieftemperaturdestillation (3), Wasserelektrolyse (4) und der H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-Austausch (5,6) oder eine Kombination der erwähnten Verfahren.

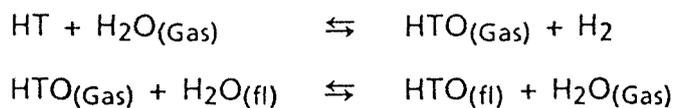
Das CECE-Verfahren (Combined Electrolysis and Catalytic Exchange) wird als aussichtsreiche Möglichkeit angesehen, das angestrebte Ziel kostengünstig zu erreichen (7,8).

Beim CECE-Verfahren wird die Wasserelektrolyse mit dem katalytisch unterstützten H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-Austausch verknüpft. An der Universität Karlsruhe wurde das CECE-Verfahren für die Deuteriumanreicherung erprobt (7).

Basierend auf den dabei gemachten Erfahrungen wurde im Rahmen von PWA und PKF im Institut für Radiochemie eine Pilotanlage zur Tritiumanreicherung aufgebaut (9) und betrieben. Die dabei erzielten Ergebnisse sollen dazu dienen, den Aufwand für die Tritiumkonzentration in einer Wiederaufarbeitungsanlage abzuschätzen.

### Das CECE-Verfahren

Tritiumhaltiges Wasser wird durch Elektrolyse in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt. Dabei wird Tritium im Elektrolyten angereichert. Die Tritiumdekontaminationsfaktoren liegen bei diesem Schritt für den Wasserstoff um etwa 5 - 20 (10). Der abgereicherte Wasserstoff wird durch eine Kolonne geleitet, die zur Erzielung einer schnelleren Einstellung des Austauschgleichgewichts mit einem geeigneten Katalysator gefüllt ist. Dem Wasserstoff wird durch zwei Austauschprozesse weiteres Tritium entzogen:



Der Isotopeneffekt hängt von den Gleichgewichtskonstanten dieser Reaktionen ab.

$$K = \frac{(\text{H}_2) \cdot (\text{HTO}_{\text{Gas}})}{(\text{HT}) \cdot (\text{H}_2\text{O}_{\text{Gas}})} \cdot \frac{(\text{H}_2\text{O}_{\text{Gas}}) \cdot (\text{HTO}_{\text{fl.}})}{(\text{HTO}_{\text{Gas}}) \cdot (\text{H}_2\text{O}_{\text{fl.}})} = K' \cdot K''$$

Für  $K'$  gilt folgende experimentelle Gleichung:

$$\log K' = 0,292 \log T + \frac{336,5}{T} - 1,055$$

(T in Kelvin)

Die Konstante  $K''$  ist dem Verhältnis der Dampfdrücke von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HTO}$  gleich. Sie entspricht dem Tritium/Protium Trennfaktor bei der Wasserdestillation (11).

Der Tritium/Protiumaustausch läuft nur in der Gasphase ab. Herkömmliche Katalysatoren werden durch flüssiges Wasser weitgehend blockiert. Um diese Behinderung des Katalysators zu vermindern, wurden wasserabstoßende Katalysatoren entwickelt (Degussa/IRCH).

### Testergebnisse hydrophober Platin-Katalysatoren (12,13)

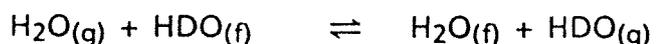
In einer ersten Testserie wurden nachstehend aufgeführte Degussa-Katalysatoren vergleichend untersucht.

Nr.	Pt-Gehalt (%)	Träger	Hydrophobierung
1	5	Aktivkohle	PTFE
2	3	Aktivkohle	PTFE
3	1	Aktivkohle	PTFE
4	1	Aktivkohle	Silane
5	5	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Silane
6	1	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Silane

Die Testmessungen wurden folgendermaßen durchgeführt:

Aus einem Vorratsbehälter fließt Wasser mit einer Deuteriumkonzentration von  $X_{\text{HDO}} = 0,136$  in einen Thermostaten (Fa. Haake) bei Versuchstemperatur. Mit einer Pumpe (Fa. CFG) wird das Wasser über einen Durchflußmesser (Fa. Turbo) und einen Wärmetauscher bei Meßtemperatur zum Kopf der Kolonne gefördert, wo es die Katalysatorzone erreicht.

Am Fuß der Kolonne befindet sich ein thermostatisierter Rundkolben mit Magnetrührer (Fa. JKA). In diesem Rundkolben wird der einströmende Wasserstoff mit Wasserdampf gesättigt. In einem Wärmetauscher über dem Rundkolben, der auf Meßtemperatur gehalten wird, kondensiert überschüssiger Wasserdampf aus. Danach durchströmt das Gasgemisch die Katalysatorzone, wo sie auf das entgegenströmende Deuteriumwasser trifft. Hier finden dann die Austauschreaktionen



statt.

Am oberen Austritt des Gasgemisches aus der Apparatur ist ein Wärmeaustauscher installiert, der auf 0 °C gehalten wird. Hier kondensiert der Wasserdampf aus dem Wasserstoffstrom, entsprechend dem Dampfdruck bei 0 °C.

Der Wasserstoff wird vor Eintritt in und nach Austritt aus der Apparatur mit Rotametern (Fa. Turbo) gemessen. Der gewünschte Fluß wird mit Druckminderern (Fa. Dräger) eingestellt. Die gesamte Apparatur ist aus handelsüblichen Glasteilen mit Teflondichtungen erstellt. Die Messung der Deuteriumkonzentration im austretenden Wasserstoff erfolgt mit einem Massenspektrometer PGA 100 der Firma Leybold-Heraeus.

Die Austauschraten sind von den vorgegebenen Parametern abhängig. Da die Katalysatoren in Bezug auf ihre Austauschereigenschaften relativ zueinander beurteilt werden sollen, wurden für die Vergleichsmessungen alle Parameter konstant gehalten.

Wasser ( $X_{\text{HDO}} = 0,136$ ):	0,15 - 1,52 L/h
Wasserstoff:	200 - 2000 L/h
Schütthöhe des Katalysators:	15 cm
Durchmesser der Kolonne:	3 cm
Temperatur:	75 °C

Die Testergebnisse führten zu folgender Beurteilung:

- Die mechanische Beständigkeit ist nur bei den mit PTFE hydrophobierten Kohlekatalysatoren befriedigend.
- Katalysator Nr. 4 zeigt deutlichen Abrieb im ablaufenden Wasser.
- Katalysator Nr. 5 (Träger  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) ergibt im ablaufenden Wasser feinkörnige Rückstände.
- Katalysator Nr. 6 (Träger  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) ist zu weich und nach 1 - 2 Wochen zerstört.
- Wasserstauungen in der Kolonne ("Fluten") bei steigendem Wasserstoffdurchsatz ergaben sich vorwiegend bei den Katalysatoren Nr. 5 und 6. Die Kohlekatalysatoren waren gegen Fluten weitgehend unempfindlich. Die Katalysatoren auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Träger haben ein im Vergleich zu den Kohle-

katalysatoren doppelt so hohes Schüttgewicht. Damit wird für die gleiche Kolonnengröße auch die doppelte Platinmenge gebraucht.

Folgende Austauschkoefizienten (12,14) wurden bei einem Wasserstoffstrom von 1800 L/h und bei 75 °C erzielt:

Kat. Nr. 1	402 K mol/m <sup>3</sup> · h
Kat. Nr. 2	410 K mol/m <sup>3</sup> · h
Kat. Nr. 3	311 K mol/m <sup>3</sup> · h
Kat. Nr. 4	300 K mol/m <sup>3</sup> · h
Kat. Nr. 5	362.K mol/m <sup>3</sup> · h

Aufgrund der Austauscheigenschaften, der mechanischen Beständigkeit und des Flutungsverhalten beiben für weitere Versuche nur mit PFTE hydrophobierte Platinkatalysatoren übrig.

In einer zweiten Testserie wurden vorwiegend solche Katalysatoren nach der beschriebenen Methode untersucht.

Nr.	Degussa Muster Nr.	Pt-Gehalt (%)	relativer PTFE-Anteil
7	2/2908	1	1
8	2/2903	3	1
9	2/2904	1	0,5
10	2/2905	1	2
11	2/2906	1	3
12	2/2908	1	mit Silanen hydrophobiert

Aus den Testergebnissen ergibt sich folgende Beurteilung:

- Katalysator Nr. 12 (mit Silanen hydrophobiert) ist nicht stabil. Das ablaufende Wasser ist schwarz verfärbt und die Austauschraten gehen zurück. Der Katalysator ist für den CECE-Prozeß nicht geeignet.
- Katalysator Nr. 10 und 11 (doppelte bzw. dreifache Teflonmenge im Vergleich zur Standardmenge) neigen bei höheren Wasserstoffdurchsätzen zum Fluten, wobei die Austauschrate zurückgeht.

- Katalysator Nr. 7 und 8 unterscheiden sich im Pt-Gehalt. Die Austausch-eigenschaften sind innerhalb der Meßgenauigkeit gleich, so daß eine Erhöhung des Pt-Gehaltes über 1 % nicht sinnvoll ist.
- Die Katalysatoren Nr. 9, 10 und 11 wurden, im Vergleich zu Probe 20, mit der halben, doppelten und dreifachen PTFE-Menge behandelt.
- Eine eindeutige Aussage zur optimalen PTFE-Menge bezüglich der Aus-tauscheigenschaften lassen die Messungen nicht zu. Die besten Werte wurden mit dem Katalysator Nr. 9 erzielt. Der Katalysator Nr. 11 ist zu hydrophob und seine Austauschkoefizienten liegen deutlich unter den übrigen Proben. Der Katalysator Nr. 10 hat bessere Austauschwerte als Katalysator Nr. 7, liegt aber unter den Werten des Katalysators Nr. 9.

Folgende Austauschkoefizienten (12,14) wurden bei einem Wasserstoffstrom von 1800 L/h und einer Temperatur von 75°C erzielt.

Kat.-Nr. 7	401 ± 40	K mol/m <sup>3</sup> · h
Kat.-Nr. 8	405 ± 10	K mol/m <sup>3</sup> · h
Kat.-Nr. 9	463 ± 10	K mol/m <sup>3</sup> · h
Kat.-Nr. 10	443 ± 5	K mol/m <sup>3</sup> · h
Kat.-Nr. 11	377 ± 5	K mol/m <sup>3</sup> · h

Ausgehend von den erzielten Ergebnissen wurde der Katalysator Nr. 9 für Langzeitversuche in der CECE-Analge ausgewählt (Degussa Produkt: F 181 IG/D (1 % Pt)).

### Beschreibung der Tritiumanreicherungsanlage im IRCH

Als Elektrolyseur wird das Modell HS 200 der Firma Teledyne eingesetzt. Die maximale Leistung beträgt  $11 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2/\text{h}$ . Als Elektrolyt wird 25 %ige KOH verwendet. Die molare Tritiumkonzentration im erzeugten Wasserstoff ist im Mittel um den Faktor 10 niedriger als im ursprünglichen Wasser.

Der produzierte Sauerstoff gelangt über einen Pufferbehälter, einen Tropfenabscheider und einen Kühler zur Herabsetzung des Wasserdampfgehaltes in den Brenner.

Der tritiumhaltige Wasserstoffstrom wird ebenfalls über einen Pufferbehälter, Tropfenabscheider und Kühler in einen Edelstahlbehälter unter der Kolonne geleitet. Dieser Behälter ist mit Wasser gefüllt und thermostatisiert. Er dient als Auffanggefäß am Kolonnenfuß sowie als Vorerhitzer und Befeuchter für den Wasserstoffstrom. Von hier aus gelangt der erwärmte und wasserdampfgesättigte Wasserstoffstrom von unten in die Austauschkolonne.

Die thermostatisierte Kolonne (Außenheizung) ist mit der oben erwähnten hydrophobierten, platinbeschichteten Aktivkohle gefüllt. Zur Verbesserung des Wasserflusses sind 10 Gew.% Raschigringe (4 mm  $\varnothing$ ) zugemischt. Der Platingehalt des Katalysators beträgt 1 Gew.%. Die Kolonne hat einen Innendurchmesser von 8 cm und eine aktive Höhe von 170 cm.

Der wasserdampfgesättigte, tritiumhaltige Wasserstoff durchströmt die Kolonne von unten nach oben. Tritiumarmes Wasser aus dem Brenner wird am Kolonnenkopf eingespeist und bildet zusammen mit dem Kondensat des Kühlers den wässrigen Gegenstrom. Dabei wird das über die Kolonne nach unten strömende Wasser zunehmend mit Tritium angereichert. Der am Tritium abgereicherte Wasserstoff wird am Kolonnenkopf abgekühlt, um den Wasserdampfgehalt herabzusetzen. Anschließend wird der Wasserstoff dem Brenner zugeführt, um mit dem Sauerstoff aus der Elektrolyse zu Wasser verbrannt zu werden (14).

Die höchste Konzentration an Tritium tritt im Elektrolyten des Elektrolyseurs auf und kann hier entnommen werden. Elektrolytfreies Wasser mit einer etwa zehnfach geringeren Tritiumkonzentration erhalten wir am Kolonnenfuß. Es kann hier entnommen werden oder zur weiteren Konzentration dem Elektrolyseur zugeführt werden. Das Kondensat des Brenners ist an Tritium angereichert und kann hier entnommen werden. Teilweise wird das Kondensat für den wässrigen Gegenstrom in der Kolonne benötigt.

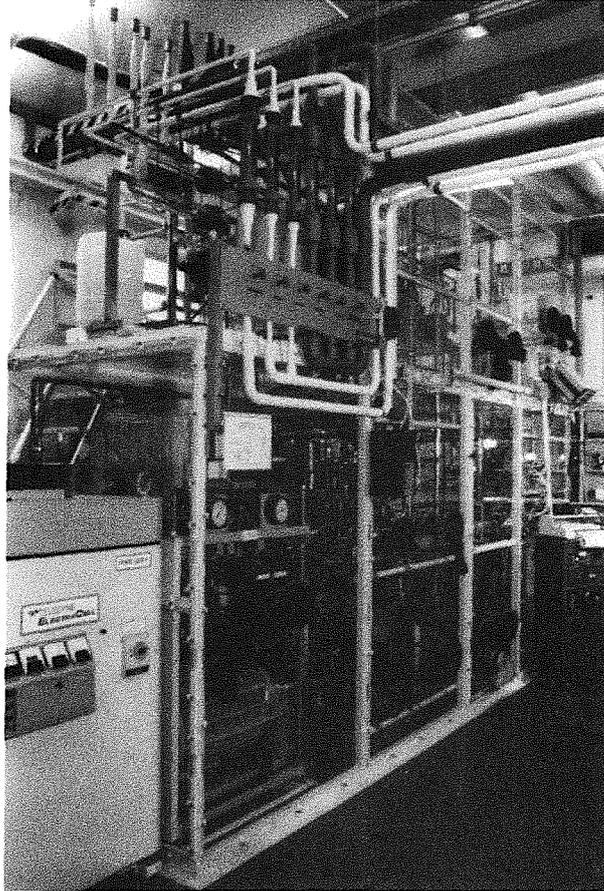


Abb. 1 Bild der im IRCH betriebenen CECE-Anlage

Abweichend von der dargestellten Prozeßführung kann das Speisewasser auch direkt in die Kolonne eingebracht werden. Der dadurch erhöhte wässrige Gegenstrom verbessert die Wirksamkeit der Kolonne. Nachteilig können sich Verunreinigungen des Speisewassers auswirken, da hier die Gefahr einer Vergiftung des Katalysators besteht.

Die später dargestellten Ergebnisse wurden nach der eingangs beschriebenen Prozeßführung, in der schematischen Darstellung (Abb. 4) als Variante 1 bezeichnet, durchgeführt.

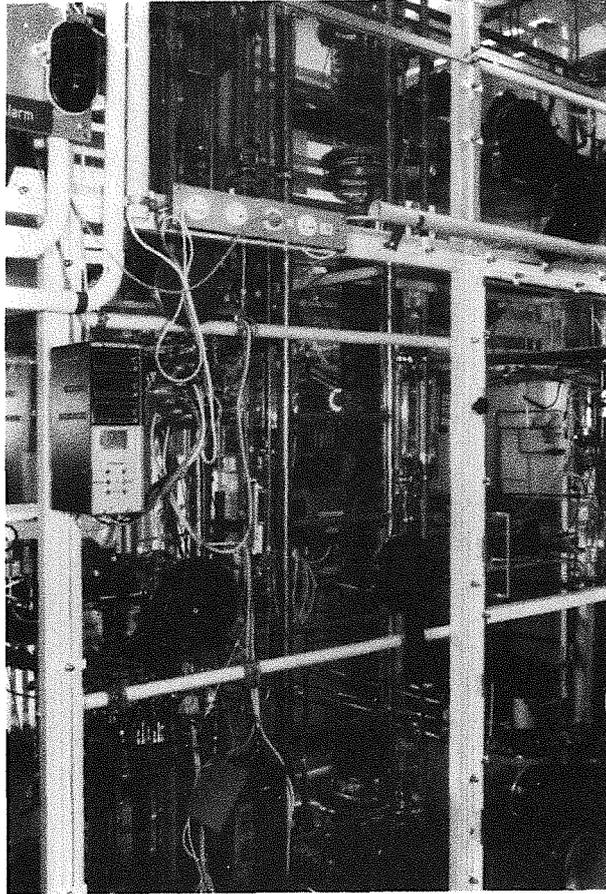
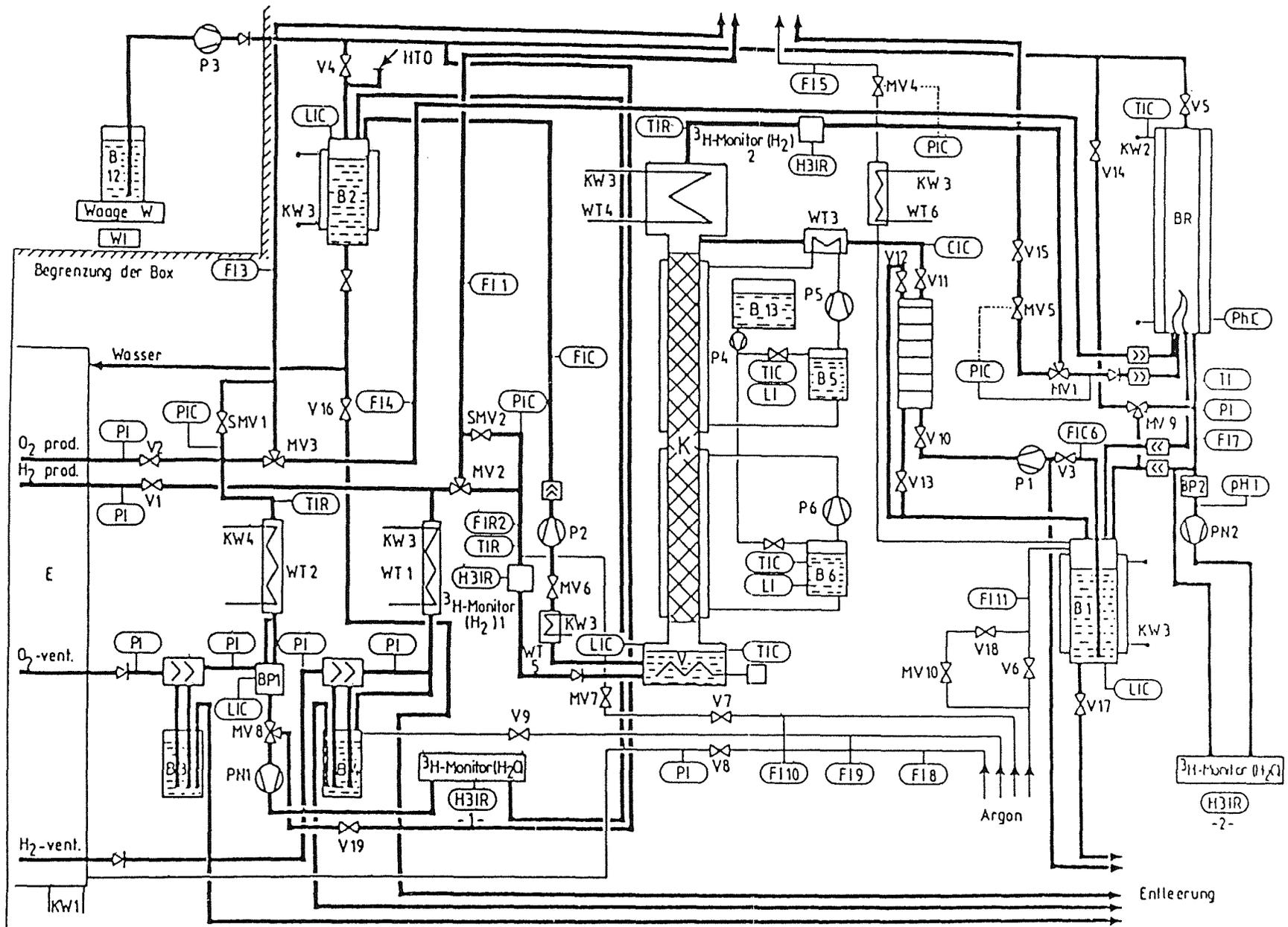


Abb. 2 Das Bild zeigt etwa in der Mitte die Kolonne mit Kühler und am Kolonnenfuß den Vorehitzer

Abb. 3 Verfahrensfliessbild



Tritiumanreicherungsanlage TANIA

ANLAGE ZUM VERFAHRENSFLIESSBILD

Komponente	Symbol	Lfd. Nummern	Bemerkung
Pumpen	P	P1 ... P6	Prozess
	PN	PN1, PN2	Probenahme
Kühlkreisläufe	KW	KW1 ... KW4	
Wärmetauscher	WT	WT1 ... WT6	
Behälter	B	B1 ... B6 B12, B13	Prozess Nachfülleinr.
	BP	BP1, BP2	Probenahme
Magnetventile	MV	MV1 ... MV10	Prozess
	SMV	SMV1, SMV2	Sicherheitsventile
Handventile	V	V1 ... V19	
Durchflußmesser	F	F1 ... F11	
Tritiummonitore	$^3\text{H}(\text{H}_2\text{O})$	$^3\text{H}(\text{H}_2\text{O})1, ^3\text{H}(\text{H}_2\text{O})2$	für Wasserproben
	$^3\text{H}(\text{H}_2)$	$^3\text{H}(\text{H}_2)1, ^3\text{H}(\text{H}_2)2$	für Wasserstoff
Kolonne	K	1	
Verdampfer	V	1	
Elektrolyseur	E	1	
Brenner	BR	1	
Waage	W	1	

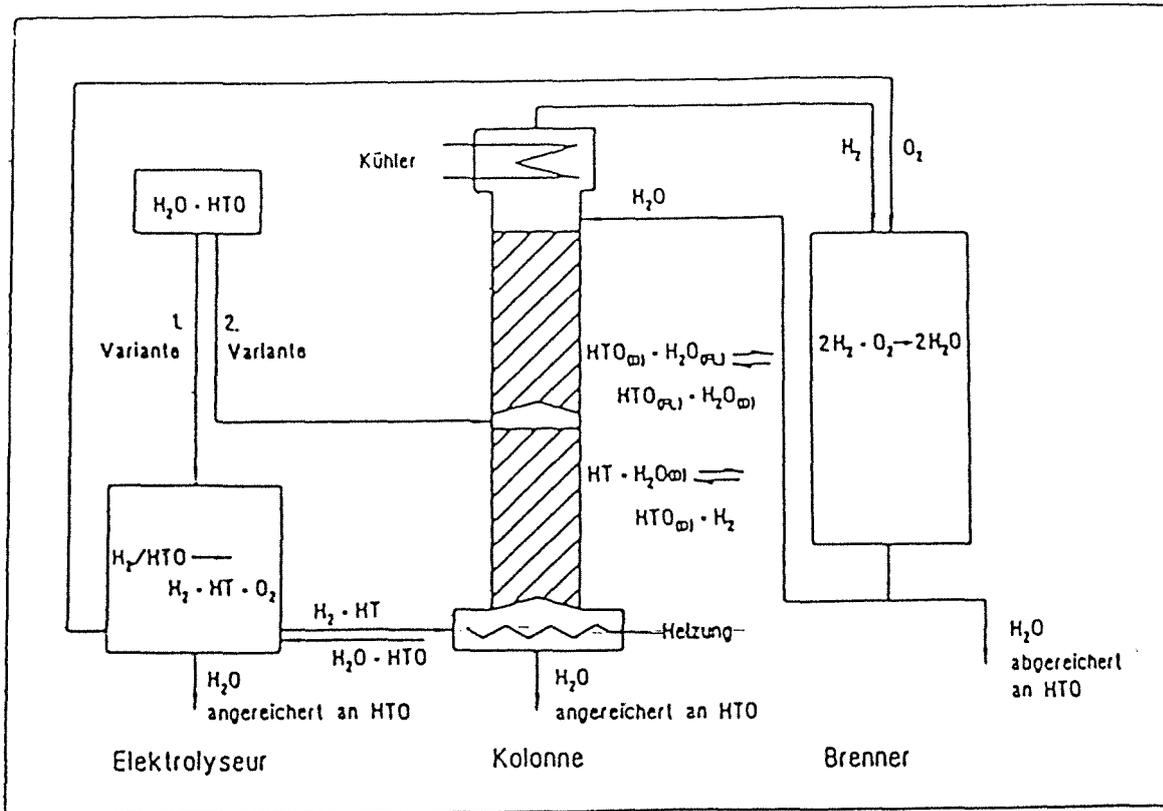


Abb. 4 Schematische Darstellung der Prozeßführungsvarianten 1 + 2

### Beschreibung der Einzelkomponenten der Tritiumanreicherungsanlage für den sicheren Dauerbetrieb

#### 1. Elektrolyseur (Typ HS 200, Fa. Teledyne) (Abb. 5+6)

Der Elektrolyseur besitzt je einen Ausgang für Rein-Wasserstoff und Sauerstoff. Zur Abführung von Verunreinigungen ist für jede Gasart ein Abfallgasausgang vorgesehen. Damit in der CECE-Anlage Tritiumverluste vermieden werden, wurden die Abfallgasleitungen nach Filterung und Trocknung mit den Produktgasausgängen zusammengeführt. Dabei darf aus Sicherheitsgründen der Druck in den Gasleitungen 0,7 bar nicht überschreiten.

Die Ausgänge des Elektrolyseurs sind daher mit Druckwächtern (Fa. Kobold), gekoppelt mit Sicherheitsmagnetventilen (Fa. Herion), versehen, die bei Drucküberschreitung Gas in den Abzug entlassen.

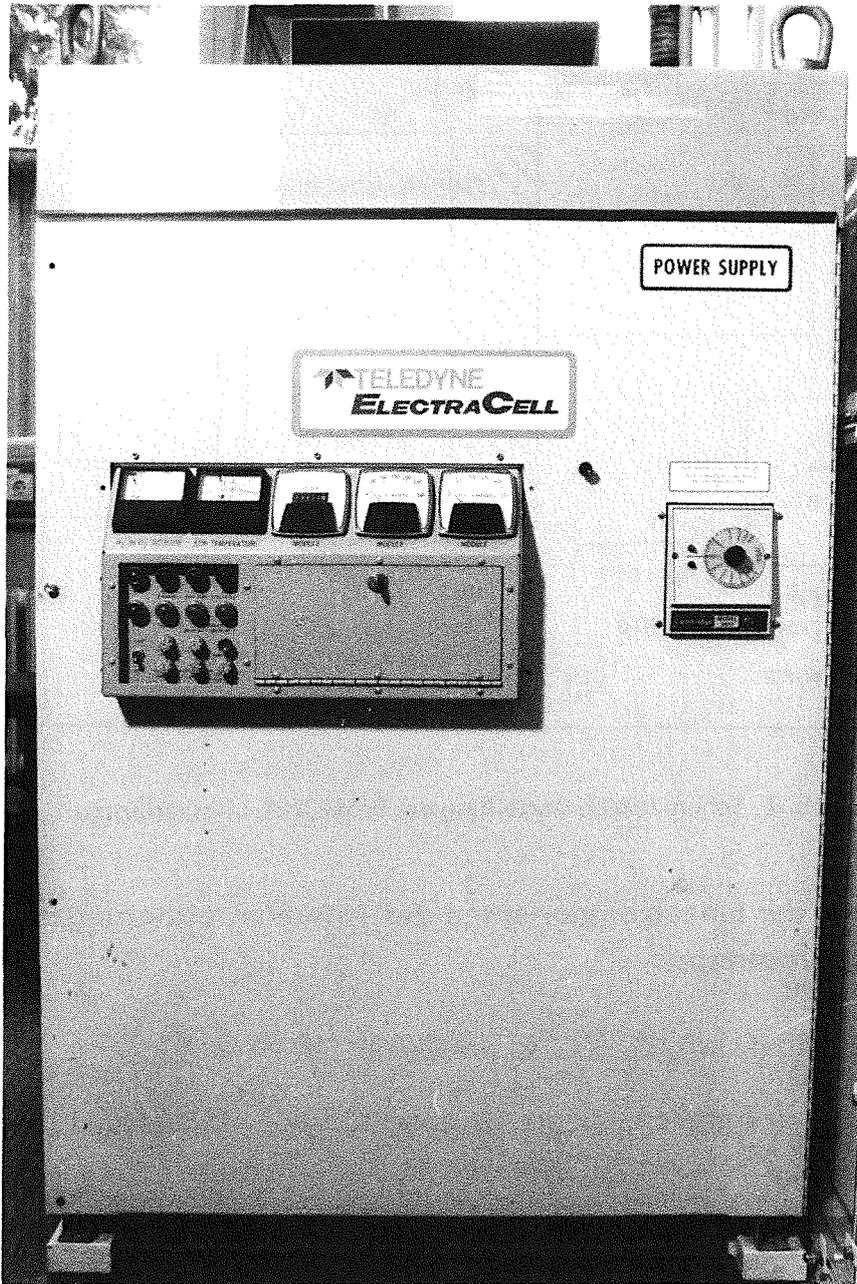


Abb. 5      Elektrolyseur (Bedienungseinheit)

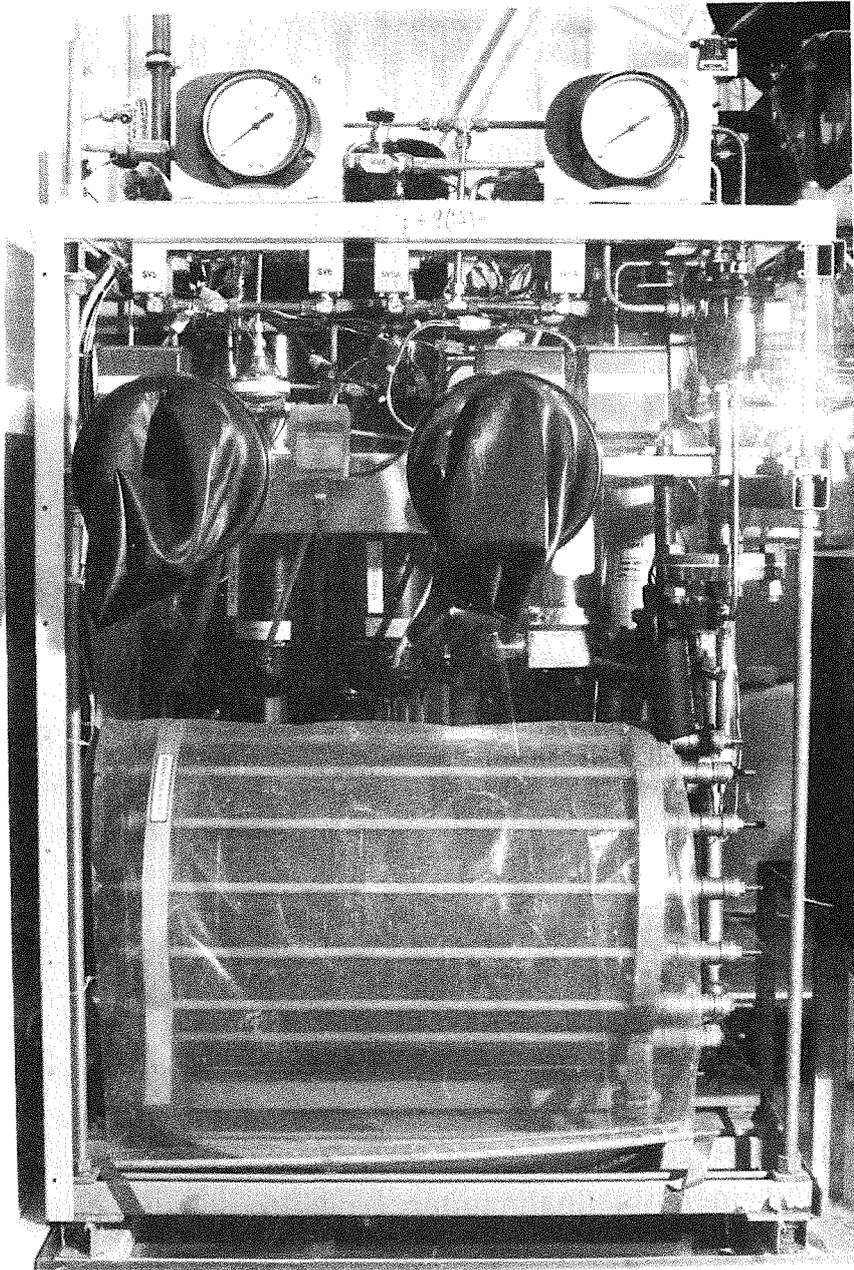


Abb. 6      Elektrolysezelle und tritiumführende Teile des Elektrolyseurs

Der Elektrolyseur schaltet selbsttätig bei verschiedenen nicht normalen Betriebszuständen sicherheitshalber ab, und wird erst nach Überprüfung der Umstände wieder manuell eingeschaltet:

Elektrolyttemperatur; KOH-Pegel; O<sub>2</sub>-Druck, H<sub>2</sub>-Druck; H<sub>2</sub>-Konzentration in O<sub>2</sub>; Wasserqualität

Beim Abschalten wird die Elektrolysezelle und die Austauschkolonne aus Sicherheitsgründen automatisch mit Argon gespült. Außerdem wird der Elektrolyseur bei Ausfall bzw. Verminderung der Leistung des Abzuges automatisch abgeschaltet, damit sich im Abzug kein explosionsfähiges Gemisch bilden kann.

Bei Ausfall des Brenners schaltet der Elektrolyseur ebenfalls automatisch ab, damit Tritiumverluste vermieden werden und die Umwelt nicht unnötig mit Tritium belastet wird.

Eine weitere automatische Abschaltung ist vorgesehen, wenn die Anlage ungewöhnlich viel Wasser verbraucht. Das ist der Fall, wenn eine der Wasserpumpen (Fa. CFG) im Kreislauf versagt, ein Niveauwächter (Schwimmerschalter) defekt ist, ein größeres Leck entstanden ist oder Wasserstauung ("Fluten") in der Kolonne auftritt. Für die genannten Fälle ist ein Schwimmerschalter im Speisewasservorratsgefäß (B12) installiert, der bei zu großem Wasserverbrauch den Elektrolyseur zur Sicherheit abschaltet.

## 2. Pufferbehälter (Abbildung 7)

Sowohl in die Wasserstoff- wie auch in die Sauerstoffabfallgasleitung vom Elektrolyseur ist ein Pufferbehälter aus V2A-Stahl eingebaut. Die Behälter sind zylinderförmig, haben ein Fassungsvermögen von etwa 48 L, einen Gaszu- und -abgang oben, und einen Ablaßhahn unten. Die Pufferbehälter erfüllen folgende Funktionen:

- Auffangen von Schwankungen der Gasproduktion, die bedingt durch die Arbeitsweise des Elektrolyseurs auftreten.
- Ruhezone des Gases und dadurch Absetzen von KOH-Aerosolen.
- Bereitstellung von Auffangvolumen für KOH aus dem Elektrolyseur bei Betriebsstörungen desselben, um KOH-Kontamination der gesamten Anlage zu vermeiden.

Der Ablaßhahn am unteren Ende der Pufferbehälter dient zum Ablassen angesammelter Flüssigkeiten.

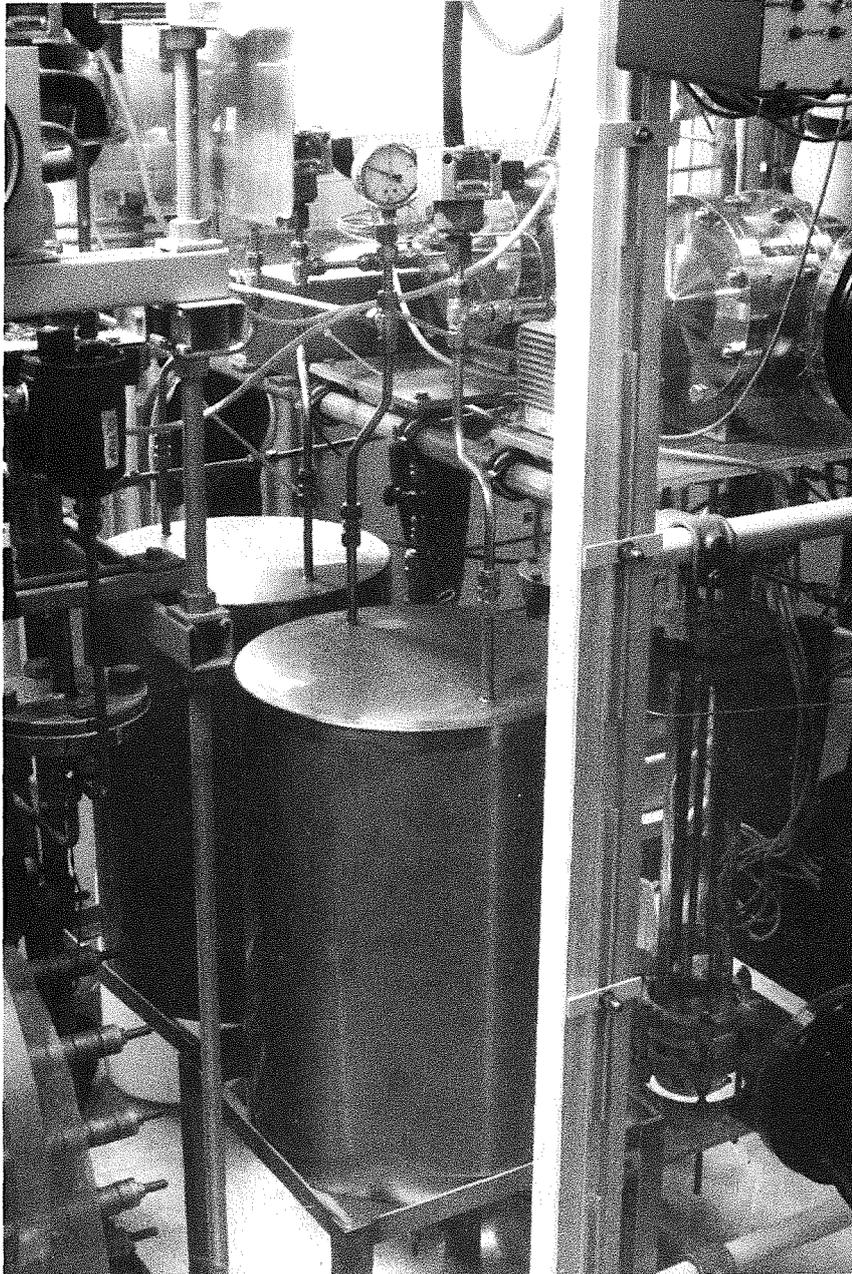


Abb. 7 Gaspufferbehälter

### 3. Aerosolfilter ( Abbildung 8)

Nach dem Verlassen der Pufferbehälter werden die Abfallgasströme durch die Aerosolfilter weiter gereinigt. Die Filtergehäuse bestehen aus Edelstahl. Als Filtermaterial dienen zwei nacheinander installierte Edelstahlfasermatten von 4 und 2  $\mu\text{m}$  Faserstärke. Die sich ansammelnde Kalilauge wird durch untergetauchte Rohre jeweils in einen Glasbehälter geleitet und kann von dort wieder dem Elektrolyseur zugeführt werden.( Abbildung 9)

### 4. Wasserdampfkondensatoren ( Abb. 10 )

Nach dem Verlassen der Aerosolfilter enthalten die Abfallgase noch Wasserdampf. Dieser Wasserdampf wird durch zwei Rohrbündel-Wärmetauscher kondensiert. Die Wärmetauscher wurden auf einen mittleren Abfallgasstrom von 0,5 Nm<sup>3</sup>/h ausgelegt. Die Austauschfläche beträgt 0,09 m<sup>2</sup>. Die Temperatur für WT2 ist über einen Kühlthermostat (Fa. Lauda) wählbar und beträgt in der Regel + 1 - 2 °C, um ein Vereisen der Kühlrohre zu vermeiden. Die Kondensate laufen in die Glasbehälter der Aerosolfilter ab, wobei das Kondensat des Sauerstoffstromes zur Messung der Tritiumkonzentration im Elektrolyseur verwendet wird.

Nach Filterung und Trocknung werden die Abfallgasströme mit den entsprechenden Reingasströmen aus dem Elektrolyseur vereinigt. Der Gasdruck wird über Manometer (Fa. WIKA) kontrolliert.

### 5. Magnetventile (Fa. Herion)

Sämtliche gasführenden Dreiwege-Magnetventile sind so geschaltet, daß stromlos der Weg zum Abzug offen ist. Deshalb wird über MV 1-3 beim Abschalten der Anlage das Wasserstoff- und Sauerstoffinventar in den Abzug geblasen.

Das MV 1 wird durch die Brennersteuerung geschaltet. Es öffnet für den Wasserstoff den Weg in den Abzug, wenn die Flamme erlischt.

Das MV 2 wird beim Anfahren der Anlage von Hand eingeschaltet. Zusammen mit MV 2 werden die Überdruck-Sicherheitsventile SMV 1 und SMV 2 aktiviert.

Das MV 3 wird beim Einschalten der Brennersteuerung aktiviert, so daß der Sauerstoff in den Brenner strömt.

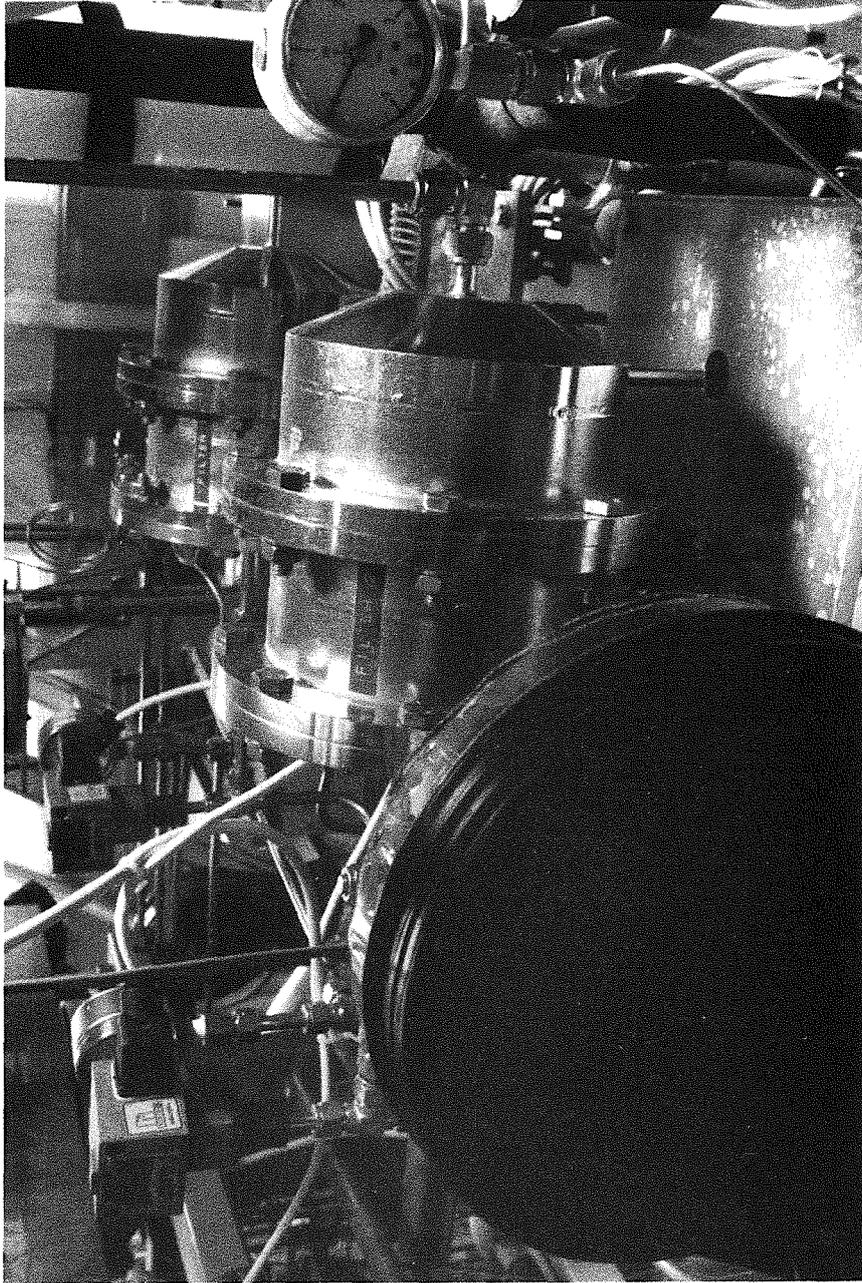


Abb. 8 Gasfilter (rechts)  
Drucksensoren (links)

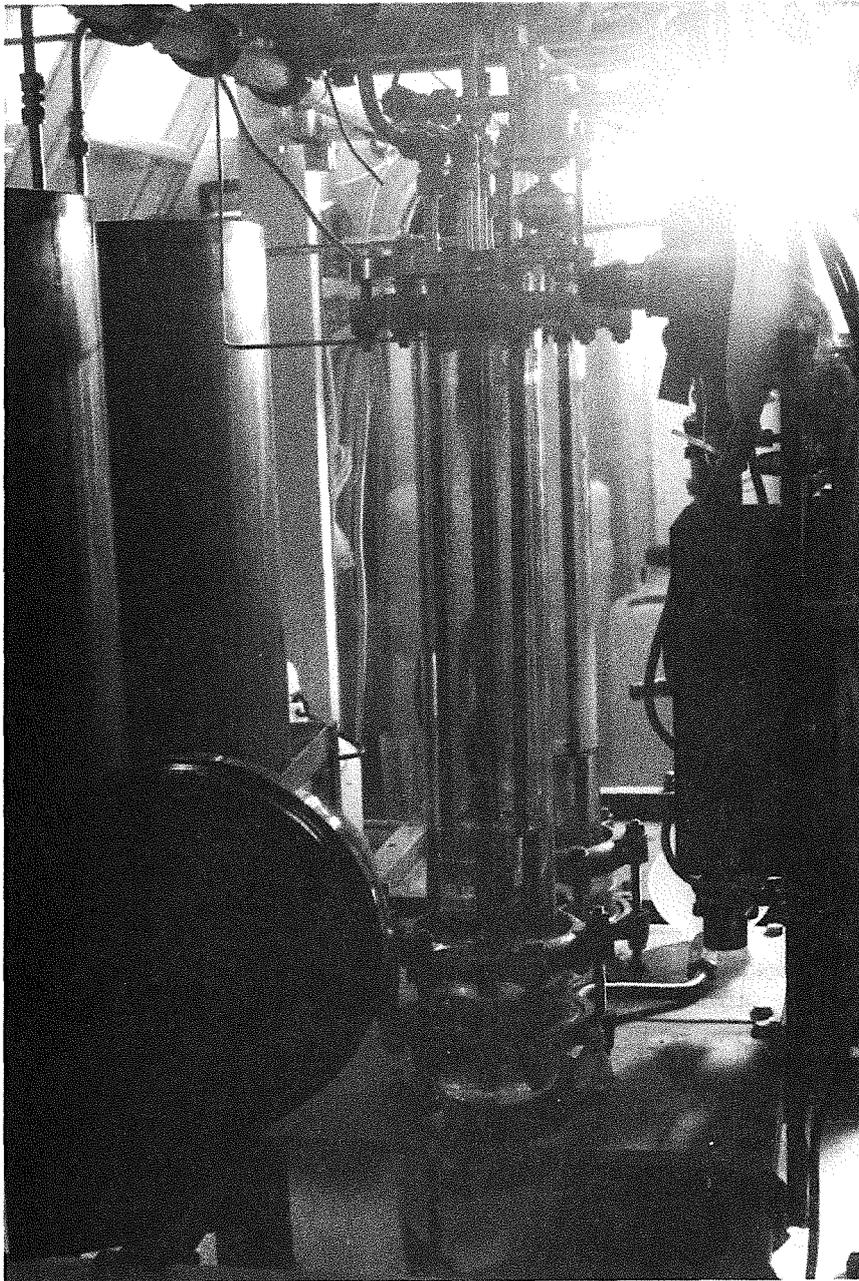


Abb. 9 Ablaufbehälter (aus Gasfilter)  
Automatische Argonspülung der Kolonne bei Abschaltung  
und Brennevordruckregelung (rechts)

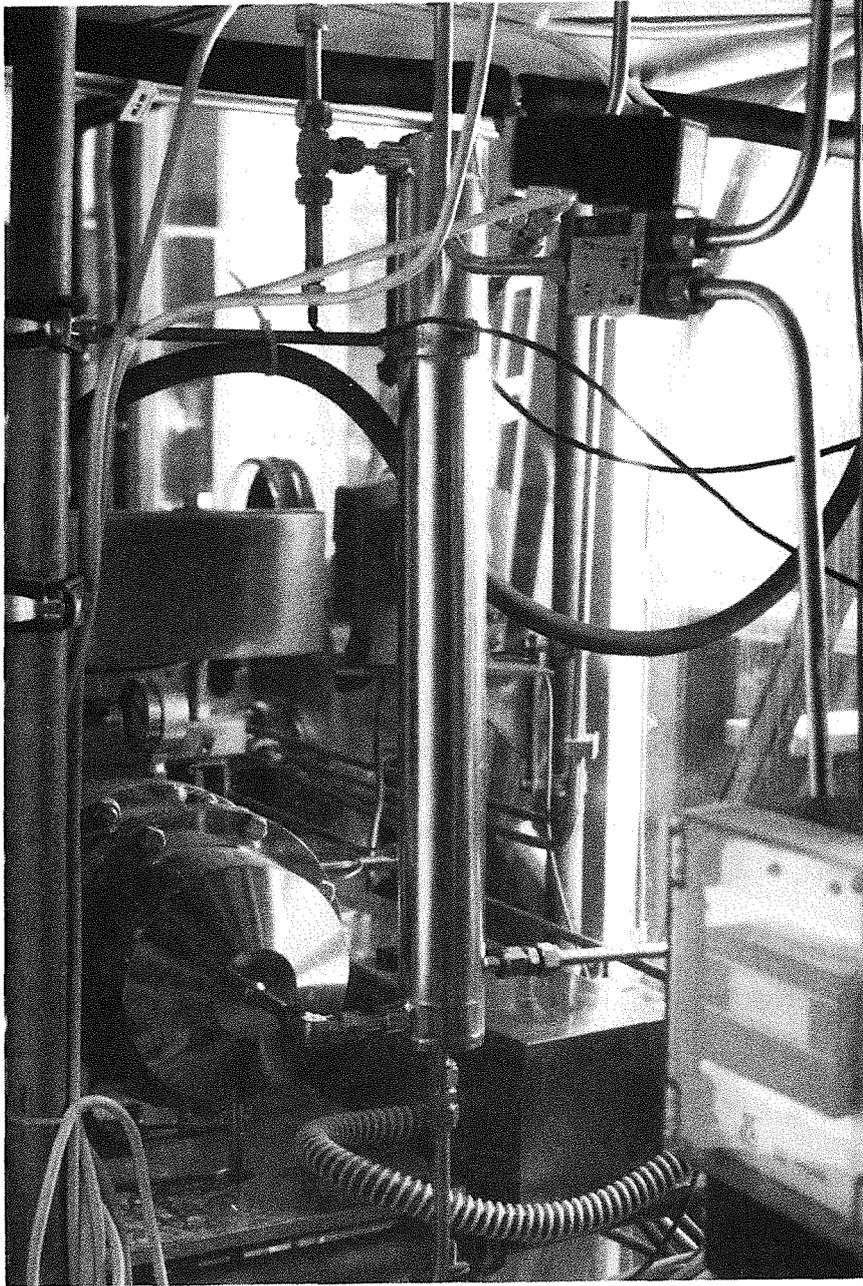


Abb. 10 Wasserstoffkühler

Das MV 4 wird bei Beginn des Zündvorgangs zusammen mit MV 1 geschlossen. MV 4 öffnet nur, wenn der Druck im Brenner zwischen 1050 - 1150 mbar liegt, so daß keine Luft in den Brennerraum gelangen kann. Dadurch wird die Bildung von Stickoxiden verhindert. Dem MV 4 ist eine Federdruck-abhängige Rückschlagklappe nachgeschaltet, die im Betrieb das Abblasen von Überdruck glättet.

Das MV 5 ist druckgesteuert und dient dazu, vor dem Zünden des Brenners den Kolonneninnendruck auf etwa 0,25 bar zu erhöhen. Der Druckschalter vor MV 1 sorgt dabei für Druckkonstanz. Nach dem Einschalten der Brennersteuerung wird MV 5 aktiviert und über ein Zeitrelais nach der eingestellten Zeit (ca. 60 sec.) wieder abgeschaltet.

Das MV 6 ist in Reihe mit Pumpe P2 installiert und erhält gleichzeitig mit der Pumpe über das Laborrelais Strom. Dadurch wird verhindert, daß beim Zünden des Brenners durch den Überdruck in der Kolonne Wasser aus dem Verdampfer in den Vorratsbehälter B2 gelangt. (Abb. 11)

Das MV 7 ist normal geschlossen und kann manuell und bei Ausfall der Anlage automatisch über ein Zeitrelais zum Spülen mit Argon geöffnet werden. Die Spülzeit ist wählbar und beträgt üblicherweise 1000 sec.

Die MV 8 und 9 werden manuell zum Spülen der Tritiummonitormeßzellen mit Wasser aktiviert.

Das MV 10 ist druckgesteuert und öffnet die Argonleitung bei größerem Unterdruck im Brennerraum, so daß ein schneller Druckausgleich erreicht wird.

## 6. Pumpen (Fa. CFG, Heidelberg)

Die P1 wird vom Füllstandsgeber (Fa. Endres + Hauser) im Brennerablaufbehälter B1 gesteuert. Die Förderleistung wird in Abhängigkeit vom Füllstand in B1 geregelt.

Die P2 wird vom Schwimmerschalter im Verdampfer geschaltet. Der obere Sicherheitsschwimmerschalter im Vorratsbehälter B2 ist dem Schwimmerschalter für P2 übergeordnet, so daß der Behälter B2 nicht überfüllt werden kann.

Die P3 wird vom Schwimmerschalter im Behälter B2 dann eingeschaltet, wenn der Füllstand unter die Hälfte abgesunken ist.

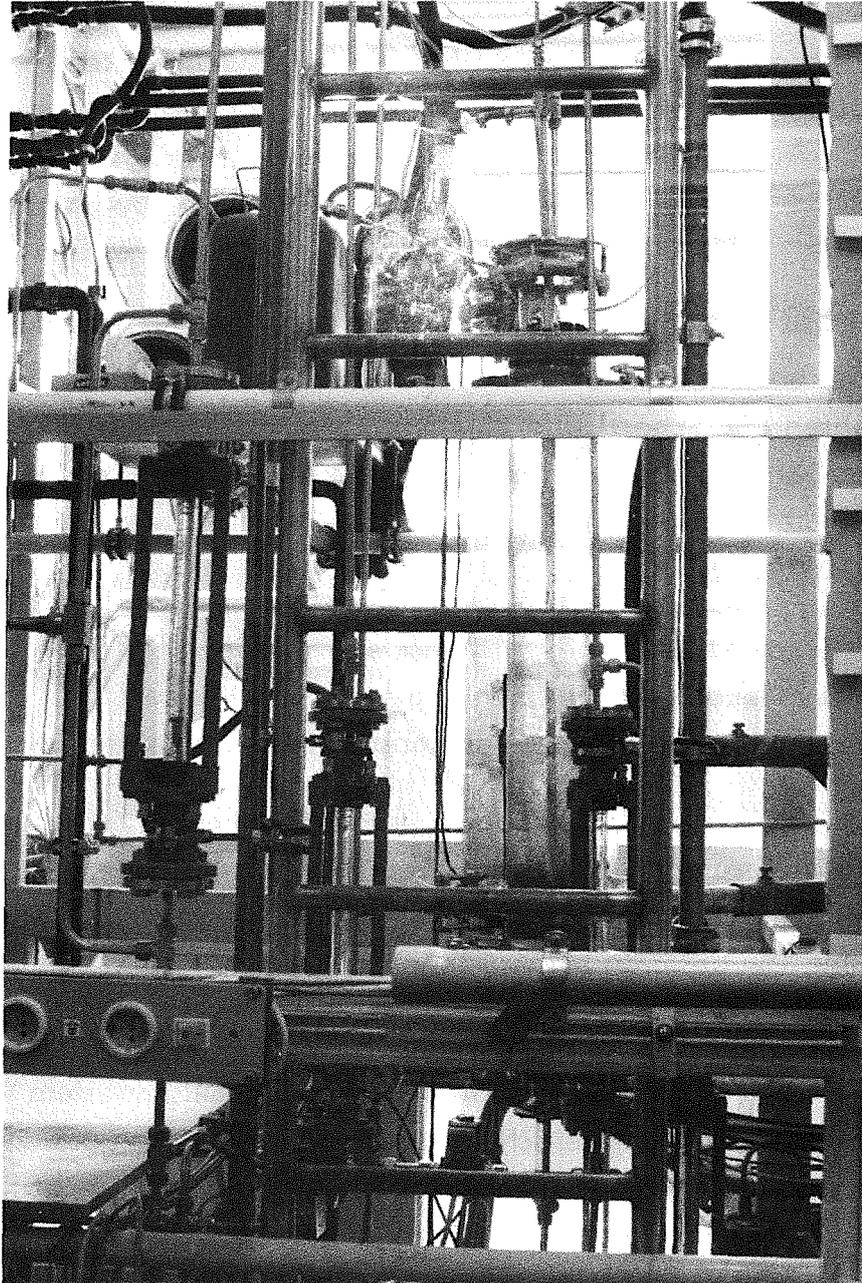


Abb. 11 Wasservorratsbehälter für Elektrolyseur (rechts)  
Rotameter für Wasserstoff und Sauerstoff

Die P4 wird vom Schwimmerschalter in den Thermostaten (Fa. Lauda) eingeschaltet, wenn der Füllstand unter die Minimummarke gesunken ist.

Die Probenahmepumpe PN 1 wird über einen Schwimmerschalter im Probenahmebehälter BP 1 gesteuert.

Die Probenahmepumpe PN 2 wird über eine Zeitschaltuhr gesteuert.

## 7. Kolonne (Abb. 12 - 15)

Die Kolonne besteht aus einem Verdampfer aus Edelstahl, zwei Mantelkolonnenrohren (Fa. Schott) und einem Spiralwärmetauscher (Fa. Schott) aus DURAN-Glas. Der Verdampfer enthält ein spiralförmiges Heizungsrohr, das über einen Thermostaten (Fa. Haake; 3 KW) versorgt wird. An weiteren Anschlüssen sind vorhanden:

- ein 10 mm Edelstahlrohr zur Wasserstoffeinspeisung,
- ein 10 mm Edelstahlrohr zum Abpumpen des Wassers,
- eine 80 mm Öffnung mit Flanschanschluß für die Kolonnenschüsse.

Die Kolonnenschüsse sind doppelwandig ausgeführt. In dem Zwischenraum wird zur Thermostatisierung Wasser aus zwei Thermostaten (Fa. Lauda; 2 KW) umgepumpt. Jeder Kolonnenschuß ist 1 m lang, wobei die Füllstrecke etwa 0,85 m beträgt. Die gesamte aktive Länge der Kolonne ergibt somit 1,7 m. Der Innendurchmesser beträgt 80 mm.

Der untere Kolonnenschuß ist über einen PTFE-Faltenbalg mit dem Verdampfer verbunden und durch Metallflansche verschraubt. Zwischen 1. und 2. Kolonnenschuß ist ein Zwischenring mit installierter Temperaturmeßeinrichtung / Widerstandsthermometer (Fa. Burster, Gernsbach) eingebaut.

Alle Verbindungen sind durch Teflondichtungen (Fa. Schott) gedichtet und mit Metallflanschen elastisch (Tellerfedern) verschraubt. Die unteren Katalysatorhalterungen aus V2A-Siebmaterial (~ 2 mm Maschenweite) sind kegelförmig ausgeführt und mit der Spitze nach oben (~ 5 cm hoch) installiert, um einen besseren Wasserfluß zu ermöglichen.

Auf dem oberen Kolonnenschuß ist der Wärmetauscher aufgesetzt. Der Spiralwärmetauscher hat eine Austauschfläche von etwa 0,5 m<sup>2</sup> und wird von der Kühlanlage mit Kaltwasser versorgt. Die Wassertemperatur wird so eingestellt,

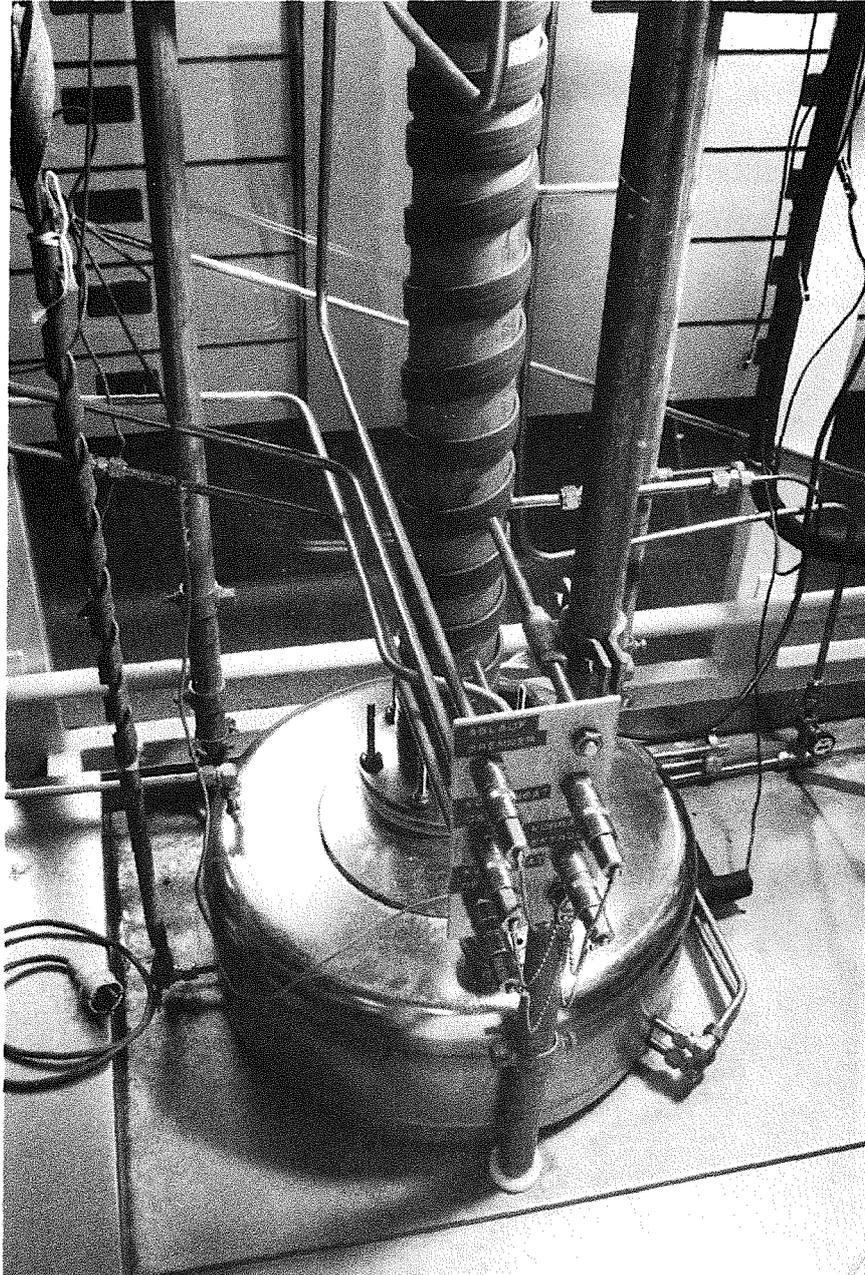


Abb. 12 Heizungsbehälter am Kolonnenfluß

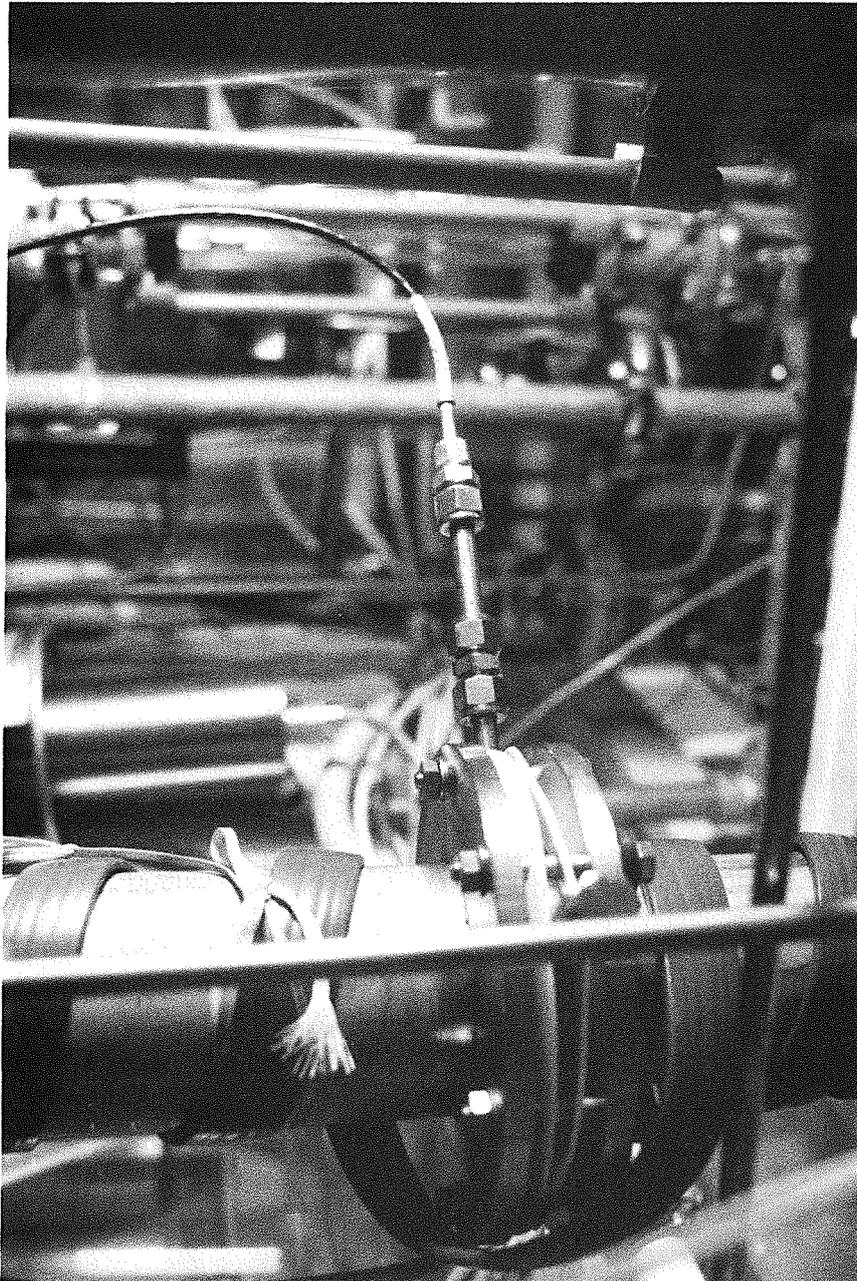


Abb. 13 Temperaturfühler in Kolonne

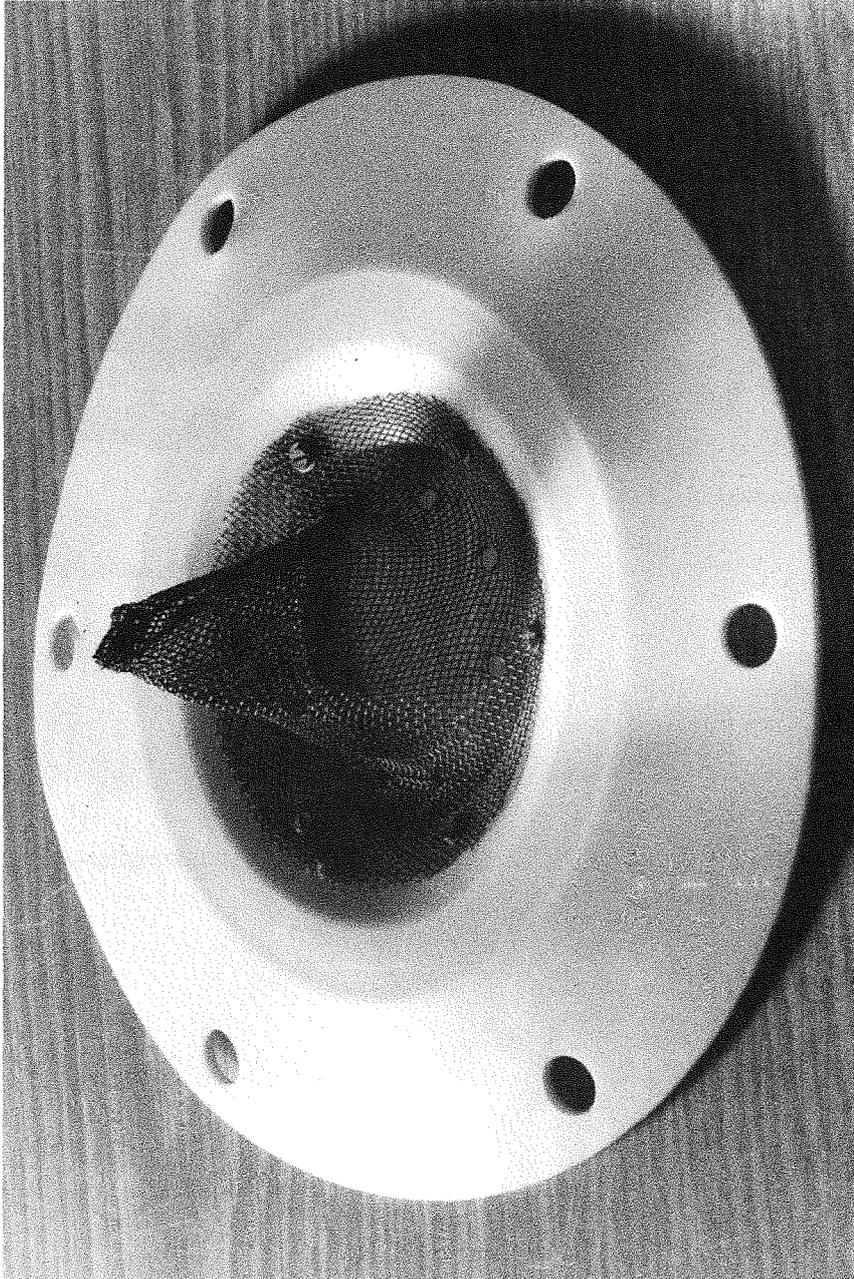


Abb. 14 Kolonnendichtung mit kegelförmigem Halterungssieb

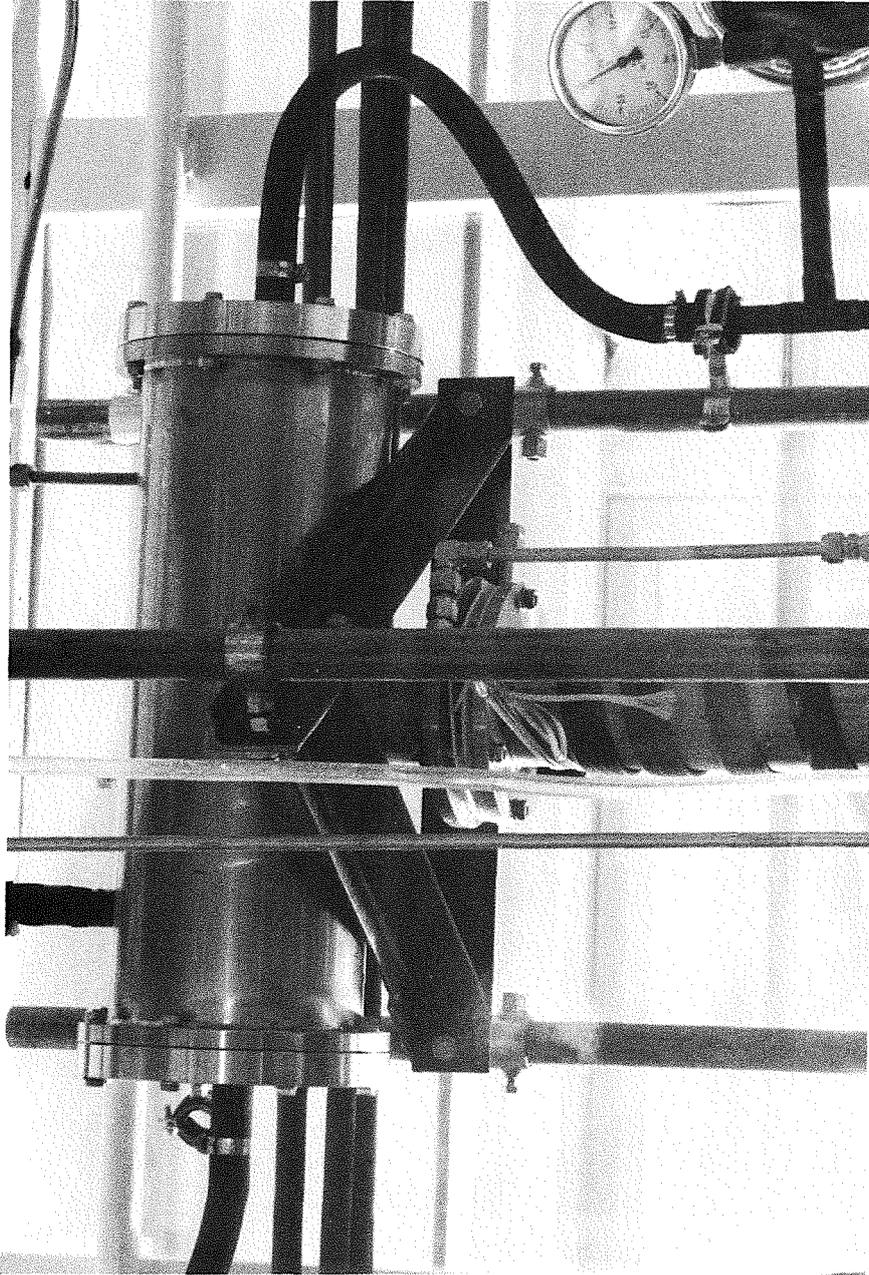


Abb. 15 Kolonnenkopf mit Kühler

daß bei gegebenem Wasserstoffdurchsatz die Wasserstofftemperatur nach dem Kühler etwa 15 °C nicht übersteigt.

8. Brenner(16) (Abb. 16 – 20)

Die Brennereinheit besteht im wesentlichen aus drei Teilen:

- a) Brennermantel mit Kühlsystem, Schauglas und Photozelle,
- b) Gasdüse mit Zündsystem und Thermoelementen für Gas- und Glühdrahttemperatur
- c) Steuerung

Mit der Steuerung des Brenners wird eine kontrollierte Verbrennung des Wasserstoffs gewährleistet. Sie verhindert, daß sich Knallgas im Brenner ansammelt. Beim Erlöschen der Flamme wird der Wasserstoffstrom sofort in den Abzug geleitet.

Das Zündprogramm läuft wie folgt ab:

Nach Anschluß an das Netz ist die Steuerung betriebsbereit. Gleichzeitig wird das Sauerstoff-Magnetventil MV 3 aktiviert, so daß der Sauerstoff in den Brenner strömt. Nach Ablauf von 5 min ist die Steuerung startbereit. Dies wird durch eine Kontrolllampe angezeigt. Danach kann der Zündvorgang eingeleitet werden. Gleichzeitig wird das Magnetventil MV 5 elektrisch geschlossen, bis der Druck auf ca. 0,3 bar ansteigt. Dieser Überdruck wird durch einen Druckwächter, der MV 5 steuert, konstant gehalten.

Der Zündvorgang beginnt mit dem Heizen des Zünddrahtes. Der Heizstrom soll auf ca. 3 A eingestellt sein. Nach ca. 40 sec. müssen 800 °C erreicht sein, sonst wird der Zündvorgang automatisch abgebrochen. Wenn der Zünddraht mindestens 800 °C heiß ist, wird das Magnetventil MV 1 für eine (zwischen 0,2 und 2 sec.) einstellbare Zeit aktiviert, so daß - bedingt durch den Überdruck in der Kolonne - Wasserstoff in den Brenner strömt. Erfolgt die Zündung während dieser Zeit, so bleibt MV 1 so lange aktiviert, bis die Flamme erlischt oder der Brenner abgeschaltet wird. Zündet der Wasserstoff nicht, wird MV 1 stromlos; der Wasserstoff gelangt in den Abzug.

Die Überdruckregelung mit MV 5 wird über ein Zeitrelais abgeschaltet. Zugleich mit MV 1 wird die Druckhalterregelung mit MV 4 an der Brennerentlüftung aktiviert. MV 4 ist nur dann offen, wenn der Druck im Brenner über dem Atmosphärendruck liegt. Damit wird verhindert, daß bei Unterdruck im Brenner

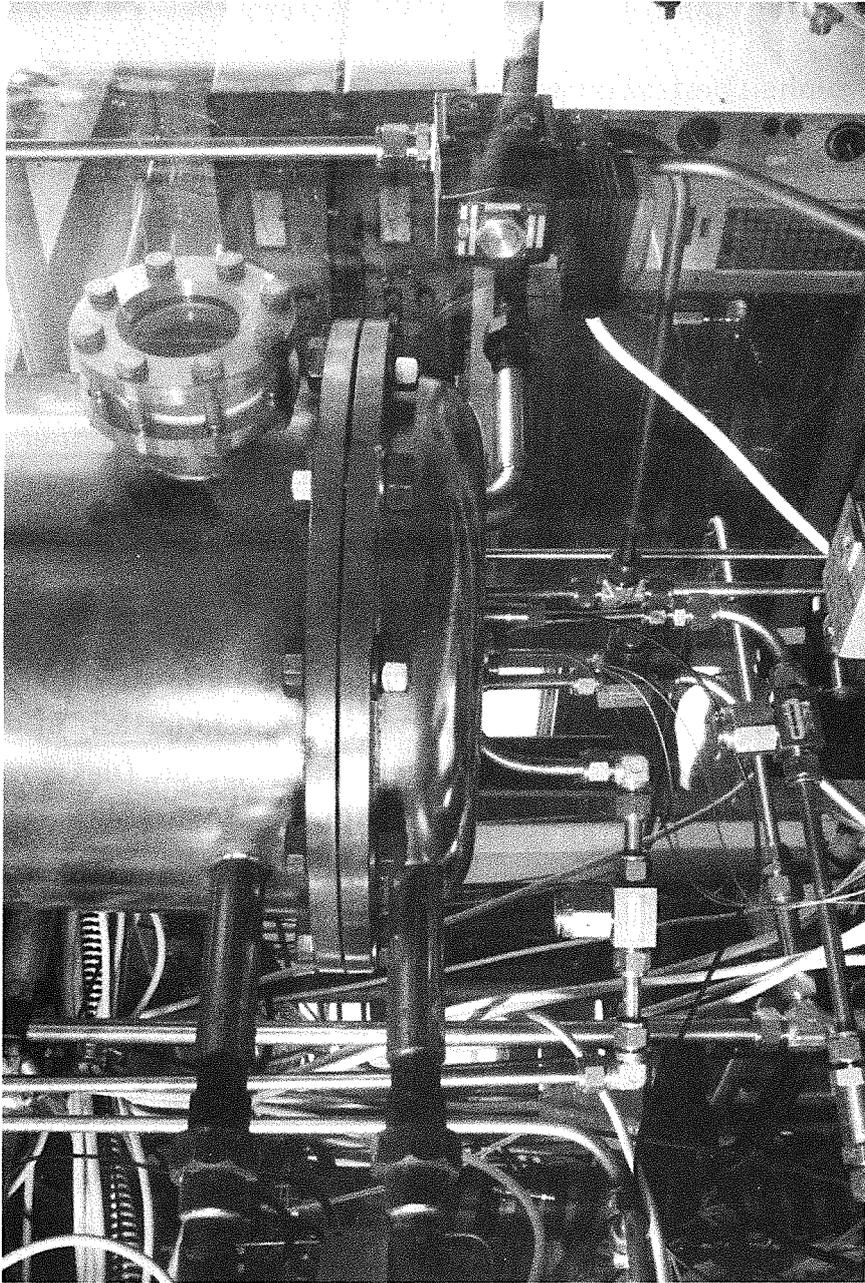


Abb. 16 Brennerunterteil

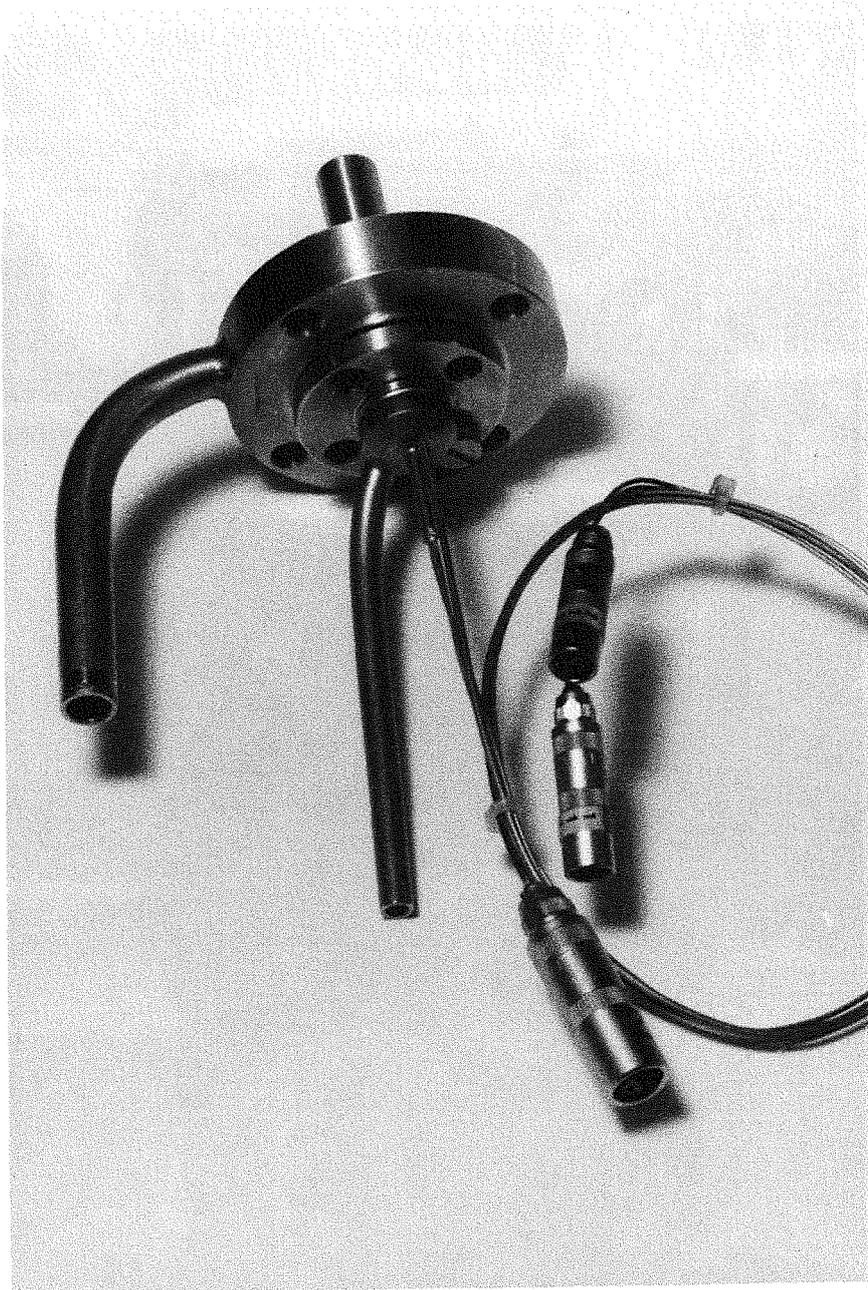


Abb. 17 Brennerdüse



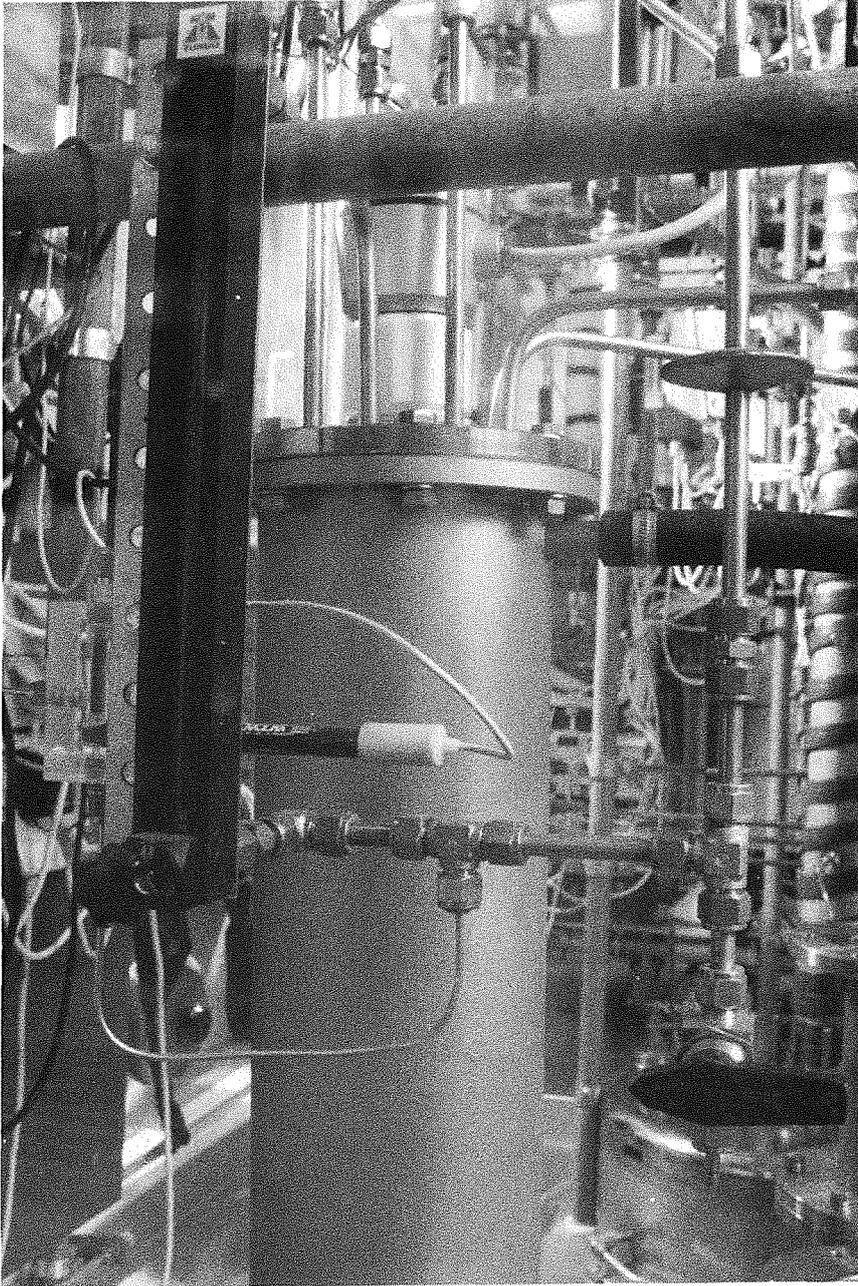


Abb. 19 Brennerabfluß mit Probennahme und pH-Messung

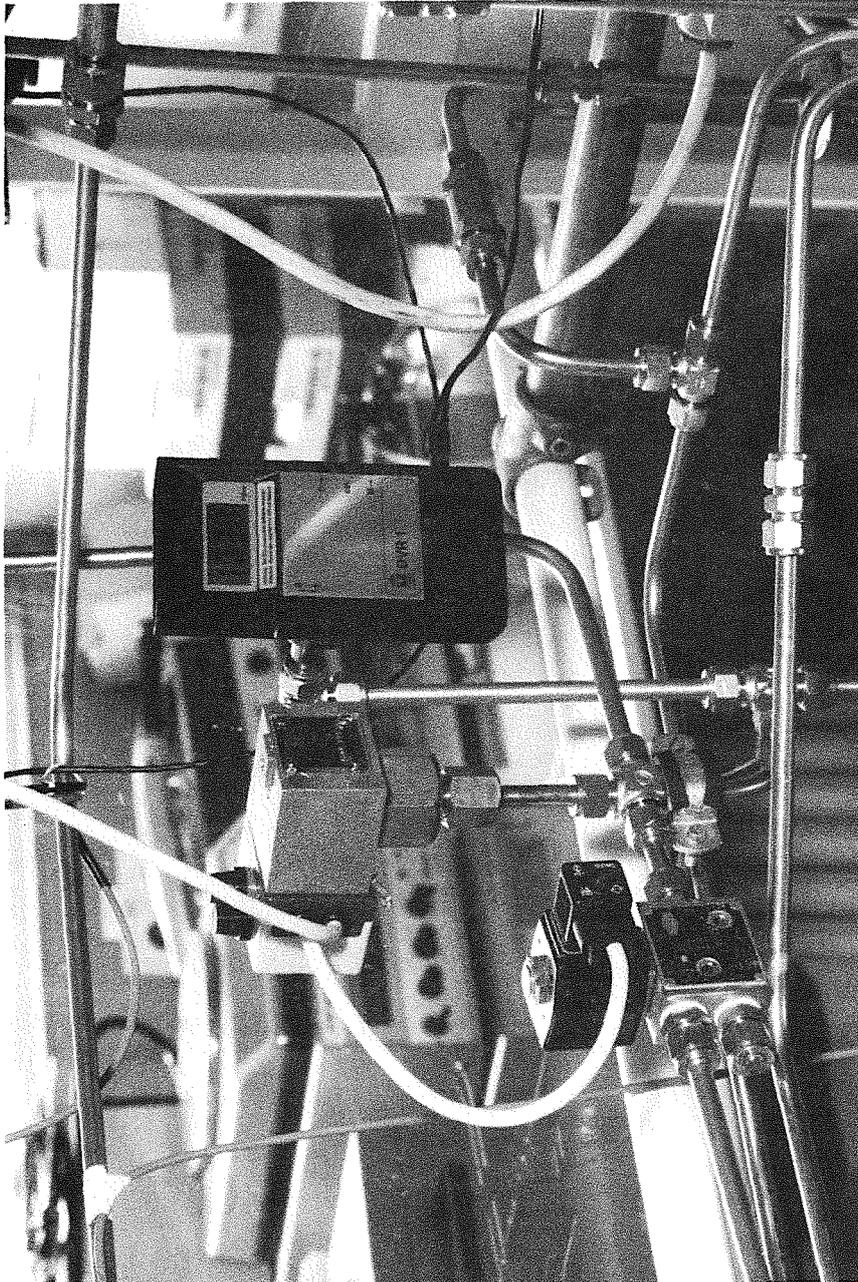


Abb. 20 Brennerdruckregelung

Luft angesaugt und der Stickstoff zu Stickoxiden verbrannt wird. Unterdrücke im Brenner werden durch die kontinuierliche Einspeisung von Argon abgebaut. Wenn der Wasserstoff brennt, soll die Heizung des Zünddrahtes abgeschaltet werden, da sonst Störsignale auf den Photostrom-Schreiber gelangen. Zudem läßt sich dadurch die Zünddrahttemperatur von ca. 250 °C auf 20 - 30 °C absenken.

An der Steuerung können vier Meßwerte abgelesen werden:

- die Temperatur des Zünddrahtes
- die Temperatur des Wasserstoffs
- der Widerstand des Zünddrahtes während der Heizphase (Wählschalter)
- der Photostrom

Die Dunkelspannung am Photowiderstand beträgt 10,0 V, die untere Abschaltgrenze des Brenners 10,6 V. Normalerweise wird im Betrieb eine Photospannung von 30 - 60 V gemessen. Dieses Signal wird auf einem Schreiber aufgenommen.

Neben der Position "Startautomatik" besitzt die Steuerung auch eine Position "Ventilbetätigung". In dieser Stellung kann das Magnetventil MV 1 direkt geschaltet werden. Aus Sicherheitsgründen ist der Kippschalter verriegelt. In Position "Ventilbetätigung" müssen zudem andere Ein- und Ausschalter betätigt werden.

## 9. Füllstandsregelsysteme

### a) Brennerablaufbehälter B1 (Abb. 21)

Die Füllstandsregelung am Brennerablaufbehälter B1 verhindert ein Leerpumpen des Behälters durch die Pumpe P1 und damit ein mögliches Eindringen von Luft in die wasserstoffgefüllte Kolonne; B1 kann andererseits auch nicht überfüllt werden. Flußschwankungen des vom Elektrolyseur erzeugten Wasserstoffs werden ausgeglichen; nach Erhöhen der Elektrolyseur-Produktionsrate braucht die Pumpe P1 nicht neu eingestellt zu werden. In B1 ist eine kapazitive Niveaumeßsonde (Fa. Endres + Hauser) eingebaut, die je nach Füllstand ein Stromsignal zwischen 0 und 20 mA erzeugt. Mit diesem Strom wird die Dosierpumpe P1 gesteuert. P1 fördert um so schneller, je höher der Füllstand ist.

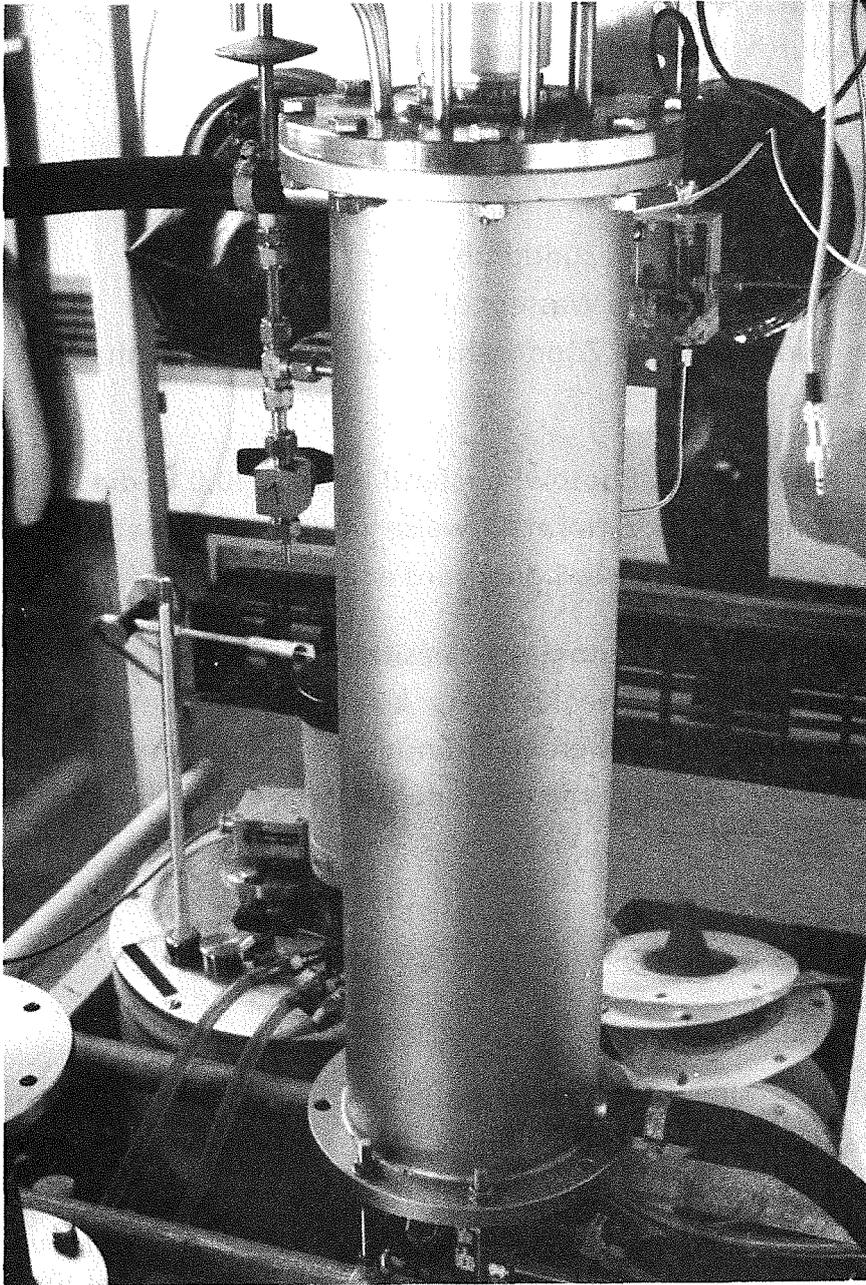


Abb. 21 Brennerablaufbehälter

b) Verdampfer

Der Verdampfer wird aus B1 über die Pumpe P1 befüllt und mit der Pumpe P2 in den Elektrolyseur-Vorlagebehälter B2 entleert.

Die Füllstandsregelung ist aus drei Gründen von Bedeutung:

- Die Heizspirale im Verdampfer sollte mit Wasser bedeckt sein.
- Wasserstoff darf nicht nach B2 gepumpt werden.
- Überfüllung muß vermieden werden, da sonst die Kolonne geflutet wird.

Die Füllstandsregelung erfolgt über einen in den Verdampfer eingebauten Schwimmerschalter, verbunden mit einem Laborrelais. Das Relais steuert die Pumpe P2. Eine Überfüllung von B2 ist durch einen Schwimmerbegrenzungsschalter in B2 ausgeschlossen.

c) Elektrolyseur-Vorratsbehälter B2

Der Elektrolyseur-Vorratsbehälter B2 wird durch zwei Leitungen befüllt:

- durch Pumpe P2 aus dem Verdampfer,
- durch Pumpe P3 aus dem Wassernachfüllbehälter B12.

Bei längerem Anlagenbetrieb geht ein Teil des Wasserstoffs im Prozeßkreislauf durch vier Effekte verloren:

- durch die Anlagenundichtigkeit,
- durch die  $H_2$  - in  $O_2$  - Messung im Elektrolyseur,
- durch das Ansprechen der Sicherheitsventile beim Trocknerwechsel,
- durch den Wasserdampfgehalt im Spülgas des Brennerablaufbehälters.

Deshalb nimmt die aus dem Wasserstoff erzeugte Wassermenge langsam ab. Das Wasserdefizit muß durch Pumpe P3 aus dem Nachfüllbehälter B2 ergänzt wrden.

Die Pumpe P3 wird über einen Schwimmerschalter-Kontakt nur dann aktiviert, wenn der Füllstand in B2 unter die Hälfte gesunken ist. In dieser Höhe ist der Schwimmerschalter montiert, dessen Kontakt beim Absinken des Wasserspiegels öffnet. P3 wird über die Steuerleitung aktiviert, wenn der Kontakt offen ist. Zur Sicherheit ist ein weiterer Schwimmerschalter parallel angeschlossen, der sich im Deckel von B2 befindet und der verhindert, daß B2 durch P3 überfüllt werden kann. Das Überfüllen durch P2 wird durch einen weiteren Schwimmerschalter, der am Laborrelais angeschlossen ist, verhindert.

#### 10. Ionentauschbehälter (Fa. Seradest)

Das im Brenner gebildete Wasser kann durch Korrosionsprodukte und durch Spuren von Salpetersäure verunreinigt sein. Zur Reinigung dieses Wassers ist zwischen Pumpe P1 und dem Wärmetauscher WT 3 ein Ionenaustauscherbehälter eingebaut, der über Handschuhe gewechselt werden kann. Die Erschöpfung der Ionenaustauscherkapazität wird durch ein Leitfähigkeitsmeßgerät angezeigt.

Ein zweiter Ionentauschbehälter ist zwischen P2 und B2 installiert, um Wasser-Verunreinigungen, die aus dem Katalysator stammen (z.B. NaCl), zu entfernen, da der Elektrolyseur dieses verunreinigte Wasser nicht akzeptiert.

#### 11. Probenahme

In der TANIA-Anlage fällt die angereicherte Fraktion in der Elektrolysezelle, die abgereicherte Fraktion im Brenner an. In die Wasserablaufleitung des Brenners wurde der Probenahmebehälter BP 2 eingesetzt. Die Probenahme aus der Elektrolysezelle ist direkt nicht möglich. Dieselbe Tritiumaktivität wie in der Elektrolysezelle liegt jedoch im auskondensierten Wasser des O<sub>2</sub>-Abfallstroms vor. Deshalb wurde in den Kondensatablauf des Wärmetauschers WT 2 ein Probenahmebehälter BP 1 mit Schwimmerschalter eingesetzt.

Beide Probenahmebehälter sind Wasserüberlaufbehälter und können deshalb nicht überfüllt werden; die Probenahme erfolgt durch eine Kapillare am Boden. Durch einen Glaseinsatz ist der Füllstand sichtbar. (Abb. 22)

Wegen der geringen Wassermenge, die im Kondensatablauf des Wärmetauschers WT 2 anfällt, wird die Probenahme automatisch gesteuert. Beim allmählichen Füllen des Behälters BP 1 wird der Schwimmer so lange angehoben, bis sich der Kontakt schließt. In diesem Augenblick wird die Probenahmepumpe PN 1 aktiviert. Um im Behälter BP 1 eine Rückvermischung von Restprobenmengen mit neuem Probenmaterial zu vermeiden, ist der Schwimmerschalter mit einem Verzögerungsschaltglied verbunden. Die Pumpe schaltet somit nicht bereits dann wieder ab, wenn sich der Schwimmerkontakt öffnet, sondern erst nach einer Verzögerungszeit. Diese Wischzeit ist so auf die Förderleistung von Pumpe PN 1 abgestimmt, daß BP 1 bei jeder Probenahme gerade leergepumpt wird.

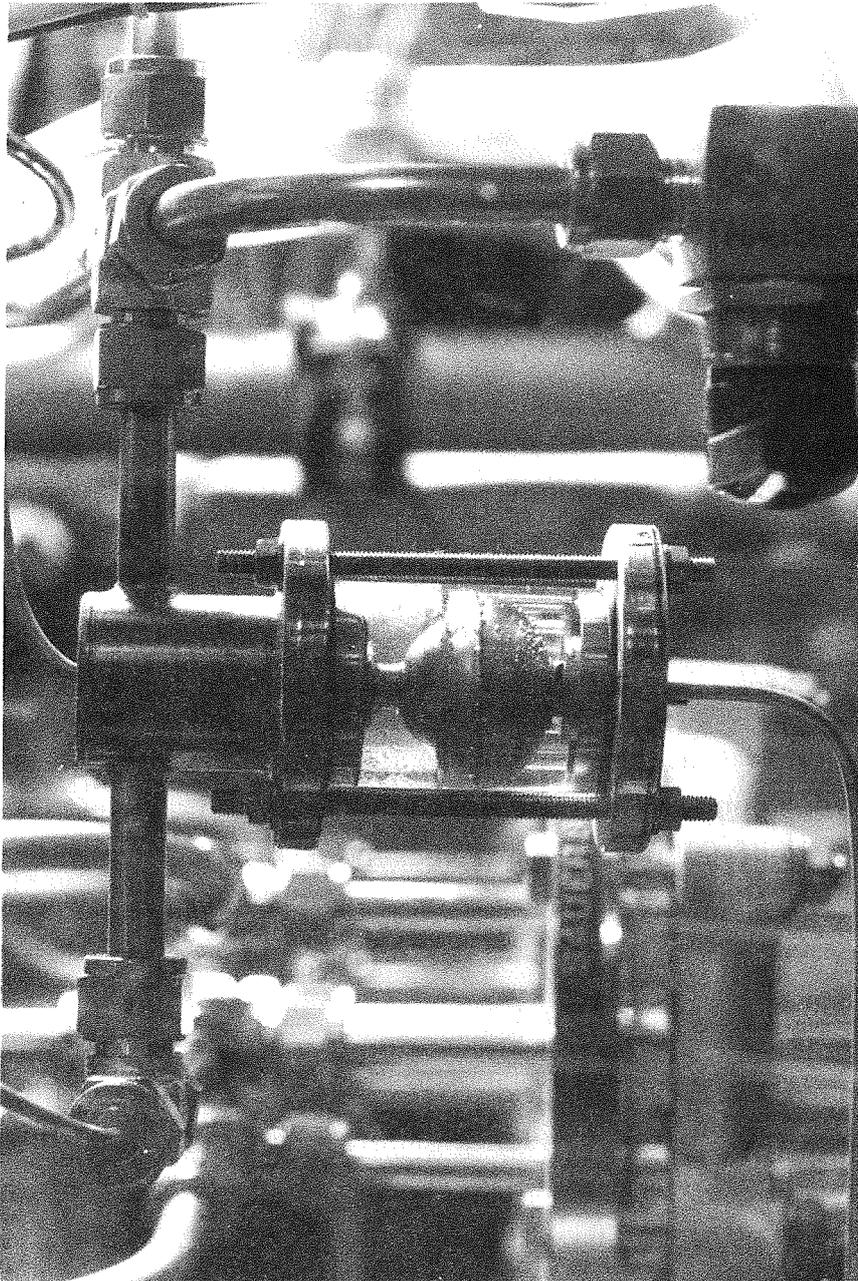


Abb. 22 Probennahmebehälter für automatische Probennahme (flüssig)

Wegen der hohen Wasserflußrate durch BP 2 ist hier das Problem der Probenvermischung nicht gegeben. Die Probenahmepumpe PN 2 wird daher durch eine Zeitschaltuhr betrieben, die in regelmäßigen Abständen Probe nimmt. Beide Probenahmepumpen können durch Knopfdruck aktiviert werden. Die Schwimmerschalterfunktion läßt sich durch einen Überbrückungstastschalter simulieren.

Die Proben werden in die Feststoff-Szintillatormezellen der Tritiummonitore (Fa. Berthold) eingespeist. Im Brenner-Probenahmekreislauf ist zusätzlich eine pH-Elektrode integriert, um Rückschlüsse auf den  $\text{NO}_x$ -Anteil bei der Verbrennung zu erhalten. Beide Probenahmekreisläufe können mit Wasser aus dem Behälter B12 gespült werden.

Außer der automatischen Probenahme der flüssigen Proben können an verschiedenen Stellen (Brennerablauf, Dampferzeuger, Kondensator im  $\text{O}_2$ -Strom) manuell Proben gezogen werden. Diese Proben werden zum Vergleich in einem Flüssigkeitszintillationsspektrometer (Typ Tri-carb LSC; Fa. Canberra / Packard) gemessen.

Gasförmige Wasserstoffproben werden über erhitztes Kupferoxid ( $\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ ) in einen evakuierten Glaskolben (100 ml) gezogen. Das bei der Reaktion des Wasserstoffs mit dem Kupferoxid gebildete Wasser kondensiert im Glaskolben aus und wird ebenfalls zu Vergleichszwecken im Flüssigkeitszintillationsspektrometer gemessen. (Abb. 27)

## 12. Meßsysteme (Abb. 23 – 27)

Eine Reihe von Meßdaten sind für die Berechnung des An- bzw. Abreicherungs-effekts wichtig. Die entsprechenden Meßgeräte besitzen Analog- bzw. Digitalausgänge, die mit einem Rechner (Fa. IBM) verbunden werden, der die Meßwerte erfaßt (Software, Fa. DTI, Karlsruhe). Im einzelnen sind dies Meßdaten aus folgenden Meßgeräten:

- zwei Tritiummonitore zur Analyse von Wasserproben; Probenahme über das automatische Probenahmesystem; Tritiummessung in Feststoffszintillator-Meßzellen (Typ LB 506 B; Fa. Berthold, Wildbad),
- zwei Tritiummonitore zur Analyse von Wasserstoff im Durchflußbetrieb. Auswertung über beheizbare Ionisationskammern von jeweils 5 l Meßvolumen, die in die Wasserstoffleitung vor und nach der Kolonne integriert sind (Typ FHT 7000; Fa. Kugelfischer),

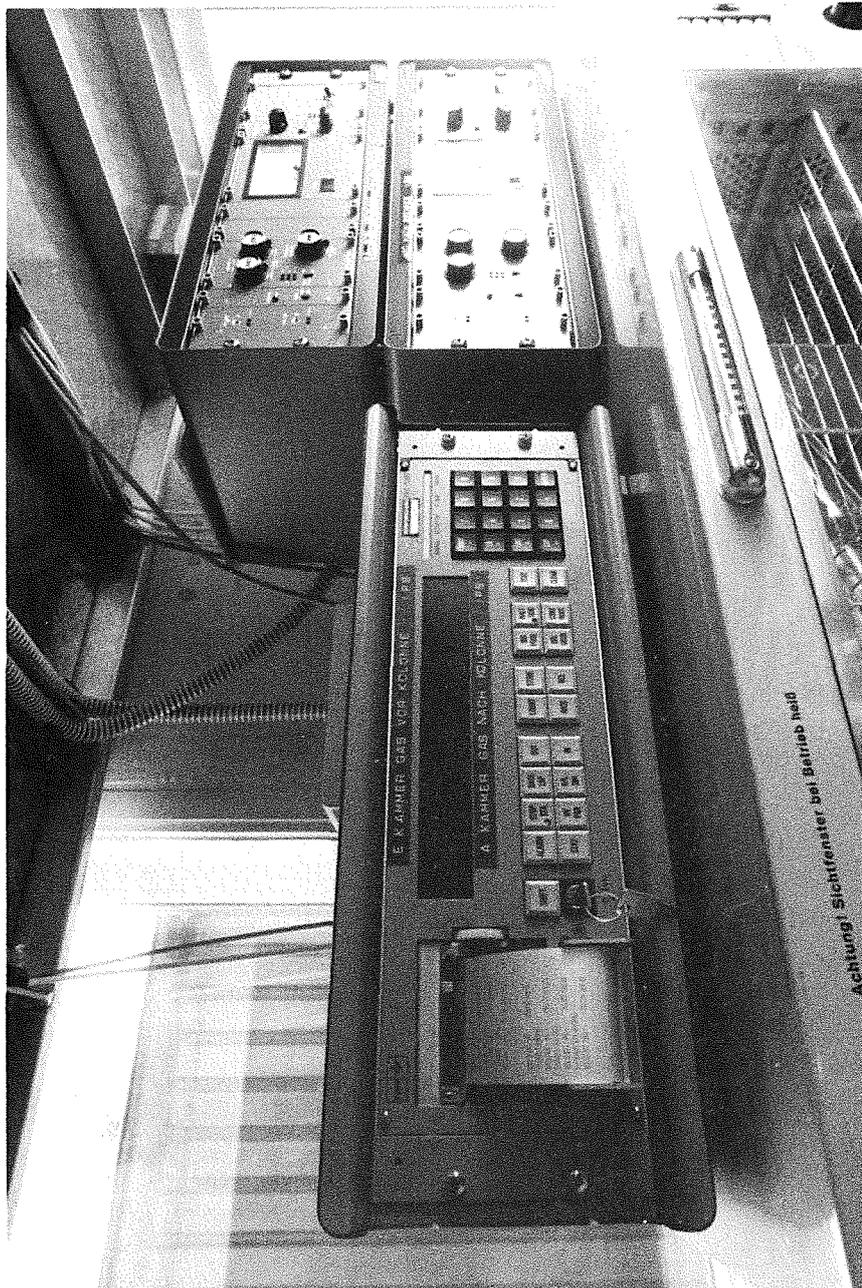


Abb. 23 Tritiummonitore

Messung im Wasserstoff (links)

Messung im Wasser (rechts)

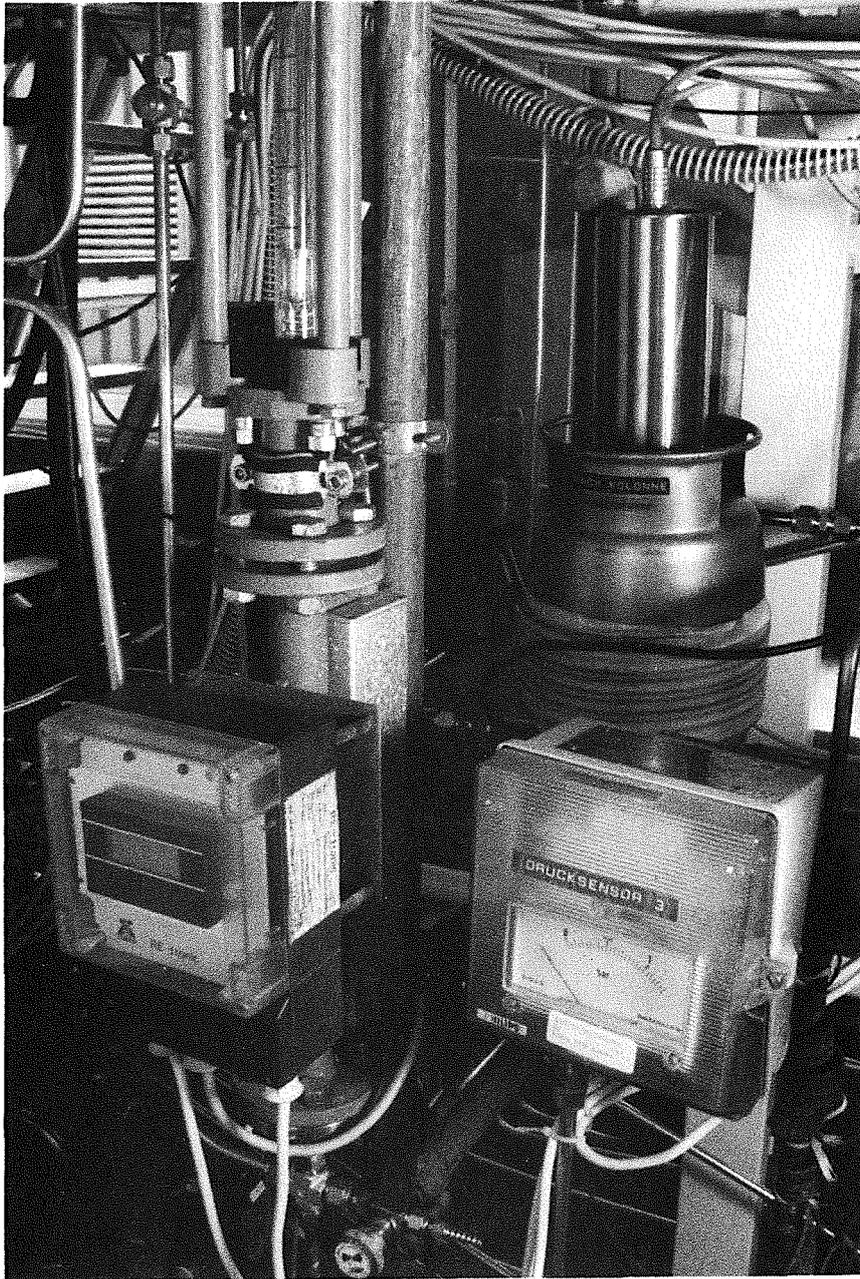


Abb. 24 Wasserstoffdurchflußmessung (links)  
Druckmessung (rechts)  
Tritiummeßkammer (hinten)

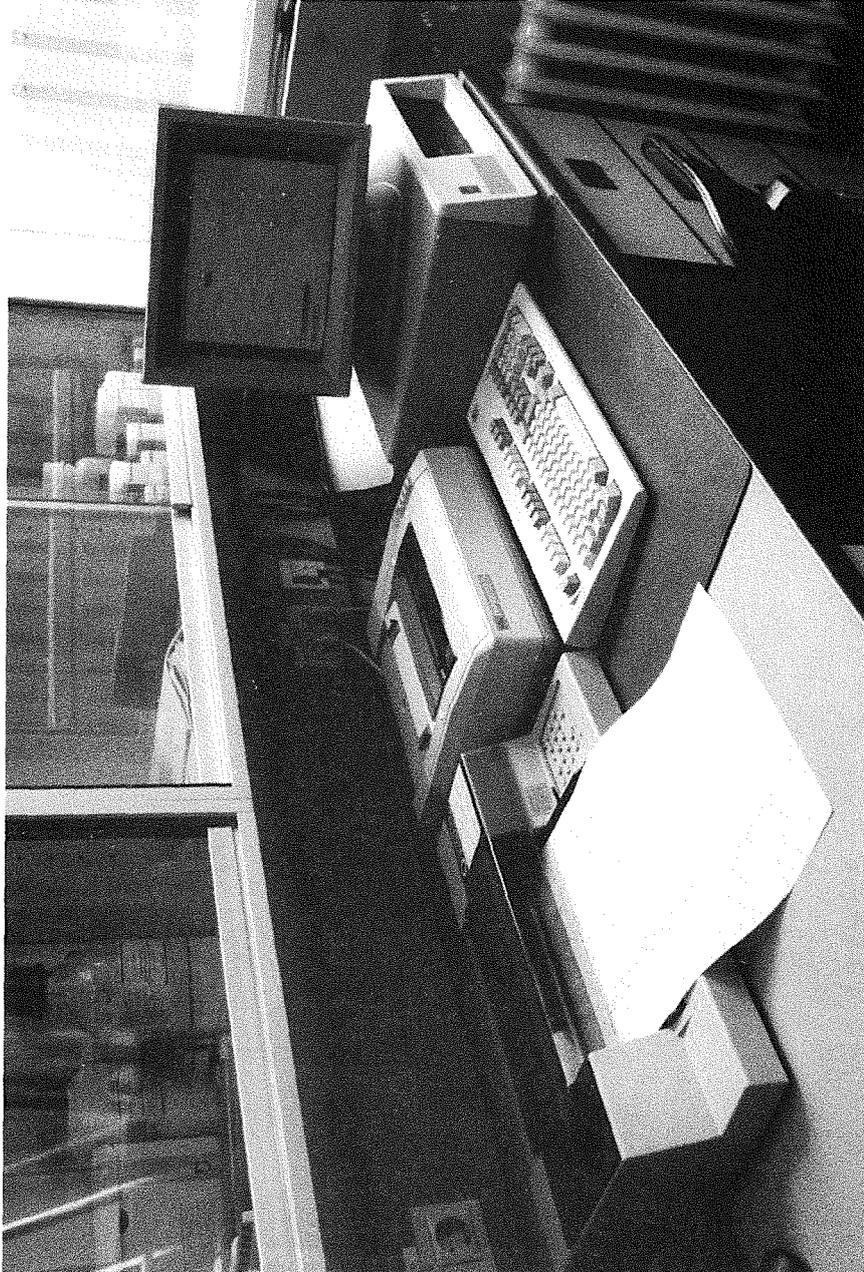


Abb. 25 Datenerfassung

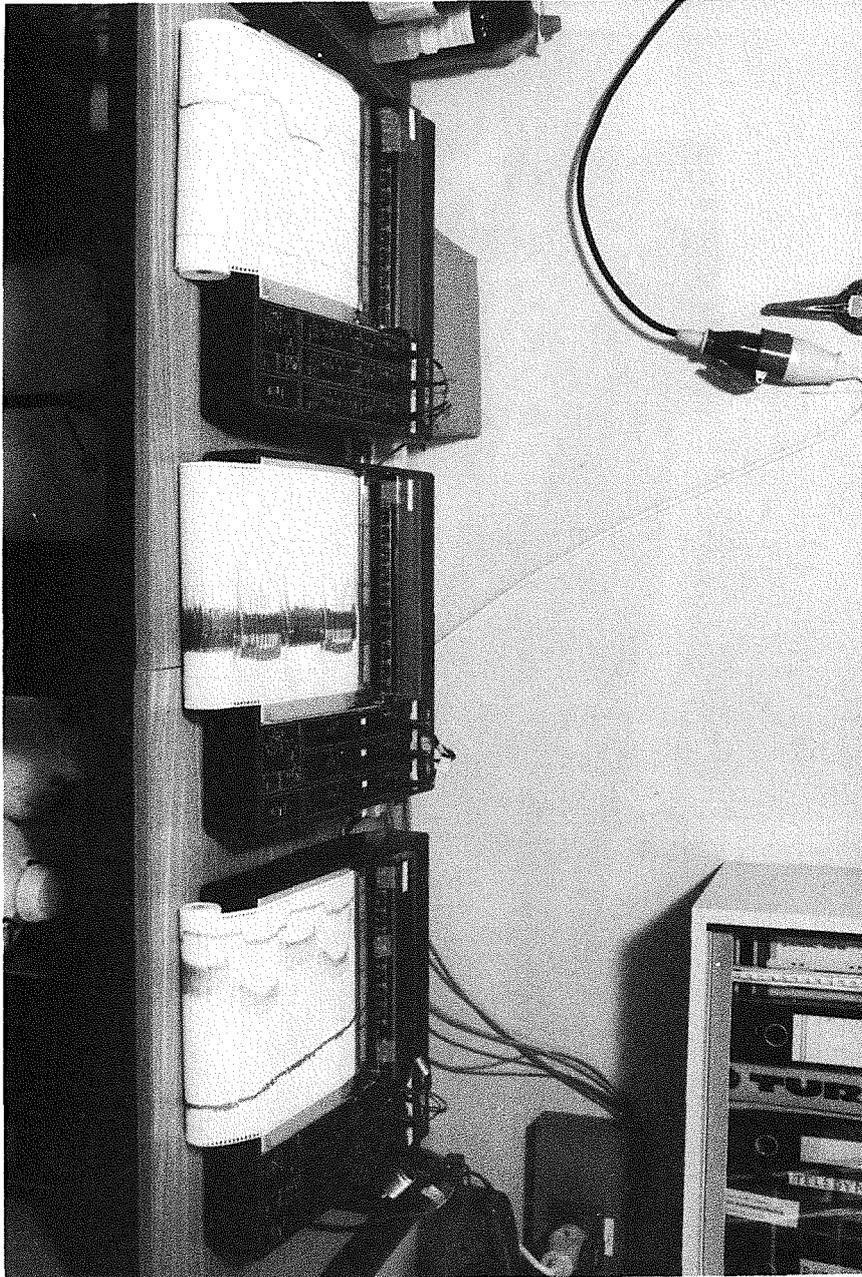


Abb. 26 Datenaufzeichnung (Schreiber)

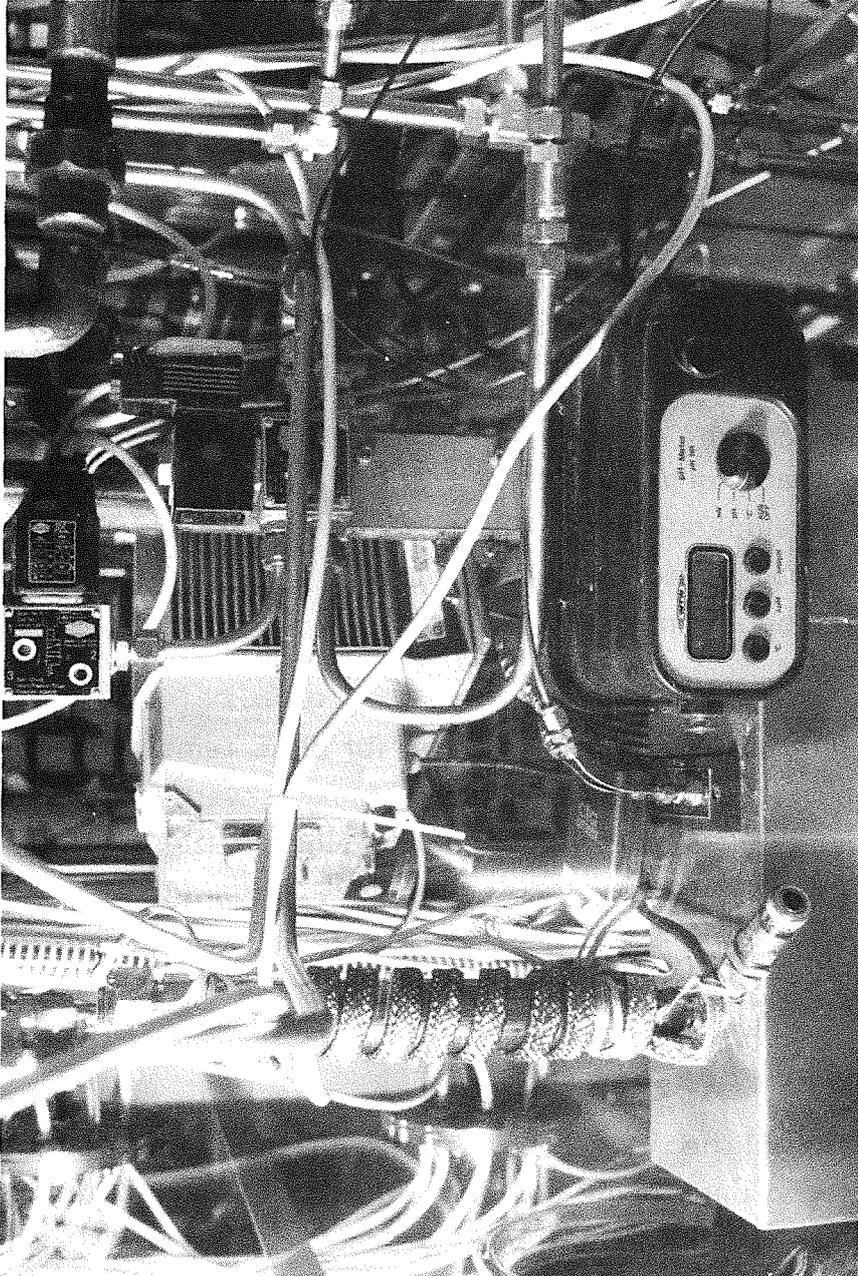


Abb. 27 Manuelle Probennahme für gasförmige Proben (links)  
Ventilkombination für Brennerregelung (oben)  
pH-Meter und automatische Probenmessung flüssiger Proben (unten)

- ein Durchflußmeßgerät (Fa. Turbo) vor der Kolonne zur exakten Bestimmung des Wasserstoffdurchflusses. Dieses Durchflußmeßgerät arbeitet nach dem Schwebekörperprinzip. Der angezeigte Meßwert muß deshalb in Abhängigkeit vom Meßdruck und der Meßtemperatur korrigiert werden. Beide Parameter werden an der Meßstelle durch Sensoren erfaßt.
- Messung des Brenner-Photostroms,
- Druckmessung vor der Kolonne, vor und im Brenner,
- Temperaturmessung nach WT 2 sowie vor und in der Kolonne. (Abb. 29)

Folgende Temperaturmeßwerte werden nicht registriert, sondern im Temperaturerfassungsgerät angezeigt:

- Wassertemperatur im Auslauf des Elektrolyseur-Vorlagebehälters B 2
- Temperatur im Verdampfer V
- Wassertemperatur nach WT 3
- Wassertemperatur im Brennerablauf
- Gastemperatur nach WT 4
- Kühlmitteltemperatur im Kältekreislauf

Im Temperaturerfassungsgerät erscheinen für diese Temperaturen der augenblickliche Meßwert und der Minimal- bzw. Maximalwert. Daneben werden die Sauerstoff- und Wasserstoffdrücke durch eine Vielzahl von Manometern angezeigt. (Abb. 28)

### 13. Nachfüllregelungen

#### a) Prozeßwasser

Wegen der allmählichen Wasserstoffverluste im Kreislaufbetrieb muß von Zeit zu Zeit Wasser in der Anlage aus dem Vorratsbehälter B12 ergänzt werden. Dieser Vorratsbehälter enthält doppelt destilliertes, inaktives Wasser und steht für Bilanzierungszwecke auf einer Waage mit einem Meßbereich von 60 kg bei einer Auflösung von 1 g. Die Nachfüllung von B2 erfolgt automatisch, wenn der Füllstand unter die Hälfte abgesunken ist.

#### b) Thermostatkreisläufe

Aus dem Wasserbad der Thermostate verdunstet kontinuierlich Wasser, das ersetzt werden muß, damit die Umwälzpumpen und die Heizschlangen nicht beschädigt werden. Die Nachfüllung geschieht automatisch über einen Schwimm-

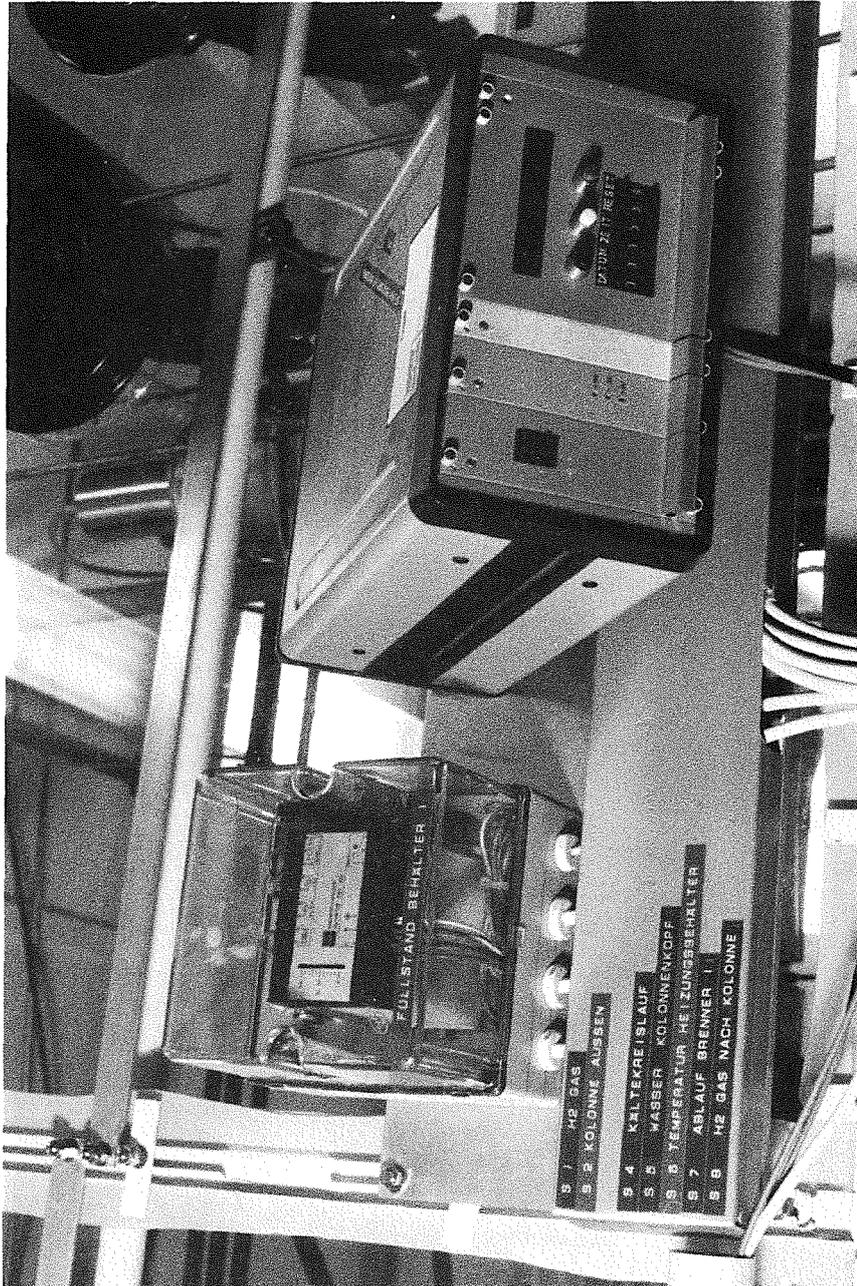


Abb. 28 Füllstandsregelung im Ablaufbehälter (links)  
Temperaturerfassung (rechts)

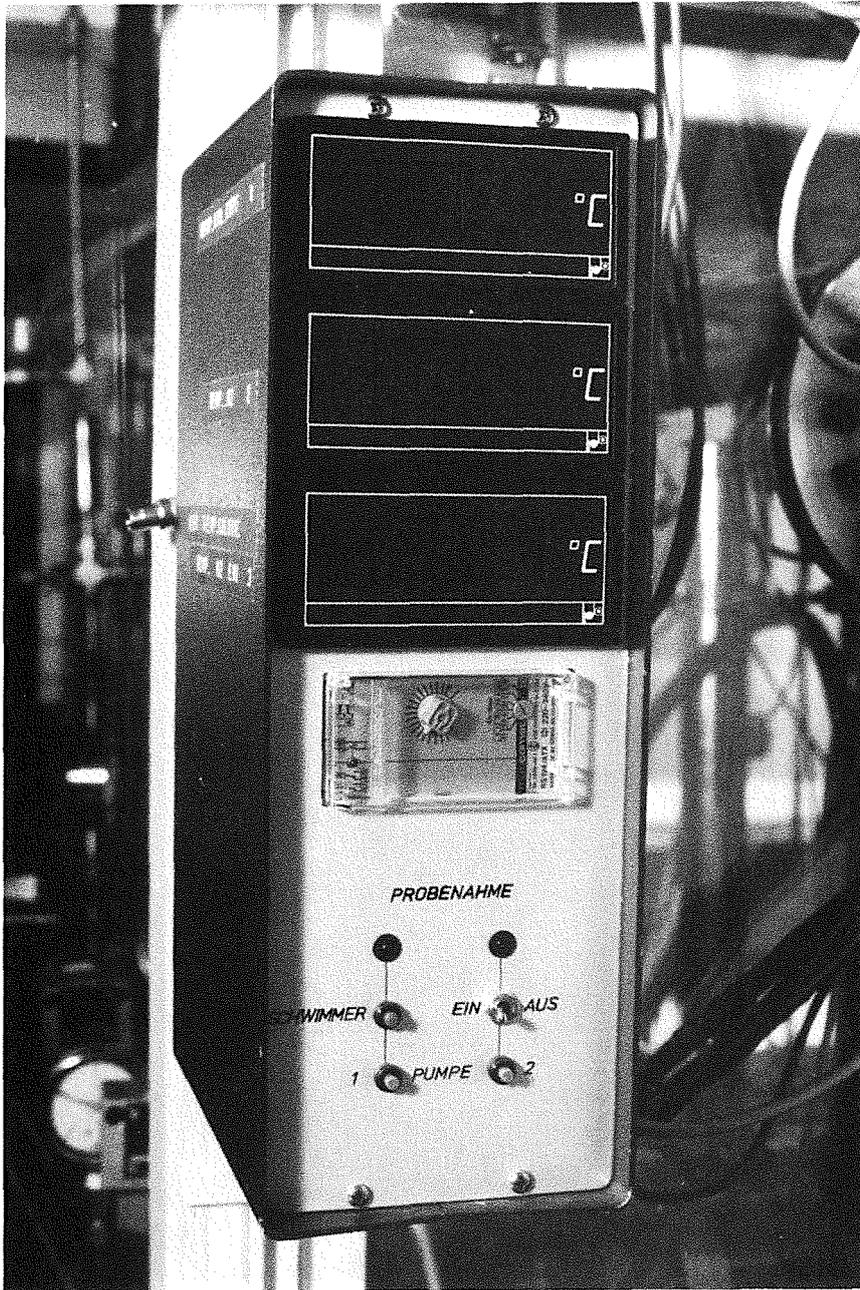


Abb. 29    Temperaturerfassung (oben)  
              Automatische Probennahme flüssiger Proben (unten)

merschalter in einem der drei Wasserbäder, der bei Füllstandsabsenkungen eine Pumpe (P4) aktiviert. Der Wasservorrat der drei Thermostate ist durch eine offene Leitung verbunden.

#### 14. Sicherheitsvorkehrungen

Die gesamte Anlage ist in einem begehbaren Abzug aufgebaut. Dieser Abzug ist 4,6 m lang, 3,7 hoch und 1,2 m breit. Die Abzug-Saugleistung beträgt 2000 m<sup>3</sup>/h. Dies entspricht ca. 100 Luftwechseln in der Stunde. Die Raumluft strömt durch drei Öffnungen in den Abzug, von denen zwei durch Klappen verschließbar sind. Diese zwei Öffnungen befinden sich an der rechten Stirnfläche. Zwischen Elektrolyseur-Stromversorgung und dem Gasteil befindet sich eine weitere Öffnung, durch die der Lüftermotor des Elektrolyseurs ca. 1000 m<sup>3</sup>/h Raumluft in den Abzug fördert.

##### a) Automatische Abschaltungen

Um zu verhindern, daß beim Ausfall der gebäudeeigenen Abluftanlage die Raumluft, die durch den Elektrolyseur in den Abzug geblasen wird, evtl. mit Tritium kontaminiert, aus den beiden übrigen Öffnungen entweicht, wird der Elektrolyseur beim Ausfall der Abluft automatisch stillgelegt.

In den Abluftkanal ist ein Winddruckschalter eingebaut, der über einen Schaltschutz den Elektrolyseur vom Netz trennt. Die übrigen Anlagenkomponenten erhalten dabei weiterhin Strom. Dadurch wird erreicht, daß beim Ausfall der Abluft der Wasserstoff der Anlage in den Brenner und nicht unverbrannt in den Abzug abgegeben wird.

Die Funktion der Abluftanlage wird an einer Leuchte im Labor und einer grünen Lampe vor dem Labor angezeigt. Bei Störungen leuchtet die entsprechende rote Lampe vor dem Labor. Die Strömungsgeschwindigkeit der Raumluft in den Abzug wird durch einen Strömungsmesser kontrolliert. Sie liegt zwischen 1,8 und 3 m/sec.

Labor und Abzug werden über drei Sensoren (Fa. Sieger) kontinuierlich auf Wasserstoff überwacht. Wasserstoffkonzentrationen über 2 % (und Stromausfall der Wasserstoffsensoren) verursachen einen Alarm bei der Alarmzentrale (Alarm Nr. 186). Gleichzeitig wird die gesamte Anlage automatisch vollständig vom Netz getrennt. Vor dem Labor blinkt die Lampe "Achtung Wasserstoff". Ab Konzentrationen von 1 % Wasserstoff in Luft ertönt ein akustisches Signal.

(Abb. 30)

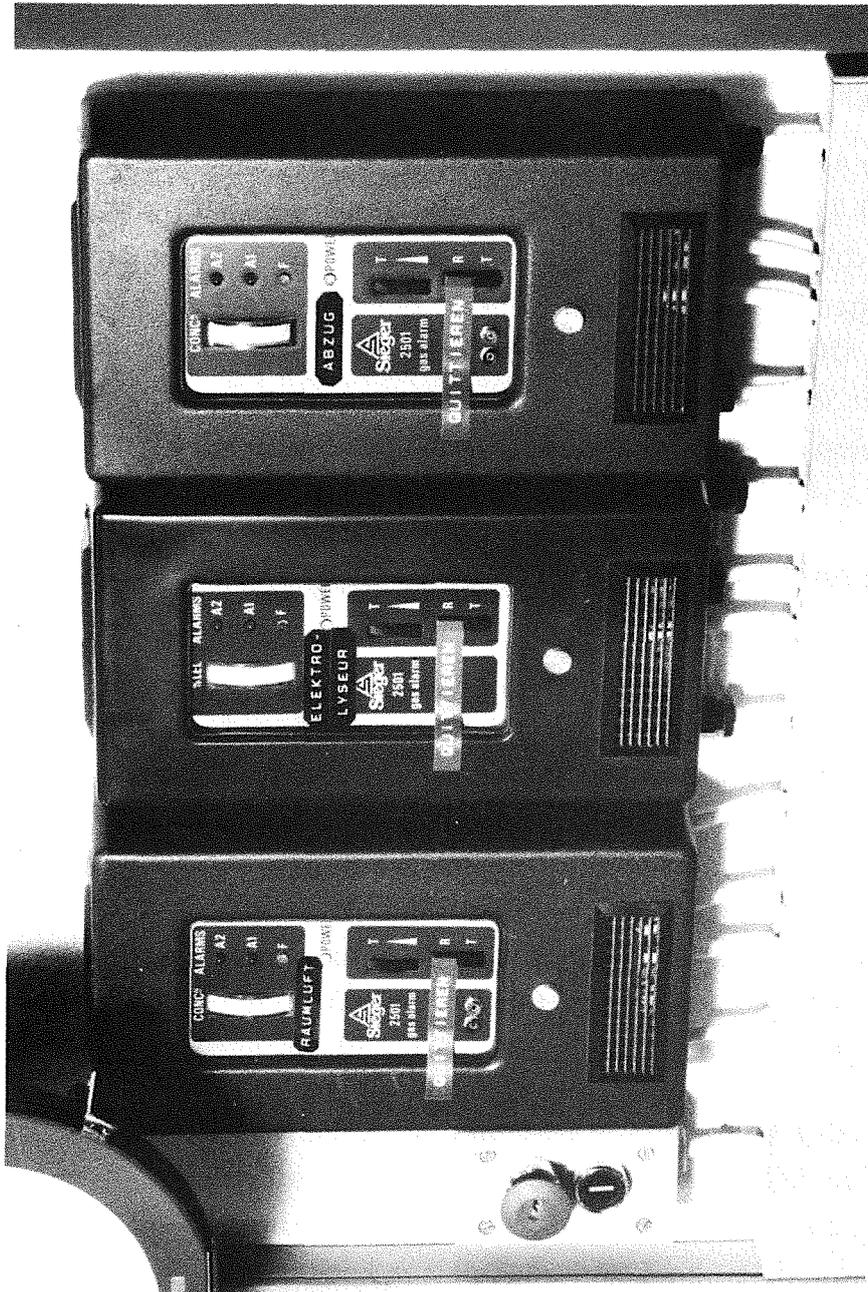


Abb. 30 Wasserstoffsicherheitsüberwachung

Welche Maßnahmen bei Wasserstoffalarm ergriffen werden sollen, ist in einem Aushang vor dem Labor beschrieben.

Der Alarm bei der Alarmzentrale bleibt so lange bestehen, bis der Wasserstoffalarm im Labor quittiert und der Notaus-Schalter vor dem Labor wieder herausgezogen wird. Die Anlage bleibt dabei vom Netz getrennt.

Die Raumluft wird durch einen Tritiummonitor (Standort: Strahlenschutz) überprüft. Bei Alarm blinkt eine rote Lampe, und die Anlage wird automatisch stillgelegt.

Weitere automatische Abschaltungen sind bei anormalen Betriebszuständen des Elektrolyseurs vorgesehen (s. Punkt 1, Elektrolyseur).

Nach allen automatischen und manuellen Abschaltungen wird die Kolonne selbsttätig mit Argon gespült. In die Argon-Zuflußleitung zur Kolonne ist ein (normal geschlossenes) Zweiwege-Magnetventil (MV 7) eingebaut. Die Elektrolysezelle ist mit einem Druckschalter ausgerüstet, der beim Druckaufbau in der Startphase ab ca. 1,5 bar einen Schaltkreis schließt. Gibt die Elektrolysezelle ihren Gasinhalt nach dem Abschalten ab, öffnet sich dieser Kontakt wieder und das Magnetventil MV 7 wird über ein Zeitrelais 1000 sec. lang aktiviert. Der Regelkreis wird separat mit Strom versorgt und funktioniert deshalb auch, wenn die Anlage stromlos ist. Die Restspülzeit kann an einem Anzeigegerät abgelesen werden.

## 15. Medienversorgung

### a) Kühlanlage (Typ WFF 1000/III; Fa. Fröling, Köln-Overath) ( Abb. 31-33)

Wegen der Gefahr, daß Tritium durch Undichtigkeiten in den Kühlkreislauf gelangt, kann nur mit einem innerhalb des Kontrollbereichs geschlossenen Kühlkreislauf gekühlt werden.

Aus apparatetechnischen Gründen ist die Kühlanlage in drei Kühl- bzw. Kaltwassersysteme getrennt. Jedes dieser Systeme besteht aus einem geschlossenen Kreislauf (Kühlmittel: Leitungswasser), der seine Wärme über drei separate Wärmetauscher an die gebäudeeigene Kühlanlage abgibt. Die Regelung erfolgt über einen Schaltschrank in Raum 110, der den Regelkreis über Sollwertgeber und ein Dreiwegeventil ansteuert. Von hier aus können auch die Umwälzpumpen eingeschaltet werden.

Wärmetauscher, Pumpen, Sollwertgeber, Dreiwegeventile und Durchfluß- bzw. Temperaturanzeiger für den Primärkreislauf befinden sich im Schrank vor Raum 110. Die sekundärseitigen Anzeigergeräte für Druck und Temperatur befinden sich, jeweils getrennt für Vor- und Rücklauf, innen über der Tür von Labor 110.

Die Auslegungsdaten der Anlage sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich:

Kühlkreislauf	KW 1 Elektrolyseur	KW 2 Brenner	KW 3 Glasgeräte
Wasserstrom m <sup>3</sup> /h	2,75	2,75	2,15
Vorlauftemp. °C	20	20	10
Max. Rücklauftemp. °C	32,5	32,5	30

Die Kühlkreisläufe KW 2 und KW 3 wurden weiter verzweigt, um eine Reihenschaltung von Komponenten mit verschiedenem Kühlwasserbedarf zu vermeiden.

Der Durchfluß in jeder dieser Verzweigungen kann durch Durchflußmesser, die sich oberhalb des Elektrolyseurs befinden, abgelesen und an Regelventilen eingestellt werden.

Kühlkreislauf	Verzweigung	angeschlossene Komponenten
KW 1 (Kühlwasser)	Elektrolyseur	Elektrolyseur E
KW 2 (Kühlwasser)	1	Brenner BR
	2	Brenner BR
KW 3 (Kaltwasser)	Glasgeräte	Wärmetauscher WT 4
		1 Behälter B1 Behälter B2
		2 Wärmetauscher WT 5
	3	Wärmetauscher WT 2 Wärmetauscher WT 6

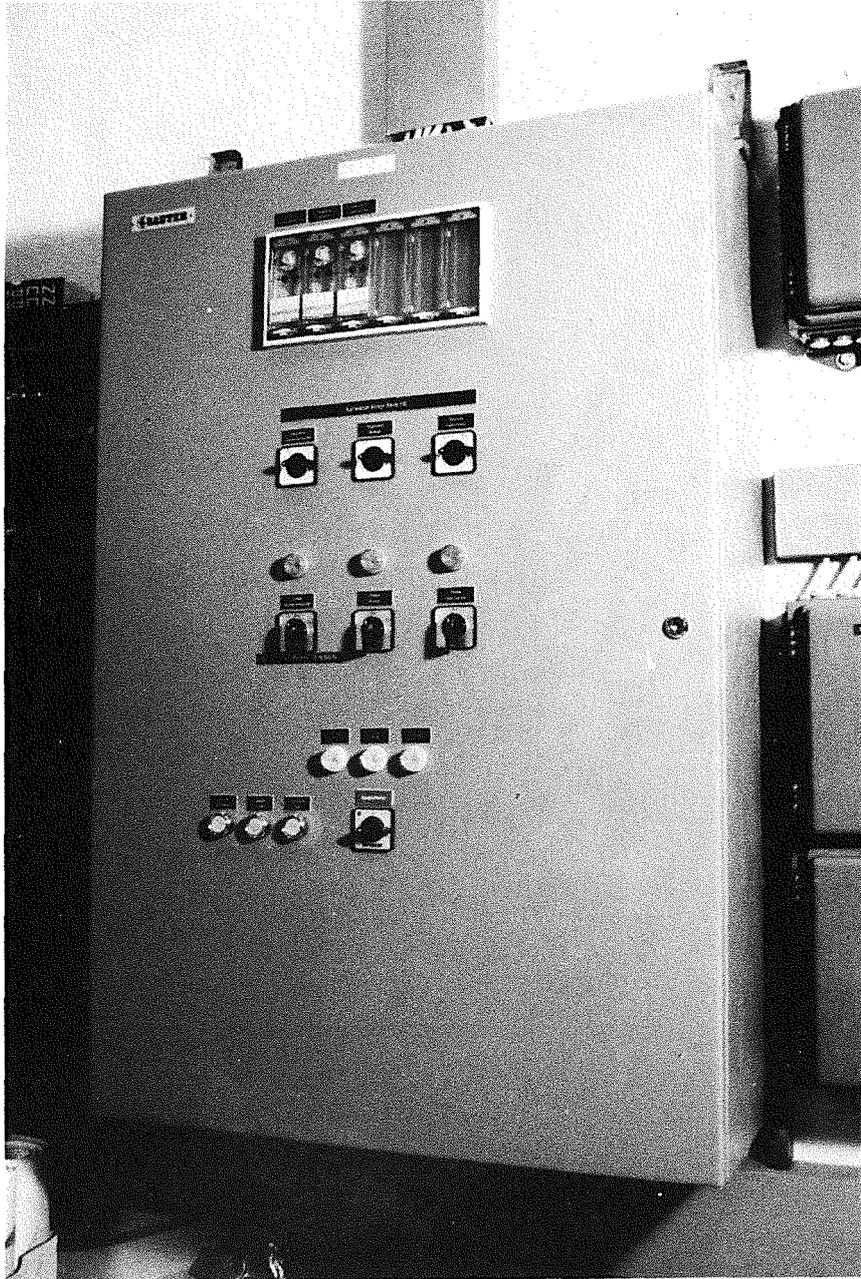


Abb. 31 Kühlwassersteuerung

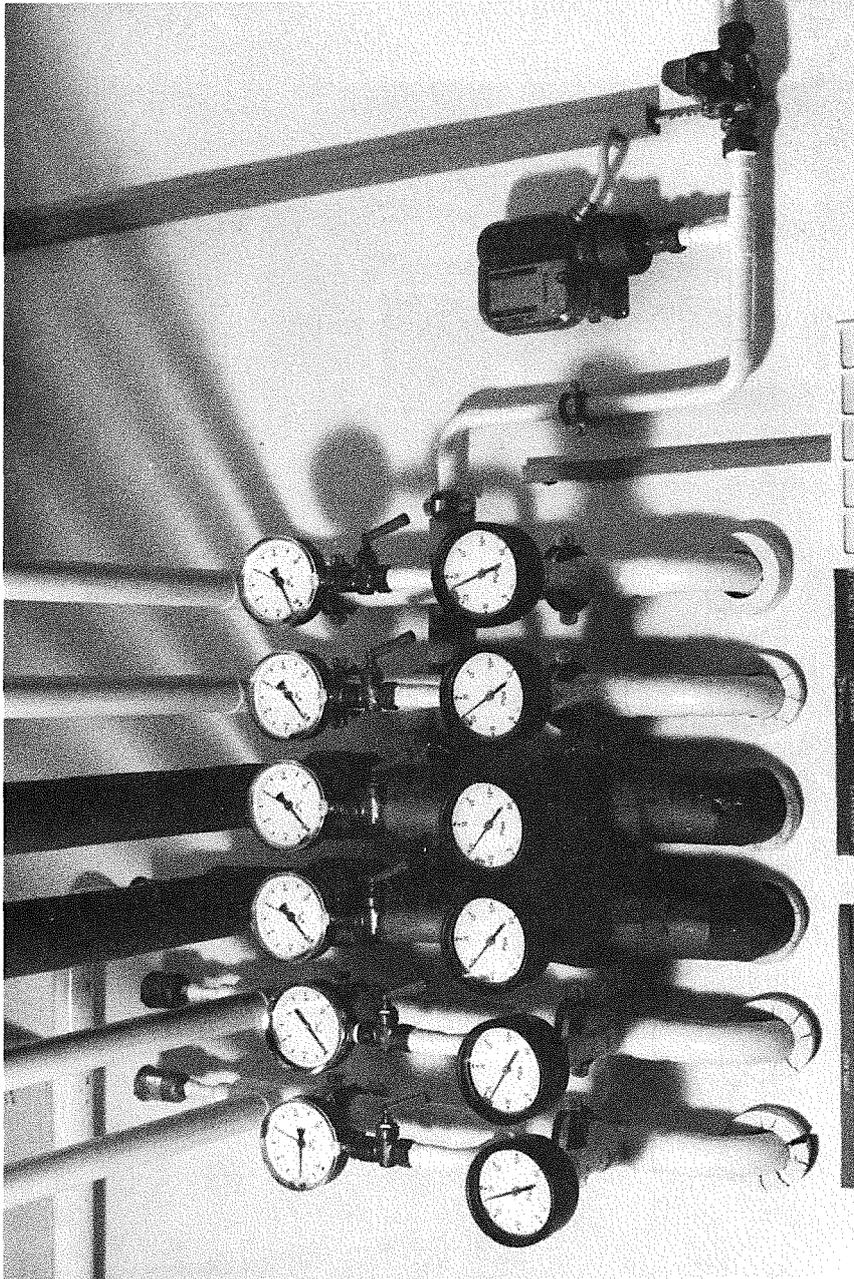


Abb. 32 Kühlwassermanometer und -thermometer

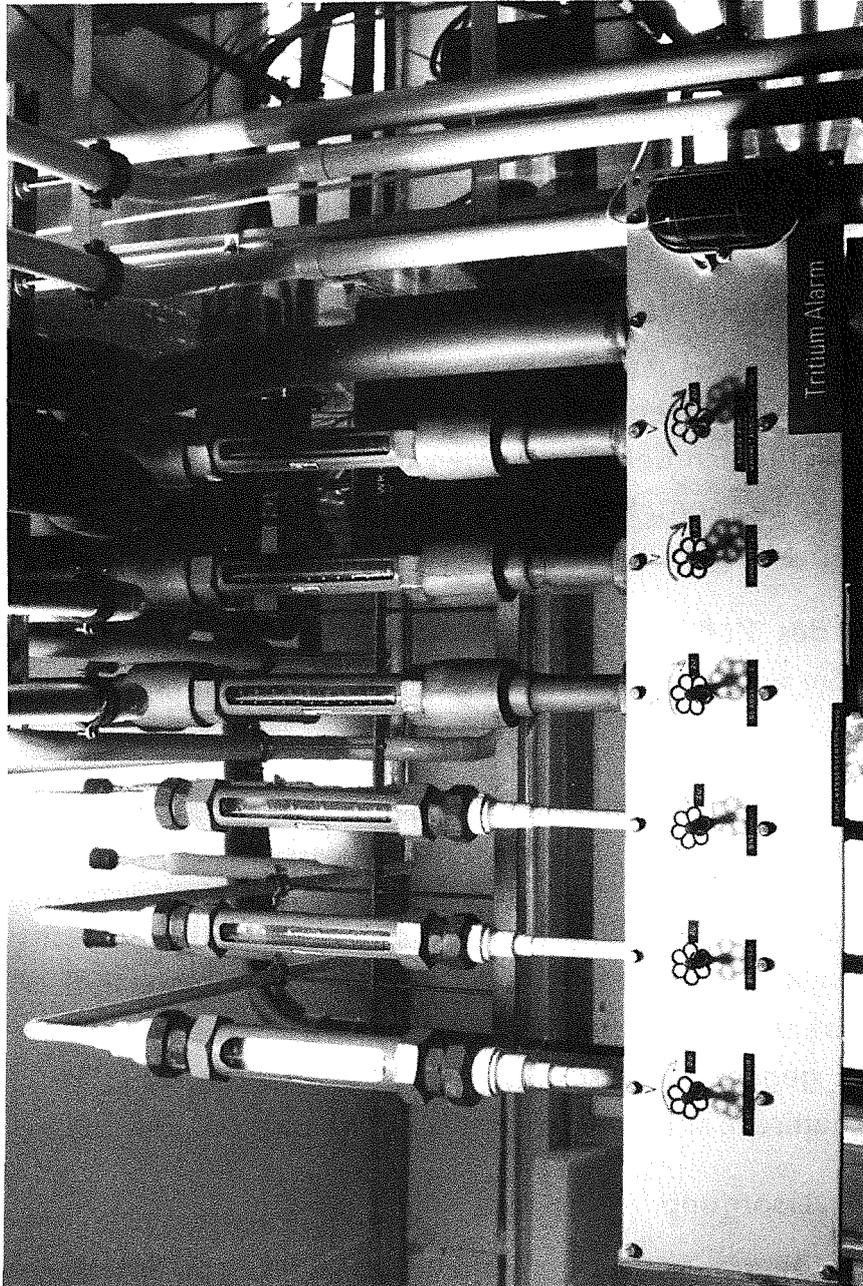


Abb. 33 Kühlwasserrotameter

Der Wärmetauscher WT 1 wurde an ein separates Kühlgerät (Fa. Lauda), das bis 0 °C gekühlt werden kann, angeschlossen (KW 4).

Der Kühlkreislauf KW 3 ist wegen der geringen Druckbelastbarkeit der angeschlossenen Glasgeräte besonders gesichert:

- a) durch einen federbelasteten Druckregler mit einem einstellbaren Hinterdruck (im Schrank vor Raum 110),
- b) durch einen Druckwächter über der Tür von Raum 110, der auf ein Magnetventil wirkt. Bei Überdruck wird über das Magnetventil Wasser abgelassen. Öffnungs- und Schließdruck (max. 1,5 bar) sind einstellbar.

Das Magnetventil wird durch einen Verzögerungsschalter im Schaltkasten nach dem Einschalten des Hauptschalters für ca. 10 sec. vom Netz getrennt. Somit wird verhindert, daß durch den Anfahrstoß der Pumpe der Kühlkreislauf geöffnet wird und Wasser abfließt.

Die Pumpe des Kühlkreislaufs KW 1 ist elektrisch mit dem Elektrolyseur verbunden. Sie wird nur aktiviert, wenn zwei Bedingungen gleichzeitig erfüllt sind:

- a) Schalter am Schaltkasten in Position "Ein",
- b) Elektrolyseur im START- oder RUN-Betrieb.

Der Grund für diese Schaltung ist, daß im Elektrolyseur ein (nicht demontierbares) Kühlwasserventil eingebaut ist, das den Kühlwasserfluß nur bei Kühlbedarf freigibt. In den übrigen Elektrolyseur-Betriebszuständen würde die Kühlmittelpumpe gegen das geschlossene Ventil arbeiten und durch die eingebrachte mechanische Arbeit das Kühlwasser auf der Vorlaufseite stark aufheizen.

#### b) Inertgasversorgung (Abb. 34)

Die gesamte Tritiumanreicherungsanlage kann mit Argon luft- bzw. wasserstofffrei gespült werden. Argon wird anstelle von Stickstoff verwendet, um die Bildung von Stickoxiden bei der Verbrennung von Wasserstoff zu vermeiden. Die Versorgung erfolgt über ein Gasflaschenlager vor dem Gebäude 341. Hier stehen 2 x 2 50 l-Argonflaschen mit automatischer Umschaltung und Fernanzeige für den Druck zur Verfügung.

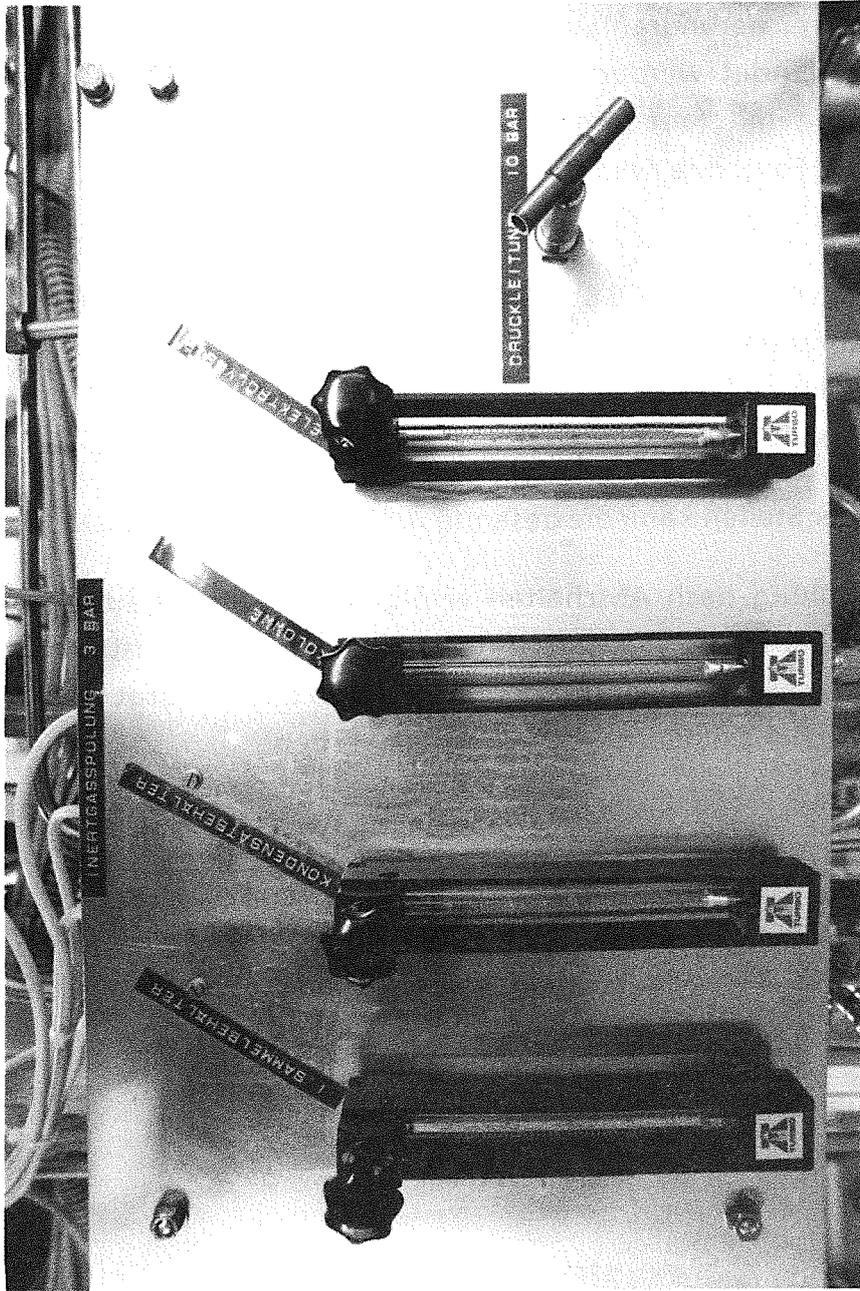


Abb. 34 Argonrotameter

Die Hochdruckminderer sind im Gaslager angebracht; die Druckreduzierung auf 5 bar bzw. den Verbrauchsdruck erfolgt an Druckminderern im Labor.

Die Argonleitung verzweigt sich im Labor in zwei Stränge: Ein Strang versorgt die Tritiumanreicherungsanlage, der andere Strang kann zu Prüf- und Einstellarbeiten verwendet werden. Der erste Strang verzweigt sich weiter in vier Leitungen, die mit (auf Argon geeichten) Durchflußmessern und Ventilen versehen sind. Folgende Komponenten in der Anlage sind über Durchführungen angeschlossen:

- Elektrolyseur E (FI 8), zusätzlich mit Druckanzeige nach dem Ventil,
- Kondensatsammelbehälter B4 (FI 9),
- Kolonne (FI 10),
- Brenner-Ablaufbehälter B1 (FI 11).

Über diese vier Stellen kann die gesamte Anlage mit Argon gespült werden.

Die Argonspülung nach Abschalten erfolgt zeitgesteuert automatisch, sobald der Druck in der Elektrolysezelle unter 1,5 bar abgefallen ist. Vor dem Betrieb kann entweder mit dem Elektrolyseur-Spülargon oder separat durch Aktivierung der automatischen Spülvorrichtung gespült werden.

#### 16. Rohrverschraubungen, KleinfILTER, Ventile, Rückschlagklappen

Sämtliche Verschraubungen und Kleinteile, die in die Gas- und Wasserströme der Anlage installiert wurden, bestehen aus Edelstahl (Produkte: Swagelok, Withey, Nupro; Fa. B.E.S.T., Stuttgart).

### Experimente mit der Tritiumanreicherungsanlage

Die Versuche wurden mit dem Ziel durchgeführt, den Einfluß wichtiger Parameter auf die jeweils erzielbaren Abreicherungsdaten zu ermitteln. Dabei wurden die Kolonnentemperatur, die Kontaktzeit zwischen der dynamischen Gasphase und dem Katalyator, die umgesetzte Wasserstoffmenge und die Entnahme des Brennerkondensats variiert. Außerdem wurden die Austauschigenschaften des Katalysators abhängig von der Standzeit ermittelt. Die Ergebnisse sollen eine Grundlage zur Aufstellung erster Kostenabschätzungen für Tritiumanreicherungsanlagen im technischen Maßstab ermöglichen.

Die ersten aktiven Experimente zeigen den Einfluß der Kolonnentemperatur auf den Tritiumabreicherungsfaktor, bei vollständiger Rückführung des Brennerkondensats über die Kolonne, auf. In Abbildung 35 ist der Verlauf der Tritiumabreicherungs-faktoren im Temperaturbereich zwischen 43 °C und 83 °C dargestellt (bei 3,5 Nm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/h und vollständigem Wasserrückfluß).

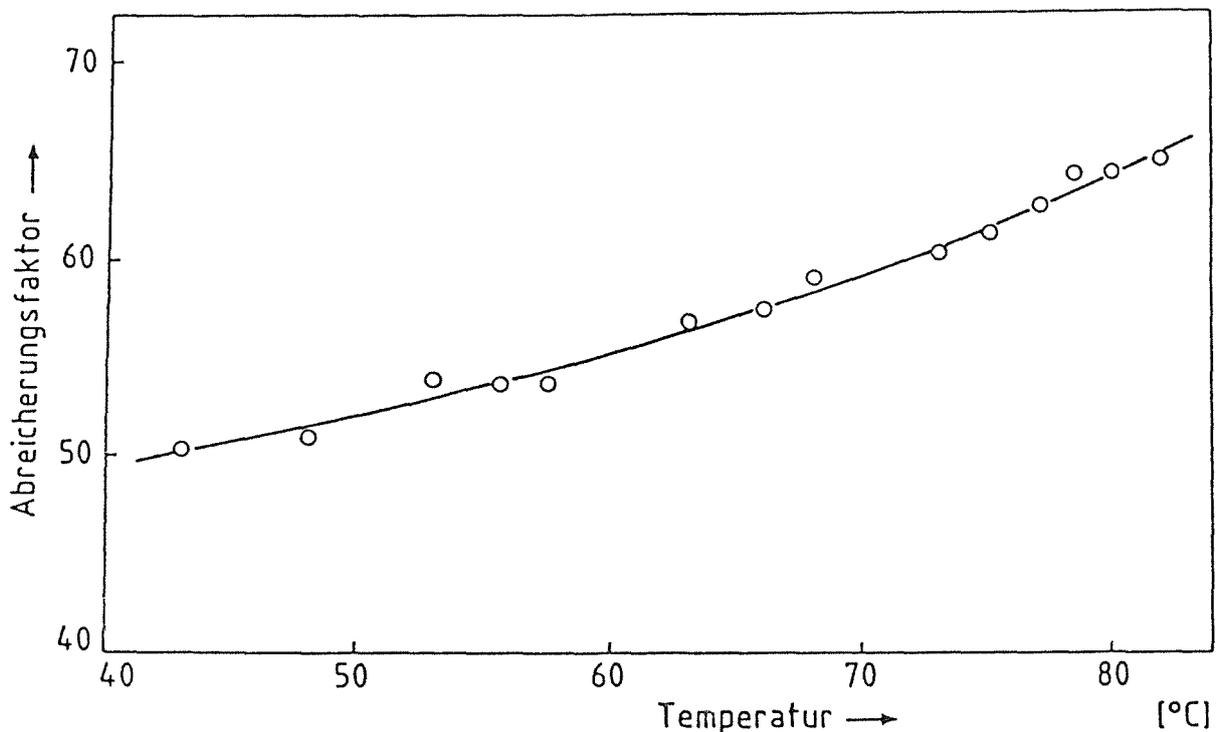


Abb. 35 Tritiumabreicherungs-faktor in Abhängigkeit von der Temperatur der Austauschkolonne

Der erwartete Anstieg der Abreicherungs-faktoren mit der Temperatur ist sowohl auf die grundsätzlich schnellere Reaktionskinetik als auch auf ein höheres Angebot an Wasserdampf bei höherer Temperatur zurückzuführen.

Die Austauschigenschaften des Katalysators sollten unter den Betriebsbedingungen möglichst lange stabil bleiben. Daher wurde untersucht, wie sich die Abreicherungs-faktoren der Anlage in Abhängigkeit von der Standzeit verhalten. In Abbildung 36 sind die Ergebnisse für zwei verschiedene Wasserdampf-durchsätze, beobachtet über einen Zeitraum von 260 Tagen, dargestellt.

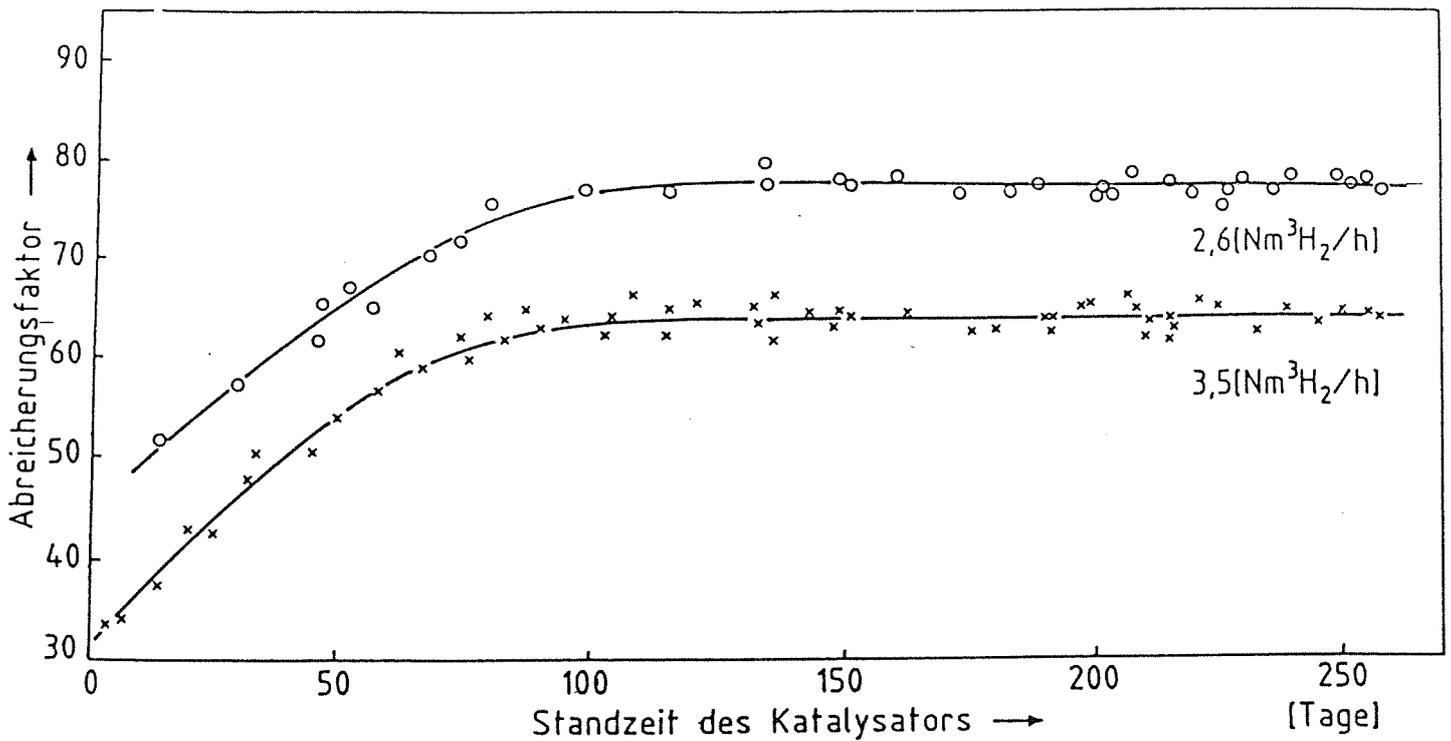


Abb.36 Tritiumabreicherungs-faktor in Abhängigkeit von der Standzeit des Katalysators

Der zunächst beobachtete Anstieg der Abreicherungsfaktoren ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß Verunreinigungen (z.B. Salze aus der Katalysatorherstellung, Kohlestaub) von der Katalysatoroberfläche weggespült werden. Ein Abfall der Katalysatorleistung konnte im Experimentierzeitraum nicht festgestellt werden.

Ein Parameter, der die Belastbarkeit der Anlage aufzeigt, ist der Durchsatz an Wasserstoff. Die Abhängigkeit der Abreicherungsfaktoren vom Wasserstoffdurchsatz ist in Abbildung 37 dargestellt (bei 80 °C Kolonnentemperatur und vollständigem Wasserrückfluß).

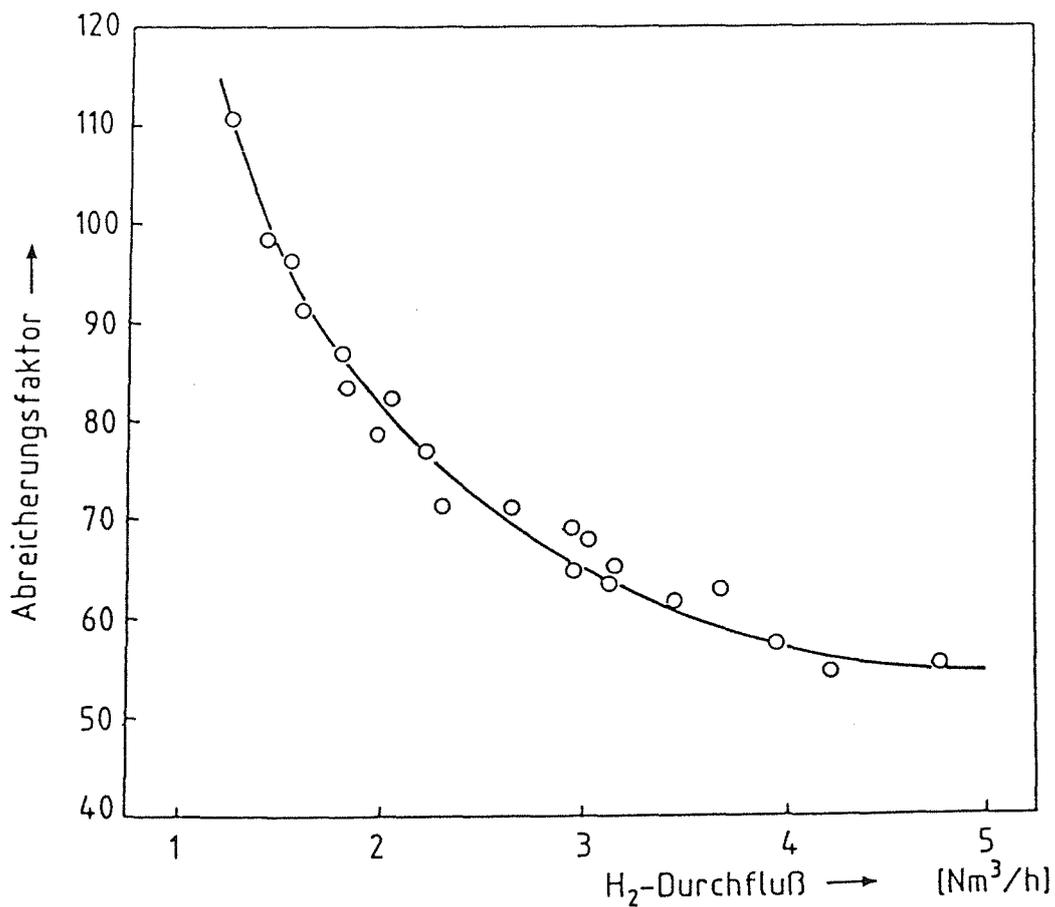


Abb.37 Tritiumabreicherungsfaktor in Abhängigkeit vom H<sub>2</sub>-Durchfluß

In Abbildung 38 ist die Beziehung zwischen Abreicherungsfaktor und der sich aus dem Gasdurchsatz ergebenden Kontaktzeit, zwischen Gasgemisch und Katalysator zu erkennen.

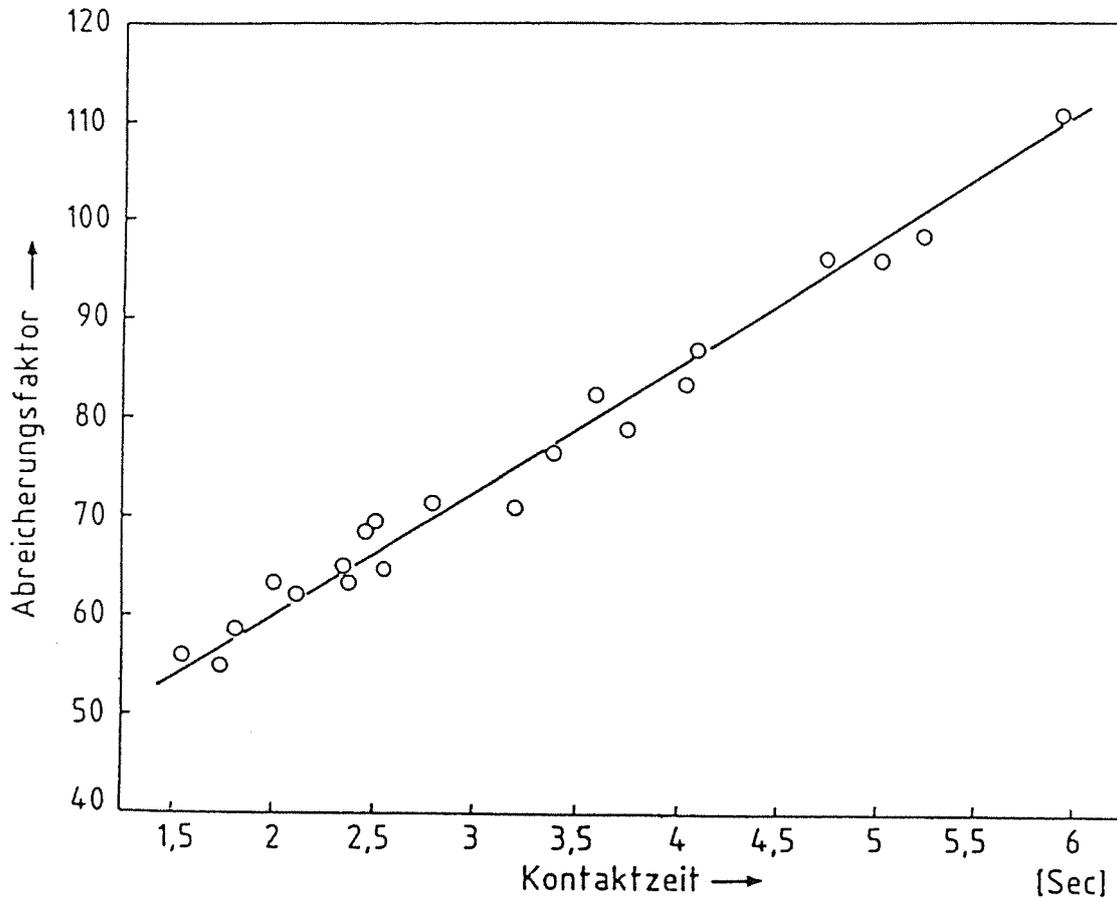


Abb.38 Tritiumabreicherungsfaktor in Abhängigkeit von der Kontaktzeit mit dem Katalysator

Die Abnahme der Tritiumabreicherungsfaktoren bei höherem Gasdurchsatz könnte darauf hindeuten, daß trotz Hydrophobierung des Katalysators der Austausch durch das flüssige Wasser behindert wird. Daher wurde eine Austauschkolonne mit getrennten Reaktionsräumen installiert und betrieben. Die Ergebnisse werden später noch dargestellt.

Ein wesentlicher Faktor für die Wirksamkeit der Anlage für den Tritiumaustausch ist der Wasserrücklauf aus dem Brennerkondensat. Der Anteil sollte so bemessen werden, daß ausreichende Tritiumanreicherungs-faktoren gewährleistet sind. Zum anderen soll ein möglichst hoher Ausstoß an abgereichertem Wasser erreicht werden.

In Abbildung 39 ist die Abhängigkeit der Tritiumanreicherungs-faktoren vom prozentualen Anteil des zurückgeführten Brennerkondensats für drei verschiedene Wasserstoffdurchsätze dargestellt (bei 80 °C Kolonnentemperatur).

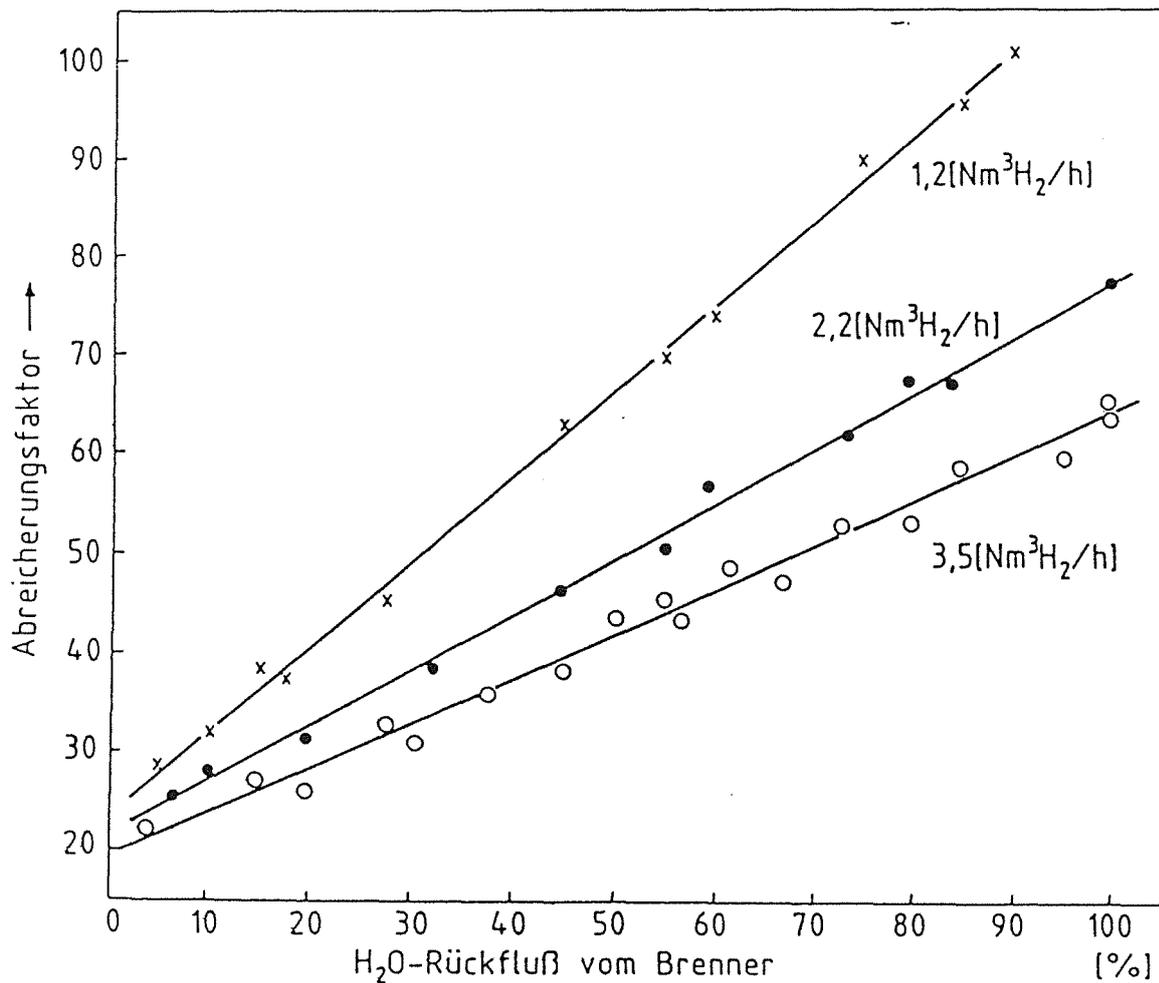


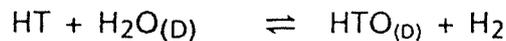
Abb.39 Tritiumanreicherungs-faktor in Abhängigkeit vom Anteil des Brennerwasserrückflusses in der Kolonne

Mit steigendem Wasserrückfluß nimmt der Abreicherungs-faktor zu. Die Beziehung zwischen Wasserrückfluß und Abreicherungs-faktor ist linear.

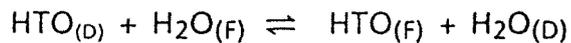
### Die Kolonne mit getrennten Reaktionsräumen

Wie oben schon kurz erwähnt, könnte das flüssige Wasser beim bisher betrachteten Kolonnenaufbau trotz hydrophobiertem Katalysator den Tritiumaustausch zwischen HT und H<sub>2</sub>O<sub>(D)</sub> behindern.

Deswegen wurde eine Austauschkolonne mit getrennten Reaktionsräumen aufgebaut und in Betrieb genommen. Die Gleichgewichtseinstellung



findet dabei über trockenem Katalysator statt. Der zweite Schritt, die Einstellung des Gleichgewichtes



wird in einem vom Katalysator getrennten Raum über hydrophilen Füllkörpern (z.B. Raschigringe) bewirkt. In Abbildung 40 wird der schematische Aufbau einer Stufe dieser Kolonne gezeigt. Die beiden Austauschreaktionen sind für den jeweiligen Reaktionsraum beschrieben.

In unserer Anlage wurde eine dreistufige Kolonne (Ø 80 mm) aufgebaut. Pro Reaktionsraum sind 40 cm Höhe installiert, so daß eine Stufe (40 cm Katalysatorstrecke und 40 cm Raschigringstrecke) 80 cm lang ist. Die gesamte wirksame Länge beträgt also 240 cm. Das über die Füllkörper herabfließende Wasser wird durch einen Glockenboden aufgefangen und um die Katalysatorstrecke herumgeführt. Die Einleitung des Wassers in die nächste Füllkörperstrecke erfolgt über ein U-Rohr. Diese Konstruktion verhindert, daß das Gasgemisch am Katalysator vorbeiströmt. Bei dem beschriebenen Aufbau genügt der hydrostatische Druck des Wassers, um den Betrieb der Kolonne zu gewährleisten. (Abb. 41–43)

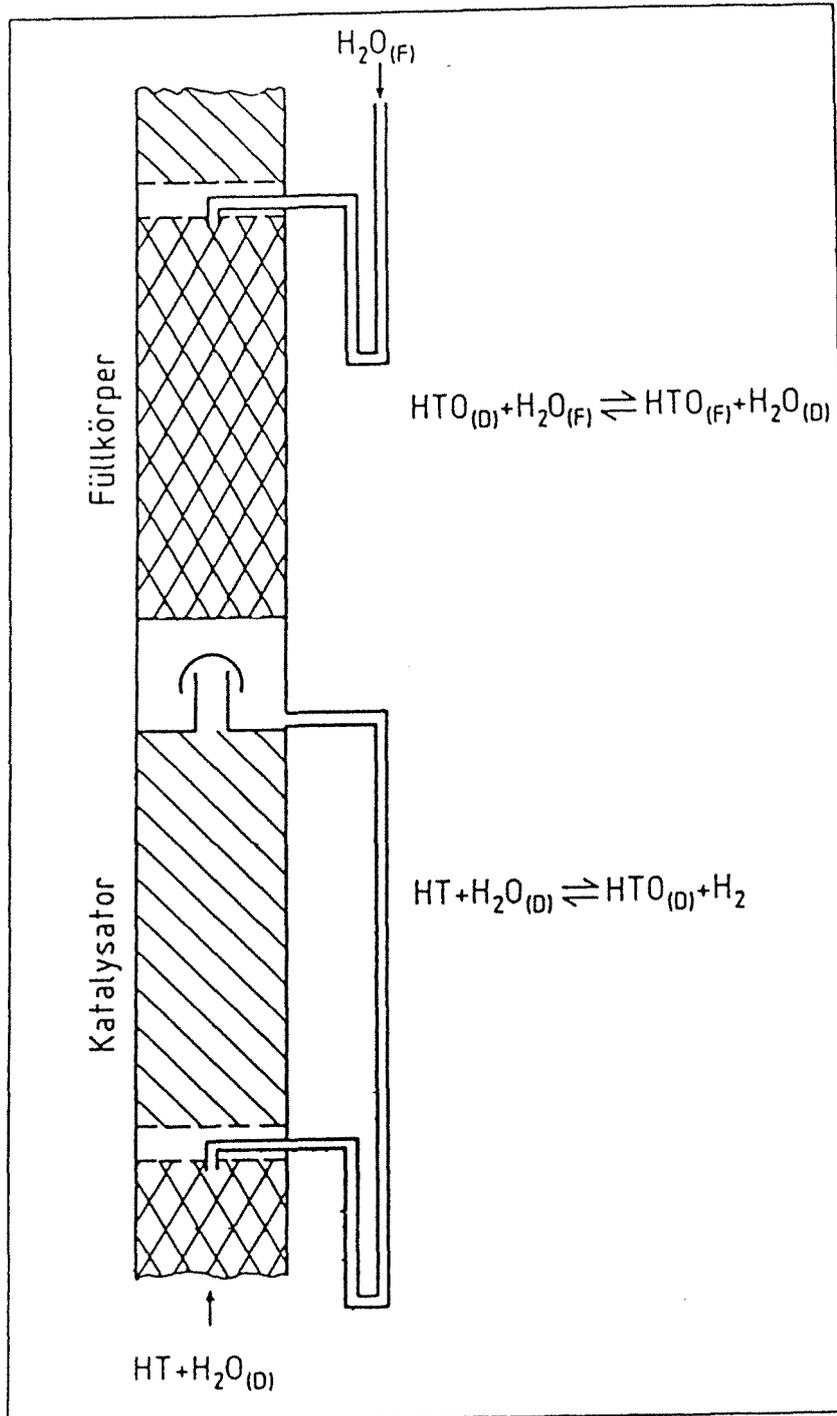


Abb. 40 Schematischer Aufbau einer Stufe der Kolonne mit getrennten Reaktionsräumen

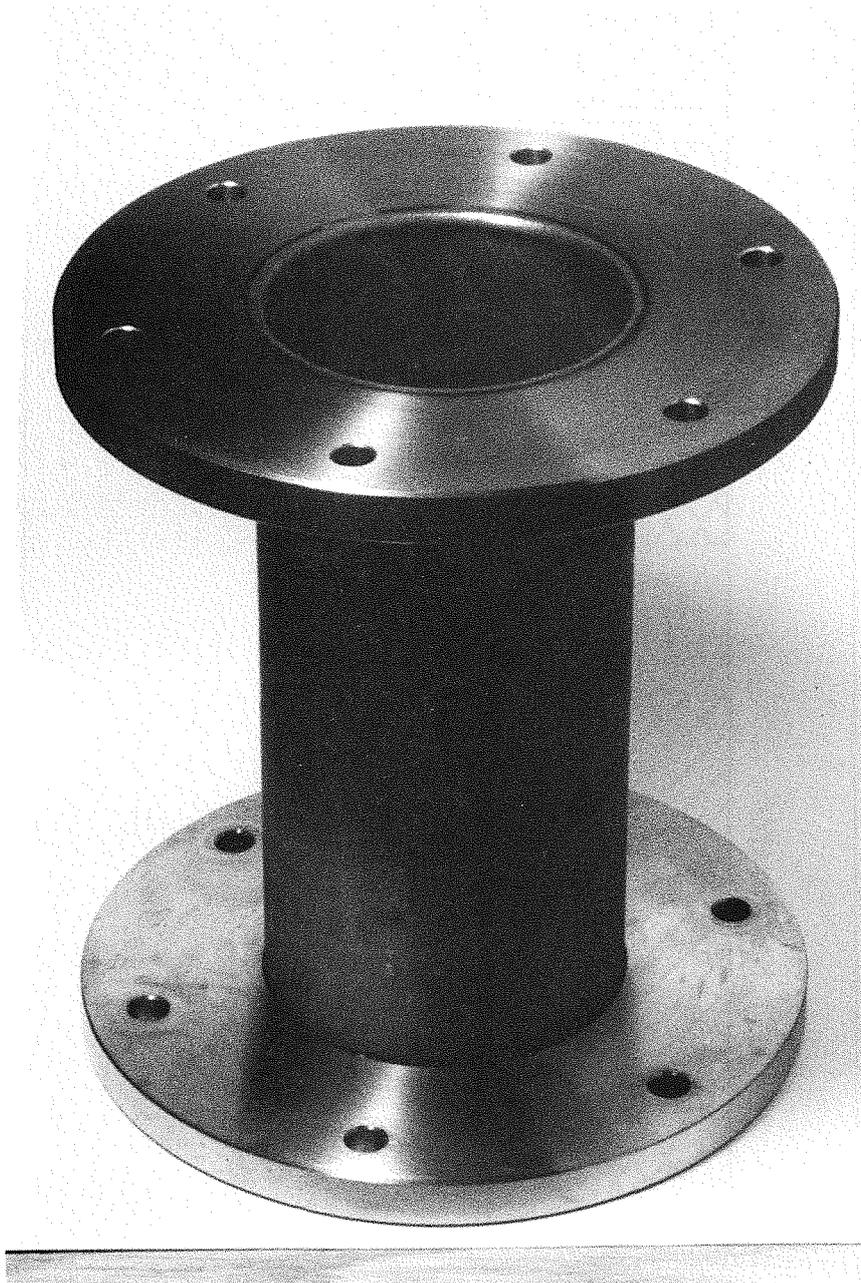


Abb. 41 Kolonnenabschnitt für Kolonne mit getrennten Reaktionsräumen

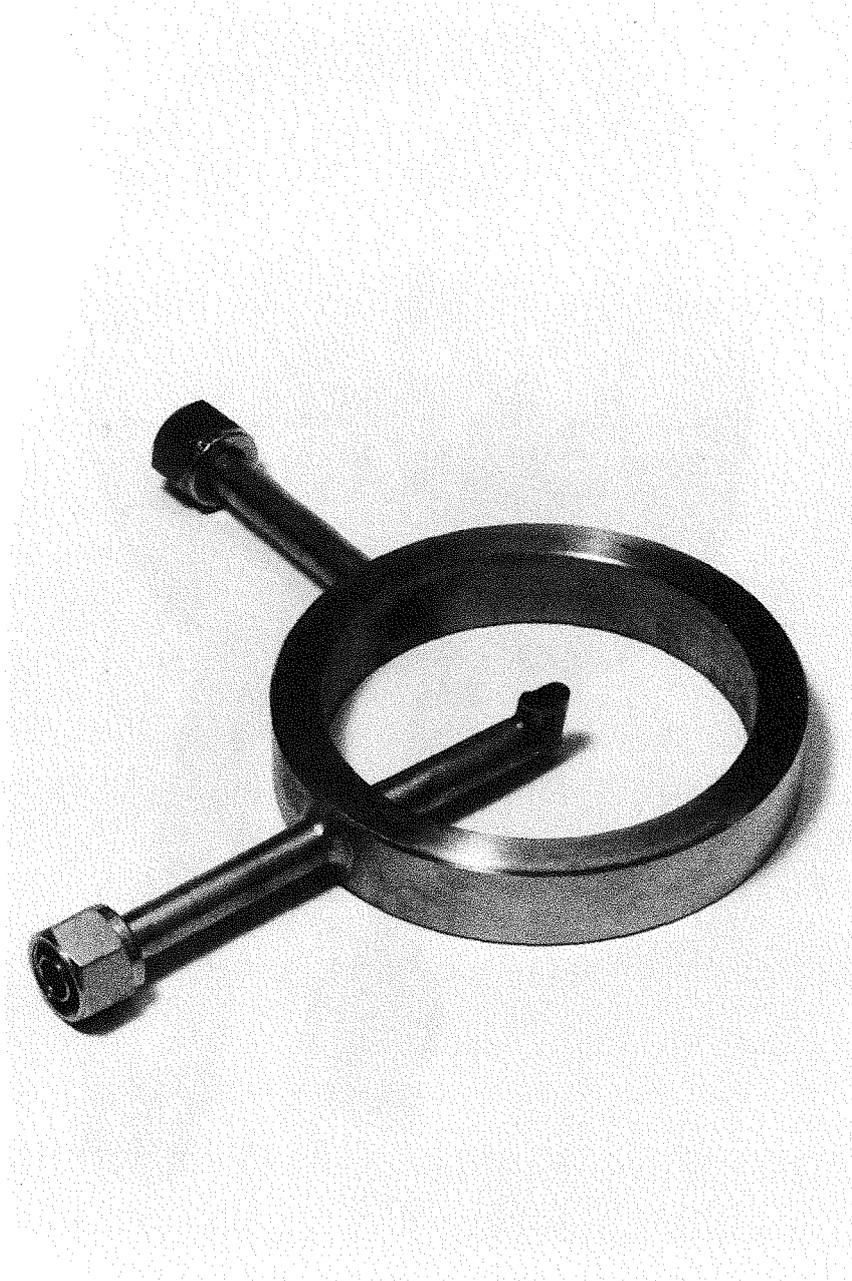


Abb. 42 Wassereinführung in Kolonne

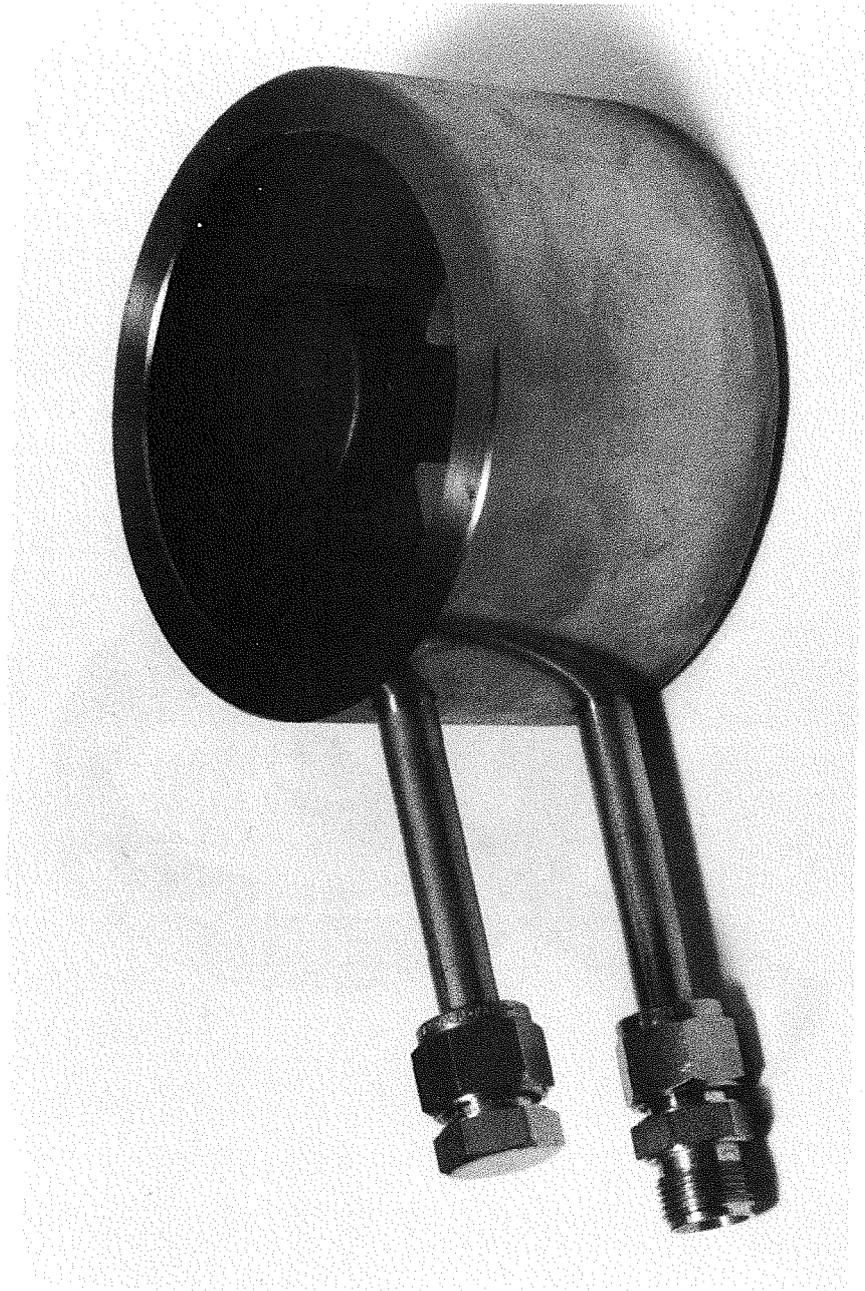


Abb. 43 Glockenboden

### Experimente mit der Kolonne mit getrennten Reaktionsräumen

In Abbildung 44 ist der Einfluß der Kolonnentemperatur auf die Tritiumabreicherung dargestellt (bei 80 °C Kolonnentemperatur und vollständiger Wasserrückführung).

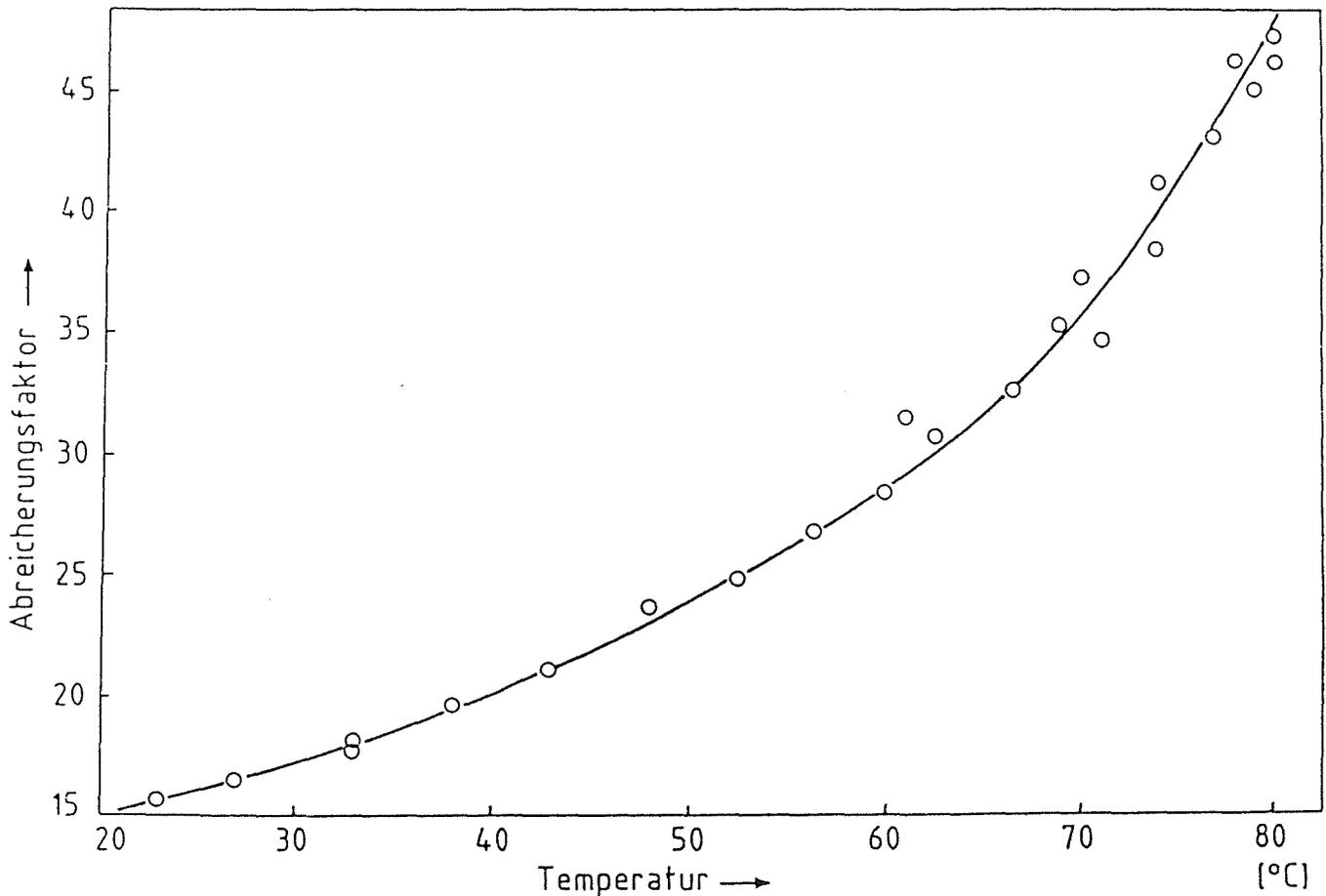


Abb. 44 Tritiumabreicherungs faktor in Abhängigkeit von der Temperatur bei Einsatz der Kolonne mit getrennten Reaktionsräumen

Wie zu erwarten, steigt der Abreicherungs faktor mit zunehmender Temperatur an. Im Vergleich zur kontinuierlich betriebenen Kolonne bleiben die Abreicherungs faktoren niedriger. Bei 120 cm Katalystorstrecke ist die Wirksamkeit des trockenen Katalystors zwar größer (Austauschfaktor nach Butler (14)  $K_{ya} = 60 \text{ kmol/m}^3 \cdot \text{h}$  gegenüber  $45 \text{ kmol/m}^3 \cdot \text{h}$  bei  $80 \text{ °C}$  und  $3,5 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2/\text{h}$ ), aber es wird für den zweiten Reaktionsschritt ebenfalls Austauschstrecke benötigt (in diesem Fall sind ebenfalls 120 cm installiert). So ergeben sich bei insgesamt 240 cm Kolonnenlänge etwa 30 % niedrigere Abreicherungs faktoren für die Gesamt-

anlage als bei dem Betrieb mit der kontinuierlichen Austauschkolonne von 170 cm wirksamer Länge (bei  $\sim 3,5 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2/\text{h}$  und  $80^\circ\text{C}$ ).

Abbildung 45 zeigt die Abhängigkeit der Abreicherungsfaktoren von der Temperatur im Vergleich beider Betriebsarten der Kolonne (bei  $3,5 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2/\text{h}$  und 100 % Rückfluß) Kurve 1 zeigt die Ergebnisse mit der kontinuierlichen Kolonne, Kurve 2 diejenigen mit der dreistufigen Kolonne.

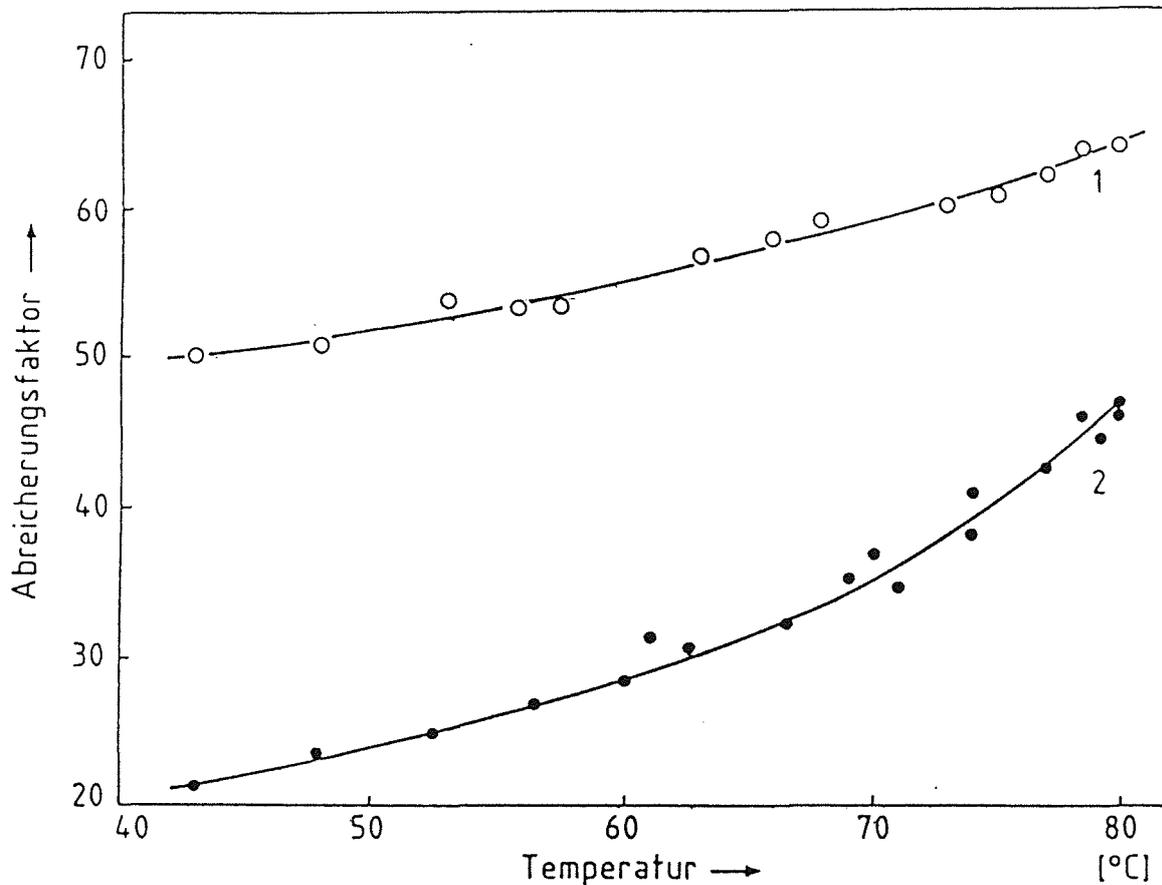


Abb.45 Tritiumabreicherungsfaktor in Abhängigkeit von der Kolonnentemperatur (Vergleich beider Kolonnenarten)

Die Abhängigkeit des Tritiumabreicherungsfaktors der Anlage vom Anteil des Wasserrückflusses vom Brenner in der Kolonne hat einen ähnlichen Verlauf wie bei der kontinuierlichen Kolonne (dargestellt bei  $80^\circ\text{C}$  Kolonnentemperatur und  $3,5 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2/\text{h}$ ).

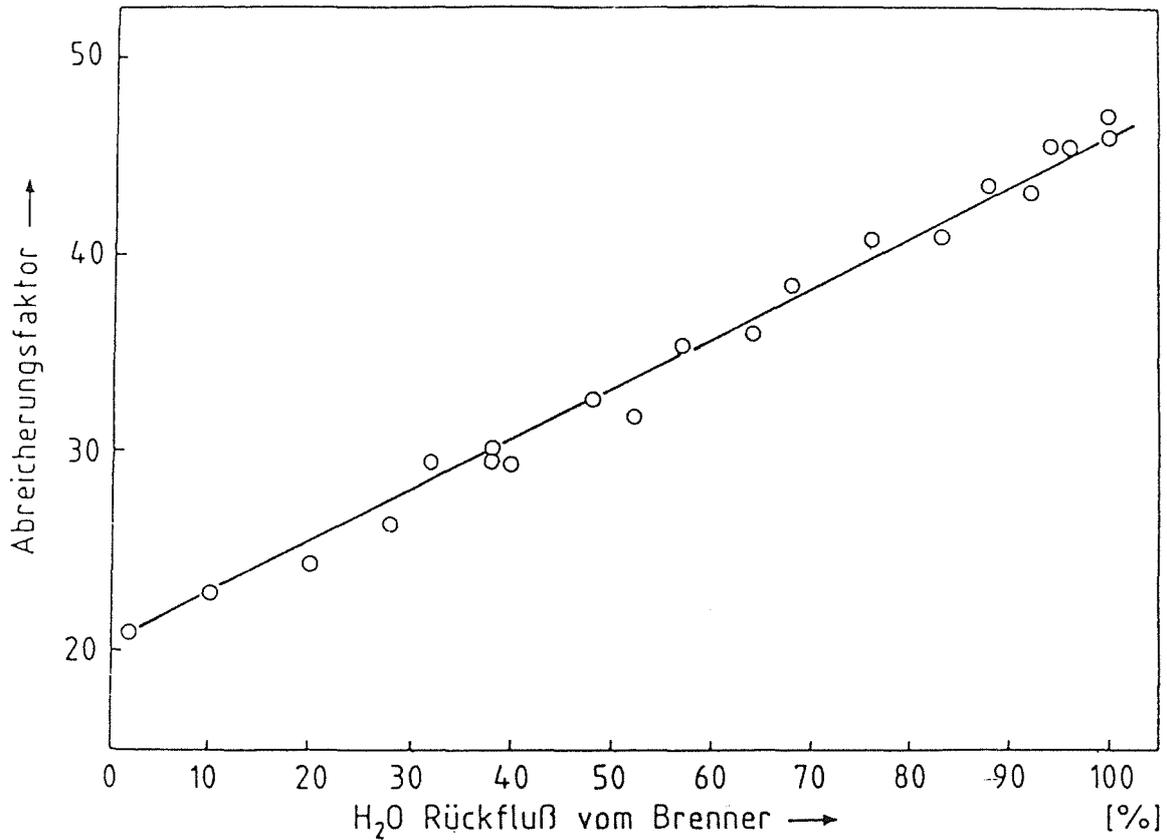


Abb.46 Tritiumabreicherungs faktor in Abhängigkeit vom Anteil des Brennerwasserrückflusses in der Kolonne mit getrennten Reaktionsräumen

Aus Abbildung 46 ist ersichtlich, daß eine lineare Abhängigkeit des Tritiumabreicherungs faktors vom prozentualen Anteil des Wasserrückflusses vom Brenner besteht. Bei vollständigem Wasserrückfluß wird der höchste Tritiumabreicherungs faktor erzielt. Die Verhältnisse sind dargestellt für 80 °C Kolonnen temperatur und 3,5 Nm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/h im Durchfluß.

Die Abhängigkeit des Tritiumabreicherungs faktors der Anlage bei Verwendung der Kolonne mit getrennten Reaktionsräumen vom Wasserstoffdurchsatz sind in Abbildung 47 dargestellt (bei 80 °C Kolonnentemperatur und 100 % Wasserrückfluß vom Brenner).

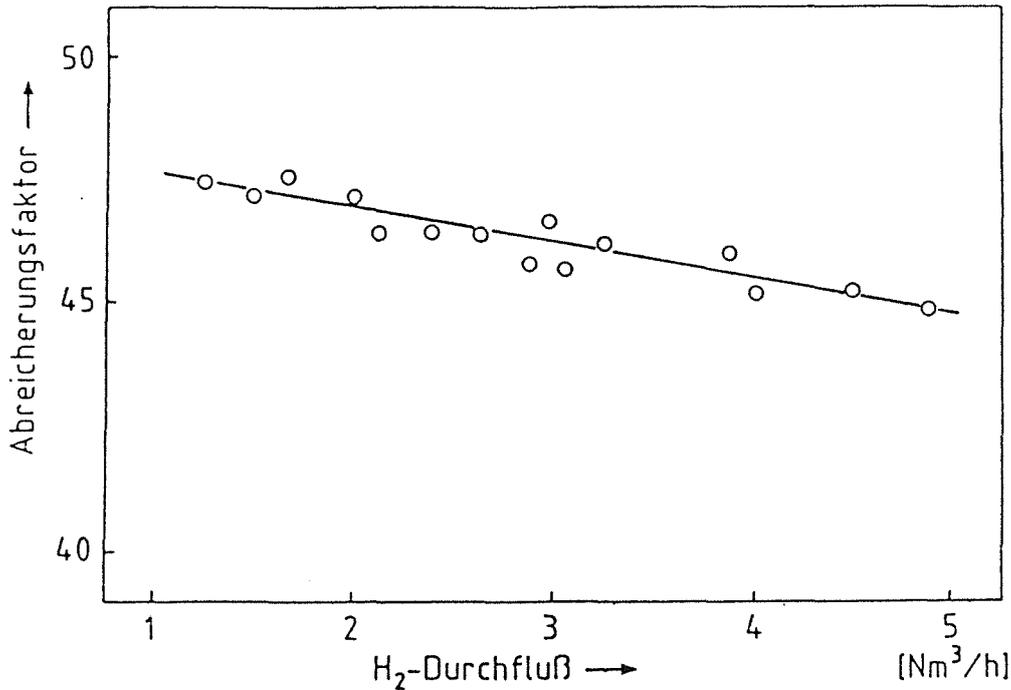


Abb. 47 Tritiumabreicherungs faktor in Abhängigkeit vom Wasserstoffdurchsatz (Kolonne mit getrennten Reaktionsräumen)

Die Ergebnisse zeigen eine sehr geringe Abhängigkeit des Tritiumabreicherungs faktors vom Wasserstoffdurchsatz im Bereich von 1 - 5 Nm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/h auf. Das zeigt sich gemäß Abbildung 48 bei der Gegenüberstellung der Ergebnisse mit denjenigen bei Verwendung der kontinuierlichen Kolonne.

In der Abbildung 48 zeigt Kurve 1 die Verhältnisse für die kontinuierliche Kolonne, Kurve 2 diejenigen für die Kolonne mit getrennten Reaktionsräumen. Die Tritiumabreicherungs faktoren sind in der dreistufigen Kolonne für Wasserstoffdurchsätze von ~ 1 - 5 Nm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/h fast konstant.

Das zeigt, daß sich das Gleichgewicht über dem Katalysator schnell einstellt und die Katalysatorstrecken entsprechend verkürzt werden können. Der Gleichgewichtswert pro Stufe liegt allerdings mit durchschnittlich 1,65 deutlich unter dem erwarteten Wert von etwa 4 - 5 (12,15).

Um zu überprüfen, ob der Abreicherungs faktor durch längere Austauschstrecken mit hydrophilen Füllkörpern höhere Werte erreicht, wurde eine einstufige Kolonne mit 40 cm Katalysatorstrecke und 160 cm Austauschstrecke mit Raschigringen aufgebaut. Bei 80 °C und 100 %igem Brennerwasserrückfluß

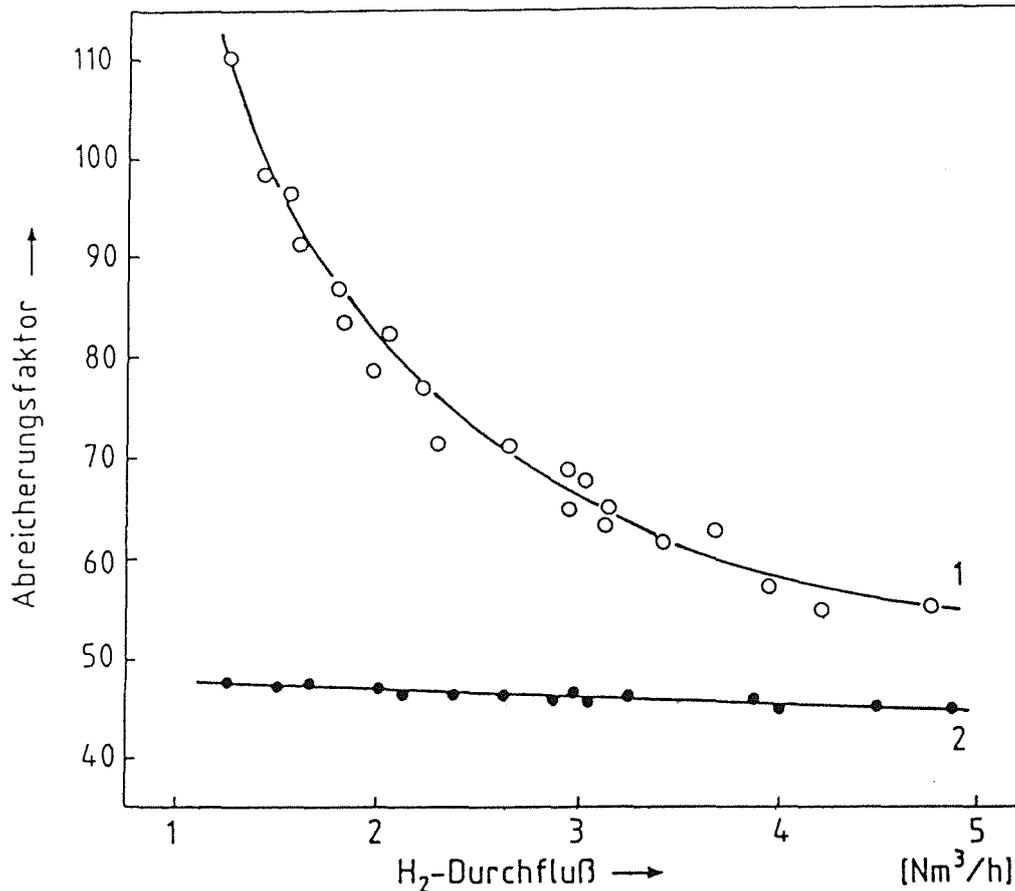


Abb. 48 Tritiumabreicherungs faktor in Abhängigkeit vom H<sub>2</sub>-Durchfluß (Vergleich beider Kolonnenarten)

ergaben sich unabhängig vom Wasserstoffdurchfluß (1 - 4 Nm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/h) Tritiumabreicherungs faktoren von durchschnittlich 1,85.

Dieser Wert stellt offenbar die praktisch erreichbare Grenze für die Tritiumabreicherung pro Stufe dar. Daraus ergibt sich die Anzahl der Stufen für einen Abreicherungs faktor von  $\sim 10^6$  mit  $\sim 23$ . Wird der Grenzwert nicht erreicht, weil auf zu lange Strecken für den H<sub>2</sub>O(D) / H<sub>2</sub>O(fl) Austausch über hydrophilen Füllkörpern verzichtet wird, ergibt sich eine höhere Stufenzahl.

Bei einem mit unserer dreistufigen Kolonne erreichten Tritiumabreicherungs faktor von 1,65 pro Stufe sind für einen Abreicherungs faktor von  $\sim 10^6$  ca. 28 Stufen erforderlich. Bei Verminderung des Brennerwasserrückflusses verkleinert sich die Wirksamkeit pro Stufe weiter. 50 % H<sub>2</sub>O Rückfluß vom Brenner ergeben eine Abreicherung pro Stufe in unserer Anlage auf  $\sim 1,49$ . Das ergibt für einen Abreicherungs faktor von  $10^6$  ca. 35 Stufen.

Aufgrund der ermittelten Daten sind kaum kleinere Kolonnengrößen für eine Tritiumanreicherungsanlage in der Wiederaufarbeitungsanlage bei Verwendung der Kolonne mit getrennten Reaktionsräumen im Vergleich zur kontinuierlichen Kolonne zu erreichen. Es ist allerdings denkbar, über eine weitere Verkürzung der Katalysatorstrecke zu etwas kleineren Kolonnen zu kommen.

Erschwerend kommt bei dieser Prozeßführung der kompliziertere Aufbau der Kolonne hinzu. Zwei Vorteile bleiben aber erhalten:

1. Der Katalysator ist vom Wasser getrennt. Dadurch wird der Streß vermindert und langfristig die Standzeit erhöht.
2. Es kann nicht hydrophobisierter handelsüblicher Katalystor verwendet werden.

Ein solcher Katalysator auf Aktivkohlebasis mit 1 % Pt (Typ F 181 H/9; Degussa) wurde in einer Versuchsreihe in unserer dreistufigen Kolonne eingesetzt und über mehrere Wochen getestet. Die Ergebnisse sind bei allen Parameteränderungen innerhalb der Fehlergrenzen gleich denen mit hydrophobisiertem Katalysator. Im Beobachtungszeitraum (ca. 12 Wochen) wurde keine Verminderung der Tritiumanreicherungsfaktoren festgestellt.

### **Auslegungsdaten einer CECE-Anlage im technologisch relevanten Maßstab**

Die nachfolgenden Angaben wurden aus den erzielten Ergebnissen errechnet. Der zugrunde gelegte Anlagendurchsatz beträgt 500 t U/Jahr. Der daraus zu erwartende Ausstoß an Tritiumwasser beträgt etwa 1000 m<sup>3</sup>/Jahr. In der nachfolgenden Zusammenstellung in Tabelle 1 sind die wichtigsten Randbedingungen aufgeführt.

Ausgehend von den angeführten Randbedingungen wurde abgeschätzt, welche Kolonnengrößen für die geforderten Tritiumanreicherungsfaktoren notwendig sind. Dabei wurden drei Variationen für den Betrieb berücksichtigt. Variante 1 basiert, wie oben beschrieben, auf der Einspeisung des Tritiumwassers in den Elektrolyseur, Variante 2 auf der Einspeisung in den unteren Teil der Kolonne, um den dadurch erhöhten wässrigen Gegenstrom zur Verbesserung der Kolonnenwirksamkeit zu nutzen. Variante 3 basiert auf der Kolonne mit getrennten Reaktionsräumen mit einer Stufenhöhe von 80 cm.

Tabelle 1 Einige Randbedingungen für die Tritiumanreicherungsanlage

Tritiumwasser einer Wiederaufarbeitungsanlage:	1000 m <sup>3</sup> /Jahr	
Daraus erzeugte Wasserstoffmenge:	1,2 x 10 <sup>6</sup> m <sup>3</sup> /Jahr	
Bei 5000 Betriebsstunden/Jahr:	~ 250 m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> /Std.	
Bei 50 % H <sub>2</sub> O-Rückführung:	500 m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> /Std.	
Bei 25 % H <sub>2</sub> O-Rückführung:		375 m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> /std.
Benötigte Elektrolyseure Teledyne HS 200:	50 Stck.	38 Stck.
(Elektrolytwechsel alle 5000 Stunden; Leistung 10 m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> /Stunde)		
Gesamtanschlußwert:	4 MW	3 MW
Umsatz pro Elektrolyseur in 5000 Stunden:	20 m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O	26,3 m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O
Tritiumkonzentration des Ausgangswassers:	3,7 x 10 <sup>9</sup> Bq T/L H <sub>2</sub> O	
Tritiumkonzentration des abgereicherten Wassers:	3,7 x 10 <sup>3</sup> Bq T/L H <sub>2</sub> O	
Tritiumkonzentration des angereicherten Wassers im Elektrolyseur (nach 5000 Betriebsstunden):	1,9 x 10 <sup>12</sup> Bq T/L	2,4 x 10 <sup>12</sup> Bq T/L
Erforderlicher Abreicherungsfaktor (gesamt):	5,1 x 10 <sup>8</sup>	6,6 x 10 <sup>8</sup>

Bei dem Vergleich wurde davon ausgegangen, daß die Elektrolyse im Durchschnitt einen Abreicherungsfaktor von 10 erzielt. Der Kolonnenradius beträgt einheitlich 0,40 m, der Druck ~ 0,2 bar, die Temperatur 80 °C.

Tabelle 2 Wirksame Höhe der Austauschkolonne für die Wiederaufarbeitungsanlage (m)

H <sub>2</sub> O Rückfluß (%)	Variante 1	Variante 2	Variante 3
25	29,8	26,8	44
50	23,1	21,4	36

Die Höhe der Austauschkolonnen kann im Fall von Variante 1 + 2 durch Druckerhöhung und die dadurch verlängerten Verweilzeiten noch vermindert werden. Bei Betrieb nach Variante 3 sind Einsparungen in der Kolonnengröße dann möglich, wenn zur Einstellung des  $\text{HT} \rightleftharpoons \text{HTO}_{(D)}$  Gleichgewichtes noch kürzere Katalysatorabschnitte ausreichen sollten (Verminderung auf 50 % ist, wie einige Vorversuche zeigen, unter sonst gleichen Bedingungen praktikabel) und wenn für den Austausch  $\text{HTO}_{(D)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{(ff)}$  wirksamere Füllkörper (Oberfläche) gefunden werden.

### Abschließende Arbeiten

Nach Abschluß der beschriebenen Versuche wurde in der Kolonne mit getrennten Reaktionsräumen der hydrophobe Katalysator durch einen herkömmlichen, hydrophilen Katalysator mit 1 % Pt (Typ F181 H/9; Degussa) ersetzt, um die Verwendbarkeit zu überprüfen.

In den Abbildungen 49 bis 51 sind die Ergebnisse unter den verschiedenen Betriebsbedingungen und im Vergleich mit dem hydrophoben Katalysator dargestellt (Kurve 1 = hydrophober Katalysator; Kurve 2 = hydrophiler Katalysator).

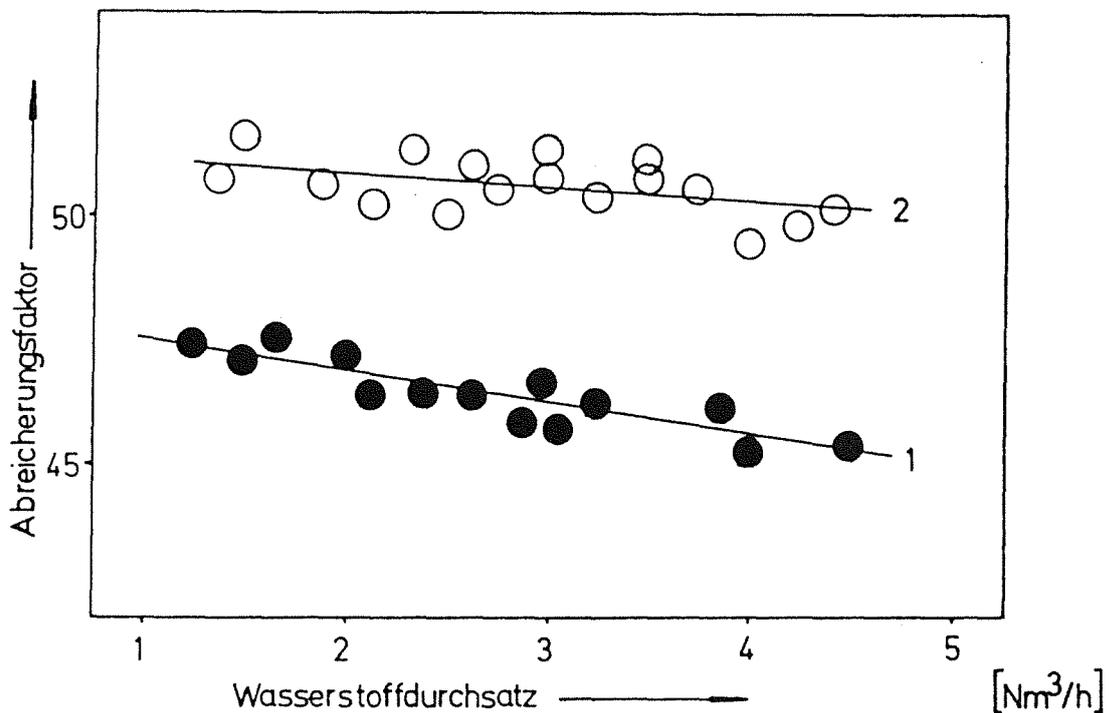


Abb. 49 Abreicherungs faktor der Anlage abhängig vom Wasserstoffdurchsatz  
(Kolonnentemp.: 80 °C; H<sub>2</sub>O-Rückfluß: 100 %)

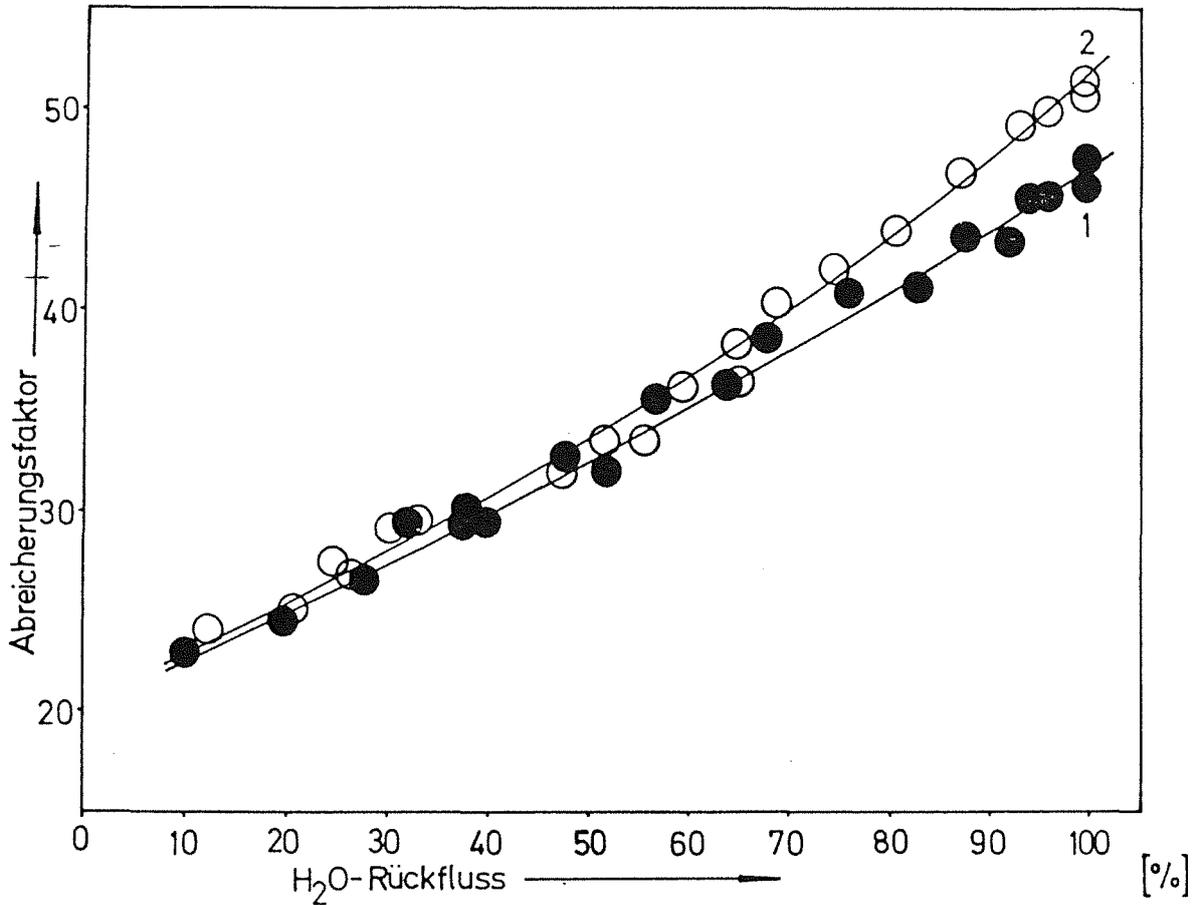


Abb. 50 Abreicherungs faktor der Anlage abhängig vom H<sub>2</sub>O-Rückfluß vom Brenner  
(Kolonnentemp.: 80 °C; H<sub>2</sub>-Durchsatz: ~3 N m<sup>3</sup>/h)

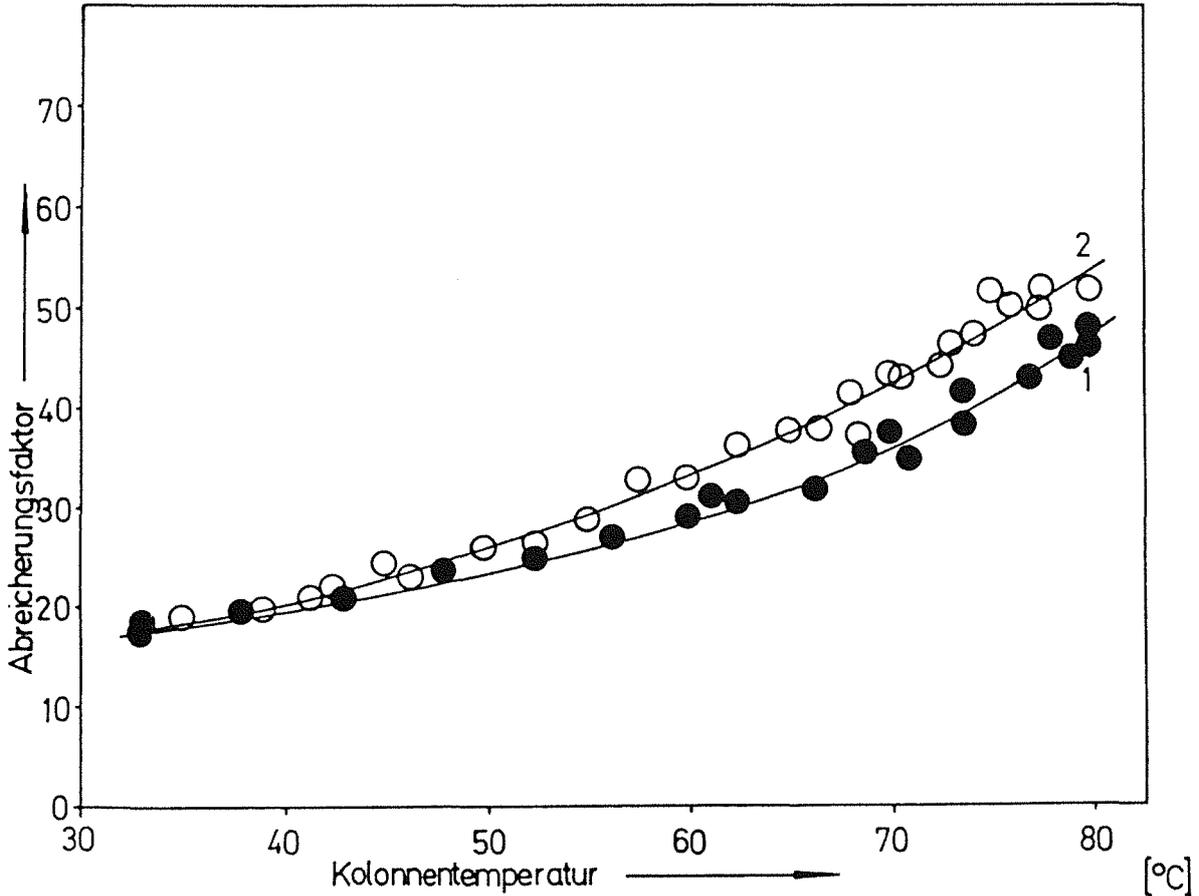


Abb. 51 Abreicherungs faktor der Anlage abhängig von der Kolonnentemperatur  
(H<sub>2</sub>O-Rückfluß: 100 %; H<sub>2</sub>-Durchsatz: ~3 N m<sup>3</sup>/h)

Die Ergebnisse zeigen nur geringe Unterschiede zwischen hydrophobem und hydrophilem Katalysator. Im Mittel sind die erreichbaren Abreicherungsfaktoren bei Verwendung des hydrophilen Katalysators etwas höher. Damit ist die Verwendbarkeit herkömmlicher Katalysatoren in einer Kolonne mit getrennten Reaktionsräumen nachgewiesen. Für diese Katalysatoren besteht im Gegensatz zu den mit PTFE hydrophobierten Katalysatoren kein Strahlenrisiko.

Nach Abbau der Kolonne mit getrennten Reaktionsräumen wurde noch einmal eine herkömmliche Kolonne in Edelstahlausführung und mit Außenheizung aufgebaut. Die Gesamtlänge der Schüttung beträgt 2,88 m, der Innendurchmesser 0,08 m. Im Unterschied zur vorher beschriebenen Kolonne besteht die Füllung zu 33 Vol.% aus hydrophobem Katalysator und zu 67 Vol.% aus Raschigringen (8 mm  $\varnothing$ ), um den Katalysator intern trockener zu halten. Im früheren Versuch waren es 90 Vol.% Katalysator und 10 Vol.% Raschigringe gewesen.

In den Abbildungen 52 bis 54 sind die Ergebnisse für beide Mischungen unter verschiedenen Betriebsbedingungen dargestellt. Die Werte für die 90 % Katalysatormischung wurden aus den Versuchen mit der 1,7 m Kolonne errechnet (Kurve 1 = 90 Vol.% Katalysator; Kurve 2 = 33 Vol.% Katalysator).

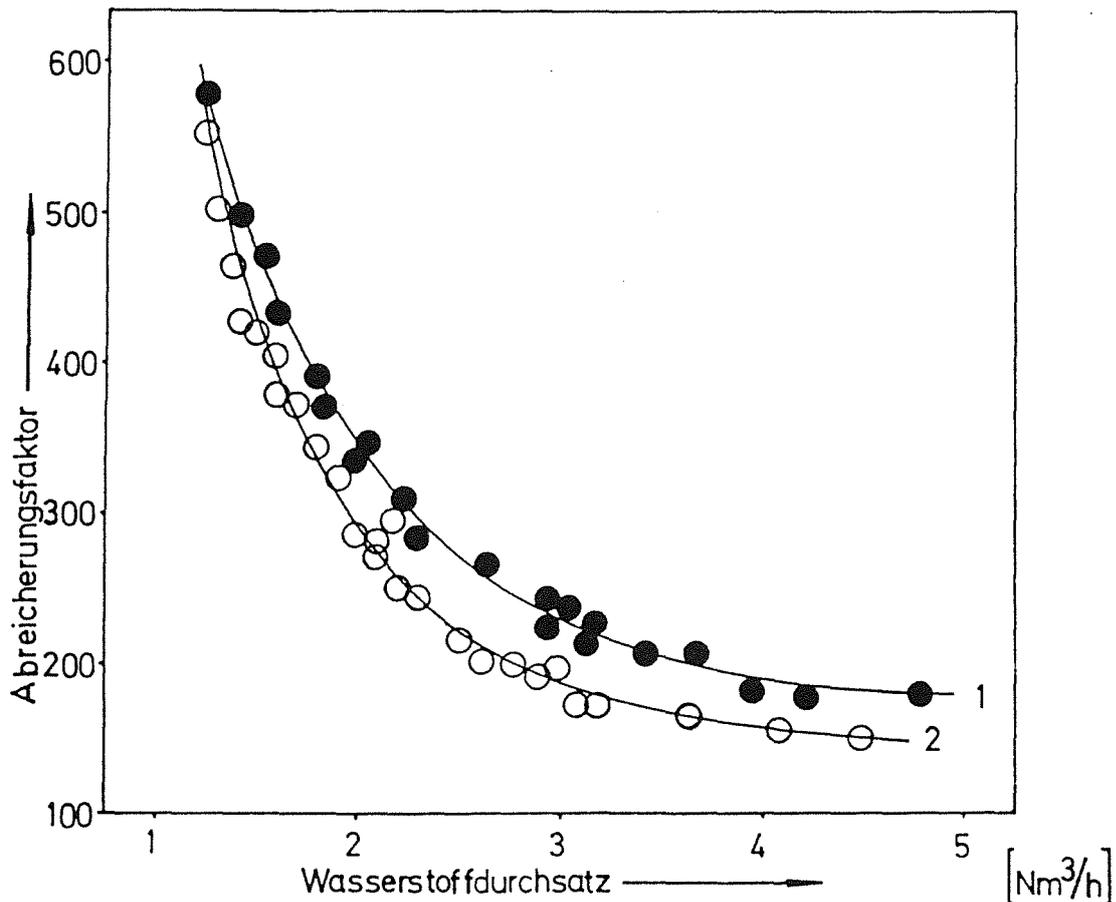


Abb. 52: Abreicherungsfaktor der Anlage abhängig vom Wasserstoffdurchsatz (Kolonnentemp.: 80 °C;  $\text{H}_2\text{O}$ -Rückfluß: 100 %)

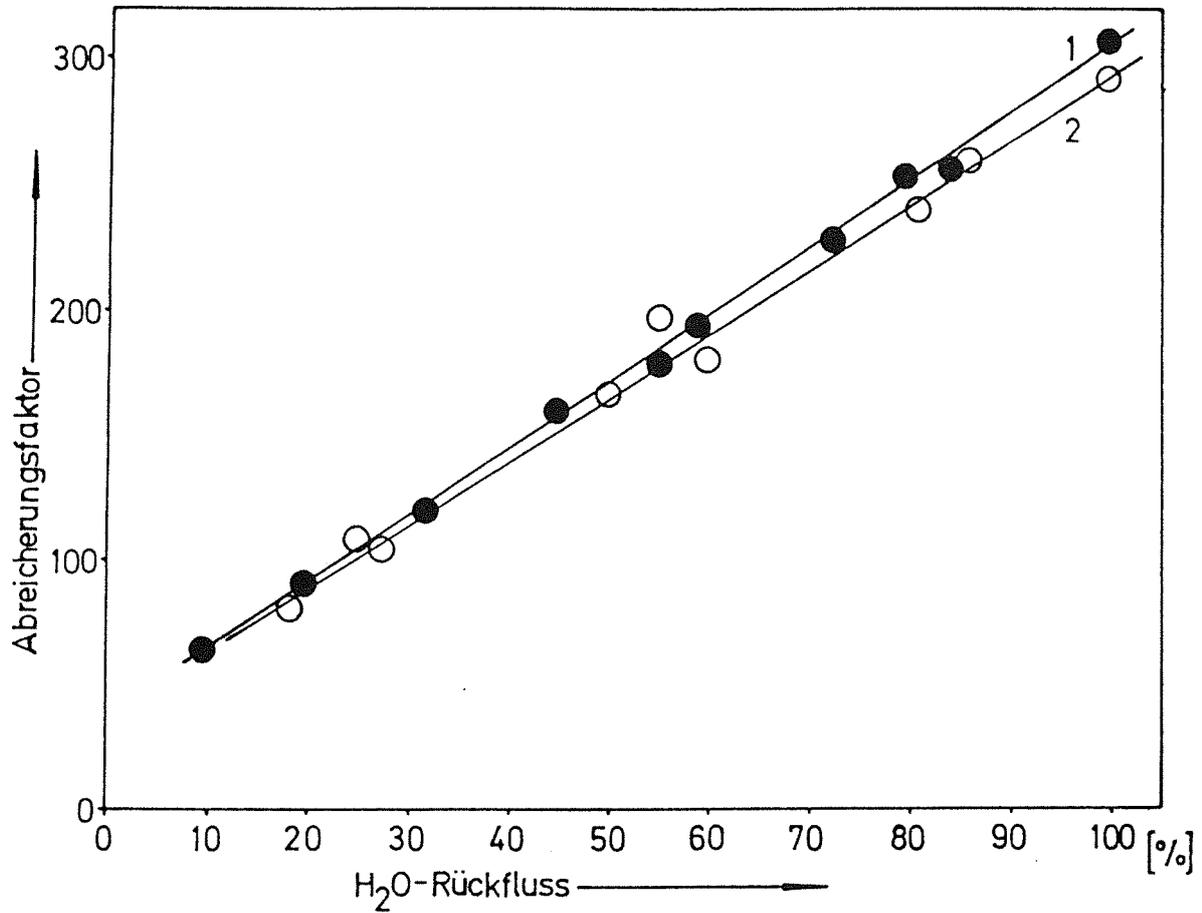


Abb. 53: Abreicherungs faktor der Anlage abhängig vom Wasserrückfluß vom Brenner (Kolonnentemp.: 80 °C; H<sub>2</sub>-Durchsatz: 2,2 Nm<sup>3</sup>/h)

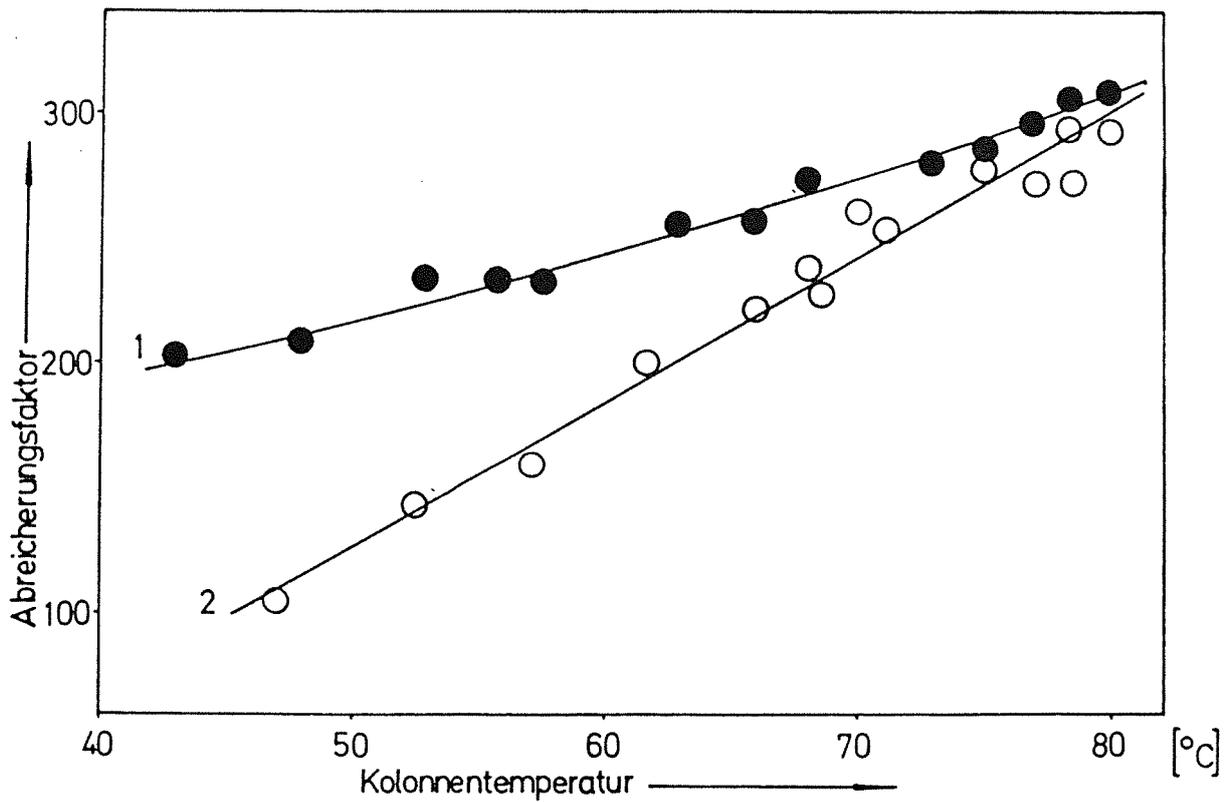


Abb. 54: Abreicherungs faktor der Anlage abhängig von der Kolonnentemperatur (H<sub>2</sub>O-Rückfluß: 100 %; H<sub>2</sub>-Durchsatz: 2,2 Nm<sup>3</sup>/h)

Aus den Ergebnissen geht hervor, daß bei kleinen Wasserstoffdurchsätzen, also langen Kontaktzeiten, und hohen Kolonnentemperaturen, also schnellen Reaktionszeiten, die Unterschiede zwischen beiden Mischungen gering sind. Bei niedrigen Temperaturen und hohen Wasserstoffdurchsätzen ergeben sich für die Mischung mit 33 Vol.% Katalysator geringere Abreicherungs-faktoren. Das verdünnte Katalysatorangebot überwiegt offensichtlich dessen durch die trockenere Oberfläche bessere Qualität. Eine optimale Mischung von Katalysator und hydrophilen Füllkörpern müßte durch weitere Variationen noch ermittelt werden.

## Literatur

- (1) Sameh A. Ali, U. Berndt, W. Leifeld, J. Knapp, KfK-Nachrichten 3/79.
- (2) H. Schnez, M. Laser, E. Merz, Wasserdestillation (1), Jul-1099-CT (1974).
- (3) K. H. Kin, Wasserstofftieftemperaturdestillation (2), ORNL-TM-3976 (1972).
- (4) D. Leger, D. Kirian, E. Roth, Wasserelektrolyse (3), Energ. Nucl. 12, 135 (1970).
- (5) W. D. Arnold, H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-Austausch, ORNL-TM-4024 (1974).
- (6) S. Walter, E. Nitschke, C. Bode, E. W. Becker, R. P. Hübener, U. Schindewolf, Chem. Ing. Tech. 34, 7 (1962).
- (7) H. J. Fiek, J. Romaker, U. Schindewolf, Chem. Ing. Tech. 52, 11 (1980).
- (8) 1603 TRIKA, Ingenieurstudie Sulzer.
- (9) F. Rückert, KfK-4239 (1986).
- (10) H. A. C. Mc Kay, Nucl. Sci. Technol. 1, 3 (1979).
- (11) A. Bruggemann et al., European Applied Research Reports 4, 1 (1982).
- (12) F. Rückert, V. Prech, unveröffentlichter Bericht, 1985.
- (13) F. Rückert, V. Prech, E. Kirste, unveröffentlichter Bericht, 1986.
- (14) J. P. Butler, J. H. Holston, W. H. Stevens, ACS Symposium Series 68, No. 7 (1977).
- (15) E. Kirste, V. Prech, F. Rückert, unveröffentlichter Bericht, 1987.
- (16) V. Prech, F. Rückert, unveröffentlichter Bericht, 1984.