



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

**Institut für Chemische Technologie
der nuklearen Entsorgung**

Technische Dienste – Mechanische Werkstätten

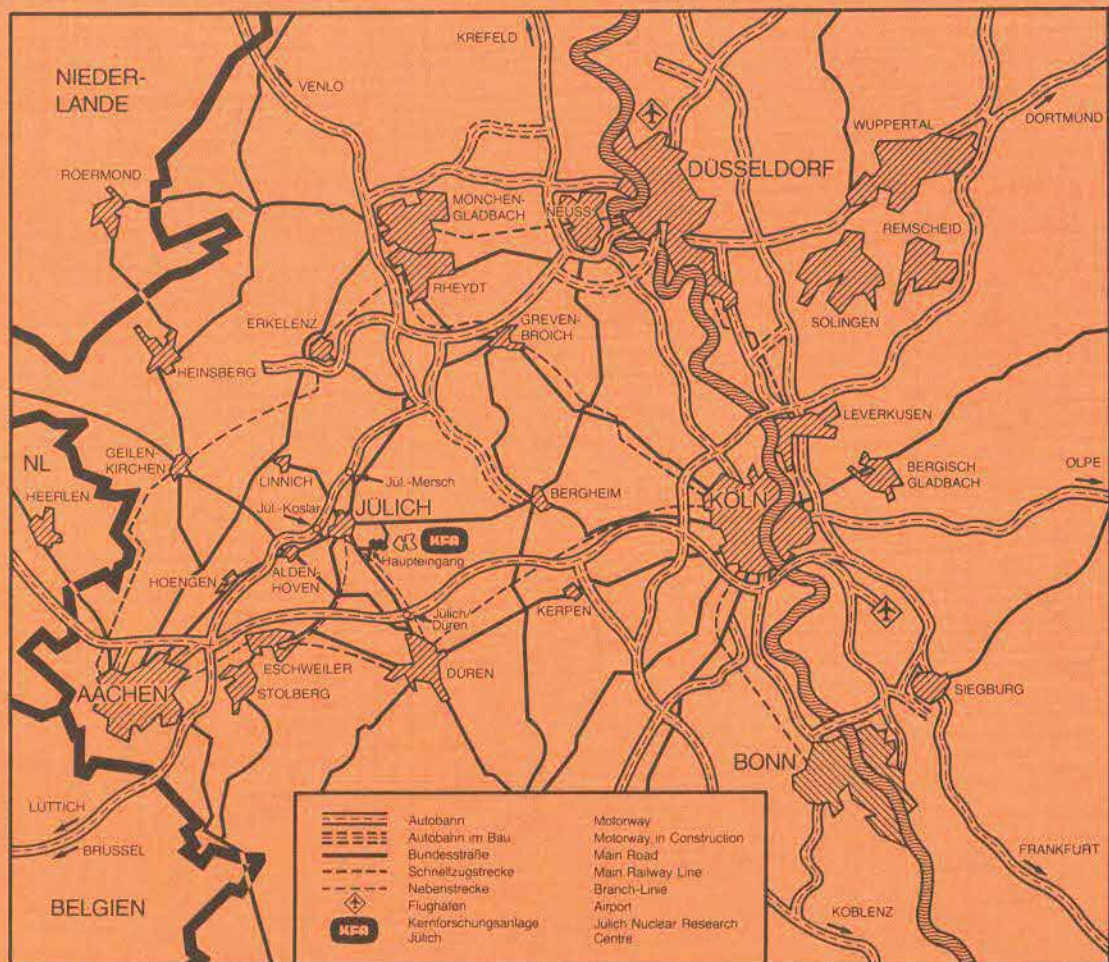
**Verfahren zum Ausfrieren von Xenon
aus dem Auflöserabgas von
Wiederaufarbeitungsanlagen**

von

H. Hackfort, J. Chatzipetros, G. Aßmann



**Jül - Spez - 287
Dezember 1984
ISSN 0343-7639**



Als Manuskript gedruckt

Spezielle Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 287

Institut für Chemische Technologie der nuklearen Entsorgung

Technische Dienste - Mechanische Werkstätten

Jül - Spez - 287

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 02461/610 · Telex: 833556-0 kf d

Verfahren zum Ausfrieren von Xenon aus dem Auflöserabgas von Wiederaufarbeitungsanlagen

von

H. Hackfort, J. Chatzipetros*, G. Abmann

*Technische Dienste – Betriebsabteilung Mechanische Werkstätten

INHALT

	<u>Seite</u>
ZUSAMMENFASSUNG	1
1. EINFÜHRUNG	3
2. PHYSIKALISCHE GRUNDLAGEN DES AUSFRIERENS VON DÄMPFEN AUS GAS- DAMPF-GEMISCHEN	4
2.1 Ausfrieren bei erzwungener Rohrströmung	4
2.2 Wärme- und Stoffaustausch in N ₂ -Xe-Kr Gas-Dampf-Gemischen	6
3. XENON-AUSFRIERFALLE	8
4. VERFAHRENSTEST	12
4.1 Versuchsaufbau	12
4.2 Meßmethoden	15
4.3 Ergebnisse und Schlußfolgerung	17
5. QUELLENANGABE	24

ZUSAMMENFASSUNG

Zum Abtrennen von radioaktiven Xenon-Verunreinigungen durch Ausfrieren aus dem Auflöserabgas von Wiederaufarbeitungsanlagen ist eine Laboranlage auf der Grundlage eines Verdampferkryostaten mit LN_2 -Kühlung entwickelt worden. Das einfache kryotechnische Prinzip ermöglicht ein allein über die Temperatur kontrollierbares Xe-Ausfrieren, wie von den Ergebnissen umfangreicher Testversuche mit simulierten Auflöserabgasgemischen (Xe-Gehalt ≤ 2 vol%) bestätigt wird.

In der Ausfrierstrecke der Xe-Kühlfalle wird das zu reinigende Gemisch durch lange Verweilzeiten an großen Kühlflächen, die durch allgemein quer zur Gasströmungsrichtung verlaufende Bleche gebildet werden, zu einem intensiven Wärme- und Stoffaustausch mit den Kühlflächen gezwungen, bis der Sättigungszustand an der festen Xe-Oberfläche auch in den weiträumig ausgelegten Strömungsquerschnitten der Kühlfalle erreicht ist. Das bedeutet, daß die ausgefrorene Xe-Menge von der Differenz zwischen Xe-Partial- und Xe-Dampfdruck bei den vorgegebenen Temperaturen bestimmt wird. Bei der LN_2 -Temperatur (77,3 K) liegt die Xe-Restverunreinigung aufgrund des extrem niedrigen Xe-Dampfdruckes nur noch zwischen 10 und 20 vpm.

Die Meßwerte der Xe-Restverunreinigungen werden von der Strömungsform bzw. -geschwindigkeit in der Kühlfalle nicht beeinflusst. Diese weist keine zum Verstopfen neigenden Verengungen auf. Die Anordnung der Kühlbleche zur Gasströmung bildet eine wirksame Rückhalteeinrichtung für eventuell abbröckelnde Reifkristalle bei zunehmender Xe-Schichtdicke.

Die Temperatur wird über die Ausfrierstrecke hinweg überwacht und so geregelt, daß am Gaseingang die Sättigungstemperatur der auszufrierenden Xe-Komponente und am Ausgang die ihrer gewünschten Restkonzentration entsprechende Sättigungstemperatur herrscht, während dazwischen ein stetig abnehmendes Temperaturprofil für eine weitgehend gleichmäßige Belegung der Kühlflächen sorgt. Dafür sind Temperaturfühler an den Kühlblechen und eine stufen-

weise Regelung der Ausfrierstrecke durch Kühlmittelstrom und Zusatzheizung mit zwischengeschalteten Wärmedämmstufen vorgesehen.

Das Anlagenprinzip läßt sich allgemein für das Ausfrieren von Dämpfen aus strömenden Gas-Dampf-Gemischen zur thermischen Gas-trennung oder -reinigung nutzen.

1. EINFÜHRUNG

Dämpfe scheiden sich bei Abkühlung unter ihren Gefrierpunkt (Tripelpunkt) entweder nur an einer Kaltfläche als feste oder lockere Reifschicht oder teilweise auch im Gasstrom selbst als Nebel oder Schnee aus. Diese Vorgänge finden in der Technik Anwendung beispielsweise beim Ausfrieren von Wasserdampf und Kohlendioxid aus Luft in Luftzerlegungsanlagen.

Die Kältetechnik interessiert seit langem die Frage, unter welchen Bedingungen möglichst der ganze zu kondensierende Anteil eines Gasgemisches als fester Belag an der Kühlwand abgeschieden wird, um diesen Effekt als einfaches thermisches Trenn- und Reinigungsverfahren nutzen zu können. Ein bedeutender Schritt auf dieses Idealziel hin ist jetzt mit dem in der KFA-Jülich in Zusammenarbeit zwischen ICT und TD-MW entwickelten neuartigen Ausfrierverfahren bei Atmosphärendruck /1,2/, das in diesem Bericht vorgestellt wird, getan worden. Die Entwicklungsarbeit konzentrierte sich auf das Ausfrieren von radioaktiven kurzlebigen Edelgasisotopen Xe-133,135 (Halbwertszeit $T \leq 5,3$ d) als Teilschritt im Abtrennprozeß des langlebigen Radionuklids Kr-85 ($T = 10,8$ a) aus der Abluft von Wiederaufarbeitungsanlagen (WA) für LWR-Kernbrennstoffe.

Die Kr-85 Emission aus einer deutschen WA mit einem Jahresdurchsatz bis zu 1000 t Kernbrennstoff ist zwar gesetzlich nicht untersagt, weil die daraus resultierende Strahlenexposition am ungünstigsten Aufpunkt in der Umgebung nur höchstens 1/15 des zugelassenen Dosisgrenzwertes nach § 45 der Strahlenschutzverordnung (Strl Sch V) erreicht. Unter Beachtung des Grundsatzes "so gering wie möglich" (§ 28(1) Strl Sch V) und aus Gründen der Zukunftfürsorge bei weiter zunehmender Kernenergienutzung hat die Deutsche Strahlenschutzkommission jedoch empfohlen, ein Verfahren zur Kr-85-Rückhaltung bis zur technischen Reife ("heißer Betrieb") zu entwickeln /3/. Dafür kommen folgende Verfahren, deren Erprobungsphase abgeschlossen ist, in Betracht:

- (1) Kryogene Destillation (KD) /4,5/
- (2) Freon-Absorption /6/ und
- (3) Adsorption /7/

In der Tokai-WA, Japan, die 1986 den Heißbetrieb aufnehmen wird, ist ein KD-System installiert /8/, in dem aus der vorgereinigten Spülluft des Auflösers das Edelgas Xenon durch Adsorption an Silikagel bei -160°C und 3 bar vor dem abschließenden N_2/Kr -Destillationsschritt abgetrennt wird. Diese Maßnahme verhindert technische Probleme (Verstopfungen) in der Destillationskolonne durch Kristallisation der bei den tiefen Prozeßtemperaturen stark übersättigten Xe-Komponente, die während der Erprobungsphase der deutschen KRETA-Anlage aufgetreten sind /4/.

Das Ausfrieren von Xenon läßt sich gut in den KD-Prozeß integrieren. Für die Alternativverfahren (2) und (3) zur Kr-85 Rückhaltung (s. o.) ist keine Xe-Vorabtrennung zur Vermeidung gravierender technischer Probleme erforderlich. Es wird zur Zeit jedoch geprüft, ob die Abtrennung von Xenon durch Ausfrieren vor der adsorptiven Kr-Abtrennung nach Verfahren (3), dessen jüngste Ergebnisse /7,9/ seine Eignung für den Heißbetrieb demonstriert haben, verfahrenstechnische Vorteile bietet.

2. PHYSIKALISCHE GRUNDLAGEN DES AUSFRIERENS VON DÄMPFEN AUS GAS- DAMPF-GEMISCHEN

2.1 Ausfrieren bei erzwungener Rohrströmung

In einem strömenden Gasgemisch kann nur dann eine Komponente ausfrieren, wenn ihr Partialdruck über ihrem Sublimationsdruck liegt. Als übersättigte Komponente (Dampf) friert sie im Idealfall so lange aus, bis der Sublimationsdruck an der festen Oberfläche erreicht ist.

Die Gesetze des Ausfrierens in gekühlten Rohren sind von A. Hausen theoretisch ausführlich untersucht worden /10/. Seine Ergebnisse werden größtenteils durch Experimente bestätigt /11,12,13,14/.

Nach Hausen verlassen die Dämpfe die Rohrstrecke i. a. nicht gesättigt. Es stellt sich in der Gasströmung ein Temperatur- und Konzentrationsprofil ein, die qualitativ mit Abb. 1 vergleichbar sind, wobei die feste Schicht an der Rohrwand in jedem Augenblick als gesättigt angenommen wird. Ob der Dampf die Rohrstrecke übersättigt, gesättigt oder untersättigt verläßt, hängt vom Verhältnis der Geschwindigkeiten von Wärme- und Stofftransport

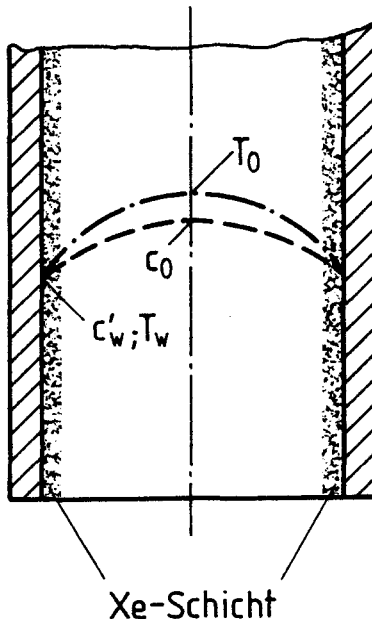


Abb. 1: Willkürlicher Temperatur (T)- und Konzentrationsverlauf (c) bei der Xe-Desublimation in einem gekühlten Rohr.

Index O : Rohrmitte

Index W : Rohrwand

c': Sättigungskonzentration

aus dem Gasinneren zur Rohrwand hin ab. Geht der Stofftransport schneller vor sich als der Wärmetransport, so tritt Untersättigung ein, im umgekehrten Fall Übersättigung. Das Transportgeschwindigkeitsverhältnis ist bei laminarer und turbulenter Strömung i. a. verschieden. Bei laminarer Strömung liegt ein rein molekularer Wärme- und Stofftransport vor, die durch die Temperaturleitfähigkeit α bzw. Diffusionszahl D des Gas-Dampf-Gemisches maßgeblich bestimmt sind. Dagegen werden bei reiner Turbulenz beide Transportarten durch eine molare Mischbewegung (Turbulenzballen) bewirkt, die gleichzeitig, d. h. mit gleicher Geschwindigkeit, Wärme und Stoff transportieren.

Zahlenmäßig ist dieses Geschwindigkeitsverhältnis durch den

sog. LEWIS'schen Koeffizienten ϵ bestimmt, für den bei hydrodynamisch und thermisch ausgebildeter laminarer Strömung in erster Näherung

$$\epsilon = \frac{a}{D}$$

gilt. Für das turbulente Gebiet gilt nach Hausen /10/, daß der LEWIS'sche Koeffizient bei der kritischen REYNOLD'schen Zahl etwa den Wert $(\frac{a}{D})^{2/3}$ hat und mit zunehmender Turbulenz dem Wert 1 zustrebt.

Aus den Ansätzen für den Wärme- und Stoffaustausch folgt die für einen Ausfrierprozeß wichtige Beziehung

$$c_O - c_W' = \epsilon (c_O' - c_W')$$

(c' = Sättigungskonzentration),

die besagt, daß der Unterschied zwischen den Dampf-Konzentrationen c_O und c_W' stets ϵ -mal so groß ist wie der Unterschied des im gesamten Rohrquerschnitt gesättigten Gas-Dampf-Gemisches, so daß $\epsilon \geq 1$ Übersättigung, $\epsilon \leq 1$ Untersättigung und $\epsilon = 1$ gerade Sättigung zur Folge hat. Dieses wichtige Ergebnis bedeutet, daß nur bei $\epsilon \geq 1$ Nebel oder Schnee im Rohrrinnern auftreten können, falls genügend Kondensationskeime vorhanden sind. Bei $\epsilon \leq 1$ ist dagegen nur ein Ausfrieren an der Rohrwand als ziemlich feste und glatte Reifschicht möglich.

2.2 Wärme- und Stoffaustausch in N_2 -Xe-Kr Gas-Dampf-Gemischen

Das Ausfrieren von Xenon wird anhand eines N_2 -Xe-Kr Gemisches betrachtet, das die Vorreinigung der Auflöserpülluft (s. Kap. 1) und die O_2 -Vorabtrennung zur Vermeidung der gefährlichen Ozon-Bildung durch Radiolyse /5/ berücksichtigt.

Die Daten aus Tab. 1 zeigen, daß nur die Xe-Komponente aus dem vorgegebenen Gasgemisch übersättigt ist und ausfrieren kann. Der angegebene Edelgasanteil ist als Maximalwert für eine deutsche Kr-85-Abtrennanlage zu betrachten, deren Verfahren und Auslegungsdaten noch nicht festgelegt sind. Der Kr-Gehalt resultiert aus dem Xe/Kr-Spaltproduktverhältnis von etwa 10 : 1.

Gas (1 bar Total- druck)	Konz. (Vol-%)	Partial- druck (mbar)	Dampfdruck (mbar) bei den Temperaturen			
			80	90	100	110 K
N ₂	98,9	989	1369,91	3607,58	7790,37	14672,87
Xe	1,0	10	0,005	0,080	0,660	3,68
Kr	0,1	1	4,20	26,89	118,47	398,58

Tab. 1: Vergleich von Partial- und Dampfdrücken in einem N₂-Xe-Kr-Gasgemisch bei verschiedenen Temperaturen nach /15,16,17/

Für das System N₂/Xe erhält man nach /10/ $\epsilon = 2,17$; d. h. daß die Xe-Komponente bei laminarer Strömung die Rohrstrecke übersättigt verläßt und Schnee- oder Nebelbildung im Rohrinernen auftritt, falls genügend Kondensationskeime vorhanden sind. Da in diesem Fall der Wandbelag zum Teil auch aus Teilchen gebildet wird, die sich in geringer Entfernung von der Rohrwand ausscheiden, ist ein weniger dichter, verhältnismäßig lockerer Belag zu erwarten, der leicht abbröckelt und von der Strömung aus der Rohrstrecke herausgetragen werden kann oder zu Verstopfungen des Apparates durch Ablagerungen an anderen Stellen führt.

Bei turbulenter Strömung sollte sich dagegen eine ziemlich feste Xe-Reifschicht (s. Kap. 2.1) bilden, jedoch ist auch in diesem Fall das Abreißen von Reifkristallen nach experimentellen Beobachtungen /13/ zu erwarten; insbesondere dann, wenn mit dem Fortschreiten des Ausfriervorganges die Strömungsquerschnitte laufend kleiner werden und damit der Druckverlust ansteigt. Gleichzeitig nimmt der Wärmestromwiderstand (Temperaturgradient) in der Reifschicht zu, wodurch die Rate der ausgefrorenen Menge

sinkt. Aus den genannten Gründen ist das Ausfrieren von Xenon aus N_2 -Xe-Kr Gemischen in gekühlten Rohren technisch nicht praktikabel.

3. XENON-AUSFRIERFALLE

Eine Xe-Ausfrierapparatur in einer WA muß den Langzeitbetrieb ohne Betriebsstörungen durch Verstopfung ermöglichen und außerdem die vollständige Xe-Rückhaltung bis auf die Sättigungskonzentration an der Kaltfläche gewährleisten.

Das aus diesen Forderungen abgeleitete Grundkonzept der neuen sog. Ausfrierfalle beinhaltet

- die Anordnung einer großen Kaltfläche in weiträumigen Kühlkanälen, in denen sich das Gasgemisch bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten auf die Wandtemperatur abkühlen kann
- die gleichmäßige Verteilung der Reifschicht auf der Kaltfläche und
- wirksame Vorrichtungen zur Rückhaltung von Schnee oder Schwebeteilchen.

Die konstruktive Realisierung dieses Konzepts ist in Abb. 2 schematisch dargestellt. Die Xe-Ausfrierfalle beruht auf dem Prinzip des Verdampferkryostaten. Sie ist für Gasdurchsätze von maximal $10 \text{ m}^3/\text{h}$, Drücke bis zu 8 bar und LN_2 -Gegenstromkühlung ausgelegt^{*)}, d. h. Kühlmittel und Gasgemisch strömen in entgegengesetzter Richtung. Der Verlauf des Gasgemisches bzw. Arbeitsgases (AG) ist durch Pfeile gekennzeichnet. Das vom AG durchströmte Volumen der Ausfrierfalle beträgt 35 dm^3 .

^{*)} Die Auslegung auf den maximalen Prozeßgasdurchsatz bezieht sich auf eine Gaseintrittstemperatur von 120 K.

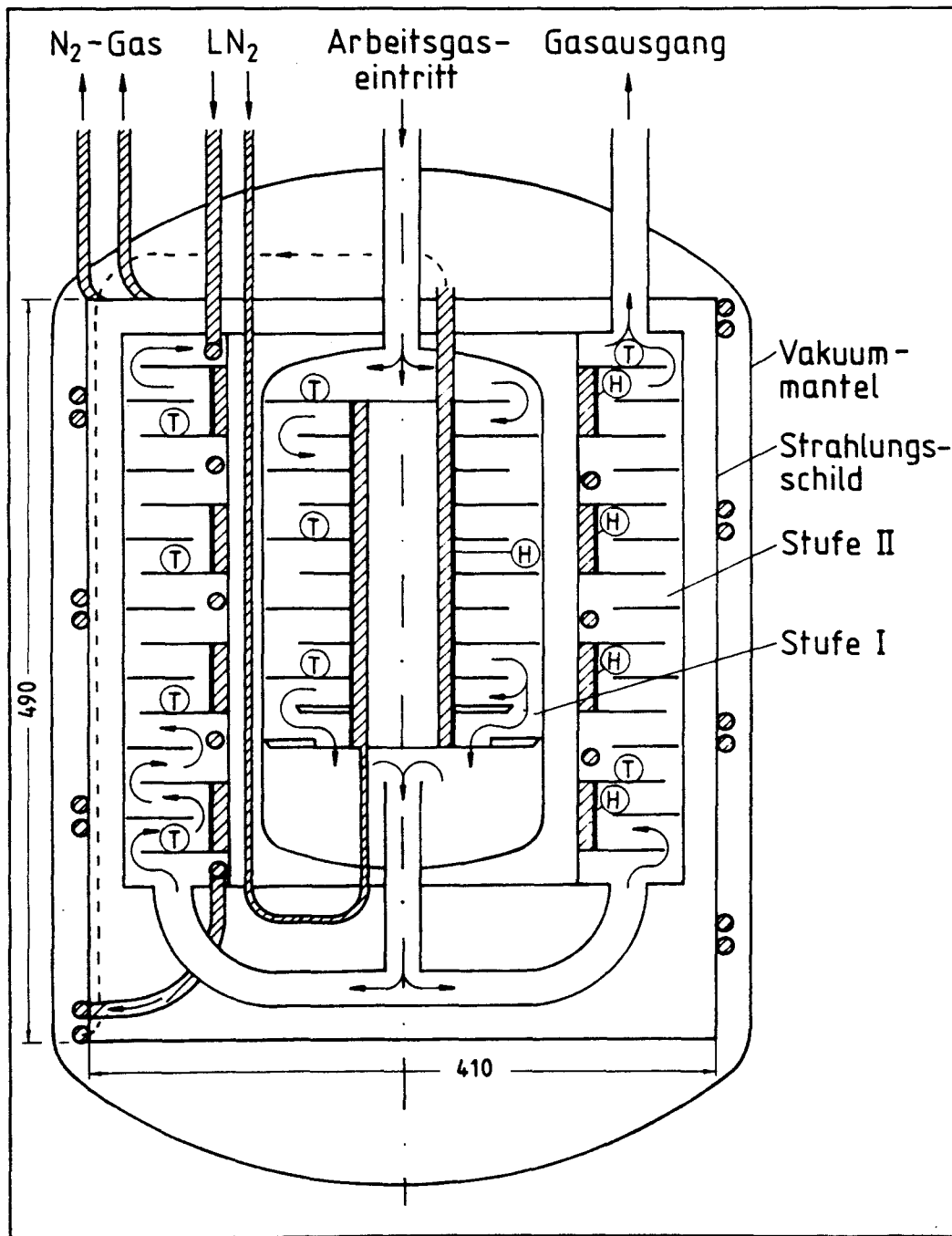


Abb. 2: Schematische Darstellung der Xe-Ausfrierfalle

Als Verdämpfer dienen zwei hintereinandergeschaltete und konzentrisch angeordnete Ausfrierstufen, die unabhängig voneinander mit flüssigem Stickstoff (LN_2) gekühlt werden. Die innere Stufe I besteht aus zwei aufeinandergeschraubten Cu-Zylindern. In der Oberfläche des inneren Zylinders befinden sich zwei Spiralnuten, von denen eine als Leitungskanal für das Kältemittel dient und in der anderen ein Mantelheizleiter (H)

für die Temperatureinstellung und -regelung eingelötet ist. Während des Ausfrierprozesses dient der obere Teil von Stufe I als Vorkühler.

Die ringförmige Stufe II ist aus vier Kühlsegmenten aus aufeinandergelöteten Cu-Quadratrohren aufgebaut, die durch schlecht wärmeleitende VA-Rohre (Wärmebrücken) verbunden sind. Auf die Außenfläche der Segmente sind vier separate Mantelheizleiter (H) gelötet.

An beide Verdampferstufen sind senkrecht zur allgemeinen Gasströmung Kupferbleche - im folgenden Kaltflächen genannt - mit einer Gesamtfläche von $1,3 \text{ m}^2$ gelötet. Diese sind in Stufe I als Ring mit abgeschnittenem Kreissegment gestaltet, die fortlaufend um 180° gegeneinander verdreht sind. Die beiden letzten Bleche sind als Auffangschalen für abgerissene Reifkristalle ausgearbeitet. Zwischen je zwei ringförmige Kaltflächen von Stufe II ist wiederum ein ringförmiges Cu-Blech geschoben, das nicht direkt gekühlt ist. Die Blechanordnung in beiden Stufen bewirkt eine fortlaufende Gaswegumlenkung und Durchmischung. Dadurch wird der angestrebte Temperatenausgleich in einem Kühlkanal und der Stoff-/Wärmetransport zu den Kaltflächen begünstigt.

Die Einteilung von Stufe II in Kühlsegmente mit getrennten Heizleitern erlaubt die Erzeugung eines gewünschten Temperaturprofils durch Regelung des Kühlmittelabgases und/oder der elektrischen Heizleistung, damit sich eine möglichst gleichmäßige Belegung der Cu-Bleche mit festem Xenon aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Xe-Sättigungskonzentration einstellt.

Zur Temperaturmessung sind an den Kaltflächen PT-100 Temperaturfühler (T) angebracht. Die kältesten Zonen sind wegen der LN_2 -Gegenstromkühlung jeweils am Gasausgang beider Stufen. Die elektrischen Zuleitungen für die Temperaturfühler und Heizleiter führen über Gaseintritts- bzw. Austrittsflansche nach außen.

Die beiden Ausfrierstufen sind von einem "Strahlungsschild" umgeben, das aus einem Cu-Mantel mit aufgelöteten Cu-Rohren

besteht, die vom kalten Kühlmittelabgas durchströmt werden. Dadurch werden die Kälteverluste durch Strahlung zwischen der Behälterwand von Stufe II und dem Vakuummantel reduziert.

In die äußere Behälterwand von Stufe II sind in Höhe des obersten und untersten Kühlsegmentes zwei Schaugläser eingelassen, die in Abb. 2 nicht aufgeführt sind. Durch gegenüberliegende Bohrungen im Strahlungsschild und Sichtfenster im Vakuummantel (s. Abb. 4) kann das Xe-Ausfrieren in Stufe II beobachtet werden.

4. VERFAHRENSTEST

4.1 Versuchsaufbau

In Abb. 3 ist der Gesamtaufbau der Versuchseinrichtung und der Versuchsablauf in einem vereinfachten Fließschema festgehalten. Es gliedert sich in die Bereiche

- Gasversorgung
- Xe-Ausfrierfalle mit Versorgungseinrichtungen
- Probenentnahme/Gasanalytik.

Abb. 4 zeigt den Laboraufbau der Apparatur.

Als Arbeitsgas dienen Prüfgasgemische in 50 dm³ Druckflaschen. Der Arbeitsgasstrom, dessen Richtung durch Pfeile gekennzeichnet ist, wird mit einem kalibrierten Schwebekörperdurchflußmesser (Fa. Rota, L63/2400) mit vorgeschaltetem Regulierventil eingestellt. Der Wärmetauscher in der Gasversorgungsleitung soll die durch den Joule-Thomson-Effekt am Druckminderer entstandene Abkühlung ausgleichen, um konstante Gastemperaturen im Durchflußmesser zu erreichen.

Hinter dem Rotameter in der Gasversorgungsleitung und am Gasaustrittsflansch von Stufe II befinden sich Druckmeßanschlüsse. Die Anschlußleitungen zu einem Feinmeßmanometer (0 - 10,3 bar, Fa. Wallace Tiernan) sind zur Anzeige des gewünschten Druckes mit Absperrventilen versehen. Der Fehler der vom Hersteller kalibrierten Druckanzeige beträgt 0,066 % vom Endwert.

Die Verdampfer der beiden Ausfrierstufen werden aus einem LN₂-Kryobehälter (300 dm³) über kuppelbare Vakuummantelheber versorgt. Das Kältemittel wird jeweils von einer Membranpumpe angesaugt und durchströmt die Verdampfer entgegengesetzt zur Strömungsrichtung des Arbeitsgases. Hinter den Ausfrierstufen sind Rohrschlangenwärmetauscher angebracht, die noch evtl. vorhandenes LN₂ verdampfen und das Gas erwärmen, um Vereisungen der nachfolgenden Ventile und Durchflußmeßeinrichtungen zu vermeiden.

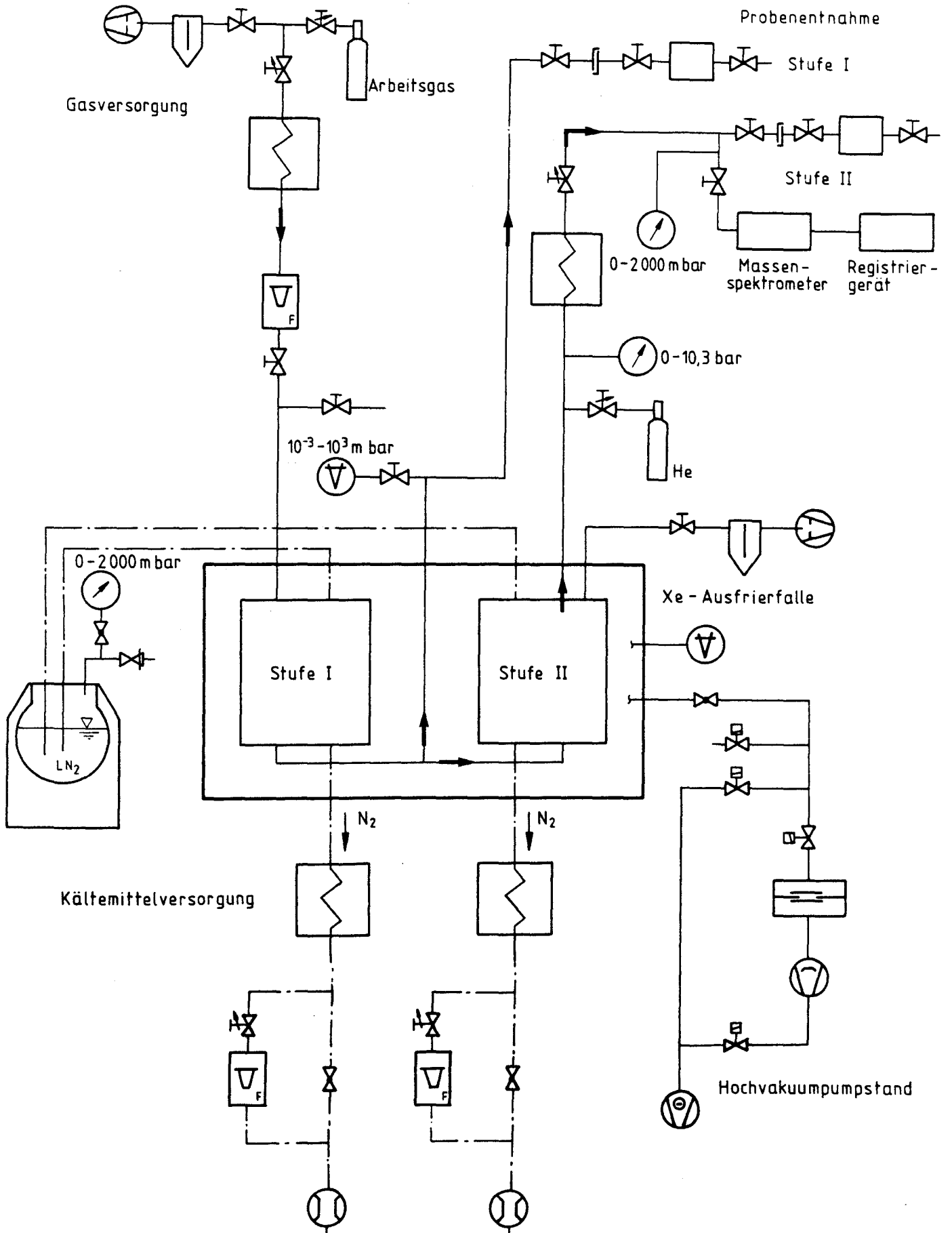


Abb. 3: Fließschema des Xe-Ausfrierexperimentes

Die Bypass-Leitungen mit Rotameter und Handregulierventilen dienen zur Regelung des Kühlmittelabgasstromes nach Erreichen der gewünschten Arbeitstemperatur. Der die Ausfrierstrecke umschließende Vakuummantel wird mit einem Hochvakuumumpfstand auf einen Enddruck $\leq 10^{-5}$ mbar evakuiert.

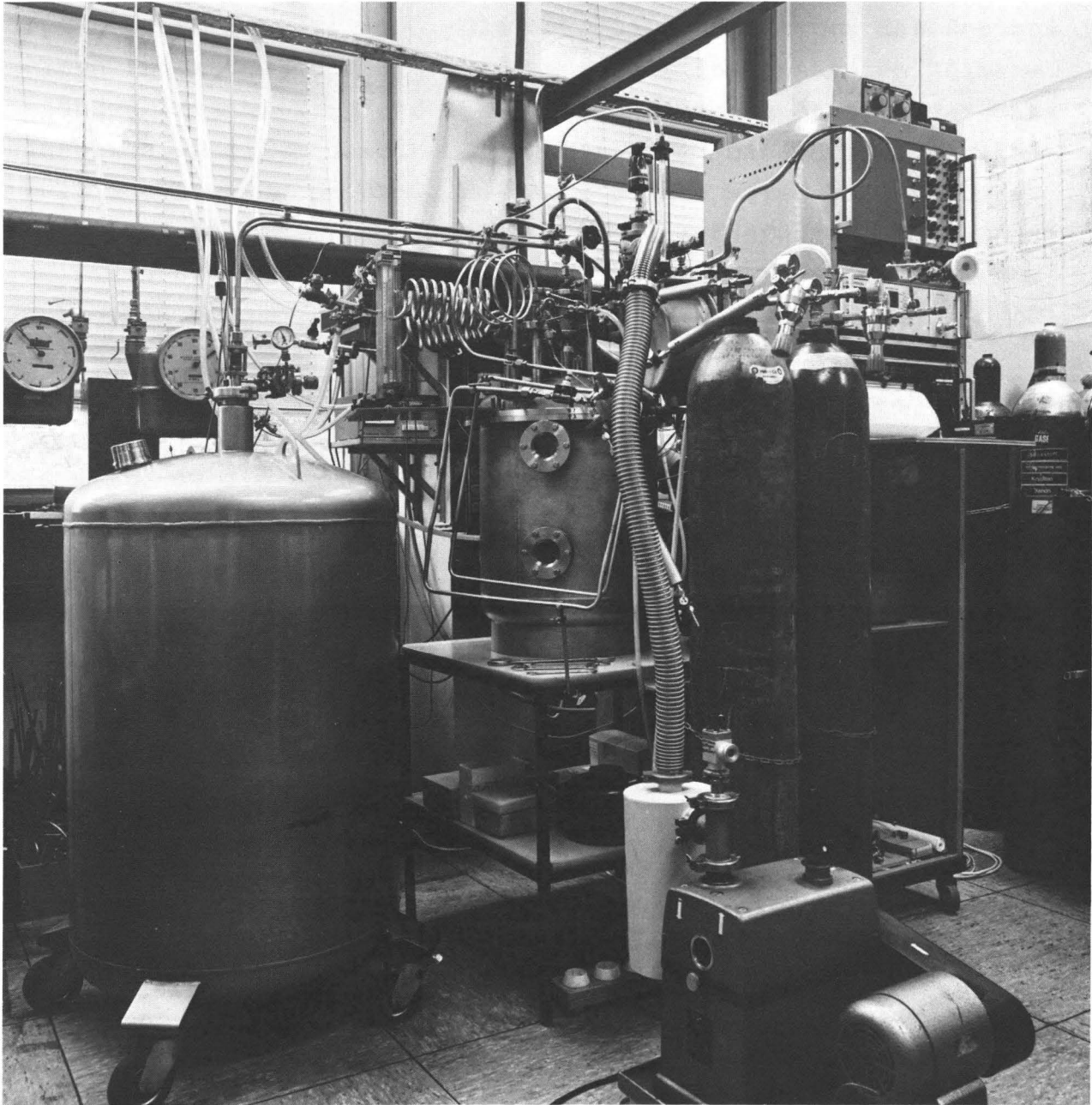


Abb. 4: Foto der Versuchsanlage:
Xe-Ausfrierfalle mit kreisförmigen Sichtfenstern im Vakuummantel (Mitte), Meß- und Regelelektronik (rechts), Kältemittelversorgung (links)

Nach dem Durchströmen der Ausfrierfalle gelangt das Restgas zum Probenentnahmesystem. In der Probenentnahmeleitung befindet sich ein Wärmetauscher in dem das kalte Gas auf Raumtemperatur erwärmt wird. Danach gelangt es einmal in ein Quadrupol-Massenspektrometer, das zur Prozeßüberwachung und Restgasanalyse im vpm-Bereich benützt wird. Gleichzeitig durchströmt das Restgas einen Probenbehälter ($V = 100 \text{ cm}^3$), der in konstanten Zeitabständen verschlossen und für die nachfolgende Analyse des Gasinhaltes an einem Gaschromatographen über eine Schnellschließkupplung abgenommen wird. In der gleichen Weise kann bereits nach Stufe I über eine in Abb. 2 nicht aufgeführte Rohrleitung zwischen Stufe I und II in der Xe-Ausfrierfalle eine Gasprobe entnommen werden.

Während der Phase des Kaltfahrens wird die zuvor evakuierte Ausfrierfalle mit Helium aus der angeschlossenen Druckgasflasche gefüllt, um die Abkühlzeit der Kaltflächen erheblich zu verkürzen. Nach Erreichen der Solltemperatur wird das Helium wieder abgepumpt.

4.2 Meßmethoden

Temperaturmessung/-regelung

Die Temperatur der Cu-Ausfrierfläche wird mit Platin-Widerstandsthermometern PT 100 im Zweileiter-Meßverfahren gemessen. Die Meßfühler befinden sich gut wärmeleitend in Kupferrohren, die an den Kaltflächen weich angelötet sind. Eine Konstantstromquelle (Fa. Knick, Modell J 40) versorgt die Widerstände mit einem Konstantstrom von $100 \mu\text{A}$. Die durch die Widerstandsänderung bedingte Spannungsänderung wird auf einen 12-Punkt-Drucker (Polycomp 1, Fa. H. & B.) angezeigt. Zusätzlich wird die Spannung des kältesten Temperaturfühlers $T_1(\text{II})$ der Stufe II zur genaueren Ablesung mit einem sehr genauen $6 \frac{1}{2}$ -stelligen integrierenden Digitalvoltmeter (Mod. 6040 S, Fa. Prema), das eine Auflösung von 100 nV besitzt, gemessen.

Korrekturfaktoren für die PT-100 Temperaturwert laut DIN-Tabellen konnten durch Abkühlen der Ausfrierfalle und anschließendes Füllen mit LN_2 ermittelt werden. Bei offenen Ventilen am Ein- und Ausgang der Ausfrierfalle und abgestelltem Kühlkreislauf stellte sich ein Druck von 1006 mbar ein. Diesem entspricht eine LN_2 -Temperatur von 77,33 K /15/.

Die Genauigkeit der Meßwerte der insgesamt neun PT-100-Meßfühler entspricht der Schwankungsbreite von $\pm 0,2$ K um diese Bezugstemperatur, die während eines Zeitraums von 30 min in der LN_2 -gefüllten Ausfrierfalle auftrat.

Die Einstellung und Regelung der Temperatur der Kühlbleche geschieht einmal durch Regelung des Kühlmittelabgasstroms durch Nadelventile und Rotameter. Er wird in der Regel so eingestellt, daß die Solltemperatur leicht unterschritten wird. Der Temperatenausgleich erfolgt durch den Betrieb der Mantelheizleiter am Ausgang beider Stufen, deren Heizstrom von einem PID-Regler (Typ Contric ML, Fa. H. & B.) sowie einem Thyristor mit nachgeschaltetem Stelltransformator gesteuert werden. Zur Erzeugung eines bestimmten Temperaturprofils in der Stufe II werden weitere Mantelheizleiter der einzelnen Kühlsegmente auf die gleiche Weise betrieben.

Gasanalytik

Die Messungen der Zusammensetzung des Restgases hinter der Ausfrierstrecke umfassen Analysen mit einem Gaschromatographen (GC) und einem Quadrupol-Massenspektrometer (MS), die nebeneinander ausgeführt werden und sich ergänzen.

Der Gaschromatograph (Mod. 409, Fa. Packard Instr.) ist mit einem Wärmeleitdetektor (WLD) ausgerüstet. Der Gasinhalt der Probenbehälter aus dem Probenentnahmesystem (s. Abb. 3) wird in das evakuierte Probenaufgabesystem durch Druckausgleich überführt und mit He-Trägergas in die Molekularsiebtrennsäule gespült. Die WLD-Signale der scharf getrennten Gaskomponenten werden von einem elektronischen Integrator ausgewertet und aufgezeichnet. Die Xe-Nachweisgrenze des WLD liegt bei etwa 50 vpm.

Xe-Anteile unter 100 vpm werden durch die empfindlichere MS-Analyse bestimmt. Das MS-System (Typ QMG 112, Fa. Balzers) mit Massenbereich 1 - 200 ist über eine Kapillare und ein entmischungsfreies Gaseinlaßsystem an die Abgasleitung der Ausfrierstrecke angeschlossen. Die anfallenden Ionenstromdaten werden von einem Data-Prozessor für acht programmierte Massenpeaks ausgewertet und gleichzeitig über gespeicherte Analogausgänge auf einem Mehrkanalschreiber dargestellt. Somit kann die Restgaszusammensetzung während des Ausfrierprozesses kontinuierlich verfolgt und ihre Abhängigkeit von der Prozeßführung genau untersucht werden.

Beide Analysensysteme werden grundsätzlich vor und nach einem Ausfrierexperiment mit Prüfgasgemischen (mit Analysenzertifikat) kalibriert.

4.3 Ergebnisse und Schlußfolgerung

Für die Experimente mit simulierten N₂-Xe-Kr Auflöserabgasen wurden Prüfgasgemische verwendet, mit Xe-Anteilen von 0,5...1 ...1,5 und 2 vol% (Kr/Xe-Volumenverhältnis jeweils 1/10, Rest N₂). Der Gasdurchsatz wurde zwischen 1 und 4 m³/h (NTP) variiert, überwiegend jedoch bei 1 m³/h eingestellt. Die resultierenden Arbeitsdrücke in der Ausfrierfalle lagen zwischen 1,06 und 1,3 bar. Die Versuchsdauer wurde in allen Fällen auf etwa 1 h begrenzt.

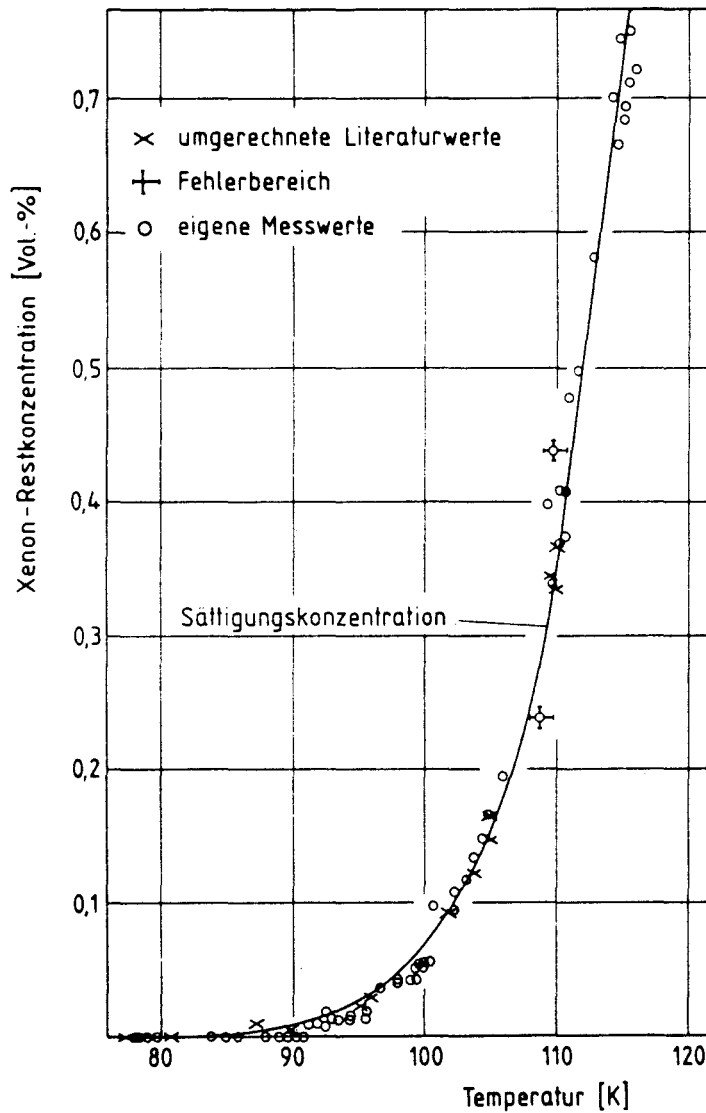


Abb. 5: Xe-Restgaskonzentration im Abgas als Funktion der tiefsten Temperatur am Gasausgang der Ausfrierfalle

Die Meßwerte des Xe-Restgehaltes im Abgas der Ausfrierfalle nach Abb. 5 sind durch GC-Analyse bestimmt worden; auf eine gesonderte Kennzeichnung für die verschiedenen Xe-Eingangskonzentrationen und Gasdurchsätze wurde verzichtet. Die Meßpunkte folgen unabhängig von der eingesetzten Xe-Menge und dem vorgegebenen Gasdurchsatz genau dem Verlauf der Xe-Sättigungskonzentration, die aus den Xe-Sublimationsdrücken /16/ und dem Totaldruck von 1,06 bar nach idealen Gasgesetzen errechnet wurde. Zwischen 78 und 90 K liegen die Xe-Restgaskonzentrationen

überwiegend unter der analytischen Nachweisgrenze von ungefähr 50 vpm.

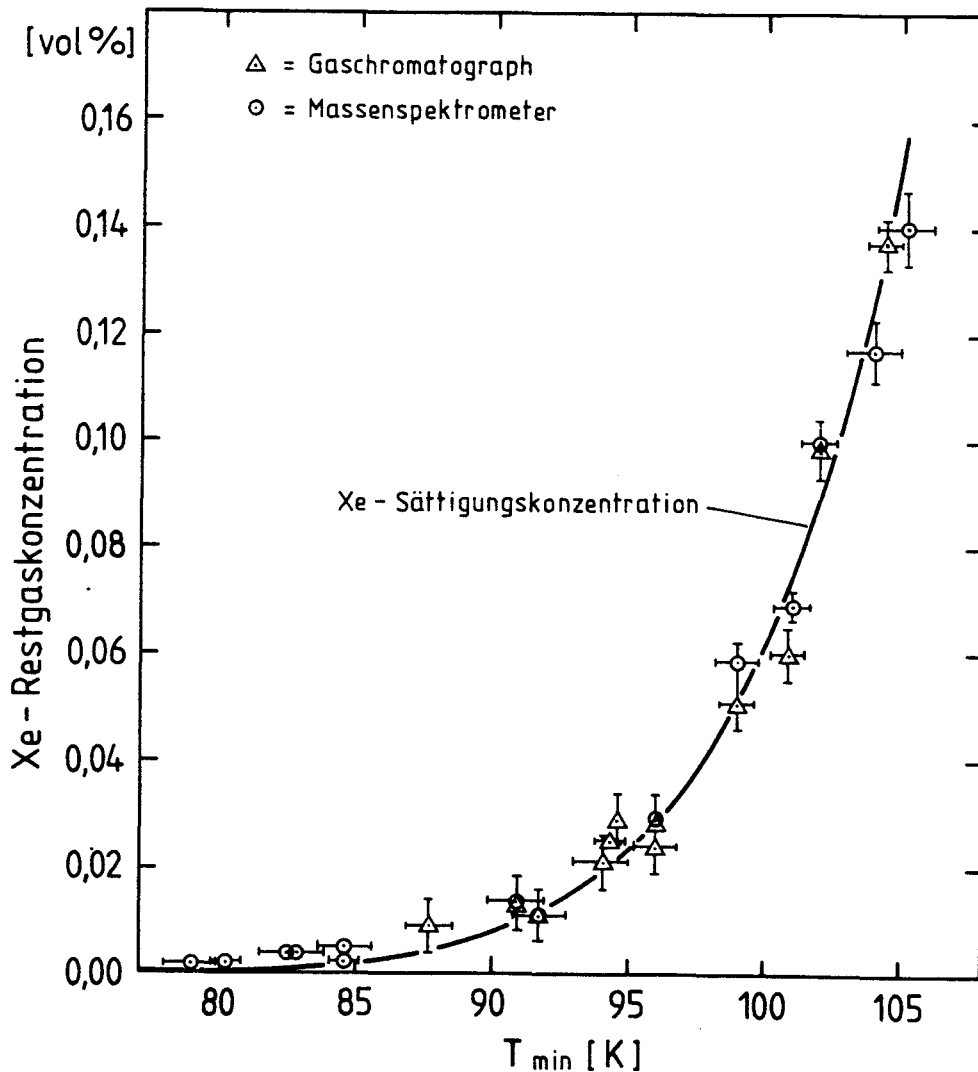


Abb. 6: Xe-Residualgaskonzentration nach verschiedenen Analysemethoden als Funktion der tiefsten Temperatur in Stufe II der Ausfrierfalle

Der untere Teil der Meßkurve von Abb. 5 ist in Abb. 6 vergrößert herausgestellt. Zusätzlich sind die Meßwerte der MS-Analyse eingetragen. Der niedrigste Xe-Gehalt mit 15 ± 5 vpm liegt bei 78 K.

Die eingezeichneten Konzentrationsfehler beziehen sich nicht auf die Ungenauigkeit der Analysen, sondern sind nur mit den

ebenfalls eingetragenen Temperaturschwankungen koreliert, wie die kontinuierliche MS-Analyse gezeigt hat. Die Temperaturschwankungen waren die Folge der noch nicht optimal aufeinander abgestimmten elektronischen Regelung der Heizleistung und der von Hand regulierten Kühlmittelabgasmenge. Die empfindliche Temperaturabhängigkeit der Meßwerte oberhalb von 90 K demonstriert aber auch, daß bei stabiler Temperatur die ihr entsprechende Xe-Sättigungskonzentration im Abgas einer Ausfrierfalle der verwendeten Bauart erreicht wird.

Die in den Abbildungen 5 und 6 aufgetragenen Ergebnisse zeigen eindrucksvoll, daß die tatsächlich ausgefrorene Xe-Menge durch den Unterschied zwischen Partial- und Dampfdruck des Xenons definiert ist und bei LN₂-Kühlung bis zu 99,9 % der Xe-Eingangskonzentration ausgefroren werden können, was der Reinheit des N₂-Trägergases von etwa 99,999 % entspricht.

Diese Idealergebnisse sind nach der Theorie von Hausen /10/ nur für turbulente Rohrströmungen zu erwarten. Bei den Versuchsbedingungen in der Ausfrierfalle ist jedoch sehr wahrscheinlich mit einer laminaren Strömung in den Kühlkanälen zu rechnen. Sie erreicht z. B. bei einem Gasdurchsatz von 1 m³/h (NTP) die Geschwindigkeit von 12 cm/s. Dieser entspricht eine Verweilzeit des Gasgemisches in dem 35 dm³ Volumen der Ausfrierfalle von 125 s und mehreren Sekunden in jedem Kühlkanal von Stufe II. Diese Zeiten und die Größe der Kaltfläche eines Kühlkanals reichen sicher aus, das Gas in dem gesamten Querschnitt auf die Wandtemperatur abzukühlen. Ein laminar strömendes N₂-Xe-Gas-Dampf-Gemisch mit einem LEWIS'schen Koeffizienten $\epsilon = 2,17$ sollte nach der Theorie im Gasinneren dennoch übersättigt sein (s. auch Kap. 2.1). Die Versuchsergebnisse entsprechen jedoch einem Gas, das im Inneren durchweg die Sättigungskonzentration an der festen Oberfläche aufweist.

Die theoretischen Ergebnisse gelten streng nur für eine hydrodynamisch und thermisch voll ausgebildete laminare Strömung. Je mehr man sich noch in der sog. Anlaufstrecke befindet, um so mehr weicht ϵ von a/D ab, und zwar so, daß ϵ etwas mehr dem Wert 1 zustrebt /10/. Genau so wirken etwaige andere Störungen,

wie eine überlagerte Konvektion, noch nicht ganz abgeklungene Einlaufwirbel, etc. Das Zusammenwirken solcher Einflüsse kann eine starke Annäherung von ϵ an den Wert 1 herbeiführen. Beispielsweise ergibt sich für einen Rohrdurchmesser von 38 mm die Länge der hydrodynamischen Anlaufstrecke zu 4,20 m und die der thermischen zu 2,35 m/13/. Es ist nicht ausgeschlossen, daß am Ende der hier vorgestellten Ausfrierfalle eine nur teilweise ausgebildete laminare Strömung vorliegt. Allgemein läßt sich jedoch sagen, daß die mit der Anordnung der Kaltflächen bewirkte fortlaufende Gasumwälzung und -durchmischung in den Kühlkanälen den Temperatúrausgleich mit der Wand und den Stofftransport bis zum Sättigungszustand ($\epsilon = 1$) begünstigt.

Bei einigen Versuchen mit $\dot{V} = 1 \text{ m}^3/\text{h}$ wurde Stufe I nicht als Vorkühl- sondern als Ausfrierstufe benutzt. Dabei wurden Proben entweder durch den Abgang zwischen Stufe I und II oder hinter der warm gehaltenen Stufe II entnommen. Die Analysen stimmten mit den Xe-Abgaswerten nach den Abbildungen 5 und 6 überein. Bei Beginn der Experimente war Stufe I homogen gekühlt. Im Laufe der Zeit stiegen die Temperaturen der beiden oberen Meßfühler (s. Abb. 2) parabelförmig an. Nach etwa 30 min war nur noch die untere Hälfte kalt genug, Xenon auszufrieren einschließlich des von den erwärmten oberen Flächen wieder sublimierten Anteils. Die Ergebnisse zeigen jedoch, daß diese Fläche zur vollständigen Xe-Rückhaltung unter den vorgegebenen Versuchsparametern ausreichend ist. Für ein Gasgemisch mit 1 vol% Xe, $\dot{V} = 1 \text{ m}^3/\text{h}$ und 1 h Versuchsdauer errechnet sich bei angenommener gleichmäßiger Xe-Verteilung aus den Dichten des gasförmigen und festen Zustandes eine Schichtdicke von ungefähr 0,04 mm.

Das Ausfrieren solch geringer Stoffmengen in Stufe II erfordert sicher keine gleichmäßige Xe-Verteilung mit Hilfe eines Temperaturprofils, selbst wenn die Versuchsdauer auf mehrere Stunden ausgedehnt würde. Nach dem Ausgang der Versuche in Stufe I ist damit zu rechnen, daß bei gleichmäßiger Kühlung von Stufe II, d. h. ohne Temperaturprofil, der gesamte Xe-Gehalt zunächst auf dem ersten Kühlsegment abgeschieden wird. Mit zunehmender Xe-Schichtdicke wird der Wärmetransport zur Kaltfläche erschwert,

so daß die ausgefrorene Xe-Menge stetig abnimmt. Dadurch baut sich auf der nächstfolgenden kälteren Fläche allmählich eine Xe-Reifschicht auf, bis schließlich auf dem letzten Segment eine Schicht erreicht ist, über der sich gerade noch die gewünschte Abgaskonzentration einstellt. Dieser Prozeßablauf setzt jedoch dichte und festhaftende Reifschichten voraus, wie sie bei reiner Turbulenz auftreten. Bei langsamer Strömung dagegen führt die inhomogene Xe-Verteilung schon frühzeitig zu dicken und lockeren Schichten (s. Kap. 2 und weiter unten), die wiederholt von der Unterseite der Flächen abfallen werden. Vorteilhafter ist zweifellos die von Anfang an vom Temperaturprofil kontrollierte Xe-Verteilung. Es kann sogar so gestaltet werden, daß auf dem letzten Segment nur eine sehr dünne Reifschicht gebildet wird, deren Abbröckeln und Austrag mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann. Die störungsfreie Betriebszeit der Ausfrierfalle wird letztlich durch den zeitlichen Anstieg der Temperatur an der Oberfläche der Reifschicht bestimmt, der wiederum von der auszufrierenden Stoffmenge und deren Dichte im festen Zustand abhängt. Ein mehrtägiger Dauerbetrieb läßt sich ohne Schwierigkeit aufrechterhalten, wenn der Anteil der auszufrierenden Komponente unter 1 vol% liegt.

Zur Beobachtung der Xe-Reifbildung durch die Schaugläser der Ausfrierfalle wurden zwei Versuche mit einem Xe/Ar-Gasgemisch (91 vol% Xe, 9 vol% Ar) durchgeführt, bei denen der Volumenstrom auf $80 \text{ dm}^3/\text{h}$ (NTP) und die Temperatur am Ende der Stufe II auf 78 K eingestellt wurden. Die nicht ausgefrorene Ar-Menge wurde hinter dem Probenentnahmesystem ständig abgepumpt. Auch hier stimmte die MS-Analyse mit dem Ergebnis nach Abb. 6 überein. Die geringe Strömungsgeschwindigkeit und die hohe Xe-Konzentration führten zu lockeren Reifschichten auf den einsehbaren Kaltflächen, wie es aufgrund theoretischer und experimenteller Untersuchungen /10-13/ auch zu erwarten war. Einmal konnte beobachtet werden, wie lockerer Reifbelag mit wenigen cm^2 Fläche von der Unterseite einer Kaltfläche abfiel. Die geschätzte Schichtdicke betrug dabei einige 10^{-1} mm. Das Abbröckeln lockerer Reifkristalle stellt in der Ausfrierfalle jedoch kein Problem dar, da die Anordnung der Kaltflächen zur Strömungsrichtung selbst eine wirksame Rückhalteeinrichtung

darstellt.

Aus den Ergebnissen des Verfahrenstestes können folgende Schlußfolgerungen gezogen werden:

Beim Ausfrieren von Xe-Verunreinigungen aus $N_2/Xe/Kr$ Gas-Dampf-Gemischen wird die Xe-Restkonzentration in der Abgasstrecke der neuartigen Ausfrierfalle nur durch die Sättigungskonzentration über der kältesten festen Xe-Schicht bestimmt. Sie liegt bei 78 K zwischen 10 und 20 vpm.

Die technische Prozeßkontrolle beschränkt sich auf die Temperaturkontrolle an einem einfachen System geeignet angeordneter Kaltflächen. Entscheidend für einen konstanten Xe-Restgehalt ist nur die Stabilität der tiefsten Temperatur am Gasausgang. Temperaturschwankungen der übrigen Kaltflächen verändern nur die auf ihnen abgeschiedene Xe-Menge. Druck-, Durchfluß- bzw. Konzentrationsschwankungen haben ebenfalls keinen Einfluß auf den Xe-Restgehalt.

Die Aufteilung der Ausfrierstufe in Kühlabschnitte mit Wärmebrücken und separaten Heizungen ermöglicht die Einstellung eines Temperaturprofils zum Zwecke einer weitgehend gleichmäßigen Belegung der Kaltflächen mit festem Xenon.

Schließlich garantieren die Größe der Kaltflächen, ihre Anordnung und die weiträumigen Kühlkanäle einen tagelangen Dauerbetrieb mit einem Prozeßgas mit 0,2 vol% Xe - dieser Wert ist für eine deutsche WA-350 im Gespräch - und Volumenströmen bis zu $10 \text{ m}^3/\text{h}$ ohne Verstopfungen und Hinaustragen abgebröckelter Reifkristalle.

5. QUELLENANGABE

- /1/ J. Chatzipetros, H. Hackfort
"Ausfrierfalle (Gasreinigungs- oder -trennanlage)"
Deutsche Patentanmeldung P 34 22 417.3-43
vom 16.6.84

- /2/ G. Aßmann, H. Hackfort
atw 11, 561 (1984)

- /3/ Bundesanzeiger, Nr. 128, Bd. 35, S. 7037, 14. Juli 1983

- /4/ R. von Ammon et al.
16th DOE Nuclear Air Cleaning Conf.,
CONF-801038, Vol. 1, 202 (1981)

- /5/ R. von Ammon et al.
KfK-Nachrichten, Jahrg. 14, 3/82, 166 (1982)

- /6/ E. Henrich, R. Hufner
16th DOE Nuclear Air Cleaning Conf.,
CONF-801038, Vol. 1, 597 (1981)

- /7/ H. Ringel, M. Meßler
18th DOE Nuclear Air Cleaning Conf.,
Baltimore, USA (1984)

- /8/ K. Naruki
18th DOE Nuclear Air Cleaning Conf.,
Baltimore, USA (1984)

- /9/ H. Ringel, M. Meßler
Vorträge zum Seminar "Adsorptive Kr-85 Abtrennung aus
dem WA-Auflöserabgas"
Institut für Chemische Technologie der Nuklearen Ent-
sorgung, 25. September 1984

- /10/ H. Hausen
Angew. Chem. B, Bd. 20, Nr. 7, 177 (1948)

- /11/ R. Hilz
Zeitschrift ges. Kälteindustrie, Nr. 47, 34 (1940)
- /12/ H. Linde
Z. angew. Physik, Bd. 2, Heft 2, 49 (1950)
- /13/ E.A. Rische
Chem.-Ing. Technik, 29 Jahrg. Nr. 9, 603 (1957)
- /14/ H. Ueda, Y. Takashima
Journ. Chem. Eng. Jap., Vol 9, Nr. 2, 121 (1976)
- /15/ M.R. Moussa, R. Muijlwijk, H. van Dijk
Physica, Vol. 32, No. 5, 900 (1966)
- /16/ C.W. Leming, G.L. Pollack
Phys. Rev. B, Vol. 2, No. 8, 3323 (1970)
- /17/ G. Klipping, F. Schmidt
Kältetechnik 18, DKV. Arb.-Bl. 1-80 (1966)

LISTE DER ABKÜRZUNGEN

AG	Arbeitsgas
GC	Gaschromatograph
ICT	Institut für Chemische Technologie der Nuklearen Entsorgung
KD	Kryogene Destillation
KFA	Kernforschungsanlage Jülich
KRETA	Krypton-Entfernungs-Tiefemperatur-Anlage
LN ₂	Liquid Nitrogen
LWR	Leicht-Wasser-Reaktor
MS	Massenspektrometer
NTP	Normal Temperature and Pressure
TD-MW	Technische Dienste - Mechanische Werkstätten
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor

Die Autoren haben sich bei vielen Mitarbeitern zu bedanken und tun dies gern. Insbesondere bei

Frau D. Henseler für ihre wertvolle Arbeit während der Entwicklungsphase der Ausfrierfalle,

Herrn H. Kimmling und seinen Mitarbeitern bzw. Kollegen der TD-MW für die Fertigung der Anlage,

Herrn St. Holtmann für experimentelle Beiträge,

Frau A. Hrastnik für die Durchführung gaschromatographischer Analysen,

Frau H. Göttinger und Herrn H. Wetzler für das Anfertigen der Zeichnungen,

Fräulein B. Kreutzer für die Reinschrift dieses Berichtes.

