

KfK 3948  
Oktober 1985

# **Die chemische Denitrierung von salpetersauren schwach- und mittelaktiven Abfallösungen mit Ameisensäure**

M. Kelm, B. Oser, S. Drobnik, W. Bähr  
Institut für Nukleare Entsorgungstechnik  
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



K E R N F O R S C H U N G S Z E N T R U M   K A R L S R U H E

Institut für Nukleare Entsorgungstechnik  
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

KfK 3948  
PWA 50/85

Die chemische Denitrierung  
von salpetersauren schwach- und mittelaktiven Abfalllösungen  
mit Ameisensäure

M. Kelm, B. Oser, S. Drobnik, W. Bähr

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
ISSN 0303-4003

## Zusammenfassung

Im ersten Teil des vorliegenden Berichts wird die chemische Denitrierung von salpetersauren Abfalllösungen aus Wiederaufarbeitungsanlagen mit Ameisensäure beschrieben. Die Denitrierung wurde im Labor, Technikums- sowie Pilotmaßstab mit simulierten und im Labor mit echten mittelaktiven Abfalllösungen durchgeführt. Hierbei wurden der Umsatz, der Restsäuregehalt, der End-pH-Wert, die Gasentwicklungsrate und die Reaktionsgaszusammensetzung bestimmt.

Der Betrieb einer Pilotanlage aus Edelstahl mit einem Fassungsvermögen von 1,6 m<sup>3</sup> und einem Chargenvolumen von 200 l wird ausführlich beschrieben. Die Anlage und ihre Komponenten werden im einzelnen dargestellt und alle Meßmethoden erläutert, die zur Kontrolle des Verfahrensablaufs wichtig sind.

Der zweite Teil des Berichtes behandelt mehr die Sicherheitsaspekte bei der Denitrierung. So wird der Austrag von Aerosolen aus dem Denitrator bei der Denitrierung und der anschließenden oxidativen Zerstörung der überschüssigen Ameisensäure mit Wasserstoffperoxid untersucht. Die Versuche wurden sowohl mit simulierten als auch mit echten MAW-Lösungen im Technikums- bzw. Labormaßstab durchgeführt. Nach umfangreichen Untersuchungen zur Korrosionsbeständigkeit von Denitratormaterialien wurde Incoloy 825 ausgewählt. Die wichtigsten Ergebnisse hierzu werden zusammengefaßt.

Im Rahmen eines Forschungsauftrages wurden kinetische Untersuchungen zur Denitrierung von HNO<sub>3</sub> mit Ameisensäure durchgeführt. Aus den gemessenen Daten wurde ein Reaktionsmodell und ein mathematischer Ansatz zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit aufgestellt.

Die Reaktionsgaszusammensetzung wurde in Abhängigkeit von der aktuellen HNO<sub>3</sub>-Konzentration untersucht.

Mit thermokinetischen Messungen wurde der Einfluß von Säure- und Salzzusätzen untersucht.

Die Induktionszeiten bei Reaktionsbeginn und bei Wiederanfahen der Reaktion nach einer Dosierunterbrechung wurden bestimmt und an Hand der Daten ein mathematischer Ansatz zur Berechnung der Induktionszeiten aufgestellt.

Weitere Untersuchungen, die ebenfalls im Rahmen von Forschungsaufträgen durchgeführt wurden, beschäftigen sich mit Teilaspekten der Störfallbetrachtungen bei der Denitrierung mit Ameisensäure. Aufgrund des Anlagen- und Prozeßaufbaus, der Instrumentierung, der Meßwerterfassung und wichtiger Anlagenkomponenten wurde eine Fehlerbaumanalyse durchgeführt, wobei einige Topereignisse beschrieben und analysiert werden.

Die Ausfallhäufigkeit bzw. die Ausfallwahrscheinlichkeit der Teilsysteme wurde abgeschätzt. Für die einzelnen Teilsysteme der Anlage und für die beiden Topereignisse "Überschäumen in den Kondensator" und "Unterbrechung der Reaktion versagt" wurden Fehlerbäume erstellt. Die Explosionsgrenzen und die Explosionsdrücke der Gemische aus Ameisensäuredampf/Wasserdampf/Luft und Formaldehyd/Methanoldampf/Wasserdampf/Luft wurden bei verschiedenen Konzentrationen an brennbaren Stoffen bestimmt. Der Explosionsbereich der beiden untersuchten Systeme wurde in Form von Dreieckdiagrammen graphisch dargestellt.

Auf Grund der während der Denitrierung in der Pilotanlage gemessenen Ameisensäuredampfkonzentrationen im Abgas wurde die Explosionsgefahr abgeschätzt und diskutiert. Meßwerte eines Explosionswarngerätes liegen vor. Hinter dem Kondensator treten keine zündfähigen Gemische mehr auf. Anhand berechneter Werte wurde die Explosionsgefahr bei der Reinigung der NO-haltigen Abgase durch Waschen mit ca. 10 molarer Ameisensäure abgeschätzt und diskutiert. Auch hier ist kein zündfähiges Gemisch zu erwarten.

Abstract

The chemical denitration of nitric acid containing low and intermediate level effluents with formic acid

---

The first part of this report deals with the chemical denitration by means of formic acid of reprocessing waste solutions containing nitric acid. Denitration was carried out on a laboratory, semi-pilot and pilot scale with simulated waste solutions and, in the laboratory scale, with genuine medium level waste solutions. As results the turnover, residual acidity, final pH, gas evolution rate, and composition of the reaction gas were determined.

The operation of a pilot plant made of stainless steel and having a capacity of 1.6 m<sup>3</sup> and a batch volume of 200 l is described in detail. The plant and its components are represented and all methods of measurement are explained which are important in controlling the process.

The second part of the report concentrates more on the safety aspects associated with denitration. The discharge of aerosols from the denitrator during denitration and the subsequent oxidative decomposition of surplus formic acid by means of hydrogen peroxide is studied. The tests were run both with simulated and real MLW solutions on a semi-pilot and laboratory scale, respectively. After extensive studies of corrosion behaviour of different materials for the denitrator, Incoloy 825 was selected. The most important results are summarized.

Within the framework of a research contract, kinetic studies were performed on the denitration of HNO<sub>3</sub> by means of formic acid. The measured data were used as a basis for a reaction model and a mathematical setup for calculating the reaction rate.

The composition of the reacting gas was examined as a function of actual nitric acid concentration.

Thermal kinetic measurements were conducted to study the influence of additions of acid and salt.

The induction times at the onset and on restarting of the reaction after dosage interruption were determined, and a mathematical setup for calculating the induction times was established.

Other studies also performed within the framework of research contracts were devoted to some aspects of accident considerations associated with the denitration by means of formic acid. A fault tree analysis was carried out on the basis of the plant and process design, instrumentation, data acquisition system, and the most important plant components; some top events occurring in this connection were described and analyzed.

The mean time between failures and the failure probability, respectively, of the subsystems was estimated. Fault trees were set up for the individual subsystems of the facility and for the two events "foaming over into the condenser" and "interruption of the reaction fails".

The explosion limits and the resulting explosion pressures of the mixtures of formic acid vapor/water vapor/air and formaldehyde/methanol vapor/water vapor/air were determined at various concentrations of the burnable substances. The explosion limits of the two systems investigated were plotted in triangular diagrams.

The explosion hazard arising from the formic acid vapor concentration in the off-gas as measured in the pilot plant during denitration was estimated and discussed. Downstream of the condenser ignitable mixtures could not be detected any more.



Die chemische Denitrierung von salpetersauren, schwach- und mittelaktiven Abfallösungen mit Ameisensäure)

Inhaltsangabe

Seite

<u>I. Die Denitrierung von MAW</u>	1
1. Einführung	
1.1 Allgemeiner Überblick	
1.2 Die Denitrierung mit Ameisensäure	
1.3 Literaturübersicht	2
2. Denitrierung von simuliertem MAW	5
2.1 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung	
2.1.1 Laborversuche	
2.1.2 Versuche an einer halbtechnischen Denitrieranlage	6
2.1.3 Versuche an der Pilotanlage	
2.1.3.1 Aufbau der Anlage	
2.1.3.2 Instrumentierung der Anlage	9
2.1.3.3 Prozeßablauf	13
2.2 Ergebnisse	15
2.2.1 Umsatz in Abhängigkeit von verschiedenen Reaktionsparametern	
2.2.1.1 Abhängigkeit des Umsatzes von der Dauer der Nachreaktionsphase	
2.2.1.2 Abhängigkeit des Umsatzes von der Feedzusammensetzung	16
2.2.2 Untersuchung der Reaktionsgase	17
2.2.3 Vergleich der Versuchsergebnisse im Labor-, Technikums- und Pilotmaßstab	
2.3 Einflüsse der Denitratorgeometrie und der Verfahrensführung auf die Reaktionsgaszusammensetzung	18
2.3.1 Ergebnisse	
2.3.2 Diskussion der Ergebnisse	19
2.3.3 Folgerungen	20

3.	Die Denitrierung von aufkonzentrierten mittelaktiven Abfalllösungen aus der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe	21
3.1	Herkunft und Zusammensetzung der aufkonzentrierten mittelaktiven Abfalllösungen (MAW-Konzentrat)	
3.2	Versuchsaufbau	22
3.3	Durchführung der Versuche	23
3.3.1	Denitrierung	
3.3.2	Bestimmung der radioaktiven Aerosole	
3.4	Ergebnisse	24
3.4.1	Denitrierung	
3.4.2	Bestimmung der radioaktiven Aerosole	26
3.4.3	Niederschlagsbildung, Zusammensetzung und Menge	
3.5	Vergleich der Versuchsergebnisse mit simulierten und aktiven Abfalllösungen	28
<u>II. Sicherheitsaspekte bei der Denitrierung</u>		29
1.	Aerosolaustrag bei der Denitrierung und anschließender Oxidation der überschüssigen Ameisensäure	
1.1	Bestimmung des Aerosolaustrags	
1.2	Ergebnisse	30
2.	Flüchtigkeit der Ameisensäure beim Denitrierungsprozeß	32
2.1	Bestimmung der Ameisensäurekonzentration in den Abgasen	
3.	Untersuchung der Korrosionseigenschaften des Denitratorwerkstoffs Incoloy 825	33
4.	Entwicklung eines kinetischen Modells zur Beschreibung der Denitrierung von Salpetersäure mit Ameisensäure	34
4.1	Experimenteller Teil	35
4.2	Ergebnisse	37
4.2.1	Auswertung der kontinuierlichen Messungen	
4.2.2	Auswertung der Batch-Messungen	39

	Seite	
4.2.3	Ermittlung der scheinbaren Aktivierungsenergie und des präexponentiellen Faktors für $c_A \leq 6 \text{ M}$	41
4.2.4	Vergleich gemessener und berechneter Reaktionsgeschwindigkeiten	42
4.2.5	Thermokinetische Messungen	
4.2.6	Bestimmung der Reaktionsenthalpie	44
4.2.7	Überprüfung des makrokinetischen Gesetzes	45
4.2.8	Beschreibung der Dosierphase	46
4.2.9	Induktionsperiode	48
4.2.10	Einfluß von Schwer- und Edelmetallen	51
4.2.11	Einfluß von $\text{NaNO}_3$ und $\text{H}_2\text{SO}_4$ auf die Reaktionsgeschwindigkeit	52
4.3	Schlußfolgerungen	
5.	Induktionsverhalten beim Wiederanfahren der Reaktion nach einer Dosierunterbrechung an der Pilotanlage	54
5.1	Versuchsdurchführung	
5.2	Ergebnisse	55
5.2.1	Induktionszeit bei Wiederanfahren nach einer Dosierunterbrechung unter Sieden der Lösung	
5.2.2	Induktionszeit nach einer Dosierunterbrechung unter Köhlen der Reaktionslösung	56
5.2.3	Vergleich zwischen gemessener Induktionszeit und nach formalkinetischem Ansatz berechneter Induktionszeit	
6.	Fehlerbaumanalyse der Pilotanlage	57
6.1	Problemstellung	
6.2	Terminologie der Fehlerbaumanalyse	58
6.3	Beschreibung der Teilsysteme	60
6.3.1	Wasteinspeisung	
6.3.2	Abgasstrecke und Kondensatrückführung	62
6.3.3	Rührsystem, Heizung und Kühlung des Denitrators	64
6.3.4	Notwassersystem und Antischaummitteleinspeisung	66

	Seite
6.4 Fehlerbäume der Teilsysteme	68
6.4.1 Wasteinspeisung	
6.4.2 Abgasstrecke und Kondensatrückführung	
6.4.3 Rührsystem, Heizung und Kühlung	
6.4.4 Notwassersystem und Antischaummitteleinspeisung	69
6.5 Ausfalldaten der Teilsysteme	70
6.6 Ausfallanalyse der Teilsysteme	
6.6.1 Wasteinspeisung	71
6.6.2 Kondensator	
6.6.3 Rührsystem, Kühlung und Heizung	
6.6.4 Notwassersystem und Antischaummitteleinspeisung	72
6.7 Analyse der TOP-Ergebnisse	
6.7.1 TOP-Ereignis: "Überschäumen in den Kondensator"	73
6.7.2 TOP-Ereignis: "Denitratorruck übersteigt Maximalwert", "Gasfluß übersteigt Maximalwert"	74
6.7.3 TOP-Ereignis: "Kondensatrückfluß übersteigt Maximalwert"	75
6.7.4 TOP-Ereignis: "Reaktionstemperatur übersteigt Maximalwert"	76
6.8 Zusammenfassung der Ergebnisse und Empfehlung	
7. Gefährdung der Denitrieranlage durch Gasexplosion	78
7.1 Zünd- und Explosionsablauf in Dampf/Luft-Gemischen	
7.1.1 Zündung eines explosiven Gasgemisches	
7.1.2 Explosionsablauf in Behältern	79
7.1.3 Explosionsablauf in Rohren	80
7.1.4 Ausbildung eines Druckstoßes beim Zerplatzen eines Behälters	82
7.2 Beurteilung der 200 l-Pilot-Denitrieranlage	83
8. Bestimmung der Explosionsgrenzen und Explosionsdrücke von Gemischen aus Ameisensäuredampf/Wasserdampf/Luft und Formaldehyd/Methanoldampf/Wasserdampf/Luft	85
8.1 Versuchsaufbau	

	Seite	
8.2	Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen	87
8.2.1	Explosionsgrenzen des Systems Ameisensäuredampf/ Wasserdampf/Luft	
8.2.2	Explosionsdrücke von Ameisensäuredampf/Luftgemischen	
8.2.3	Explosionsgrenzen des Systems Formaldehyd/Methanoldampf/ Wasserdampf/Luft	
8.2.4	Explosionsdrücke von Formaldehyd/Methanoldampf/Wasser- dampf/Luftgemischen	88
8.3	Diskussion der Ergebnisse	
8.4	Zusammenfassung	91
9.	Abschätzung der Explosionsgefahr bei der Denitrierung mit Ameisensäure	
	Symbolverzeichnis	93
III.	Literatur	94

## I. Die Denitrierung von MAW

### 1. Einführung

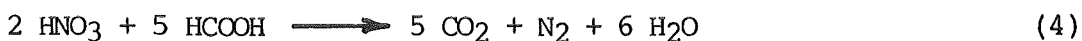
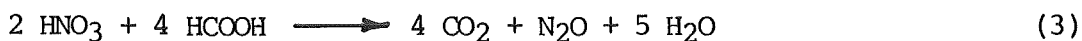
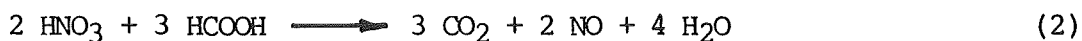
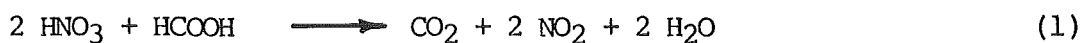
#### 1.1 Allgemeiner Überblick

Unter Denitrierung wird hier ein Verfahren zur Zerstörung von Salpetersäure in radioaktiven Abfalllösungen verstanden. Gegenwärtige Abschätzungen über die chemische Zusammensetzung von wäßrigen mittelaktiven Abfalllösungen (MAW) gehen von einem Salzgehalt von 400 g/l im Konzentrat und einer ausgeglichenen Säure/Basen-Bilanz aus. Beim Betrieb von Wiederaufarbeitungsanlagen fallen erfahrungsgemäß die wäßrigen radioaktiven Abfalllösungen mit einem Überschuß an Salpetersäure an.

Die salpetersauren Abfalllösungen aus dem Wiederaufarbeitungsprozeß werden gewöhnlich aufkonzentriert und vor dem Verfestigen neutralisiert. Dies erhöht die Salzfracht in den Konzentraten und damit das Abfallvolumen in beträchtlichem Umfang. Um diese Erhöhung des Abfallvolumens zu vermeiden, wurde bereits an vielen Stellen (siehe Kap. 1.3) an der reduktiven Salpetersäurezerstörung gearbeitet. Jedoch haben bisher nur Verfahren praktische Bedeutung erlangt, die Formaldehyd oder Ameisensäure als Reduktionsmittel verwenden.

#### 1.2 Die Denitrierung mit Ameisensäure

Die Reaktion der Ameisensäure mit Salpetersäure kann je nach Art der Reaktionsführung nach den folgenden verschiedenen stöchiometrischen Gleichungen verlaufen:



Die reduktive Zerstörung der Salpetersäure mit Ameisensäure bietet folgende Vorteile:

- Bildung von zusätzlichem Salz wird vermieden
- Neben Wasser entstehen nur gasförmige Reaktionsprodukte
- Mit dem Reduktionsmittel wird nur wenig Wasser zugeführt (Ameisensäure 98 - 100%) (geringe Verdünnung).

Bei dem im Kernforschungszentrum Karlsruhe entwickelten Verfahren /1/ wird die gemäß Gl. (3) doppelte molare Menge an Ameisensäure vorgelegt und die zu zersetzende salpetersaure Lösung in die siedende Ameisensäure eindosiert. Als Salpetersäurekonzentration gilt dabei die in wäßriger Lösung titrierbare Säure, also die Summe aus freier Salpetersäure und hydrolysierbarer Nitrate. Die Reaktion findet zu Beginn der batchweise durchgeführten Reaktion im Überschuß von Ameisensäure statt, so daß die Reaktion bevorzugt nach Gl. (3) zu  $N_2O$  und  $CO_2$  abläuft.

Das Reaktionsgas enthält neben  $N_2O$  und  $CO_2$  durch die Nebenreaktionen (2) und (4) einige Procente Stickstoffoxid (NO) und wenig Stickstoff ( $N_2$ ). Da  $N_2O$  keinen Schadstoff darstellt und der zu NO umgesetzte Anteil gering ist, kann das Abgas an die Umgebung abgegeben werden, ohne die erlaubten Immissionswerte der TA-Luft zu überschreiten. Dies gilt auch für ein geplantes Entsorgungszentrum mit einer Kapazität von 350 Jahrestonnen.

Soll die Abgabe von NO dennoch vermieden werden, können die Reaktionsgase nach den konventionellen Methoden der Gasreinigung mit Luft gemischt (Oxidation des NO zu  $NO_2$ ) und mit verdünnter Salpetersäure gewaschen werden (Absorption des  $NO_2$  unter Bildung von Salpetersäure und NO). Die dabei anfallende Salpetersäure kann in den Denitrierungsprozeß zurückgeführt werden.

### 1.3 Literaturübersicht

Healy /2/ berichtete 1958 erstmals über Untersuchungen zur Denitrierung von Salpetersäure unterschiedlicher Konzentrationen (1 bis 16 M) mit Hilfe von Formaldehyd und Ameisensäure. Obwohl sich die Arbeit überwiegend

auf die Verwendung von Formaldehyd bezieht, sind eine Reihe von Angaben für das System Salpetersäure - Ameisensäure darin enthalten.

Die Zersetzungen wurden bei einer Temperatur von 100°C durchgeführt und das entstandene Gasvolumen sowie die jeweilige Gaszusammensetzung in bezug auf  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$  und  $\text{CO}_2$  bestimmt. Mit den so erhaltenen Daten nahm Healy eine Abschätzung vor, bei welchem  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationsbereich der Reaktionsablauf entweder nach Gleichung (1) oder aber nach (2) zu beschreiben ist.

Hohe  $\text{HNO}_3$ - und niedrige  $\text{HCOOH}$ -Konzentrationen ergaben eine Übereinstimmung mit Reaktion (1), umgekehrte Bedingungen eine Übereinstimmung mit (2). Als Reaktionsordnung bezüglich Salpetersäure wurde für die Temperatur von 100°C und den  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationsbereich von 2 bis 15 M der Wert  $n = 3$  ermittelt.

Weitere reaktionskinetische Untersuchungen führten Longstaff und Singer /3/ durch. Sie arbeiteten bei einer Temperatur von 25°C und stellten zusammengefaßt folgendes fest:

- Bei dem betrachteten System laufen komplizierte Folge- und Parallelreaktionen nebeneinander ab.
- In  $\text{HNO}_3$ -Lösungen  $\leq 2,5$  M besteht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der Reaktion zwischen salpetriger Säure und Ameisensäure, in konzentrierter  $\text{HNO}_3$  zwischen  $\text{NO}^+$  und Ameisensäure.
- Die Konzentrationen der salpetrigen Säure nimmt in Salpetersäurelösungen  $\geq 1$  M autokatalytisch zu sobald  $\text{HCOOH}$  zugefügt wird.
- In Abwesenheit von salpetriger Säure findet keine Reaktion statt.

Als schließlich im Rahmen der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen nach einem Verfahren gesucht wurde, um die im Purex-Prozeß anfallenden MAW-Lösungen zu denitrieren, stellten Bradley und Goodlett /4/ die be-



sonderen Vorteile dar, die sich ergeben, wenn zu diesem Zweck Ameisensäure zur Verwendung gelangt. Vor allem im Hinblick auf eine sichere Reaktionsführung wurde eine Vielzahl von Untersuchungen vorgenommen (Induktionsperiode, maximale Geschwindigkeit der Gasentwicklung, Höhe der Schaumbildung, Korrosionstests usw.).

Sämtliche in den USA durchgeführten Untersuchungen erfolgten so, daß die salpetersauren Lösungen batschweise denitriert wurden, indem HCOOH zu der vorgelegten, meist auf Siedetemperatur gebrachten Salpetersäure zutropfte. Das Reduktionsmittel war also stets im Unterschuß vorhanden, so daß als reduzierte Form der HNO<sub>3</sub> bevorzugt NO und NO<sub>2</sub> auftrat. Die Stöchiometrie der Reaktion folgt annähernd den Gleichungen (2) bzw. (1). Der Nachteil dieser Verfahrensweise ist vor allem darin zu sehen, daß eine erhebliche Menge an giftigen Gasen entsteht. Bei ihrer Absorption in Wasser bildet sich erneut Salpetersäure.

Orebaugh /5/ nimmt Bezug auf das im Kernforschungszentrum Karlsruhe entwickelte Verfahren /1/ und denitriert synthetische Abfallösungen (GSWS) nach der "amerikanischen Methode", d.h. GSWS wird vorgelegt und HCOOH zudosiert. Es wird gefunden, daß bei niedrigen Temperaturen - also unterhalb der Siedetemperatur der Reaktionsmischung - die Gaszusammensetzung günstiger ist, da weniger NO und deutlich mehr N<sub>2</sub>O auftritt. Allerdings führen niedrige Reaktionstemperaturen zu erheblich größeren Reaktionszeiten, außerdem wird die Induktionszeit sehr lang.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß in der Literatur mehrfach /2/, /5/ für die stöchiometrisch formulierten Gleichungen (1) - (3) komplexe Reaktionsmechanismen mit einer Vielzahl von Teilreaktionsschritten vorgeschlagen wurden.

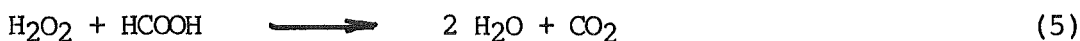
## 2. Denitrierung von simulierten MAW-Lösungen

### 2.1 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

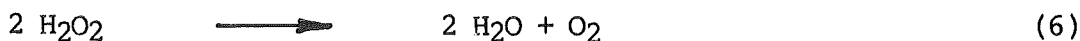
#### 2.1.1 Laborversuche

In einem 2 l-Kolben mit aufgesetzten Rückflußkühler wird die gemäß Gl. 3 der Salpetersäure eine äquivalente Menge an konzentrierter Ameisensäure (98 - 100%) vorgelegt und zum Sieden erhitzt. In die siedende Ameisensäure wird die simulierte MAW-Lösung bei 0,6 bzw. 1,5 molarer Salpetersäure im Zeitraum von ca. 1,5 Stunden und bei 4 molarer Salpetersäure im Zeitraum von ca. 4 Stunden eindosiert. Zur Nachreaktion wird die Lösung ca. 3 Stunden am Sieden gehalten. Zur Bestimmung der Molarität der Salpetersäure in der Feedlösung wird der MAW mit NaOH-Lösung titriert und der Umschlagspunkt elektrometrisch bestimmt. Normalerweise liegt der pH am Umschlagspunkt bei ca. pH 6,8. Bei der Titration werden also die hydrolysierbaren Schwermetallnitratre mitbestimmt. Dies ist gerechtfertigt, da diese Nitrate zumindest teilweise ebenfalls mit HCOOH reagieren.

Die nach der Nachreaktion im Reaktionsgefäß nicht umgesetzte Ameisensäure kann durch Kochen mit 30%igem Wasserstoffperoxid zerstört werden. Dabei wird die Ameisensäure zu CO<sub>2</sub> oxidiert (Gl. (5)).



Überschüssiges H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zerfällt beim Sieden.



Die Reaktionsgasmenge wird mit einer Gasuhr bzw. einem elektrischen Gasdurchflußmesser bestimmt. Der NO-Anteil im Reaktionsgas wird kontinuierlich mit einem IR-Gasanalysator gemessen. Außerdem wurden gelegentlich Abgasproben entnommen und gaschromatographisch untersucht.

Zur Bilanzierung wurden noch folgende analytische Untersuchungen durchgeführt:

- 1) potentiometrische Titration des Gesamtsäuregehalts ( $\text{HNO}_3 + \text{HCOOH}$ ) vor und nach der Nachreaktion
- 2) Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl in der ausreagierten Lösung ( $\hat{=}$  Gesamtnitrat)
- 3) Kohlenstoffbestimmung in der ausreagierten Lösung ( $\hat{=}$  Gesamtformiat)

#### 2.1.2 Versuche an einer halbtechnischen Denitrieranlage

Der Aufbau der aus Glas gefertigten Anlage ist in Abb. 1 dargestellt /6/. Der Reaktionsbehälter ist ein 100 l-Glaskolben, der elektrisch durch eine Heizhaube beheizt wird. Gearbeitet wurde mit einem Chargenvolumen von 50 l simulierter Abfalllösung. Die Dosiergeschwindigkeit wurde so gewählt, daß eine Gasentwicklungsrate von ca.  $170 \text{ l Gas} \cdot \text{dm}^{-2} \text{ h}^{-1}$  erreicht wurde. Bei dem benutzten Reaktionsgefäß bedeutet dies einen Umsatz von ca. 40 mol  $\text{HNO}_3$  in der Stunde. Die Schaumhöhe betrug bei dieser Dosierrate nur ca. 10 cm.

Die Instrumentierung ergibt sich aus Abb. 1. Zur Umsatzbestimmung wurden regelmäßig der Gesamtsäuregehalt der ausreagierten Lösung bestimmt. Die Zusammensetzung der Reaktionsgase wurde in bestimmten Zeitintervallen gaschromatographisch untersucht.

#### 2.1.3 Versuche an der Pilotanlage

##### 2.1.3.1 Aufbau der Anlage

Das Kernstück der Pilotanlage /7/ ist der Denitrator, ein kühl- und heizbares Reaktionsgefäß von  $1,5 \text{ m}^3$  Inhalt aus Incoloy 825. Dieser Behälter ist für eine diskontinuierliche Betriebsweise und für ein Chargenvolumen von ca. 200 l Abfalllösung ausgelegt. Das Betriebsvolumen beträgt maximal 300 l.

Der Behälter (Abb. 2) ist zylindrisch mit Boden und Deckel in Klöpperform. Der Boden und der untere Teil des Zylinders ist mit einer Mantelheizung bzw. -kühlung versehen. Im Reaktionsraum befindet sich ein Kühlsystem, das bei Störfällen ebenfalls zum Herunterkühlen der im Behälter befindlichen Flüssigkeit dient. Zusätzlich kann dieses System auch als Heizung bei Ausfall der Mantelheizung verwendet werden. Zur Vermeidung der Sedimentation von Feststoffen nach Reaktionsende befindet sich im Denitrator ein Rührsystem (Ringleitung mit Düsen), das mit Luft betrieben wird.

Bis auf die Mantelheizung sind alle Prozeß- und Meßleitungen über den Denitratordeckel in den Reaktorraum geführt. Die Leitungen sind über eine gemeinsame Kupplungsplatte an der übrigen Anlage angeflanscht.

Der Denitrator ist über eine Abgasleitung mit dem Kondensator fest verbunden. Das Kondensat fließt in den Reaktionsraum zurück. Mittels Dampfjet kann der Kondensator rasch und vollkommen entleert werden.

Abb. 3 zeigt ein R- und I-Fließschema der Anlage.

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

- Prozeßdampf 3 bar zur Aufheizung des Denitrators und Aufrechterhaltung der Reaktionstemperatur (408 K)
- Treibdampf 6 bar zur Flüssigkeitsförderung durch Dampfstrahler (431 K)

Der Heizdampfdurchsatz wird durch ein pneumatisches Stellventil von Hand über einen elektrischen Regler eingestellt. Das Stellventil ist einseitig federbelastet und schließt bei Medienausfall (Ausfall der Steuerluft bzw. Stromversorgung). Anfallendes Kondensat wird über einen Bimetallkondensatabscheider abgeleitet.

Die Kühlwasserversorgung besteht aus zwei Hauptkomponenten:

- Kühlsystem im Denitratorinnenraum und am Denitratormantel (Heiz- bzw. Kühlmantel)
- Kühlung des Kondensators.

Um ein Zusammenführen von Heizdampf- und Kühlwasser zu verhindern, ist das Heizsystem gegen das Kühlsystem elektrisch verriegelt.

Die Feeddosierung erfolgt aus Behälter 04 mittels regelbarer Schlauchpumpe Typ Delasco (P 104). Die Schlauchpumpe wird über ein niveaugesteuertes Relais nach jeweils 200 l automatisch abgeschaltet. Außerdem steht ein Airliftsystem zur Feeddosierung zur Verfügung. Die denitrierte Lösung wird mit Jet J 113 aus dem Denitrator in Behälter 05 gefördert. Das entstehende Reaktionsgas wird mittels Lüfter abgezogen, passiert die Waschkolonne 06 und wird über eine 60 m hohe Abgasleitung an die Atmosphäre abgegeben.

Zur raschen Reaktionsunterbrechung bei einem Störfall steht in 10 m Höhe ein Notwasserbehälter (034) mit einem Inhalt von 400 l bereit, der über einen pneumatischen Kugelhahn entleert werden kann.

Bei einem hohen Detergentiengehalt in den simulierten Abfallösungen und bei einer hohen Dosierrate kann durch Schaumentwicklung Flüssigkeit aus dem Denitrator ins Abgassystem gelangen. Eine starke Schaumentwicklung tritt insbesondere bei der Oxidation von nicht umgesetzter Ameisensäure durch  $H_2O_2$  ein.

Zur Regulierung einer Zugabe von Antischaummitteln wurde im Denitrator eine Leitfähigkeitsmeßsonde installiert. Steigt der Schaum im Denitrator bis auf ca. 1,5 m unter die Brüdenaustrittsöffnung an, so wird aus Behälter 032 mit einer Membrandosierpumpe (P 101) Antischaummittel (Silicon-Antischaummittel SE 57, Fa. Wacker, München) in den Denitrator gepumpt.

### 2.1.3.2 Instrumentierung der Anlage

Zur Überwachung und Steuerung des Prozeßablaufs sind die wichtigsten Komponenten der Anlage mit meß- und regeltechnischen Geräten ausgestattet. Diese Geräte sind in einem Steuerschrank installiert, von dem aus auch sämtliche Förder- und Dosiereinrichtungen sowie die wichtigsten Ventile (pneumatische Kugelhähne) betätigt werden können.

#### Füllstandsmessung

Der Füllstand in den Behältern 04, 05, im Denitrator (03) und im Kondensator (031) wird durch Einperlmessung ermittelt. Hierzu wird durch ein Tauchrohr ein Luftstrom in die Flüssigkeit eingeperlt. Die Druckdifferenz, die zwischen dem Tauchrohr und einem oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche endenden Referenzrohr herrscht, ist bei bekannter Dichte der Flüssigkeit ein direktes Maß für den Füllstand. Bei unbekannter Flüssigkeitsdichte muß der gemessene Füllstand mit dem gemessenen Dichtewert korrigiert werden.

In Behälter 04 sind zur Steuerung der Dosierpumpe zusätzlich Füllstandselektroden installiert. Nach jeweils 200 l Feed wird durch ein niveaugesteuertes Relais die Pumpe ausgeschaltet.

#### Dichtemessung

Die Dichte wird durch Einperlmessung bestimmt. Durch zwei in konstantem vertikalem Abstand befindliche Tauchrohre wird Luft in die Flüssigkeit eingeperlt. Der Differenzdruck zwischen beiden Rohren ist ein Maß für die Dichte der Flüssigkeit.

#### Druckmessung

Der Druck im Denitrator wird ähnlich wie die Füllstandsmessung bestimmt. Hierbei wird der Differenzdruck zwischen dem Reaktionsraum des Denitrators und der Atmosphäre gemessen.

Außerdem ist im Denitrator ein kapazitiver Druckaufnehmer (Fa. Setra System, Massachusetts USA, Meßbereich 0,5 bis 1,5 bar) installiert.

#### Temperaturmessung

Die Temperatur wird mit Mantelthermoelementen NiCr-Ni bestimmt.

#### Gasanalysen

Die Konzentration der Abgaskomponenten NO, N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> und NO<sub>2</sub> werden inline mit IR-Gasanalysatoren (Typ Binos 1,2, Fa. Leybold-Heraeus, Hanau), die in einem Bypass zur Abgasleitung installiert sind, bestimmt. Da die Anzeige temperatur- und druckabhängig ist, werden die Meßküvetten auf 65°C thermostatisiert. Fehler durch differierende Drucke während der Eichung und beim Messen werden nicht berücksichtigt. Sie liegt in der Größenordnung der apparatebedingten Fehlerquote (2%).

#### Durchflußmessung

Zur örtlichen Durchflußmessung von Kühlwasser, Preßluft, Instrumentenluft werden Schwebekörperdurchflußmesser verwandt.

#### Bestimmung des Abgasdurchflusses

Der zur Messung des Abgasstromes verwendete Durchflußmesser (Fa. Setaram, Typ U-70) ist ein thermischer Durchflußmesser, der direkt den Massenstrom anzeigt (unabhängig vom Druck und Temperatur). Da die Wärmekapazität des Gases in den Meßwert eingeht, erfolgt die Anzeige in m<sup>3</sup>h<sup>-1</sup> bei 101 kPa und 20°C für eine mittlere Gaszusammensetzung (5% NO, 16,5% N<sub>2</sub>O, 1% N<sub>2</sub>, 77,5% CO<sub>2</sub>). Der Fehler durch eine andere Gaszusammensetzung wird nicht kompensiert. Er liegt in der Größenordnung der apparaturbedingten Meßgenauigkeit (2%). Die thermische Trägheit des Meßwertaufnehmers (Anstiegszeit) beträgt 2,5 s.

### Kondensatdurchfluß

Der Kondensatdurchfluß wird mit einem magnetisch-induktiven Durchflußmesser Typ Altoflux 41C1 (Fa. Altometer, Schiedrecht, Holland) gemessen.

### Explosionswarngerät

Ameisensäuredämpfe können zusammen mit Luft explosionsfähige Gemische bilden. Zur Signalisierung möglicher explosiver Gasgemische wurde in den Abgasstrom ein Explosionswarngerät (Typ Dräger General Motors Modell 300) installiert. Das Gerät arbeitet nach dem Prinzip der Wärmetönung beim katalytischen Verbrennen von Gasen und Dämpfen und ist auf die untere Explosionsgrenze von Wasserstoff/Luft-Gemischen geeicht (100% Ausschlag entsprechen 4,65% H<sub>2</sub>). Um eine einwandfreie Funktion des Gerätes zu gewährleisten (Sauerstoffüberschuß), wird das Meßgas vor der Meßzelle im Verhältnis 1:1 mit Luft verdünnt.

### Meßwerterfassung und Dokumentation

#### Schreiber

Alle wichtigen Meßwertaufnehmer, z.B. für Druck, Füllstand, Gasqualitäten, Gasdurchfluß, Kondensatrückfluß und Temperatur werden über Meßumformer mit Stromausgang auf Prozeßschreiber oder einen Punktdrucker übertragen. Hierzu stehen zehn 2-Kanal-Linienschreiber und ein 12-Kanal-Punktdrucker zur Verfügung, wobei die sich rasch verändernden Meßwerte auf Linienschreibern registriert werden.

#### Datenerfassungsanlage

Zur Dokumentation der wichtigsten Meßwerte wurde eine Datenerfassungsanlage installiert.

Damit ist folgendes gewährleistet:

- Information über den Ist-Zustand der Anlage



- Information über Fehler im Betriebsablauf und deren rechtzeitige Erkennung
- Überwachung des Prozeßablaufs
- Berechnung und Dokumentation von prozeßrelevanten Daten, z.B. die Integralwerte der Gesamtreaktionsgasmenge und der Gasentwicklungsraten von NO, N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> und NO<sub>2</sub> zur Bilanzierung des Prozesses.

Die Datenerfassungsanlage (System 76, Fa. Keithley Instruments) besteht aus einem 100-Kanal-Scanner, 2 Control-Units, einem programmierbaren Rechner mit Drucker und Magnetkartenleser und einem Fernschreiber (Silent 700, Fa. Texas Instruments) zum Ausdruck der Ergebnisse. Der Rechner besitzt 4000 Programmspeicherplätze und 512 Datenspeicherregister. Die verwendeten Magnetkarten können pro Seite 256 Programmschritte aufnehmen.

Die Meßwertgeber zur Analogwerterfassung besitzen einen Stromausgang mit 0 - 20 mA bzw. 4 - 24 mA und sind über 100  $\Omega$  Meßwiderstand an die Datenerfassungsanlage angeschlossen.

#### Abfrage- und Rechenprogramm

Das Abfrage- und Rechenprogramm beschränkt sich auf die wichtigsten Meßwerte und zwar: Druck im Denitrator, Kondensatrückfluß, Füllstand in Behälter 04, Temperatur im Denitrator, Abgastemperatur, Durchfluß Reaktionsgas, Vol.-%-Gehalt von NO, N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> und NO<sub>2</sub> im Abgas und die integralen Werte der Gesamtgasentwicklung und der Gasentwicklungsraten von NO, N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> und NO<sub>2</sub>. Die Meßwerte werden jede Minute ausgedruckt. Die Werte für die Gasentwicklungsraten und für die NO, N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> und NO<sub>2</sub>-Entwicklungsraten werden jede Minute berechnet und aufsummiert, jedoch nur alle 10 Minuten ausgeschrieben.

Ein Abfragezyklus dauert etwa 30 Sekunden.

### 2.1.3.3 Prozeßablauf

Pro Charge werden ca. 200 l simultierter MAW je nach Salpetersäuregehalt im Zeitraum von ca. 4 - 6 Stunden denitriert. Die der Salpetersäure in der Feedlösung (titrierter Wert entsprechend 2.1.1) gemäß Gleichung (3) äquivalente Ameisensäuremenge wird über Behälter 033 (Abb. 3) in den Denitrator 03 vorgelegt und zum Sieden erhitzt. (Kontrolle durch Denitratortemperatur und Beginn des Kondensatrückflusses.) In die siedende Lösung wird die Abfalllösung mittels Dosierpumpe P 104 je nach Salpetersäurekonzentration im Zeitraum von ca. 1,5 - 4 Stunden eingespeist. Bei Reaktionsbeginn und Siedetemperatur tritt eine Induktionszeit von nur wenigen Sekunden auf. Während der Reaktion soll die Temperatur nicht unter den Siedepunkt abfallen, da sonst die Gefahr einer Akkumulation von Salpetersäure in der Ameisensäure besteht.

Die Dosierrate richtet sich nach der Gasentwicklungsrate, wobei diese durch das Abluftsystem begrenzt ist. Im Normalbetrieb liegt die Gasentwicklungsrate bei ca. 25 m<sup>3</sup>/h. Da pro mol zerstörter Salpetersäure ca. 60 Nl Reaktionsgas entstehen, ergibt sich hieraus eine Dosierrate von ca. 400 mol/h.

Im Kondensator 031 werden die Brüden kondensiert und in den Reaktionsbehälter zurückgeführt. Die Reaktionsgase werden auf ca. 303 K abgekühlt, passieren die Waschkolonne 06 und werden an die Umgebung abgegeben.

Im Mittel ist bei der Denitrierung von MAW mit folgender Abgaszusammensetzung zu rechnen:

CO <sub>2</sub> :	ca. 78 Vol.-%
N <sub>2</sub> O :	ca. 16 Vol.-%
NO :	ca. 5 Vol.-%
N <sub>2</sub> :	ca. 1 Vol.-%

Der Prozeßverlauf wird über die

- Abgastemperatur
- Abgasmenge
- Zusammensetzung des Abgases
- Rücklaufmenge aus dem Kondensator
- Druckverhältnisse im Denitrator

verfolgt.

Der MAW-Zulauf wird gestoppt bei

- Unterschreiten der Siedetemperatur
- zu hoher Abgastemperatur (  $\geq 40^{\circ}\text{C}$  )
- Ansprechen der Schaummeßsonde trotz laufender Antischaummittelpumpe
- zu hohem Druck im Denitrator
- zu hoher Kondensatrückflußrate.

In Abb. 4 ist das Grundfließbild des Denitrierungsprozesses mit Ameisensäure dargestellt.

Nach Dosierende beginnt die Nachreaktionsphase von ca. 2 Stunden Dauer, bei der die Lösung am Sieden gehalten wird. Anschließend wird zur Zerstörung der nicht umgesetzten Ameisensäure 30%iges Wasserstoffperoxid mit einer Dosierate von ca. 60 l/h in die siedende Lösung dosiert. Das Ende der Oxidation (Gleichung (5)) wird aus der Gasentwicklungsrate bestimmt, da bei Anwesenheit von Ameisensäure doppelt so viel Gas entsteht wie bei der thermischen Zersetzung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  (siehe Gleichung (5) und (6)). Zur Zerstörung des überschüssigen  $\text{H}_2\text{O}_2$  wird nach der Dosierung des  $\text{H}_2\text{O}_2$  noch ca. 30 Minuten gekocht. Danach lag die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration unter 0,001 mol/l. Nach beendeter Oxidation wird die Lösung auf ca. 320 K abgekühlt und in den Behälter 05 gepumpt.

## 2.2 Ergebnisse

### 2.2.1 Umsatz in Abhängigkeit von verschiedenen Reaktionsparametern

Die Umsätze wurden aus drei verschiedenen Meßgrößen bestimmt ( $H^+$ -Gehalt im MAW und in der denitrierten Lösung, Abgasmenge, N-Gehalt). Die Umsätze, die aufgrund des Stickstoffgehalts bzw. des Gesamtsäuregehalts ermittelt wurden lieferten gut reproduzierbare Werte. Bei der Bestimmung der Abgasmenge werden nicht alle Nebenreaktionen erfaßt. Deshalb resultieren hieraus meist niedrigere Umsatzwerte. Es wurden Umsätze zwischen 81 und 99% erzielt. Die Abhängigkeit des Umsatzes von der Nachreaktionszeit bei der Feedzusammensetzung wurde im Labor-, Technikums- und Pilotmaßstab untersucht.

#### 2.2.1.1 Abhängigkeit des Umsatzes von der Dauer der Nachreaktionsphase

In Tab. 1 sind die Umsätze von Laborversuchen am Ende der Dosier- und am Ende der Nachreaktionsphase aufgeführt. Daraus ist ersichtlich, daß während der Nachreaktionsphase noch ein bedeutender Umsatz stattfindet. Bei natriumnitratfreien Feedlösungen dauerte die Nachreaktionsphase ca. 3 - 4 Stunden; bei natriumnitrathaltigen Feedlösungen verkürzt sich die notwendige Nachreaktionszeit je nach Natriumnitratgehalt um 1 - 1,5 Stunden. Dies wird in Abb. 5 deutlich.

Für verschiedene Feedzusammensetzungen wurde die Reaktionsgeschwindigkeit bei Versuchen im Pilotmaßstab gegen die Nachreaktionszeit aufgetragen. Abb. 6 zeigt, daß nach ca. 1 Stunde Nachreaktionszeit die Reaktionsgeschwindigkeit von der Säurekonzentration in der Feedlösung praktisch unabhängig ist und nach ca. 3 Stunden einen Wert von  $0,05 \text{ mol l}^{-1} \text{ h}^{-1}$  unterschreitet. Wenn die Reaktionsgeschwindigkeit diesen Wert unterschreitet, sollte die Reaktion abgebrochen werden. Bei natriumnitrathaltigen Feedlösungen wird dieser Wert schon nach ca. 2 Stunden erreicht (Abb.6).

#### 2.2.1.2 Abhängigkeit des Umsatzes von der Feedzusammensetzung

In Tab. 1, 2 und 3 sind die Umsätze bei Versuchen im Labor-, Technikums- und Pilotmaßstab in Abhängigkeit von der Feedzusammensetzung aufgeführt. Die höchsten Umsätze wurden bei Feedlösungen mit hohem Säure- und Natriumnitratgehalt (bis zu 99,5%) unabhängig von der Größe eines Batchs erreicht. Der Salpetersäuregehalt liegt nach der Denitrierung und Oxidation der nicht umgesetzten Ameisensäure zwischen 0,2 und 0,02 mol/l. Die niedrigsten Salpetersäurekonzentrationen wurden bei natriumnitrathaltigen Lösungen erreicht.

Im Technikums- und Pilotmaßstab wurde auch der Einfluß von Dekontaminationschemikalien auf die Denitrierung untersucht (Tab. 3 und 4). Zusätze von Zitronensäure, Oxalsäure und Tensiden wirkten sich nicht nachteilig auf den Umsatz aus. Nennenswerte Probleme durch Schaumbildung traten bei Zusatz von Dekontaminationschemikalien und Tensiden nicht auf. Die Schaumbildung während der Oxidation stark salzhaltiger Lösungen kann durch Zusatz von Antischaummittel (Silicon-Antischaummittel SE 57, Fa. Wacker, München) unterdrückt werden.

Auch Schwermetallnitratre, wie z.B. Eisennitrat werden zumindest teilweise denitriert.

Die Volumenzunahme bei der Denitrierung beträgt 2 bis 7% (Verdünnung durch Verwendung von 98%iger HCOOH sowie durch Reaktionswasser). Durch die Oxidation mit  $H_2O_2$  findet eine weitere Verdünnung um 5 bis 7% statt.

Nach Gleichung (3) wird pro mol Salpetersäure 2 mol Ameisensäure vorgelegt. Bei einem Ameisensäureüberschuß geht der Umsatz erwartungsgemäß zurück. Ein Überschuß an Ameisensäure führt nur zu einer geringen Umsatzsteigerung. Da sich ein Ameisensäureüberschuß nur wenig auf den Umsatz auswirkt, ist er nur zur Kompensation von Dosierfehlern sinnvoll. Die überschüssige bzw. nicht umgesetzte Ameisensäure wird mit Wasserstoffperoxid zerstört. Reste der zugesetzten Chemikalien (HCOOH,  $H_2O_2$ ) sind in der denitrierten und oxidierten Lösung nicht mehr nachweisbar.

### 2.2.2 Untersuchung der Reaktionsgase

In Abb. 7 ist der typische zeitliche Verlauf der Gasentwicklungsrate, des Stickoxidgehaltes und des Lachgasgehaltes bei konstanter Dosiergeschwindigkeit bei Versuchen im Pilotmaßstab dargestellt. Bei Dosierbeginn tritt eine heftige Gasentwicklung auf, die durch den großen Überschuß an konzentrierter Ameisensäure bedingt ist. Die heftige Reaktion läßt nach ca. 10 Minuten nach; die Gasentwicklung sinkt im weiteren Reaktionsverlauf langsam, nach Dosierende rascher ab. Der  $N_2O$ -Gehalt im Abgas erreicht während der heftigen Reaktion bei Dosierbeginn sein Maximum bei ca. 19 - 20% und fällt im weiteren Verlauf bis auf ca. 13% ab. Der NO-Gehalt in den Reaktionsgasen erreicht bei Dosierbeginn ein sehr scharfes Maximum und bei Dosierende ein zweites breites Maximum.

Die NO-Entwicklungsrate ( $\dot{n}_{NO}$ ) erreicht das Maximum etwa bei Dosierende, d.h. hier wird die maximale NO-Emissionsrate erreicht. Dies ist für die Abgabe der Reaktionsgase an die Umgebung von Bedeutung.

In Abb. 8 ist eine Stickstoffbilanz dargestellt. Der größte Teil des Nitratstickstoffs wird zu  $N_2O$  reduziert (bis ca. 83%); ein geringer Anteil zu Stickstoff (ca. 3%). Die nicht toxischen Gase enthalten zusammen je nach Versuchsbedingungen 60 bis 85% des eingesetzten Stickstoffs.

In Gegenwart von Natriumnitrat liegt dieser Wert immer über 80%. Der Anteil der Salpetersäure, der zu NO reduziert wird, erhöht sich mit steigender Salpetersäurekonzentration in der Feedlösung und mit steigender Dosierrate. Extrem hohe Umsätze zu NO (bis zu 25%) sind bei hohem Schwermetallgehalt in der Feedlösung zu erwarten.

### 2.2.3 Vergleich der Versuchsergebnisse im Labor-, Technikums- und Pilotmaßstab

Bei der Untersuchung des Einflusses verschiedener Reaktionsparameter auf den Umsatz wurden in den drei untersuchten Maßstabsgrößen (1 l, 50 l, 200 l) die gleichen Ergebnisse erzielt. Merkliche Unterschiede traten je-

doch bei der Abgaszusammensetzung hinsichtlich der Stickoxide auf. Der Anteil der zu NO umgesetzten Salpetersäure lag im Labormaßstab höher (20 - 28%) als im Technikums- bzw. Pilotmaßstab (6 - 18%); d.h. im Labormaßstab hat offensichtlich die Nebenreaktion (2) einen höheren Anteil an der Gesamtreaktion. Die Ursachen hierfür könnten in der Apparatedimension liegen (siehe Kap. 2.3). Hinweise hierauf werden auch in der Literatur beschrieben /4/.

### 2.3 Einflüsse der Denitratorgeometrie und der Verfahrensführung auf die Reaktionsgaszusammensetzung

Wie unter 2.2.3 beschrieben, wurden bei den Versuchsreihen in den verschiedenen Maßstabsgrößen unterschiedliche Umsätze zu NO gemessen. Zur Untersuchung des Einflusses konstruktiver Maßnahmen und der Auswirkung verschiedener Betriebsparameter auf die Abgaszusammensetzung wurden daher in einem senkrecht angeordneten Glasrohr der Nennweite 200 mm, das als Reaktionsgefäß diente weitere Experimente durchgeführt. Einen Überblick über die variierten Versuchsparameter zeigt Tab. 5.

#### 2.3.1 Ergebnisse

Da die entscheidenden Versuchsparameter, z.B. Höhe der Flüssigkeitsschicht im Denitrator, aktuelle  $\text{HNO}_3$  bzw.  $\text{HCOOH}$ -Konzentration in der Lösung, Gasgehalt der Lösung, Gasentwicklungsrate während des ganzen Versuchs nicht konstant gehalten werden können und damit auch der NO-Gehalt im Abgas nicht konstant ist, wurde versucht, integrale Größen miteinander zu verknüpfen, d.h. den Anteil der während der gesamten Reaktion zu NO umgesetzten Salpetersäure mit dem Chargenvolumen, der Höhe der Flüssigkeitsschicht im Denitrator bei Reaktionsende, der Dosierzeit und mit der Salpetersäurekonzentration in der Feedlösung.

Zunächst wurde die Abhängigkeit der NO-Bildung ( $X_{\text{NO}} = \% \text{HNO}_3$ , die zu NO umgesetzt wird) von der Füllhöhe (h) im Reaktionsgefäß untersucht. Das Ergebnis zeigt Abb. 9. Die Steigung der Geraden bei doppelt logarithmischer Auftragung beträgt rund -2. Dies bedeutet:

$$X_{\text{NO}} \sim \frac{1}{\sqrt{h}} \quad (7)$$

Diese Gesetzmäßigkeit wurde durch einen Vergleich mit Ergebnissen, die unter sonst gleichen Versuchsbedingungen in völlig verschiedenen Apparaturen erzielt wurden, bestätigt.

Wie die weiteren Versuche ergaben, ist der Proportionalitätsfaktor in (7) im wesentlichen eine Funktion von Dosiergeschwindigkeit und Salpetersäurekonzentration in der Feedlösung. Befriedigende Ergebnisse erzielt man, wenn man auch hier eine Wurzelabhängigkeit annimmt, wie Abb. 10 zeigt.

Die überwiegende Anzahl der Meßpunkte liegen nahe einer Geraden, die etwa der Funktion

$$X_{NO} \sim \sqrt{\frac{c_{NO}}{t \cdot h}} \quad (8)$$

entspricht.

$X_{NO}$  : Bruchteil der eingesetzten Salpetersäure, der zu NO umgesetzt wird

$c_{NO}$  : Salpetersäurekonzentration in der Feedlösung

t : Dosierzeit

h : Höhe der Flüssigkeitsschicht bei Dosierende.

Lediglich bei Dosierzeiten von 6 h und 8 h erzielt man für den Umsatz zu NO viel kleinere Meßwerte als entsprechend (8) zu erwarten wären.

Eine Auflistung der Versuchsparameter und der Ergebnisse zeigt Tab. 6. Die Messungen 1 - 11 beziehen sich auf das rohrförmige Reaktionsgefäß der Nennweite 200 mm.

### 2.3.2 Diskussion der Ergebnisse

Die quantitativen Zusammenhänge nach (8) können nur orientierenden Charakter haben, da die Ursachen für die Unterschiede der NO-Bildung bei veränderten Versuchsbedingungen in der komplexen Reaktionskinetik der Salpetersäurereduktion und sicher auch in Stoffübergangsphänomenen flüssige Phase/Gasphase zu suchen sind.



Die Versuchsergebnisse sind so zu interpretieren, daß eine hohe Salpetersäurekonzentration in der Feedlösung und eine kurze Dosierzeit (d.h. allgemein eine hohe Umsatzrate) die Verweilzeit des NO in der Flüssigphase verkleinern sowie die aktuelle HNO<sub>3</sub>-Konzentration in der Reaktionslösung erhöhen und so die N<sub>2</sub>O-Bildung vermindern. Auch die Verringerung der N<sub>2</sub>O-Bildung bei einer Erhöhung des Radius/Höhenverhältnisses des Denitrators ist auf eine Verringerung der Kontaktzeit zwischen Gas und Flüssigkeit zurückzuführen.

### 2.3.3 Folgerungen

Im Interesse eines NO-armen Reaktionsgases ist es zweckmäßig, die Dosierzeit bei der Denitrierung möglichst lang zu halten. Für die NO-Emission erreicht man dadurch sowohl einen geringeren integralen Wert und zusätzlich durch die geringere Umsatzgeschwindigkeit einen geringeren differentiellen Wert, so daß der Abstand zum zulässigen Immissionswert nach der TA-Luft bei der Emission der Reaktionsgase über einen Schornstein noch größer wird.

Diese Betriebsweise hat neben der günstigen Abgasszusammensetzung auch noch sicherheitstechnische Relevanz. Durch die permanent geringere aktuelle Salpetersäurekonzentration in der Reaktionslösung ist die nach einem Störfall noch zu erwartende unvermeidbare Wärme- und Gasentwicklung entsprechend geringer und daher leichter zu beherrschen. Durch den pro Zeiteinheit geringeren Umsatz ist bei gleicher spezifischer Oberflächenbelastung durch die austretenden Dämpfe und Gase ( $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$  pro  $\text{m}^2$  Oberfläche) eine weitere Senkung des NO-Ausstoßes entsprechend (7) durch konstruktive Maßnahmen, d.h. durch eine schlanke Behälterform, zu erzielen.

Da während der Denitrierung Schwermetallhydroxide ausfallen, sind Einbauten im Denitrator zu vermeiden.

### 3. Denitrierung von aufkonzentrierten mittelaktiven Abfalllösungen aus der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe

#### 3.1 Herkunft und Zusammensetzung der aufkonzentrierten mittelaktiven Abfalllösungen (MAW-Konzentrat)

Bei den hier beschriebenen Versuchen wurden mittelaktive Abfalllösungen verwendet, die aus definierten Abfallströmen der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe stammen und im MAW-Verdampfer der HDB (Hauptabteilung Dekontaminationsbetriebe des Kernforschungszentrums Karlsruhe) auf ca. 4 mol/l Gesamtkationengehalt aufkonzentriert wurden /8/. Die verwendeten MAW-Konzentrate wurden aus dem Konzentratzwischenbehälter des MAW-Verdampfers der HDB gezogen.

Es wurden vier Abfallkonzentrate verschiedener Herkunft behandelt:

- MAW-Abfalllösungen aus dem Wiederaufarbeitungsprozeß, (Prozeß-MAW) (aus 2 verschiedenen Aufarbeitungskampagnen)
- MAW-Abfalllösungen aus Dekontaminationskampagnen (Deko-MAW)
- MAW-Abfalllösungen aus dem Gemisch von Deko-MAW und dem Regenerat der Ionenaustauscher des Brennelementlagerbeckens. (Mischungsverhältnis 1:1,5).

In Tab. 7 sind die Anfallstellen der Abwässer und in Tab. 8 die Zusammensetzung der behandelten Lösungen aufgelistet. Die Bestimmung der organischen Bestandteile (DOC, TBP, HDBP und Kerosin) sowie ein Teil der gamma-spektroskopischen Messungen wurden im Institut für Heiße Chemie des Kernforschungszentrums Karlsruhe durchgeführt. Der Einengungsfaktor und die Summe der Kationen wurde aus den Datenblättern von HDB entnommen. Die Bestimmung der Gehalte der einzelnen Kationen führte das Institut für Radiochemie des Kernforschungszentrums Karlsruhe aus.

Bei der Analytik von MAW-Konzentraten traten durch Inhomogenität der Lösungen und durch Ausscheidung von Niederschlägen zum Teil erhebliche Schwankungen der Meßwerte auf.

Zu den Gesamtphosphorwerten ist zu bemerken, daß der Phosphorgehalt wesentlich höher ist als die Summe von Phosphor in den organischen Verbindungen TBP und HDBP, so daß wahrscheinlich auch anorganische Phosphate oder freie Phosphorsäuren vorliegen.

Von Jod-129 liegen nur Analysenwerte aus der WAK von noch nicht aufkonzentriertem MAW vor, die in Tab. 9 zusammengestellt sind.

### 3.2 Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau ist in Abb. 11 schematisch dargestellt. Die Versuchsanlage ist in einer Handschuhbox aufgebaut. Die Reaktion wird in einem 1 l Glaskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler durchgeführt. Die Dosierung erfolgt mit einer Schlauchpumpe. Die gesamte Apparatur steht in einer 5 cm starken Bleiabschirmung. Die Reaktion kann über Spiegel beobachtet werden. Die bei der Reaktion entstehenden Gase passieren den Rückflußkühler, 2 Gasfiltrationsgeräte, eine Kühlfalle (T ca. 273 bis 278 K) und werden anschließend in eine Meßbox geleitet, in der die Gasmessgeräte (Gasanalysator, Durchflußmesser) installiert sind. Anschließend wird das Gas in die Denitratorbox zurückgeleitet, geht über eine Jodadsorptionssäule und darauf in die Abluft. Als Jodadsorptionsmaterial dienen mit  $\text{AgNO}_3$  imprägnierte Molekularsiebe Typ AC 6120/H1 aus dem Laboratorium für Aerosolphysik und Filtertechnik (LAF) des KfK.

Während der Reaktion wird kontinuierlich der  $\text{NO}$ -,  $\text{N}_2\text{O}$ -Gehalt und die Gasentwicklungsrate (V) bestimmt.

Zur kontinuierlichen Gasanalyse dient ein Gerät der Fa. Heraeus Typ BINOS I, (siehe I 2.1.3.2). Der Gasfluß wurde mit einem Flow-Meter der Fa. Setaram Typ: K 70 gemessen (siehe I. 2.1.3.2).

Das Signal des Durchflußmessers wird elektronisch mit dem verstärkten Signal des NO- bzw. N<sub>2</sub>O-Kanals des Gasanalysegerätes multipliziert und anschließend elektronisch integriert. Die integralen Werte für Durchfluß, NO- und N<sub>2</sub>O-Entwicklung werden fortlaufend ausgedruckt.

Der Druck im Reaktionskolben wird mit einem U-Rohrmanometer gemessen. Zum Aufwirbeln von Niederschlägen dient eine einfache Membranpumpe, mit der Luft in den Kolben gepumpt wird.

### 3.3 Durchführung der Versuche

#### 3.3.1 Denitrierung

Pro Ansatz wurde ca. 200 ml MAW-Konzentrat denitriert. Die der Salpetersäure gemäß Reaktionsgleichung (3) äquivalente Ameisensäuremenge (1 mol HNO<sub>3</sub>:2 mol HCOOH) wird vorgelegt und zum Sieden erhitzt. Das MAW-Konzentrat wird je nach Säurekonzentration im Zeitraum von ca. 1 - 1,5 Stunden in die siedende Ameisensäure dosiert. Zur Nachreaktion wird noch ca. 3 - 4 Stunden am Rückfluß gekocht. Im Reaktionskolben herrscht während der Reaktion aufgrund des Filterwiderstandes der Aerosolfilter ein Überdruck von ca. 600 - 900 Pa.

Nach Ende der Nachreaktionszeit wird zur Oxidation der nicht umgesetzten Ameisensäure ca. 0,3 - 0,4 mol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als 30%ige Lösung im Zeitraum von ca. 15 Minuten zudosiert und anschließend noch 15 - 20 Minuten gekocht.

#### 3.3.2 Bestimmung der radioaktiven Aerosole

Die beim Denitrierungsprozeß auftretenden Aerosole wurden in zwei hintereinandergeschalteten Filtrationsgeräten auf Aerosolfiltern abgeschieden. Es wurde eine Kombination aus folgenden Filtern verwendet:

- Glasfaserfilter der Fa. Schleicher und Schüll, Nr. 6, Abscheidegrad  $\geq 99,95\%$  für radioaktive Aerosole mit einem Häufigkeitsmaximum der Teilchendurchmesser  $\leq 0,3 \mu\text{m}$ .

- Membranfilter der Fa. Satorius, Typ SM 13304 (Zellulosenitrat hydrophobiert)  
Porengröße 0,8  $\mu\text{m}$ , abgeschiedene Teilchengröße  $> 0,2 \mu\text{m}$ . Wirkungsgrad  $> 99,95\%$  für radioaktive Aerosole.

Der Durchmesser der Filter beträgt 50 mm. Nach jeweils zwei Versuchen wurden die abgeschiedenen radioaktiven Teilchen mittels Gammaskopie bestimmt.

Bei einem der Versuche (Nr. 10 in Tab. 10) wurde zur Untersuchung der Rutheniumflüchtigkeit ca. 5 mCi Ru-103 zusammen mit inaktivem Rutheniumnitrosylnitrat zugesetzt. Flüchtiges Ruthenium sollte laut Literaturangaben /9/ in einer Waschflasche, die mit 11 mol/l Salzsäure + 0,5% Äthanol beschickt war, abgeschieden werden. Die Aktivität der Waschflüssigkeit wurde durch Gammaskopie bestimmt. Auf die Untersuchung der Flüchtigkeit von J-129 wurde verzichtet, da dieses Nuklid, wie Tab. 9 zeigt, nur in sehr geringer Konzentration vorliegt ( $< 1$  bis ca. 9 p Ci/ml vor dem Aufkonzentrieren).

### 3.4 Ergebnisse

#### 3.4.1 Denitrifizierung

Die Ergebnisse der Versuche 1 bis 10 sind in Tab. 10 zusammengefaßt.

Der Umsatz wurde sowohl aus der Säurezerstörung als auch aufgrund der Gasentwicklung bestimmt. Aus den integralen Werten der NO- und N<sub>2</sub>O-Entwicklung wurde der prozentuale Anteil der zu N<sub>2</sub>O bzw. NO reduzierten Salpetersäure berechnet. Zwischen den aus der Säurebilanzierung und den aus der Gesamtgasentwicklung berechneten Umsätzen traten geringe Unterschiede auf, da nicht alle der aufgrund von Nebenreaktionen nach den stöchiometrischen Gleichungen (1) bis (4) entwickelten Reaktionsgase analysiert wurden. Wie aus Tab. 10 ersichtlich, wurden bei einer Nachreaktionszeit von ca. 1,7 Stunden Umsätze von 60 - 68%, bei ca. 2,5 Stunden Umsätze von 81 - 87% und bei ca. 4 Stunden Umsätze von 91 - 97% erzielt. Wie be-

reits Untersuchungen mit simulierten MAW-Lösungen zeigten, wird der Umsatz auch von der Protonenkonzentration, der Natriumnitratkonzentration und der Schwermetallkonzentration beeinflusst. Diese Parameter waren durch die Zusammensetzung der MAW-Konzentrate vorgegeben.

Der Restsäuregehalt nach der oxidativen Zerstörung von Ameisensäure liegt bei einer Nachreaktionszeit von 2,5 bis 4 Stunden zwischen 0,02 und 0,14 mol/l. Der pH-Wert der denitrierten und oxidierten Lösung ist von der Zusammensetzung der Lösung abhängig und lag zwischen 1,0 und 4,3.

Bis zu 75% der Salpetersäure werden zu  $N_2O$  reduziert. Zu NO werden 10 - 16% der umgesetzten Salpetersäure reduziert. Der hohe Umsatz zu NO im Versuch Nr. 9 (38%) ist wahrscheinlich auf die schnelle Dosierung und auf den hohen Schwermetallgehalt der Feedlösung zurückzuführen. Die Gasentwicklungsrate (V) und der Gehalt an NO und  $N_2O$  im Reaktionsgas zeigen auch hier den unter 2.2.2 beschriebenen typischen zeitlichen Verlauf, wie er für simulierten MAW gefunden wurde.

In Abb. 12 ist die  $N_2O$ - und die NO-Entwicklungsrate in Abhängigkeit von der Reaktionszeit aufgetragen. Die  $N_2O$ - bzw. NO-Entwicklungsrate erhält man durch Multiplikation der  $N_2O$ - bzw. NO-Konzentration mit der Gesamtgasentwicklungsrate. Zu Beginn der Reaktion hat die  $N_2O$ -Entwicklungsrate ein Maximum und fällt schließlich stetig ab. Die NO-Entwicklung setzt, wie unter 2.2.2 beschrieben, verzögert ein und erreicht ein erstes Maximum. Im weiteren Reaktionsverlauf steigt die NO-Entwicklungsrate bis gegen Dosierende stetig an und erreicht hier den Maximalwert.

In Abb. 13 ist der Umsatz sowie der zu NO bzw.  $N_2O$  umgesetzte prozentuale Anteil in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen. Nach Dosierende erhöht sich der Umsatz bezogen auf die Gasentwicklung im Verlauf der Nachreaktionszeit um bis zu 14%. Nach Dosierende werden noch ca. 3 - 10% der gesamten  $N_2O$ -Menge und ca. 5 - 20% der gesamten NO-Menge entwickelt.

### 3.4.2 Bestimmung der radioaktiven Aerosole

In Tab. 11 sind die wichtigsten radioaktiven Nuklide aufgeführt, die während der Denitrierung und der Oxidation aus dem Reaktionskolben ausgetragen werden. Der Austrag wurde aus der eingesetzten und der auf den Aerosolfiltern abgeschiedenen Aktivität berechnet. Der Austrag an radioaktiven Aerosolen, bestimmt durch die im 1. Filtrationsgerät abgeschiedene Aktivität, lag je nach Nuklid zwischen 0,1 und 5 ppm. Im 2. Filtrationsgerät war die abgeschiedene Aktivität um ca. Faktor 10 niedriger. In der hinter den Filtern installierten Kühlfalle ( $T = 273 - 278 \text{ K}$ ) lag die Aktivität in der Höhe der Nullrate.

Bei Versuch Nr. 10 wurde folgender Rutheniumaustrag gemessen:

Ru-106: 4,4 ppm

Ru-103: 0,6 ppm (Ru-103 wurde dem MAW zugesetzt)

Bei diesen Meßwerten ist zu berücksichtigen, daß die auf den Filtern gemessene Aktivität im nCi- bzw. pCi-Bereich liegt und deshalb mit großer Meßungenauigkeit behaftet ist. Wegen der höheren Ausgangsaktivität ist daher dem Wert für Ru-103 mehr Vertrauen zu schenken.

### 3.4.3 Niederschlagsbildung, Zusammensetzung und Menge

Bei allen durchgeführten Versuchen fielen während des Prozesses feine, schwach gelbe, schnell sedimentierende Niederschläge aus. Um eine Bilanzierung durchführen zu können, wurde im Institut für Radiochemie des KfK der eingesetzte MAW, der Niederschlag und die denitrierte Lösung analysiert. Hauptbestandteile der bei der Denitrierung gebildeten Niederschläge sind Uran und Eisen. Die Tab. 12 zeigt eine Bilanzierung des Urans. Bedingt durch die Ungenauigkeit der Uranbestimmung addieren sich die Gehalte nicht auf 100% auf. Wie ersichtlich, fällt von dem eingesetzten Uran ca. 80 - 100% aus. Im Gegensatz dazu steht das Ergebnis des Versuchs Nr. 10. Dort wurde der Salpetersäuregehalt des MAW-Konzentrats (Nr. B77-169), siehe Tab. 8) auf 2,15 mol/l erhöht, um einen Denitrationsversuch mit aktiver Lösung bei höherem Säuregehalt durchzuführen (vergl.

Tab. 10, Spalte 2). Da im Niederschlag auch Phosphat angereichert ist, ist anzunehmen, daß Uran als Phosphat ausfällt. Hierfür sprechen auch das Aussehen und die Eigenschaften des Niederschlages (schwach gelb, feinkristallin, schnell sedimentierend).

Die Mengen der Niederschläge, die beim Denitrieren ausfallen, zeigt Tab. 13 (Niederschlag getrocknet bei 120°C).

Tab. 14 zeigt die Verteilung des eingesetzten Plutoniums auf Niederschlag und denitrierte Lösung.

Bei der Mehrzahl der in Tab. 14 aufgeführten Versuche fiel ca. 50% des eingesetzten Pu aus. Wegen der niedrigen Pu-Konzentration sind die Werte mit erheblichen Meßfehlern behaftet.

In Tab. 15 ist die Verteilung der Gesamt-Beta-Aktivität auf Niederschlag und denitrierte Lösung aufgeführt. Wie ersichtlich, enthält der Niederschlag ca. 2 - 7% der eingesetzten Gesamt-Beta-Aktivität. Bei Bestimmung der Gesamt-Alpha-Aktivität traten wegen Eigenabsorption der stark salzhaltigen Lösungen erhebliche Schwankungen auf, so daß auf eine Wiedergabe der Analysenwerte verzichtet wird.

Die Tab. 16 zeigt die Verteilung der eingesetzten Gesamt-Gamma-Aktivität auf Niederschlag und denitrierte Lösung. Die Gesamt-Gamma-Aktivität wurde aus der Summe der Aktivität der im MAW vorliegenden Nuklide Cs-137, Cs-134, Sb-125 und Ru-106 errechnet. Bei den Versuchen Nr. 8, 9 und 10 wurde zusätzlich die Ce-144-Aktivität berücksichtigt. Im Niederschlag finden sich bis zu 9% der eingesetzten Gamma-Aktivität.

In Tab. 17 ist die Verteilung der eingesetzten Nuklide auf Niederschlag und denitrierte Lösung zusammengestellt. Von den aufgeführten Nukliden ist im Niederschlag je nach den Bedingungen (pH-Wert, Zusammensetzung der Lösung nur Sb-125 bis max. 24% der eingesetzten Aktivität angereichert. Über das Verhalten von Ce-144 kann keine sichere Aussage gemacht werden. Ruthenium verbleibt nahezu vollständig in Lösung. Es werden im Niederschlag nur bis 5% der eingesetzten Aktivität gefunden. Bis zu 10% des Cs werden im Niederschlag gefunden.



Der mengenmäßig nach dem Uran bedeutendste Bestandteil des Niederschlags ist das inaktive Eisen. Bis zu 90% des eingesetzten Eisens finden sich dort wieder, zum Teil begleitet von Al, Zn und Cr.

### 3.5 Vergleich der Versuchsergebnisse mit simulierten und aktiven MAW-Lösungen

Die mit aktiven Lösungen erzielten Ergebnisse stimmen mit den Ergebnissen aus den inaktiven Versuchen gut überein. Sowohl bei den inaktiven Versuchen als auch bei den aktiven Versuchen lag der Umsatz bei einer Nachreaktionszeit von ca. 4 Stunden zwischen 80 und 98%. Die im aktiven Versuch gemessene Abgaszusammensetzung und der Verlauf der Gasentwicklung ist mit den Ergebnissen der inaktiven Versuche identisch. Wie auch schon im inaktiven Versuch festgestellt, haben Zusätze von Dekontaminationschemikalien keinen Einfluß auf den Umsatz. Probleme mit der Bildung von Schaum treten bei der Denitrierung von Deko-MAW im Labormaßstab nicht auf.

Bei der Denitrierung von aktiven Abfalllösungen treten jedoch aufgrund des Gehaltes an Uran und an Phosphaten größere Mengen an Niederschlägen auf.

## II. Sicherheitsaspekte bei der Denitrierung

### 1. Aerosolaustrag bei der Denitrierung und anschließenden Oxidation der überschüssigen Ameisensäure

Da die Denitrierungsreaktion mit einer starken Gasentwicklung verbunden ist, muß bei der Behandlung von radioaktiven Lösungen mit dem Austrag von Radionukliden in Form von Aerosolen gerechnet werden. Um abzuschätzen wieviel Aktivität bei Anwendung dieses Prozesses ins Abgassystem gelangen kann, wurden bei Versuchen mit simuliertem und mit echtem MAW die ausgetragenen Aerosole bestimmt.

Quantitative Aersolmessungen wurden bei der Denitrierung von simuliertem MAW im Labor und im Pilotmaßstab mit Rubidium bzw. Natrium als Leitelement durchgeführt. Natrium bietet sich als Leitelement an, da es leicht nachzuweisen ist und den Hauptbestandteil des MAW darstellt. Die Untersuchungen über den Aerosolaustrag bei der Denitrierung von echtem MAW sind in Teil I unter 3.3.2 beschrieben.

#### 1.1 Bestimmung des Aerosolaustrages

Zur Bestimmung des Aerosolaustrages bei der Denitrierung an der 200 l-Pilotanlage wurden Feedlösungen mit 1,6 - 4,4 mol/l an  $\text{HNO}_3$ , 1 mol/l an  $\text{NaNO}_3$  und 0,01 mol/l an  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  denitriert. In den Reaktionsgasen wurde nach dem Kondensator sowohl vor als auch hinter der Waschkolonne mit einem Szintillationsteilchenzähler Typ SM 167 16 (Fa. Sartorius) die ausgetragene Natriummenge bestimmt. Mit dem Teilchenzähler können Natriumkonzentrationen von  $10^{-6}$  bis  $10^{-2}$  g/m<sup>3</sup> Gas gemessen und Teilchengrößenverteilungen zwischen  $10^{-2}$  und 10 µm bestimmt werden.

In Laborversuchen wurde der Aerosolaustrag mit dem Szintillationsteilchenzähler ebenfalls mit Natrium als Leitelement und auch durch Abscheidung der Aerosole auf verschiedenen Spezialfiltern (Glasfaserfilter, Schleicher und Schüll Nr. 6, Machery und Nagel 85/90 BF, Membranfilter Satorius 13304 Zellulosenitrat hydrophobiert Porengröße 0,8 µm) mit Rubidium als Tracer bestimmt.

## 1.2 Ergebnisse

Um den Aerosolaustrag in der Pilotanlage unter verschiedenen Reaktionsbedingungen vergleichen zu können, wurde die Natriumemission über die gesamte Reaktionszeit integriert. Dieser Wert wurde mit der insgesamt im Reaktionsbehälter vorhandenen Natriummenge ( $1 \text{ mol/l NaNO}_3 \hat{=} 4600 \text{ g Na in } 200 \text{ l}$ ) ins Verhältnis gesetzt. Einen Überblick gibt Tab. 18.

Den zeitlichen Verlauf der Natriumemission bei einem typischen Versuch (Nr. 66) zeigt Abb. 14.

Die Natriumemission und die Konzentration an Aerosolen im Abgas erreichen bei der Denitrierung ihr Maximum bei Dosierende. Während der Nachreaktionszeit fällt die Aerosolkonzentration und erreicht erneut ein Maximum bei der Dosierung von Wasserstoffperoxid. Bei der anschließenden Nachreaktion fällt der Aerosolaustrag nach einigen Minuten auf Null ab.

Die ausgetragene Natriummenge hängt nur wenig von den Reaktionsbedingungen (soweit sie im Rahmen dieser Untersuchungen variiert wurden) ab und beträgt zwischen 0,1 und 0,2 ppm der insgesamt in der denitrierten Lösung vorhandenen Menge Natrium. Sie steigt mit steigender Dosierrate schwach an (Abb. 15).

Aus Tab. 18 und Abb. 14 ist ersichtlich, daß ein Teil der Gesamtaerosole (ca. 30 - 50%) erst während der Oxidation überschüssiger Ameisensäure mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  (ca. 15 Min.) ausgetragen wird.

Bei weiteren Messungen mit dem Szintillationsteilchenzähler wurden die Teilchengrößenspektren der Aerosole aufgenommen. Während der Denitrierung und während der Oxidation der Ameisensäure verändert sich das Teilchengrößenspektrum. Zu Beginn der Dosierung entstehen sowohl bei der Denitrierung als auch bei der Oxidation kleinere Teilchen im Bereich von  $< 0,1$  bis  $2 \mu\text{m}$ . Im weiteren Verlauf der Reaktion werden größere Partikel bis zu einer Größe von  $7 \mu\text{m}$  ausgetragen. Tab. 19 zeigt das Aerosolteilchengrößenspektrum bei Dosierbeginn und Dosierende sowohl bei der De-

nitrierung als auch bei der Oxidation. Während der Nachreaktionsphase werden wieder kleinere Teilchen ausgetragen. Das Häufigkeitsmaximum liegt hier bei Teilchengrößen zwischen 0,1 und 0,4  $\mu\text{m}$ .

Zur Angabe der Partikeldurchmesser ist zu bemerken, daß der Szintillationsteilchenzähler nur die absolute Menge Natrium pro gemessenem Aerosolpartikel registrieren kann. Zur Errechnung des Teilchengrößenspektrums wurde angenommen, daß das Natrium über die ganze Versuchsdauer in Form von kugelförmigen Tröpfchen aus 1-molarer  $\text{NaNO}_3$ -Lösung vorliegt. Bei Dosierbeginn liegt jedoch eine durch  $\text{HCOOH}$  verdünnte Lösung im Denitrator vor, so daß das in Tab. 19 angegebene Teilchenspektrum für diesen Fall etwas zu kleine Tröpfchendurchmesser aufweist.

In den Laborversuchen wurden die gleichen Ergebnisse erzielt. Der Natriumaustrag lag hier bei Verwendung des Szintillationsteilchenzählers bei ca. 0,1 ppm. Bei Abscheidung der Aerosole auf den Aerosolfilter lag der Rubidiumaustrag bei 1 bis 3 ppm bezogen auf die Menge des eingesetzten Tracers.

Bei den aktiven Versuchen lag wie in 3.4.2 beschrieben der Aerosolaustrag nuklidunspezifisch zwischen 0,1 und 5 ppm (Tab. 11). Die Austragsraten der verschiedenen untersuchten Elemente (inaktive Versuche: Na, Rb; aktive Versuche: Cs-137, Cs-134, Sb-125, Ru-106, Ce-144, Sr-85) liegen alle in etwa der gleichen Höhe. Deshalb ist anzunehmen, daß diese Elemente ausschließlich als Aerosole ausgetragen werden, da andere Austragsmechanismen zu einer Anreicherung einzelner Elemente im Abgasstrom führen würde.

Die Abscheidung der Aerosole in der Waschkolonne erfolgt nur unvollständig und nimmt mit steigendem Waschwasserdurchsatz zu (Abb. 16). Selbst bei einem Waschwasserdurchsatz von ca.  $1000 \text{ l h}^{-1}$  sinkt die Aerosolmenge nur um Faktor ca. 5. Die Waschkolonne selbst erzeugt wiederum Aerosole. Während einem kompletten Denitrierungszyklus gelangen ca. 0,5 bis 1 ppm des Waschwassers als Aerosole ins Abgas. Um dies mit dem Szintillationsteilchenzähler zu messen, wurde bei einigen Versuchen reine Salpetersäu-

re denitriert und die Waschkolonne mit 1 normaler  $\text{NaNO}_3$ -Lösung betrieben. Die Gasprobenahme erfolgte hierbei hinter der Waschkolonne.

## 2. Flüchtigkeit der Ameisensäure beim Denitrierungsprozeß

Die Konzentration der im Kondensator abgeschiedenen Ameisensäure liegt bei Dosierbeginn bei ca. 25,5 mol/l und sinkt während der Reaktion rasch bis auf 0,01 mol/l bei Dosierende ab. Die rasche Konzentrationsänderung ist bedingt durch die Reaktion der Ameisensäure mit Salpetersäure, durch Verdünnung mit der Abfallösung und durch Bildung von Reaktionswasser. Entsprechend dem jeweiligen Partialdruck der Ameisensäure im Kondensator ändert sich auch der Ameisensäuredampfgehalt im Abgas.

### 2.1 Bestimmung der Ameisensäurekonzentration im Abgas

Die Ameisensäurekonzentration wurde bei der Denitrierung von Modelllösungen unterschiedlicher Salpetersäurekonzentration und bei unterschiedlichen Dosierzeiten im Abgas hinter dem Kondensator und hinter der Waschkolonne der Pilotanlage bei 303 K gaschromatographisch bestimmt. In Abb. 17 ist der Verlauf der Ameisensäurekonzentration im Abgas hinter dem Kondensator während der Denitrierungsreaktion dargestellt. Im ersten Drittel der Dosierphase (Dosierzeit 2,5 h) sinkt die Ameisensäurekonzentration im Abgas von 2,8 mol/m<sup>3</sup> (128,8 g/m<sup>3</sup>) rasch auf ca. 0,01 mol/m<sup>3</sup>. Bei kürzerer Dosierzeit ist das Gefälle stärker. In Abb. 18 ist der Verlauf der Abgasentwicklungsrate und die integralen Werte der Ameisensäureemission sowie nochmals die Ameisensäurekonzentration im Abgas aufgeführt. In Tab. 20 ist die Flüchtigkeit der Ameisensäure bei unterschiedlichen Denitrierungsbedingungen aufgeführt. Durch stärkeres Abkühlen der Abgase kann der Ameisensäureaustrag noch weiter gesenkt werden (bei 293 K etwa die Hälfte der in Tab. 20 aufgeführten Werte).

Bezogen auf die Behandlung von 1 m<sup>3</sup> MAW-Abfallösung mit 1,5 bzw. 4 mol Gesamtsäure/l sind ca. 5,2 mol (240 g) bzw. ca. 22 mol (1010 g) Ameisensäure flüchtig.

Bei einem Massenstrom von größer als 0,1 kg/h darf nach der TA-Luft die Emission der Ameisensäuredämpfe die Massenkonzentration von 20 mg/m<sup>3</sup> ( $5 \cdot 10^{-4}$  mol/m<sup>3</sup>) nicht überschreiten. Diese Grenzwerte werden bei Dosierbeginn zwar überschritten; durch die mit Wasser betriebene Waschkolonne (NW: 200; Füllkörperschütthöhe 2 m; Füllgrad 0,6; Umwälzung 600 l/h) wird jedoch die gesamte Ameisensäure aus dem Abgas entfernt. Hinter der Waschkolonne konnte gaschromatographisch zu keinem Zeitpunkt Ameisensäure mehr nachgewiesen werden.

### 3. Untersuchungen der Korrosionseigenschaften des Denitratorwerkstoffs Incoloy 825

Bei der Entwicklung des Denitrierverfahrens /1/ schien die Verwendung von konzentrierter Ameisensäure aus Korrosionsgründen nachteilig zu sein. Vergleichende Untersuchungen mit 27 verschiedenen nichtrostenden Stählen ergaben sehr unterschiedliche Korrosionsraten, die in belüfteter Ameisensäure besonders hoch waren. Als beständigstes Material wurde Incoloy 825 ausgewählt, das unter diesen Bedingungen eine Abtragsrate von  $0,5 \text{ mm} \cdot \text{a}^{-1}$  aufwies /10/. Detaillierte Untersuchungen mit diesem Material zeigten, daß bei Beanspruchungszyklen, wie sie für die Denitrierung charakteristisch sind, die Abtragsraten bei  $0,014 \text{ mm} \cdot \text{a}^{-1}$  liegen. Diese Ergebnisse wurden durch ausführliche Versuche mit Hilfe der Radionuklidtechnik im Labor für Isotopentechnik des KfK verifiziert /11/. Bei sehr konservativen Annahmen über einen Denitrierungszyklus kommt man zu etwa 10-fach höheren Korrosionsraten, nämlich  $0,16 \text{ mm} \cdot \text{a}^{-1}$  bei 400 Chargen. Dieser Wert gilt auch für Schweißnähte.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde der Denitrator und der Kondensator der Pilotapparatur aus Incoloy 825 gefertigt. Während der Herstellung wurden von der Lieferfirma Arbeitsproben mit Schweißnähten angefertigt, mit denen Spannungsrißkorrosionsprüfungen unter realistischen Bedingungen durchgeführt wurden. Nach 20 Denitrierungszyklen wurde weder bei den Proben, die in der Flüssigphase lagerten, noch bei denen aus der Gasphase interkristalline Korrosionserscheinungen beobachtet, die über einen geringfügigen Angriff bis in 15 µm Tiefe durch unsachgemäßes Beizen hinaus-

gehen. Vergleichsproben mit gefrästen Oberflächen zeigten unter den gleichen Bedingungen keinen Angriff ähnlich wie Proben, die einem verschärften Straußtest nach DIN 50 914 mit der dreifachen Menge Schwefelsäure unterworfen wurden.

Die Prüfung der Innenflächen des Denitrators nach etwa 100 Batch-Versuchen ergab mit Kunststoffabdruck- und Farbeindringtests sowie durch optische Kontrolle unter dem Mikroskop keinen Anhaltspunkt für interkristalline Korrosion.

#### 4. Entwicklung eines kinetischen Modells zur Beschreibung der Denitrierung von Salpetersäure mit Ameisensäure

Zur Festlegung optimaler Betriebsbedingungen und zur zuverlässigen Dimensionierung einer technischen Anlage ist die Kenntnis der thermodynamischen Daten der Reaktion und des kinetischen Reaktionsmodells eine wichtige Voraussetzung.

Im Auftrag des Instituts für Nukleare Entsorgungstechnik des Kernforschungszentrums Karlsruhe wurde in Zusammenarbeit mit der Technischen Universität Hannover für die Reaktionsführung und für schwermetallarme Lösungen - d.h. also für MAW - ein auf experimentellen Daten basierendes formalkinetisches Reaktionsmodell ausgearbeitet /14/, /15/, wobei es in erster Linie darauf ankam, durch einen einfachen mathematischen Ausdruck den Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit zu erfassen, um damit den technischen Batch-Prozeß beschreiben zu können. Dabei soll der Denitrator unter folgenden Randbedingungen betrieben werden:

- a) diskontinuierliche Reaktionsführung  
HCOOH (Anfangskonzentration  $c_{A_0} \leq 26$  mol/l) wird vorgelegt,  
HNO<sub>3</sub> (Konzentration im Feed  $c_{NO} \leq 5$  mol/l) wird zudosiert;  
anschließend Nachreaktionsphase.
- b) Betrieb unter Siedekühlung
- c) möglichst hohe Selektivität an N<sub>2</sub>O, wenig NO im Abgas.

#### 4.1 Experimenteller Teil

Da bei der Denitrierung die Reaktionsgeschwindigkeit allein aufgrund der auftretenden Konzentrationsänderungen um mehrere Zehnerpotenzen variiert, war es notwendig, verschiedene Untersuchungsmethoden anzuwenden.

##### a) Geringe Reaktionsgeschwindigkeiten

Bei relativ niedrigen Konzentrationen ( $c_A \leq 2 \text{ mol/l}$ ,  $c_N \leq 1 \text{ mol/l}$ ), die in der Nachreaktionsphase nach Beendigung der  $\text{HNO}_3$ -Dosierung auftreten, wurden in üblicher Weise Konzentrations-Zeit-Kurven aufgenommen.

##### b) Mittlere Reaktionsgeschwindigkeiten

Im Konzentrationsbereich von  $2 \leq c_A \leq 8 \text{ mol/l}$  und  $0,3 \leq c_N \leq 1,5 \text{ mol/l}$  wurde eine Strömungsmethode benutzt. Wegen der Gasentwicklung wurde eine kontinuierlich von beiden Reaktanden durchströmte Rührzelle verwendet. Diese Meßmethode ist sehr zeit- und materialaufwendig, man erhält jedoch unmittelbar sehr unzuverlässige Werte für die Reaktionsgeschwindigkeit unter streng isothermen Bedingungen.

##### c) Hohe Reaktionsgeschwindigkeiten

Im Bereich der Dosierphase läuft die Zersetzung heftig ab, die Reaktionsgeschwindigkeit entspricht am Beginn der Dosierung praktisch der Dosierrate. Die Messung der Konzentrationen ist hier experimentell sehr schwierig, deshalb wurden thermokinetische Meßverfahren angewandt /12/.

Zur Durchführung der Messungen bei geringen und mittleren Reaktionsgeschwindigkeiten wurde eine gemeinsame Apparatur erstellt, deren Kernstück eine mantelbeheizte Rührzelle von ca. 500 ml Inhalt darstellt. Im Fall a) wurden 26 mol  $\text{HCOOH}$  vorgelegt und 5 bzw. 10 mol  $\text{HNO}_3$  zudosiert. Nach Beendigung der Dosierung werden in vorgegebenen zeitlichen Abständen Proben zur Konzentrationsbestimmung gezogen. Außerdem wurden Batch-Messungen in diesem Konzentrationsbereich durch unmittelbares Zusammengeben verdünnter  $\text{HNO}_3$ - und  $\text{HCOOH}$ -Lösungen durchgeführt, nachdem die Reaktion - eventuell durch Zugabe geringer Mengen an  $\text{NaNO}_2$  - vorsichtig in



Gang gesetzt wurde. Bei den kontinuierlichen Versuchen wurden die Reaktanden über Dosierpumpen eingespeist und unter Konstanthaltung des Volumens in der Rührzelle Reaktionsgemisch abgezogen.

Die Konzentrationen an  $\text{HNO}_3$  und  $\text{HCOOH}$  wurden durch potentiometrische Titration mit Tetrabutylammoniumhydroxid und Aceton als Lösungsmittel bestimmt. Ferner wurde das entwickelte Gasvolumen mit einer Gasuhr nasser Bauart gemessen. Die Gaszusammensetzung wurde gaschromatographisch ermittelt (Intersmat IGC 112M mit WLD, 2 m Trennsäule mit Poropak Q,  $35^\circ\text{C}$ , Trägergas He, Retentionszeiten:  $t_{\text{NO}} < t_{\text{CO}} < t_{\text{N}_2\text{O}}$ ). Unmittelbar vor den NO-Peaks lag ein weiterer kleiner Peak, der zum Teil nur als Schulter des NO-Peaks sichtbar war. Es wurden deshalb Analysen in einer Trennsäule von 10 m Länge durchgeführt. Dabei konnte dieser kleine Peak als  $\text{N}_2$  identifiziert werden. Bei den durchgeführten Messungen lag die  $\text{N}_2$ -Konzentration jedoch immer unter 1 Vol.-%. Aus Zeitgründen wurde deshalb auf dessen Ermittlung verzichtet und die Trennungen in der 2 m Säule durchgeführt, zumal der  $\text{N}_2$ -Peak die NO-Bestimmung nicht störte.

Die experimentelle Anordnung zur Aufnahme thermokinetischer Kurven ist denkbar einfach. Sie besteht aus einem mit Deckel versehenen Dewar-Gefäß. Die Reaktanden werden nach Thermostatisierung auf die gewünschte Temperatur in das Dewar-Gefäß eingebracht und mechanisch gerührt. Nach einer temperatur- und konzentrationsabhängigen Induktionszeit setzt die Reaktion ein. Mit einem Thermoelement wird der Temperaturanstieg gemessen und auf einem Kompensationsschreiber registriert. Sofern adiabatische Bedingungen vorliegen, ist die Auswertung der Messungen einfach. Neben dem präexponentiellen Faktor und der Aktivierungsenergie sind im Prinzip auch die Reaktionsordnungen erhältlich. Auch unter nichtadiabatischen Bedingungen können thermokinetische Meßverfahren häufig vorteilhaft angewandt werden. Da die thermokinetische Meßtechnik als ein ausgesprochenes Schnellverfahren anzusehen ist, wurde es im Rahmen der Untersuchungen zur Denitrierung auch eingesetzt, um einen möglichen Einfluß von Zusätzen von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Salzen sowie geringer Mengen an Schwer- und Edelmetallsalzen auf die Denitrierungsgeschwindigkeit aufzudecken.

## 4.2 Ergebnisse

### 4.2.1 Auswertung der kontinuierlichen Messungen

Aus der stationären Rührkesselbilanz ergibt sich die Reaktionsgeschwindigkeit (Verbrauch an  $\text{HNO}_3$ ) zu

$$r_N = (c_N - c_{\text{NO}}) / \tau' \quad (\tau' = \text{mittlere Verweilzeit}) \quad (9)$$

Nimmt man zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit der Gesamtreaktion einen einfachen formalkinetischen Ansatz der Form:

$$r_N = k c_N^n c_A^m \quad (10)$$

dann ergibt die Auftragung von  $\ln(r_N/c_A^m)$  gegen  $\ln c_N$  wegen

$$\ln(r_N/c_A^m) = \ln k + n \ln c_N \quad (11)$$

bei richtiger Wahl von  $m$  eine Gerade. Abb. 19 zeigt eine solche Darstellung für  $m = 2$  für Messungen im Temperaturintervall von  $83,5$  bis  $85,3^\circ\text{C}$ , d.h. praktisch bei konstanter Temperatur.

Aus der Geradensteigung folgt  $n = 3$ . Somit lautet das Geschwindigkeitsgesetz für den bei den kontinuierlichen Messungen vorliegenden Konzentrationsbereich

$$r_N = k \cdot c_A^2 c_N^3 \quad (12)$$

Abb. 20 bis 22 zeigen die bei diesen Messungen erhaltenen Gaszusammensetzungen in Abhängigkeit von der aktuellen  $\text{HNO}_3$ -Konzentration, die hier den entscheidenden Parameter darstellt. Es ergibt sich eine lineare Abhängigkeit von  $c_N$ , die allerdings für  $\text{NO}$  im Bereich  $c_N > 1,1$  mol/l nicht mehr streng erfüllt ist. Der  $\text{NO}$ -Anteil steigt mit zunehmendem  $c_N$ , während beim  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$  eine umgekehrte Proportionalität festzustellen ist. Kleine  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationen sind folglich günstig, um ein Abgas mit möglichst geringem Gehalt an nitrosen Gasen zu erhalten. Das ist beim

beschriebenen Verfahren im allgemeinen der Fall, da höhere  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationen nur gegen Ende der Dosierphase auftreten. Aus den gemessenen Gaszusammensetzungen läßt sich die mittlere Stöchiometrie  $\nu_A$  des Gesamtprozesses ermitteln. Für die in Abb. 19 bis 22 gezeigten Messungen ergeben sich  $\nu_A$ -Werte zwischen 1,6 bis 1,9. Diese Werte sind relativ niedrig. Das ist natürlich darauf zurückzuführen, daß die im Reaktor vorliegende  $\text{HNO}_3$ -Konzentration relativ hoch ist und nicht den Bedingungen entspricht, wie sie bei der Semibatch-Denitrirung auftreten, bei der die  $\nu_A$ -Werte im allgemeinen größer als 1,9 sind. Nur gegen Ende der Dosierphase treten etwas kleinere Werte auf.

Das aufgestellte Geschwindigkeitsgesetz, Gl. (12), weist eine ungewöhnlich hohe Reaktionsordnung auf, die anzeigt, daß kein Elementargesetz vorliegt, denn 5er Stöße zwischen reaktiven Teilchen sind beliebig unwahrscheinlich. Eine Reaktionsordnung von 3 für  $\text{HNO}_3$  wurde auch von Healy /2/ mitgeteilt, der die Kinetik der Denitrirung unter anderen Bedingungen untersucht hat. Somit kann der hier aus den kontinuierlichen Messungen ermittelte Geschwindigkeitsansatz durchaus zutreffend sein. Die hohe Reaktionsordnung deutet jedoch darauf hin, daß ein kompliziertes Reaktionssystem vorliegt, bei dem zumindest die beiden Reaktionen Gl. (2) und Gl. (3) parallel ablaufen, wahrscheinlich als Folgereaktionen eines gemeinsamen Zwischenprodukts.

Eine andere Erklärung für diese hohe Reaktionsordnung besteht sicherlich darin, daß statt der Konzentrationen Aktivitäten einzusetzen wären und auch Protonen am Reaktionsgeschehen beteiligt sein können.

Mit Hilfe der aus der Gaszusammensetzung errechenbaren Stöchiometrie läßt sich die Geschwindigkeit des Gesamtprozesses aufspalten in die Geschwindigkeiten der wesentlichen Teilreaktionen Gl. (3) und Gl. (2). Dabei ergeben sich allerdings ähnlich hohe und ungewöhnliche Reaktionsordnungen, so daß man dadurch keine bessere Einsicht in den Ablauf der Denitrirung bekommt.

#### 4.2.2 Auswertung der Batch-Messungen

Diese Messungen entsprechen den Konzentrationsverhältnissen wie sie in der Nachreaktionsphase vorliegen. Sie wurden teilweise bei leicht erhöhtem Druck durchgeführt, um unter Siedekühlung auch Temperaturen oberhalb 100°C realisieren zu können. Dadurch stand ein größerer Meßbereich zur Ermittlung der Aktivierungsenergie zur Verfügung. Es sei aber darauf hingewiesen, daß diese Messungen für die praktische Durchführung der Denitrierung wenig Bedeutung haben, da im kerntechnische Bereich aus Sicherheitsgründen, soweit dies möglich ist, stets mit leichtem Unterdruck gearbeitet wird.

Zur Auswertung diskontinuierlicher Kinetikmessungen verwendet man vorteilhaft integrierte Zeitgesetze. Es ist naheliegend, zunächst zu prüfen, ob der bei den kontinuierlichen Messungen gefundene Ansatz, Gl. (12), auch für die Batch-Messungen anwendbar ist. Zur Integration von Gl. (12) ist die HCOOH-Konzentration zu eliminieren. Es gilt

$$c_{A0} - c_A = v_A (c_{N0} - c_N) \quad (13)$$

Ist  $v_A$  hinreichend konstant, dann ist

$$c_A = v_A (\alpha + c_N) \quad (14)$$

mit

$$\alpha = (c_{A0} - v_A c_{N0}) / v_A \quad (15)$$

Damit lautet das differentielle Zeitgesetz, Gl. (12):

$$-\frac{dc_N}{dt} = kv \frac{2}{A} (\alpha + c_N)^2 c_N^3 \quad (16)$$

Die Integration liefert:

$$\begin{aligned}
 & 3 \ln \frac{\alpha + c_N}{c_N} + \frac{c_N}{\alpha + c_N} + \frac{(\alpha + c_N)^2}{2c_N^2} - 3 \frac{\alpha + c_N}{c_N} - 3 \ln \frac{\alpha + c_{NO}}{c_{NO}} - \\
 & - \frac{c_{NO}}{\alpha + c_{NO}} - \frac{(\alpha + c_{NO})^2}{2c_{NO}^2} + 3 \frac{\alpha + c_{NO}}{c_{NO}} = \alpha^4 v_A^2 k t.
 \end{aligned} \tag{17}$$

Somit sollte die Auftragung von

$$\text{Arg} = 3 \ln \frac{\alpha + c_N}{c_N} + \frac{c_N}{\alpha + c_N} + \frac{(\alpha + c_N)^2}{2c_N^2} - 3 \frac{\alpha + c_N}{c_N} \tag{18}$$

gegen die Zeit eine Gerade ergeben mit der Steigung

$$\frac{d \text{Arg}}{dt} = \alpha^4 v_A^2 k.$$

Ein gewisses Problem stellt dabei zunächst die genaue Wahl von  $v_A$  dar. Numerische Simulationen ergaben jedoch, daß die Auftragung nach Gl. (17) im Bereich von  $v_A = 1,6 - 1,9$  weitgehend unempfindlich ist gegen Änderungen von  $v_A$ . In Abb. 23 sind experimentelle Ergebnisse nach Gl. (17) aufgetragen. Es ergeben sich tatsächlich Geraden, sofern die Konzentration an  $\text{HNO}_3$  nicht zu stark abgefallen ist ( $c_N \leq 0,15 \text{ mol/l}$ ). Somit sind die in dem Ansatz für die Reaktionsgeschwindigkeit, Gl. (12), auftretenden Abhängigkeiten von den Konzentrationen auch für die Batch-Messungen bei kleinen Konzentrationen gültig.

Die bei sehr kleinen  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationen ( $c_N \leq 0,15 \text{ mol/l}$ ) auftretenden Abweichungen sind wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die Reaktion nicht vollständig abläuft. Es ist aber nicht anzunehmen, daß ein Gleichgewicht vorliegen kann, da ja die entstehenden Gase aus dem Reaktionspool entfernt werden. Es ist vielmehr zu vermuten, daß die Reaktion über eine autokatalytische Zwischenverbindung abläuft, worauf schon in der Li-

teratur /4/ hingewiesen wurde und was auch durch das Auftreten einer Induktionszeit wahrscheinlich ist. Bei kleinen Werten von  $c_N$  wird offensichtlich die kritische Konzentration dieser autokatalytischen Zwischenverbindung nicht mehr erreicht, so daß die Denitrierung praktisch zum Stillstand kommt.

#### 4.2.3 Ermittlung der scheinbaren Aktivierungsenergie und des präexponentiellen Faktors für $c_A \leq 6 \text{ mol/l}$

Auf der Basis des Geschwindigkeitsansatzes Gl. (12) können nun aus den bei verschiedenen Temperaturen durchgeführten kontinuierlichen und diskontinuierlichen Messungen die scheinbare Aktivierungsenergie  $E_A$  und der präexponentielle Faktor  $k_0$  ermittelt werden. Die Auftragung der  $\ln k$ -Werte gegen  $1/T$  zeigt Abb. 24. Die Arrhenius-Beziehung ist für alle Messungen im gesamten Temperaturbereich mit ausreichender Genauigkeit erfüllt. Die Ausgleichsrechnung liefert für die scheinbare Aktivierungsenergie und den präexponentiellen Faktor

$$E_A = 136 \text{ kJ/mol}$$

$$k_0 = 1,447 \cdot 10^{16} \text{ (l/mol)}^4 \text{ s}^{-1}$$

Das Geschwindigkeitsgesetz für die  $\text{HNO}_3$ -Zersetzung lautet somit:

$$-\frac{dc_N}{dt} = 1,45 \cdot 10^{16} \cdot e^{\frac{-16406}{T}} \cdot c_A^2 \cdot c_N^3 \quad (19)$$

Dabei sind die Konzentrationen in mol/l, T in K und t in s anzugeben.

#### 4.2.4 Vergleich gemessener und berechneter Reaktionsgeschwindigkeiten (kontinuierliche und diskontinuierliche Messungen)

Zur weiteren Überprüfung des kinetischen Ansatzes Gl. (12) bzw. Gl. (19) und zur Abschätzung der auftretenden Fehler werden experimentelle und nach Gl. (19) berechnete Reaktionsgeschwindigkeiten verglichen. Für die kontinuierlichen Messungen können die unmittelbar gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten verwendet werden. Zur Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeiten bei diskontinuierlich durchgeführten Denitrierungen wurden die gemessenen Konzentrations-Zeit-Kurven stückweise (5 - 7 Punkte) an Kurven 2. Ordnung nach der Methode der kleinsten Summe der Fehlerquadrate angepaßt. Durch Differentiation dieser Kurven ergaben sich die "experimentellen" Reaktionsgeschwindigkeiten. Die berechneten Werte sind gegen die experimentellen Daten (alles logarithmierte Werte, um einen graphischen Vergleich zu ermöglichen) in Abb. 25 aufgetragen. Insgesamt variieren die Reaktionsgeschwindigkeiten von  $6 \cdot 10^{-6}$  bis  $3 \cdot 10^{-3}$  mol/l s. Es fällt auf, daß die Meßwerte der kontinuierlichen Runs weniger streuen, was die Zuverlässigkeit dieser Methode und der Meßwerte nochmals unterstreicht. Bei den diskontinuierlichen Runs treten zum Teil Abweichungen von bis zu 40% von den berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten auf, was bevorzugt auf Meßfehler und auf die aus Anpassungspolynomen berechneten "experimentellen" Reaktionsgeschwindigkeiten zurückzuführen ist. Angesichts der Größe des vermessenen Variablenfeldes kann das in Abb. 25 gezeigte Ergebnis jedoch als durchaus zufriedenstellend angesehen werden.

#### 4.2.5 Thermokinetische Messungen

Diese Messungen wurden bei hohen Konzentrationen an HCOOH ( $7 \leq c_A \leq 21$  m) durchgeführt, um die kinetischen Verhältnisse während der Dosierphase der Denitrierung zu erfassen. Unter adiabatischen Bedingungen genügt zur Auswertung der thermokinetischen Messungen allein die Wärmebilanz. Diese lautet für den Batch-Reaktor:

$$(\rho c_p + W) \frac{dT}{dt} = (-\Delta H_R) r_N \quad (20)$$

Nimmt man für die  $\text{HNO}_3$ -Zersetzung mit  $\text{HCOOH}$  folgenden formalkinetischen Ansatz an

$$r_N = k c_N^n c_A^m, \quad (21)$$

so ergibt sich aus (20):

$$(\rho c_p + W) \frac{dT}{dt} = (-\Delta H_R) k c_N^n c_A^m \quad (22)$$

Die in dieser Gleichung auftretenden Konzentrationen können (bei adiabatischer Fahrweise) unter Berücksichtigung der Bruttostöchiometrie durch die Temperatur ersetzt werden.

Für die Konzentration der Schlüsselkomponente  $\text{HNO}_3$  gilt stets:

$$c_{\text{No}} - c_N = \frac{\rho c_p + W}{(-\Delta H_R)} (T - T_0) = \frac{\rho c_p + W}{(-\Delta H_R)} \Delta T, \quad (23)$$

Insbesondere ergibt sich für vollständigen Umsatz (irreversible Reaktion,  $c_N = 0$ ) die adiabatische Grenztemperaturdifferenz  $\Delta T_{\text{ad}}$ :

$$\Delta T_{\text{ad}} = \frac{(-\Delta H_R)}{\rho c_p + W} c_{\text{No}} \quad (24)$$

Aus (23) und (24) folgt für die aktuelle Konzentration  $c_N$ :

$$c_N = c_{\text{No}} \left( 1 - \frac{\Delta T}{\Delta T_{\text{ad}}} \right) \quad (25)$$

Wegen der stöchiometrischen Bilanz

$$c_{\text{No}} - c_N = (c_{\text{Ao}} - c_A) / \nu_A \quad (26)$$



ergibt sich dann:

$$c_A = c_{A0} \left(1 - \lambda \frac{\Delta T}{\Delta T_{ad}}\right) \quad (27)$$

mit

$$\lambda = \nu_A \cdot c_{NO} / c_{A0}$$

Substitution von (24), (25) und (27) in (22) und Auflösung nach der unbekanntem Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten führt zu:

$$k(T) = \frac{dT/dt}{c_{NO}^{n-1} c_{A0}^m \Delta T_{ad} \left(1 - \frac{\Delta T}{\Delta T_{ad}}\right)^n \left(1 - \lambda \frac{\Delta T}{\Delta T_{ad}}\right)^m} \quad (28)$$

Bei kleinen Reaktionsgeschwindigkeiten muß die Auswertung der thermokinetischen Messungen unter Berücksichtigung von Wärmeverlusten erfolgen. Wie gezeigt wurde, können thermokinetische Meßmethoden auch angewandt werden, wenn die Temperatursteigerung so hoch ist, daß Sieden der Reaktionsmischung auftritt. Durch von außen angelegte Kühlung läßt sich Sieden vermeiden. Die Auswertung des Temperatur-Zeit-Verlaufs der Reaktionsmischung und des Kühlmittels ist allerdings aufwendiger. Deshalb wurden die meisten Messungen unter adiabatischen Bedingungen durchgeführt. Die zur Auswertung notwendigen Werte für  $W$  und  $c_p$  wurden durch Messungen in der üblichen Weise ermittelt.

#### 4.2.6 Bestimmung der Reaktionsenthalpie

Abbildung 26 zeigt einen typischen Temperatur-Zeit-Verlauf unter adiabatischen Bedingungen. Beim Einsetzen der Reaktion nach einer von der Konzentration und Temperatur abhängigen Induktionszeit steigt die Temperatur steil an. Ist die Temperatur anschließend mehr als drei Minuten konstant, wird die Messung durch Zugabe von 500 ml  $H_2O$  abgebrochen und der Gehalt an  $HNO_3$  ermittelt. Es zeigte sich bei allen Versuchen, daß trotz der Temperaturkonstanz über 3 Minuten noch  $HNO_3$  gefunden wurde. Das be-

stätigt die schon bei den diskontinuierlichen Messungen beobachtete Erscheinung, daß bei geringen  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationen die Reaktion zum Erliegen kommt. Zur Berechnung der Reaktionsenthalpie wurde Gl. (24) benutzt, indem  $c_{\text{NO}}$  durch  $\Delta c_{\text{N}}$  substituiert wurde. Es ergibt sich ein mittlerer Wert von:

$$H_R = -370 \text{ kJ/mol,}$$

der mit dem aus einer thermodynamischen Abschätzung erhaltenen Wert von  $-427 \text{ kJ/mol}$  recht gut übereinstimmt.

#### 4.2.7 Überprüfung des makrokinetischen Gesetzes

Die Überprüfung bzw. Ermittlung der Makrokinetik der Denitrierung durch Auswertung der Messungen unter adiabatischen Bedingungen erfolgte nach Gl. (28). Dazu wurde aus dem Kurvenverlauf von T gegen t die Steigung  $dT/dt$  intervallweise numerisch bestimmt. Für die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wird angenommen, daß sie der Arrhenius-Funktion folgt, also die Auftragung  $\ln k$  gegen  $1/T$  eine Gerade ergibt. Es wurde nun so vorgegangen, daß ausgehend von wenigen Meßwerten in der Nähe des Wendepunktes der T,t-Kurve unter ständiger Erhöhung der Anzahl der Meßwerte Ausgleichsgeraden der Art

$$\ln k = a - b \cdot 1/T \quad (29)$$

berechnet wurden, wobei die Ordnungen m und n im Bereich von  $1 \leq (m,n) \leq 4$  variiert wurden. Dabei ergab sich, daß die meisten Meßwerte dann auf der Geraden untergebracht werden konnten, wenn  $m = 2$  und  $n = 3$  gewählt wurden. Gleichzeitig weisen die mit diesen Ordnungen berechneten Ausgleichsgeraden das höchste Bestimmtheitsmaß auf und i.a. können für diesen Fall auch die meisten Wertpaare mitberücksichtigt werden. Typische Auftragungen von  $\ln k$  gegen  $1/T$  zeigt Abb. 27. Die größte statistische Signifikanz ergibt sich dabei für den folgenden makrokinetischen Ansatz:

$$r_{\text{N}} = k c_{\text{A}}^2 c_{\text{N}}^3 \quad (12)$$

Das stimmt überein mit den Ordnungen, die aus den kontinuierlichen und diskontinuierlichen Messungen im Rührkessel erhalten wurden.

Allerdings zeigt sich, daß die scheinbare Aktivierungsenergie von der HCOOH-Konzentration abhängig ist. Die Ergebnisse für  $E_A$  sind in Abb. 28 dargestellt. Danach steigt die Aktivierungsenergie von dem für die unter isothermen Bedingungen durchgeführten kontinuierlichen und diskontinuierlichen Messungen erhaltenen Wert von 136 kJ/mol auf 200 kJ/mol für  $c_A = 14$  mol/l. Die in Abb. 28 gezeigten Meßwerte legen es nahe, den Verlauf durch hyperbolische Funktionen darzustellen. Die eingezeichnete Kurve, die die Meßwerte gut approximiert, wird durch folgende Funktion beschrieben:

$$E_A = \frac{1}{2}(E_A' + E_A'') + \frac{1}{2}(E_A' - E_A'') \tanh(0,5 c_A - 5) \quad (30)$$

mit  $E_A = 200$  kJ/mol und  $E_A' = 136$  kJ/mol. Für den Verlauf des präexponentiellen Faktors wird eine entsprechende Beschreibung gewählt:

$$\ln k_O = \frac{1}{2} \cdot (\ln k_O' + \ln k_O'') + \frac{1}{2} (\ln k_O' - \ln k_O'') \tanh(0,5 c_A - 5) \quad (31)$$

mit  $k_O = 6,03 \cdot 10^{28}$  und  $k_O = 1,45 \cdot 10^{16}$  (l/mol)<sup>4</sup> s<sup>-1</sup>.

#### 4.2.8 Beschreibung der Dosierphase

Die bisherigen Untersuchungen haben ergeben, daß die Geschwindigkeit der Denitrierung über den gesamten in Frage kommenden Konzentrationsbereich durch Gl. (12) beschrieben wird, wobei allerdings die scheinbare Aktivierungsenergie und der präexponentielle Faktor von der HCOOH-Konzentration abhängig ist:

$$-\frac{dc_N}{dt} = k_O \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} c_A^2 c_N^3 \quad (32)$$

Dabei sind  $E_A$  und  $k_O$  durch Gl. (30) und (31) gegeben.

Damit kann nun auch der Reaktionsablauf während der Dosierphase beschrieben werden, insbesondere die am Ende der Dosierung vorliegenden Konzentrationsverhältnisse. Zur Lösung der Bilanzgleichungen des Semibatch-Reaktors während der Dosierphase ist auch die Kenntnis des Geschwindigkeitsgesetzes für die Abnahme der HCOOH erforderlich. Dieses lautet:

$$\frac{dc_A}{dt} = \bar{\nu}_A \frac{dc_N}{t} \quad (33)$$

Somit muß die mittlere Stöchiometrie  $\bar{\nu}_A$  bekannt sein, die sich daraus ergibt, in welchem Ausmaß die Teilreaktionen Gl. (1) bis Gl. (4) ablaufen. Zur Ermittlung des Wertes von  $\bar{\nu}_A$  wurden genaue Messungen in der Dosierphase der Denitrierung durchgeführt, wobei auch die Gaszusammensetzung ermittelt wurde. Dabei ergab sich, daß - abgesehen von sehr kurzen Zeiten unmittelbar nach Beginn der Dosierung sowie am Ende der Dosierphase - während der Dosierung die Stöchiometrie von 2 auf ca. 1,9 fällt. Bei einigen Versuchen wurden auch  $\bar{\nu}_A$ -Werte wenig größer als 2 ermittelt, die andeuten, daß in reduzierender Atmosphäre (großer Überschuß an HCOOH) bevorzugt Reaktion (3) sowie in geringem Maße auch Reaktion Gl. (4) (Reduktion zu N<sub>2</sub>) abläuft. Gegen Ende der Dosierphase tritt verstärkte Bildung von NO Reaktion Gl. (2) auf und  $\bar{\nu}_A$  kann bis auf 1,85 abfallen.

Unter Berücksichtigung eines linearen Abfalls der Stöchiometrie von 2 auf 1,9 sowie der durch die Dosierung bedingten Volumenzunahme wurden die Bilanzgleichungen mit den Geschwindigkeitsansätzen Gl. (32) und (33) numerisch gelöst. In Tab. 21 sind solche numerischen Berechnungen mit experimentellen Ergebnissen am Ende der Dosierphase gegenübergestellt. Die Messungen wurden unter Variation der Dosierzeit und der Anfangskonzentration durchgeführt. In Tab. 21 sind neben den am Ende der Dosierphase vorliegenden Konzentrationen auch die insgesamt in der Dosierphase ausreagierten Molmengen an HCOOH und HNO<sub>3</sub> angegeben. Die Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Werten ist als gut zu bezeichnen.

Das entwickelte Reaktionsmodell wurde auch auf Messungen in der 200 l-Pilotanlage angewandt. Dabei wurden jeweils 200 l HNO<sub>3</sub> (5 mol/l) innerhalb von 4 h zu 2000 mol vorgelegter HCOOH (26 mol/l) zudosiert. Die ge-

Konzentrationen und Gaszusammensetzungen werden durch das vorgeschlagene makrokinetische Modell mit guter Genauigkeit erfaßt. Es steht somit ein Modell zur Verfügung, mit dem auch die Auslegung und der Betrieb einer größeren Denitratoreinheit möglich ist.

#### 4.2.9 Induktionsperiode

Die Denitrierungsreaktion ist durch das Auftreten einer von der Temperatur und den vorliegenden Konzentrationen der Reaktionspartner im Reaktionspool abhängigen Induktionszeit gekennzeichnet. Die Induktionszeit ist vom Sicherheitsstandpunkt her eine wichtige Größe, da sich während dieser Zeit Salpetersäure in der im Reaktionsbehälter vorgelegten Ameisensäure akkumulieren kann. Unter solchen Bedingungen kann ein verzögerter Reaktionsstart mit einer plötzlichen hohen Wärme- und Gasfreisetzung und den daraus resultierenden Problemen, wie Überlastung des Kondensators, Überschäumen und Druckaufbau, verbunden sein. Besonders wichtig ist die Abschätzung der Induktionszeit, wenn der Denitrierungsprozeß durch Ausfall bestimmter Anlagenteile oder sonstiger Störfälle unterbrochen werden mußte. Bei erneutem Anfahren der Denitrierung kann die Reaktion dann wegen der jetzt vorliegenden sehr viel geringeren Säurekonzentration sehr verzögert anspringen, so daß erst nach längerer Dosierzeit ein Anspringen der Reaktion erfolgt.

Die Induktionszeiten wurden unter isothermen und adiabatischen Bedingungen bestimmt. Als Induktionszeit wurde dabei im "isothermen" Fall die Zeit festgelegt, bei der nach Zusammengeben der Reaktanden ein Temperaturanstieg von  $0,5^{\circ}\text{C}$  auftrat. Isotherm bedeutet hier, daß das Reaktionsgefäß mit einem Kühl- bzw. Heizmantel während der Induktionsperiode auf konstanter Temperatur gehalten wurde. Bei Einsetzen der Reaktion tritt in der Reaktionsmischung (trotz der Kühlung) eine Temperaturerhöhung auf. Bei der adiabatischen Fahrweise wurde der Zeitpunkt des ersten Temperaturanstiegs als Induktionszeit genommen. Es ist schon aufgrund der Meßtechnik einleuchtend, daß die adiabatisch bestimmte Induktionszeit stets kleiner war als die unter isothermen Bedingungen ermittelte. Im höheren Temperaturbereich ist die Temperaturmessung nicht günstig, des-

halb wurde die Induktionszeit nur unter isothermen Bedingungen ermittelt, wobei die Zeit bis zum Auftreten einer Druckerhöhung von 1,5 kPa als Induktionszeit definiert wurde.

Aufgrund der experimentell ermittelten Daten wurde versucht, die Induktionszeit in ihrer Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit zu beschreiben. Bei der Aufstellung eines Gesetzes zur Erfassung der bei der Denitrierung gemessenen Induktionszeiten wird davon ausgegangen, daß sich aus den Reaktanden  $\text{HNO}_3$  und  $\text{HCOOH}$  zunächst eine Zwischenverbindung bildet, die, falls ihre Konzentration einen bestimmten kritischen Wert überschreitet, die Denitrierung autokatalytisch beschleunigt /4/. Es wird angenommen, daß die Induktionszeit umgekehrt proportional der Bildungsgeschwindigkeit der autokatalytischen Substanz  $x$  ist:

$$\frac{1}{\tau} \sim \frac{dx}{dt} \quad (34)$$

Es wird nun der übliche formalkinetische Ansatz eingeführt. Mit diesem lautet das allgemeine Gesetz für die Bildungsgeschwindigkeit der autokatalytischen Substanz:

$$\frac{dx}{dt} = k_0 c_A^m c_N^n e^{-E_A/RT} \quad (35)$$

und wegen der Annahme Gl. (34) gilt dann für die Induktionszeit:

$$\frac{1}{\tau} = k_0 c_A^m c_N^n e^{-E_A/RT} \quad (36)$$

Die Ermittlung der Ordnungen erfolgte in der üblichen Weise durch Messung der Induktionszeiten bei konstanter Temperatur durch Variation der Konzentrationen. Die Ordnungen wurden zwischen 1 und 3 systematisch variiert. Es ergeben sich durch Ausgleichsrechnung für  $n = 1$  und  $m = 3$ .

Für die im etwa gleichen Konzentrationsbereich unter adiabatischen Bedingungen ermittelten Induktionszeiten ergibt sich die gleiche Konzentrationsabhängigkeit und fast die gleiche Aktivierungsenergie. Dagegen wird bei den bei höheren Temperaturen durch Druckanstieg gemessenen Induktionszeiten eine erheblich höhere Aktivierungsenergie gefunden, die im Bereich der  $\text{HNO}_3$ -Zersetzungsreaktion liegt. Die nach den 3 Methoden erzielten Ergebnisse sind in Abb. 29 zusammenfassend dargestellt. Der jeweils vermessene Konzentrationsbereich und die kinetischen Parameter enthält Tab. 22.

Beim praktischen Betrieb eines Denitrators kann es vorkommen, daß durch Störfälle die Dosierung für eine bestimmte Zeit unterbrochen werden muß. Die Konzentration der Reaktanden sind dann durch Abreaktion schon relativ gering, so daß es bei erneutem Einsetzen der Dosierung zu Komplikationen kommen kann in dem Sinne, daß die Reaktion verzögert einsetzt, also wieder eine Induktionszeit auftritt. Es wurde deshalb überprüft, ob die aufgestellten Gesetze für die Induktionszeit auch unter diesen Bedingungen noch als obere Grenze anzusehen sind.

Dabei wurde so vorgegangen, daß 50 bzw. 90% der stöchiometrisch ( $\nu_A = 2$ ) notwendigen  $\text{HNO}_3$ -Menge zudosiert wurde und nach einer Nachreaktionszeit von 1 - 5 Stunden (bei Siedetemperatur) die Mischung auf  $60^\circ\text{C}$  abgekühlt wurde. Nach Zugabe einer definierten  $\text{HNO}_3$ -Menge wurde dann die Induktionszeit durch Messung des Druckanstiegs bestimmt. Die Reaktion sprang in allen Fällen an und die gemessenen Induktionszeiten waren stets kürzer als die nach Gl. (36) für  $m = 1$  und  $n = 3$  berechneten Zeiten. Damit ist erwiesen, daß die aufgestellten Gesetze tatsächlich eine obere Grenze für die Induktionszeit darstellen. Die verkürzten Induktionszeiten sind wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß selbst bei langen Reaktionszeiten noch eine geringe Konzentration der erwähnten, unbekanntes autokatalytischen Substanz in dem Reaktionspool vorhanden ist.

Auf der Basis des erhaltenen kinetischen Gesetzes (Gl. (36)) wurden Induktionszeiten in Abhängigkeit von den Konzentrationen der Reaktanden und von der Temperatur berechnet. Die Ergebnisse sind in den Abb. 30 bis

32 wiedergegeben. Die aus den Diagrammen entnommenen Werte stellen die obere Grenze für die Induktionszeit dar.

#### 4.2.10 Einfluß von Schwer- und Edelmetallen

Technische MAW-Lösungen enthalten als Spalt- und Korrosionsprodukte Schwer- und Edelmetallsalze. Es war deshalb zu überprüfen, ob diese Salze einen katalytischen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Denitrierungsreaktion und die Induktionszeit ausüben. Die Messungen wurden nach dem thermokinetischen Verfahren bei  $c_{\text{AO}} = 14,9 \text{ mol/l}$  und  $c_{\text{NO}} = 0,41 \text{ mol/l}$  und einer Anfangstemperatur von  $41 - 42^\circ\text{C}$  ausgeführt. 50 mg Salz (Nitrat, Sulfat und/oder Chlorid) bzw. Oxid der folgenden Metalle wurden eingesetzt: Ba, Pb, Cu, Cd, Fe, Mn, Co, Ni, W, Mo, U, Pd, Rh, Ru.

Es zeigte sich, daß die zugesetzten Metallsalze das Geschwindigkeitsgesetz nicht verändern. Allerdings ergaben sich bei Zusatz von Kupfersalzen signifikant unterschiedliche Werte für  $E_{\text{A}}$  und  $k_{\text{O}}$ . Es ist hier aber der bekannte Kompensationseffekt zu berücksichtigen, daß nämlich bei tieferen Werten für  $E_{\text{A}}$  auch kleinere Werte für  $k_{\text{O}}$  auftreten, wobei sich beide Änderungen i.a. weitgehend kompensieren.

Auch bei der Ermittlung der Induktionszeit war für die Mehrzahl der untersuchten Zusätze kein Einfluß feststellbar, ebenso spielt das verwendete Anion und der Reinheitsgrad keine Rolle.

Deutliche Abweichungen traten nur bei Fe(II)- und Cu(I)-Salzen auf. Hiermit wurde die Induktionszeit auf ein Fünftel der nach Gl. (36) zu erwartenden reduziert. Da es sich hierbei um ausgesprochene Reduktionsmittel handelt, ist eine Reduktion von Nitrat zu Nitriten möglich. Tatsächlich zeigt sich, daß bei Zugabe von  $\text{NaNO}_2$  die Reaktion sofort einsetzt, also keine Induktionszeit auftritt. Nitrit könnte somit die autokatalytische Substanz oder einen Vorläufer dieser darstellen, die, sofern sie in ausreichender Menge vorliegt, die Reaktion in Gang setzt.



#### 4.2.11 Einfluß von $\text{NaNO}_3$ und $\text{H}_2\text{SO}_4$ auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Echter MAW enthält neben Salpetersäure meistens noch Natriumnitrat. Mit Hilfe der thermokinetischen Meßmethode im Bereich  $40 - 80^\circ\text{C}$  wurde deshalb überprüft, wie sich ein Zusatz von  $\text{NaNO}_3$  auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Denitrierung auswirkt. Gleichzeitig wurde auch der Einfluß von Protonen untersucht. Abb. 33 zeigt, daß mit steigender  $\text{NaNO}_3$ -Konzentration in dem Reaktionsgemisch der Temperatursprung größer wird. Dies bedeutet, daß unter den in Abb. 33 angegebenen Bedingungen auch  $\text{NaNO}_3$  denitriert wird. Unter der Voraussetzung, daß die Reaktionsenthalpien für  $\text{HNO}_3$  und  $\text{NaNO}_3$  näherungsweise gleich sind, sollte ein Zusatz von  $0,1 \text{ mol/l}$  bzw.  $0,2 \text{ mol/l}$   $\text{NaNO}_3$  eine weitere Temperatursteigerung um ca.  $10$  bzw.  $20^\circ\text{C}$  bewirken. Tatsächlich werden aber rund  $4$  bzw.  $8^\circ\text{C}$  Temperatursteigerung gemessen. Dies bedeutet einen nur etwa  $40\%$ igen Umsatz des  $\text{NaNO}_3$ . Weshalb die Reaktion danach praktisch zum Erliegen kommt, obwohl noch ein großer Überschuß  $\text{HCOOH}$  vorhanden ist, ist unklar. Für den gesamten Denitrierungsprozeß hat die Beteiligung des  $\text{NaNO}_3$  an der Denitrierung nur geringe Bedeutung. Sie setzt einen hohen Überschuß  $\text{HCOOH}$  voraus, die bei einer gewöhnlichen Denitrierung gegen Ende der Reaktion nicht mehr gegeben ist. Die Reaktion zwischen  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{HCOOH}$  erfolgt deutlich langsamer als die mit  $\text{HNO}_3$ . Der Zusatz von Protonen (in Form von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) bewirkt eine deutliche Steigerung der Denitriergeschwindigkeit. Eine Abhängigkeit von der Schwefelsäurekonzentration ist aus Abb. 34 jedoch nicht abzulesen. Die Erhöhung des Temperatursprungs durch den Säurezusatz ist darauf zurückzuführen, daß die Abreaktion der  $\text{HNO}_3$  hierbei nahezu quantitativ wird, während ohne  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Zusatz Restsalpetersäurekonzentrationen von ca.  $0,025 \text{ mol/l}$  gemessen werden.

#### 4.3 Schlußfolgerungen

In der Literatur werden gelegentlich mechanistische Vorstellungen für die  $\text{HNO}_3$ -Reduktion angeführt, die aber im wesentlichen der experimentellen Verifikation entbehren. Auch die hier durchgeführten umfangreichen Untersuchungen und die daraus ermittelten quantitativen Abhängigkeiten von den Konzentrationen und der Temperatur sind damit nicht in Einklang

zu bringen. So sind die ermittelten Reaktionsordnungen ebenso wie die präexponentiellen Faktoren physikalisch nicht interpretierbar. Angesichts der angewandten hohen Konzentrationen kann man nicht erwarten, daß sinnvolle Reaktionsordnungen auftreten. Um dies zu erreichen, müßten statt der Konzentrationen die kinetischen Aktivitäten, bzw. falls der Mechanismus unter Beteiligung von Protonen abläuft, Aciditätsfunktionen (z.B. nach Hammett) eingeführt werden. Da diese Größen nicht bekannt sind und sehr schwierig ermittelt werden können, ist eine mechanische Interpretation nicht möglich. Aus den aufgeführten Messungen ergeben sich jedoch einige wesentliche Befunde, die bei der Aufstellung eines Mechanismus zu berücksichtigen sind. So können nicht nur Radikale an den entscheidenden Reaktionsschritten beteiligt sein, sondern es müssen auch Ionen und Protonen mit auftreten, da z.B. ein deutlicher positiver Protoneffekt vorliegt, der nicht nur auf Aktivitätsänderungen zurückzuführen ist. Die Batch-Messungen in der Nachreaktionsphase ebenso wie die adiabatischen Messungen zeigen, daß die Reaktion bei geringen Konzentrationen beider Reaktanden zum Stillstand kommt. Es handelt sich dabei nicht um ein Gleichgewicht, da die Produkte (Gase) aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Diese Tatsache sowie das Auftreten einer Induktionszeit deuten an, daß die Zersetzung nach einer stationären Reaktionskette abläuft, wobei die Reaktion dann eingeleitet wird und abläuft, wenn eine autokatalytische Zwischenverbindung einen bestimmten kritischen Konzentrationswert überschreitet. Bei dieser autokatalytischen Zwischenverbindung handelt es sich um Nitritionen oder ein Folgeprodukt von Nitritionen mit  $\text{HNO}_3$  und/oder  $\text{HCOOH}$ . Ist die Bildungsgeschwindigkeit dieser Substanz nicht hinreichend groß, kommt die Reaktion zum Stillstand bzw. läuft dann nur noch sehr langsam ab. Da die Aktivierungsenergie über einen weiten Bereich variiert und auch die Gaszusammensetzung stark vom Konzentrationsbereich abhängig ist, läßt sich nicht erwarten, daß der Gesamtprozeß der Denitrierung durch einen einzigen Mechanismus beschreibbar ist.

## 5. Induktionsverhalten beim Wiederanfahren der Reaktion nach einer Dosierunterbrechung an der Pilotanlage

Neben technischen Defekten, wie z.B. dem Ausfallen der Förderpumpe oder Medienausfall sind im technischen Betrieb einer Denitrieranlage Betriebszustände denkbar, die ein Abschalten der Feeddosierung erfordern, wie z.B. folgende Ereignisse:

- Temperatur im Denitrator unterschreitet unteren Grenzwert
- Druck im Denitrator erreicht oberen Grenzwert
- Kondensatrückfluß erreicht oberen Grenzwert
- Gasfluß in der Abgasstrecke erreicht oberen Grenzwert
- Schaumsonde spricht trotz Antischaummitteldosierung an.

Diese Störfälle können je nach ihrem Umfang eine mehrstündige Dosierunterbrechung erforderlich machen. Wie schon in Abschnitt 4.2.9 angeführt, ist die Induktionszeit gerade beim Wiederanfahren der Reaktion nach einer längeren Dosierunterbrechung von großer sicherheitstechnischer Relevanz. Im folgenden werden die Versuche zur Bestimmung der Induktionszeit im Pilot-Maßstab beschrieben.

### 5.1 Versuchsdurchführung

Pro Versuch wurden 200 l Feedlösung eingesetzt. Die Feedlösung enthielt ca. 2,5 mol/l  $\text{HNO}_3$ , 1,5 mol/l  $\text{NaNO}_3$  und 0,01 mol/l  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  bzw. nur 2,5 mol/l  $\text{HNO}_3$ .

Die nach Gleichung (3) der Salpetersäure äquivalente Menge an konzentrierter Ameisensäure wurde vorgelegt und zum Sieden erhitzt. In die siedende Ameisensäure wurde die Feedlösung mit einer Dosierrate von 60 l/h eindosiert. Die Dosierung wurde für 1 Stunde unterbrochen, wenn 50, 100 bzw. 150 l Feedlösung dosiert waren. Nach der einstündigen Dosierunterbrechung unter Sieden der Lösung wurde beim Wiederanfahren die Induktionszeit bestimmt. In weiteren Versuchsreihen wurden noch folgende Versuchsparameter variiert: Dosierunterbrechung 5 bzw. 17 Stunden, verschie-

dene Salpetersäurekonzentrationen in der Feedlösung, verschiedene Dosiergeschwindigkeiten, "Einfrieren" der Reaktion bei Dosierunterbrechung durch rasches Abkühlen auf ca. 15°C.

Die Induktionszeit wurde aus dem Verlauf der Kondensatrückflußrate bestimmt. Vor Dosierbeginn wurde die Kondensatrückflußrate über die Heizdampfmenge an einen Wert von ca. 50 l/h eingestellt. Bei Beginn der Feeddosierung fällt die Kondensatrückflußrate ab und steigt bei Reaktionsbeginn durch die freiwerdende Reaktionswärme wieder an. Als Induktionszeit wurde der Zeitraum von Dosierbeginn bis zum Wiederanstieg der Kondensatrückflußrate gemessen. Zur Bestimmung der anlagenspezifischen Totzeit wurde im Stahldenitrator eine Neutralisationsreaktion durchgeführt. Da bei dieser Reaktion keine Induktionszeit auftritt, stellt der Zeitraum zwischen Dosierbeginn und Anstieg der Kondensatrückflußrate die anlagenspezifische Totzeit dar. Als Totzeit wurden 20 Sekunden gemessen.

Vor Dosierbeginn beim Wiederanfahren der Reaktion wurde die Ameisensäurekonzentration und die Nitratkonzentration durch Ionenchromatographie bestimmt. Um die Reaktion in der Probe abzustoppen, wurde diese sofort nach Probenahme neutralisiert.

## 5.2 Ergebnisse

### 5.2.1 Induktionszeit beim Wiederanfahren nach einer Dosierunterbrechung unter Sieden der Reaktionslösung

Die Abhängigkeit der Induktionszeit von der Ameisensäurekonzentration bei Wiederanfahren der Reaktion ist in Abb. 35 dargestellt. Bei einer Ameisensäurekonzentration von ca. 7 mol/l (50 l Feed dosiert) liegt die Induktionszeit bei ca. 1,2 Minuten und steigt mit sinkender Ameisensäurekonzentration weiter an, bei ca. 3,2 mol/l (100 l Feed dosiert) auf ca. 1,7 Minuten und bei ca. 1,3 mol/l (150 l Feed dosiert) auf 2,2 Minuten bei einstündiger Dosierunterbrechung.

Abb. 36 zeigt die Abhängigkeit der Induktionszeit von der Dauer der Dosierunterbrechung, wenn ca. 150 l Feedlösung bereits dosiert waren. Bei einständiger Dosierunterbrechung liegt die Induktionszeit bei ca. 2,2 Minuten und steigt nach 5-stündiger Unterbrechung auf ca. 2,7 Minuten und nach 17-stündiger Dosierunterbrechung auf ca. 3,5 Minuten an.

Mit steigender Dosierrate bzw. mit steigender Salpetersäurekonzentration in der Feedlösung sinkt die Induktionszeit. In der Feedlösung vorliegenden Natrium- und Eisennitrat beeinflusst die Induktionszeit nicht.

#### 5.2.2 Induktionszeit nach einer Dosierunterbrechung unter Köhlen der Reaktionslösung

Wird die Lösung sofort nach Dosierunterbrechung rasch abgekühlt, so wird die Reaktion eingefroren. Beim Wiederaufheizen der Lösung kommt die Reaktion bereits vor Dosierbeginn wieder in Gang, so daß bei Dosierbeginn keine Induktionsphase auftritt. Abb. 37 zeigt ein Schreiberdiagramm mit der Gasentwicklungsrate, dem Kondensatrückfluß und dem  $N_2O$ -Gehalt beim Aufheizen und bei Dosierbeginn nach 17-stündiger Dosierunterbrechung unter Köhlen der Reaktionslösung.

#### 5.2.3 Vergleich zwischen gemessener Induktionszeit und nach formalkinetischem Ansatz berechneter Induktionszeit

Tab. 23 und 24 zeigen die an der Pilotanlage nach einer Dosierunterbrechung gemessenen Induktionszeiten und die nach Gleichung (36) errechneten Induktionszeiten. Wie in Absatz 4.2.9 beschrieben, erhält man mit Gleichung (36) die maximal möglichen Werte und sollte bei Wiederanfahren der Reaktion nach einer Dosierunterbrechung stets kürzere Induktionszeiten messen. Dies ist wie aus Tab. 23 hervorgeht jedoch erst bei niedriger Ameisensäure- und bei höherer Salpetersäurekonzentration der Fall, denn die für uns relevanten kinetischen Parameter (Tab. 22, Bereich II) gelten für folgende Konzentrationsbereiche:

Ameisensäure 2 bis 12 mol/l und Salpetersäure 0,2 bis 0,4 mol/l. Der Kon-

zentrationbereich der Salpetersäure wird jedoch bei hoher Ameisensäurekonzentrationen, d.h. wenn erst 50 l Feed dosiert wurde, bei weitem nicht erreicht. Hier konnten vor dem Wiederaanfahren der Reaktion nur noch Spuren von Salpetersäure nachgewiesen werden, so daß der aktuelle Salpetersäuregehalt aus der während der Induktionszeit zudosierten Menge abgeschätzt werden mußte.

Wenn der für den mathematischen Ansatz (36) zutreffende Konzentrationsbereich an Salpetersäure erreicht wird (nachdem ca. 150 l Feed dosiert wurde) liegen die errechneten Induktionszeiten wie erwartet über den gemessenen Werten.

Abb. 38 zeigt die unter "isothermen" Bedingungen aufgestellte Kurve. In diese Kurve sind die in der Pilotanlage gemessenen Werte eingezeichnet. Wie schon oben beschrieben, liegen erst bei höheren Salpetersäurekonzentrationen (wenn bereits 150 l Feedlösung dosiert wurde) die an der Pilotanlage gemessenen Induktionszeiten wie zu erwarten unter der Kurve.

Die teilweise großen Schwankungen bei den berechneten Werten sind auf Schwierigkeiten bei der Säurebestimmung zurückzuführen. Die Lösung reagiert schon bei der Probenahme weiter, so daß trotz schnellem Abstoppen der Reaktion durch Neutralisation der Proben Streuungen bei den gemessenen Werten auftreten.

## 6. Fehlerbaumanalyse der Pilotanlage

### 6.1 Problemstellung

Als Ergänzung zu Störfalluntersuchungen an der Pilotanlage sollte eine Fehlerbaumanalyse im Hinblick auf folgende "TOP-Ereignisse" durchgeführt werden:

- Überschäumen der Lösung in den Kondensator
- Gasfluß übersteigt Maximalwert
- Reaktionsgastemperatur übersteigt Maximalwert
- Kondensatrückfluß übersteigt Maximalwert
- Denitratorruck übersteigt Maximalwert.

Es werden zuerst Teilsysteme beschrieben und eine Fehlerbaumanalyse ihrer Ausfälle durchgeführt. In den Betrachtungen wurde menschliches Versagen als Komponente in den Fehlerbäumen nicht berücksichtigt.

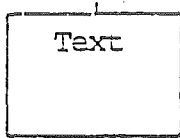
Da die Denitrierungsanlage ohne Regelkreise betrieben wird (einzige Ausnahme ist das Ein- und Ausschalten der Dosierpumpe für das Antischaummittel), wird in den Fehlerbäumen unterstellt, daß keine Fehlbedienung vorkommt, d.h. aufgrund der angezeigten Meßwerte werden Pumpen, Kugelhähne und Steuerventile richtig betätigt. Ferner wird in den Fehlerbäumen unterstellt, daß alle Handventile in ihrer richtigen Stellung sind.

## 6.2 Terminologie der Fehlerbaumanalyse

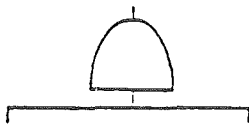
Ein Fehlerbaum stellt die logischen Verknüpfungen von Bedingungen, die zum Eintritt eines TOP-Ereignisses führen, graphisch dar. Alle beteiligten Komponenten werden mit ihrem Ausfallverhalten als Basisereignisse in den Fehlerbaum eingeführt.

Die Auswertung des Fehlerbaumes ergibt alle Ereignismengen (Cut Sets), die ein System in den als TOP-Ereignis definierten Zustand versetzen.

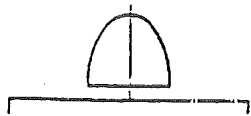
Die bisher in den Fehlerbäumen verwendeten Symbole sind im folgenden zusammengestellt:



Kommentarfeld zur Beschreibung des Ereignisses bzw. des Zustandes



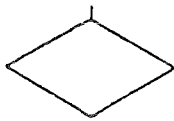
UND - Gatter



ODER - Gatter



Basisereignis, das nicht mehr weiter aufgelöst wird



Weitere Auflösung des Basisereignisses zunächst ausgesetzt



Basisereignis, in dem ein Fehlerbaum ansetzt

Mit den Ausfalldaten der Einzelereignisse der Cut Sets können deren Ausfallhäufigkeiten und Unverfügbarkeiten ermittelt werden. Die Definitionen dieser Begriffe wird hier kurz angegeben.

Ausfallhäufigkeit  $H(t)$

$H(t)$  = Erwartungswert (Anzahl der Ausfälle im Intervall  $(0,t)$ )

Unverfügbarkeit  $U(t)$

$U(t)$  = Wahrscheinlichkeit (betrachtete Einheit ist zum Zeitpunkt  $t$  ausgefallen)

Die Eingangsdaten für die Rechnungen sind die Ausfallraten und Reparaturzeiten der einzelnen Komponenten. Wenn Ausfallrate und Reparaturzeit nicht vorliegen, wird die Ausfallwahrscheinlichkeit der betreffenden Komponente angegeben.

Sie wird wie folgt definiert:

$Q(t)$  = Wahrscheinlichkeit (betrachtete Einheit fällt innerhalb des Zeitintervalls  $(0,t)$  aus)



oder für stand-by-Komponenten

Q (t) = Wahrscheinlichkeit (betrachtete Einheit versagt bei Anforderung)

### 6.3 Beschreibung der Teilsysteme

#### 6.3.1 Wasteeinspeisung

Die Feedeinspeisung für den Denitrator ist in Abb. 39 schematisch dargestellt und setzt sich im Prinzip aus folgenden Komponenten zusammen:

04 Vorlagebehälter	V = 0,85 m <sup>3</sup> , Ø = 850 mm, h = 1650 mm
P 104 Dosierpumpe	Schlauchpumpe (Delasco), V 20 - 120 l/h Gegendruck 2 bar, Leistungsaufnahme 0,25 kW
P 105 Probenahmepumpe	Schlauchpumpe (Multifix), V <sub>max</sub> 50 l/h Leistungsaufnahme 80 W
A 105 Airlift	max. 2,5 m <sup>3</sup> /h Luft
A 106 Airlift	max. 5 m <sup>3</sup> /h Luft
037 und 038 Airlifttopf	
JS 106 Luftjet	Manometrische Saughöhe 7,5 m WS V 1,5 m <sup>3</sup> /h
V 600 und V 601 Ventile	
MV 213 Magnetventil	Luftversorgung, stromlos geschlossen
MV 210 Magnetventil	Luftversorgung Airlift, 2. Stufe, stromlos geschlossen
PSV 211 Pneumatisches Steuerventil	Steuerventil Airlift 2. Stufe, stromlos und luftlos geschlossen

MV 212 Magnetventil	Luftversorgung Airlift, 1. Stufe, stromlos geschlossen
PK 602 Pneumat. Kugelhahn	Absperrorgan für Feedlösung Airlift/Dosierpumpe, bei Strom- bzw. Luftausfall bleibt der Kugelhahn in der jeweiligen letzten Stellung stehen.

Aufgrund der Ermittlung der Säurekonzentration im Waste (hierzu wird eine Probe aus dem Vorlagebehälter 04 mittels Probenahmepumpe P 105 entnommen), werden Dosierrate und Ameisensäurevorlage bestimmt. Die Förderung aus dem Vorlagebehälter 04 in den Denitrator 03 erfolgt entweder mit der Dosierpumpe P 104 oder über das Airliftsystem, wobei die Dosierrate während der Reaktion nach der Gasentwicklung eingestellt wird (die Gasmeßstellen sind in Abb. 40 lokalisiert).

Wird bei der Feedförderung einer der folgenden Zustände registriert, so wird die Förderung eingestellt:

- Temperatur im Denitrator unterschreitet unteren Grenzwert
- Abgastemperatur nach dem Kondensator überschreitet oberen Grenzwert
- Schaumsonde spricht trotz laufender Antischaummittelpumpe an
- Druck im Denitrator überschreitet oberen Grenzwert
- Kondensatrückfluß in den Denitrator überschreitet oberen Grenzwert
- Gasfluß in der Abgasstrecke überschreitet oberen Grenzwert.

Über die letzten 3 Meldungen wird festgestellt, daß die Reaktion im Denitrator zu heftig verläuft.

### 6.3.2 Abgasstrecke und Kondensatrückführung

Die bei der Denitrierung entstehenden Gase werden über die Abgasstrecke gereinigt und an die Atmosphäre abgegeben. Die Abgasstrecke und die dazugehörige Kondensatrückführung sind in Abb. 40 schematisch dargestellt. Die Darstellung enthält folgende Komponenten:

031	Kondensator	$\varnothing = 300 \text{ mm}$ $h = 1500 \text{ mm}$ Ausführung als Rohrbündelkondensator Leistung ca. 45 000 kcal/h Austauschfläche 5,15 m <sup>2</sup>
06	Abgaswäscher	
P108	Umwälzpumpe Waschkolonne	Kreiselpumpe, V max 3 m <sup>3</sup> /h Gegendruck 3 bar, Leistungsaufnahme 0,55 kW
P109	Pumpe für Abgasanalyse	Membranpumpe, V 150 l/h, Gegendruck 1500 mm WS
J122	Dampfjet	Manometrische Saughöhe 5,6 m WS, manometrische Druckhöhe 8 m WS, V 0,7 m <sup>3</sup> /h bei 60°C V 1,2 m <sup>3</sup> /h bei 20°C
PSV214	Pneumatisches Steuerventil	Oxydationsluft, strom- und luftlos geschlossen
PK410	Pneumatischer Kugelhahn	Treibdampf 6 bar, bei Strom- bzw. Luftausfall bleibt der Kugelhahn in der jeweiligen letzten Stellung stehen.

V800, V801, V802	Ventile in der Rücklaufleitung
V111, V106	Ventile im Kühlwassersystem
V704, V705	Ventile in der Entlüftung
V807, V808, V809	Ventile in der Umwälzstrecke des Abgaswäschers.

Die Hauptkomponenten der Abgasstrecke sind Kondensator 031 und Abgaswäscher 06.

Der Kondensator dient zur Abkühlung des Abgases auf ca. 30°C und zur Auskondensation der aus dem Denitrator ausströmenden Dämpfe. Im Rücklauf zwischen Kondensator und Denitrator fließt das Kondensat in den Reaktionsraum zurück. Für den Fall, daß der Kondensator schnell entleert werden soll, erfolgt die Entleerung mit dem Dampfjet J122.

Mit dem Abgaswäscher kann die mitgerissene Ameisensäure ausgewaschen und NO zu NO<sub>2</sub> durch die Zufuhr von Preßluft oxidiert werden; zur Zeit wird von der Oxidationsmöglichkeit kein Gebrauch gemacht.

In der Abgasstrecke sind eine Reihe von Meßkreisen eingebaut, die folgende Eigenschaften des Abgases überwachen:

#### Temperatur

- Abgas aus dem Denitrator
- Abgas aus dem Kondensator
- Abgas aus dem Abgaswäscher (2 x)

#### Durchfluß

- Abgas aus dem Abgaswäscher

### Qualität

- NO aus dem Kondensator
- NO aus dem Abgaswäscher
- N<sub>2</sub>O aus dem Abgaswäscher
- CO<sub>2</sub> aus dem Abgaswäscher
- NO<sub>2</sub> aus dem Abgaswäscher
- Explosionsgefährliches Gas/Luftgemisch in der Abgasstrecke

Ferner können durch Meßkreise folgende Größen registriert werden:

### Durchfluß

- Oxidationsluft in den Gaswäscher
- Kondensat aus dem Kondensator

### Temperatur

- Kondensat aus dem Kondensator
- Kühlwasser aus dem Kondensator

### 6.3.3 Rührsystem, Heizung und Kühlung des Denitrators

Abb. 41 stellt Rührsystem, Heizung und Kühlung des Denitrators schematisch dar. Die Systeme setzen sich im wesentlichen aus folgenden Komponenten zusammen:

PK104	Pneumatischer Kugelhahn	Bei Strom- bzw. Luftausfall bleibt der Kugelhahn in der jeweiligen letzten Stellung stehen.
PK201	Pneumatischer Kugelhahn	wie PK104
PK107	Pneumatischer Kugelhahn	wie PK104

PK108	Pneumatischer Kugelhahn	wie PK104
PSV307	Pneumatisches Steuerventil	Strom- und luftlos geschlossen (Regelkreis wird nicht mehr benutzt)
KA506	Bimetallkondensat- abscheider	
V109, V110, V103,		Ventile der Kühlleitung
V200, V202, V208, V209		Ventile der Rührluft
V301, V306, V308		Ventile der Dampfleitung
V505, V507, V508		Ventile des Kondensatrücklaufes

Weitere Angaben:

Mantelheizung	Leistung bei 3 bar 1000 kcal/h Austauschfläche 1,42 m <sup>2</sup>
Kühlschlange	Austauschfläche 2,8 m <sup>2</sup>

Der Boden und der untere Teil des Denitrators sind mit einer Mantelheizung-Kühlung versehen. Durch ein Verriegelungssystem wird eine gleichzeitige Heizdampf- und Kühlwasserzufuhr zum Denitratormantel verhindert, d.h. Kugelhahn PK107 ist geschlossen, wenn Steuerventil PSV307 geöffnet ist und umgekehrt. Zum Herunterkühlen der Flüssigkeit im Denitrator bei Störfällen wird Kühlwasser in die Kühlschlange eingeleitet (Öffnen von Kugelhahn PK104). Durch eine entsprechende Umschaltung kann die Kühlschlange zum Heizen des Denitrators benutzt werden, da kein Gebrauch von dieser Möglichkeit gemacht wird, wird diese Heizmöglichkeit in der Analyse nicht mit berücksichtigt.

Nach Beendigung der Denitrierung wird Preßluft über das Rührsystem in den unteren Bereich des Denitrators eingeleitet, um eine Umwälzung der Feststoffe zu bewirken (Öffnen des Kugelhahns PK201). Damit werden Sedimentationen verhindert.

Folgende Meßkreise sind in diesen Teilsystemen eingebaut:

#### Temperaturmessung

- Kühlwasser in den Denitratormantel
- Kühlwasser aus dem Denitratormantel
- Kondensat (Heizdampf) aus dem Denitratormantel

#### Durchflußmessung

- Preßluft für Rührsystem.

Der Durchflußmeßkreis des Rührsystems ist z.Zt. nicht vorhanden, wird eingebaut. Diese Meßstelle wurde aufgrund von Diskussionen vorgeschlagen, da durch eine mögliche Fehlbedienung bzw. durch einen Komponentendefekt, Preßluft während der Denitrierung in den Denitrator eingeleitet würde. Damit ergäbe die Messung des Gasflusses in der Abgasstrecke einen falschen Wert für die Gasentwicklung und möglicherweise könnte der Druck im Denitrator zu groß werden.

#### 6.3.4 Notwassersystem und Antischaummitteleinspeisung

Notwassersystem und Antischaummitteleinspeisung sind in Abb. 42 schematisch dargestellt und setzen sich aus folgenden Komponenten zusammen:

032 Antischaummittelbehälter	$V = 0,01 \text{ m}^3$ $\varnothing = 200 \text{ mm}$ $h = 350 \text{ mm}$
034 Notwasserbehälter	$V = 0,4 \text{ m}^3$ $\varnothing = 750 \text{ mm}$ $h = 1050 \text{ mm}$

P101 Dosierpumpe	Kurzhubelektromagnet-Kolben- membranpumpe mittlere Lei- stungsaufnahme 23 W, $V_{\max}$ 7,5 l/h Gegendruck $_{\max}$ 3 bar
PK115 Pneumatischer Kugelhahn	Bei Strom- bzw. Luftausfall bleibt der Kugelhahn in der jewei- ligen letzten Stellung stehen
V803 Ventil	

Das Notwassersystem und die Antischaummitteleinspeisung werden beim Erreichen bestimmter Zustände eingeschaltet.

Sollte eine sehr heftige Reaktion im Denitrator stattfinden, kann dies durch die Meßwerte "Druck im Denitrator zu hoch", "Rücklauf aus dem Kondensator in den Denitrator zu groß" und "Gasfluß in der Abgasstrecke zu groß" festgestellt werden. Wenn die Heftigkeit der Reaktion durch Abstellung von Wasteförderung und Mantelheizung sowie Wärmeentzug durch Denitrator Kühlung nicht reduziert wird, wird das Notwasser durch das Öffnen des Kugelhahnes PK115 (Abb. 42) in den Denitrator eingeleitet. Die damit bewirkte rasche Abkühlung und Verdünnung des Reaktionsgemisches führte zu einem sofortigen Ende der Reaktion.

Im Falle von starkem Schäumen im Denitrator, das durch eine Schaummessung im Denitrator registriert wird, wird Antischaummittel mit der Dosierpumpe P101 (Abb. 42) eingespeist, wobei die Einschaltung der Dosierpumpe entweder durch Handregelung oder "Regelkreis" eingeschaltet wird.

Folgender Meßkreis ist eingebaut:

Schaummessung

- Schaumhöhe (Grenzwert) im Denitrator



## 6.4 Fehlerbäume der Teilsysteme

In diesem Kapitel werden die einzelnen Fehlerbäume der Teilsysteme und die Randbedingungen bei ihrer Erstellung angegeben.

### 6.4.1 Wasteinspeisung

Findet im Denitrator eine heftige Reaktion statt, wird die Wasteinspeisung abgebrochen. Es wird an dieser Stelle nur auf die Abstimmung der Förderung eingegangen, die zur Reduzierung der Reaktion unbedingt notwendig ist. Aufgrund der Konstruktion des Airliftsystems ist das Versagen der Abstimmung der Förderung wesentlich unwahrscheinlicher als das Versagen der Abstimmung der Wastepumpe (beim Airliftsystem müssen z.B. mehrere Ventile und/oder Steuerleitungen defekt sein).

Fehlerbaum 1 (Abb. 43) beschreibt die Ereignisse, die zum Ausbleiben der Abstimmung der Wastepumpe bei einer heftigen Reaktion führen; die Basisereignisse sind defekte Meßkreise (falsche Werte werden registriert) und defekte Steuerleitung (Abstimmung bleibt wegen Defekt aus).

### 6.4.2 Abgasstrecke und Kondensatrückführung

Hier wird nur der Ausfall des Kondensators betrachtet. Die Folge von einem Ausfall des Kondensators wäre eine hohe Abgastemperatur in der Abgasstrecke nach dem Kondensator.

Im Fehlerbaum 2 (Abb. 44) sind die Ereignisse angegeben, die zum Ausfall des Kondensators führen. Es wurde unterstellt, daß die Ventile V106 und V111 (siehe Abb. 40) nicht irrtümlich geschlossen wurden (Ausschließen von menschlichem Versagen).

### 6.4.3 Rührsystem, Heizung und Kühlung

Wie bereits im Abschnitt 6.3.2 geschildert, wird Preßluft im unteren Teil des Denitrators nach Beendigung der Denitrierung zwecks Umwälzung

eingeleitet. Als Störung wäre die unbeabsichtigte Einleitung von Preßluft während der Denitrierung zu überlegen. In diesem Fall müßten folgende Bedingungen erfüllt sein:

- a) der Kugelhahn PK201 defekt und wegen Defekt geöffnet,
- b) der Durchflußmeßkreis im Einleitungsstrang defekt,
- c) Ventil V208 oder V209 defekt und wegen Defekt geöffnet.

Wenn diese drei Ereignisse gleichzeitig vorkommen, ist eine unregistrierte Einleitung von Preßluft in den Denitrator möglich, was die Druck- und Gasflußverhältnisse stört. Ferner muß davon ausgegangen werden, daß die Ventile V200 und V202 geöffnet sind. Wegen der Einfachheit des Störfalles erübrigt sich eine Darstellung mit einem Fehlerbaum.

Nach Abstellung der Wasteförderung wegen heftiger Reaktion wird die Dampfzufuhr im Denitratormantel unterbrochen und Kühlwasser in die Denitrator kühl schlange eingeleitet. Die Fehlerbäume 3 und 4 (Abb. 45 und 46) beschreiben die Verknüpfungen der Ereignisse, die zum Ausbleiben der Abstellung der Heizung sowie zum Ausfall der Kühlung führen. Da in diesem Bericht menschliches Versagen ausgeklammert wird, wurde in den Fehlerbäumen die Fehlbedienungen weggelassen, daß Ventil V308 (Heizung) irrtümlich geöffnet und Ventile V103, V109 bzw. V110 (Abbildung 38) irrtümlich geschlossen wurden.

Ist Ventil V308 (Abb. 41) geöffnet, wird die Dampfzufuhr zum Denitrator durch Schließen des Steuerventiles PSV307 nicht unterbrochen.

#### 6.4.4 Notwassersystem und Antischaummitteleinspeisung

Bei einer heftigen Reaktion im Denitrator wird Notwasser in den Denitrator eingeleitet, falls die im Abschnitt 6.3.4 erwähnten Maßnahmen zur Verminderung der Heftigkeit ausbleiben bzw. erfolglos sind. Der Fehlerbaum 5 (Abb. 47) beschreibt den Ausfall des Notwassersystems.

Wenn starkes Schäumen im Denitrator eintritt, wird, ausgelöst durch die Schaummessung, Antischaummittel in den Denitrator eingespeist. Der Ausfall des Antischaummittels wird mit dem Fehlerbaum 6 (Abb. 48) beschrieben, dabei wurde davon ausgegangen, daß das Ventil V 803 (Abb. 42) nicht irrtümlich geschlossen wurde.

#### 6.5 Ausfalldaten der Teilsysteme

Die Ausfallraten entstammen zum größten Teil einer vorläufigen Auswertung der SRS Datenbank /13/. In Tab. 25 sind die Ausfalldaten der einzelnen Komponenten, die in den verschiedenen Fehlerbäumen auftreten, zusammengefaßt.

In den Spalten sind von links nach rechts aufgelistet:

- die Nummer des Basisereignisses in dem zugehörigen Fehlerbaum
- die Bezeichnung der betroffenen Komponenten
- eine Beschreibung des Fehlerereignisses
- die Angabe der Reparaturzeit
- die Ausfallwahrscheinlichkeit pro Jahr, falls Ausfallrate und Reparaturzeit nicht vorhanden

Bei dem Kondensator wurden für die Rechnung die Basisereignisse "Mantel defekt" und "Rohrbündel defekt" zusammengefaßt.

Für die Preßluft- und Kühlwasserversorgung liegen z.Zt. keine Werte für Ausfälle vor. Wie aus den Fehlerbäumen in Kapitel 6.4. erkennbar, führt der Ausfall von Preßluft bzw. Kühlwasser direkt zum TOP-Ereignis. Um Werte für die Ausfälle abzuschätzen, sind Kenntnisse der Preßluft- und Kühlwasserversorgung notwendig.

#### 6.6 Ausfallanalyse der Teilsysteme

Den Ermittlungen der Ausfallhäufigkeiten usw. wurde eine Denitrierungszeit von 10 h zugrunde gelegt, d.h. die Ergebnisse beschreiben das Aus-

fallverhalten der Teilsysteme während dieser Denitrierungszeit. Grund für den Bezug auf eine kurze Zeitspanne ist die Tatsache, daß die Anlage diskontinuierlich betrieben wird und somit die Ermittlungen mit einer Beobachtungszeit von einem Jahr (wie allgemein üblich für eine kontinuierlich betriebene Anlage) nicht sinnvoll sind.

#### 6.6.1 Wasteeinspeisung

Die Ergebnisse der Rechnungen für das TOP-Ereignis "Abstellung der Wastepumpe versagt" (Fehlerbaum 1, Abb. 43) sind in Tab. 26 angegeben. Im Prinzip ist nur das erste Cut-Set "Steuerleitung defekt" von Bedeutung; damit liegt die Häufigkeit des TOP-Ereignisses bei  $1,8 \text{ E-6}$  pro Denitrierung.

#### 6.6.2 Kondensator

In der Tab. 27 sind die Ausfallhäufigkeiten und Unverfügbarkeiten der Cut-Sets für den Ausfall des Kondensators (Fehlerbaum 2, Abb. 44) zusammengestellt. Für das Cut-Set Nr. 3 "Ausfall der Kühlwasserversorgung" kann z.Zt. keine Angabe gemacht werden, da Kenntnisse bzw. Ausfalldaten der Kühlwasserversorgung des INE nicht vorliegen. Ohne Berücksichtigung von Cut-Set Nr. 3 liegt die Ausfallhäufigkeit des Kondensators bei  $7,8 \text{ E-4}$  pro Denitrierung.

#### 6.6.3 Rührsystem, Kühlung und Heizung

Es wurde im Abschnitt 6.4.3 auf ein unbeabsichtigtes Einleiten von Preßluft in den Denitrator über das Rührluftsystem eingegangen. Zum Zeitpunkt der Erstellung dieses Berichtes war keine Durchflußmeßstelle in der Preßluftleitung zum Denitrator vorhanden. Geht man von einem Defekt des Kugelhahnes PK201 sowie von einem defekten Ventil V802 bzw. V801 aus, kommt eine Einleitung von Preßluft in den Denitrator zustande. Dafür läßt sich eine Häufigkeit von  $1,9 \text{ E-9}$  pro Denitrierung abschätzen. Unbeabsichtigtes Einleiten von Preßluft ist jedoch an dem Ansteigen des  $\text{NO}_2$ -Gehalts im Abgas erkennbar.

In Tab. 28 sind die Daten des TOP-Ereignisses "Abstellen der Denitratorheizung versagt" bei heftiger Reaktion (Fehlerbaum 3, Abb. 45) zusammengestellt. Der Hauptbeitrag zu diesem Wert ist der Defekt des Steuerventils mit einer Ausfallhäufigkeit von  $5,0 \text{ E-5}$  pro Denitrierung.

Die Ergebnisse der numerischen Auswertung des Fehlerbaumes 4 (Abb. 46) "Ausfall der Kühlung" sind in Tab. 29 enthalten. Für die Cut-Sets Nr. 7 und 8 sind wiederum Ausfalldaten der Preßluft- und Kühlwasserversorgung des INE notwendig, um ihre Beträge zum "Ausfall der Kühlung" abzuschätzen. Ohne Berücksichtigung der Ausfälle von Preßluft und Kühlwasser ergibt sich eine Häufigkeit für den Ausfall der Kühlung von  $7,7 \text{ E-4}$  pro Denitrierung. Nach der Tab. 29 sind die Hauptbeiträge "Kurzfristiger Stromausfall" mit einer Ausfallhäufigkeit von  $5,7 \text{ E-4}$  und "Rohrleitung defekt" mit einer Ausfallhäufigkeit von  $1,4 \text{ E-4}$ .

#### 6.6.4 Notwassersystem und Antischaummitteleinspeisung

Für den Ausfall des Notwassersystems (Fehlerbaum 5, Abb. 47) sind die Ausfalldaten der Cut-Sets in der Tab. 30 zusammengestellt. Die Ausfallhäufigkeit (Summe über alle Cut-Sets) liegt bei  $7,7 \text{ E-4}$  pro Denitrierung. Die Hauptbeiträge zu diesem Wert sind "Kurzfristiger Stromausfall" mit einer Ausfallhäufigkeit von  $5,7 \text{ E-4}$  und "Rohrleitung defekt" mit einer Ausfallhäufigkeit von  $1,4 \text{ E-4}$ .

Die numerische Auswertung des Fehlerbaumes 6 (Abb. 48) "Ausfall des Antischaummittels" ergibt eine Ausfallhäufigkeit von  $1,6 \text{ E-3}$  pro Denitrierung. Die Ausfallhäufigkeit der dazu beitragenden Cut-Sets sind in Tab. 31 aufgeführt. Die größten Beiträge zum Ausfall des Antischaummittels sind "Mechanischer Defekt der Dosierpumpe" mit einer Ausfallhäufigkeit von  $7,0 \text{ E-4}$  und "Kurzfristiger Stromausfall" mit einer Ausfallhäufigkeit von  $5,7 \text{ E-4}$ .

#### 6.7 Analyse der TOP-Ereignisse

In diesem Kapitel wird die Denitrierungsanlage im Hinblick auf die im Kapitel 6.1 angegebenen TOP-Ereignisse untersucht.

### 6.7.1 TOP-Ereignis "Überschäumen in den Kondensator"

Wenn starkes Schäumen im Denitrator stattfindet, wird Antischaummittel in den Denitrator eingespeist sowie die Wasteförderung abgebrochen. Diese Maßnahmen erfolgen aufgrund einer Messung der Schaumhöhe im Denitrator. Wenn diese beiden Maßnahmen ausbleiben, schäumt der Denitratorinhalt in den Kondensator über.

Fehlerbaum 6 (Abb. 48) beschreibt den Ausfall der Antischaummitteleinspeisung. In diesem Fehlerbaum wurde der Ausfall der Stromversorgung berücksichtigt, während das Ereignis "Stromausfall" im Fehlerbaum 7 (Abb. 49) "Überschäumen in den Denitrator" ausgeklammert wurde, weil ein Stromausfall automatisch zum Abbrechen der Wasteeinspeisung führt. Es wurde im Fehlerbaum 7 (Abb. 49) nur die Abstellung der Wastepumpe berücksichtigt und nicht die des Airliftsystemes aus Gründen, die im Kapitel 6.4 bereits erläutert wurden. Mit den Ausfalldaten von Kapitel 6.5 wurden die Ausfallhäufigkeiten bzw. Ausfallwahrscheinlichkeiten für die Cut-Sets des Fehlerbaumes 7 (Abb. 49) ermittelt; dabei wurde eine Denitrationsdauer von 10 h angenommen.

Die Ergebnisse sind in Tab. 32 angegeben. Daraus ist erkennbar, daß die Ausfallhäufigkeit von Cut-Set Nr. 1 (Meßkreis für Schaummessung defekt) um mehrere Zehnerpotenzen höher liegt als die der anderen Cut-Sets. Damit wird die Häufigkeit des Ereignisses "Überschäumen in den Kondensator" durch den Ausfall des Meßkreises bestimmt, d.h. Häufigkeit beträgt  $6,8 \text{ E-}5$  pro Denitrierung.

Beschränkt man sich nur auf die Antischaummitteleinspeisung und geht davon aus, daß das TOP-Ereignis bei abgestellter Wastepumpe vorkommen könnte, wird das TOP-Ereignis durch den Fehlerbaum 6 (Abb. 48) "Ausfall der Antischaummitteleinspeisung" beschrieben; die entsprechenden Ausfallhäufigkeiten bzw. Ausfallwahrscheinlichkeiten sind im Kapitel 6.6, Tab. 31 angegeben. In diesem Fall beträgt die Häufigkeit des Überschäumens  $1,6 \text{ E-}3$  pro Denitrierung.

6.7.2 TOP-Ereignisse:

- "Denitratorndruck übersteigt Maximalwert",
- "Gasfluß übersteigt Maximalwert"

Findet im Denitrator eine heftige Reaktion statt, so wird angezeigt:

- Druck im Denitrator hoch
- Gasfluß in der Abgasstrecke hoch
- Kondensatrücklauf hoch.

Daraufhin wird die Wasteeinspeisung eingestellt und die Kühlung des Denitratorinhaltes eingeleitet.

Da zwecks Umwälzung des Denitratorinhalts Preßluft in den Denitrator eingeleitet werden kann (erst nach Beendigung der Denitrierung), könnte durch Defekte während einer Denitrierung Preßluft in den Denitrator gelangen. Die Folgen wären ein Aufbau des Denitratorndrucks sowie eine Erhöhung des Gasflusses in der Abgasstrecke. Die Häufigkeit für dieses Ereignis wurde im Abschnitt 6.6.3 auf  $1,9 \text{ E-9}$  pro Denitrierung abgeschätzt. Beim Auftreten dieses Ereignisses werden Denitratorndruck und Gasfluß in der Abgasstrecke steigen, aber der Kondensatrücklauf bleibt unverändert, vorausgesetzt, daß die Reaktion nicht heftig verläuft.

Fehlerbaum 8 (Abb. 50) beschreibt das TOP-Ereignis "Unterbindung der Reaktion versagt". Bei diesem Störfall wird das gleichzeitige Vorkommen von 4 "Ereignissen" vorausgesetzt, nämlich

- Abstimmung der Wastepumpe versagt,
- Abstimmung der Heizung versagt,
- Kühlung versagt,
- Notwasser versagt.

In diesem Fehlerbaum wurde abweichend von den Fehlerbäumen 3, 4 und 5 (Abb. 45 bis 47) für die Teilsysteme Heizung, Kühlung und Notwasser das Basisereignis "Stromausfall" weggelassen, da ein Stromausfall sofort die Wasteeinspeisung unterbricht.

Tab. 33 enthält die Ausfallhäufigkeiten einiger Cut-Sets des Fehlerbaumes 8 (Abb. 50). Die restlichen Werte sind bis zu mehreren Zehnerpotenzen kleiner als die angegebenen Werte. Für die Cut-Sets Nr. 2 und 5 wurden folgende Ausfalldaten für den Ausfall der Preßluftversorgung und Kühlwasserversorgung angenommen, die mit den Ausfalldaten der Stromversorgung vergleichbar sind, um die Größenordnungen der Cut-Sets mit diesen Medienausfällen abzuschätzen:

Ausfall der Preßluftversorgung:

Ausfallrate  $10^{-6} \text{ h}^{-1}$ , Reparaturzeit 12 h.

Ausfall der Kühlwasserversorgung:

Ausfallrate  $10^{-6} \text{ h}^{-1}$ , Reparaturzeit 12 h.

Die Ausfallhäufigkeiten der Cut-Sets sind sehr gering (kleiner  $5,0 \text{ E-15}$  pro Denitrierung).

Für den Fall "Unterbindung der Reaktion versagt" sind sehr große Werte für Gasfluß und Denitratorruck zu erwarten.

Wird davon ausgegangen, daß, unabhängig von den anderen 3 Teilsystemen, die Reaktion mit der Einleitung des Notwassers zum Erliegen gebracht wird, ist der Ausfall des Notwassers als Hauptbeitrag zum Störfall "Unterbindung der Reaktion versagt" zu betrachten. Der Ausfall des Notwassers ist im Fehlerbaum 5 (Abb. 47) beschrieben; die Ausfallhäufigkeiten sind der Tab. 30 zu entnehmen und wurden im Abschnitt 6.6.4 diskutiert.

### 6.7.3 TOP-Ereignis "Kondensatrücklauf übersteigt Maximalwert"

Findet im Denitrator eine heftige Reaktion wegen Überdosierung statt, verdampft aufgrund der hohen Wärmezufuhr (exotherme Reaktion) eine große Flüssigkeitsmenge, die im Kondensator auskondensiert wird. Der Kondensatrücklauf aus dem Kondensator zum Denitrator wird registriert.



Die Überlegungen und Ergebnisse im vorigen Abschnitt, ausgenommen "Defekt im Rührsystem", gelten auch für dieses TOP-Ereignis.

#### 6.7.4 TOP-Ereignis "Reaktionsgastemperatur übersteigt Maximalwert"

Das aus dem Denitrator ausströmende Dampf-Gas-Gemisch verläßt den Denitrator mit einer Temperatur von ca. 100°C und wird im Kondensator auf ca. 30°C abgekühlt. Sollte der Kondensator ausfallen, wird die Abgastemperatur stark steigen.

Wie im Abschnitt 6.7.3 diskutiert, hat eine hohe Dosierrate eine hohe Verdampfungsrate zur Folge, die zu einem hohen Kondensatrücklauf führt, vorausgesetzt, daß der Kondensator intakt ist. Wenn diese Verdampfungsrate sehr hoch ist, wird der Kondensator nicht in der Lage sein, das Wasser im Abgas gänzlich auszukondensieren und das Abgas auf die Betriebstemperatur abzukühlen, d.h. eine heftige Reaktion mit der damit verbundenen Verdampfungsrate führt zu einer hohen Reaktionsgastemperatur. Dieses Ereignis wurde bereits im Abschnitt 6.7.3 behandelt; wir werden uns hier nur auf den Ausfall des Kondensators beschränken.

Fehlerbaum 2 (Abb. 44) beschreibt den Ausfall des Kondensators und Tab. 27 enthält die dazugehörigen Ausfallhäufigkeiten. Ohne Berücksichtigung des Ausfalls der Kühlwasserversorgung liegt die Ausfallhäufigkeit des Kondensators bei 7,8 E-4 pro Denitrierung.

#### 6.8 Zusammenfassung der Ergebnisse und Empfehlungen

In der Fehlerbaumanalyse der Teilsysteme wird deutlich, welche Konsequenzen die Medienausfälle auf den Betrieb des Denitrators haben.

Bei einem Stromausfall:

- die Kühlung fällt aus,
- die Einspeisung des Antischaummittels fällt aus,
- das Notwassersystem fällt aus.

Hinzu kommt der komplette Ausfall aller Meßkreise und Steuerleitungen.

Die Ausfallhäufigkeit für einen Stromausfall liegt bei ca.  $6 \cdot 10^{-4}$  pro Denitrierung. Zur Verbesserung der Lage bei einem Stromausfall wird vorgeschlagen:

- Notstromversorgung für mindestens die Meßkreise
- Bypaß in der Notwasserleitung mit Handventil, um eine rasche Kühlung des Denitrators zu bewirken  
(bei Stromausfall bleibt der Kugelhahn in der letzten jeweiligen Stellung).

Ähnlich ist die Situation bei einem Ausfall der Preßluftversorgung, der folgende Ausfälle bei den Teilsystemen bewirken kann:

- Ausfall der Kühlung
- Ausfall des Notwassersystems.

Wiederum wird eine Bypaßleitung in der Notwasserleitung vorgeschlagen.

Die Konsequenzen des Kühlwasserausfalls sind:

- Ausfall des Kondensators
- Ausfall der Kühlung.

Aus der Analyse der Teilsysteme geht hervor, daß der Stromausfall (wenn relevant) den größten Beitrag zu einem Ausfall liefert außer bei dem Ausfall des Antischaummittels, bei dem der Beitrag durch den mechanischen Defekt der Dosierpumpe überwiegt.

Wie bereits erwähnt, wäre eine Notstromversorgung für mindestens die Meßkreise sowie den Einbau der Bypaßleitung in der Notwasserleitung zu empfehlen, um bei Strom- bzw. Luftausfall eine rasche Kühlung des Denitratorinhalts zu bewirken und eine Verfolgung der Zustände in der Anlage zu ermöglichen.

## 7. Gefährdung der Denitrieranlage durch Gasexplosion

### 7.1 Zünd- und Explosionsablauf in Dampf/Luft-Gemischen

Die Entstehung einer Explosion in der Denitrieranlage setzt das gleichzeitige Zusammenwirken von drei Bedingungen voraus:

- a) das Vorhandensein eines oxidierbaren Stoffs, hier die Ameisensäure,
- b) dessen Anreicherung mit Luft oder anderen Oxidationsmitteln zu einem explosionsfähigen Gemisch,
- c) das Vorhandensein einer wirksamen Zündquelle.

Fehlt nur eine dieser drei Voraussetzungen, so kann kein Verbrennungsvorgang und damit auch keine Explosion eingeleitet werden.

Bei der Diskussion der Sicherheitsprobleme müssen im vorliegenden Fall zunächst alle drei Punkte als gegeben betrachtet werden.

#### 7.1.1 Zündung eines explosiblen Gasgemisches

Die Zündung eines explosiblen Gasgemisches kann durch lokale Wärmezufuhr, z.B. durch eine Flamme, heiße Oberflächen, heiße sich bewegende Teilchen, einen elektrischen Glühdraht, einen "explodierenden" Draht, einen elektrischen Funken, durch adiabatische Kompression, durch eine Stoßwelle oder eine andere Energieübertragung erfolgen.

Durch die Zündung wird eine Volumeneinheit des explosiblen Gasgemisches zur Reaktion gebracht, die sich als Kettenreaktion fortpflanzen kann, so daß dadurch oder über eine Wärmeexplosion die Explosion des gesamten Gemisches eintritt.

Für den Explosionsablauf nach erfolgter Zündung sind weitgehend die explosionstechnischen Kenngrößen maßgebend, die sich jedoch in Behältern und in Rohren grundsätzlich unterscheiden.

### 7.1.2 Explosionsablauf in Behältern

Eingehende Untersuchungen in Behältern von einigen 10 m<sup>3</sup> Inhalt ergaben, daß solche Explosionen unter stetigem Druckanstieg bis zu einem Höchstwert verlaufen, wobei sich zwar in Behältern verschiedener Größe die gleichen maximalen Explosionsdrucke einstellen, die Druckanstiegszeiten sich jedoch erheblich unterscheiden. Der Explosionsablauf wird dabei im wesentlichen von der normalen Flammengeschwindigkeit bestimmt.

Es hat sich nun gezeigt, daß im Falle von Gasexplosionen - bezogen auf gleiche Behälterform, gleichen Turbulenzgrad und gleiches Zündinitial - das Produkt

$$(dp/dt)_{\max} \cdot V^{1/3} = K \text{ (bar} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}) \quad (37)$$

p = Druck

t = Zeit

V = Volumen

eine Stoffkonstante darstellt. Mit Hilfe dieses kubischen Gesetzes kann somit die Heftigkeit einer Explosion in einem beliebig vorgegebenen Behältervolumen abgeschätzt werden. Die Beziehung gilt im übrigen auch dann, wenn zu anderen Zündinitialen übergegangen wird.

Eine energetische Betrachtung liefert für den mittleren Explosionsdruck p die Beziehung

$$\Delta p = (\lambda - 1) \cdot \rho \cdot Q \quad (38)$$

wobei  $\lambda$  das Verhältnis der spezifischen Wärmen der Explosionsprodukte,  $\rho$  die Dichte des Frischgases und Q die Explosionswärme bedeutet. In der Praxis werden sich diese Drucke allerdings nicht immer einstellen, da bereits ein Teil der Wärme während der Reaktion abgeführt wird.

Mit steigender Temperatur des Frischgases wird sich zwar die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen, was sich vor allem durch ein größeres  $(dp/dt)_{\max}$  äußert; der sich einstellende Maximaldruck aber wird aufgrund seiner Dichteabhängigkeit abnehmen. Daneben wird aber der explosionsfähige Konzentrationsbereich erweitert, wobei insbesondere die obere Explosionsgrenze beeinflusst wird. Im allgemeinen steigen allerdings die Flammengeschwindigkeiten bei Einbauten im Behälter vor allem bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten infolge von Turbulenzeffekten an. Die damit möglicherweise verknüpften höheren Drucke werden jedoch durch die stärkere Wärmeableitung zumindest teilweise kompensiert.

### 7.1.3 Explosionsablauf in Rohren

Im Gegensatz zu kubischen Behältern handelt es sich bei Explosionen in Rohren um ausgeprägte Axialströmungen, wobei hinsichtlich des Reaktionsablaufs zwei Extreme betrachtet werden können. Der einfachere Fall liegt vor, wenn in kurzen, einseitig offenen Rohren die Zündung des ruhenden Gemisches am offenen Ende erfolgt.

Die Flamme läuft gleichmäßig in das Gas/Luft-Gemisch ein. Das Unverbrannte vor der Flammenfront bleibt zunächst weitgehend in Ruhe, während das Verbrannte zum offenen Ende hin abströmen kann. Mit fortschreitender Verbrennung wölbt sich die Flammenfront, so daß eine gegenüber der normalen etwas erhöhte Verbrennungsgeschwindigkeit eintritt.

Etwas komplizierter sind die Verbrennungsvorgänge in langen, einseitig offenen Rohren, wenn am geschlossenen Ende gezündet wird. Infolge der starken Volumenzunahme bei der Verbrennung wird dem Frischgas vor der Flammenfront eine Verdrängungsgeschwindigkeit aufgezwungen, die etwa um den Faktor 8 - 10 größer als die normale Verbrennungsgeschwindigkeit ist. Es verbrennt daher nur ein Teil des Gasgemisches im Rohr - theoretisch  $1/8$  - während der Rest zunächst unverbrannt aus dem Rohr geschoben wird.

Anfangs wird sich eine Verbrennungswelle ausbilden, deren Fortpflanzungsgeschwindigkeit  $V_E$  gegeben ist durch

$$V_E = \Lambda \cdot \rho_0 / \rho_1 \quad (39)$$

mit der normalen (laminaren) Verbrennungsgeschwindigkeit  $\Lambda$  und den Dichten  $\rho_0$  und  $\rho_1$  vor und hinter der Flammenfront.

Durch die Frischgasströmung infolge der Schwadenexpansion und gewisse Grenzschichteffekte an der Rohrwandung werden vor der Flammenfront starke Turbulenzen angeregt, die zu einer weiteren Erhöhung der Flammengeschwindigkeit führen. Wenn sich das explosive Gas/Luft-Gemisch bereits vor der Zündung in Bewegung befindet, wird die Explosionsgeschwindigkeit nochmals ansteigen, um nach einer entsprechenden Anlaufstrecke eine konstante Geschwindigkeit, die Detonationsgeschwindigkeit, anzunehmen.

Der Fall eines beidseitig geschlossenen Rohres liegt hinsichtlich des Explosionsablaufs zwischen den beiden beschriebenen Extremen. Auch hier wird die Reaktion weitgehend von der Verdrängungsgeschwindigkeit bestimmt, die dabei zu einer Vorkompression des Frischgases führt. Die entstehenden Kompressionswellen breiten sich schneller als die Flammenfront aus, holen sich gegenseitig ein und teilen sich zunehmend zu Verdichtungsstößen auf. Die Frischgasströmung wird mehr und mehr turbulent, wodurch die Flammenflächen instabil und die Flammenfortpflanzungsgeschwindigkeiten immer größer werden, bis sich auch hier ein stationärer Zustand - die Detonation - einstellt.

Der auf die Rohrwand senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Gasexplosion wirkende Druck hängt in langen einseitig offenen und beidseitig geschlossenen Rohren nahezu linear von der Explosionsgeschwindigkeit ab und scheint unabhängig vom Rohrdurchmesser zu sein.

In grober Näherung kann man hierfür die Beziehung

$$p = 0,01 \cdot V_E \quad (\text{bar}) \quad (40)$$

mit dem Überdruck  $\Delta p$  vor der Flammenfront und der Explosionsgeschwindigkeit  $V_E$  (m/s) angeben. In kurzen geschlossenen Röhren hingegen wird sich ein dem geschlossenen Behälter analoger Druck aufbauen.

Die Anlaulänge  $x$  bis zur Detonation läßt sich für ruhende Gemische quantitativ durch die Beziehung

$$x = \frac{c \cdot d^n}{\Lambda^m \cdot 2/3} \quad (41)$$

darstellen, wobei  $d$  der Rohrdurchmesser,  $\Lambda$  die laminare Verbrennungsgeschwindigkeit,  $M$  das Molekulargewicht des Brennstoffs sowie  $C$ ,  $m$  und  $n$  stoffspezifische Größen des jeweiligen Brennstoffs im Gemisch mit Luft sind.

Die Anlaulänge hängt stark vom Initialdruck ab; im allgemeinen wird sie bei steigendem Druck kleiner. Mit wachsenden Anfangstemperaturen wird die Anlaulänge größer.

Bedeutend verkürzte Anlaulängen erhält man, wenn das Frischgas bei der Zündung strömt. Die Ursache für diese Verkürzung ist in der Turbulenz und der damit verknüpften Flammenbeschleunigung zu suchen. Auch Hindernisse im Anlaufweg der Flamme erhöhen den Turbulenzgrad und verkürzen damit die Anlaulänge. Auch für den Fall, daß eine Explosion aus einem Behälter in eine Rohrleitung hineinschlägt, ist mit Anlaulängen zu rechnen, die unter denen für statische Bedingungen liegen. Dabei scheint die Anlaulänge mit zunehmender Behältergröße einem unteren Grenzwert zuzustreben.

#### 7.1.4 Ausbildung eines Druckstoßes beim Zerplatzen eines Behälters

Beim Zerplatzen eines unter Druck stehenden Behälters bildet sich an der Phasengrenze immer ein Druckstoß aus, dessen Intensität im wesentlichen vom Druck im Behälter, von dem Verhältnis der spez. Wärmekapazitäten und

der Schallgeschwindigkeit des Behälterinhalts sowie von den entsprechenden Größen in der umgebenden Luft abhängt. Zu Berechnung der Stoßstärke des in Luft induzierten Druckstoßes und dessen örtlichen und zeitlichen Verlaufs liegt ein recht umfangreiches Rechenprogramm vor, welches jedoch einen ziemlich großen Aufwand erfordert. Für abschätzende Berechnungen ist es viel einfacher und zweckmäßiger, den Druckstoß mit Hilfe bekannter gasdynamischer Beziehungen zu berechnen und dessen Verlauf über ein Ersatz-TNT-Äquivalent abzuleiten, wobei das TNT-Äquivalent diejenige Sprengstoffmenge darstellt, die in einer gegebenen Entfernung denselben Schaden verursachen würde. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, unter Annahme einer adiabatischen Expansion die Expansionsenergie zu berechnen, um mit dieser direkt in die bekannten Druckausbreitungsfunktionen sphärischer Luftstoßwellen einzugehen. Beide Methoden sind konservativ genug, um vom sicherheitstechnischen Standpunkt unbedenklich verwendet werden zu können.

## 7.2 Beurteilung der 200 l-Pilot-Denitrieranlage

Über die sicherheitstechnischen Kenndaten von Ameisensäure-Dämpfen ist in der Literatur so gut wie nichts bekannt. Zur Behandlung des Problems ist es daher notwendig, einige dieser Werte mit Hilfe theoretischer Ansätze auf konservative Weise abzuschätzen.

Ameisensäure ist eine relativ unempfindliche brennbare Flüssigkeit mit einer Zündtemperatur von 520°C und einem Flammpunkt im offenen Tiegel von 69°C, so daß sie der Zündklasse G 1 und wahrscheinlich der Gefahrkategorie A III zuzuordnen ist. Für die untere und obere Explosionsgrenze liefern halbempirische Beziehungen Werte von etwa 15 bzw. 55 Vol.-%.

Leider sind keine Angaben über die maximalen Druckanstiegsgeschwindigkeiten in Ameisensäure-Dampf-Luft-Gemischen bekannt, so daß zunächst keine Aussagen über die Heftigkeit einer solchen Explosion getroffen werden können. Für ein stöchiometrisches Gemisch bei 29,6 Vol.-% errechnet sich jedoch der maximale Explosionsdruck unter den Betriebsbedingungen theoretisch zu etwa 6,3 bar, was allerdings gegenüber dem bekannten Wert für



Essigsäure von 5,4 bar zu hoch sein dürfte. Es ist anzunehmen, daß der Druck im Ereignisfall den Wert von 6 bar sicherlich unterschreiten wird. Auch in den Rohrleitungen sind keine höheren Drucke zu erwarten, da die Anlaufstrecken für den Übergang einer Deflagration in eine Detonation bei weitem nicht ausreichen, zumal Gemische mit laminaren Verbrennungsgeschwindigkeiten von 0,5 m/s und geringer nur sehr schwer zur Detonation zu bringen sind.

Unabhängig von der möglichen Kontamination der Umgebung durch austretende radioaktive Stoffe würde sich beim Aufreißen eines Behälters unter der Einwirkung des Explosionsdruckes bei nichtdruckfester Auslegung in der umgebenden Luft ein Druckstoß mit einem Überdruck von etwa 2,6 bar ausbilden, was beispielsweise beim 200 l-Pilot-Denitrator einer TNT-Menge von rund 60 g entspräche. Obwohl dieser Druck aufgrund seiner sehr kurzen Einwirkdauer stark dynamischen Charakter besitzt, würden doch in der näheren Umgebung erhebliche Schäden eintreten, so daß auch unter diesem Aspekt das Aufreißen eines Behälters oder einer Rohrleitung in der Anlage vermieden werden muß.

Wie die abgeschätzten Druckwerte im Falle einer Explosion zeigen, reicht selbst bei sehr konservativer Betrachtung des Problems ein Auslegungsdruck der Anlage von 10 bar bei weitem aus, um eine Explosion sicher zu beherrschen und den Austritt radioaktiven Materials zu verhindern.

Darüber hinaus könnte die Luftzufuhr (Einperlluft für die Füllstands- und Dichtemesung) so gesteuert werden, daß sich an keiner Stelle der Anlage ein explosionsfähiges Gemisch bildet, wobei allerdings aus Sicherheitsgründen die untere Explosionsgrenze mit etwa 10 Vol.-% angenommen werden sollte. Die Konzentrationsüberwachung im Dampfraum des Denitrators und in den Abgasleitungen kann dabei mit handelsüblichen Gaswarngeräten erfolgen, die direkt mit der Luftsteuerung gekoppelt sind.

Eine weitere Möglichkeit bestünde darin, die Anlage vor jeder Charge mit Stickstoff zu inertisieren und auch während der Reaktion anstelle von Luft Stickstoff zu verwenden. Auf diese Weise käme es unter keinen Umständen zur Ausbildung explosionsfähiger Gemische.

Bei Einhaltung dieser Schutzmaßnahmen (druckfeste Auslegung, Gaswarngeräte, Stickstoffinertisierung) wäre die Anlage mehrfach redundant gegen Explosionen in ihrem Innern abgesichert. Selbst wenn auf die eine oder die andere Maßnahme verzichtet würde (z.B. die Konzentrationsüberwachung), bestünden gegen den Betrieb der Anlage in der vorgesehenen Weise keine explosionsicherheitstechnischen Bedenken.

8. Bestimmung der Explosionsgrenzen und Explosionsdrücke von Gemischen aus Ameisensäuredampf/Wasserdampf/Luft und Formaldehyd/Methanoldampf/Wasserdampf/Luft

Bei der Denitrierung mit Ameisensäure oder Formaldehyd können sich zusammen mit Luft explosionsfähige Gemische bilden. Die Gemische aus Ameisensäuredampf/Wasserdampf/Luft und Formaldehyd/Methanoldampf/Wasserdampf/Luft sind nur innerhalb gewisser Explosionsgrenzen zünd- bzw. explosionsfähig.

(Formaldehyd ist in die Untersuchungen einbezogen worden, da prinzipiell auch Formaldehyd als Reduktionsmittel für die Denitrierung in Betracht kommt.)

Da außerhalb der Explosionsgrenzen eine Explosion grundsätzlich auszuschließen ist, ist die Kenntnis dieser Grenzen von großer sicherheitstechnischer Relevanz. Wasserdampf wirkt inertisierend und ist deshalb bei der Bestimmung der Explosionsgrenzen von Bedeutung.

Im Auftrag des Institutes für Nukleare Entsorgungstechnik hat das Fraunhofer-Institut für Treib- und Explosivstoffe (ICT) die Explosionsgrenzen und Explosionsdrücke der beiden Systeme bei verschiedenen Konzentrationen bestimmt.

8.1 Versuchsaufbau

Die experimentellen Untersuchungen zur Bestimmung der Explosionsgrenzen und des Explosionsdruckes wurden in einer zylindrischen 1 l-Zündtestbombe durchgeführt, wobei am Boden des Gefäßes das Füll- und Ablassventil

aufgeflanscht war, während im Deckel die elektrischen Zuführungen für die Zündung, der Druckaufnehmer sowie eine spezielle Membran zum Einspritzen der zur Diskussion stehenden Flüssigkeiten untergebracht waren.

Für die Druckmessungen und als Indikator einer erfolgten Explosion diente ein piezoelektrischer Druckaufnehmer. Das in einem Ladungsverstärker verstärkte Analogsignal wurde auf einem Speicheroszillographen registriert. Das Auflösungsvermögen dieser Aufnehmer liegt bei  $10^{-5}$  -  $10^{-8}$ , so daß selbst noch geringe Druckänderungen zuverlässig beobachtet werden konnten.

Die Konzentrationseinstellung der Flüssigkeiten erfolgte mit Hilfe einer Mikroliter-Spritze, in die die jeweilige, in etwa vorausberechnete und auf einer Analysenwaage auf 0,1 mg genau ausgewogene Menge eingefüllt wurde. Diese Menge wurde durch die bereits erwähnte Membran in die evakuierte, auf Versuchstemperatur vortemperierte Bombe eingespritzt. Nach Verdampfen der flüssigen Komponenten wurde Raumluft bis zum Druckausgleich in die Bombe einströmen lassen. Nach einer durch Vorversuche ermittelten Mischzeit wurde dann gezündet.

Zur Zündung der Gemische wurde ein 2 cm langer, spezieller Zünddraht verwendet, der über eine 12 V-Batterie kurzgeschlossen wurde. Entsprechende Messungen ergaben am Draht einen Spannungsabfall von 8 Volt, der bei einem Widerstand von 0,86 Ohm einer Stromstärke von 9,3 Ampere entspricht. Bei einem Schmelzen des Zünddrahtes verstreichen in etwa 60 ms, so daß eine Zündenergie von rund 4,5 J vorlag. Bei allen Versuchen war der Zünddraht etwa in der Mitte der Zündtestbombe positioniert.

Die Gastemperatur wurde durch einen Umlaufthermostaten geregelt und durch entsprechende Vorversuche ohne Zündung sichergestellt. Um eine Kondensation der Flüssigkeiten zu vermeiden, was zu einer Verfälschung der Ergebnisse hätte führen können, wurden die Untersuchungen bei 103°C durchgeführt. Wie aus anderweitigen Untersuchungen hervorging, hat diese geringfügige Temperaturerhöhung (gegenüber 100°C im Denitrator) sicherlich keinen Einfluß auf die Explosionsgrenzen.

## 8.2 Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen

Wie bereits erwähnt, wurden die flüssigen Komponenten in einer Mikroliter-Spritze genau ausgewogen und in die Zündtestbombe eingespritzt, wobei im allgemeinen eine bestimmte Brennstoffmenge vorgegeben wurde, um dann die Wassermenge so zu variieren, bis die Explosionsgrenze erreicht war.

### 8.2.1 Explosionsgrenzen des Systems Ameisensäuredampf/Wasserdampf/Luft

Für diese Untersuchungen wurde Ameisensäure mit einem Gehalt von 98,8% verwendet, der bei der Konzentrationsberechnung entsprechend berücksichtigt wurde. Die Ergebnisse sind in Tab. 34 zusammengefaßt und in Abb. 51 in Form eines Dreieckdiagramms dargestellt.

### 8.2.2 Explosionsdrücke von Ameisensäuredampf/Luft-Gemischen

Tab. 35 und Abb. 52 zeigen die in Abhängigkeit von der Gemischzusammensetzung gemessenen maximalen Explosionsdrücke des Systems Ameisensäuredampf/Luft in der zylindrischen 1 l-Zündtestbombe bei 103°C.

### 8.2.3 Explosionsgrenzen des Systems Formaldehyd/Methanoldampf/Wasserdampf/Luft

Als Ausgangsprodukt für diese Untersuchungen diente eine handelsübliche Formalinlösung mit 37% Formaldehyd, der zur Stabilisierung 10% Methanol zugesetzt waren, so daß zunächst eine Zusammensetzung von 33,64% Formaldehyd, 57,27% Wasser und 9,09% Methanol vorlag. Bei einer Temperatur von 103°C = 376 K, einem Behältervolumen von 1,032 l und einem Atmosphärendruck von 0,99 bar wurde für dieses Gemisch die untere Explosionsgrenze bei einer Einwaage von 0,1521 g ermittelt. Somit ergibt sich eine Gaszusammensetzung von 5,21 Vol.-% Formaldehyd, 15,27 Vol.-% Wasser, 1,36 Vol.-% Methanol und 78,16 Vol.-% Luft. In der Tab. 36 in der auch die Untersuchungen mit höherem Wassergehalt erfaßt sind, wurden die entsprechenden Konzentrationen von Formaldehyd und Methanol zur gemeinsamen Brennstoff-Konzentration addiert.

Die Ergebnisse sind auch in Abb. 53 graphisch in einem Dreieckdiagramm dargestellt.

#### 8.2.4 Explosionsdrücke von Formaldehyd/Methanoldampf/Wasserdampf/Luft-Gemischen

In Tab. 37 und Abb. 54 sind die in Abhängigkeit von der Gemischzusammensetzung einer 37%igen Formalinlösung und Luft gemessenen sowie die theoretisch berechneten maximalen Explosionsdrücke bei 103°C zusammengestellt.

#### 8.3 Diskussion der Ergebnisse

Wie die Ergebnisse zeigen, konnte im System Ameisensäuredampf/Wasserdampf/Luft der gesamte Explosionsbereich meßtechnisch erfaßt werden. Der explosionsfähige Bereich ohne Wasserdampfzusatz liegt demnach zwischen 16,7 und 60,8 Vol.-% bezogen auf reine Ameisensäure. Mit zunehmendem Wasserdampfgehalt verengt sich der Explosionsbereich, um schließlich bei etwa 37 Vol.-% ganz zu verschwinden. Die Gemischzusammensetzung beträgt dort etwa 25 Vol.-% Ameisensäure, 37 Vol.-% Wasser und 38 Vol.-% Luft, was einem Sauerstoffgehalt des Gemisches von etwa 8 Vol.-% entspricht; d.h. unterhalb eines Sauerstoffgehaltes von 8 Vol.-% sollte ein Gemisch beliebiger Ameisensäurekonzentration nicht mehr explosionsfähig sein. Dieses Ergebnis wird durch die Konzentration an der oberen Explosionsgrenze bestätigt, an der der Sauerstoffgehalt ebenfalls bei etwa 8 Vol.% liegt.

Nach den Überlegungen von Khitrin zur erzwungenen Zündung an den Explosionsgrenzen läßt sich die untere Explosionsgrenze beliebiger Brennstoff/Luft-Gemische mit der theoretischen Beziehung

$$\text{UEG} = \frac{10^2 \cdot c_{pL} \cdot (T_F - T_a)}{\alpha \cdot (-\Delta H)} \quad (\text{Vol}\%) \quad (42)$$

und die obere Explosionsgrenze mit

$$\text{OEG} = 10^2 - \frac{v_{\text{O}_2} \cdot c_p \cdot 10^2}{0,21 \cdot \beta \cdot (-\Delta H)} (T_F - T_a) \quad (43)$$

beschreiben, wobei  $c_p$  bzw.  $c_{pL}$  die spezifischen Wärmekapazitäten bei konstantem Druck des Gemisches bzw. von Luft,  $H$  die Reaktionsenthalpie des Brennstoffes,  $T_F$  bzw.  $T_a$  die Flammen- und die Frischgastemperatur,  $v_{\text{O}}$  der stöchiometrische Sauerstoffkoeffizient sowie  $\alpha$  bzw.  $\beta$  das Verhältnis der Transportkoeffizienten

$$\alpha = \frac{D_M}{a} = \frac{\rho c_{pL} \cdot D_{ML}}{\lambda_L \cdot M}; \quad \beta = \frac{D_M}{a} = \frac{\rho \cdot c_p \cdot D_M}{M} \quad (44)$$

mit den molekularen Diffusionskoeffizienten  $D_M$  und  $D_{ML}$  des Gemisches bzw. von Luft, der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_L$ , dem Molekulargewicht  $M$  sowie der Dichte  $\rho$  bedeuten. Die entsprechenden Werte für Luft bzw. Ameisensäure in die Gleichungen eingesetzt, ergibt sich für die

untere Explosionsgrenze	UEG =	16,6 Vol.-%
obere Explosionsgrenze	OEG =	60,5 Vol.-%

welche mit den experimentellen Werten ausgezeichnet übereinstimmt.

Die entsprechenden Betrachtungen auf Formaldehyd übertragen, liefern die allerdings extrapolierten bzw. z.T. abgeschätzten Werte eine

untere Explosionsgrenze	UEG =	6,4 Vol.-%
obere Explosionsgrenze	OEG =	72,2 Vol.-%

die sich ebenfalls recht gut in das Diagramm in Bild 53 einfügen lassen. Durch den Methanoldampfzusatz dürfte die obere Explosionsgrenze real allerdings etwas tiefer liegen. Bei Gültigkeit des Le Chatelier'schen Gesetzes polynärer Gemische

$$\text{OEG} = \frac{100}{\frac{c_1}{OZ_1} + \frac{c_2}{OZ_2}} \quad (45)$$

würde sich für ein entsprechendes Formaldehyd/Methanoldampf-Gemisch ohne Wasserdampf eine obere Explosionsgrenze von 63,7 Vol.-% ergeben, was einem Sauerstoffgehalt von 7,6 Vol.-% entspräche.

Auch im System Formaldehyd/Methanoldampf/Wasserdampf/Luft wird, wie zu erwarten, der Explosionsbereich mit zunehmendem Wasserdampfgehalt enger und verschwindet etwa oberhalb von 46 Vol.-%. Der Sauerstoffgehalt dieses Gemisches liegt bei ungefähr 7,7 Vol.-% und stimmt somit mit dem berechneten Wert sehr gut überein.

In Abb. 52 sind neben den gemessenen Explosionsdrücken des Systems Ameisensäuredampf/Luft auch die in Abhängigkeit von der Konzentration theoretisch berechneten Werte eingetragen. Der Vergleich zeigt, daß die Meßwerte erheblich unter den theoretisch zu erwartenden Maximaldrücken liegen, was letztlich darauf zurückzuführen ist, daß bereits während der Reaktion ein Teil der Reaktionswärme an die Umgebung abgeführt wird. Dieser Effekt wird umso ausgeprägter sein, je größer das Längen/Durchmesser-Verhältnis des Versuchsbehälters ist.

Annähernd theoretische Überdrücke sind nur in kugelförmigen Gefäßen bei zentraler Zündung zu erwarten. Bei sicherheitstechnischen Betrachtungen sollten daher die theoretischen Maximaldrücke herangezogen werden.

In Abb. 54 sind die gemessenen und die berechneten Explosionsdrücke des Systems Formaldehyd/Methanoldampf/Wasserdampf/Luft in Abhängigkeit von der Formalinkonzentration aufgetragen. Damit ergibt sich ein sehr ähnlicher Druck/Konzentrations-Verlauf, wie er in Abb. 52 für das System Ameisensäuredampf/Luft ermittelt wurde. Auch hier liegen die gemessenen Drücke durchweg unter den berechneten Werten, was insbesondere im mittleren Konzentrationsbereich stärker ausgeprägt ist. Während die unter der Annahme, daß Wasserdampf als Inertgas wirkt, berechneten Drücke nied-

riger als in Ameisensäuredampf/Luft-Gemischen sind, wurden im System Formalin/Luft experimentell vergleichsweise etwas höhere Werte gemessen, obwohl Wasserdampf gegenüber den anderen Komponenten eine bessere Wärmeleitfähigkeit besitzt und somit eher zu noch niedrigeren Drücken hätte führen müssen. Möglicherweise sind die Unterschiede auf reaktionskinetische Faktoren zurückzuführen.

Wie dem auch sei, ist diese Beobachtung für die sicherheitstechnische Betrachtung ohne Belang, da hierfür - wie bereits erwähnt - die theoretischen Maximaldrücke herangezogen werden sollten.

#### 8.4 Zusammenfassung

Es wurden die Explosionsgrenzen von Gemischen aus Ameisensäuredampf/Wasserdampf/Luft und Formaldehyd/Methanoldampf/Wasserdampf/Luft sowie die Explosionsdrücke der Systeme Ameisensäuredampf/Luft und Formalin (37%ig)/Luft in Abhängigkeit von der Brennstoffkonzentration bei einer Temperatur von 103°C in einer zylindrischen 1 l-Zündtestbombe experimentell bestimmt. Während die Explosionsgrenzen durch entsprechende theoretische Betrachtungen sehr gut bestätigt werden, liegen die experimentellen Explosionsdrücke erheblich unter den theoretisch berechneten Werte. Diese Diskrepanz kann jedoch auf das etwas ungünstige Längen/Durchmesser-Verhältnis des Versuchsgefäßes zurückgeführt werden. Zur Lösung sicherheitstechnischer Probleme sollten daher immer die theoretisch zu erwartenden Explosionsdrücke zugrunde gelegt werden.

#### 9. Abschätzung der Explosionsgefahr bei der Denitrierung von salpetersauren Abfalllösungen mit Ameisensäure

Zur Abschätzung der Explosionsgefahr im Abgassystem der Pilot-Denitrieranlage wurde der Ameisensäuregehalt nach dem Kondensator vor und hinter der Waschkolonne gaschromatographisch bestimmt (siehe II. 2.1). Als Maximalwert wurde vor der Waschkolonne bei Dosierbeginn und bei einer Abgastemperatur von ca. 298 K ein Ameisensäuregehalt von ca. 6,7 Vol.-% gemessen. Dieser Wert liegt noch unterhalb der Explosionsgrenze; d.h. bei



funktionsfähigem Kondensator ist ein zündfähiges Gemisch im Abgassystem auszuschließen. Hinter der Waschkolonne (betrieben mit Wasser) konnte keine Ameisensäure mehr nachgewiesen werden.

Während der Dosierung wird die vorgelegte Ameisensäure durch das Reaktionswasser und durch die Abfallösung rasch verdünnt. Die vor Reaktionsbeginn im Behälter befindliche Luft wird bei Dosierbeginn durch die Reaktionsgase (in Mittel: CO<sub>2</sub> 78%, N<sub>2</sub>O 16%, NO 5%, N<sub>2</sub> 1%) rasch ausgetragen. Wie aus Abb. 51 ersichtlich, kann bei einer Temperatur von 376 K und einem Druck von ca. 1 bar ab einem Wasserdampfgehalt von 37 Vol.-% (Gerade AB) im Reaktionsbehälter kein explosives Gemisch mehr entstehen. Dies entspricht einem Wassergehalt von 21 Gew.-% in der flüssigen Phase, d.h. wenn der Gehalt an Ameisensäure durch die Reaktion und durch die Verdünnung mit Reaktionswasser und Abfallösung auf 79 Gew.-% abgesunken ist, kann sich auch im ungünstigsten Fall bei Siedetemperatur kein zündfähiges Gemisch mehr bilden.

Während der letzten Versuchsserie wurde vor der Waschkolonne ein Explosionswarngerät (Typ Dräger General Monitors Modell 300) installiert. Das Gerät wurde mit 2 Vol.-% Wasserstoff in Luft auf 70% der unteren Explosionsgrenze (UEG) eingeeicht. Das Gerät schlug nur bei Dosierbeginn auf etwa 10% der UEG aus und fiel rasch wieder auf 0 ab.

Auch die dritte Bedingung für die Entstehung einer Explosion, die Zündquelle, ist nicht gegeben. Ameisensäure besitzt eine Zündtemperatur von 520°C /2/. Der Reaktionsbehälter wird mit Dampf (3 bar; 135°C) beheizt, so daß die Heizung als Zündquelle ausscheidet. Die Meßgeräte im Abgasstrom, die unter Umständen eine Zündquelle darstellen könnten, sind hinter der Waschkolonne installiert, wo kein Ameisensäuredampf mehr nachgewiesen werden konnte.

Symbolverzeichnis

c	Konzentration	$\text{mol/m}^{-3} \text{ kg m}^{-3}$
$c_p$	spezifische Wärme bei konstantem Druck	$\text{kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$E_A$	scheinbare Aktivierungsenergie	$\text{kJ mol}^{-1}$
$\Delta H_R$	Reaktionsenthalpie	$\text{kJ kg}^{-1}, \text{kJ mol}^{-1}$
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	-
$k_0$	präexponentieller Faktor	$\text{l}^4 \text{ mol}^{-4} \text{ s}^{-1}$
m	Reaktionsordnung bezüglich HCOOH	-
n	Reaktionsordnung bezüglich HNO <sub>3</sub>	-
T	Temperatur	K, °C
$\Delta T_{\text{ad}}$	adiabatische Grenztemperaturdifferenz	K
t	Zeit	s
W	Wasserwert	$\text{kJ L}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$\alpha$	definiert durch Gl. (16)	-
$\nu_A$	stöchiometrischer Koeffizient für HCOOH (pro mol HNO <sub>3</sub> )	-
$\tau$	Induktionszeit	s
$\tau_D$	Dosierzeit	s
$\tau'$	mittlere Verweilzeit	s
$\rho$	Dichte	$\text{kg m}^{-3}$
$\lambda$	Konstante	-
R	Gaskonstante	$\text{kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
v	Reaktionsgeschwindigkeit	$\text{mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Indices

A	bezogen auf HCOOH
N	bezogen auf HNO <sub>3</sub>
o	bezogen auf Anfang bzw. Eintritt

III. Literatur:

- /1/ S. Drobnik  
"Verfahren zum Entfernen von Salpetersäure und/oder Nitrat- und Nitrit-Ionen aus wäßrigen Abfallösungen.  
DP 1935273 (1975)
- /2/ T.V. Healy:  
"The Reaction of Nitric Acid with Formaldehyde and with Formic Acid and its Application to the Removal of Nitric acid from Mixtures."  
J. Appl. Chem. 8 (1958) 553
- /3/ J.V. Longstaff und K. Singer  
"The Kinetic of Oxidation by Nitrous Acid and Nitric Acid. Part. II. Oxidation of Formic Acid in Aqueous Nitric Acid."  
J. Chem. Soc. 1954 (1954), 2604
- /4/ R.F. Bradley and C.B. Goodlett  
"Denitration of Nitric Acid Solutions by Formic Acid".  
USAEC Report DP - 1299  
Savannah River Laboratory, E.I. du Pont de Nemours and Company, Aiken S.C. 19801 (1972)
- /5/ E.G. Orebaugh  
"Denitration of Savannah River Plant Waste Streams  
USAEC Report DP - 1417,  
Savannah River Laboratory, E.I. du Pont de Nemours and Company, Aiken, S.C. (1976)
- /6/ S. Drobnik  
"Die Zerstörung von Salpetersäure und Nitraten in radioaktiven Abfallösungen mit Ameisensäure;  
Aufbau einer halbtechnischen Versuchsanlage".  
KFK 1346 (1969), 26

- /7/ H. Kartes, H. Koschorke, F. Kaufmann  
"Aufbau und Inbetriebnahme der diskontinuierlichen VERA-Denitrieranlage"  
KfK 2446 (1977)
- /8/F. H.J. Funk  
"Die Eindampfanlage für mittelaktive wäßrige Abfalllösungen  
- Auslegung und Betriebserfahrung"  
PWA-Statusbericht 1977  
KfK 2615 (1978)
- /9/ "Analytical Method for the Determination of Radio-Rutenium in  
Reactor Fuel Processing Plant Solutions"  
P.G. Report 677 (W)  
United Kingdom Atomic Energy Authority, Sellafield, (England),  
Production Group 1967
- /10/ M. Kelm, B. Oser, S. Drobnik, B. Menken  
"Untersuchung der Korrosionseigenschaften des Denitratorwerk-  
stoffs Incoloy 825"  
KfK 3195 (1985)
- /11/ J. Vehlow,  
"Korrosionsbeständigkeit von I-825 bei der Salpetersäurezerset-  
zung von Wiederaufarbeitungs-Abfalllösungen mittels Ameisensäure  
Kerntechnik 18 (1976) 11, S. 482 - 485
- /12/ F. Becker,  
Chem. Ing. Techn. 40 (1968) 933
- /13/ System Reliability Service, UKAEA,  
Culcheth, Warrington
- /14/ Diplomarbeit von K. Holze, TU Hannover, Juli 1978
- /15/ Diplomarbeit von H.D. Funke, TU Hannover, Mai 1972

T a b e l l e n

HNO <sub>3</sub> -Konz. in der Feed- lösung (mol/l)	NaNO <sub>3</sub> -Gehalt in der Feed- lösung (mol/l)	Umsatz nach der Dosierphase (%)	Umsatz nach der Nachreaktionsphase (%)
0,6	0	44,1	80,4
1,5	0	69,1	91,
4,0	0	89,1	96,3
0,6	1,0	64,4	89,6
1,5	1,0	83,3	94,0
4,0	1,0	93,4	96,6
0,6	2,5	89,0	94,1
1,5	2,5	87,9	97,5
4,0	2,5	96,9	98,7

Tab. 1: Umsätze nach Dosier- und Nachreaktionsphase bezogen auf H<sup>+</sup>-Gehalt.  
Bei 0,6 und 1,5 mol/l H<sup>+</sup> Dosierzeit 1,5 Stunden  
bei 4 mol/l H<sup>+</sup> Dosierzeit 4 Stunden  
(Laborversuche)

Vers.Nr.	Konz. in der Feedlösung			Konz. nach der Nachreaktion			Umsatz bezogen auf HNO <sub>3</sub> -Konzentration (%)
	HNO <sub>3</sub> mol l <sup>-1</sup>	NaNO <sub>3</sub> mol l <sup>-1</sup>	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> mol l <sup>-1</sup>	H <sup>+</sup> mol l <sup>-1</sup>	C mol l <sup>-1</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> mol l <sup>-1</sup>	
21	0,6	1,0	0,01	0,29	0,19	0,01	83,9
22	1,5	0	0,01	0,54	0,40	0,01	90,0
23	1,5	2,5	0,01	0,29	0,30	0,01	99
24 <sup>+</sup>	1,5	1,0	0,01	0,61	0,53	0,01	94,7

Tab. 2: Konzentrationen und Umsätze am Ende der Nachreaktionsphase  
(Technikumsversuche)

Zusammensetzung der Feedlösung				Zusammensetzung der Lösung nach					Umsatz nach	
HNO <sub>3</sub> mol l <sup>-1</sup>	NaNO <sub>3</sub> mol l <sup>-1</sup>	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> mol l <sup>-1</sup>	Zusätze 0,2 g/l	Ameisensäure Über/Unterschuß mol l <sup>-1</sup>	Nachreaktion		Oxidation		der Oxidation bezogen auf	
					H <sup>+</sup> gesamt mol l <sup>-1</sup>	C mol l <sup>-1</sup>	H <sup>+</sup> gesamt mol l <sup>-1</sup>	C mol l <sup>-1</sup>	H <sup>+</sup>	(%)
0,6	0	0,01			0,46	0,27	0,20			
1,0	0,25	0,01			0,65	0,47	0,17		83,0	
1,5	0	0,01			0,63	0,47	0,18		88,0	
1,5	0	0,01		+ 0,2	0,66	0,54	0,15		90,0	
1,5	0	0,01		- 0,2	0,55	0,25	0,30		80,0	
1,5	1,0	0,06			0,39	0,33	0,08		94,7	
1,5	2,5	0,06			0,31	0,28	0,04		97,3	
1,5	4,0	0,06			0,28	0,28	0,01	0,01	99,3	
1,5	0	0,01	Zitronen- säure Oxalsäure Tenside		0,59	0,46	0,16			
1,5	0	0,01			0,67	0,56	0,11		92,7	
1,5	0	0,3			0,70	0,61	0,14		90,7	
4,0	0	0,01			0,53	0,29	0,25		93,8	
4,0	1,0	0,06			0,38	0,37	0,03		99,3	
4,0	2,5	0,06			0,25	0,22	0,02		99,5	

Tab. 3: Umsatz als Funktion verschiedener Versuchsparameter (Pilotmaßstab)



Versuch Nr.	Zusatz	Konzentration nach Nachreaktion		Umsatz bezogen auf Konz. N
		$\text{H}^+$ $\text{mol l}^{-1}$	N $\text{mol l}^{-1}$	
27	1 g/l Tetrapropylbenzolsulfonat Firma Merck	0,40	0,13	86,7
28	1 g/l Nonylphenolpolyglykoläther, Arkopal N 308 Firma Hoechst	0,45	0,16	84,3
29	1 g/l Marlox FK 64 Firma Hüls	0,45	0,17	83,6
30	1 g/l Marlophen 812 Firma Hüls	0,40	0,12	87,2
31	0,1 mol l <sup>-1</sup> Oxalsäure	0,40	0,10	88,8
32	0,1 mol l <sup>-1</sup> Zitronensäure	0,50	0,10	88,8

Tab.4: Denitrierung von simulierten Dekontaminationslösungen  
(Technikumsversuche)

Konstante Parameter	Variierte Parameter
Dosierzeit (4 h) HNO <sub>3</sub> - Konzentration (1,5 M)	Chargenvolumen (10 bis 40 l) = Füllhöhe (37 - 127 cm)
Chargenvolumen (20 l) HNO <sub>3</sub> - Konzentration (1,5 M)	Dosierzeit (1 bis 8 h)
Dosiergeschwindigkeit (7,5 mol HNO <sub>3</sub> h <sup>-1</sup> ) Dosierzeit (4 h)	Chargenvolumen (10 bis 40 l) und HNO <sub>3</sub> - Konz. (3 bis 0,75 M)

Tab.5: Variierte Versuchsparameter

Nr.	Chargen- volumen l	HNO <sub>3</sub> -Konz. Feed Mol l <sup>-1</sup>	Dosier- zeit h	Schicht- höhe cm	Umsatz zu NO %
1	10	1.75	4	37	8
2	20	1.75	4	67	5.2
3	30	1.75	4	97	4.4
4	40	1.75	4	127	4
5	20	1.75	1	67	12
6	20	1.75	2	67	9.4
7	20	1.75	3	67	6.6
8	20	1.75	6	67	1.5
9	20	1.75	8	67	0.8
10	10	3	4	37	5.7
11	40	0.8	4	127	4
S	200 (Stahldenitrator)	1.5	1.2	40	13
L	1 (Laborkolben)	1.5	1.5	7.8	23
G	50 (Glaskolben)	1.5	1.3	45	8
A	0.2 (echter MAW)	1.01	1.2	3.5	15.8

Tab.6: Denitratorgeometrie:  
Versuchsparameter und Ergebnisse

Prozeß-MAW von der WAK (WAK-Chargen-Nr. 77/4-29, HDB-Konzentrat Nr. B77-47)

(Herkunft: aus der Aufarbeitung von KWO-Brennelementen (KWO V)  
mittlerer Abbrand 28 200 MWd/t  
Entladung 1974

Anfallstellen	Mengen (m³)
Lösungsmittelwäsche (1 SSW)	7,4
(2 SSW)	15,6
(3 SSW)	
Labor	4,8
Abgaswäsche	4,0
Abgaswäsche Hauptwastelager (HWL)	2,0
Dekontamination Hauptwastelager (HWL)	8,6
Jet-Verdünnung	4,0
VE-Wasser (Dcionat)	2,0

Deko-MAW aus der WAK (WAK-Chargen Nr. 77-9-43, (HDB-Konzentrat Nr. B77-108)

(Herkunft: Dekontaminationskampagnen  
Zusätze Dekontaminationschemikalien:  
300 kg Oxalsäure, 5 kg EDTA, 10 kg Zitronensäure,  
2,5 kg KMnO<sub>4</sub>

Anfallstellen	Behälter	Volumen (l)	H <sup>+</sup> (mol)	NaNO <sub>3</sub> (g)
Dekoaktion Einheit 37.00	37,07	23030	8974,4	776815
Rest letzter Charge	82,14	1500	706,7	24509,7
Dekoaktion Einheit 113.00	82,08	4296	840,1	145710
Jetverdünnung Prozeß-HWL	-	6300	-	-
Jetverdünnung 82.13-82.14	-	1500	-	-
		36896	10521,2	947034,7

Fortsetzung nächste Seite

MAW-Konzentrat (HDB-Chargen Nr. B77-128)

(Herkunft: Deko-Wässer und Regenerate von Ionenaustauschern des Brennelementbeckens)

Keine weiteren Angaben zu den Anfallstellen in der WAK

Prozeß-MAW aus der WAK (WAK-Chargen Nr. 77/12-45, HDB-Konzentrat Nr. B77-169)

Herkunft: Aus der Aufarbeitung von KWO-Brennelementen (KWO VI)  
mittlerer Abbrand: 29 500 MWd/t  
Entladung: 1975

Herkunft	Behälter	Volumen (l)	H <sup>+</sup> (mol)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (g)
1 SSW	47.03	3783		1135
2 SSW + 3 SSW	47.04	7855	797	982
Abgaswäsche HWL	81.40/41	9877	1974	
Laborabwasser	82.10	5159	780	
Jetverdünnung	4587			
	31261	3551	2117	

Tabelle 7

Chargen Nr. der Abteilung Dekontaminationsbetriebe					
Bestimmung		B77-47	B77-108	B77-128	B77-169
Einengungsfaktor		28,6	8,1	11,5	15,4
Kationengehalt	val/l	3,96	-	4,49	2,73
Salzgehalt	g/l	-	314	-	-
Dichte	g/ml	1,16	1,22	1,21	1,16
H <sup>+</sup>	mol/l	1,46	1,01	0,8	1,03
Gesamt Alpha-Akt.	µCi/ml	1,46	0,73	0,42	0,74
Gesamt Beta-Akt.	µCi/ml	279,1	88,49	99,8	118,32
U	µg/ml	2633	706,4	538	3034
Pu	µg/ml	1,42	6,09	2	0,34
Ru-106	µCi/ml	9,32	41,20	34,78	36,78
Sb-125	µCi/ml	2,62	17,63	14,45	13,11
Cs-137	µCi/ml	74,50	11,54	15,81	26,92
Cs-134	µCi/ml	10,52	2,08	4,09	8,61
Ce-144	µCi/ml	4,01	1,10	2,96	14,79
Na	g/l	35	130	65,8	-
Sr	mg/l	< 20	< 10	< 10	< 130
Ba	mg/l	< 100	< 100	< 100	-
Y	mg/l	< 10	< 10	< 10	< 30
Pr	mg/l	< 100	< 100	< 100	< 10
Sm	mg/l	180	250	20	15
Gd	mg/l	< 100	< 100	100	< 30
Ce	mg/l	< 40	< 40	40	< 30
Fe	mg/l	15	90	10	1608
Cr	mg/l	10 - 30	10	5	97
Ni	mg/l	50	72	10	196
P	mg/l	200	< 100	100	5542
Mo	mg/l	10	1000	100	1106
Nb	mg/l	< 100	< 100	< 50	< 330
Zr	mg/l	25	25	< 50	< 30
Sb	mg/l	< 100	100	< 1	501
Zn	mg/l	25	5	50	1004
Al	mg/l	90	15	55	291
Ca	mg/l	100	200	110	4002
Mg	mg/l	20	20	30	446
Cu	mg/l	20	20	40	798
Mn	mg/l	2	2000	2000	4027
Pb	mg/l	< 15	< 5	4	80
K	mg/l	24	75	235	2590
Ru	mg/l	< 20	20	1	45
TBP	mg/l	< 10	10	17	20
HDBP	mg/l	186	19	21	81
Kerosin	mg/l	< 200	< 50	< 50	< 50
P in TBP	mg/l	1,16	1,16	1,98	2,33
P in HDBP	mg/l	27,4	2,8	3,10	11,95
ΣP in TBP u. HDBP	mg/l	28,6	4	5,1	14,3
Gesamtphosphor	mg/l	200	100	100	5542

Tab. 8: Analysen von MAW-Konzentraten

ADB-Chargen Nr.	J-129
B 77-47 Prozeß MAW	$(1.3 \pm 1) \cdot 10^{-12}$ Ci/ml
B 77-128 Gemisch Deko-MAW Regenerat Brennele- mentlagerbecken	$< 1 \cdot 10^{-13}$ Ci/ml
B 77-169 Prozeß MAW	$< 1 \cdot 10^{-13}$ Ci/ml
B 77-108 Deko-MAW	$< 1 \cdot 10^{-13}$ Ci/ml

Tab.9: Jodanalyse von MAW-Abfallösungen  
(nicht aufkonzentriert)

Chargen-Nr. Versuch-Nr.	H <sup>+</sup> Feed	NaNO <sub>3</sub> Feed	Umsatz (Säure)	Umsatz (Gas)	Anteil (%) HNO <sub>3</sub> der reduziert wird zu		Dosierzeit pro Charge	Nachreak- tionszeit	pH nach Oxidation	Restsäure nach Oxidation
	(mol/l)	(mol/l)	(%)	(%)	N <sub>2</sub> O	NO	(h)	(h)		(mol/l)
B77-47										
1	1,46	1,52	68	78	52	15	0,67	1,58	1,8	0,39
2	1,46	1,52	60	78	63	9,6	1,42	1,75	2,1	0,44
3	1,46	1,52	81	-	-	-	1,33	2,33	-	0,22
4	1,46	1,52	87,3	86	65,7	16,2	1,33	2,5	2,8	0,14
B77-108										
5	1,01	5,65	84,4	79,5	71,5	15,8	1,25	2,5	2,5	0,11
6	1,01	5,65	87,9	82,9	75,4	15,2	1,05	3,5	3,3	0,09
B77-128										
7	0,80	2,86	97,3	84,2	52,6	18,1	0,82	4	4,3	0,02
8	0,80	2,86	91,3	72,1	56,1	16,9	0,75	3,9	-	0,05
B77-169										
9	1,03	2,08	92,7	90,0	61,7	38,1	0,85	4	1,4	0,06
10	2,15*	-	92,7	-	-	-	1,81	3	1,0	0,12

\* HNO<sub>3</sub> zugesetzt

Tab. 10: Ergebnisse der Versuche bei der Denitrierung von aktiven Konzentraten aus der WAK



Nuklid	1. Filtrationsgerät	2. Filtrationsgerät
Cs-137	0.1 - 3.3 ppm	0.1 - 0.3 ppm
Cs-134	0.1 - 3.3 ppm	0.1 - 0.3 ppm
Ru-106	0.3 - 5 ppm	0.1 - 0.4 ppm
Sb-125	0.8 - 2.5 ppm	0.3 - 0.5 ppm
Ce-144	0.5 ppm	nicht nachweisbar
Sr- 85 <sup>x</sup>	1.4 ppm	0.2 ppm

x)

Sr-85 wurde dem MAW zugesetzt

Tab.11: Austrag radioaktiver Nuklide als Aerosole durch Denitrierung und Oxidation

Versuch Nr.	U. eingesetzt (mg)	U ausgefallen		U in Lösung verblieben	
		(mg)	%Anteil des eingesetzten U	(mg)	%Anteil des eingesetzten U
3	526	425	81	< 26	< 4
6	118	100	85	2,3	< 2
7	76	71	93	< 0,3	< 0,4
8	109,8	112	~ 100	-	-
9	739	-	-	21,7	3
10	739	-	-	254,1	34,4

Tab.12: Verteilung des eingesetzten Urans auf Niederschlag und denitrierte Lösung

Versuchsnummer	MAW-Typ	Chargen-Nr.	Niederschlag [ mg/l ]	Restsäure [ mol/l ]
8	Gemisch Deko MAW + Ionenaustauscher- regenerat	B 77-128	1642	0,05
9	Prozeß-MAW	B 77-169	5580	0,06
10	Prozeß-MAW	B 77-169	3143	0,12

Tab.13: Niederschlagsmengen bei den Versuchen 8,9,10

Versuch Nr.	Pu eingesetzt mg	Pu ausgefallen		Pu in Lösung		Restsäure nach der Oxidation mol/l
		mg	%Anteil d. einge- setzten Menge	mg	%Anteil d. ein- gesetz- ten Men- ge	
3	0.10	0.04	41	-	-	0.22
	0.28	0.03	11	-	-	-
6	1.02	0.92	89	0.06	6	0.09
7	0.28	0.19	68	< 0.01	< 4	0.02
8	0.41	0.22	54	-	-	0.05
9	0.07	0.04	57	-	-	0.06
10	0.07	0.04	57	-	-	0.12

Tab.14: Verteilung des eingesetzten Plutoniums auf Niederschlag und denitrierte Lösung

Versuch Nr.	eingesetzt $\mu\text{Ci}$	ausgefallen		in Lösung verblieben	
		$\mu\text{Ci}$	%Anteil d. eingesetz- ten Akt.	$\mu\text{Ci}$	%Anteil d. eingesetzten Akt.
3	55820	2947	5.3	-	-
6	18051	252	1.4	17114	95
7	26880	1902	7.1	-	-
8	38620	1971	5.1	-	-
9	23990	1710	7.1	22695	95
10	23990	891	3.7	25312	106

Tab.15: Verteilung der eingesetzten Gesamt-Beta-Aktivität auf Niederschlag und denitrierte Lösung

Versuch Nr.	$\gamma$ - Aktivität eingesetzt	%Anteil ausgefallen	% Anteil in Lösung verblieben
3	20.2 mCi	8.0	-
5	15.3 mCi	-	100
6	14.9 mCi	5.7	98
7	9.8 mCi	8.9	73.9
8	14.7 mCi	0.05	100
9	21.1 mCi	0.12	95.9
10	26.0 mCi	3.9	92.7

Tab.16: Verteilung der eingesetzten Gesamt-Gamma-Aktivität auf Niederschlag und denitrierte Lösung

Versuch Nr.	Niederschlag					denitrierte Lösung				
	Cs-137	Cs-134	Ru-106	Sb-125	Ce-144	Cs-137	Cs-134	Ru-106	Sb-125	Ce-144
3	7.3	6.7	1.8	20.0	30.0	-	-	-	-	-
6	2.3	4.5	4.9	9.4	-	-	-	-	-	-
7	5	5.2	5.0	23.3	-	-	-	-	-	-
8	0.01	0.05	0.03	0.13	0.31	100	100	100	76	-
9	0.4	-	0.02	0.3	0.08	89	90	100	80	100
10	10.1	11.0	0.5	10.7	0.73	91	96	94	79	100

Tab.17: Verteilung der wichtigsten Nuklide auf Niederschlag und denitrierte Lösung (%-Anteil bezogen auf die eingesetzte Aktivität)

Aerosolaustrag aus dem Denitrator (Na-Gehalt in der Feed-Lösung 4600 g Na= 1 mol NaNO<sub>3</sub>/l)

Versuchs-Nr.	H <sup>+</sup> im Feed mol/l	Dosierzeit h	Austrag [ppm]			DF . 10 <sup>6x</sup>		
			bei der Denitrierung	bei der Oxidation	Summe	Denitr.	Oxidation	Summe der DF
66	1,6	1,42	0,10	0,07	0,17	10	14,3	5,9
67	1,6	1,33	0,13	0,06	0,19	7,7	16,7	5,3
68	1,61	1,33	0,13	0,05	0,18	7,7	20	5,6
70	1,65	1,33	0,15	0,04	0,19	6,6	25	5,3
71	1,62	2,83	0,10	0,03	0,13	10	33	7,7
72	1,65	3,75	0,08	0,08	0,16	12,5	12,5	6,3
75	3,4	2,25	0,34	0,16	0,5	2,9	6,3	2
76	3,4	2,42	0,12	-	-	8,3	-	-
79	4,35	3,50	0,08	0,11	0,19	12,5	9,1	5,3
80	4,35	3,58	0,05	0,17	0,12	20	5,9	8,3

Aerosolaustrag aus der Waschkolonne<sup>xx</sup> (Na-Gehalt im Waschwasser 1150 g= 1 mol NaNO<sub>3</sub> kein Na in der Feedlösung)

Versuchs-Nr.	H <sup>+</sup> im Feed mol/l	Dosierzeit	Austrag [ppm]			DF . 10 <sup>6x</sup>		
			bei der Denitrierung	bei der Oxidation	Summe	Denitr.	Oxidation	Summe der DF
77	4,4	2,5	0,08	0,11	0,19	12,5	9,1	5,3
78	4,4	2,5	0,05	0,17	0,12	20	5,9	8,3

x eingesetzte Gesamtmenge an Na/ausgetragene Na-Menge

xx Umwälzung der Waschflüssigkeit in der Kolonne: 600 l/h

Tab.18: Na-Gehalt in den auf 293 K abgekühlten Reaktionsgasen unter verschiedenen Reaktionsbedingungen

Teilchenhäufigkeit in [%]				
Aerosolgröße µm	Denitrierung		Oxidation	
	Dosier- anfang	Dosier- ende	Dosier- anfang	Dosier- ende
< 0,1	42,8	35	42,2	29,3
0,1 - 0,4	34	26	33	28
0,4 - 0,7	16,5	20	18	22
0,7 - 1,2	5,8	11	5,6	14,5
1,2 - 1,6	0,9	4	0,9	3,9
1,6 - 2,1		2,3	0,3	1,7
2,1 - 2,7		1,2		0,5
2,7 - 5,3		0,5		0,08
5,3 - 7,3		0,03		

Tab.19: Aerosolteilchenspektrum

HNO <sub>3</sub> in der Abfallösung	Dosierzeit	Dosierrate	Vorgelegte HCOOH	Entwickelte Gasmenge während der Dosierzeit	HCOOH flüchtig		
					mol	%	g
mol/l	h	mol HNO <sub>3</sub> /h	mol	m <sup>3</sup>	mol	%	g
1,65	1,5	232	652	12,2	1,3	0,2	59,8
3,4	2,5	281	1348	32m5	4,1	0,3	188,6
4,4	2,5	339	1730	43,5	5,5	0,32	253

Tab. 20: Flüchtigkeit der Ameisensäure bei der Denitrierung von Abfallösungen unterschiedlicher Säurekonzentrationen und Dosierzeit  
(200 l Feed pro Batch)

Versuch Nr.	$c_{AO}$ m	$c_{NO}$ m	$\tau_D$ min	$c_A$ exp. m	$c_A$ ber. m	$c_N$ exp. m	$c_N$ ber. m	$\Delta n_A$ exp. mol	$\Delta n_A$ ber. mol	$\Delta n_N$ exp. mol	$\Delta n_N$ ber. mol
1	10.01	7.18	80	1.28	1.46	0.61	0.53	1.599	1.542	0.812	0,838
2	13.	7.18	335	1.68	1.44	0.34	0.38	2.096	2.168	1.168	1.156
3	14.95	7.18	100	1.31	1.69	0.56	0.50	2.532	2.399	1.296	1.317
4	15.86	7.18	73	1.61	1.81	0.67	0.56	2.601	2.530	1.269	1.308
5	16.9	7.18	144	1.37	1.66	0.60	0.47	2.894	2.791	1.473	1.519
6	20.	7.18	144	1.43	1.83	0.64	0.45	3.428	3.268	1.753	1.829
7	20.	10.05	128	1.48	1.75	0.54	0.52	3.541	3.454	1.842	1.848
8	26.	9.96	146	2.69	1.95	0.52	0.49	4.259	4.518	2.408	2.418
9	15.86	7.18	123	1.23	1.69	0.63	0.48	2.741	2.58	1.286	1.339
10	15.86	7.18	227	1.05	1.52	0.50	0.42	2.805	2.64	1.334	1.362
11	10.01	7.18	74	1.70	1.48	0.65	0.55	1.475	1.543	0.803	0.834

Tab.21: Berechnete und experimentelle Ergebnisse für Messungen in der Dosierphase



Bereich	"Isotherm" I	adiab. (p-Erh.) II	adiab. (T-Erh.) III
$c_N$ mol/l	1 - 2,5	0,2 - 0,4	1 - 1,4
$c_A$ mol/l	8 - 15	2 - 12	7 - 16
$k_O$ (mol/l) <sup>-4</sup> min <sup>-1</sup>	$3,2 \cdot 10^8$	$2,9 \cdot 10^{29}$	$1,1 \cdot 10^9$
$E_A$ kJ/mol	78,6	216,5	80,1
$\emptyset$ (Best.Maß)	0,9905	0,9911	0,9503

Tab.22: Konzentrationsbereiche, scheinbare Aktivierungsenergie und präexponentieller Faktor für den formalkinetischen Ansatz für die Induktionszeit:

$$\frac{1}{\tau} = k_O c_N c_A^3 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

Charge Nr.	H <sup>+</sup> -Feed mol/l	Dosierrate Feed l/h	Dauer der Dosierunterbrechung h	bis zur Unterbrechung dosierte Feed-Menge l	$\tau_{\text{berechnet}}$ min	$\tau_{\text{gemessen}}$ min
05/80	2,25	60	1	50	0,3	1,1
07/80	2,25	"	"	"	0,7	1,5
08/80	2,37	"	"	"	0,3	1,5
19/80	2,15	"	"	"	0,4	0,9
22/80	2,35	"	"	"	0,2	1,5
05/80	2,25	"	"	100	3,3	1,6
07/80	2,25	"	"	"	1,3	1,8
08/80	2,37	"	"	"	1,7	1,8
22/80	2,35	"	"	"	1,5	2,3
07/80	2,25	"	"	150	18,8	2,4
08/80	2,37	"	"	"	8,3	2,0
11/80	2,09	126	"	"	4,7	1,8
12/80	4,83	60	"	"	19,5	1,0

Tab.23: Gemessene und berechnete Induktionszeiten beim Wiederaufstarten der Denitrierungsreaktion nach einer Dosierunterbrechung

Charge Nr.	H <sup>+</sup> -Feed mol/l	Dosierate Feed l/h	Dauer der Dosier- unterbrechung h	bis zur Unterbrechung dosierte Feed-Menge l	$\tau_{\text{berechnet}}$ min	$\tau_{\text{gemessen}}$ min
013/80	2,45	60	5	150	10,9	3,0
016/80	2,27	"	5	"	16,5	2,3
018/80	2,15	"	17	"	44,3	3,3
017/80	2,55	"	17	"	13,7	3,8

Tab.24: Gemessene und berechnete Induktionszeiten beim Wiederanfahren der Denitrierungsreaktion nach einer Dosierunterbrechung

Ereignis Nr.	Komponente	Bezeichnung des Fehlerereignisses	Reparaturzeit [h]	Ausfallrate [10 <sup>-6</sup> h <sup>-1</sup> ]	Ausfallwahrsch. [jährlich]	Zitat
SAK	Stromversorgung	kurzfristiger Stromausfall	0,3	57		[1]
SAL	Stromversorgung	langfristiger Stromausfall	24	1,1		
LA	Preßluftversorgung	Luftausfall	liegen nicht vor			
KWA	Kühlwasser- versorgung	Kühlwasserausfall	liegen nicht vor			
MD, RBD	Kondensator	Mantel defekt bzw. Rohrbündel defekt	8	64		[2]
RKKD, RKD RND, RAD	Rohrleitung	Rohrleitung defekt	12	14		[2]
	Meßkreise:					
	Temperatur	Meßkreis defekt	3	50		[2]
MKDDD	Druck	"	24	3		[2]
MKGF	Gasfluß	"	24	3		[2]
MKAD	Schaumniveau	"	6	6,8		[3]
MKKRD	Durchfluß	"	24	0,75		[2]
	Regelkreis					
RAV	Schaumniveau	Regelkreis defekt	6	6,8		[3]
BAD	Antischaummittel- behälter	Behälter defekt			10 <sup>-5</sup>	
BND	Notwasserbehälter	Behälter defekt			10 <sup>-5</sup>	
MAD	Antischaummittel- pumpe	Pumpe defekt	24	70		[2]
KHND KHKD	Kugelhahn	Kugelhahn defekt	12	5		[2]
SVD	Steuerventil	Steuerventil defekt	12	5		[2]
SLPD, SLHD SLKD, SLND SLAD	Steuerleitung	Steuerleitung defekt	3	0,18		[4]

Tab.25: Ausfalldaten der Teilsysteme

Cut Set Nr.	Cut Set [Ereigniskette]	Betroffene Komponenten	Ausfallhäufigkeit [ $t_D^{-1}$ ]	Unverfügbarkeit
1	SLPD	Steuerleitung für Wastepumpe defekt	1,8 E-6	5,2 E-7
2	MKKPD, MKDDD, MKGFD	3 Meßkreise gleichzeitig defekt: Kondensatrücklauf, Denitrator- druck und Gasfluß	5,0 E-15	3,7 E-15

Tab.26: Ausfallhäufigkeit und Unverfügbarkeit der Cut Sets des TOP-Ereignisses "Abstellung der Waste-Pumpe versagt" (Denitrierungszeit  $t_D = 10$  h)

Cut Set Nr.	Cut Set [Ereigniskette]	Betroffene Komponenten	Ausfallhäufigkeit [ $t_D^{-1}$ ]	Unverfügbarkeit
1	MD / RBD	Kondensator defekt (Mantel bzw. Rohrbündel defekt)	6,4 E-4	3,6 E-4
2	RKKD	Rohrleitung defekt	1,4 E-4	9,5 E-5
3	KWA	Ausfall der Kühlwasserversorgung		

Tab.27: Ausfallhäufigkeit und Unverfügbarkeit der Cut Sets des TOP-Ereignisses "Ausfall des Kondensators" (Denitrierungszeit  $t_D = 10$  h)

Cut Set Nr.	Cut Set [Ereigniskette]	Betroffene Komponenten	Ausfallhäufigkeit [ $t_D^{-1}$ ]	Unverfügbarkeit
1	SVD	Steuerventil PSV 307 defekt	5,0 E-5	3,4 E-5
2	MKKRD, MKDDD, MKGFD	3 Meßkreise gleichzeitig defekt: Kondensatorrücklauf, Denitrator- druck und Gasfluß	5,0 E-15	3,7 E-15

Tab. 28: Ausfallhäufigkeit und Unverfügbarkeit der Cut Sets des TOP-Ereignisses "Abstellung der Denitratorheizung versagt" (Denitrierungszeit  $t_D = 10$  h)

Cut Set Nr.	Cut Set [Ereigniskette]	Betroffene Komponenten	Ausfallhäufigkeit [ $t_D^{-1}$ ]	Unverfügbarkeit
1	SAK	Stromversorgung (kurzfristiger Ausfall)	5,7 E-4	1,7 E-5
2	RKD	Rohrleitung defekt	1,4 E-4	9,5 E-5
3	KHKD	Kugelhahn PK 107 defekt	5,0 E-5	3,4 E-5
4	SAL	Stromversorgung (langfristiger Ausfall)	1,1 E-5	9,0 E-6
5	SLKD	Steuerleitung für Kugelhahn defekt	1,8 E-6	5,2 E-7
6	MKKRD, MKDDD, MKGFD	3 Meßkreise gleichzeitig defekt: Kondensatrücklauf, Denitrator-druck und Gasfluß	5,0 E-15	3,7 E-15
7	KWA	Ausfall der Kühlwasserversorgung		
8	LA	Ausfall der Preßluftversorgung		

Tab.29: Ausfallhäufigkeit und Unverfügbarkeit der Cut Sets des TOP-Ereignisses "Ausfall der Kühlung" (Denitrierungszeit  $t_D = 10$  h)

Cut Set Nr.	Cut Set [Ereigniskette]	Betroffene Komponenten	Ausfallhäufigkeit [ $t_D^{-1}$ ]	Unverfügbarkeit
1	SAK	Stromversorgung (kurzfristiger Ausfall)	5,7 E-4	1,7 E-5
2	RND	Rohrleitung defekt	1,4 E-4	9,5 E-5
3	KHND	Kugelhahn PK 115 defekt	5,0 E-5	3,4 E-5
4	SAL	Stromversorgung (langfristiger Ausfall)	1,1 E-5	9,0 E-6
5	SLND	Steuerleitung für Kugelhahn defekt	1,8 E-6	5,2 E-7
6	MKKRD, MKDDD, MKGFD	3 Meßkreise gleichzeitig defekt: Kondensatrücklauf, Denitrator- druck und Gasfluß	1,8 E-15	3,7 E-15
7	BND	Behälter für Notwasser defekt	W = 1,1 E-8	
8	LA	Ausfall der Preßluftversorgung		

Tab.30: Ausfallhäufigkeit und Unverfügbarkeit der Cut Sets des TOP-Ereignisses "Ausfall des Notwassersystems" (Denitrierungszeit  $t_D = 10$  h)



Cut Set Nr.	Cut Set [Ereigniskette]	Betroffene Komponenten	Ausfallhäufigkeit [ $t_D^{-1}$ ]	Unverfügbarkeit
1	MAD	Dosierpumpe (mech. Defekt)	7,0 E-4	5,7 E-4
2	SAK	Stromversorgung (kurzfristiger Ausfall)	5,7 E-4	1,7 E-5
3	RAD	Rohrleitung defekt	1,4 E-4	9,5 E-5
4	RAV	Regelung durch Schaummessung defekt	6,8 E-5	3,3 E-5
5	MKAD	Meßkreis für Schaummessung defekt	6,8 E-5	3,3 E-5
6	SAL	Stromversorgung (langfristiger Ausfall)	1,1 E-5	9,0 E-6
7	SLAD	Steuerleitung für Dosierpumpe defekt	1,8 E-6	5,2 E-7
8	BAD	Behälter für Antischaummittel defekt	W = 1,1 E-8	

Tab.31: Ausfallhäufigkeit und Unverfügbarkeit der Cut Sets des TOP-Ereignisses "Ausfall der Antischaummitteleinspeisung" (Denitrierungszeit  $t_D = 10$  h)

Cut Set Nr.	Cut Set [Ereigniskette]	Betroffene Komponenten	Ausfallhäufigkeit [ $t_D^{-1}$ ]	Ausfallwahrscheinlichkeit
1	MKAD	Meßkreis für Schaummessung defekt	6,8 E-5	
2	MAD, SLPD	Dosierpumpe für Antischaummittel u. Steuerleitung für Wastepumpe defekt	8,2 E-10	
3	RAD, SLPD	Rohrleitung für Antischaummittel u. Steuerleitung für Wastepumpe defekt	1,5 E-10	
4	RAV, SLPD	Regelung für Antischaummittel u. Steuerleitung für Wastepumpe defekt	6,4 E-11	
5	SLAD, SLPD	Steuerleitung für Antischaummittelpumpe und Wastepumpe defekt	1,4 E-11	
6	BAD, SLPD	Behälter für Antischaummittel u. Steuerleitung für Wastepumpe defekt		3,9 E-13

Tab.32: Ausfallhäufigkeit bzw. Ausfallwahrscheinlichkeit der Cut Sets des TOP-Ereignisses "Überschäumen in den Kondensator" (Denitrierungszeit  $t_D = 10$  h)

Cut Set Nr.	Cut Set [Ereigniskette]	Betroffene Komponenten	Ausfallhäufigkeit [ $t_B^{-1}$ ]
1	MKKRD, MKDDD, MKGFD	3 Meßkreise gleichzeitig defekt: Kondensatrücklauf, Denitrator- druck und Gasfluß	5,0 E-16
2	SPLD, LA, SVD	Steuerleitung der Wastepumpe defekt, Preßluftversorgung ausgefallen, Steuer- ventil für Heizung defekt	3,4 E-16 *
3	SLPD, RKD, SVD, BND	Steuerleitungen für Wastepumpe und Steuerventil für Heizung de- fekt, Rohrleitung der Kühlung und Notwasserbehälter defekt	5,4 E-17
4	SLPD, KHKD, SVD, BND	Steuerleitungen für Wastepumpe und Steuerventil für Heizung defekt, Kugel- hahn und Notwasserbehälter defekt	1,9 E-17
5	SLPD, KWA, SVD, BND	Steuerleitungen für Wastepumpe und Steuerventil für Heizung de- fekt, Kühlwasserausfall und Notwasserbehälter defekt	3,9 E-18 *
6	SLPD, RKD, SLHD, BND	Steuerleitungen für Wastepumpe und Steuerventil der Heizung defekt, Rohr- leitung der Kühlung und Behälter für Notwasser defekt	1,3 E-18
7	SLPD, RKD, SVD, RND	Steuerleitung für Wastepumpe und Steuerventil für Heizung defekt, Rohrleitungen für Kühlung und Notwasser defekt	4,5 E-19
8	SLPD, KHKD, SLHD, BND	Steuerleitungen für Wastepumpe und Steuerventil der Heizung defekt, Kugelhahn der Kühlung und Not- wasserbehälter defekt	4,7 E-19
9	SLPD, SLKD, SVD, BND	Steuerleitungen für Wastepumpe und Kugelhahn der Kühlung defekt, Steuerventil der Heizung und Notwasserbehälter defekt	4,7 E-19

\* Annahmen für  
Mediumausfall  
gemacht

Tab.33: Ausfallhäufigkeit einiger Cut-Sets des TOP-Ereignisses  
"Unterbindung der Reaktion versagt"  
(Denitrierungszeit  $t_B = 10$  h)

Einwaage (g)		Gemischzusammensetzung (Vol%) an der Explosionsgrenze		
Ameisensäure	Wasser	Ameisensäure	Wasser	Luft
0,2549	-	16,70	-	83,30
0,2916	0,0678	19,09	11,48	69,43
0,3152	0,1174	20,64	19,87	59,49
0,3402	0,1718	22,27	29,08	48,65
0,3686	0,2160	24,13	36,57	39,30
0,4158	0,2139	27,22	36,21	36,57
0,5164	0,1726	33,81	29,22	36,97
0,6590	0,1136	43,15	19,23	37,62
0,7787	0,0652	50,98	11,04	37,98
0,9290	-	60,82	-	39,18

Tab.34: Explosionsgrenzen des Systems Ameisensäuredampf/  
Wasserdampf/Luft

Einwaage (g) Ameisensäure (98,8%ig)	Gemischzusammensetzung (Vol%)		Explosionsdruck $\Delta p$ (bar)
	Ameisensäure	Luft	
0,2915	19,08	80,92	1,2
0,3189	20,88	79,12	1,8
0,3360	22,00	78,00	2,0
0,4180	27,37	72,63	3,2
0,4934	32,30	67,70	3,7
0,5267	34,48	65,52	3,6
0,6150	40,26	59,74	3,0
0,6630	43,41	56,59	2,5
0,8277	54,19	45,81	1,0
0,9048	59,24	40,76	0,2

Tab.35: Explosionsdrücke des Systems Ameisensäuredampf/Luft  
in Abhängigkeit von der Brennstoff-Konzentration

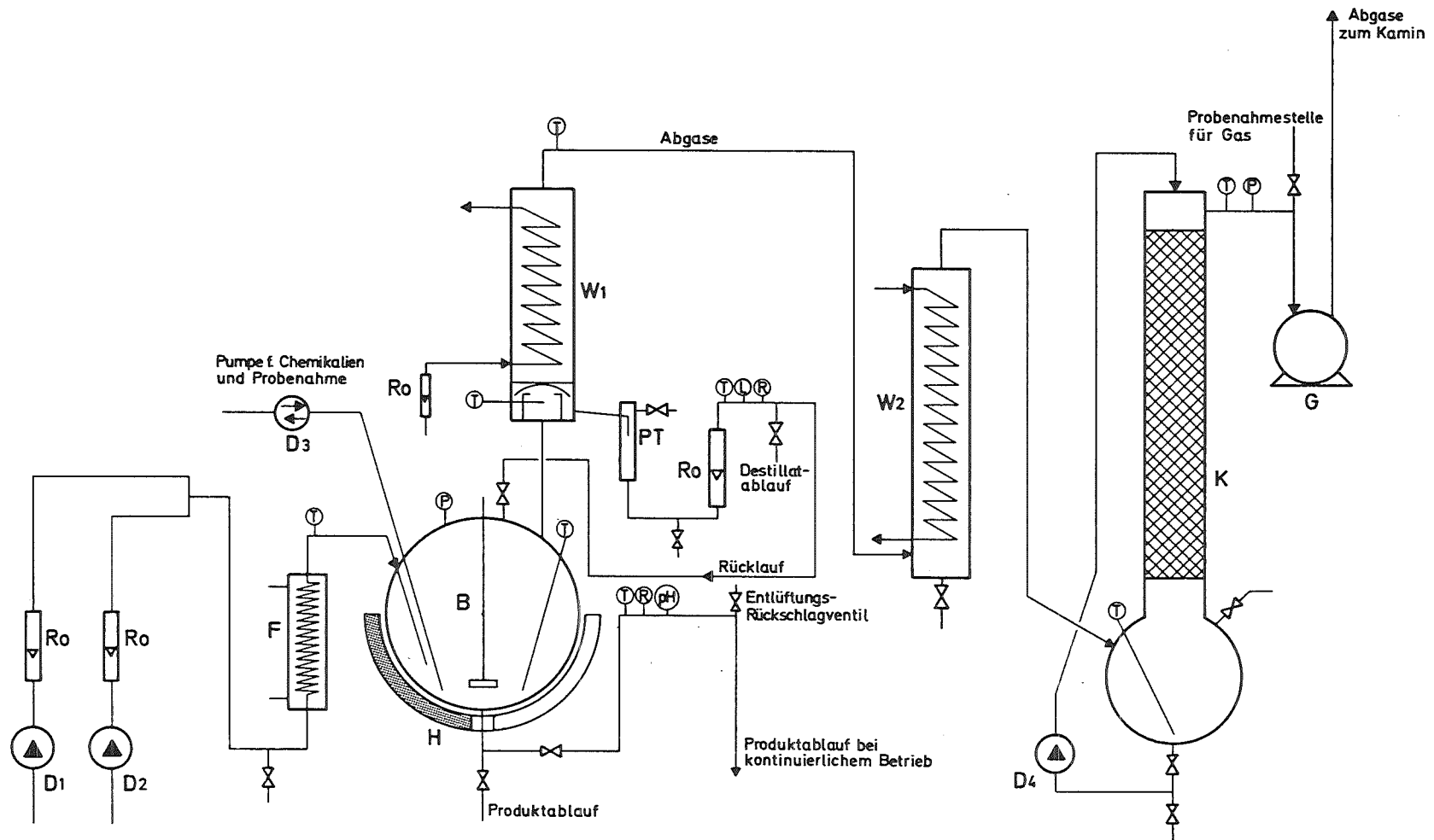
Einwaage (g) (Formalinlösung 37%ig + Wasser)	Gemischzusammensetzung (Vol%) an der Explosionsgrenze		
	Brennstoff	Wasser	Luft
0,1521	6,57	15,27	78,16
0,2292 (+ 50 % H <sub>2</sub> O)	6,56	27,84	65,60
0,2566 (+ 75% H <sub>2</sub> O)	6,29	32,94	60,77
0,3052 (+100 % H <sub>2</sub> O)	6,56	40,76	52,68
0,3090 (+100 % H <sub>2</sub> O)	6,64	41,27	52,09
0,3431 (+ 75 % H <sub>2</sub> O)	8,42	44,04	47,54
0,3784 (+ 50 % H <sub>2</sub> O)	10,84	45,96	43,20
0,4500	19,34	43,77	36,89

Tab.36: Explosionsgrenzen des Systems Formaldehyd/  
Methanoldampf/Wasserdampf/Luft

Einwaage (g) Formalin (37%ig)	Formalindampf- Gehalt (Vol%)	Explosionsdruck p (bar)	
		gemessen	berechnet
0,1521	21,3	0	0
0,1584	22,2	-	0,45
0,1600	22,4	1,1	1,21
0,1618	22,8	1,5	1,81
0,1625		1,7	
0,1788	25,1	2,9	2,99
0,2024	28,4	3,5	3,78
0,2180	30,6	3,7	4,08
0,2436	34,2	4,0	4,54
0,2642	37,6	(3,8)	4,93
stöchiometrisch	38,4	-	5,01
0,2893	30,6	3,8	4,97
0,3110	43,6	-3,4	4,52
0,4171	58,5	1,8	1,92
0,4500	63,1	0	0

Tab.37: Explosionsdrücke des Systems Formalindampf/Luft  
in Abhängigkeit von der Brennstoff-Konzentration

## Abbildungen



D1 Dosierpumpe  
 D2 Dosierpumpe  
 D3 Pumpe  
 D4 Umwälzpumpe  
 Ro Rotameter  
 B Reaktionsbehälter

H Heizpizl  
 F Vorerhitzer mit Oel  
 W<sub>1</sub> Rückflußkühler  
 W<sub>2</sub> Kühler  
 PT Phasentrenngefäß  
 K Waschkolonne m. Raschigringen

G Gasuhr  
 T Temperaturmeßstelle  
 P Druckmeßstelle  
 R Redoxpotentialmeßstelle  
 pH pH-Meßstelle  
 L Elektrische Leitfähigkeit-Meßstelle

Abb.1: Halbtechnische Denitrieranlage

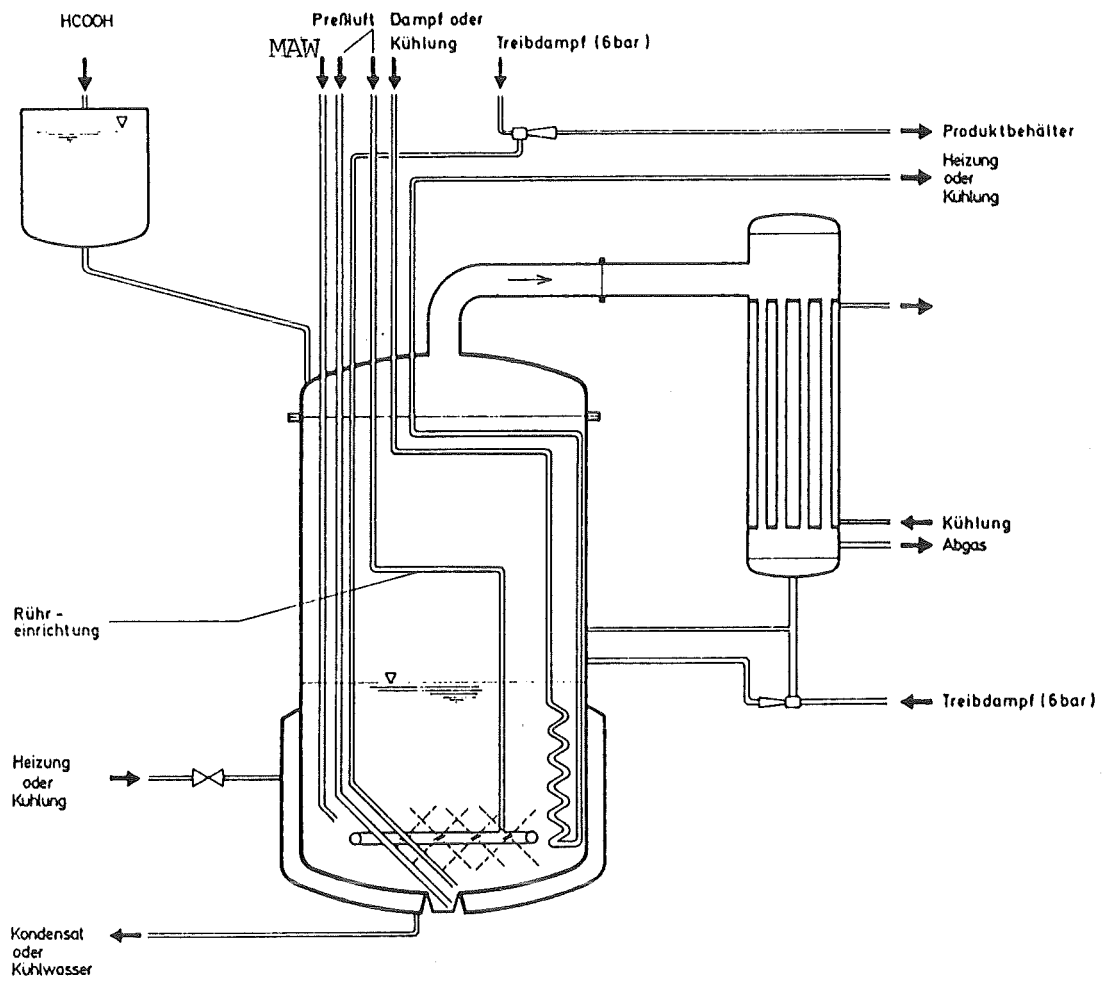


Abb. 2: Denitrator



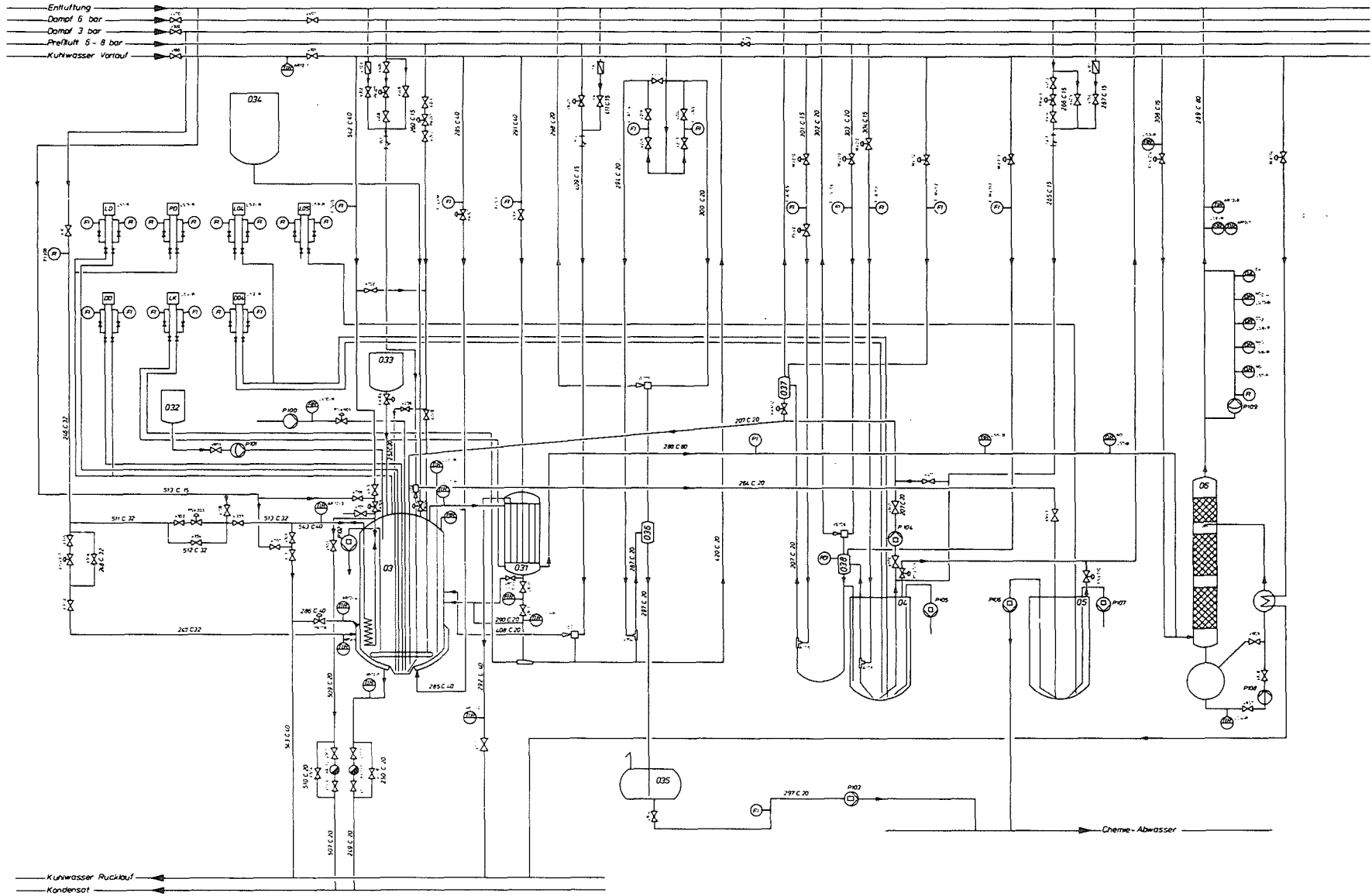


Abb.3: R und I-Fließbild der Denitrieranlage

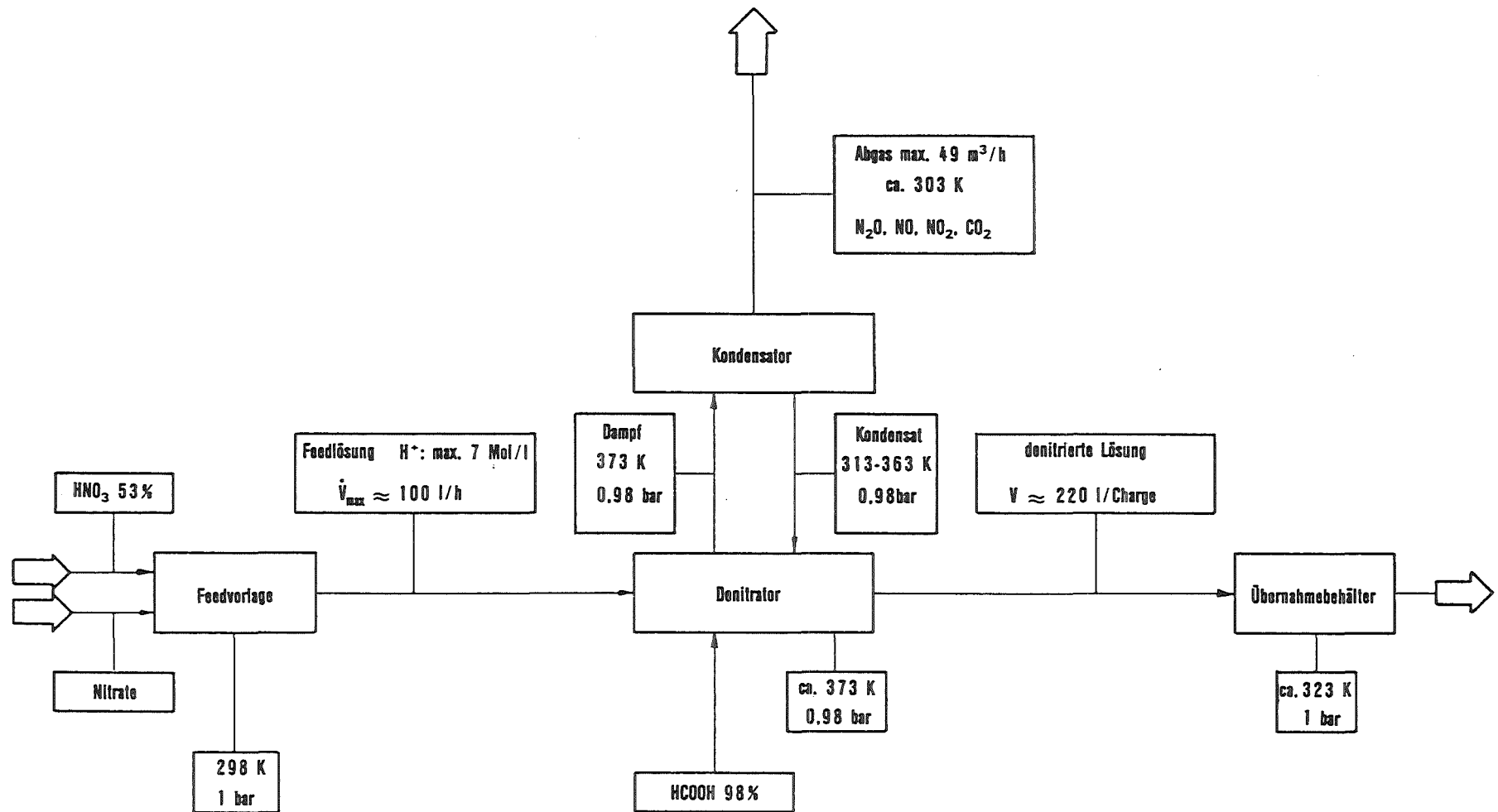


Abb.4: Grundfließbild der Denitrierung

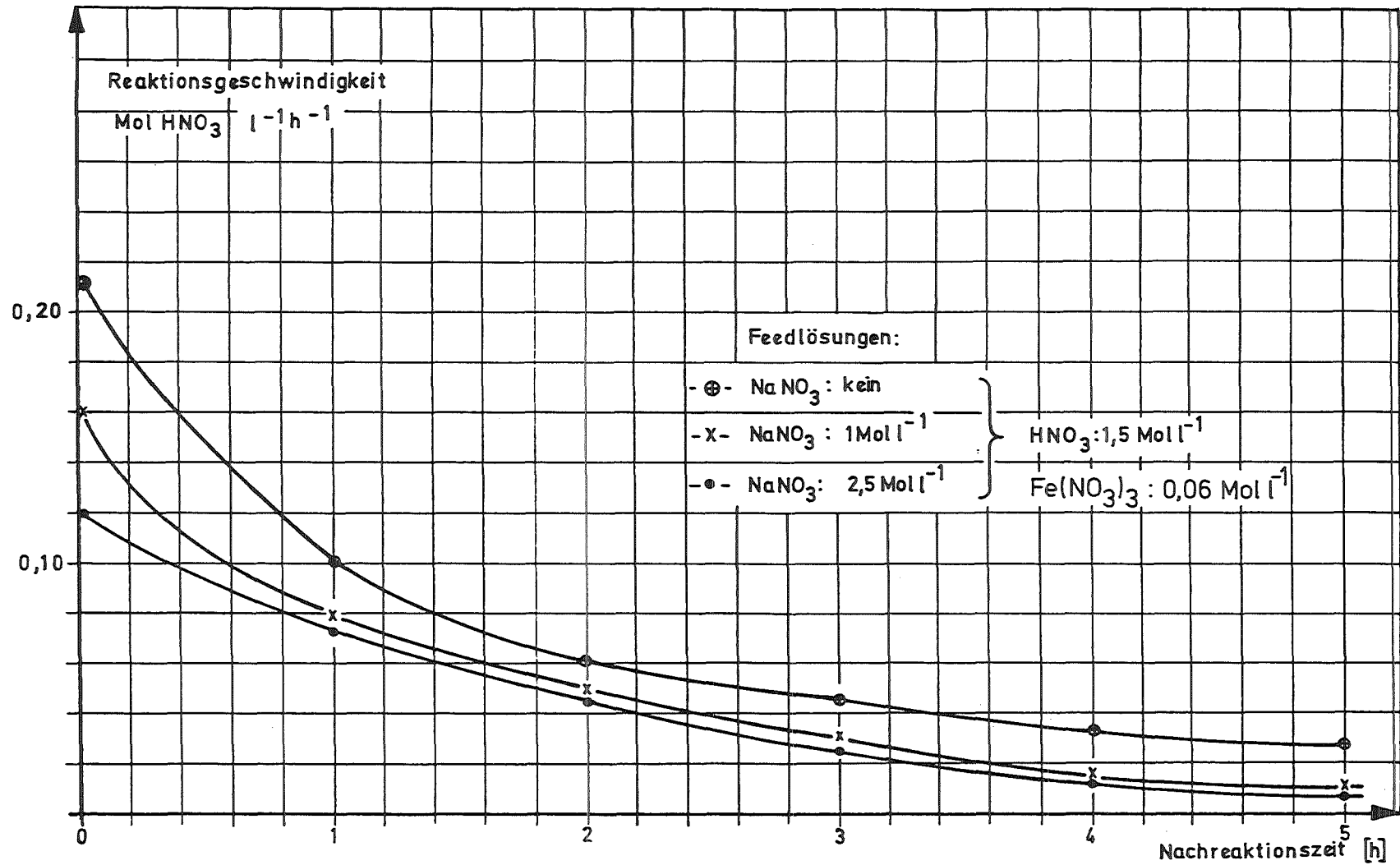


Abb.5: Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Nachreaktionszeit bei verschiedenen NaNO<sub>3</sub>-Konzentrationen in der Feedlösung

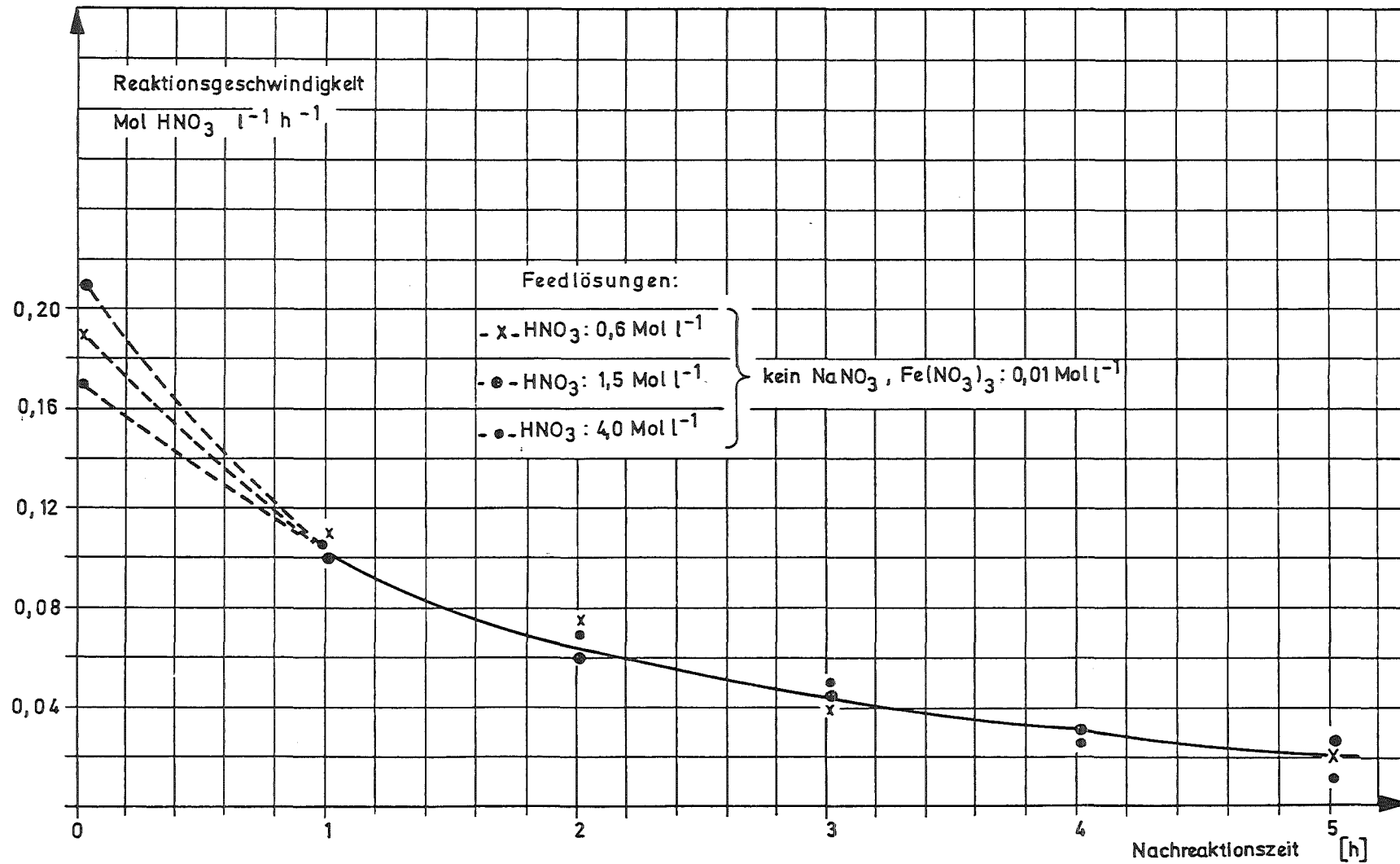


Abb. 6: Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Nachreaktionszeit bei verschiedenen Säure-Konzentrationen in der Feedlösung

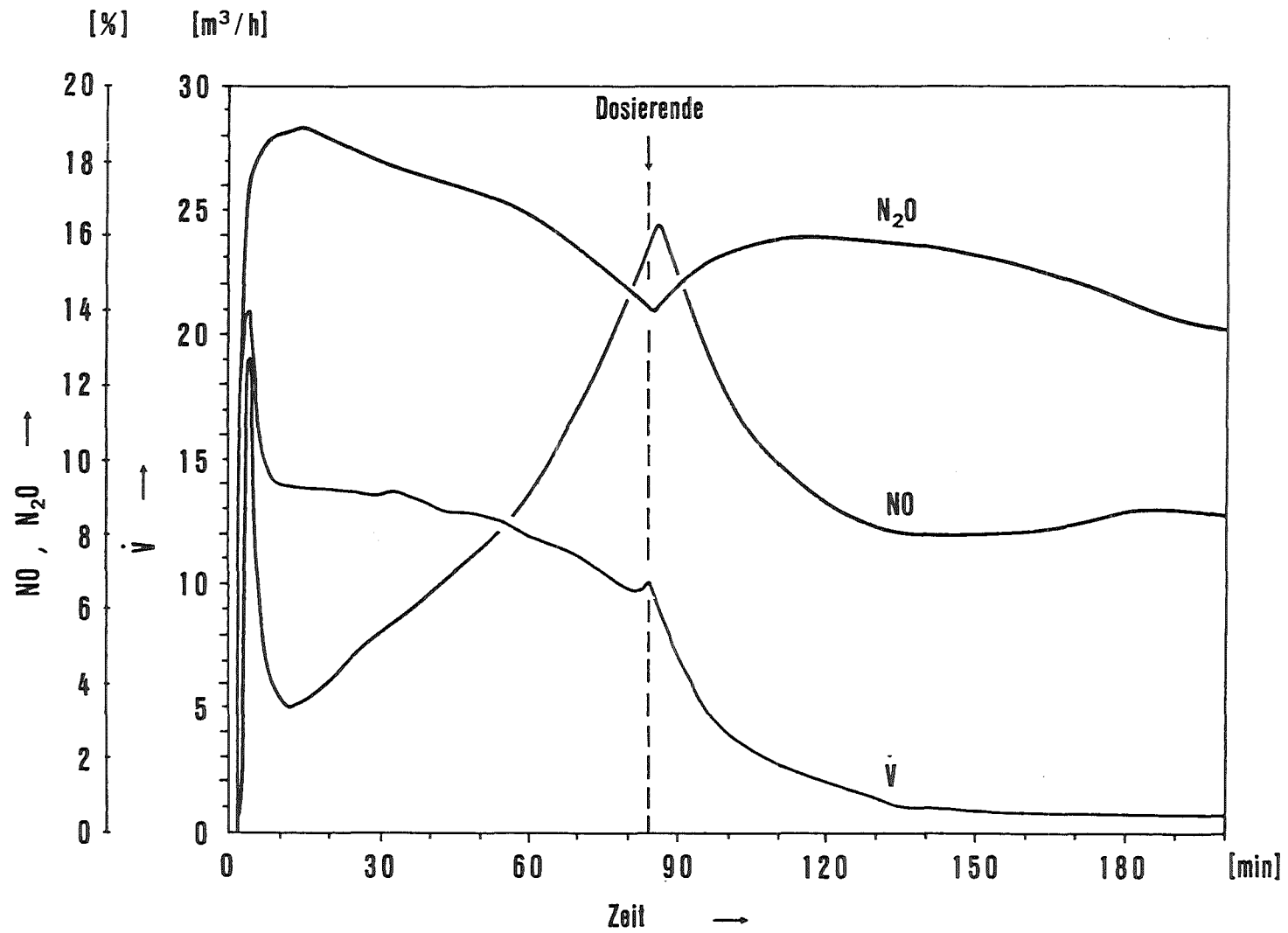


Abb.7: Gasentwicklungsrate, NO und N<sub>2</sub>O-Gehalt im Reaktionsgas in Abhängigkeit von der Zeit (Pilotmaßstab)

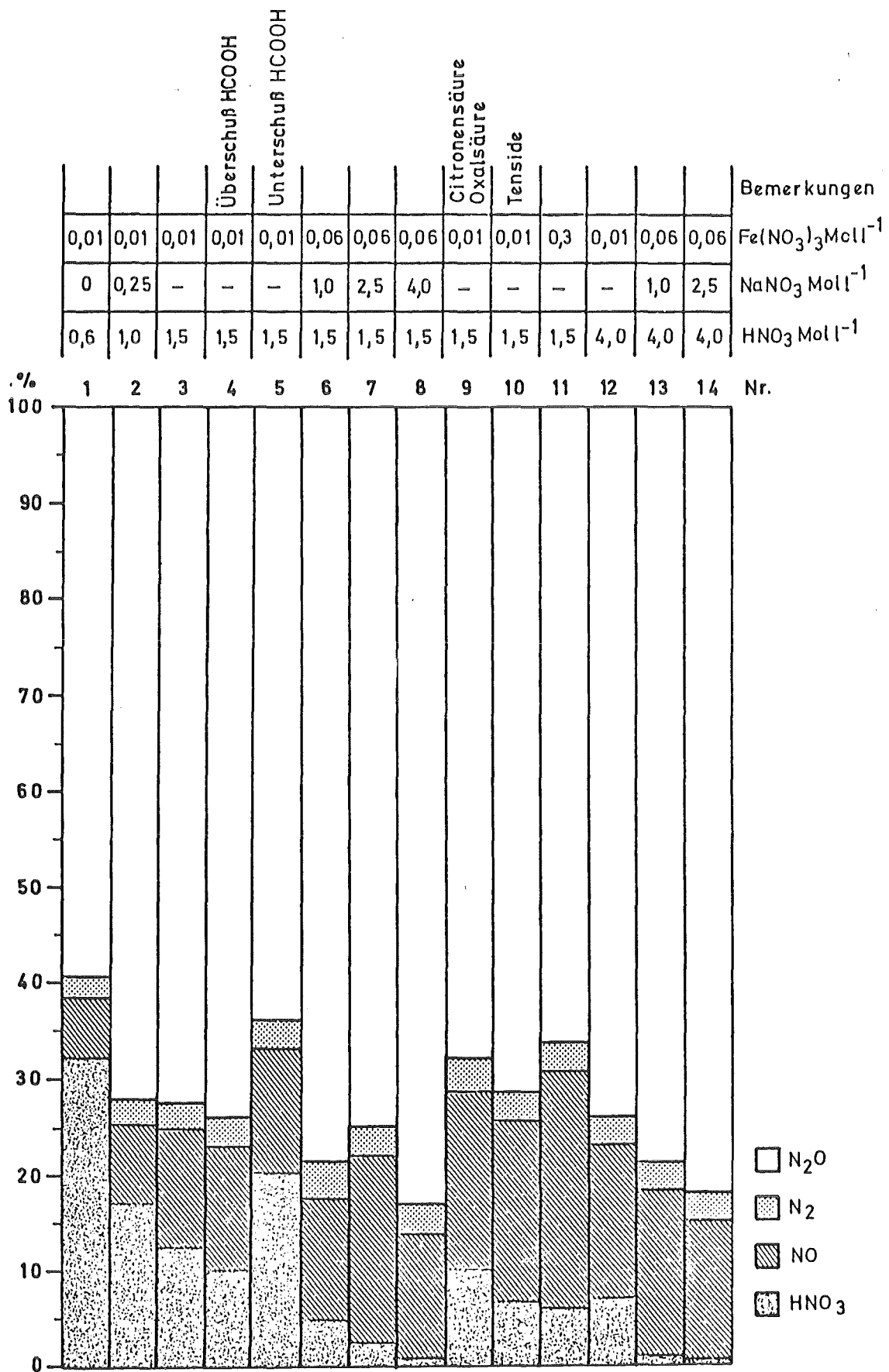


Abb. 8: Stickstoffbilanz nach der Denitrierung mit Ameisensäure in Abhängigkeit verschiedener Parameter

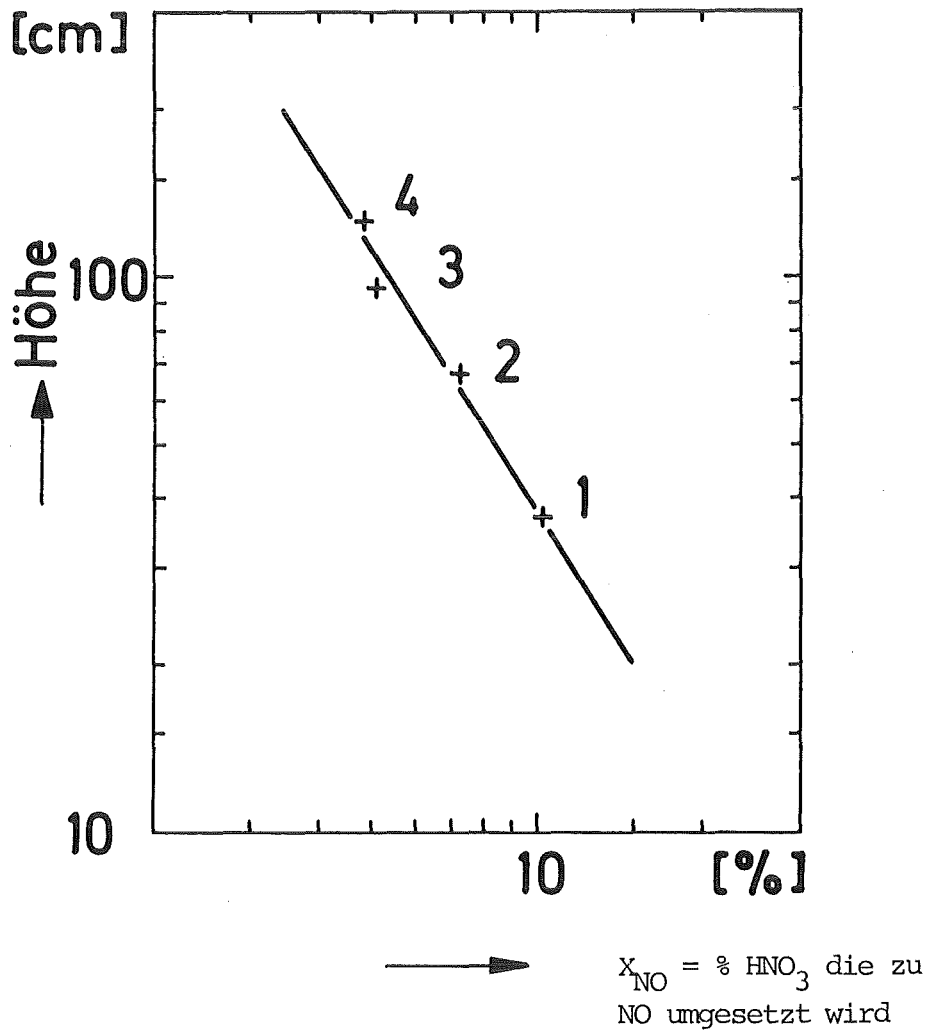


Abb.9: NO-Bildung: Änderungen durch die Höhe der Flüssigkeitsschicht

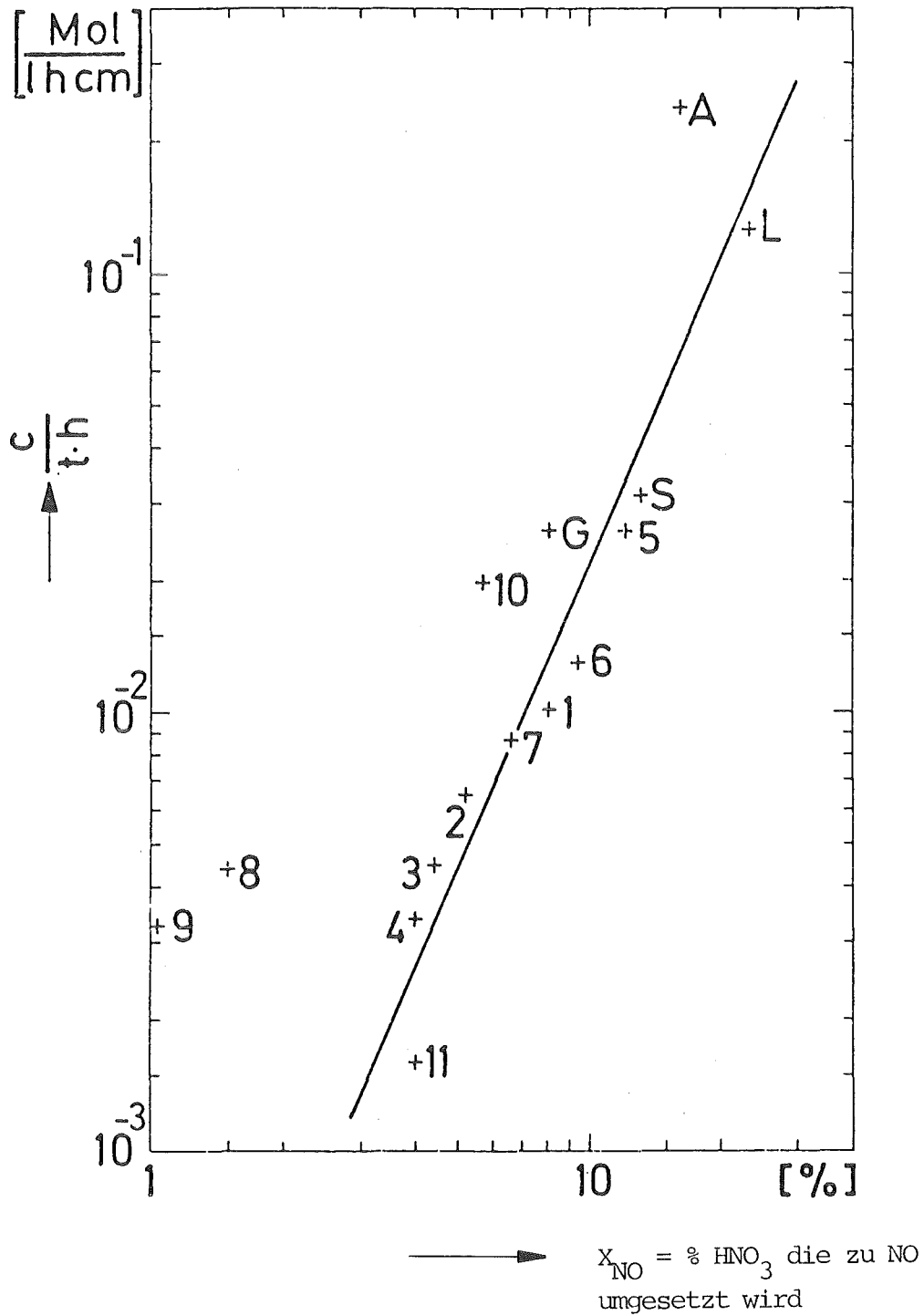


Abb.10: NO-Bildung: Einbeziehung mehrerer Versuchsparameter



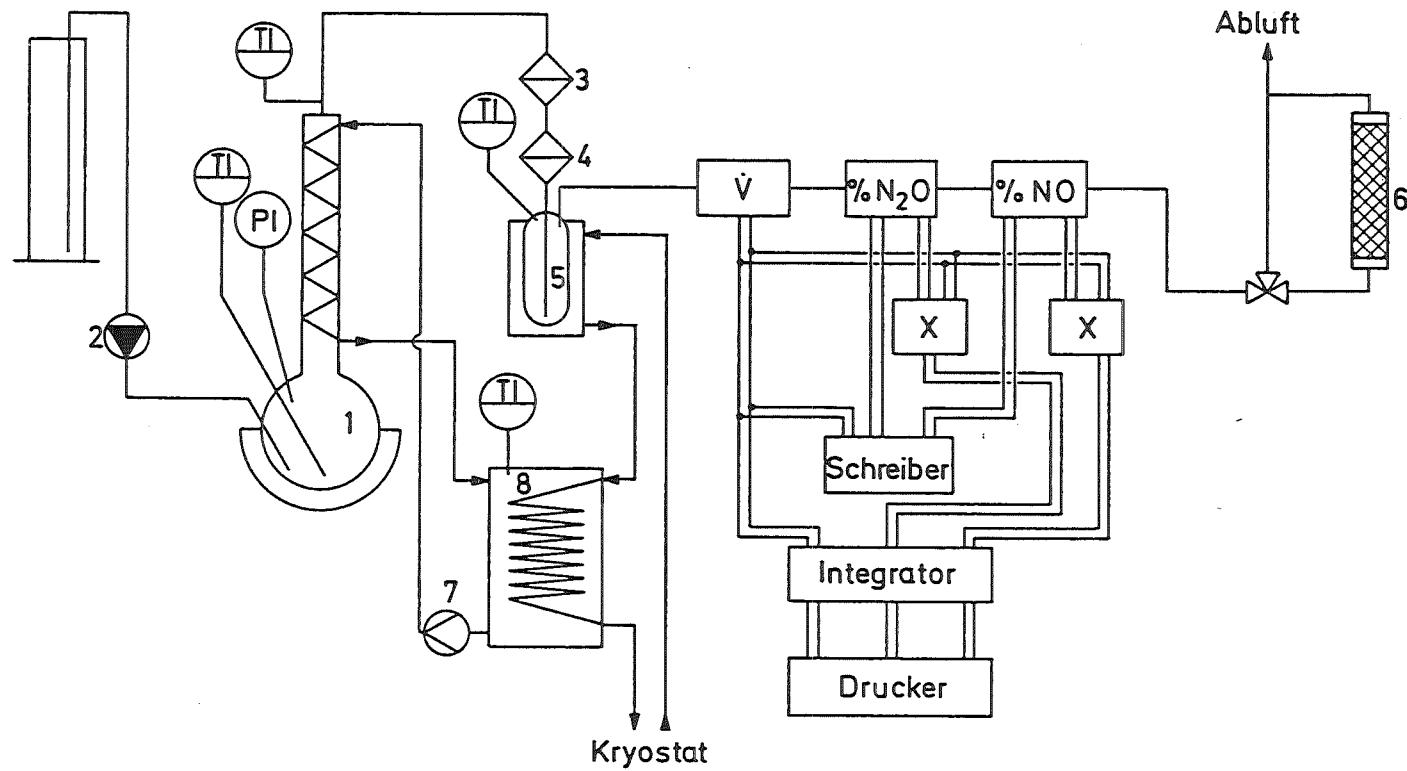


Abb.11: Versuchsaufbau für die Denitrierung mittelaktiver Abfallösungen

1 Kolben, 2 Dosierpumpe, 3 u. 4 Aerosolfilter, 5 Kühlfalle, 6 Jodadsorption  
7 Kreiselpumpe Kühlwasser, 8 Wärmeaustauscher

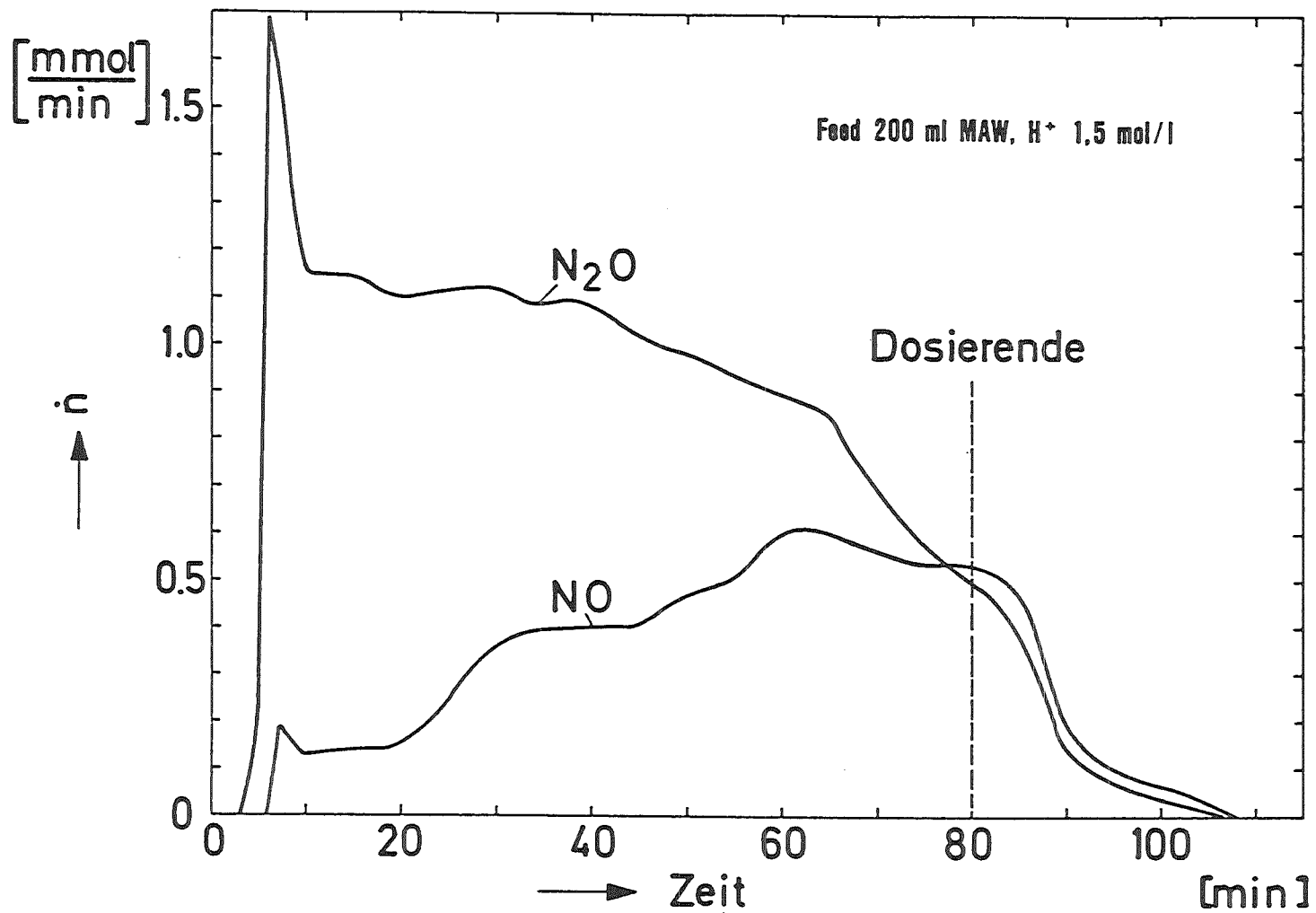


Abb.12: NO bzw. N<sub>2</sub>O-Entwicklungsrate in Abhängigkeit von der Zeit  
 (Feed 200 ml MAW-Konzentrat, H<sup>+</sup> = 1,5 mol/l)

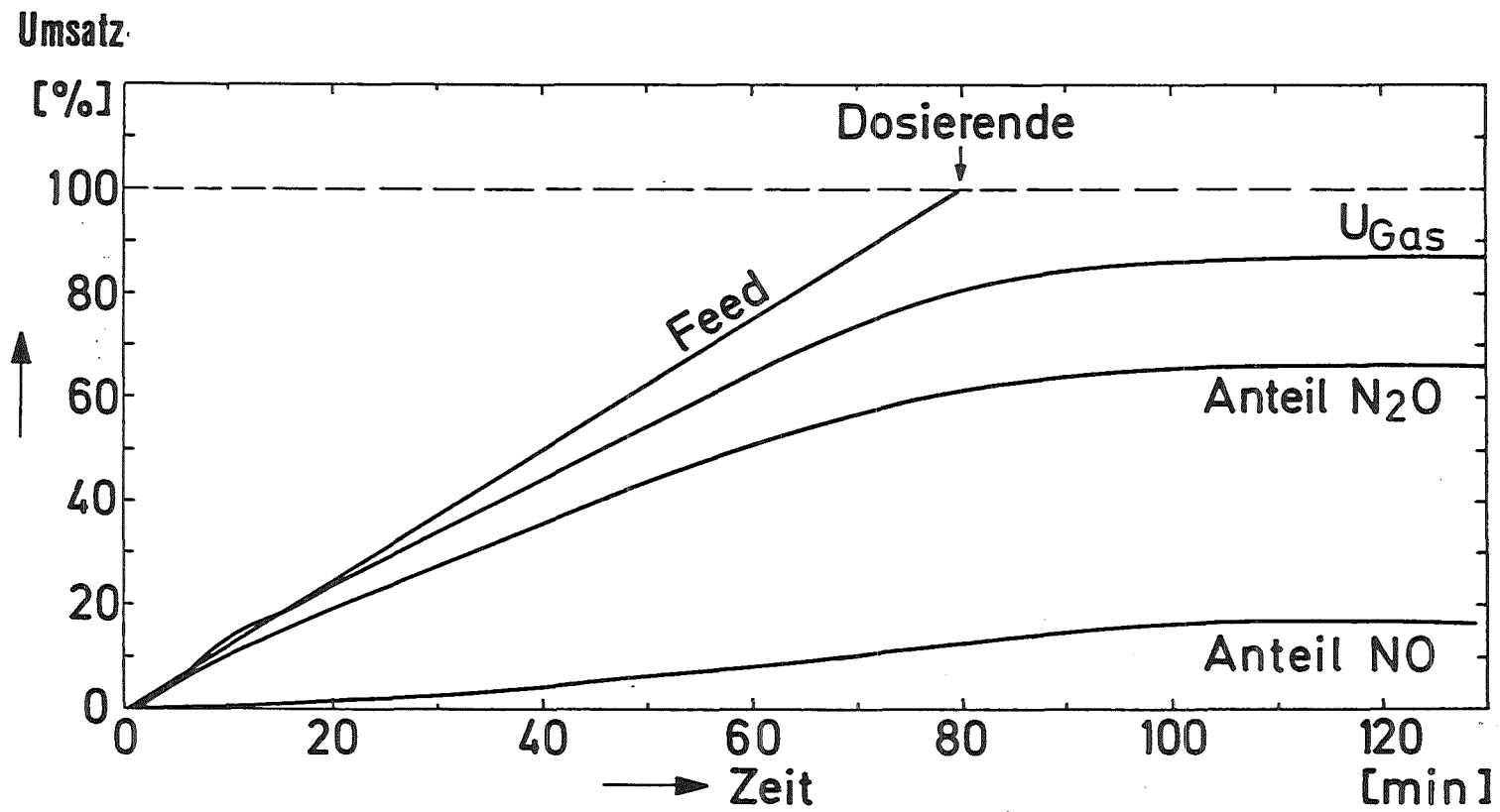


Abb.13: Umsatz-Zeit-Kurve  
 (Feed 200 ml MAW-Konzentrat)

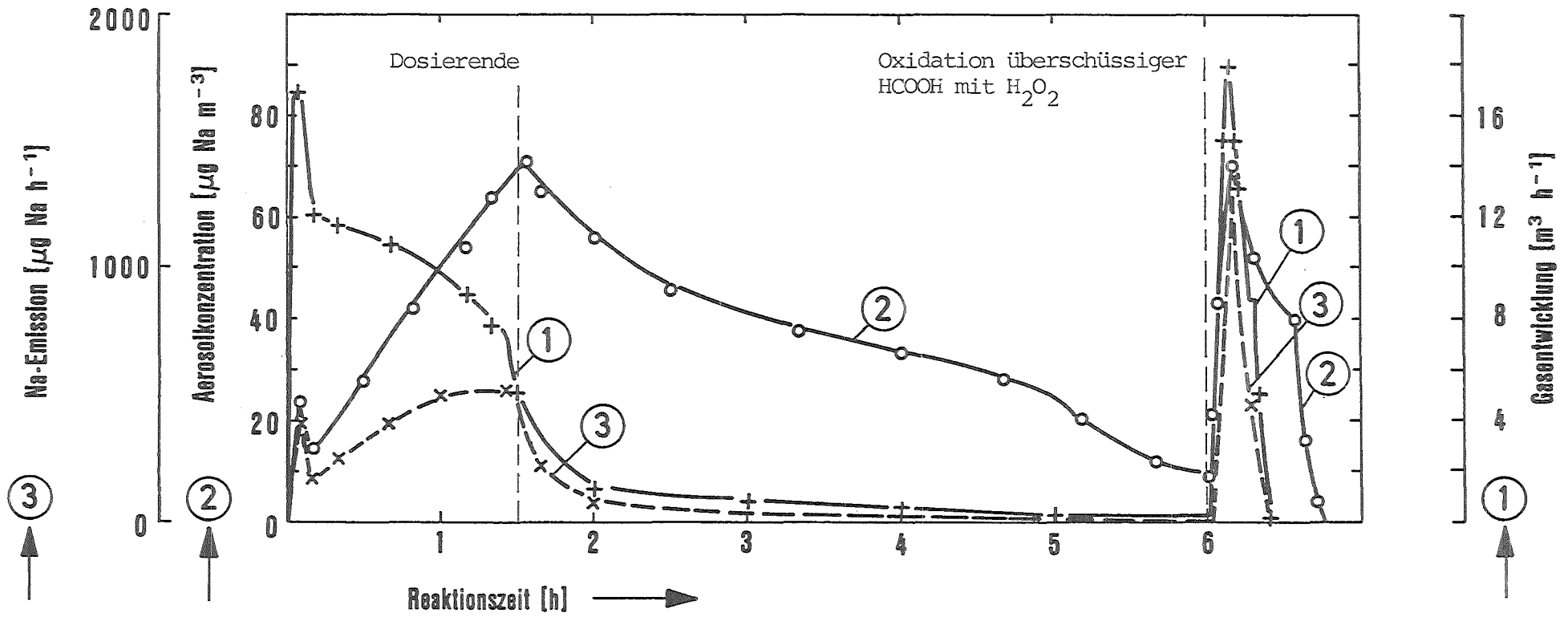


Abb.14: Aerosolbildung bei der Denitrierung

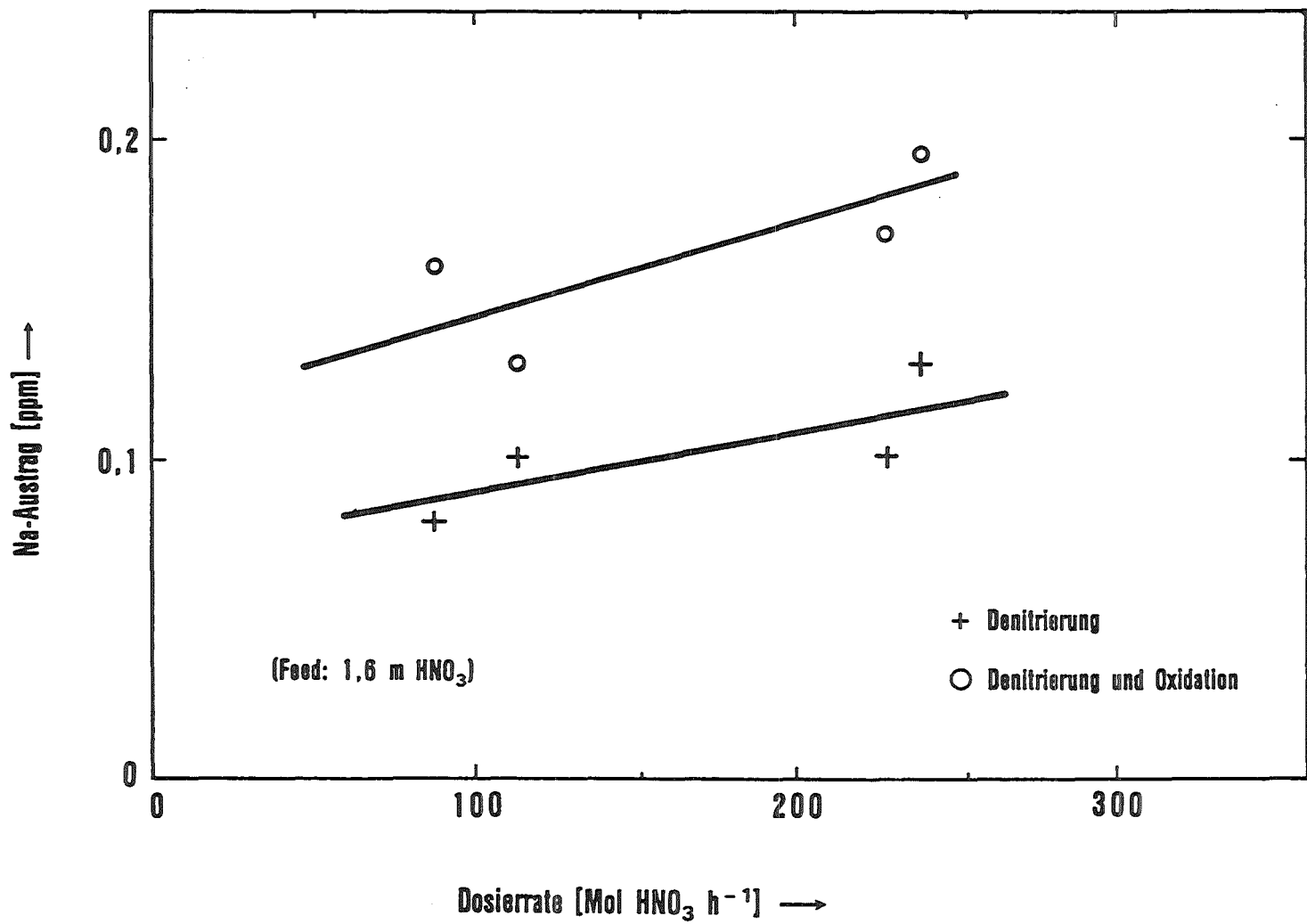


Abb.15: Aerosolbildung in Abhängigkeit von der Dosierrate (Pilotmaßstab)

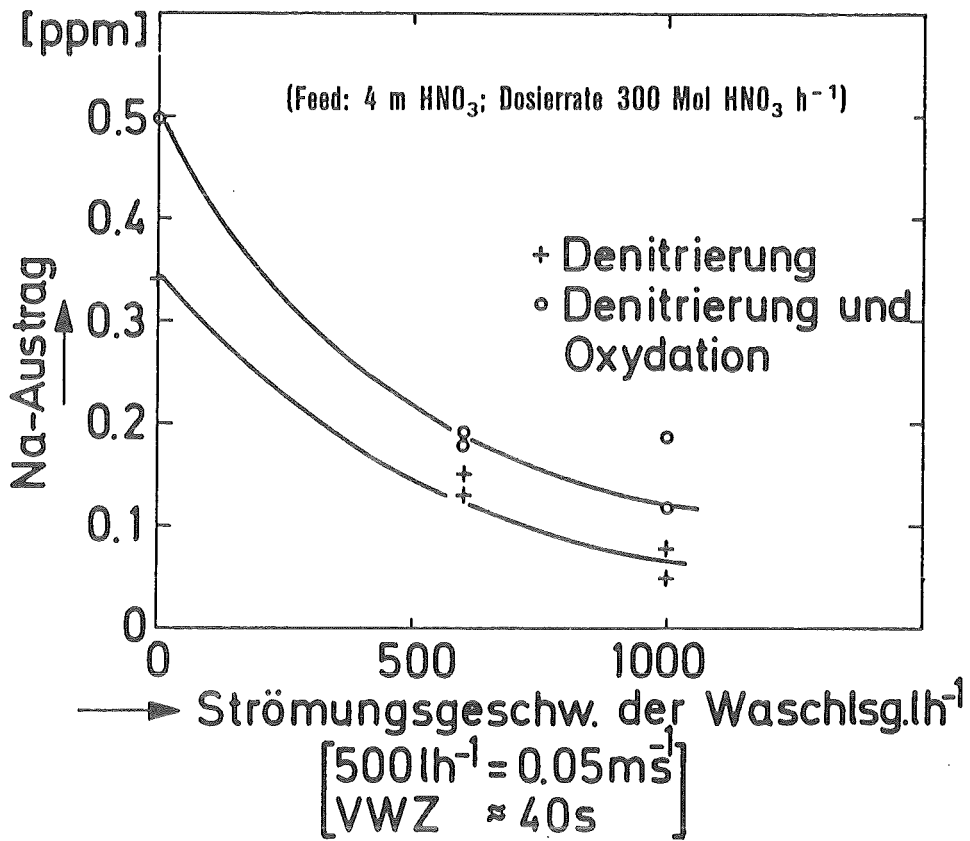


Abb.16: Aerosolabscheidung in der Waschkolonne

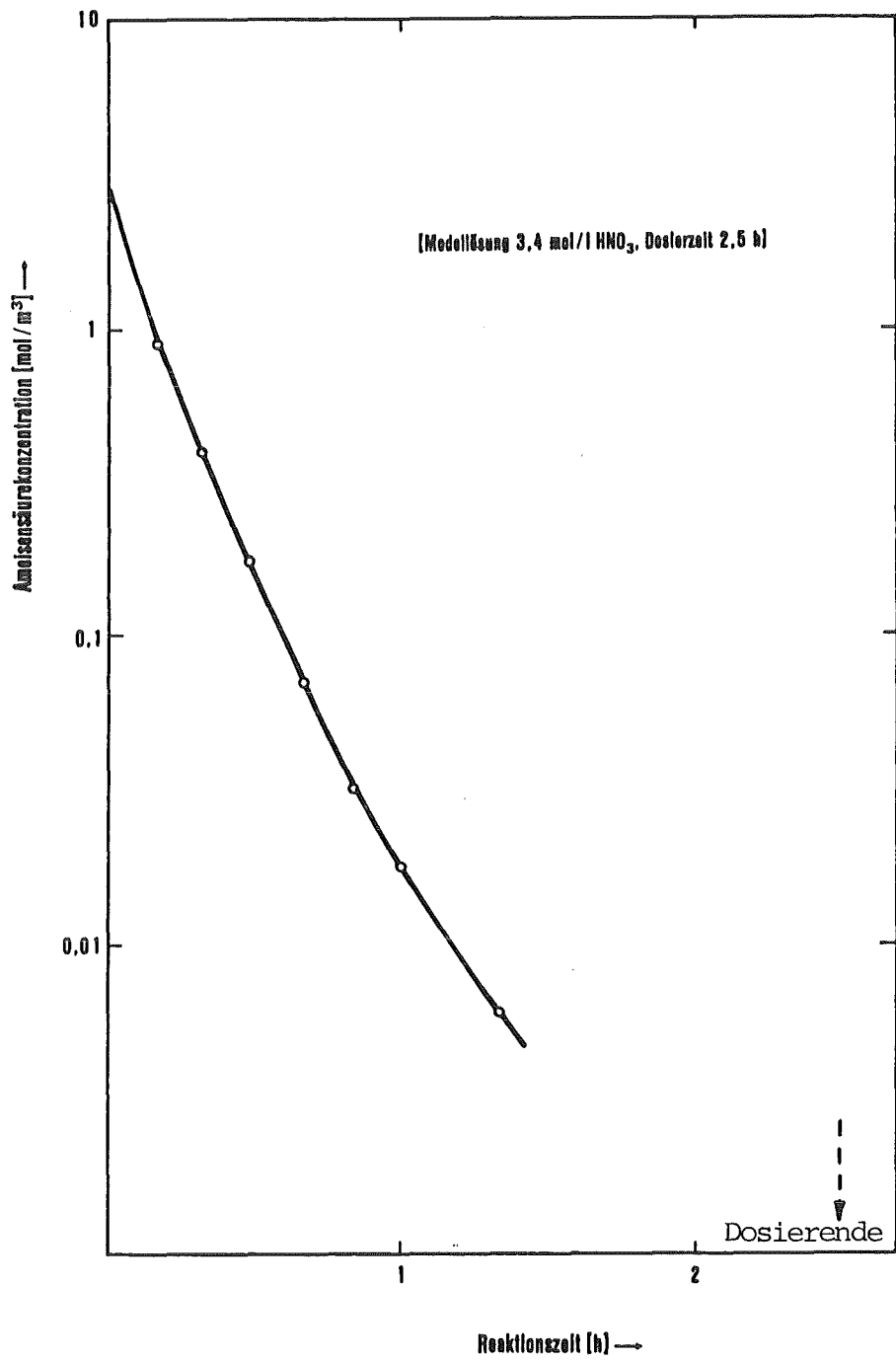


Abb.17: Ameisensäurekonzentration im Abgas

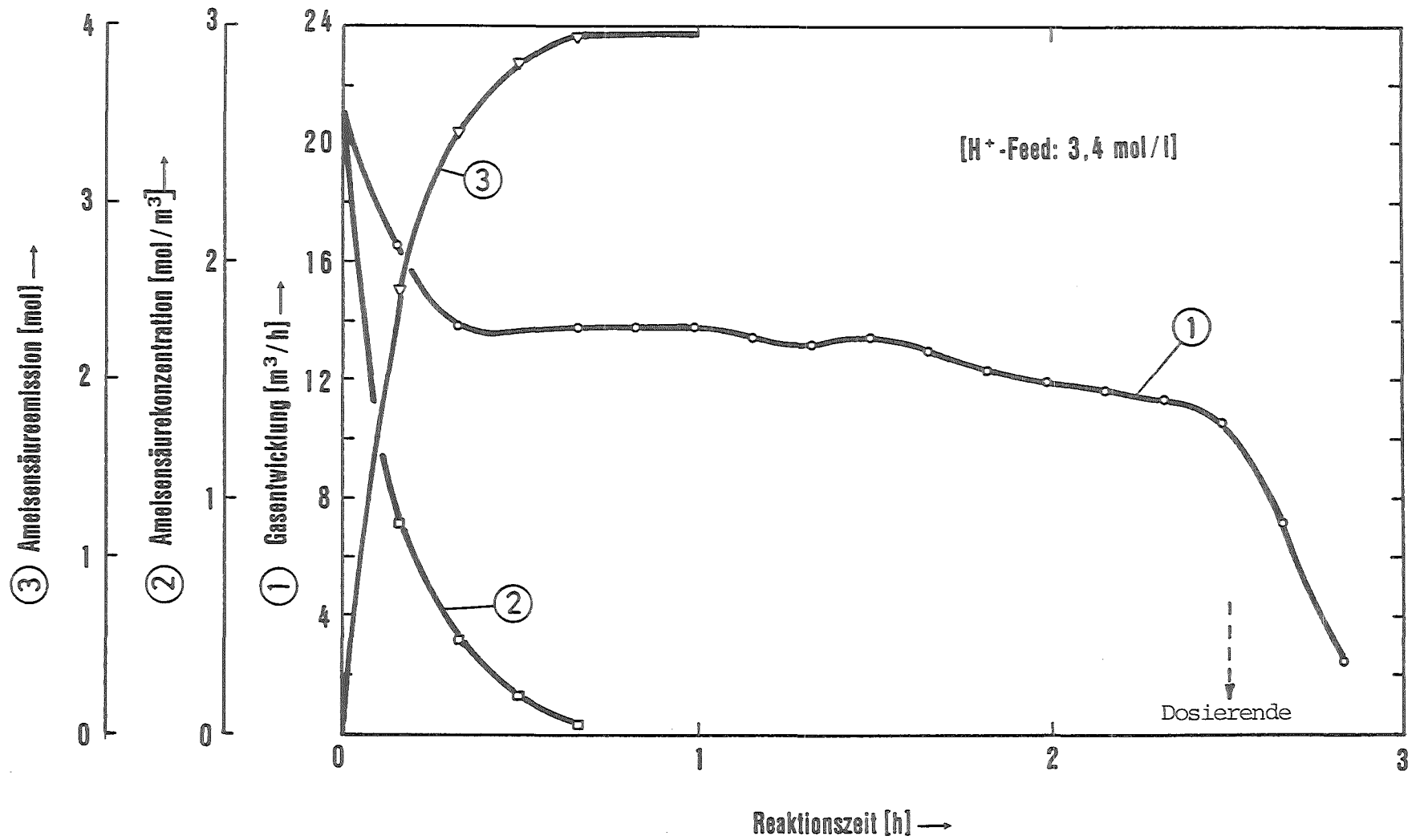


Abb.18: Gasentwicklungsrate, Ameisensäurekonzentration im Abgas und Ameisensäureemission bei der Denitrierung



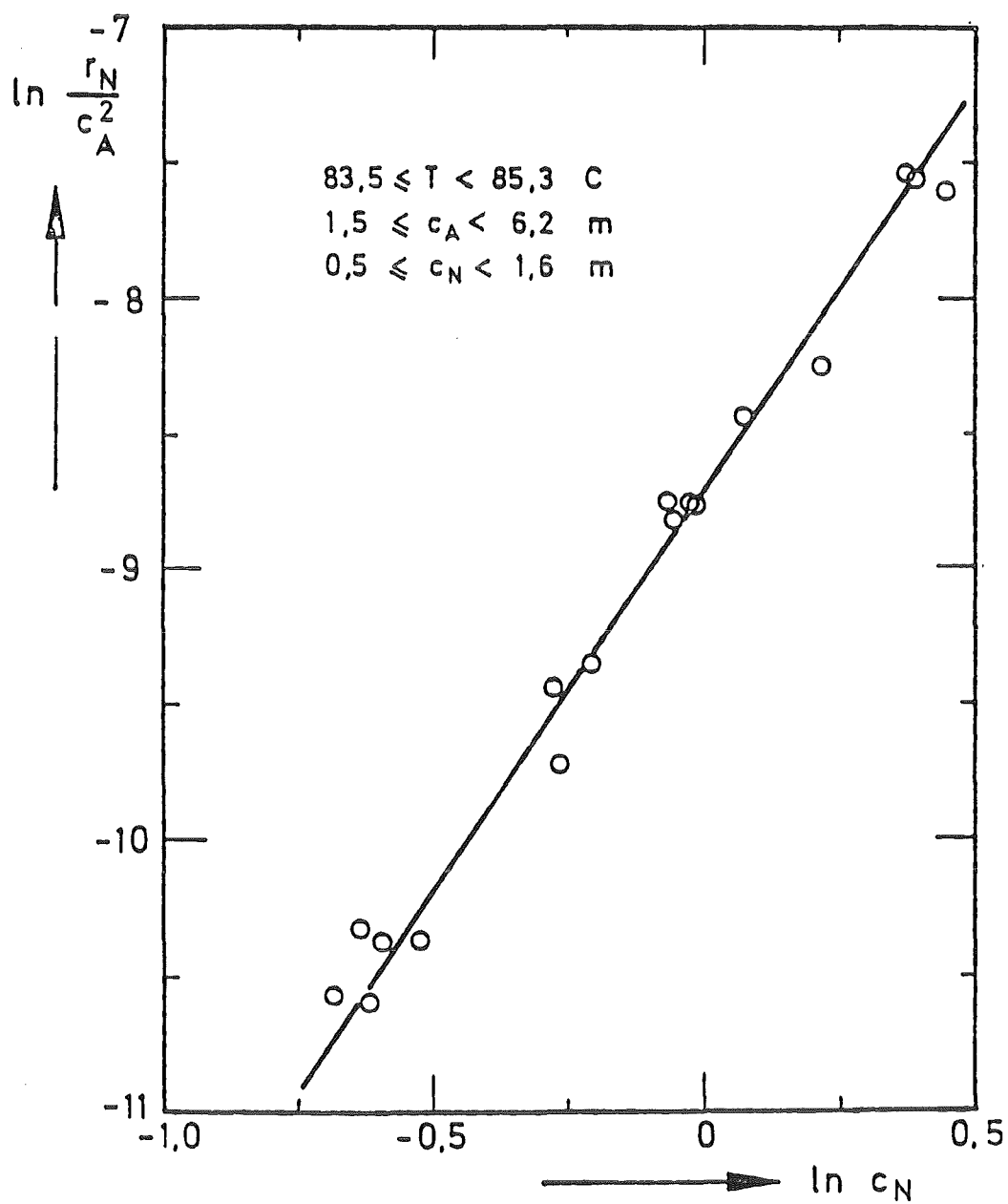


Abb.19: Ermittlung der Reaktionsordnung für HNO<sub>3</sub> nach Gl. (11), m = 2

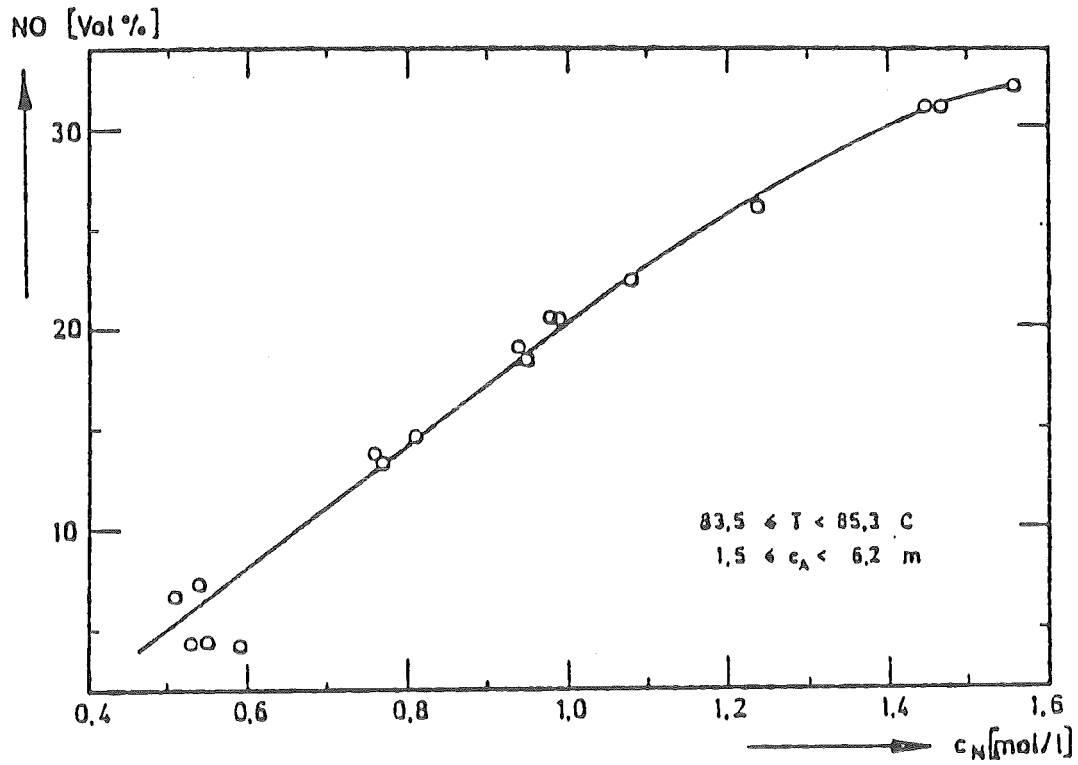


Abb.20: NO-Gehalt in Abhängigkeit von  $c_N$  bei 84°C

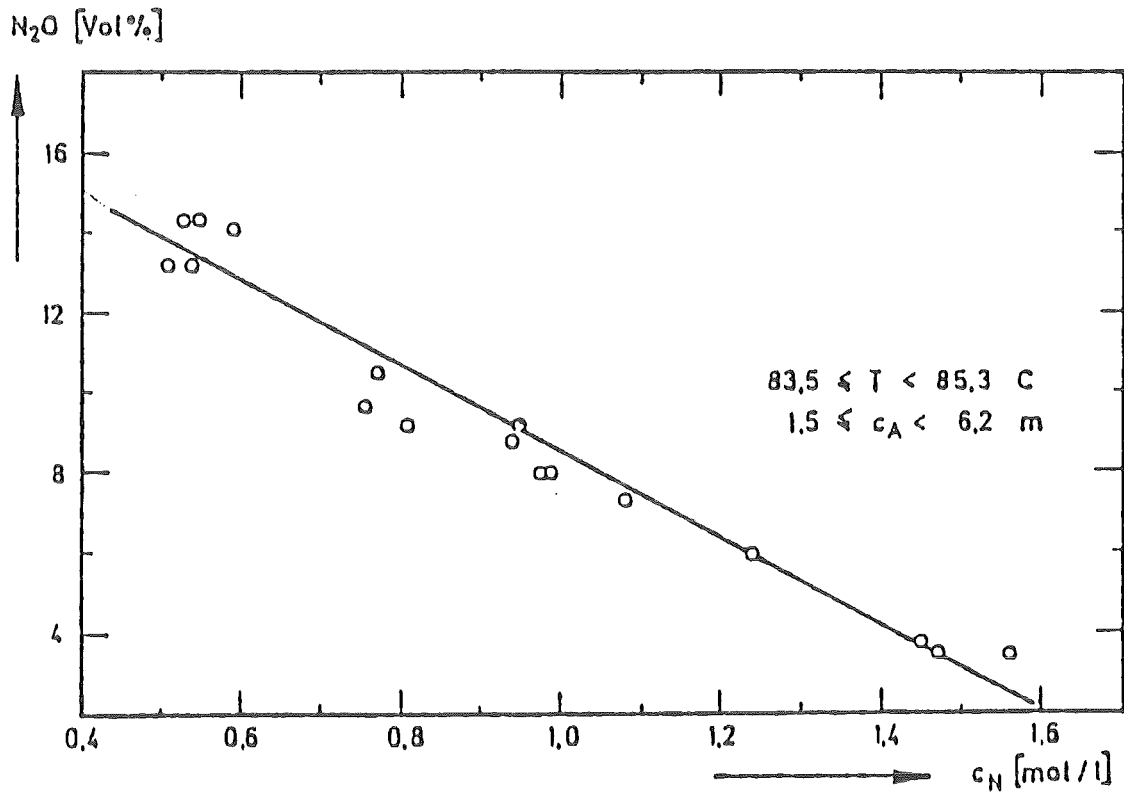


Abb.21: N<sub>2</sub>O-Gehalt als Funktion von  $c_N$  bei 84°C

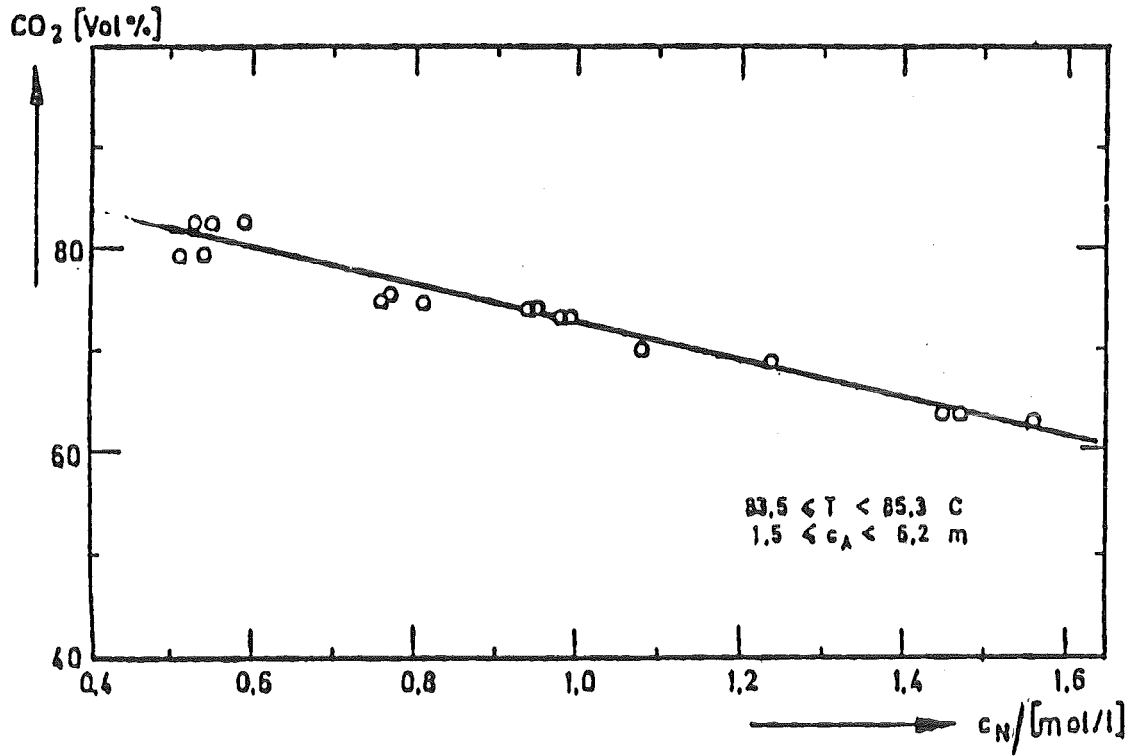


Abb.22: CO<sub>2</sub>-Gehalt als Funktion von c<sub>N</sub> bei 84°C

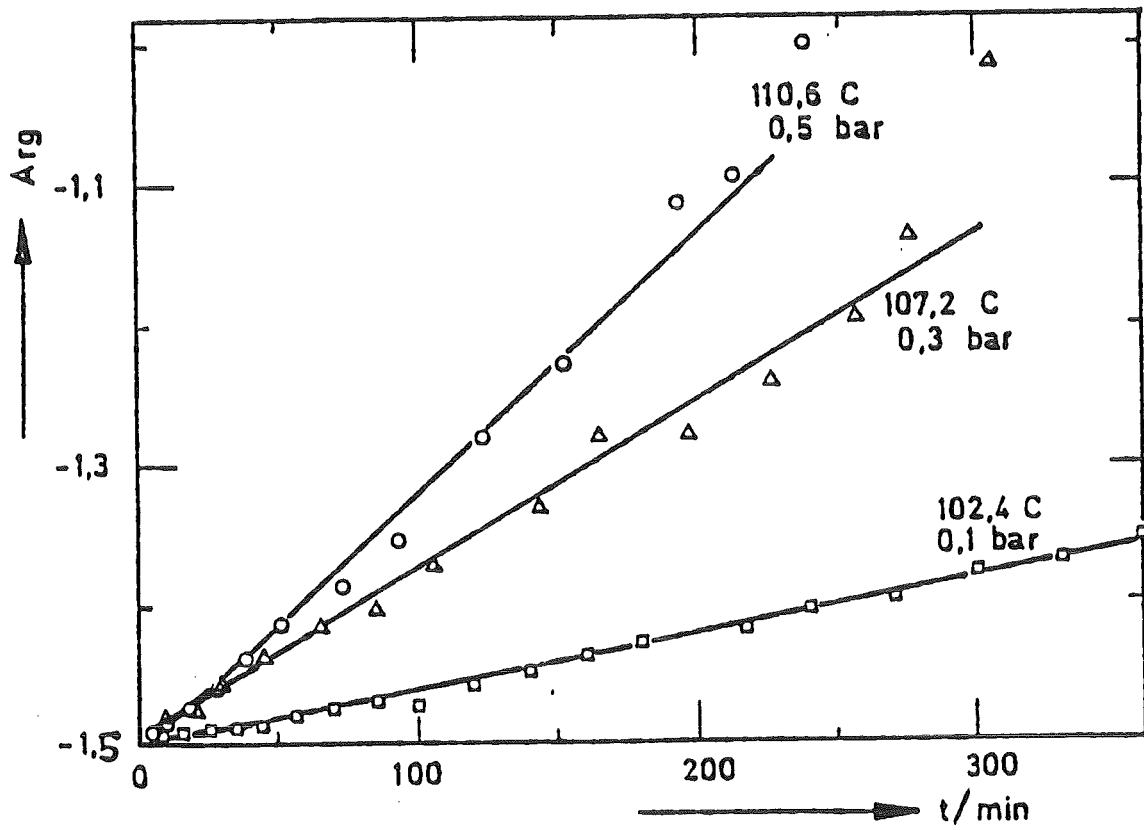


Abb.23: Auftrag nach Gl. (17) für Batch-Runs bei verschiedenen Temperaturen und Drucken

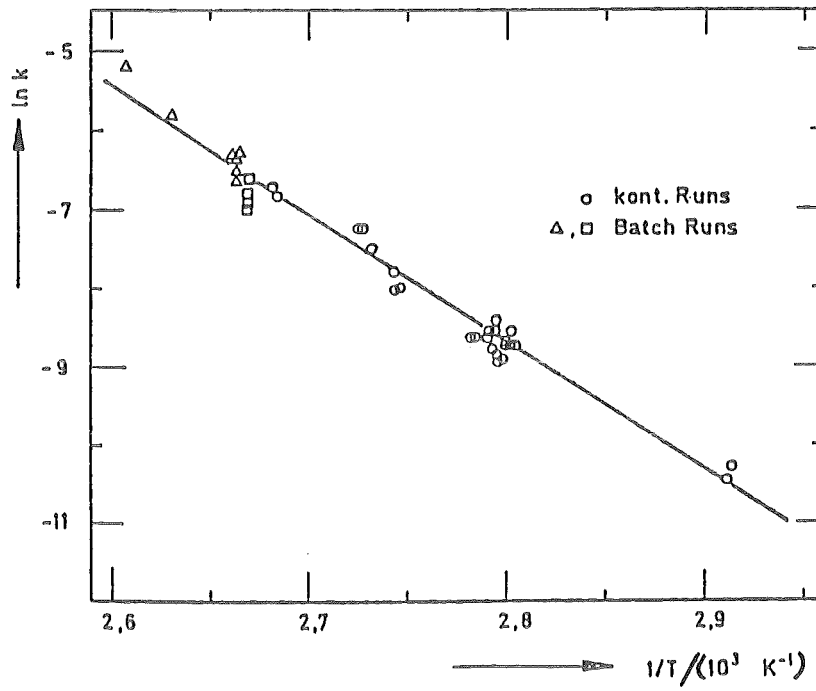


Abb.24: Arrhenius-Diagramm

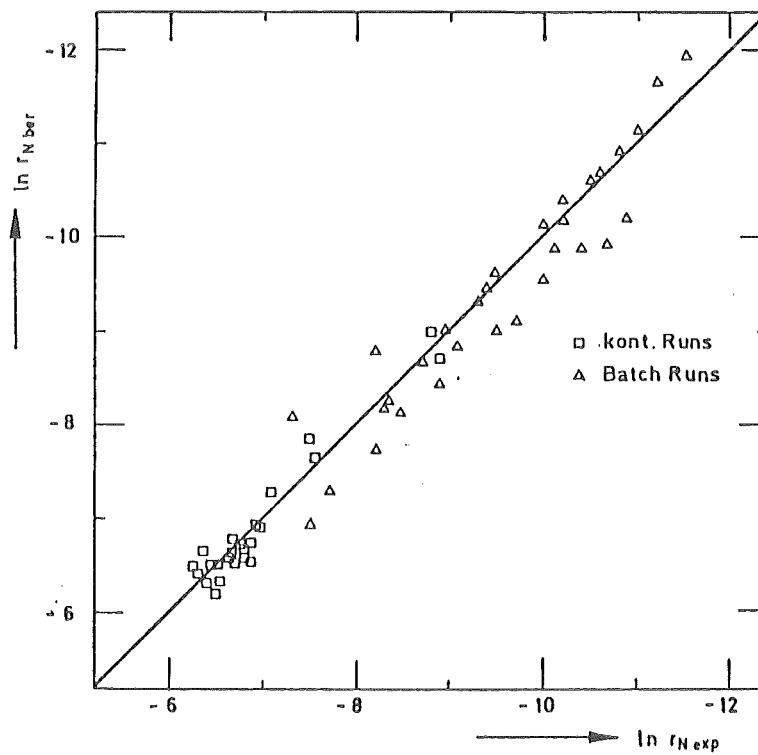


Abb.25: Vergleich gemessener und berechneter Reaktionsgeschwindigkeiten

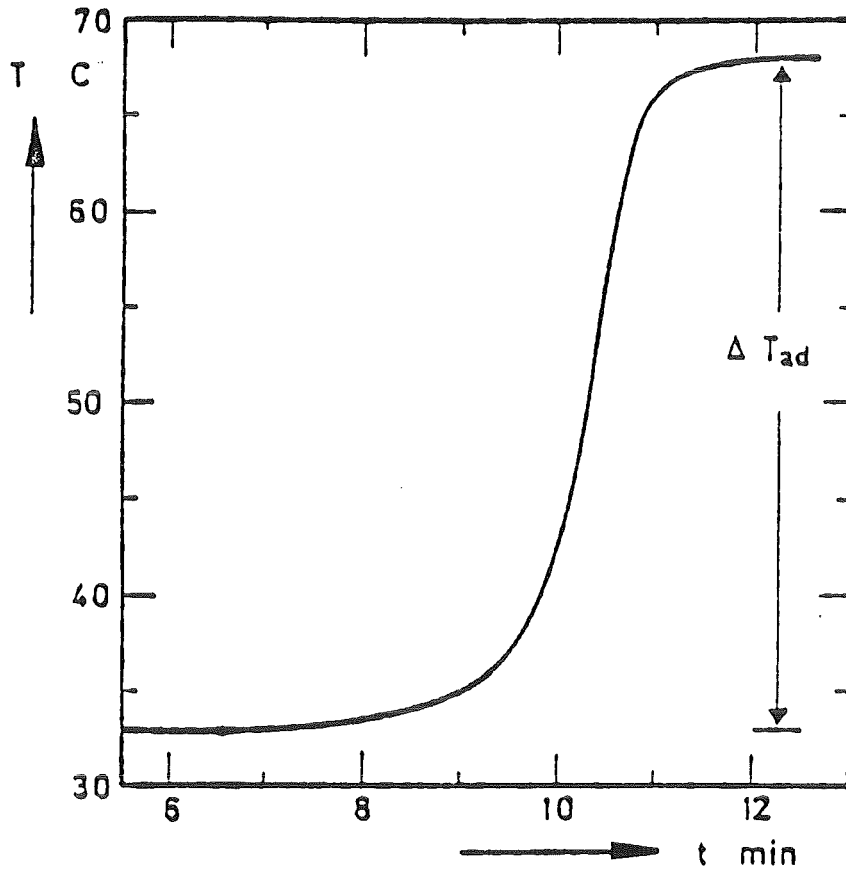


Abb.26: Temperatur-Zeit-Verlauf bei adiabatischen Bedingungen

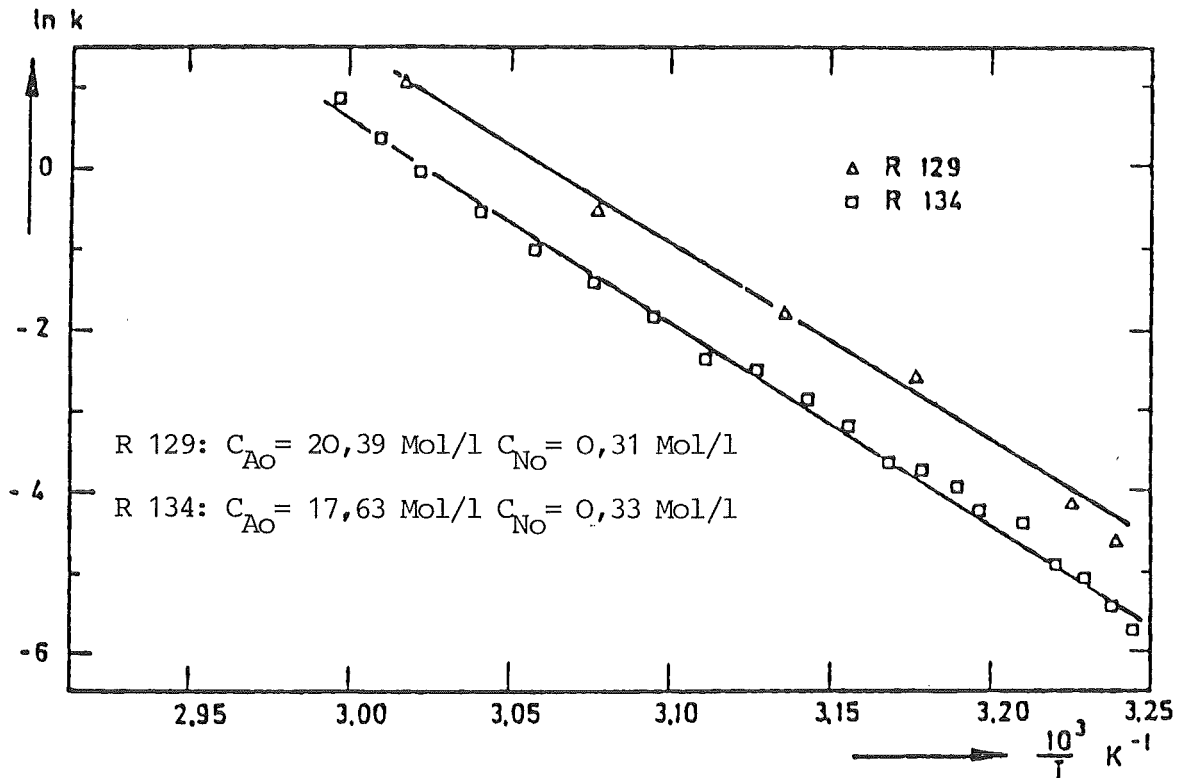


Abb.27: Auswertung der thermokinetischen Messungen nach Gl. (12),  
 $m = 2, n = 3$

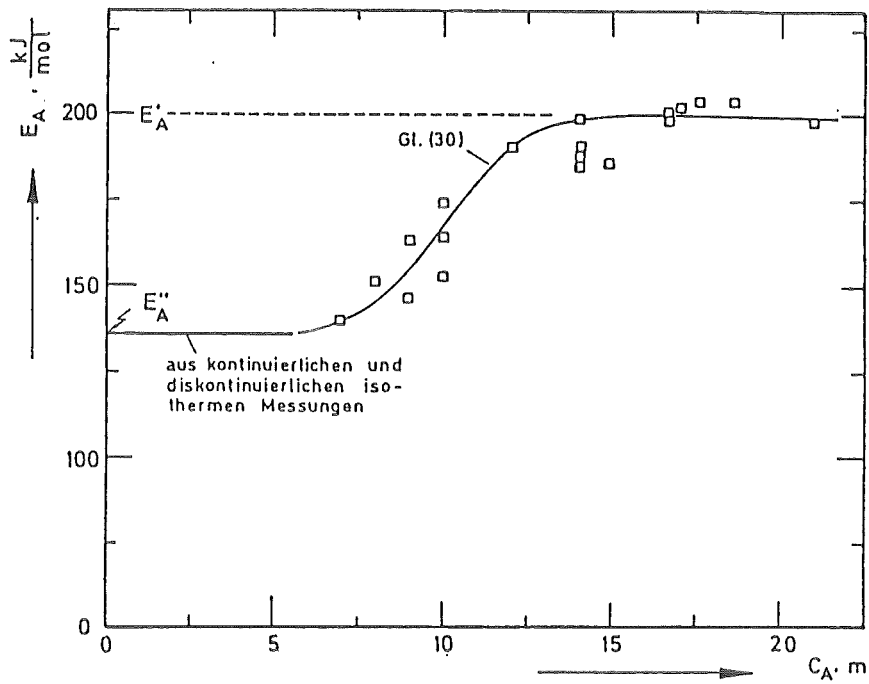


Abb.28: Abhängigkeit der scheinbaren Aktivierungsenergie von der HCOOH-Konzentration

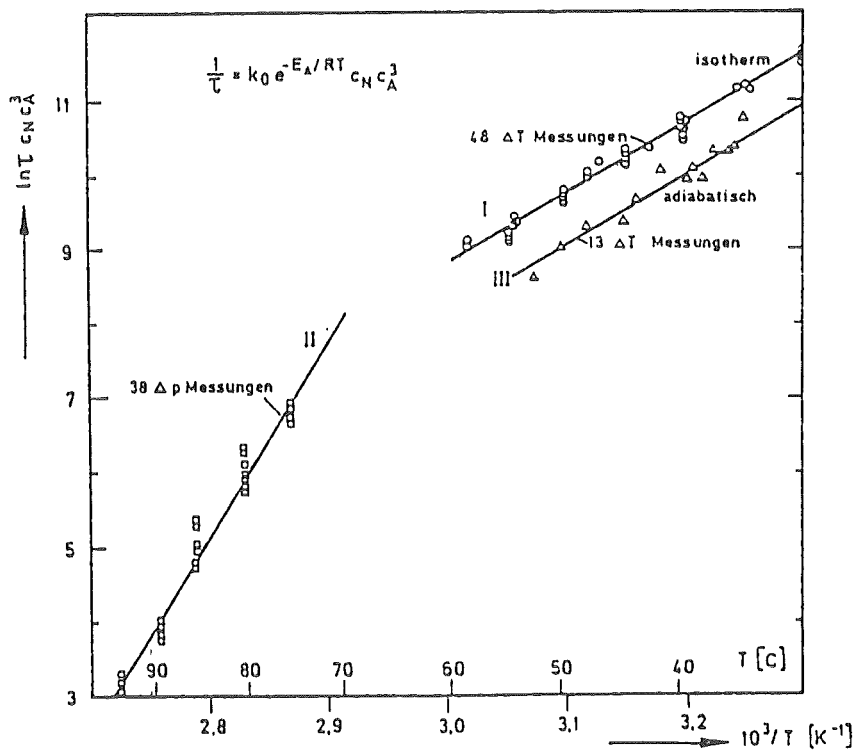


Abb.29: Auftragung der Induktionszeiten nach Gl. (36)

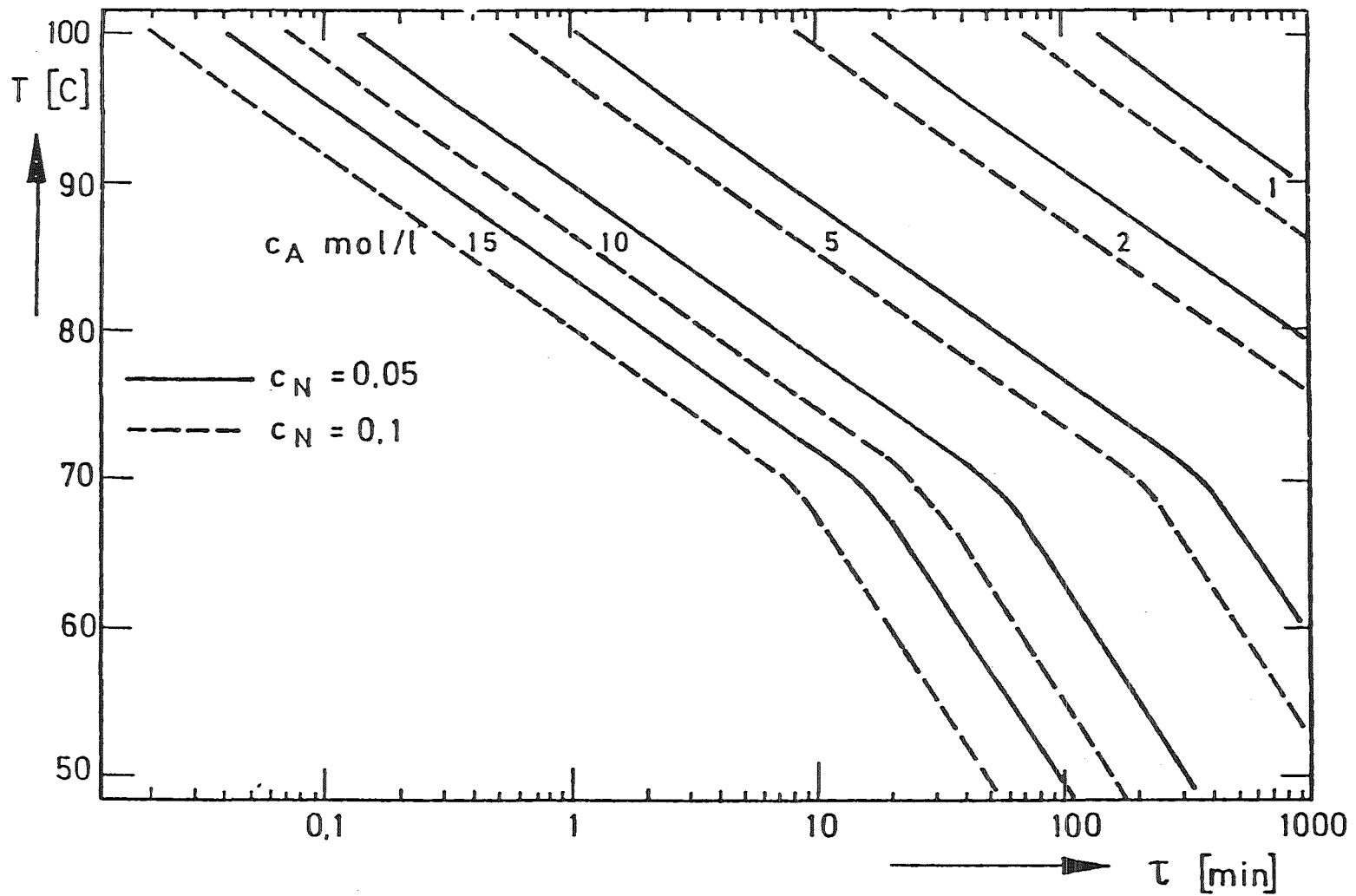


Abb.30: Diagramm zur Ermittlung der Induktionszeit, Einfluß der Temperatur bei verschiedenen HCOOH-Konzentrationen

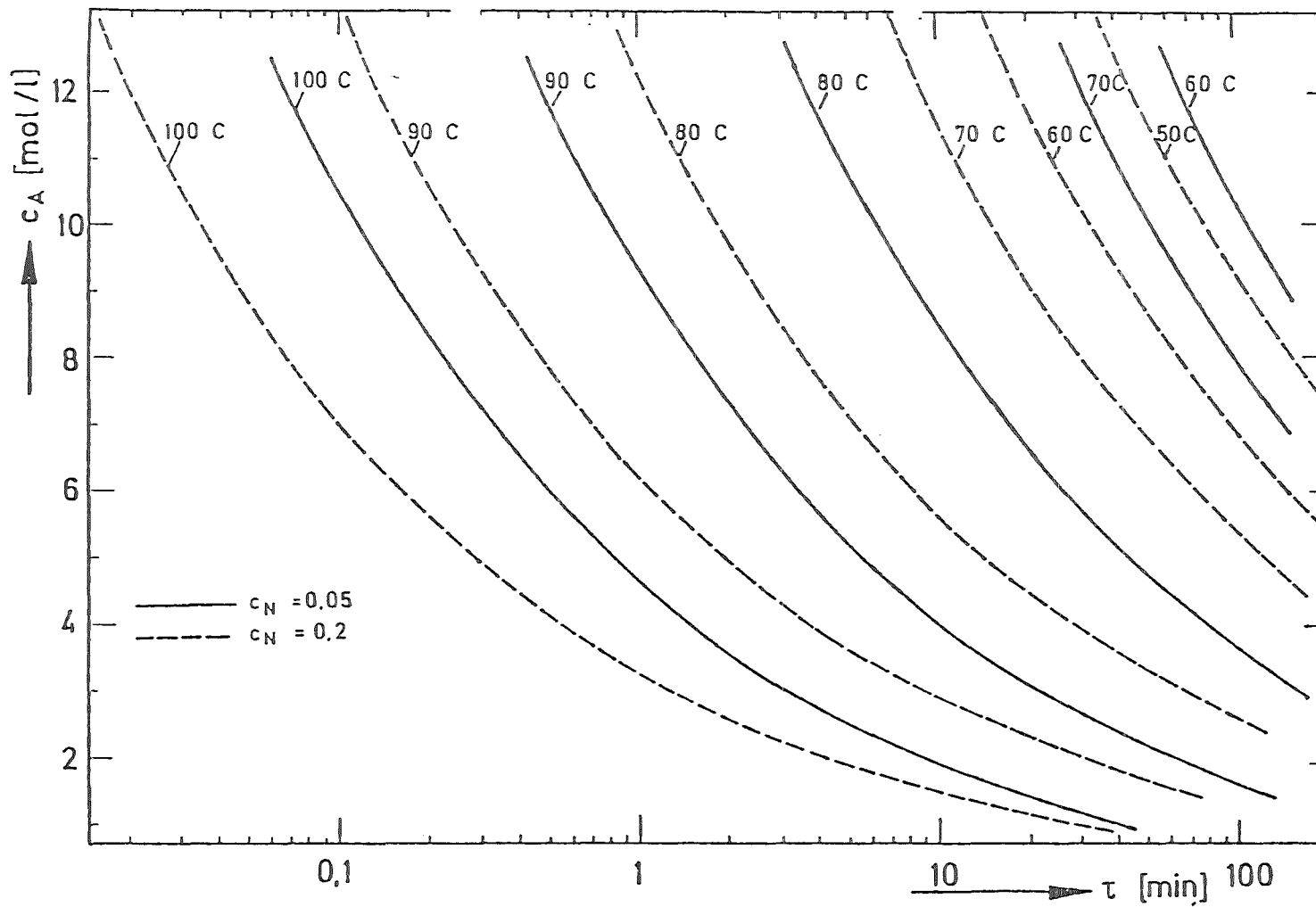


Abb.31: Diagramm zur Ermittlung der Induktionszeit als Funktion von  $C_A$  bei verschiedenen Temperaturen



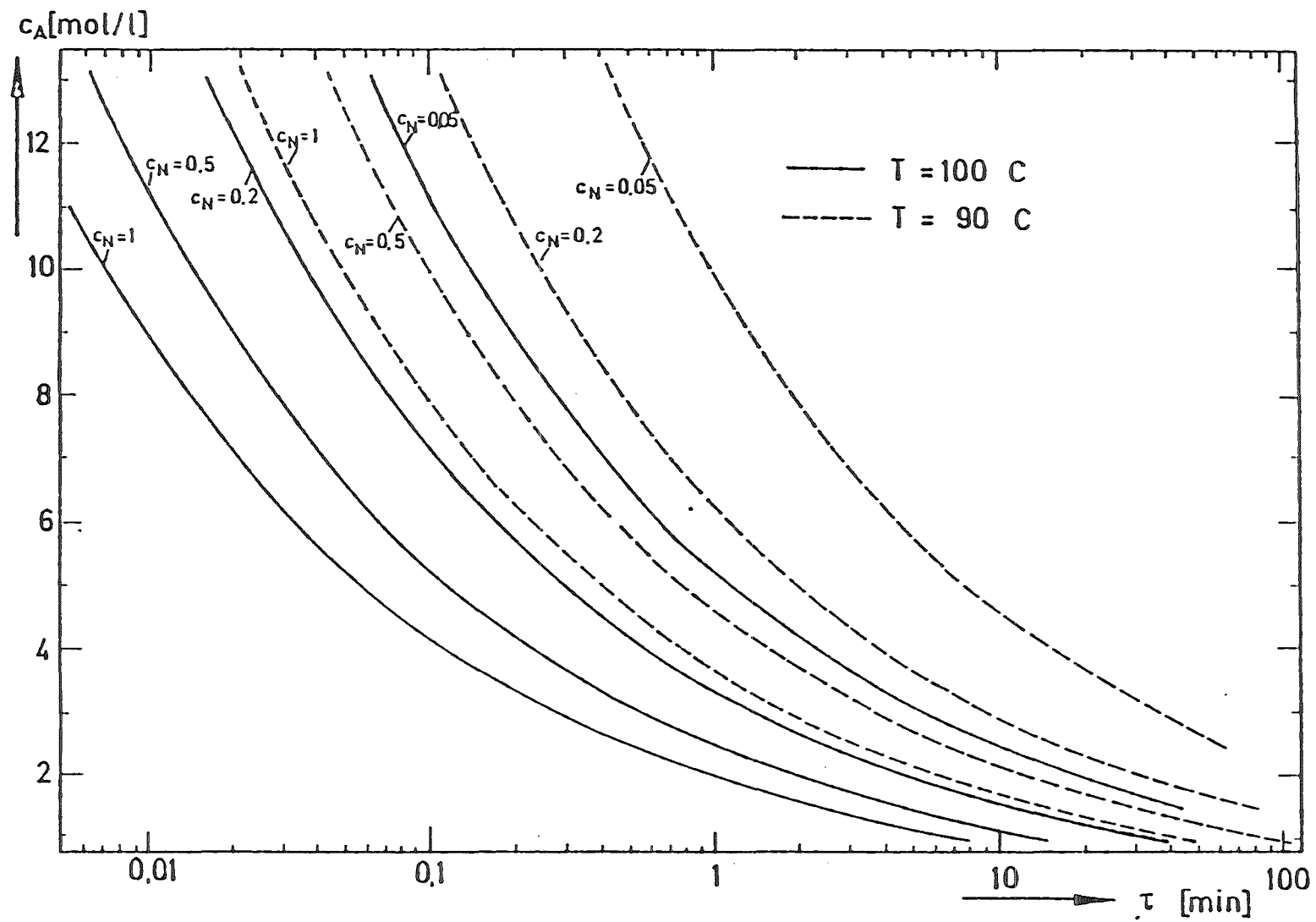


Abb.32: Induktionszeit als Funktion von  $c_A$  und  $c_N$

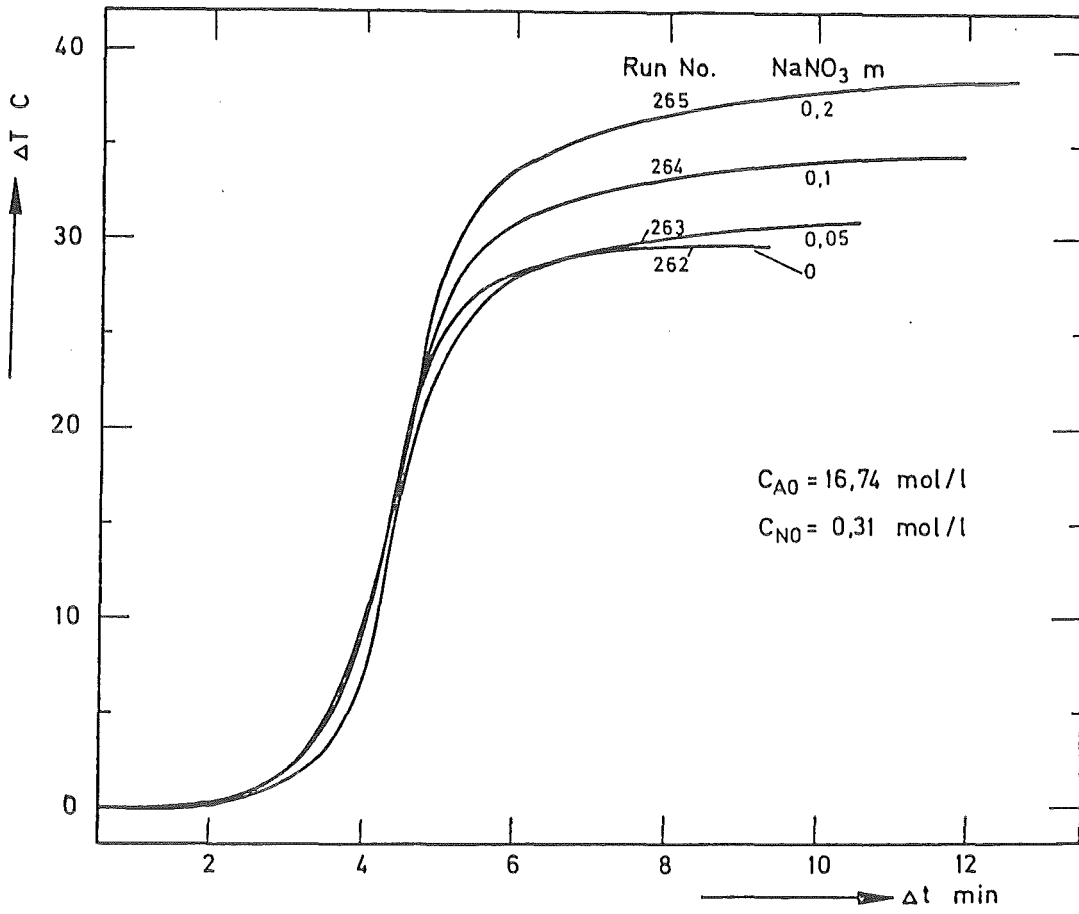


Abb.33: Einfluß von NaNO<sub>3</sub>-Zusätzen auf den Temperaturverlauf

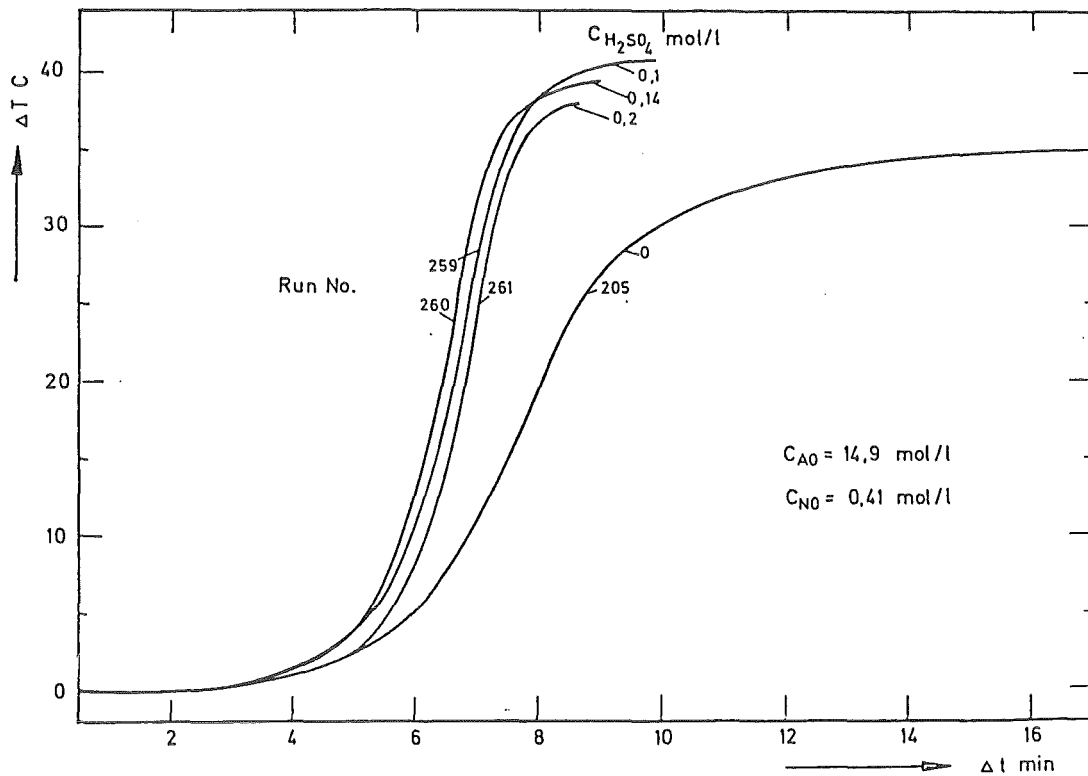


Abb.34: Einfluß von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf den Temperaturverlauf

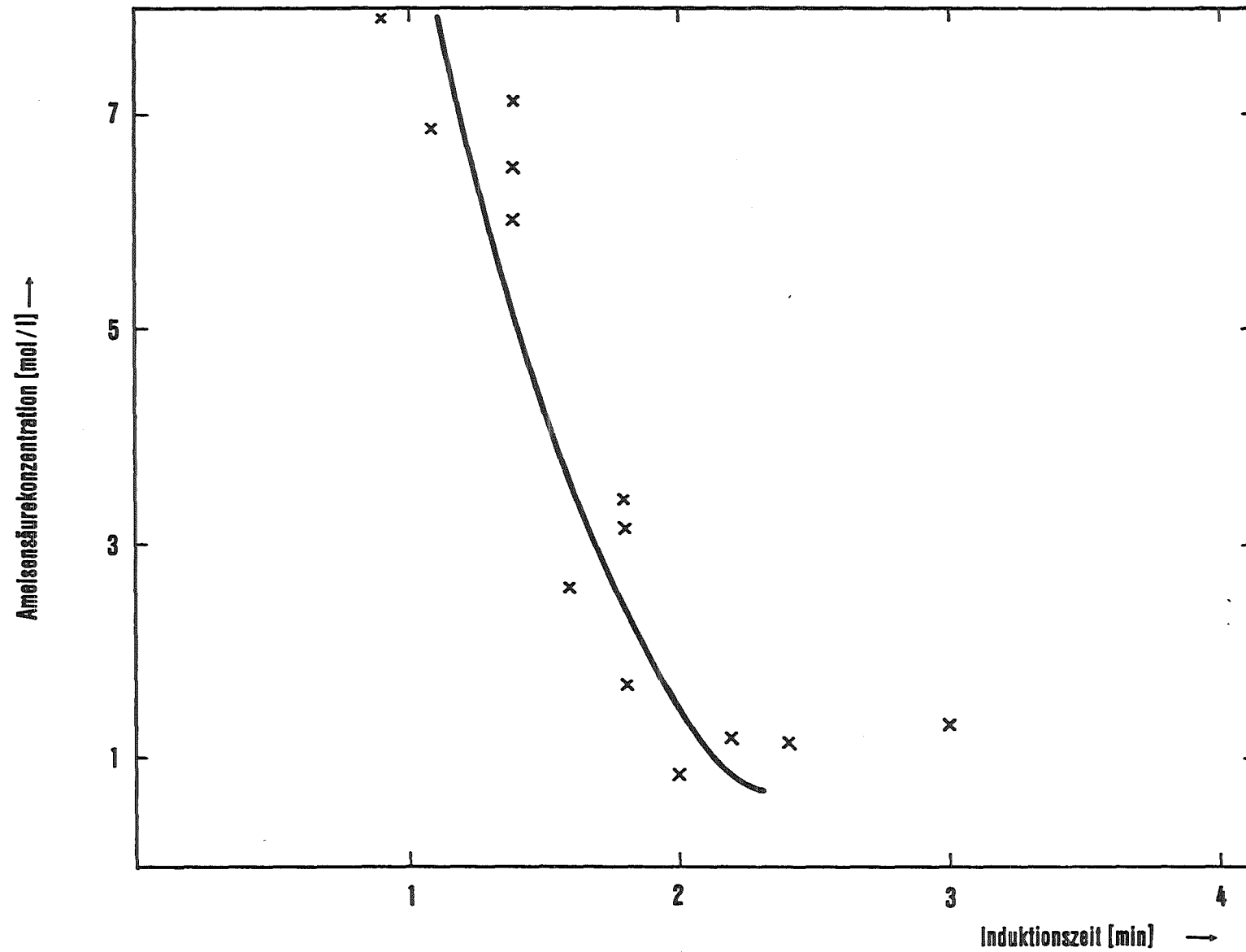


Abb.35: Abhängigkeit der Induktionszeit von der Ameisensäurekonzentration  
(Dosierunterbrechung 1 h)

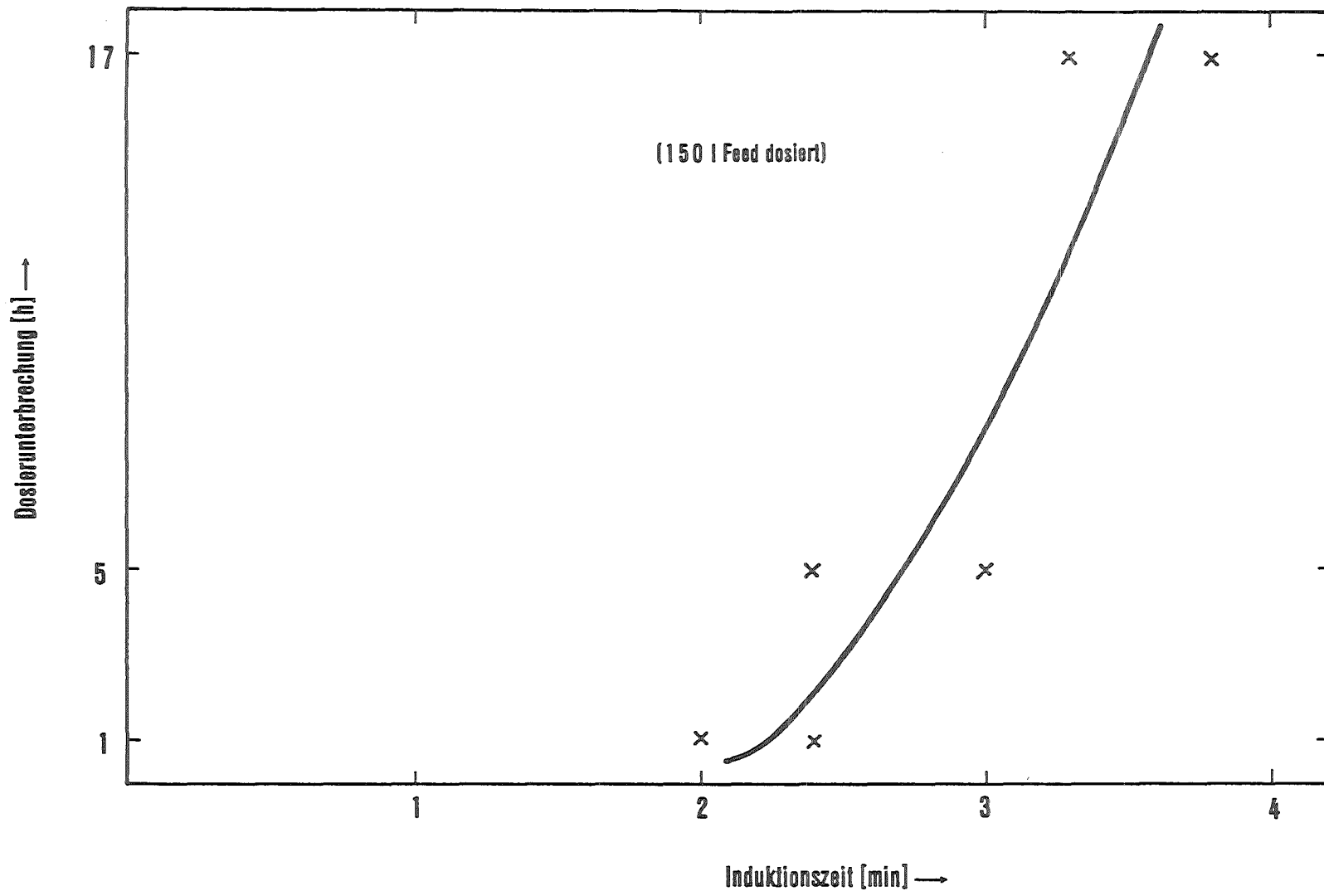


Abb.36: Abhängigkeit der Induktionszeit von der Dauer der Dosierunterbrechung

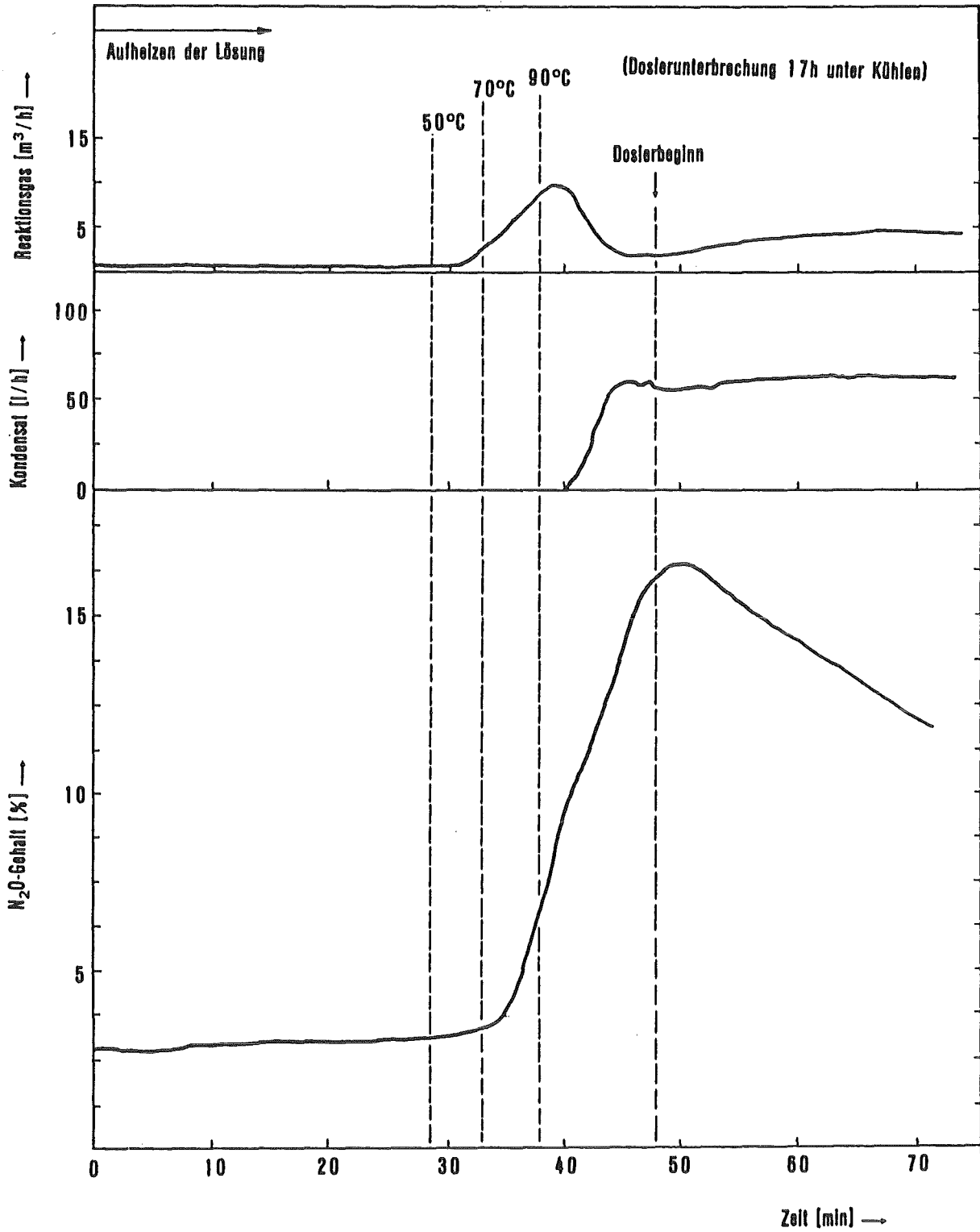


Abb. 37: Gasentwicklungsrate, Kondensatrückfluß und N<sub>2</sub>O-Gehalt beim Wiederaufheizen und Anfahren der Reaktion

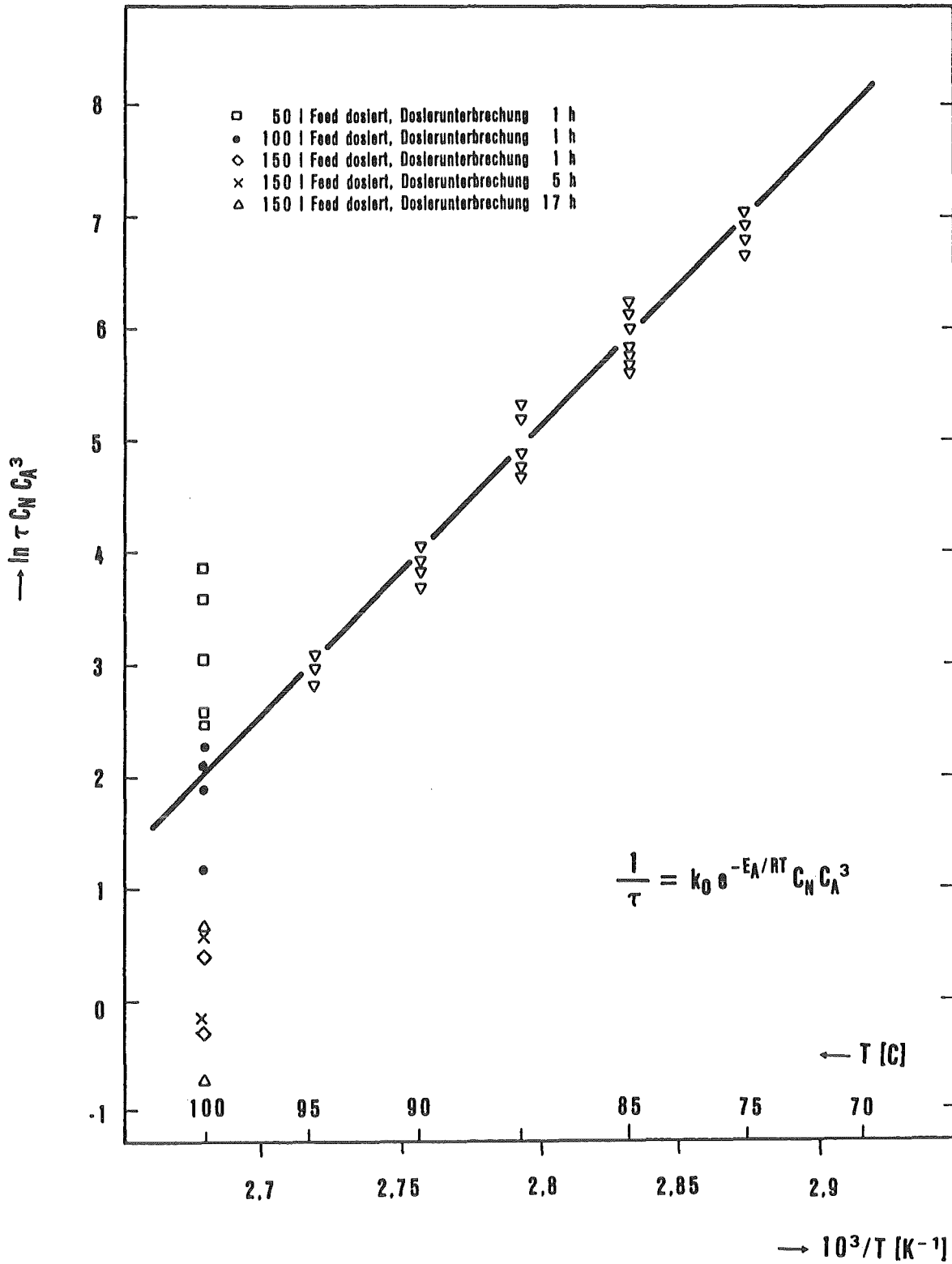


Abb.38: Induktionszeit bei der Denitrierung

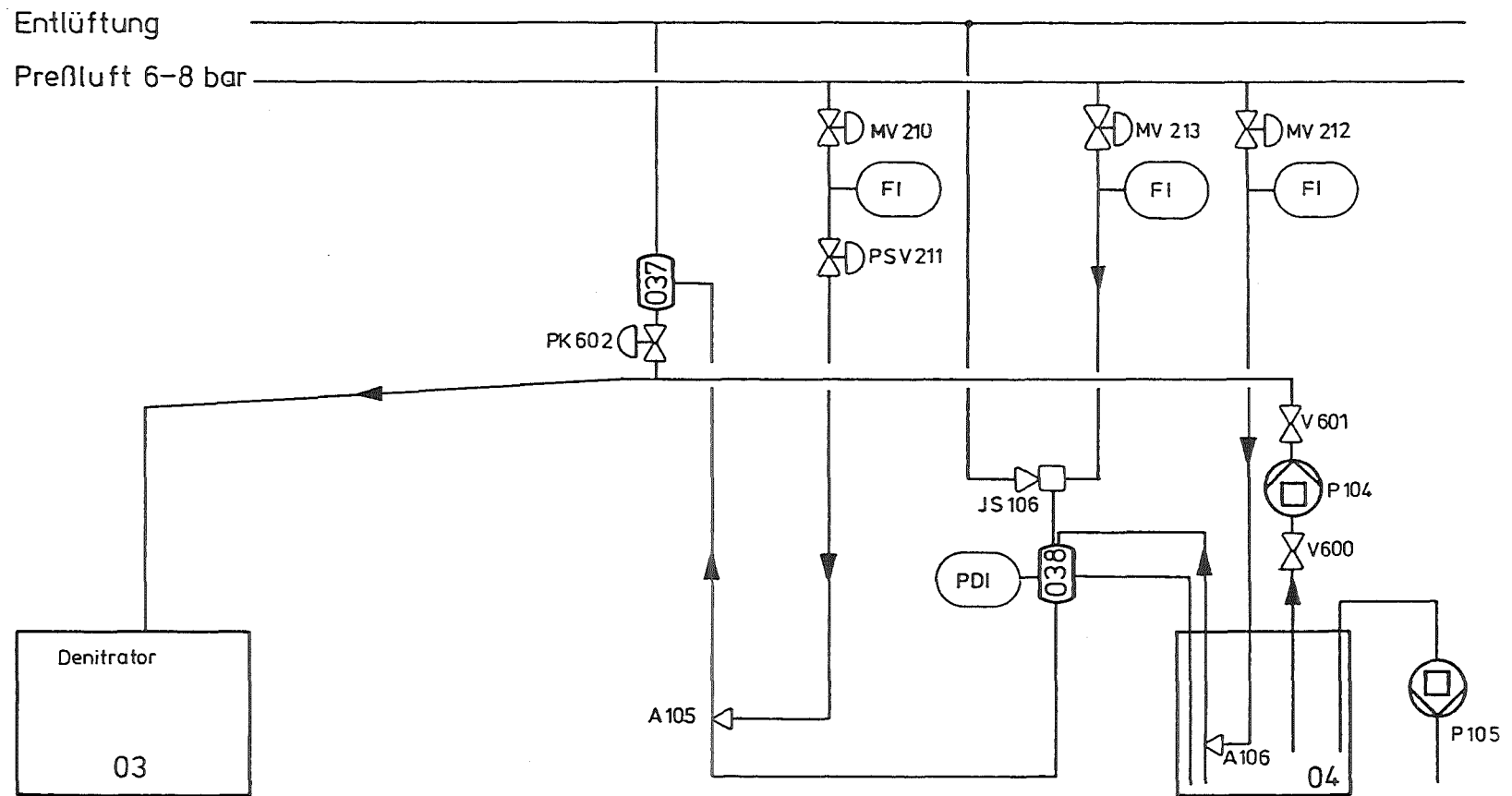


Abb. 39: Schematische Darstellung der Wasteinspeisung

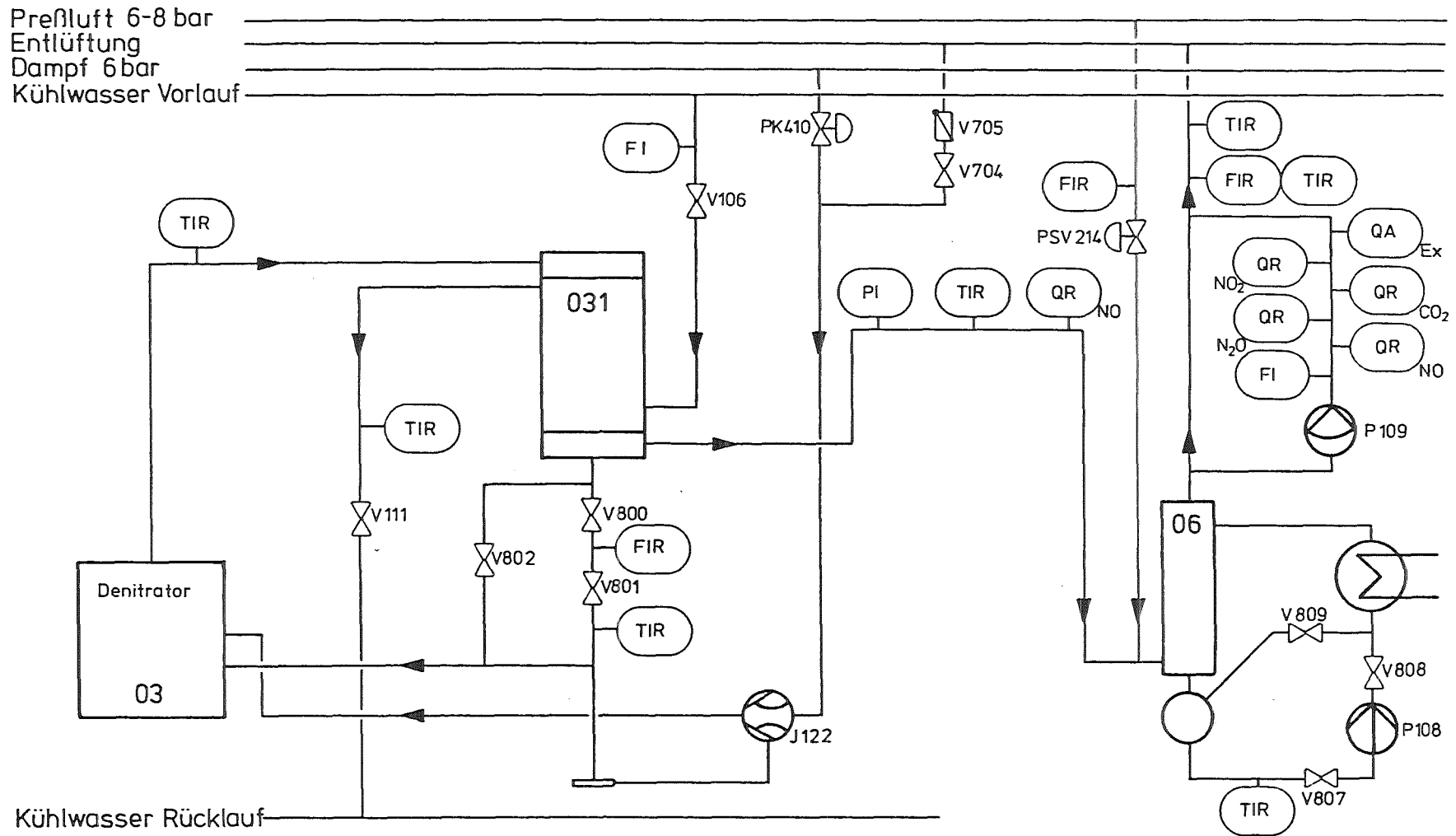
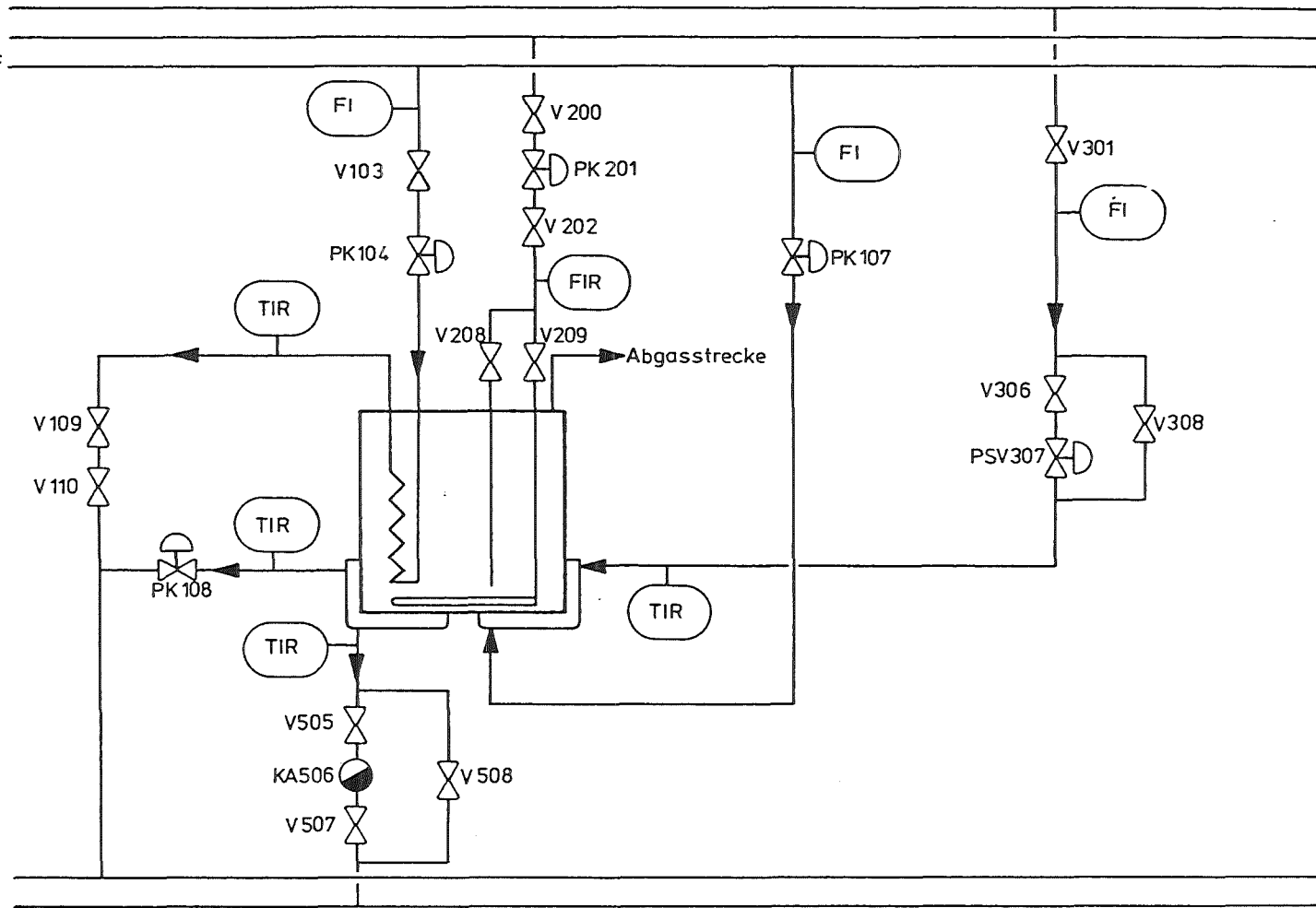


Abb.40: Schematische Darstellung von Abgasstrecke und Kondensatrückführung



Dampf 3 bar  
Preßluft 6-8 bar  
Kühlwasser Vorlauf



Kühlwasser Rücklauf  
Kondensat

Abb.41: Schematische Darstellung von Rührsystem, Heizung und Kühlung

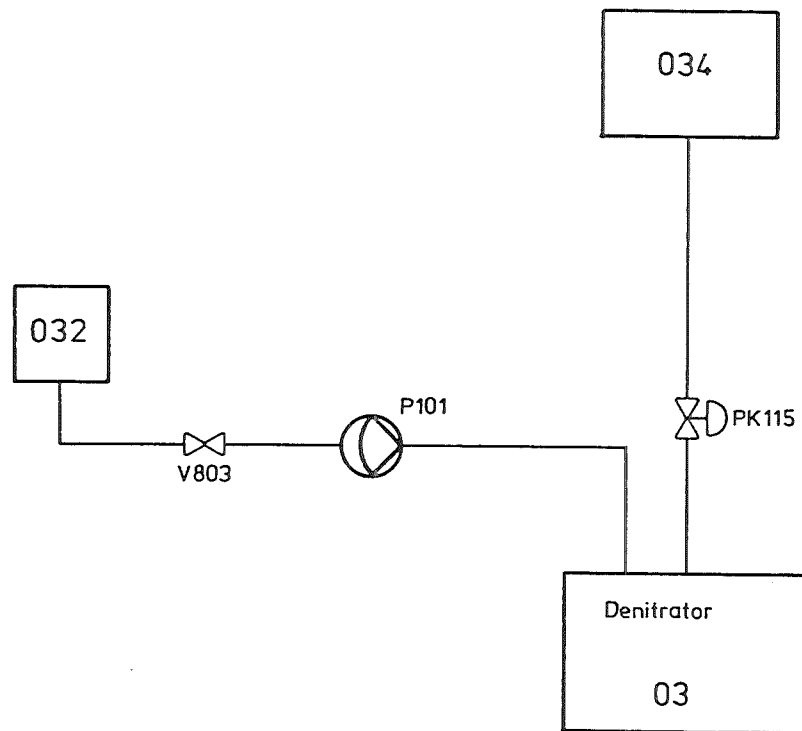


Abb.42: Schematische Darstellung von Notwassersystem und Antischaummitteleinspeisung

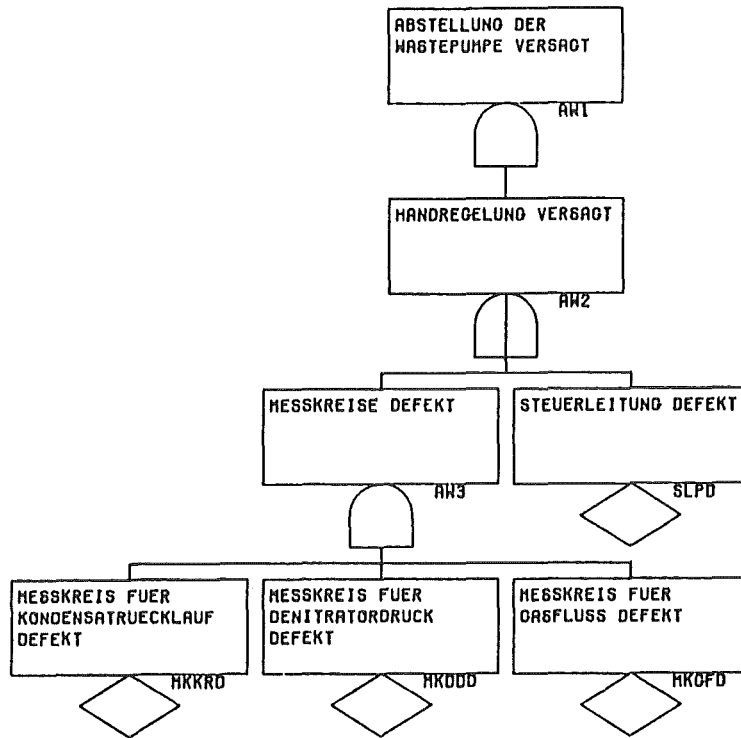


Abb.43 Fehlerbaum 1:  
Abstellung der Wastepumpe versagt

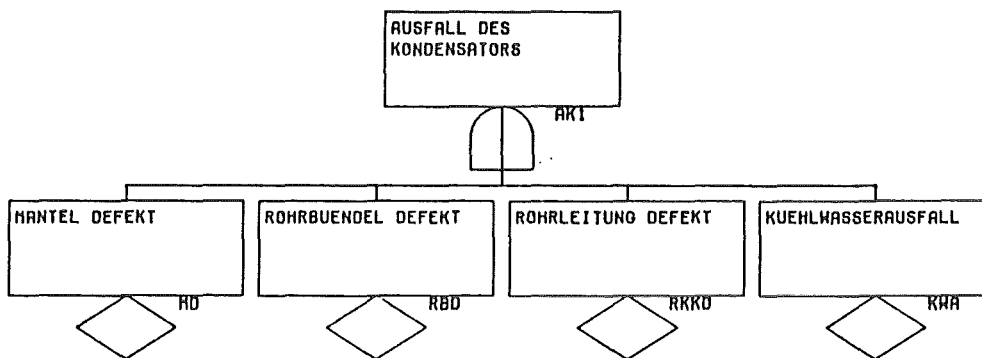


Abb.44: Fehlerbaum 2:  
Ausfall des Kondensators

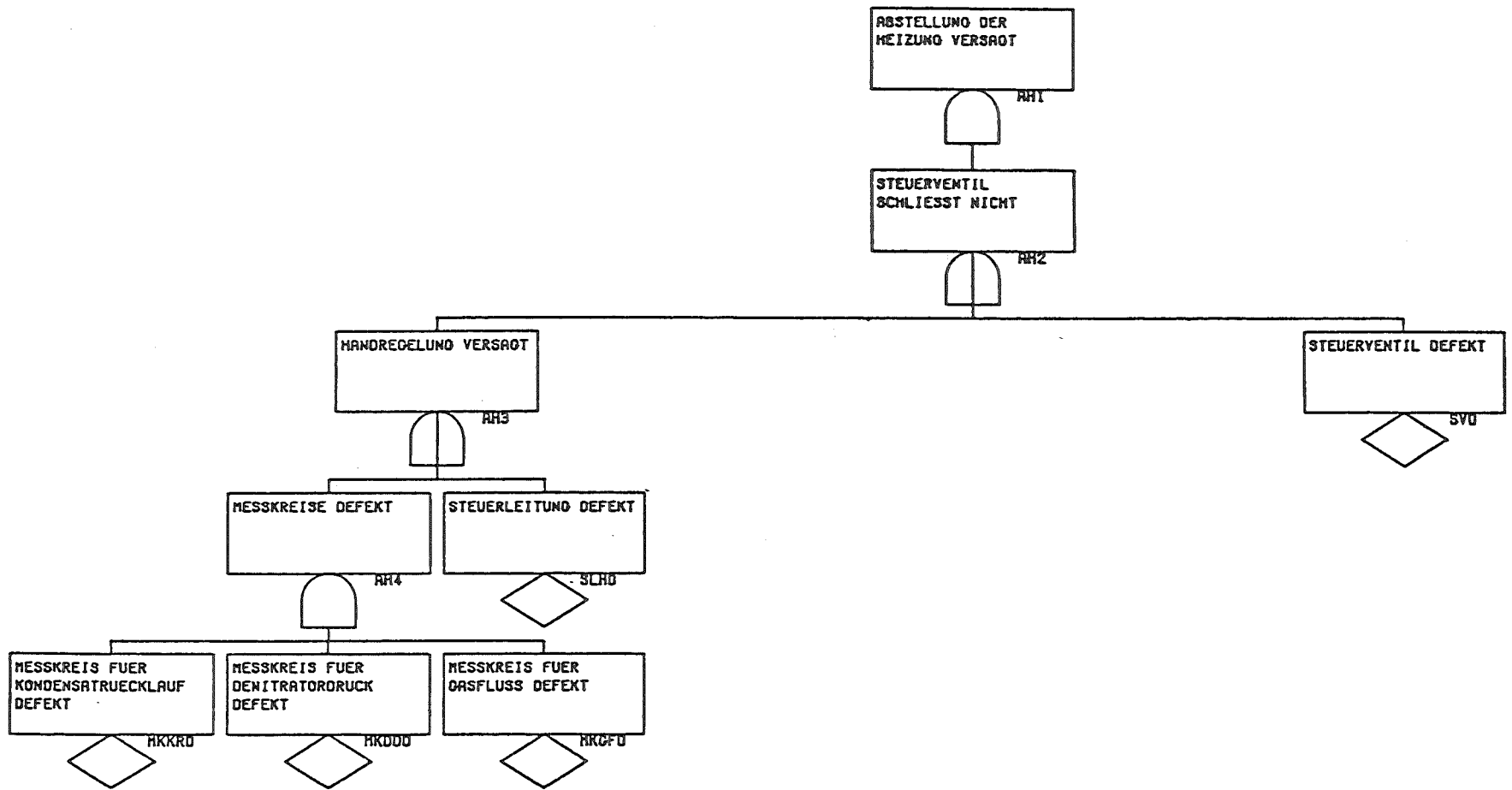


Abb.45: Fehlerbaum 3: Abstellung der Heizung versagt

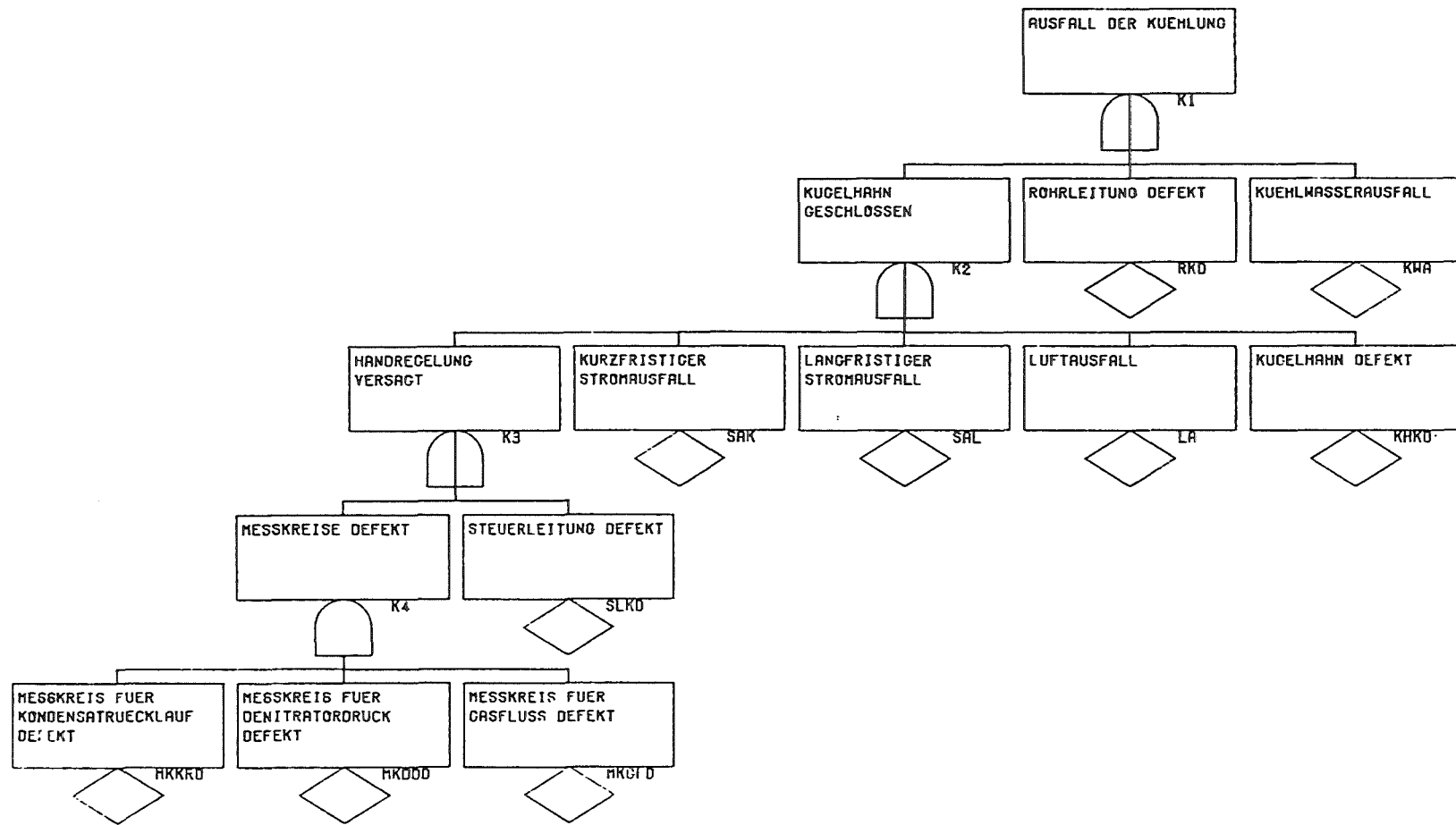


Abb.46: Fehlerbaum 4: Ausfall der Kühlung

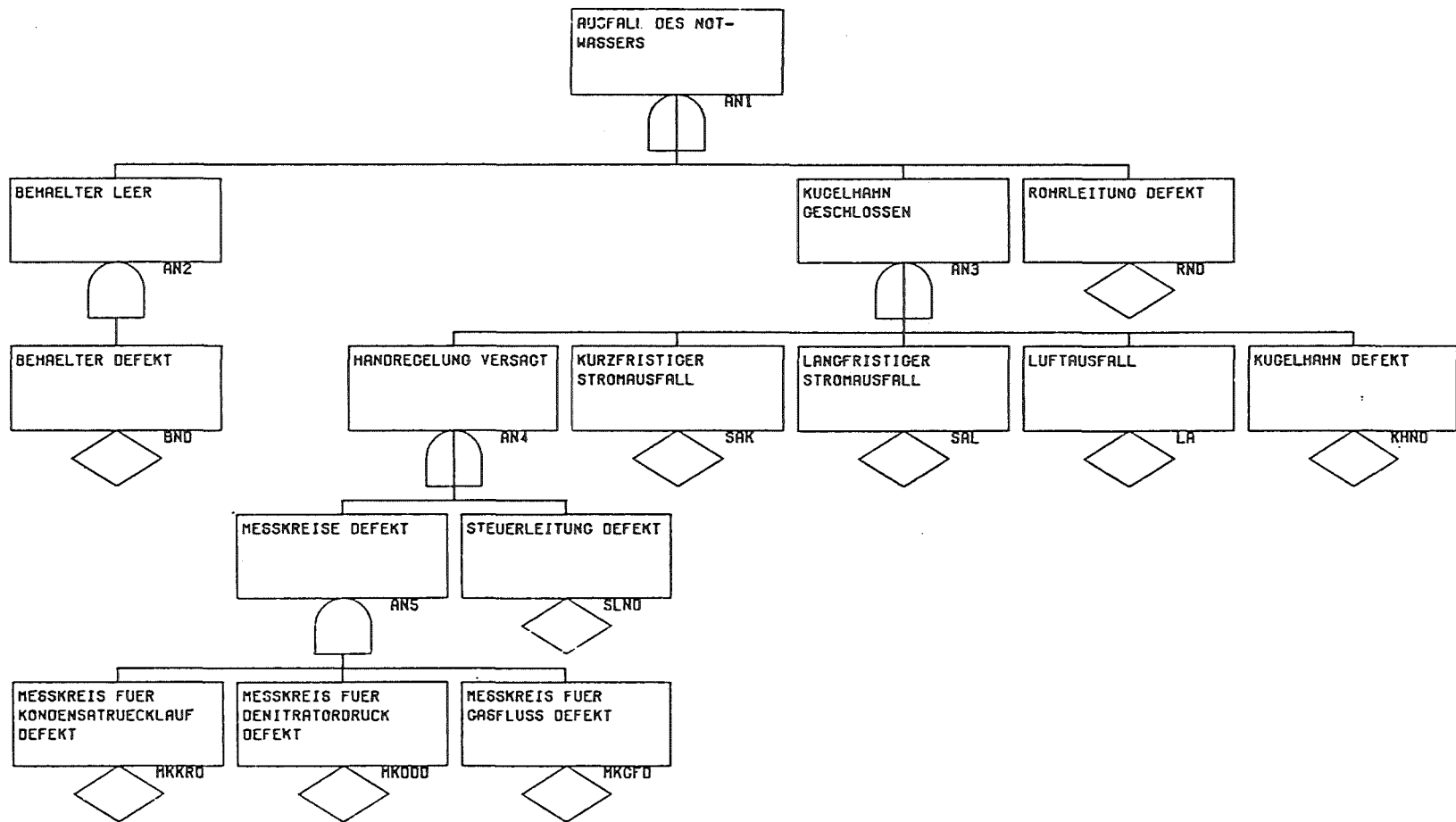


Abb.47: Fehlerbaum 5: Ausfall des Notwassers

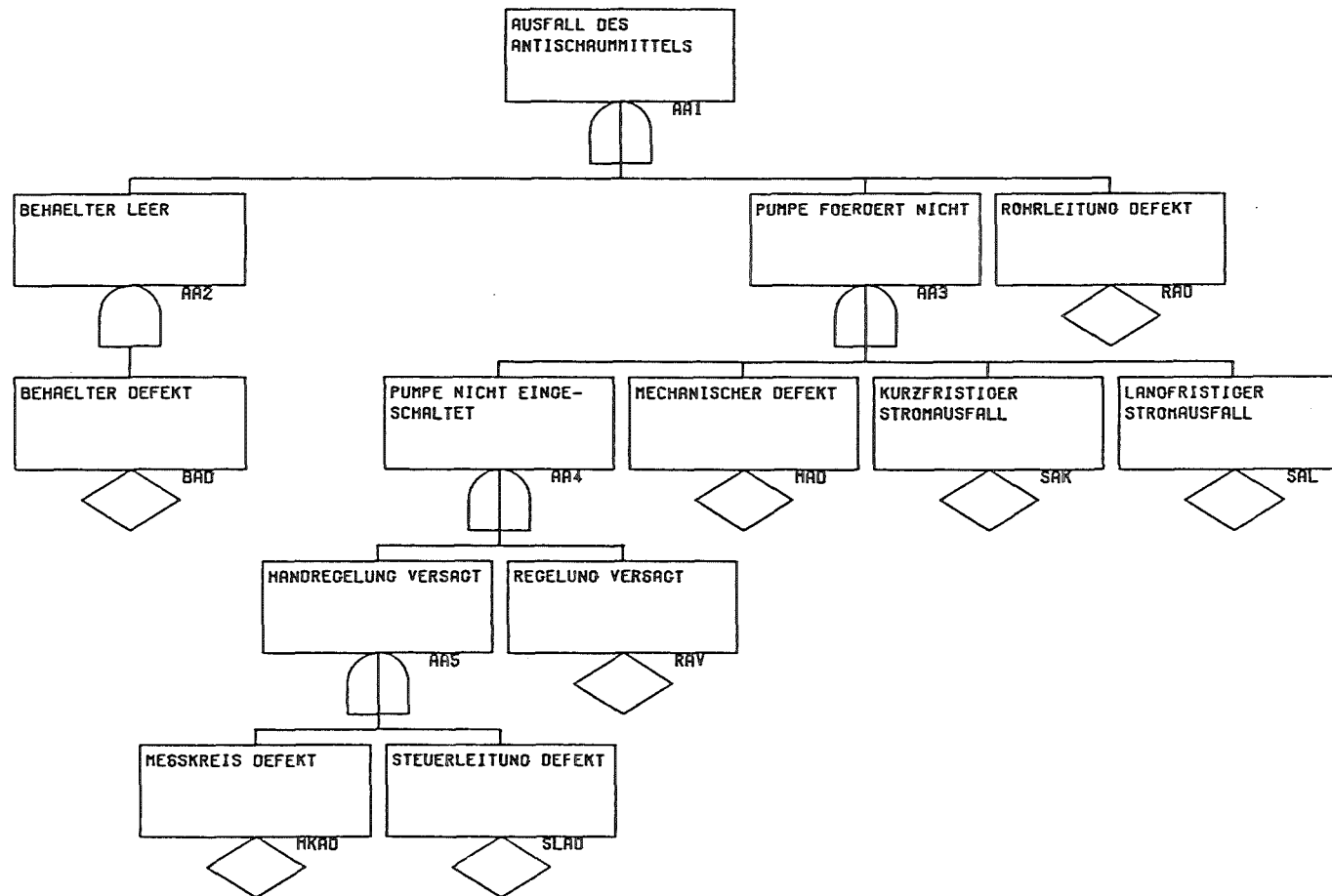


Abb.48: Fehlerbaum 6: Ausfall des Antischaummittels

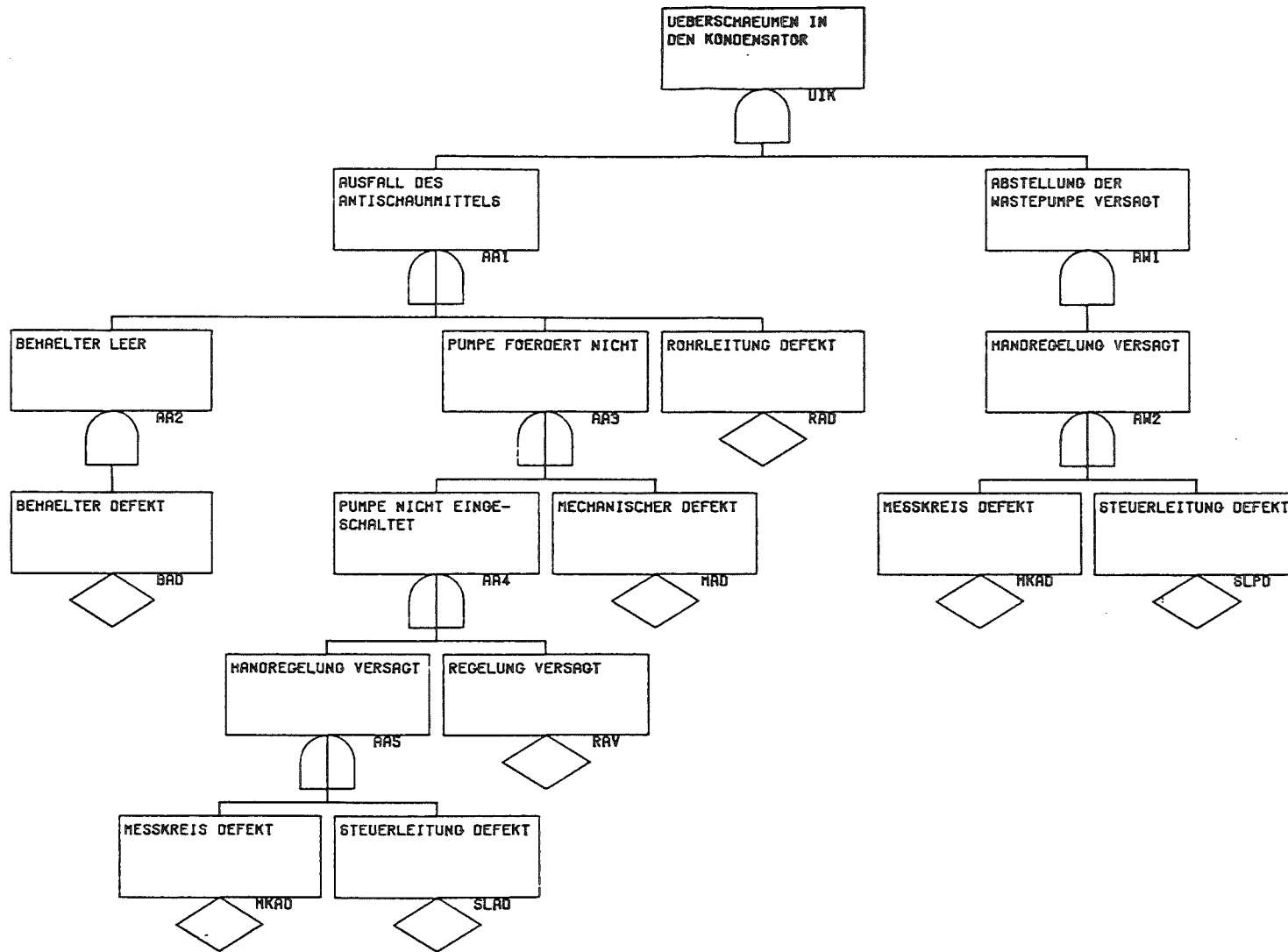


Abb.49: Fehlerbaum 7: Übersäumen in den Kondensator





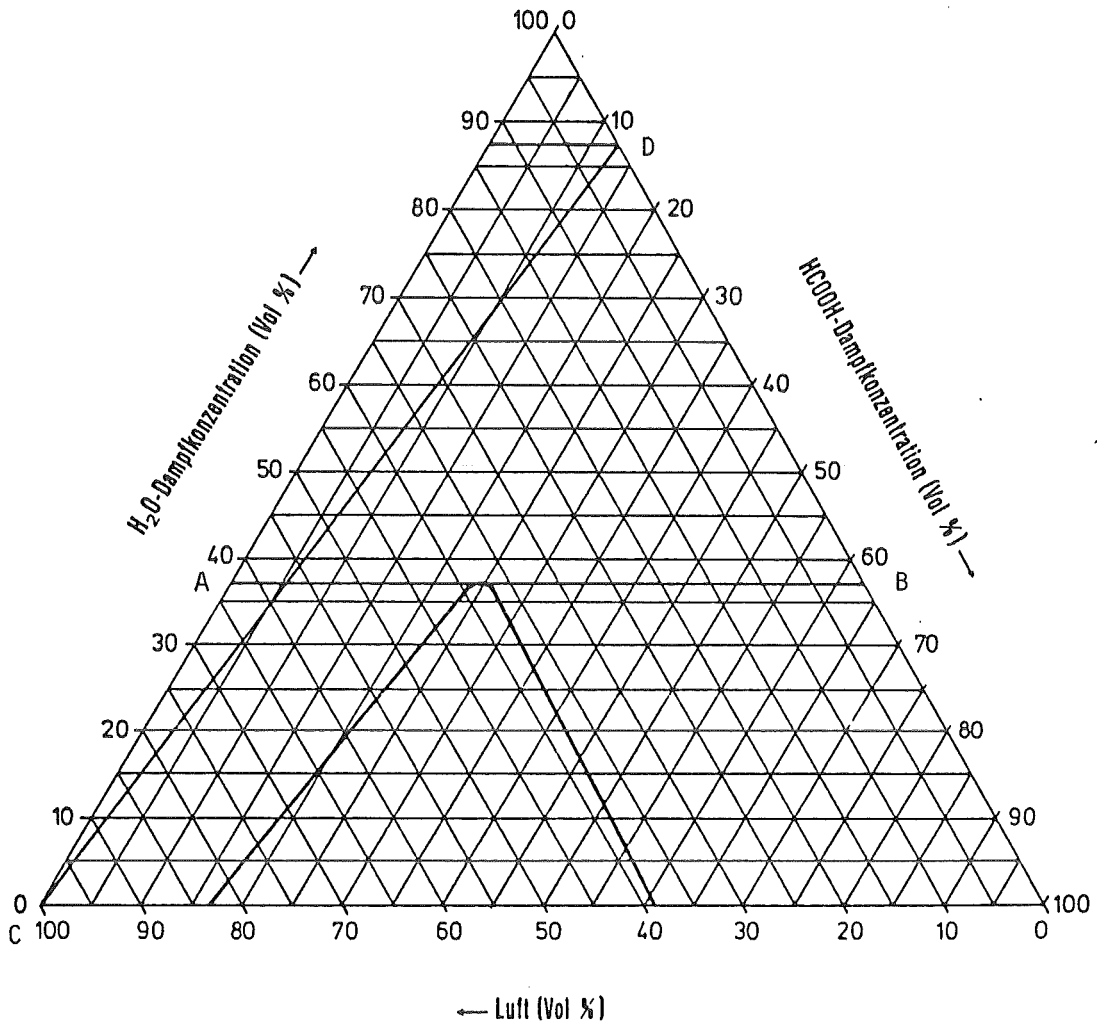


Abb.51: Explosionsgrenzen des Systems HCOOH-H<sub>2</sub>O-Luft  
(bei 376 K und 0,99 bar)

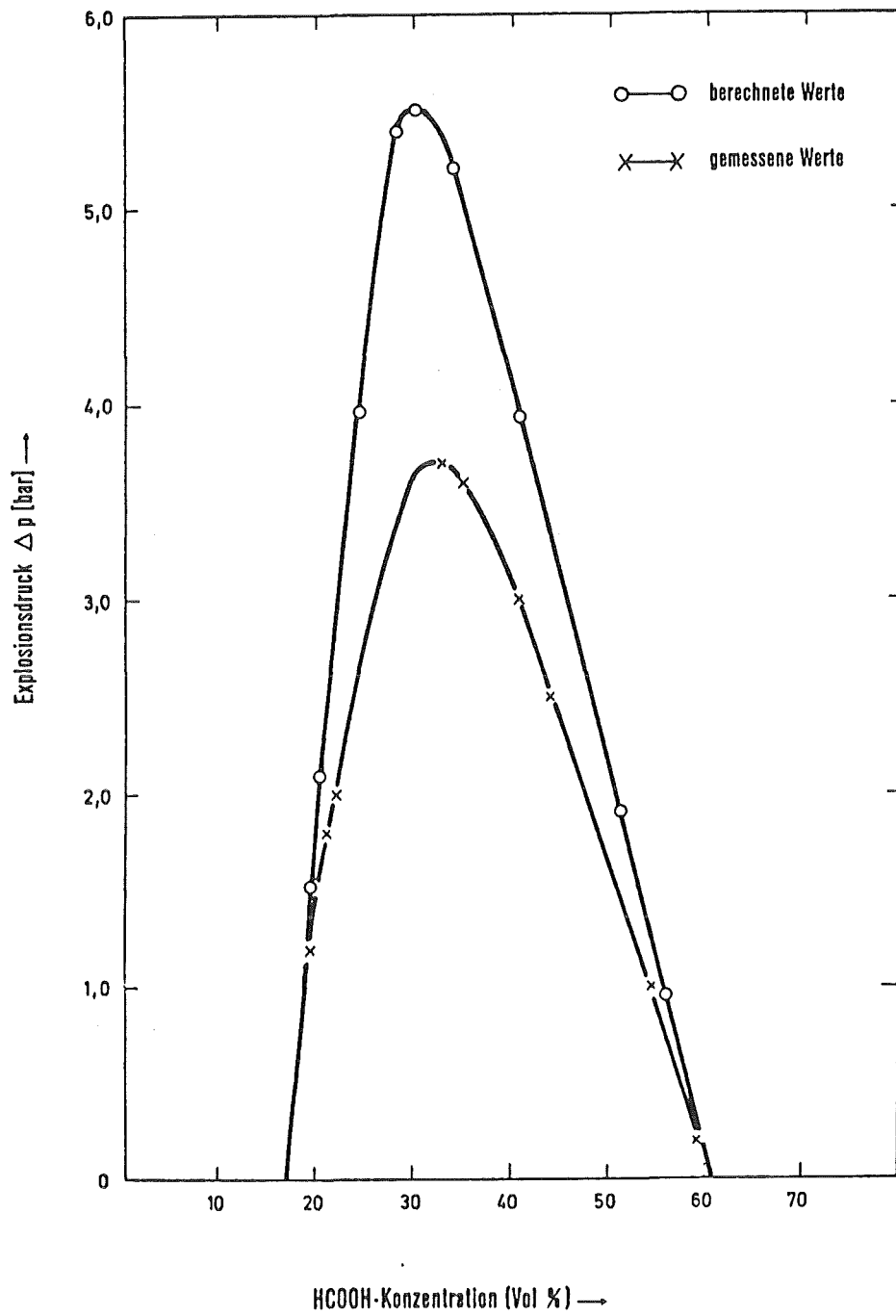


Abb.52: Explosionsdrücke ( $\Delta p$ ) des Systems HCOOH-Luft

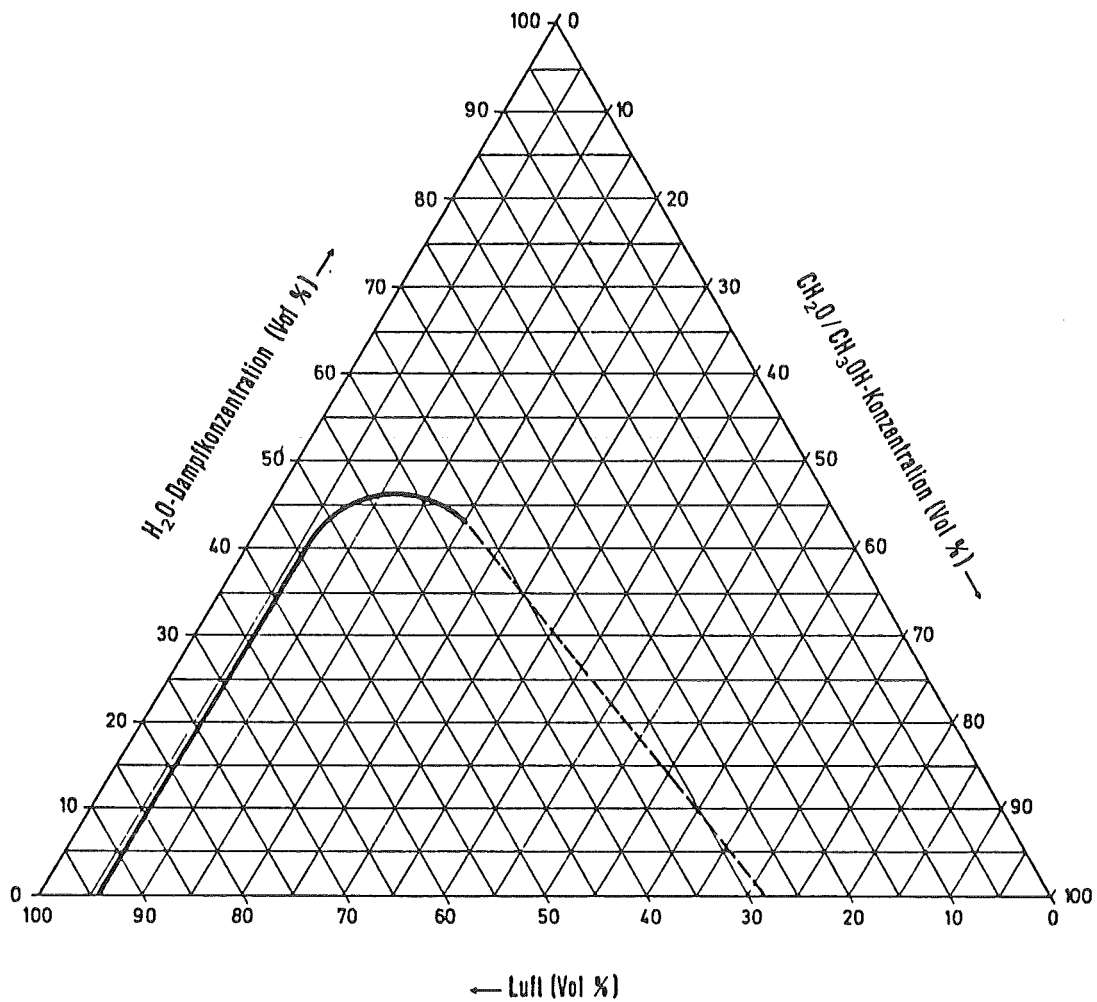


Abb.53: Explosionsgrenzen des Systems  $\text{CH}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ -Luft  
(bei 376 K und 0,99 bar)

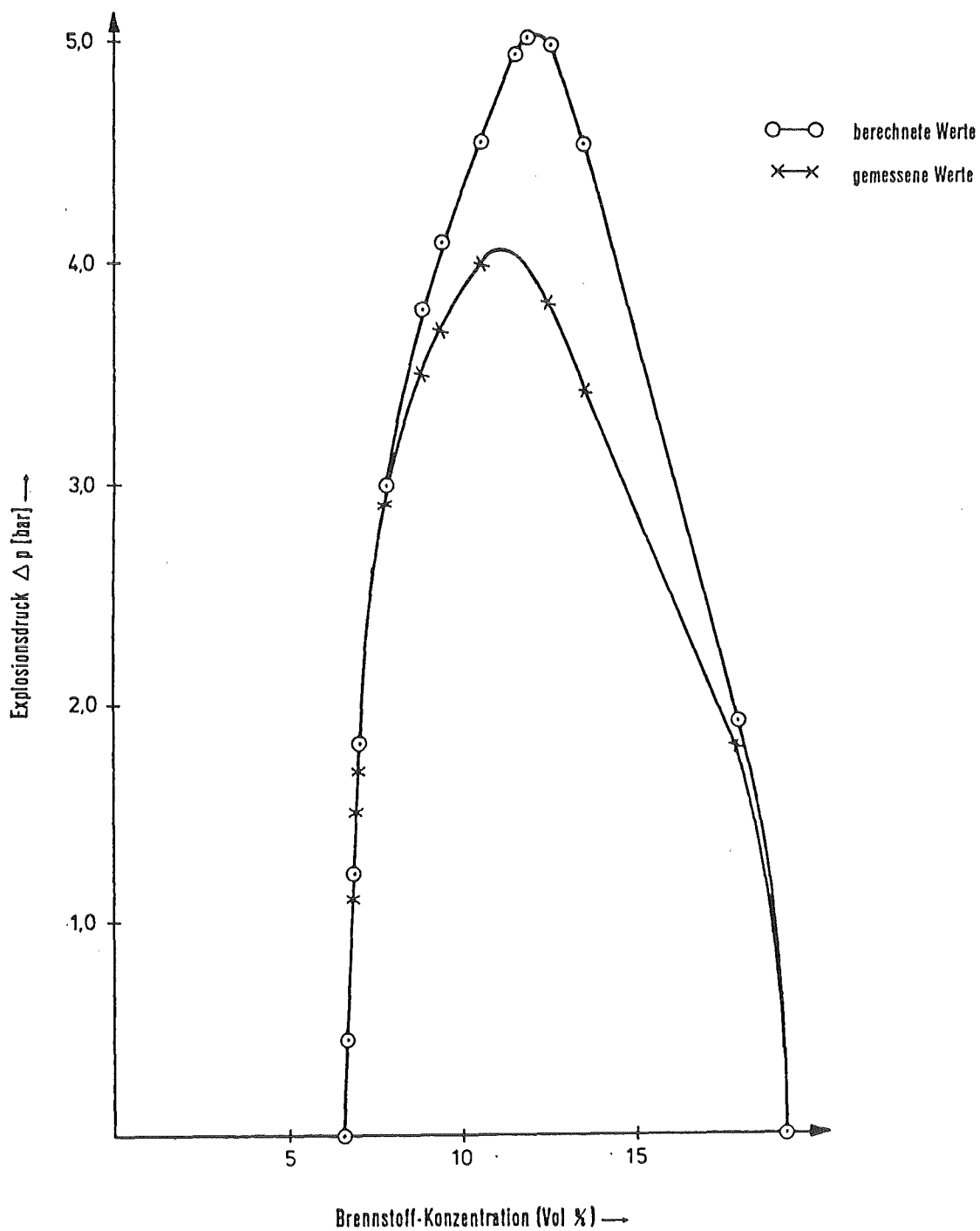


Abb.54: Explosionsdrücke ( $\Delta p$ ) des Systems Formalin (37%ig) /Methanol-Luft